

研究报告

纤维素织物形态记忆整理中的液氨处理研究

杨立仁, 胡金莲, 郑光洪

(香港理工大学形态记忆研究中心, 香港 九龙)

摘要: 采用间歇式液氨处理纤维素纤维织物后, 再用聚氨酯进行形态记忆整理, 探讨了织物结构性能的变化规律。研究表明, 整理产品的综合效果高于或超过传统整理方式, 具有形态记忆恢复功能和较高的强力保留率, 而且改善了织物的手感和外观, 游离甲醛含量低于 50 mg/kg。

关键词: 耐久压烫; 液氨整理; 织物; 纤维素纤维

中图分类号: TS195.55 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4017(2007)06-0001-04

Investigation on liquid ammonia treatment of shape memory cellulose fabric

Yeung Lapyan HU Jin lian ZHENG Guang hong

(Shape Memory Textiles Centre The Hong Kong Polytechnic University Hongkong)

Abstract In this study, effects of liquid ammonia and shape memory polyurethane as finishing agents for cellulose fabric are studied based on the changes in fabric structure, surface appearance and mechanical properties. Conditions of finishing process of liquid ammonia pretreatment and shape memory polyurethane finishing are discussed. The result indicated that the finishing agents contained shape memory polyurethane and crosslink agents provide an alternative to the existing resin finishing. The finished fabric features recovery of shape memory, higher strength retention, and improvement of hand feeling and fabric appearance.

Key words permanent press finish; liquid ammonia finishing fabric; cellulose fiber

0 引言

氨在 240 K (33 °C) 时会液化成表面张力及黏性比水更低的液体 (液氨), 故具有比水更强的渗透能力, 能快速渗入纤维素纤维结构中, 使其溶胀并破坏部分结晶。溶胀效应使纤维素纤维的扭度降低, 亦使其大分子内部结构应力的分布更为均匀, 弱环效应减弱, 从而导致液氨处理后棉织物的强度有所提升^[1]。除氨后的纤维溶胀不会回缩^[1], 从而有效防止了织物水洗后尺寸的再次改变^[3]。利用液氨处理的作用, 结合采用具有形态记忆功能的聚氨酯及交联剂对纤维素纤维织物进行形态记忆整理, 可使织物获得优良的抗皱免烫效果; 同时, 经液氨处理的棉织物还具有手感柔顺、尺寸稳定、强力保留率高等特点。

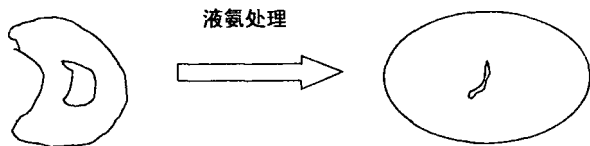


图 1 液氨处理对棉纤维影响的示意图

日本从上世纪 90 年代开始进行形状记忆聚氨酯 (SMPU) 的相关研究, 对于 SMPU 的合成和性能参量已有不少报道^[4], 而将 SMPU 用于织物后处理的研究甚

少。本研究采用具有形态记忆功能的聚氨酯结合交联剂对经液氨处理的纤维素纤维织物进行抗皱免烫整理, 以获得具有形态记忆恢复功能的抗皱免烫纺织品。

对棉织物进行形态记忆功能整理的方法包括层压、涂层、后整理等多种工艺^[4], 其中采用后整理工艺不仅适用面广, 而且加工过程简单, 易于工业化批量生产。本研究采用传统的“轧-烘-焙后处理”工艺, 将自制形态记忆聚氨酯与多种交联剂、柔软剂及其它整理剂复配后进行了大量试验, 初步确定了形态记忆整理工作液的组成及烘干、焙烘工艺。

1 试验

1.1 试验材料

1.1.1 织物

15/15 tex 524/283 根 110 cm 纯棉府绸半制品, 苧麻平布 (漂白半制品)。

1.1.2 药品

液氨, 润湿剂, 净洗剂, 有机硅柔软剂, 乳化剂, 酯类柔软剂, 交联剂, 无醛树脂, 形态记忆聚氨酯 SMPU, 催化剂, pH 值调节剂。

1.1.3 仪器与设备

Rapid 354 均匀轧车 (台湾瑞比公司), WemerM a this AG 烘干机 (瑞士沃尔纳·马西斯公司), Maag & Schenk 压烫机, Mahis Lab dryer 焙烘机, Instron 4411

收稿日期: 2007-01-22

作者简介: 杨立仁, 香港理工大学纺织与制衣学院在读博士。

万能强力测试仪, Emendorf tearing tester 撕破强力测试仪, Datacolor 7000A 色差测试系统, EP 20 9502 自动 pH 测试仪, HALIFAS 织物折皱回复角测定仪, 扫描电镜仪 JSM-S610LV (日本 JEOL), 间隙式液氨处理设备 (自制), FF-IR 红外光谱仪 (Nicolet magna FTIR 550 日本理学), Philips Xpert System X 射线衍射仪。

1.2 性能测试

断裂强力 按 Instron 4411, ASTM D 5034-1995 测试;

撕破强力 按 ASTM D 1424-1996 测试;

外观平整度 按 AATCC 124-2001 测试;

折皱保持率 按 AATCC 88C-2003 测试;

甲醛含量 按 JIS 112, AATCC 112-2003 测试;

折皱回复角 按 AATCC 66-1998 测试;

布面 pH 值 按 ISO 3071-1980 测试;

织物白度 按 ASTM E 313-1998 测试;

色差值 按 ASTM D 2244-2005 测试;

交联程度的定性测试 按参考文献提供的方法^[6]

测试;

织物密度 按 GB/T 422-1978 测试;

结晶度 采用 Philips Xpert System 以 40 kV、30 mA 的 CuK α 源作出分析。

纤维溶胀 按照 AATCC 20-2002 中对材料断面的光学显微镜分析技术进行。

1.3 试验方法

1.3.1 液氨处理^[7]

采用自行开发的间歇式液氨处理机 (专利号: ZL02289238.9) 进行棉、麻织物的液氨处理。该设备主要由立式液氨反应罐、循环泵、氨压缩机组、洗涤系统、安全自控系统和液氨回收系统组成, 其处理过程简述如下: 将经过前处理的棉或麻织物的漂白半制品卷至中空的卷筒, 并放置于间歇式液氨处理实验机内, 加盖密闭后开启液氨储罐阀门, 待压力表显示充满后, 处理 3 min, 然后开启泄压阀门, 将液氨放入平衡罐, 并用液氨压缩泵将残余液氨除尽后再将硫酸稀溶液 (1~2 g/L) 压入罐内进行洗涤, 最后, 用清水洗涤至中性, 烘干后备用; 排除的残液则进入密闭的储液池, 由液氨回收系统进行处理。

将经前处理的纯棉或苧麻漂白半制品卷在中空的卷筒上, 并放置于间歇式液氨处理试验机内, 加盖密闭后开启液氨储罐阀门, 待压力表显示充满后, 处理 3 min, 然后开启泄压阀门, 将液氨放入平衡罐, 并用液氨压缩泵将残余液氨除尽; 将预先配制的硫酸稀溶液 (1~2 g/L) 压入罐内进行洗涤, 最后用清水将织物洗

涤至中性, 烘干备用。

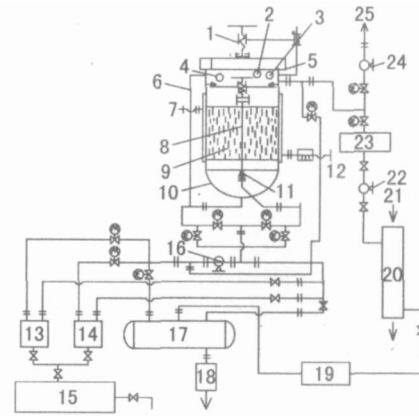


图 2 间歇式液氨处理示意图^[8]

1 罐盖加压机构; 2 压力表; 3 温度计; 4 安全阀; 5 密封装置; 6 液面指示; 7 进汽; 8 经轴; 9 织物; 10 液氨反应罐; 11 经轴连接; 12 出汽; 13 水; 14 稀酸; 15 废水处理装置; 16 循环泵; 17 液氨储罐; 18 紧急泄口; 19 除油器; 20 冷凝器; 21 水; 22 氨压缩机; 23 除油器; 24 真空泵; 25 空气

1.3.2 形态记忆整理

(1) 整理液配方 (g/L)

SM PU	70~120
渗透剂	2
催化剂	x
交联剂	y
其它整理剂	适量

考虑到催化剂对纤维和后续反应的影响, 上述配方中催化剂的种类随 SM PU 合成过程中所采用的封端剂种类不同而不同。其它整理剂可根据实际生产的要求进行添加, 如柔软剂、平滑剂、增强剂等。

(2) 整理工艺

① 浸轧

根据织物类型调节轧液率, 以确定 SM PU 在织物上的施加量, 从而确保 SM PU 在织物中的渗透和均匀分布。一般情况下, 轧液率控制在 60%~70%。

② 烘干

烘干过程必须采用非接触式烘干方式, 如热风烘干或红外线烘干。烘干过程中, 织物上的水分随着温度的提高逐渐减少。由于织物表面温度往往高于其内部温度, 整理剂会随着水分子从里向外迁移 (“泳移”现象), 形成 “表面树脂”, 不仅影响织物的手感, 同时造成织物形状记忆功能下降。为此, 常用的烘干条件为: 温度 80~90℃, 时间 3~5 min

③ 焙烘

焙烘的温度和时间由 SM PU 在合成过程中所采用的封端剂及催化剂种类共同决定。一般, 焙烘温度要

高于 SMPU 中异氰酸酯基封端剂的“解封”温度。渗透到纤维内部的 SMPU“解封”后,异氰酸酯基才会产生活性而与纤维上的活性基团反应。焙烘温度越高,反应速度越快;焙烘时间越长,反应进行得越彻底。但是,对纤维素纤维织物而言,焙烘温度越高、时间越长,织物泛黄越严重。因此,一般情况下,焙烘条件为:温度 130~170 °C,时间 2~5 min

④后处理

经轧-烘-焙整理后,绝大部分 SMPU 成膜或与纤维活性基及添加的交联剂发生反应,亦有少量未反应 SMPU 与部分溶剂及其它添加剂存在,可水洗去除,以改善织物手感,提高织物的服用性能。

确定整理工艺为:浸轧(两浸两轧, $P=0.25\text{ MPa}$ 轧余率 60%~65%)→预烘(85 °C×2.5 min)→压烫(100 °C×1 min)→焙烘(150~160 °C×2.5~3.5 min)

2 结果与讨论

2.1 液氨处理对纤维结晶度及形态结构的影响

2.1.1 对苕麻纤维结晶度及形态结构的影响

X射线衍射测试未处理及经液氨处理(LA)与 SMPU 整理剂处理的苕麻的结晶度,其结果经分峰法计算见表 1。

表 1 未处理及液氨处理后麻织物的结晶度

样品	结晶度 %
未处理	68.5
LA	43.7
SMPU	68.5
LA+SMPU	52.4

表 1 中,液氨处理后麻织物的结晶度由 68.5% 下降到 43.7%,这是液氨进入纤维素纤维内部引起溶胀及对结晶形态的破坏造成的。聚氨酯整理剂对结晶形态并无影响,然而当聚氨酯整理剂整理液氨处理过的织物时,纤维的结晶度有一定提升。这是因为整理剂中的水使部分被液氨破坏的晶体重新整合为纤维素(I)^[9]。图 3 和图 4 分别为原布、液氨处理苕麻及液氨结合聚氨酯处理的苕麻纤维的 X 射线衍射图。

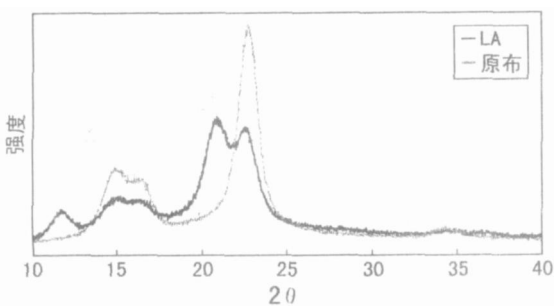


图 3 未处理及经液氨处理苕麻纤维的 X 射线衍射

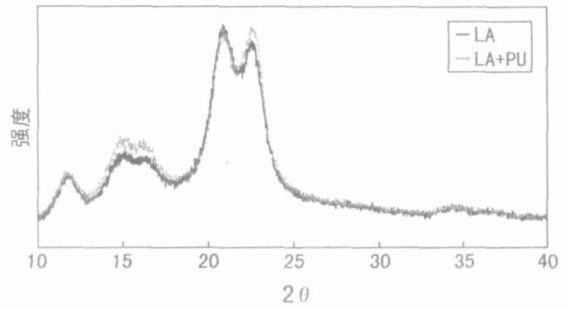


图 4 经液氨及液氨结合聚氨酯处理的苕麻纤维的 X 射线衍射图
由图 3 可看出,部分纤维素(I)经液氨处理后转化为纤维素(III)。由图 4 可看出,部分被液氨破坏的晶体在聚氨酯整理剂提供的湿热环境下重整为纤维素(I)。

图 5~7 为包埋在环氧树脂下经超薄切片法得到的苕麻纤维横截面的扫描电镜图。

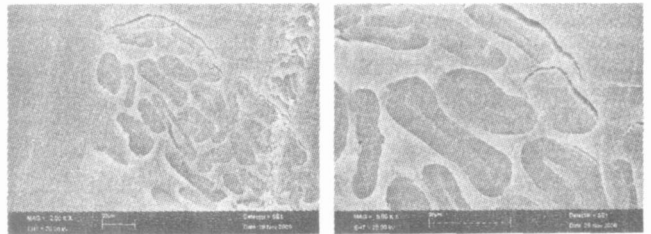


图 5 未处理苕麻纱横截面的 SEM

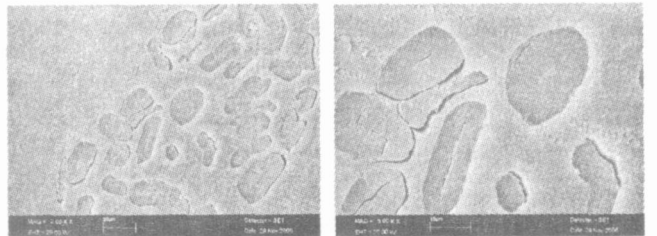


图 6 经液氨处理的苕麻纱横截面的 SEM

比较图 5、6 可看出,大部分经液氨处理的苕麻纤维发生溶胀,纤维截面形状趋近圆形;小部分经液氨处理的纤维出现了裂痕,这可能是在溶胀时纤维剧烈膨胀所致。

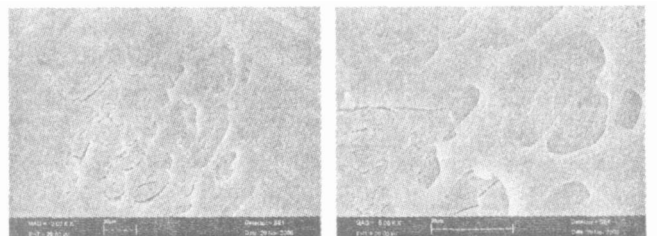


图 7 经液氨结合聚氨酯整理剂处理的苕麻纱横截面的 SEM

图 7 中,纤维龟裂的情况比图 6 更严重。这可能是由于聚氨酯整理剂中的交联剂和苕麻纤维发生交联,使纤维强度降低,并在超薄切片的过程中被破坏。

2.1.2 对棉纤维结晶度的影响

为进一步研究聚氨酯整理剂对经液氨处理后的纤

纤维素结晶形态的影响, 分别对未处理棉和液氮 (LA)、SMPU 及交联剂处理 (2D) 的棉织物样品进行 X 射线衍射结晶度测定, 经分峰法计算, 结果见表 2。

表 2 未处理及液氮处理后棉织物的结晶度

样品	结晶度 %	样品	结晶度 %
未处理	65.60	LA+2D+cat	34.46
2D+cat	64.67	LA+SMPU	46.65
LA	49.36	LA+cat	47.93
LA+2D	50.09	LA+SMPU+cat	44.72

注: 表中“cat”为催化剂。

由表 3 可得以下结论:

①液氮处理会降低棉纤维的结晶度;

②液氮将部分纤维素 (I) 转化为纤维素 (III), 而这些纤维素 (III) 在湿热的环境下会变回原来的纤维素 (I);

③液氮处理后的棉如果再经交联剂处理, 其结晶度会进一步下降, 这是因为交联剂在烘焙过程中与部分溶解的纤维素 (III) 发生交联反应, 妨碍其转化为纤维素 (I), 而其它处理则对其结晶度影响不大。

图 8、9 为原棉布和经液氮处理、交联剂 (2D) 和聚氨酯处理棉布的 x 射线衍射图。

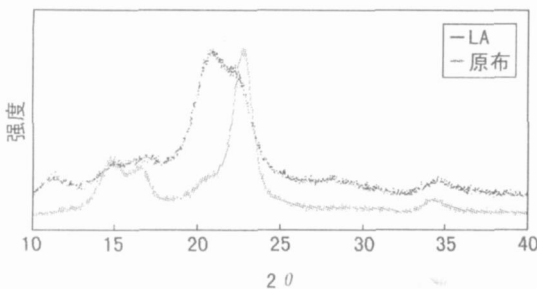


图 8 原布及经液氮处理布的 X 射线衍射图

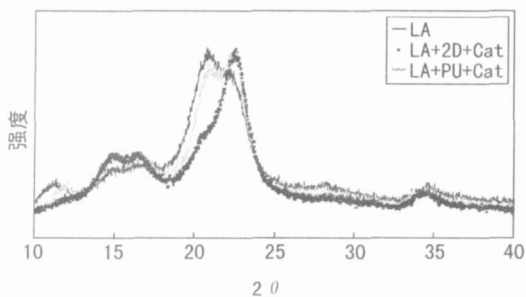


图 9 液氮处理后再经 PU 及交联树脂处理后的 X 射线衍射图

2.3 不同处理工艺对织物强力和外观的影响

表 3 列出了几种相关处理后织物的强度和相对强度。从表 3 可以看出, 经液氮处理的样品再经形态记忆聚氨酯处理, 对织物强度影响较小; 对液氮预处理后的棉上进行交联剂及形态记忆聚氨酯处理, 也能得到较高的强力保留率。

表 3 各种织物的拉伸性能

样品	拉伸强力 N	
	经向	纬向
棉	未处理	474(100%) 359(100%)
	液氮处理	536(119%) 428(126%)
	交联剂处理	324(72%) 220(65%)
	液氮+交联剂处理	366(82%) 252(74%)
	液氮+交联剂+聚氨酯处理	370(85%) 250(74%)
	液氮+聚氨酯处理	520(109%) 411(114%)
	交联剂+聚氨酯处理	320(71%) 206(61%)
苎麻	未处理	314(100%) 208(100%)
	液氮处理	383(122%) 263(126%)

注: () 内百分比系与未处理比较值。

此外还可看出, 液氮处理可大幅度提升纤维素纤维织物的强力, 但对织物外观并无影响。

为此, 本研究在液氮处理的基础上再对织物进行形态记忆整理, 以改善棉织物外观, 结果如表 4 所示。

表 4 棉织物的外观评价

样品	平整度级	褶皱保持度级
未处理	1	1
液氮处理	1	1
交联剂	3	3
液氮+交联剂	3	3
液氮+交联剂+聚氨酯	3	3.5
液氮+聚氨酯	3	3
交联剂+聚氨酯	3.5	3.5

2.4 整理后织物上游离甲醛含量 (表 5)

表 5 形状记忆整理与常规树脂整理性能的比较

	未整理		2D 树脂整理		形状记忆整理 (SMP 8)	
	C3	C7	C3	C7	C3	C7
布面 pH 值	7.3	7.1	6.0	6.02	7.03	7.05
甲醛含量 (mg/kg)	<20	<20	210	180	<20	<20

注: C3 为 109/112 cm 29.5/29.5 tex 425/228 根 /10 cm 纯棉斜纹; C7 为 145/147 cm 15/15 tex 524/394 根 /10 cm 纯棉府绸漂白半制品。

2.5 SMPU 中试结果 (表 6)

表 6 中试结果

织物编号	表观平整度级		折皱保持等级级		甲醛含量 (mg/kg)
	水洗一次	水洗五次	水洗一次	水洗五次	
LK6 (PreC)	3.5	3.5	4.0	4.0	7.0
LK7 (PosC)	3.5	3.5	4.2	4.0	<20
LK8 (PreC)	3.6	3.6	4.1	4.1	17.0
LK9 (PosC)	3.5	3.6	4.2	4.1	<20
LK10 (PreC)	3.5	3.5	4.0	4.0	13.0
LK11 (PosC)	3.5	3.4	4.0	4.2	<20
LK12 (PosC)	3.7	3.7	4.0	4.0	7.0
LK13 (PreC)	3.6	3.5	4.1	4.1	16.0
工业标准	3.0	3.0	3.5	3.5	<250

注: 水洗温度为 60℃, 中试在香港 LA IIAK, BONDEX 等公司进行。LK6~LK13 为 147/150 cm 36/49 tex 425/220 根 /10 cm 纯棉斜纹卡其。PreC=预焙烘, PosC=后焙烘。

(▼下转第 7 页)

表 3 不同浓度 B3树脂的增深效果

树脂用量 / (g/L)	ΔE^*	K S 值	$\Delta K S$
未处理	-	20 109	-
10	0.32	20 563	0.45
20	0.23	21 543	1.43
50	0.26	23 282	3.17
80	0.32	24 010	3.90
200	0.40	24 136	4.03

2.4 织物的色牢度性能

经聚合物整理后,测试织物的干、湿摩擦牢度和耐水洗色牢度,见表 4。

表 4 整理后织物的干、湿摩擦牢度和水洗牢度

树脂	摩擦色牢度 级		耐洗色牢度 级	
	干摩	湿摩	棉沾	涤沾
未处理	5	5	5	5
B1	4~5	4~5	5	5
B2	4~5	4~5	5	5
B3	4~5	4~5	5	5
B4	4~5	4~5	5	5
B5	4~5	4~5	5	5

由表 4可以看出,织物经过树脂整理后,染色织物的摩擦色牢度有所下降。可能是因为经过树脂整理后,低折射率树脂覆盖在织物表面焙烘成膜,同时一部分染料发生泳移,使摩擦牢度略有下降。但经树脂处理后,织物的耐水洗色牢度没有改变。

2.5 织物的硬挺度性能

染色织物经含氟聚合物整理后,低折射率树脂覆盖在织物表面成膜,对织物手感和硬挺度会有一些影响。经聚合物整理的织物硬挺度性能见表 5。

由表 5可以看出,经树脂整理后,织物硬挺度有所增加,表明树脂在织物表面成膜,使得织物柔软度略有

下降。

表 5 织物的硬挺度

硬挺度	树脂	未处理	B1	B2	B3	B4	B5
	伸出长度 /mm	47.0	48.7	48.2	48.0	48.1	48.4
	抗弯长度 /mm	22.8	23.7	23.4	23.4	23.3	23.7
抗弯刚度 / (mg·cm)	1 565	1 741	1 689	1 672	1 685	1 713	

3 结论

(1)以丙烯酸酯和含氟丙烯酸酯为单体,用乳液聚合法合成的一系列含氟树脂,对涤纶染色织物具有良好的增深效应。随着合成树脂的氟含量增加,树脂的增深效应越明显,但是氟单体比例过高,会影响聚合物在纤维表面的成膜性,降低树脂的增深效果。

(2)涤纶染色织物经氟树脂整理后,织物的干、湿摩擦牢度有所降低,耐洗色牢度不变,硬挺度略有增加,对手感影响不明显。

参考文献:

- [1] 梅玉娇,李立平,等.超细纤维织物染色的增深研究[J].上海纺织科技,2000 28(2):42-43
- [2] 董咏春,等.涤纶的深色加工[J].江苏印染,1990(3):7-11.
- [3] 蒲宗耀,黄玉华,刘庆.低折射率树脂对超细涤纶染色织物的增深作用研究[J].印染,1997 24(2):14-17.
- [4] Inaya Shuichi Ikeda Reiko Deepening Agent [P].日本:JP2000282376 2000-10-10
- [5] Inaya Shuichi Ikeda Reiko Hyperchromic Agent [P].日本:JP2000290884 2000-10-17
- [6] Kato Tadahiko Saito Yoshitaka Deepening agent for colored fiber and method for deepening color of fiber using the agent [P].日本:JP2001288683 2001-10-19

(▲上接第 4 页)

3 结论

本研究采用间歇式液氨处理装置对纤维素纤维织物进行液氨前处理,再将液氨处理后的织物采用形态记忆聚氨酯整理剂与交联剂结合进行抗皱免烫整理。经测试,所得整理产品综合效果高于或超过传统整理方式。整理产品不但对纺织品的手感和外观有所改善,而且具有形态记忆恢复功能和较高的强力保留率,游离甲醛含量也低于 50mg/kg 从而减少了传统树脂免烫整理对纤维强度及环境的影响。

参考文献:

- [1] 周宇,郑光洪.苕麻纤维形态记忆研究[J].染料工业,2002 39(4):18-21.

- [2] 陶启贤.液氨整理近期发展概况[J].印染,2005 31(15):49-49 55
- [3] 高嵩,等.纯棉液氨抗皱免烫整理[J].纺织导报,1999(3):34-37
- [4] Yuanmin Z, Jinlian H, Haojing Y. Temperature Dependency of Water Vapor Permeability of Shape Memory Polyurethane [J]. Journal of Donghua University (Eng. Ed.), 2002 19(3):52-57
- [5] 曾跃民,严灏景,胡金莲.防水透气织物的发展[J].上海纺织科技,2001 29(1):28-30.
- [6] 金咸瓠.染整工艺实验教材[M].北京:中国纺织出版社,1998
- [7] 杨东洁,等.苕麻织物间歇式液氨处理及其染色性能[J].印染,2001 27(2):15-17.
- [8] 郑光洪.间歇式液氨整理设备[P].中国:02289238 2002-11-22
- [9] Yanai Y, Shimizu Y. The Liquid Ammonia Treatment of Cotton Fibers Structural Changes of Cotton Fibers after Liquid Ammonia and Hot Water Treatment [J]. Sen'IG akkaishi 2006 62(5):100-105