

苧麻纤维的部分氰乙基化改性

赵文榜 金永安* 徐光华 沈春龙

(中国纺织大学)

【摘要】 本文提出了苧麻纤维部分氰乙基化改性的原理和方法, 讨论了测定氰乙基化程度的方法和影响氰乙基化的因素。测出改性苧麻的含氮量和氰基吸光度, 并建立了两者的相关方程和曲线。通过单因素试验和正交试验, 得出了影响改性程度的因素是丙烯腈、氢氧化钠和硫氰酸钠的浓度以及反应的温度和时间, 提出了最优化的工艺条件。

一、引言

苧麻的氰乙基化改性, 是在纤维素大分子上引入了氰基, 生成纤维素醚, 改变了纤维素的化学组成和化学结构, 同时也伴随有纤维素的晶体结构和微细结构的变化。在1989年国内已有人进行苧麻纤维氰乙基化改性的探索性试验^[1]。本文主要探讨氰乙基化的方法、氰乙基化改性程度的测定以及影响氰乙基化的因素和最优化的改性工艺条件。

二、苧麻纤维氰乙基化的原理和方法

1. 纤维素的氰乙基化反应

在氢氧化钠存在的条件下, 用丙烯腈将纤维素大分子上的羟基进行醚化, 得到氰乙基纤维素。同时, 还存在丙烯腈的水解副反应。在氢氧化钠存在条件下, 长时间的进行反应时, 氰乙基纤维素的本身也进行水解反应。

苧麻纤维的结晶度、取向度较高, 不易于与其他物质反应。又由于苧麻纤维中比棉纤维含有较多的木质素、胶质等非纤维素物质, 其氰乙基化反应较棉纤维复杂。

2. 氰乙基化改性的原理

纤维素醚化后, 在大分子上结合了氰基, 改变了纤维的化学组成和结构。氰基化学性质活泼, 易于与其他物质发生化学反应, 又由于氰基体积大, 氰基的引入会改变苧麻纤维的纤维素大分子之间的排列, 当退膨胀时, 纤维素

大分子不易于回复到原来状态, 从而改变了苧麻纤维的晶体结构和微结构, 使结晶度、取向度降低, 微晶粒尺寸变小。由于上述纤维结构的改变, 使苧麻纤维的性能发生很大变化。本研究所得到的主要结果是改性后的苧麻纤维的拉伸断裂强度降低, 断裂伸长增加、断裂比功增加, 初始模量降低, 勾结强度和勾结伸长率增加, 在高伸长率下的弹性回复性能增加, 卷曲性能和摩擦系数增加, 提高了纤维的可纺性能。纤维的染色性能提高, 增加了防霉、防腐性能^[2]。

3. 氰乙基化改性方法

(1) 一步法

将苧麻纤维浸渍在丙烯腈和氢氧化钠的混合液中, 进行改性处理, 之后进行水洗、酸洗和烘干。所用的丙烯腈浓度为4%, 氢氧化钠浓度分别为11%、13%和15%, 反应时间均为30分钟, 反应温度为40℃, 一步法反应复杂, 工艺条件不易控制, 所得改性效果不够理想。但工艺流程短, 所用丙烯腈和氢氧化钠浓度低, 消耗少, 成本低。

(2) 两步法

先将苧麻纤维浸渍在氢氧化钠溶液中进行预处理。处理后挤干, 放入丙烯腈液体中处理之后挤干, 用稀硫酸中和、水洗、烘干。预处理的氢氧化钠浓度从3%~17%, 共分八个档

* 现在哈尔滨第二毛纺织厂工作。

次进行试验。用纯丙烯腈溶液，其反应温度为20℃、30℃、40℃、50℃和60℃，反应时间为15分、20分、30分、40分、1小时和24小时。为了增强氰乙基化反应，在氢氧化钠溶液中加入硫氢酸钠，其浓度分别为5%、10%、和15%。

三、苧麻纤维氰乙基化改性程度的测定

1. 苧麻样品

所用苧麻纤维为徐州铜山苧麻厂的落麻。经测定该苧麻组成为纤维素80.24%，脂肪和蜡质0.74%，果胶质1.3%，半纤维素2.02%，木质素14.8%，水溶物0.19%，残留灰分0.71%。

2. 含氮量和氰基取代度的测定

氰乙基纤维素，是用丙烯腈将纤维的羟基醚化后生成的纤维素氰乙基醚，其醚化度或氰基取代度X可用结合的丙烯腈百分率表示。氰基含有氮元素，可以通过测定改性后的苧麻纤维的含氮量来计算氰基取代度，氰基取代度X和含氮量N间的关系，可用下式表示：

$$N(\%) = [1400X / (162 + 52X)] \times 100$$

所得结果和由含氮量计算的氰基取代度列表1。

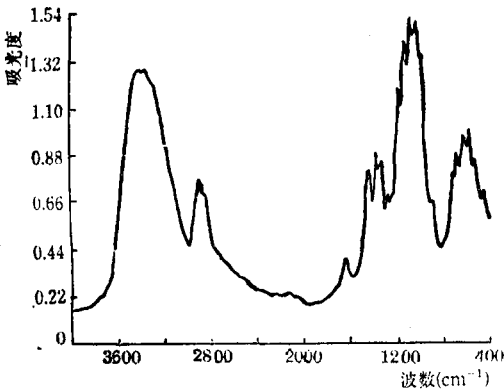


图1 30号原样的红外吸收光谱图

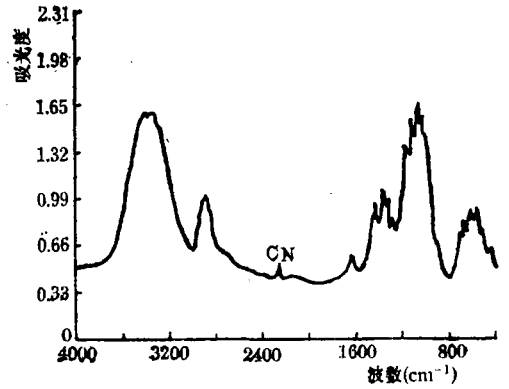


图2 43号样品的红外吸收光谱图

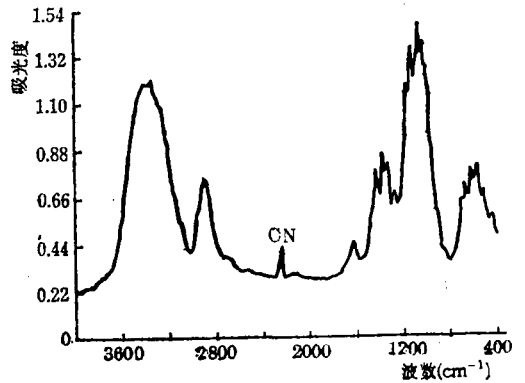


图3 49号样品的红外吸收光谱图

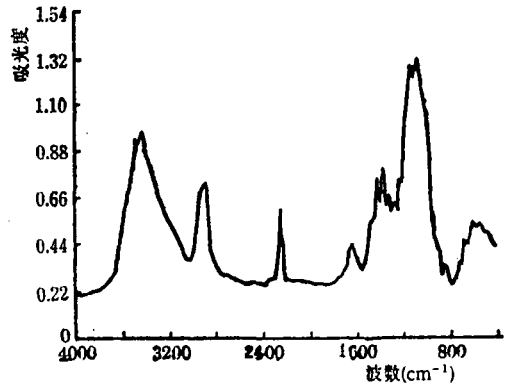


图4 54号样品的红外吸收光谱图

3. 氰基含量的红外吸收光谱分析

用 Nicolet 20SX-B 型付利叶红外吸收光谱仪测定。改性后的苧麻纤维红外吸收光谱图

表1 氰乙基化苧麻纤维的含氮量和氰基取代度

试样编号	44	41	42	48	43	49	39	52	54
含氮量(%)	0.302	0.545	1.220	1.565	2.395	3.350	3.720	4.43	7.41
取代度X	0.035	0.064	0.148	0.192	0.304	0.443	0.499	0.614	1.183

上出现了位于 2240~2250 cm^{-1} 处的氰基特征吸收峰。图 1~4 分别为苧麻原样和不同工艺条件下制得的氰乙基化改性样品的红外吸收光谱图。

从图中看出，特征吸收峰的高度和面积是不同的，它标志着 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基含量的不同。因此可以根据该特征吸收峰进行氰乙基化的定性和定量分析。

表 2 中给出了经不同的改性处理的苧麻纤维的红外吸收光谱图上在特征吸收峰处的吸光度 A 和含氮量 N 。

表 2 氰乙基化苧麻纤维的吸光度和含氮量

试样编号	50	42	43	49	52	54
吸光度 A	0	0.0976	0.1132	0.1551	0.2230	0.3574
含氮量 N	0	1.220	2.395	3.350	4.430	7.410

表 2 中，50 号试样为未经处理的原样，其它为不同处理条件下得到的试样，其中 54 号试样为本研究中含氮量最高的试样。

红外吸收光谱定量分析的依据是比耳-朗勃脱(Beer-Lambert)定律:

$$A = \log(1/T) = abc$$

式中： A -吸光度； T -透过率； a -样品吸收系数； b -样品厚度； c -样品浓度。

从该定律可知，当 a, b 一定时，吸光度 A 与样品的浓度成正比，即在氰乙基化苧麻纤维 2240~2250 cm^{-1} 处的吸光度 A 与氰基的含量成正比，图 5 所示的相关图中为通过原点的一根直线。根据表 2 数据求得直线方程为：

$$N = 22.2774X - 0.4432$$

相关系数

$$r = 0.989$$

用红外吸收光谱测定吸光度较用元素分析仪测定含氮量方便、简捷。故

可利用吸光度与含氮量的相关方程或相关曲线上求出含氮量。

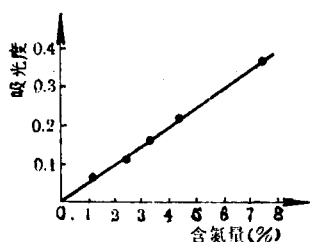


图 5 吸光度与含氮量的关系

四、影响氰乙基化的因素和最优化的工艺条件

1. 影响氰乙基化的因素

通过单因子试验和正交试验，得出影响氰乙基化程度，即含氮量多少的因素为丙烯腈、氢氧化钠和硫氰酸钠的浓度以及反应的温度和时间。丙烯腈是主要的改性剂，它的浓度是影响反应的主要因素。在两步法中，采用纯丙烯腈作为改性剂，影响改性程度的其它因素依其重要性排列依次是氢氧化钠的浓度、反应温度、反应时间和硫氰酸钠的浓度。

(1) 氢氧化钠浓度对氰乙基化苧麻纤维含氮量的影响

氢氧化钠是氰乙基化改性的预处理剂，当氢氧化钠浓度提高时，苧麻纤维的膨胀度增加，

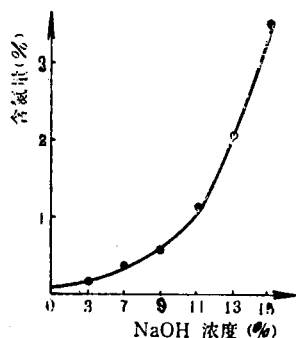


图 6 含氮量与氢氧化钠浓度的关系

使 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基团易于扩散到纤维素大分子内部，与羟基发生反应，从而提高了苧麻纤维的氰乙基化程度。图 6 给出了氰乙基化时氢氧化钠的浓度和生成的氰乙基化苧麻纤维的含氮量的关系曲线。从曲线上可以看出，含氮量是随着氢氧化钠浓度的增加而增加的。氢氧化钠浓度在 9% 以下时，含氮量的变化较平缓，氢氧化钠的浓度在 11~15% 时，含氮量迅速上升。

(2) 反应温度对氰乙基化苧麻纤维含氮量的影响

温度高时，有利于氰乙基化反应的进行。图 7 给出在反应时间一定的条件下，经 7% 和

11% 氢氧化钠预处理

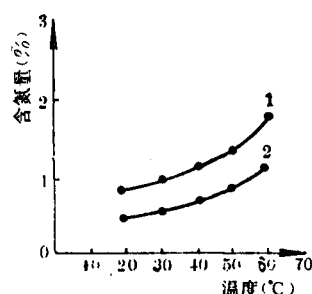


图 7 含氮量与反应温度的关系

理的苧麻纤维氰乙基化时的温度和含氮量间的关系曲线。从关系曲线中可以看出,含氮量是随着温度的提高而增加的。

(3) 反应时间对氰乙基化苧麻纤维含氮量的影响

在氢氧化钠浓度和反应温度一定时,苧麻纤维的含氮量是随着反应时间的增加而增加。在反应的初期,含氮量是随着时间的增加而迅速增加的,大约在 25 分钟后,反应速度趋于平缓,之后随着时间的增加,含氮量增加的幅度不大,如图 8 所示。在实验中,曾延长反应时间达 24 小时,所得样品的含氮量增加甚微。

(4) 硫氰酸钠的浓度对氰乙基化苧麻纤维含氮量的影响

硫氰酸钠浓度增加时,氰乙基化苧麻纤维的含氮量略有增加,如图 9 所示。由此可知,在两步法中,硫氰酸钠对氰乙基化的影响不大,可省去。

2. 最优化的工艺条件

通过正交试验和优化工艺试验得出最高的

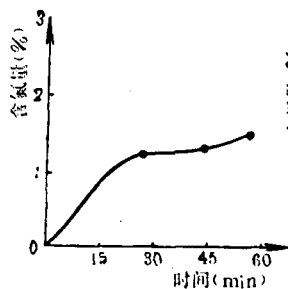


图 8 含氮量与反应时间的关系

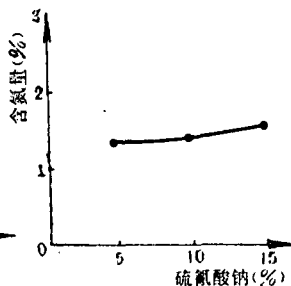


图 9 含氮量与硫氰酸钠含量的关系

含氮量为 54 号样品的 7.41%, 其工艺条件是 15% 氢氧化钠, 100% 丙烯腈, 5% 硫氰酸钠, 60°C 和 45 分钟。该样品具有明显的改性效果。

参考资料

- [1] 张想玲:《烷基化和氰乙基化的麻纤维结构与性能研究》,中国纺织大学毕业论文,1990,7,P30~34。
- [2] 金永安:《苧麻纤维的氰乙基化变性》,中国纺织大学研究生学位论文,1991,12,P16~20。