



## 双醛 NCC 的制备及其对棉织物的抗皱性能

赵 杰, 刘泽华, 邢晓宇

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 以高碘酸盐为氧化剂, 研究纳米晶纤维素(NCC)在不同氧化条件(NCC 与高碘酸盐质量比、NCC 质量浓度、反应温度、反应时间以及反应 pH)下的专一性氧化; 利用专一性氧化得到的双醛 NCC 作为棉织物抗皱整理剂, 研究不同条件(如交联固化温度和双醛 NCC 处理剂浓度)对棉织物折皱回复角的影响. 双醛 NCC 制备实验结果表明, 反应条件在 pH 3.5, 温度 45 °C, 反应时间 4 h, NCC 质量浓度 0.6 g/L, NCC 与高碘酸钠的质量比为 0.5 时得到的双醛产物的醛基含量最高. 双醛 NCC 抗皱整理结果表明, 双醛 NCC 处理棉织物的固化温度为 170 °C, 双醛 NCC 处理剂质量浓度为 0.19 g/L 时棉织物的抗皱性最佳.

**关键词:** 双醛 NCC; 抗皱性能; 棉织物; 折皱回复角

中图分类号: TS195.5 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2013)03-0034-05

## Preparation of Dialdehyde Nano-crystalline Cellulose and its Wrinkle Resistance for Cotton Fabrics

ZHAO Jie, LIU Zehua, XING Xiaoyu

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Specific oxidation of nano-crystalline cellulose (NCC) with periodate as oxidant was studied in detail under different conditions such as ratio of NCC to oxidant, concentration of NCC, reaction temperature, reaction time, and pH. With the dialdehyde NCC as the wrinkle resistance agent for cotton fabric, the effects of different finishing conditions such as cross-linking temperature and the concentration of dialdehyde NCC were discussed. The results showed that the optimum reaction conditions in the preparation of dialdehyde NCC were as follows: 3.50 pH, 45 °C temperatures, 4 h reaction time, NCC 0.6 g/L concentration and the mass ratio of NCC to sodium periodate was 0.5. The optimum wrinkle-resistance finishing conditions for cotton fabrics were obtained as follows: 170 °C curing temperature, and NCC 0.19 g/L concentration of dialdehyde.

**Key words:** dialdehyde nano-crystalline cellulose; wrinkle-resistance; cotton fabric; wrinkle recovery angle

棉纤维是当今服装的主要材料, 具有吸水性高, 穿着舒适便于印染等优良的性能. 20 世纪 80 年代末以来, 市场上对于 100%免烫、抗皱的棉服的需求呈稳步增长. 通常的棉织物抗皱剂含有甲醛, 但自从甲醛被认为是致癌物质以来, 人们开始研究无甲醛交联试剂, 以取代传统抗皱剂<sup>[1-3]</sup>. 例如, 应用多元羧酸作为棉无甲醛免烫整理剂. 而多羧酸试剂在纤维织物免烫整理过程应用的主要障碍是拉伸强度严重损失和发黄. 另一方面, 棉纤维和多羧基试剂的交联改变了

棉织物的物理和化学两个方面的性能<sup>[4-5]</sup>.

纳米晶纤维素(NCC)作为一种新材料, 具有亲水、高强、高模以及独特的光学性质, 在卫生、食品、制浆造纸、化学品领域都有潜在的应用价值<sup>[6]</sup>. 考虑到 NCC 的特性, 将 NCC 应用于抗皱整理有可能开辟一条新途径. 但 NCC 没有能与棉纤维发生反应的活性羟基, 如果直接整理将使耐洗性很差, 因此利用高碘酸钠对纤维素葡萄糖单元的选择性氧化<sup>[7]</sup>得到双醛 NCC. 高碘酸盐氧化是一种高度专一的、重要的

收稿日期: 2012-10-17; 修回日期: 2012-11-08

基金项目: 天津市科技支撑计划项目(12ZCZDZX01100)

作者简介: 赵 杰(1986—), 女, 山东人, 硕士研究生; 通信作者: 刘泽华, 副教授, zehual@tust.edu.cn.

选择性氧化反应,没有非常明显的副反应,它能使葡萄糖环上的C2—C3键断裂开来,从而使其羟基转化为具有高还原性的二醛基<sup>[8]</sup>,得到双醛NCC.双醛NCC含有与纤维素葡萄糖分子上的羟基反应的醛基,产生化学交联的同时还能改善其在棉织物表面的留着.本文对NCC双醛改性及其对棉织物的抗皱性的影响进行研究,讨论NCC与高碘酸盐的质量比、反应pH、反应温度、反应时间对醛基含量的影响;并且研究双醛NCC作用于棉织物上,不同固化温度和双醛NCC浓度对棉织物折皱回复角的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

NCC,由针叶木溶解浆酸解法制备,粒径110~130 nm,自制;平纹机织棉布;高碘酸钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钠,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;乙酸、盐酸,分析纯,天津市化学试剂二厂.

### 1.2 设备与仪器

HHS 恒温循环水浴锅,北京市东方精瑞科技发展有限公司;EURO-STDS25 搅拌器,广州仪科实验室有限公司;HB43-S 水分测定仪、AL204 电子天平、FE20 酸度计,梅特勒-托利多仪器上海有限公司;TGL-20M 台式冷冻离心机,长沙湘仪离心机有限公司;D&DN JY99-II DN 超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技有限公司;VOS-60A 真空干燥箱,施都凯仪器设备上海有限公司;90 Plus 激光粒度仪,日本BIC公司.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 双醛NCC的制备

实验室制备的NCC与高碘酸钠在温度30~50℃,避光无氧条件下反应,搅拌转速340 r/min.反应结束后用去离子水将反应产物过滤洗涤至中性,得到质量浓度为0.29 g/L的双醛NCC处理液.NCC质量浓度与双醛NCC相同,用于空白实验.

#### 1.3.2 双醛NCC中醛基含量测定

用碱消耗法<sup>[9]</sup>测醛基含量,原理是在碱性条件下,双醛能够发生分子内Cannizzaro反应,利用消耗的碱量和醛反应的定量关系可以计算出醛基含量.

参照相关国家标准配制0.2 mol/L的硫酸溶液和氢氧化钠溶液,并以相应指示剂,用基准物标定浓度,平行滴定3次取平均值.

准确称取0.2 g双醛NCC于100 mL锥形瓶,加

入10 mL浓度0.2 mol/L的氢氧化钠标准溶液,在70℃水浴中加热振荡2 min,取出后在流动水中冲洗冷却1 min,得到深黄色溶液.加入10 mL浓度0.2 mol/L的硫酸标准溶液,滴加3滴酚酞作指示剂,用0.2 mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至溶液显橙红色作为滴定终点.

按式(1)计算产物的醛基含量.

$$W = \frac{c_1 V_1 - 2c_2 V_2}{m} \times 10^6 \quad (1)$$

式中:W为醛基含量,μmol/g;c<sub>1</sub>为氢氧化钠标准溶液的浓度,mol/L;V<sub>1</sub>为消耗氢氧化钠标准溶液的总体积,L;c<sub>2</sub>为硫酸标准溶液的浓度,mol/L;V<sub>2</sub>为消耗硫酸标准溶液的体积,L;m为用于滴定的样品质量,g.

#### 1.3.3 双醛NCC对棉织物抗皱性的影响实验

取规格20 mm×20 mm的平纹机织棉布片(克重300 g/m<sup>2</sup>)若干,置于100℃的沸水中蒸煮1 h<sup>[10]</sup>,干燥后称量布片质量.浸入不同浓度的双醛NCC中,充分浸渍10 min后压榨去除多余处理剂,放入105℃的电热鼓风干燥箱内干燥25 min,在不同温度下交联固化5 min.固化后的布片置于100℃的蒸馏水中煮0.5 h后取出,干燥后称其质量.

处理后的布片按照GB/T 3819—1997《纺织品·织物折痕回复性的测定·回复角法》采用折痕垂直回复法测其折皱回复角,压力负荷为10 N,承受压力时间为5 min±5 s,用测角装置读取折皱回复角,读至最临近1°,以相同浓度的NCC进行空白实验.

## 2 结果与讨论

### 2.1 双醛NCC的制备

#### 2.1.1 高碘酸钠加入量对双醛NCC醛基含量的影响

在反应温度45℃、pH 3.5、反应时间4 h、固定NCC加入质量0.6 g的条件下,NCC与高碘酸钠质量比对醛基含量的影响如图1所示.从图中可以明显看出:随着NCC与高碘酸钠的质量比增加,即氧化剂高碘酸钠添加量的减少,醛基含量先逐渐增加然后减小;当高碘酸钠增加到一定量时,醛基含量有下降趋势.NCC与高碘酸钠的质量比在0.5时醛基含量达到最大值.当高碘酸钠继续增加,醛基含量有下降趋势,因为氧化剂浓度过高时,受到反应物NCC含量的限制,氧化剂对于纤维的过度氧化降解使得醛基的量有所降低<sup>[11]</sup>.因此本实验采用NCC与高碘酸钠质量比为0.5来进行后续实验.

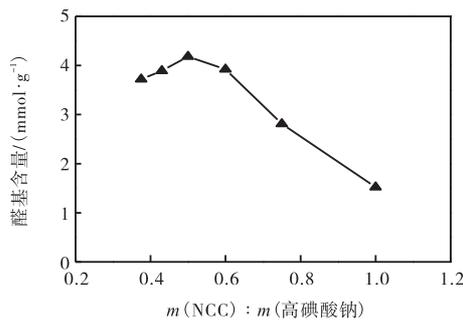


图 1 NCC与高碘酸钠的质量比对醛基含量的影响

Fig. 1 Effect of different mass ratio between NCC and sodium periodate dosage on the aldehyde group content

2.1.2 NCC 质量浓度对双醛 NCC 醛基含量的影响

在反应温度 45 °C、pH 3.5、反应时间 4 h、固定 NCC 与高碘酸钠质量比为 0.5 的条件下, NCC 质量浓度对双醛 NCC 醛基含量的影响如图 2 所示。

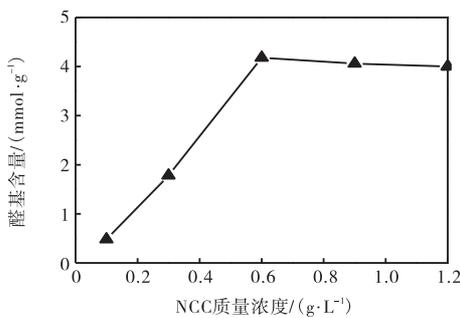


图 2 NCC 质量浓度对醛基含量的影响

Fig. 2 Effect of NCC mass concentration on the aldehyde group content

由图 2 可以看出,随着反应 NCC 质量浓度的增加,醛基含量先增高,后曲线趋于平缓.因为在一定浓度范围内增加反应物浓度,反应速率提高,在一定反应时间内醛基含量增加;NCC 质量浓度继续增加,由于高碘酸钠相对量不变,醛基含量增加的趋势趋于平缓。

2.1.3 反应 pH 对双醛 NCC 醛基含量的影响

在 NCC 与高碘酸钠质量比为 0.5、反应温度 45 °C、反应时间 4 h 的条件下,反应 pH 对双醛 NCC 醛基含量的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,氧化的醛基在 pH 3.5 时醛基含量最大.因为氧化体系中 H<sup>+</sup> 浓度低,高碘酸盐不稳定,易发生分解,反应中有白色絮状物质析出,氧化剂的氧化作用能力下降,使氧化纤维素醛基含量急剧下降<sup>[12]</sup>.在此氧化条件下进行反应,纤维素在氧化剂作用下不容易裂解,pH 愈大,氧化剂氧化效率低,氧化

纤维素得率越低.因此本实验选择在 pH 3.5 条件下进行反应。

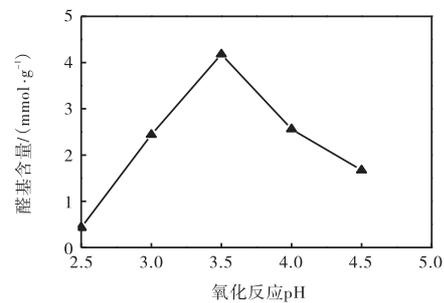


图 3 pH对醛基含量的影响

Fig. 3 Effect of pH on the aldehyde group content

2.1.4 反应温度对双醛 NCC 醛基含量的影响

在 NCC 与高碘酸钠质量比为 0.5、反应 pH 3.5、反应时间 4 h 的条件下,反应温度对双醛 NCC 醛基含量的影响如图 4 所示。

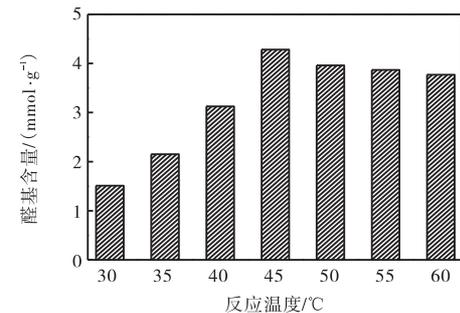


图 4 反应温度对双醛 NCC 醛基含量的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the aldehyde group content

从图 4 可知,随反应温度的增加,醛基含量先升高然后略有降低.反应温度是影响高碘酸盐选择性氧化反应的重要因素,它直接决定了醛基含量的多少.高碘酸盐氧化纤维素通常是在室温或 55 °C 以下.提高反应温度,反应速率提高,在一定时间内醛基含量增加;但反应温度过高,如高于 55 °C,由于高碘酸盐不稳定,副反应也会增加,反应产物呈现凝胶状.反应一段时间后,高碘酸盐容易分解释放出碘,反应混合物由原来的白色变成粉色或橙色.这不仅影响反应速率,使醛基含量降低,而且不易测定反应量.在室温条件下(<25 °C),氧化反应进行的非常慢.因此本实验选择氧化温度为 45 °C。

2.1.5 反应时间对双醛 NCC 醛基含量的影响

在 NCC 与高碘酸钠质量比为 0.5、反应的 pH 3.5、反应温度 45 °C 的条件下,反应时间对双醛 NCC

醛基含量的影响如图5所示.由图5可知,醛基含量随反应时间的增加先增大后平滑下降,曲线下降是由于氧化时间过长,生成的醛基与纤维素分子链上的羟基发生了缩合反应,形成缩醛或半缩醛.另外,氧化剂渗透扩散微孔数目相对减少,阻碍了氧化剂与其他纤维素分子的接触并发生氧化反应,导致了醛基含量增加趋势缓慢.因此,本实验确定反应时间为4 h.

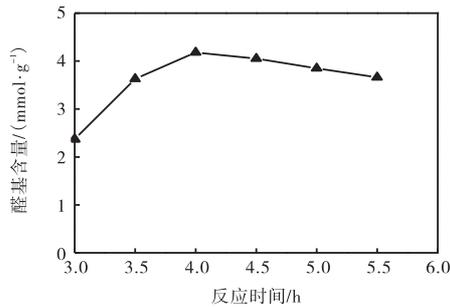


图5 反应时间对醛基含量的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on the aldehyde group content

## 2.2 双醛NCC对棉织物抗皱性能影响

从实验对比中发现,双醛NCC对于棉织物的折皱有显著的恢复作用.由于双醛NCC浓度和固化温度的不同,棉织物的折皱回复角呈现出不同的变化.

### 2.2.1 双醛NCC对棉织物结合量的影响

实验中分别通过用双醛NCC溶液和未改性NCC溶液对棉布片进行处理,棉布的质量增量如图6所示.

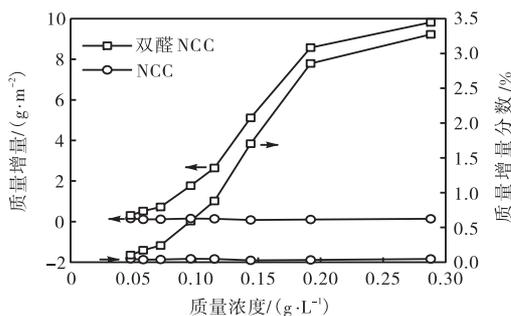


图6 双醛NCC对棉织物结合量的影响

Fig. 6 Effect of dialdehyde NCC on the combining amounts between NCC and cotton fabrics

从图中可知,经过双醛NCC处理的棉织物质量明显增加,且随着处理液的浓度的提高而不断提高,棉织物最大的质量增量为 $9.82 \text{ g/m}^2$ .而未改性的NCC处理后的棉织物的质量增量基本不变.上述结果说明双醛NCC与棉织物发生较为牢固的化学作用,形成缩醛或半缩醛结构.虽然未改性NCC也能

吸附到织物组织表面,但经洗涤后,由于NCC与织物间作用力小(物理作用),大部分NCC随着洗涤而流失.

### 2.2.2 交联固化温度对棉织物折皱回复角的影响

在双醛NCC质量浓度为 $0.19 \text{ g/L}$ 条件下,不同交联固化温度对棉布折皱回复角的影响如图7所示.由图可知,当固化温度达到 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 时折皱回复角最大,此时NCC中的醛基与棉织物的羟基形成缩醛、半缩醛的加成反应程度最大.温度过低,反应速率越低;若温度过高,则缩醛、半缩醛发生分解,从而使交联作用发生破坏.

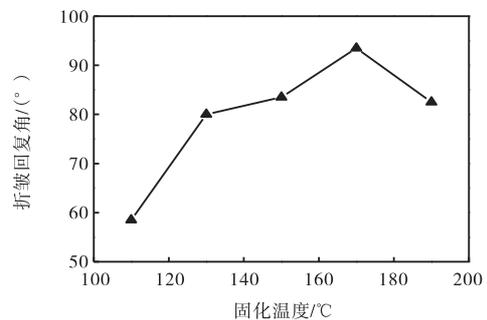


图7 交联固化温度对棉布折皱回复角的影响

Fig. 7 Effect of cross-linking temperature on the wrinkle recovery angles of cotton fabrics

### 2.2.3 双醛NCC质量浓度对棉织物折皱回复角的影响

在干燥温度 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 、交联固化温度 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,双醛NCC质量浓度对棉织物折皱回复角的影响如图8所示.

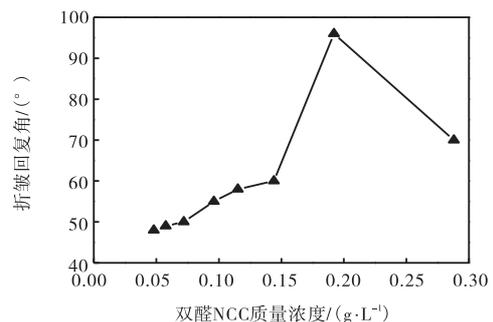


图8 双醛NCC质量浓度对折皱回复角的影响

Fig. 8 Effect of dialdehyde NCC mass concentration on the wrinkle recovery angles of cotton fabrics

由图8可知,当双醛NCC处理液质量浓度为 $0.19 \text{ g/L}$ 时,处理后棉织物的折皱回复角最大,此时双醛NCC起到了很好的交联作用,加之NCC本身的特殊力学性能,抑制了褶皱的形成.双醛NCC浓

度过低,与棉织物羟基反应的醛基减少,且 NCC 织物的支撑作用小,导致折皱回复角减小. 双醛 NCC 浓度过高,例如 0.29 g/L 时,由于 NCC 具有成膜性,织物表面形成的厚膜在褶皱时易产生断裂,不能支撑褶皱得到更好的恢复.

### 3 结 论

(1) 当反应条件在 pH 3.5、温度为 45 °C、反应时间为 4 h、NCC 质量浓度为 0.6 g/L、NCC 与高碘酸钠质量比为 0.5 时,采用高碘酸盐选择性氧化 NCC 得到的双醛 NCC 的醛基含量最高.

(2) 经双醛 NCC 整理后,棉织物的抗皱性能得以改进. 当双醛 NCC 质量浓度为 0.19 g/L,固化温度达到 170 °C 时获得棉织物最大折皱回复角.

#### 参考文献:

- [1] 何华玲,于志财. 棉织物防皱整理的现状及前景[J]. 印染技术,2010,32(2):13-16.
- [2] 张维,田勇强,杜建功. 甘油与柠檬酸酯化交联对棉织物抗皱整理的影响[J]. 染整技术,2010,32(2):40-43.
- [3] 肖高,尹永志,施亦东,等. 壳聚糖-氧气等离子体对棉织物抗皱及透湿整理[J]. 印染助剂,2010,27(3):19-23.
- [4] 高冬梅,宋晓秋,李宏涛. 棉织物的多元羧酸抗皱整理[J]. 印染,2005,31(5):7-8.
- [5] 王蕾,陈克宁. 多元羧酸防皱机理的探讨[J]. 印染,2002,28(9):44-47.
- [6] Klemm D, Schumann D, Kramer F, et al. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application [J]. Polysaccharides II, Advances in Polymer Science, 2006(205):49-96.
- [7] Chavan V B, Sarwade B D, Varma A J. Morphology of cellulose and oxidised cellulose in powder form [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 50(1):41-45.
- [8] 陶芙蓉,王丹君,宋焕玲,等. 高碘酸钠催化微晶纤维素的氧化[J]. 分子催化,2011,25(2):119-123.
- [9] 郑昌戈,姚笑红,何艳辉,等. 双醛淀粉的合成及其氧化度的测定[J]. 湘潭大学自然科学学报,1996,18(1):70-73.
- [10] Hashem M, Ibrahim N A, El-Shafei A, et al. An eco-friendly-novel approach for attaining wrinkle-free/soft-hand cotton fabric [J]. Carbohydrate Polymers, 2009(78):690-703.
- [11] 赵希荣,夏文水. 高碘酸钠氧化棉布纤维反应条件的研究[J]. 纤维素科学与技术,2003,11(3):17-21.
- [12] 孟舒献. 纤维素衍生物的合成及吸附性能的研究[D]. 天津:天津大学,2005.

责任编辑:周建军