

亚麻纤维在 NaOH、NaClO 处理后微细结构的变化

姜繁昌 周岩 张元明 魏幼平 郁崇文 蒋国祥 马翠梅

(中国纺织大学)

【摘要】本文主要研究亚麻纤维在不同浓度的 NaOH、NaClO 溶液处理后,其微细结构、双折射率和密度的变化情况,为生产中制定合理工艺参数,提供了理论依据。

一、实验部分

1. NaOH 溶液处理:将 10 克干重的亚麻纤维浸入不同浓度(50、100、130、160、190、200 克/升)的 NaOH 溶液中 5 分钟,浴比 1:20,溶液温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$,不断搅拌试样并注意勿使纤维露出液面,水洗后(注意保持纤维的条状与整齐性)放入脱水机中脱水。再在 4 克/升,浴比 1:20 的醋酸溶液中酸洗至中性,再水洗、脱水、自然干燥。

2. NaClO 溶液处理:将 10 克干重的亚麻纤维浸入有效氯含量为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 克/升的 NaClO 溶液中,浴比 1:20,温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$,控制 pH 值 9~10 之间,浸渍 5 分钟。然后水洗、脱水、脱氯($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度 3

克/升,浴比 1:20,5 分钟,室温)、水洗(用淀粉-KI 试剂测得处理后样品上无残留的次氯酸盐和游离氯)、脱水、最后自然干燥。

3. 微细结构、双折射率和密度的测试方法见《纺织学报》,1990 年,第九期, p.4~8。

二、实验结果与分析

(一) 亚麻纤维形态结构的变化

亚麻纤维经 NaOH 溶液处理后,纤维的纵向发生了有两根或多根纤维的相互扭转。亚麻纤维表面变得较为光滑,同时亦增添了一些深度不一、随机分布的蚀痕,见图 1~4。

不同 NaOH 浓度处理的纤维,其纵向扭曲有所差异,以用 160~190 克/升 NaOH 浓度处理的最为明显,50 克/升处理的纤维无扭



图 1 NaOH 50 克/升处理后亚麻纤维纵向照片 $\times 1500$



图 2 NaOH 160 克/升处理后亚麻纤维纵向照片 $\times 500$



图 3 NaOH 190 克/升处理后亚麻纤维纵向照片 $\times 500$



图 4 NaOH 220 克/升处理后亚麻纤维纵向照片 $\times 500$

Fig 1 The longitudinal photo of flax fibre treated with 50g/l NaOH solution $\times 1500$

Fig 2 The longitudinal photo of flax fibre treated with 160g/l NaOH solution $\times 500$

Fig 3 The longitudinal photo of flax fibre treated with 190 g/l NaOH solution $\times 500$

Fig 4 The longitudinal photo of flax fibre treated with 220 g/l solution $\times 500$



图 5 NaOH50 克/升溶液处理后的亚麻纤维横截面

Fig 5 The cross section of flax fibre treated with 50g/l NaOH solution

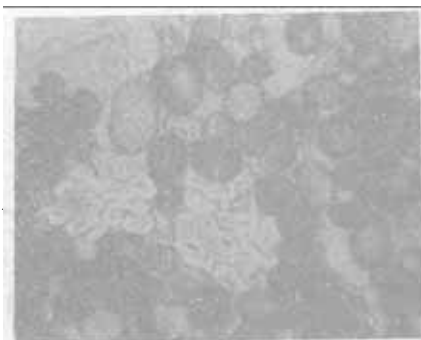


图 6 NaOH130 克/升溶液处理后的亚麻纤维横截面

Fig 6 The cross section of flax fibre treated with 130 g/l NaOH solution



图 7 NaOH190 克/升溶液处理后的亚麻纤维横截面

Fig 7 The cross section of flax fibre treated with 190g/l NaOH solution

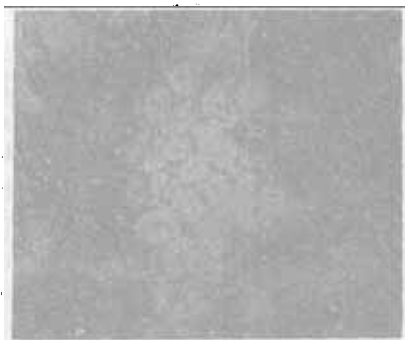


图 8 NaOH220 克/升处理后的亚麻纤维横截面

Fig 8 The cross section of flax fibre treated with 220g/l NaOH solution



图 9 经 0.5 克/升 NaClO 溶液处理的亚麻纤维纵向照片

Fig 9 The longitudinal photo of flax fibre treated with 0.5g/l NaClO solution



图 10 经 1.0 克/升有效氯溶液处理的亚麻纤维纵向照片

Fig 10 The longitudinal photo of flax fibre treated with 1.0g/l effective chlorine solution



图 11 经 2.0 克/升有效氯溶液处理的亚麻纤维纵向照片

Fig 11 The longitudinal photo of flax fibre treated with 2.0 g/l effective chlorine solution

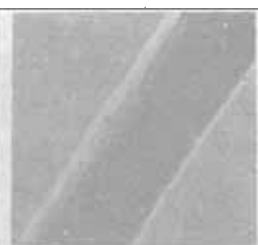


图 12 经 2.5 克/升有效氯溶液处理的亚麻纤维纵向照片

Fig 12 The longitudinal photo of flax fibre treated with 2.5g/l effective chlorine solution

曲现象, 220 克/升处理的只有小角度的扭转。这是由于亚麻纤维在不同浓度 NaOH 溶液中处理, 其物理化学反应不同, 纤维纵横向的膨胀效应有差异的缘故。浓度过低和处理时间较短时, 纤维膨胀不充分, 故扭曲不明显; 浓度过高时, 溶液中过量的 NaOH 会引起盐效应, 使纤维的内外渗透压下降, 纤维内部的 Na^+ 减少, 致使纤维溶胀和长度收缩都变小, 同时也因浓度高, 溶液的粘度较大, Na^+ 在溶液中运动速度慢, 进入纤维内部较困难, 纤维的溶胀速度变慢, 故产生的扭曲程度小。至于纤维表面在 NaOH 处理后产生蚀痕的现象, 可能是纤维的无定形区域内, 分子量较低的分

纤维素大分子在碱液的强烈作用下被溶解，当纤维干燥收缩时，即出现了蚀痕。

从横截面形态看，NaOH溶液处理后亚麻纤维发生膨胀，其截面由原来的多边形逐渐向长圆形和腰圆形转化，参见图5~8。

从图5~8可见，纤维截面形态的变化的作用机理与纤维纵向扭曲是一致的。

亚麻纤维经NaClO漂白处理时，随着漂液中有有效氯含量的增加，纤维先是表面变得光洁而后就在纤维纵向表面上出现小洞或纵向沟槽，其横截面形态与NaOH溶液处理时的变化相似，以腰圆形和长圆形为多，特别在NaClO溶液中含有效氯量高时较为明显。图9~12为经0.5、1.0、2.0、2.5克/升有效氯含量的漂液处理的亚麻纤维纵向电镜扫描照片，图13、14为1.0、2.5克/升有效氯含量漂液处理的亚麻横截面形态。

(二) 纤维微细结构的变化

1. 纤维结晶度，亚麻纤维经浓的NaOH处理后，其X-射线衍射结晶度曲线有了改变，见图15，在12°、20°、21.5°三处附近出现三个小峰，原先表征纤维素I的三个峰逐渐变小，以至不明显。由此，可推断出原有的纤维素I有部分向纤维素II转变，其转变的程度随着碱液浓度的增加而加大，结晶度则随着碱液浓度的增加而下降，见表1。

从表1及图15可见，当NaOH溶液的浓

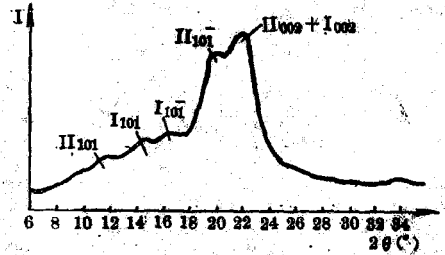


图15 NaOH 130克/升处理亚麻纤维的x-射线衍射图

Fig. 15 The x-ray diffraction diagram of flax fibre treated with 130g/l NaOH Solution

表1 NaOH浓度与结晶度，纤维素I、II的变化关系

Table 1 The relationship between the concentration of NaOH solution and crystallinity cellulose I and II

NaOH浓度 (克/升)	结晶度α _c	纤维素I	纤维素II
0	0.6783	0.6783	0
50	0.6697	0.6697	0
100	0.5843	0.3395	0.2449
130	0.5345	0.0992	0.4383
160	0.5156	0.1274	0.3882
190	0.5275	0.1254	0.4021
220	0.4914	0.0631	0.4283

度为50克/升时，对亚麻纤维结晶度的影响不大。

亚麻纤维经NaClO漂液处理后，其X-射线衍射结晶度曲线图没有变化，见图16。对衍



图13 经1.0克/升NaClO有效氯溶液处理的亚麻纤维横截面
Fig 13 The cross section of flax fibre treated with 1.0g/l effective chlorine solution



图14 经2.5克/升NaClO有效氯溶液处理的亚麻纤维横截面
Fig 14 The cross section of flax fibre treated with 2.5g/l effective chlorine solution

射曲线进行分峰计算结果列于表2。

从表2可见，经NaClO漂液处理后的亚麻纤维的结晶度下降的幅度不大，故可认为在漂液有效氯含量较低的条件下进行漂白处理，对亚麻纤维的结晶度影响不大。

2. 纤维取向度的变化，亚麻纤维经

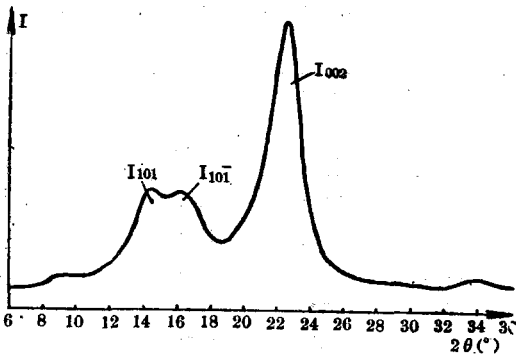


图 16 NaClO 有效氯浓度 1.5 克/升时处理后的亚麻纤维 x-射线衍射图

Fig 16 The x-ray diffraction diagram of flax fibre treated with NaClO solution containing with 1.5g/l effective chlorine

表 2 有效氯含量与结晶度的关系

Table 2 The relationship between the effective chlorine contained and crystallinity

有效氯含量 (克/升)	结晶度 x_c	分峰精度 σ (%)
0	0.6783	4.51
0.5	0.6591	5.56
1.0	0.6445	5.21
1.5	0.6787	4.96
2.0	0.6351	5.16
2.5	0.6146	4.98

NaOH 溶液处理后, 纤维结晶度区取向度有不同程度下降, 见表 3。

表 3 NaOH 浓度与取向度的变化关系

Table 3 The relationship between the concentration of NaOH and orientation

NaOH 浓度 (克/升)	H(°)	取向度 f_c
0	10.6	0.941
50	11.3	0.937
100	24.0	0.867
130	24.1	0.866
160	32.0	0.822
190	31.9	0.823
220	23.4	0.870

从表 3 可见, 亚麻纤维在 NaOH 作用下部分纤维素 I 向纤维素 II 结构体转变, 同时

NaOH 渗入纤维内部, 发生了纤维溶胀, 破坏了原来纤维素大分子的排列, 使分子链间距增大, 氢键强度减弱, 有序结构从高向低转化。

亚麻纤维经 NaClO 溶液处理时, 在有效氯含量为 0.5~2.5 克/升范围内, 纤维晶区取向度变化不大, 如表 4 所示, 这可能由于漂白过程中的氧化作用只在纤维的表面上发生, 并未深及纤维内部之故。

表 4 有效氯含量与取向度的关系

Table 4 The relationship between the effective chlorine contained and orientation

有效氯含量 (克/升)	H(°)	取向度 e_c
0	10.60	0.9411
0.5	11.75	0.9347
1.0	10.95	0.9392
1.5	10.80	0.9400
2.0	12.15	0.9325
2.5	12.20	0.9322

3. 纤维红外线吸收光谱变化情况: 亚麻纤维经 NaOH 处理后, 除谱带上的特征波数有较小变化外, 有一些特征波数处的吸收谱带变得逐渐平坦, 吸收峰变小。1970 cm^{-1} 处的吸收峰变得较突出, 而 1160~1030 cm^{-1} 范围内表征 C-O、C-C 伸缩振动的谱带随着碱浓度的增加逐渐趋于平坦。这些说明了碱处理确实使纤维素的结构发生了变化, 从而证明了纤维素 I 向纤维素 II 转化的事实。其波谱图和谱带上的特征波数的变化, 见图 17 和表 5。

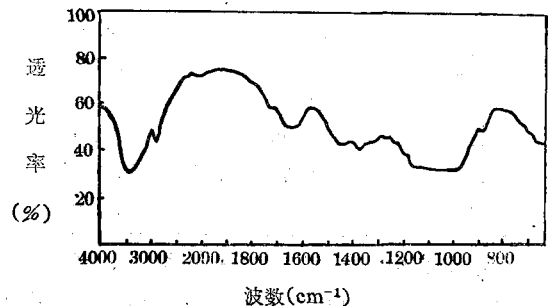


图 17 NaOH 160 克/升处理后的亚麻纤维红外吸收光谱

Fig 17 The infrared spectrum of flax fibre treated with 160g/l NaOH solution

表5 亚麻纤维碱处理后红外线吸收谱带特征波数的变化

Table 5 The variance of characteristic wave of infra-red spectrum of flax fibre after treated with NaOH solution

振动形式	碱液浓度(克/升)						
	0	50	100	130	160	190	220
OH伸缩振动	3400	3430	3410	3425	3425	3450	3420
C-H伸缩振动	2930	2920	2910	2900	2920	2910	2900
C-H变形振动	1730	1732	1735	1732	1730	1730	1732
H-O-H伸缩振动	1645	1640	1642	1640	1640	1640	1645
CH面内对称弯曲	1380	1375	1378	1375	1375	1377	1373
OH面内变形振动	1320	1320	1320	1318	1317	1318	1319
C-O、C-C伸缩振动	1160~1100	1160~1115	1165	1170	1165	1170	1170
CH ₂ 摇摆振动	1435	1435	1432	1435	1430	1430	1430
C-O环氧化物	898	890	894	893	893	893	892

通常在红外线吸收光谱图上,以 1375cm^{-1} 和 1325cm^{-1} 特征吸收峰处的吸收光度比值,即 A_{1375}/A_{1325} 表征纤维 I 转化为纤维素 II 的程度。以 1429cm^{-1} 和 893cm^{-1} 特征吸收峰处的吸光度比值,即 A_{1429}/A_{893} 表征纤维结晶度的高低,称“结晶指数”。亚麻纤维经碱处理后,纤维素 I 转化为纤维素 II 的程度及结晶度的变化情况,见表 6。其变化趋势与 x-射线衍射法结论基本相符。

结论亦基本相符。表明,亚麻纤维在 $0.5\sim 2.5$ 克/升有效氯含量时进行漂白处理,对纤维的微观结构不发生或较少发生变化。

表6 碱浓度与纤维素转化程度、结晶指数的关系

Table 6 The relationship between the concentration of NaOH solution and the transmission of cellulose, crystallinity index of flax fibre

浓度(克/升)	转化程度	结晶指数
	A_{1375}/A_{1325}	A_{1429}/A_{893}
0	1.2360	2.580
50	1.2770	2.444
100	1.4941	1.1546
130	1.7696	0.8766
160	1.6463	0.6909
190	1.6673	0.5882

亚麻纤维经 NaClO 溶液处理后,其光谱图无明显变化,仅在 $1100\sim 970\text{cm}^{-1}$ 范围内的波谱图形变得较为平坦,见图 18。其纤维素 I 转化为纤维素 II 的转化程度和结晶指数的变化也较小,见表 7。这与 x-射线衍射法的

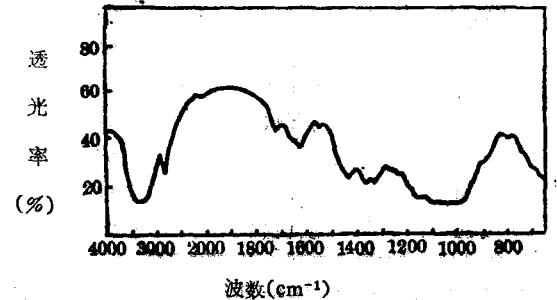


图 18 NaClO 2.0 克/升漂白处理后红外吸收光谱

Fig 18 The infra-red spectrum of flax fibre bleached with 2.0g/l NaClO solution

表7 有效氯含量与纤维素转化程度、结晶指数的关系

Table 7 The relationship between the effective chlorine contained and cellulose transmission degree and crystallinity index of flax fibre

有效氯含量(克/升)	转化程度	结晶指数
0	1.2360	2.5300
0.5	1.2375	2.4455
1.0	1.2138	2.2559
1.5	1.2282	2.2123
2.0	1.2095	2.2539
2.5	1.2112	2.4445

表 8 NaOH 处理后亚麻纤维双折射率的变化

Table 8 The variance of double refraction of flax fibre treated with NaOH solution

NaOH浓度(克/升)	双 折 射			$f_0 (\Delta n / 0.021)$	f_a
	n_{11}	n_{\perp}	Δn		
0	1.58869	1.52271	0.06598	0.9292	0.9043
50	1.58848	1.52479	0.06370	0.8971	0.8163
100	1.57447	1.52024	0.05423	0.7638	0.6188
130	1.56792	1.52444	0.04328	0.6123	0.3210
160	1.56449	1.52425	0.0442	0.5943	0.3519
190	1.560995	1.52109	0.03991	0.5621	0.2708
220	1.5639	1.52818	0.03572	0.5030	0.2060

(三) 其他性能变化

1. 纤维双折射率: 亚麻纤维经 NaOH 溶液处理后, 其双折射率(Δn)、光学取向因子(f_0)及非晶区取向因子(f_a)都随着 NaOH 溶液浓度的增加而下降, 见表 8。其变化趋势与 X-射线衍射法所计算的纤维结晶度的变化相似, 表明纤维的光学性能与其微细结构之间确有一定的内在联系。即随着纤维结晶度和晶区取向下降, 其双折射率亦下降。

亚麻纤维经 NaClO 漂液处理后, 其双折射率(Δn)、光学取向因子(f_0)都略有下降, 见表 9, 但比碱液处理后的下降幅度小。在用 0.5~2.5 克/升有效氯含量范围内进行漂白, 从光学性能方面看, 对纤维结构的变化是较小的, 此结论与 X-射线衍射法结论一致。

2. 密度: 亚麻纤维经 NaOH 处理后, 其

密度发生了微小的变化, 总趋势是随着碱液浓度的增加, 密度有所下降, 见表 10。产生纤维密度下降的主要因素是纤维结晶度、取向度下降, 无定形区增加, 使纤维结构变得较为松散所致。经 NaClO 漂液处理后的亚麻纤维, 其密度亦随漂液有效氯的含量增加而逐渐降低, 但降低幅度不大, 见表 11。

表 10 NaOH 处理后亚麻纤维密度的变化

Table 10 The variance of density of flax fibre treated with NaOH solution

NaOH 浓度 (克/升)	密度(克/厘米 ³)		密度梯度管线性度	理论值减 实测值	误差 (%)
	实测值	理论值			
0	1.4931	1.5479	0.9989	0.0548	3.54
50	1.4921	1.5467	0.9911	0.0546	3.53
100	1.4882	1.5346	0.9900	0.0464	3.02
130	1.4866	1.5273	0.9877	0.0407	2.66
160	1.4845	1.5248	0.9997	0.0403	2.64
190	1.4862	1.5264	0.9916	0.0402	2.63
220	1.4836	1.5214	0.9948	0.0378	2.48

表 11 NaClO 处理后亚麻纤维密度的变化

Table 11 The variance of density of flax fibre treated with NaClO

有效氯含量 (克/升)	密度(克/厘米 ³)		密度梯度管线性度	理论值减 实测值	误差 (%)
	实测值	理论值			
0	1.4931	1.5479	0.9883	0.055	3.54
0.5	1.4920	1.5453	0.9926	0.053	3.45
1.0	1.4901	1.5433	0.9962	0.053	3.45
1.5	1.4889	1.5425	0.9913	0.054	3.48
2.0	1.4837	1.5420	0.9934	0.058	3.78
2.5	1.4808	1.5392	0.9932	0.058	3.79

表 9 NaClO 处理后亚麻纤维双折射率的变化

Table 9 The variance of double refraction of flax fibre treated with NaClO

有效氯含量 (克/升)	双 折 射			f_0	f_a
	n_{11}	n_{\perp}	Δn		
0	1.5886	1.5227	0.0659	0.9292	0.9043
0.5	1.5882	1.5231	0.0651	0.9169	0.8722
1.0	1.5863	1.5241	0.0621	0.8758	0.7607
1.5	1.5856	1.5248	0.0604	0.8565	0.7188
2.0	1.5864	1.5260	0.0608	0.8508	0.7091
2.5	1.5855	1.5278	0.0577	0.8138	0.6258