

# 苧麻纤维 NaOH/尿素/硫脲低温柔化处理研究

王莹<sup>1</sup>, 张瑞云<sup>2</sup>, 纪峰<sup>2</sup>, 程隆棣<sup>2</sup>, 俞建勇<sup>3</sup>

(1. 东华大学 纺织学院, 上海 201620; 2. 东华大学 纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620)

(3. 东华大学 研究院, 上海 201620)

**摘要:** 在现有 NaOH/尿素体系低温柔化处理苧麻纤维的基础上, 通过加入助溶剂硫脲, 来提高苧麻纤维低温柔化处理的温度。研究了经 NaOH/尿素/硫脲溶液处理后苧麻纤维性能的变化, 通过对溶液配比、处理温度、处理时间和浴比等影响因素的研究, 得出结论为: 在-10℃时, 溶液对纤维的最大溶解度配比为 NaOH/尿素/硫脲=7:10:6.5; 苧麻纤维处理温度越低、处理时间越长、浴比越大, 纤维的断裂强度和初始模量越小, 断裂伸长率越大; 温度为 1℃, 处理时间为 10 min, 浴比为 1:10 是较佳的处理工艺。

**关键词:** 苧麻; 柔软整理; 断裂强度; 断裂伸长率; 低温; NaOH; 尿素; 硫脲

**中图分类号:** TS123.3

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1001-2044(2018)02-0030-05

**DOI:** 10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.02.010

## Low temperature softening modification of ramie fibers by NaOH/urea/thiourea

WANG Ying<sup>1</sup>, ZHANG Ruiyun<sup>2</sup>, JI Feng<sup>2</sup>, CHENG Longdi<sup>2</sup>, YU Jianyong<sup>3</sup>

(1. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(2. Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(3. Research Institute, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Based on the existing low temperature softening modification of ramie fibers with NaOH/urea system, adding thiourea is used to improve the temperature of low temperature softening modification. The influences of solution ratio, treatment temperature, treatment time and bath ratio on properties of ramie fibers are studied. The results show that when the temperature is -10℃, the solution ratio of the maximum solubility is NaOH/urea/thiourea of 7:10:6.5. The breaking tenacity and the initial modulus of ramie fibers show a down trend along with the decreasing of temperature and the increasing of time and bath ratio, while the breaking elongation of ramie fibers increases. The optimum treatment condition is treating at 1℃ for 10 min with bath ratio of 1:10.

**Key words:** ramie; soft finish; breaking strength; breaking elongation rate; low temperature; NaOH; urea; thiourea

苧麻纤维具有很多优良的品质,其单纤维长度长、强力高,吸湿散湿性好,还具有抑菌防腐等优点<sup>[1]</sup>。但苧麻纤维本身比较粗硬,结晶度和取向度高,纤维刚度大<sup>[2-3]</sup>,所以纤维在受到外力时不易弯曲,同时由于纤维的断裂勾结强度低,纺纱时纤维之间的抱合力差,纱线结构松散、毛羽多,造成苧麻织物手感差,易皱且刺痒感明显<sup>[4-6]</sup>。因此,为了提高苧麻织物的服用性能,需要对苧麻纤维进行改性处理。

目前苧麻纤维柔化改性的方法主要有:碱法改性、乙二胺/尿素/水混合液改性、磺化改性、液氨改性、NMMO 改性等。然而传统碱法改性烧碱消耗量较大,乙二胺有毒,磺化改性存在工艺流程长以及所使用的二硫化碳有毒等问题,液氨和 NMMO 成本较高<sup>[7]</sup>,因而这些柔化改性方法的应用受到了限制。NaOH/尿素水溶液体系是一种可以在低温条件下溶解纤维素的溶剂体系,其溶解机理为:低温下溶剂中的小分子和纤维

素大分子之间通过氢键驱动自组装形成包合物,最终形成以尿素为包合物主体,氢氧化钠、水和纤维素链为包合物客体的管道形包合物,实现纤维素的彻底溶解<sup>[8-10]</sup>。东华大学的闫畅<sup>[11]</sup>和项周瑜<sup>[12]</sup>将这一低温溶剂体系应用于苧麻纤维的柔化改性,得到了柔软性能较好的苧麻纤维,但由于其处理温度为-10℃,温度较低,存在能耗大、成本高等缺点。

本文在 NaOH/尿素水溶液的基础上,通过加入助溶剂硫脲,来增强溶液对纤维素的作用能力,从而提高苧麻纤维低温柔化处理的温度。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

苧麻精干麻纤维,湖南华升集团产,其强伸性能测试指标为:断裂强度 6.41 cN/dtex,断裂伸长率 3.35%,初始模量 217.20 cN/dtex。氢氧化钠,平湖化工试剂厂产;尿素,上海凌峰化学试剂有限公司产;硫脲,国药集团化学试剂有限公司产;丙三醇,上海凌峰化学试剂有限公司产。

### 1.2 试验仪器及设备

收稿日期: 2017-07-25

作者简介: 王莹(1990-),女,河南商丘人,硕士研究生,主要从事苧麻纤维改性的研究。

通信作者: 张瑞云。E-mail: ryzhang@dhu.edu.cn。

DC-1020型低温恒温槽,上海菁海仪器有限公司产;XQ-2型纤维强伸度仪,上海利浦应用科学技术研究所产;Y171B型纤维切断器(刀口宽度15 mm),常州正大通用纺织仪器有限公司产;HG214-JN-B型扭力天平,上海第二天平仪器厂产。

### 1.3 苕麻纤维的处理

将NaOH/尿素/硫脲溶液在低温恒温槽中冷却至所需温度,放入一定质量的苕麻纤维,处理一定时间后取出,水洗并烘干。

### 1.4 苕麻纤维溶解率的测定

配置不同浓度配比的NaOH/尿素/硫脲水溶液,将其在低温恒温槽中冷却至-10℃,加入质量为 $W_0$ 的纤维并处理10 min,取出后洗净,于烘箱中干燥至恒重,称其质量为 $W$ ,按式(1)计算纤维的溶解率 $S$ 。

$$S = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $W_0$ ——处理前纤维的质量,g;

$W$ ——处理后纤维的质量,g

### 1.5 苕麻线密度的测试

将苕麻纤维在恒温恒湿条件下(20℃±1℃,65%±5%)平衡24 h,梳理整齐后用中段切断器切断,称量束纤维的质量 $m$ ,并数出束纤维的根数 $n$ ,纤维的线密度 $T_i$ 按式(2)计算。

$$T_i = \frac{m \times 1000}{0.015 \times n} \quad (2)$$

式中: $T_i$ ——麻纤维的线密度,tex;

$m$ ——束纤维的质量,g;

$n$ ——束纤维的根数,根

### 1.6 苕麻纤维断裂强度、断裂伸长率和初始模量测试

将苕麻纤维在恒温恒湿条件下(20℃±1℃,65%±5%)平衡24 h,采用XQ-2型纤维强伸度仪测试纤维的断裂强度、断裂伸长率和初始模量,选用0.3 cN的张力夹,夹持距离和拉伸速度分别为20 mm和20 mm/min,测试200根纤维,取其平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同浓度对比对苕麻纤维溶解率的影响

NaOH/尿素/硫脲混合溶剂体系的溶解机理为:NaOH破坏纤维素分子内和分子间的氢键,使纤维素溶解,尿素和硫脲水合物则包围在纤维素链的周围,阻止纤维素链再次聚集,从而实现纤维素的彻底溶解<sup>[13]</sup>。由于体系中各组分的含量不同,对纤维素的溶

解度也不同,因此采用正交试验来确定各组分对纤维素溶解率最大的溶液配比。

采用 $L_9(3^4)$ 三因素四水平进行正交试验,各因素与水平的选取见表1,正交试验结果分析见表2。

表1 正交试验的因素水平 %

序号	A NaOH质量分数	B 尿素质量分数	C 硫脲质量分数
1	6	4	4.5
2	7	6	5.5
3	8	8	6.5
4	9	10	7.5

表2 正交试验结果分析

序号	A	B	C	溶解率/%	
1	1	1	1	9.33	
2	1	2	2	10.67	
3	1	3	3	12.67	
4	1	4	4	11.50	
5	2	1	2	13.83	
6	2	2	1	13.67	
7	2	3	4	12.83	
8	2	4	3	15.50	
9	3	1	3	12.17	
10	3	2	4	12.33	
11	3	3	1	13.00	
12	3	4	2	11.50	
13	4	1	4	14.00	
14	4	2	3	13.33	
15	4	3	2	13.17	
16	4	4	1	13.33	
溶解率	$k_1$	11.042 5	12.332 5	12.332 5	—
	$k_2$	13.957 5	12.500 0	12.292 5	—
	$k_3$	12.250 0	12.917 5	13.417 5	—
	$k_4$	13.457 5	12.957 5	12.665 0	—
	$R$	2.915 0	0.625 0	1.125 0	—

由表2可知,各因子对苕麻纤维溶解率的影响次序为A>C>B,极差分析显示纤维溶解率最优方案为 $A_2B_4C_3$ ,即NaOH:尿素:硫脲=7:10:6.5,此时纤维溶解率为15.50%。文献<sup>[11]</sup>中采用NaOH:尿素=7:12,在-10℃时处理苕麻纤维,通过对苕麻纤维溶解率的测定,得出此时苕麻纤维的溶解率为7.83%,加入硫脲后纤维的溶解率与其相比提高了98%,说明加入硫脲后溶液对纤维的溶解作用增强。由于此低温体系对纤维素的作用能力随温度的升高而逐渐下降,因此在对苕麻纤维达到相同处理强度时,碱/尿素/硫脲体系所需的温度高于碱/尿素体系,因此可以提高苕麻纤维低温柔化的温度,降低低温处理体系的能耗。

## 2.2 处理温度、时间和浴比对苧麻纤维性能的影响

### 2.2.1 处理温度

不同温度下,将苧麻纤维在 NaOH : 尿素 : 硫脲 = 7 : 10 : 6.5 的溶液中处理 10 min,浴比为 1 : 20,然后测试处理后纤维的性能。为了减少处理过程中纤维的纠缠,在溶液中加入 10% 的甘油。通过前期试验发现,当苧麻纤维处理温度低于  $-5^{\circ}\text{C}$  时,纤维受到的损伤较大,有很多纤维碎屑出现,而且纤维纠缠现象严重,因此试验的处理温度从  $-5^{\circ}\text{C}$  开始。在不同温度下,纤维的断裂强度和断裂伸长率的变化曲线见图 1、2。

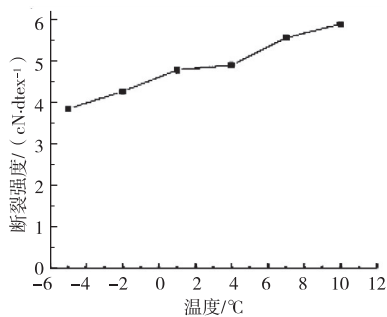


图 1 不同温度下苧麻纤维断裂强度的变化

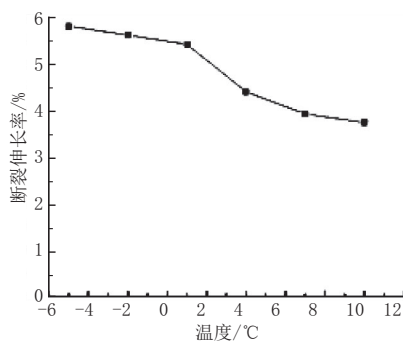


图 2 不同温度下苧麻纤维断裂伸长率的变化

由图 1、2 可知,随着温度的升高,纤维的断裂强度逐渐增加,断裂伸长率逐渐减小。这是因为随着温度的升高,NaOH/尿素/硫脲溶剂体系对纤维素的溶解能力逐步下降。由于碱纤维素的形成是放热反应,低温有利于碱纤维素的生成,因此温度升高时,溶液对纤维的作用能力下降,不利于纤维素的溶胀和溶解<sup>[14]</sup>。从图中还可以看出,当温度由  $-5^{\circ}\text{C}$  升高到  $1^{\circ}\text{C}$  时,纤维的断裂强度有较大幅度的提升;当温度由  $1^{\circ}\text{C}$  升高到  $4^{\circ}\text{C}$  时,纤维断裂强度的增加幅度很小,而断裂伸长率却有显著的下降。

在不同温度下,苧麻纤维的初始模量变化曲线见图 3。可知,随着温度的升高,苧麻纤维的初始模量增加,说明纤维的柔软性能变差。由于 NaOH/尿素/硫脲为低温溶解纤维素体系,所以温度升高后,溶液对纤

维素分子间和分子内氢键的破坏能力减弱,对晶区的破坏能力也逐渐减弱<sup>[15]</sup>,因此,纤维的初始模量逐渐增大。

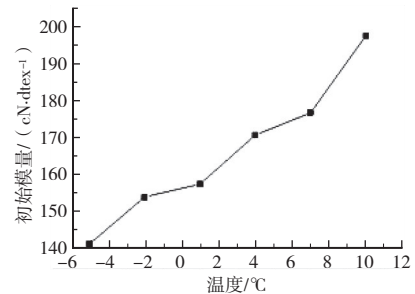


图 3 不同温度下苧麻纤维初始模量的变化

综合考虑纤维的断裂强度、断裂伸长率和初始模量等指标,当温度为  $1^{\circ}\text{C}$  时,纤维的处理效果较好,该温度下,纤维的断裂强度为  $4.80 \text{ cN}/\text{dtex}$ ,断裂伸长率为  $5.43\%$ ,初始模量为  $157.55 \text{ cN}/\text{dtex}$ 。与未处理的苧麻纤维相比,断裂强度和初始模量分别下降了  $25.12\%$  和  $27.46\%$ ,断裂伸长率增加了  $62.09\%$ 。

### 2.2.2 处理时间

将苧麻纤维在温度为  $1^{\circ}\text{C}$ ,浴比为 1 : 20,NaOH : 尿素 : 硫脲 : 甘油 = 7 : 10 : 6.5 : 10 的溶液中处理不同时间,然后测试处理后纤维的性能。不同处理时间时,纤维的断裂强度和断裂伸长率的变化曲线见图 4、5。

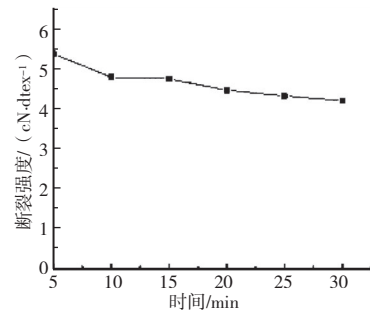


图 4 不同时间下苧麻纤维断裂强度的变化

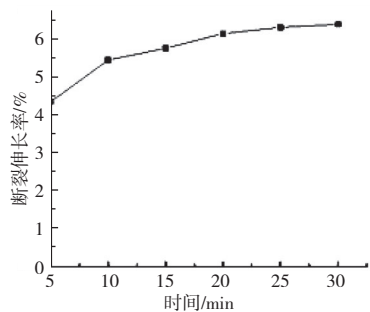


图 5 不同时间下苧麻纤维断裂伸长率的变化

由图 4、5 可知,在处理的前 10 min 里,纤维断裂强度的下降和断裂伸长率的增加均较明显;处理 10 min 后,断裂伸长率的增加幅度变小,断裂强度继续

下降,但下降幅度很小。随着处理时间的增加,越来越多的溶液分子进入纤维内部,与纤维素发生反应,纤维素大分子链之间氢键被破坏的概率增大,分子间的结合力减弱,因此纤维的断裂强度下降。由于大分子之间的作用力减弱,纤维受到外力时更容易产生滑移,纤维的断裂伸长率增加<sup>[16-17]</sup>。处理10 min之后,纤维的溶解和溶胀趋于平衡,故纤维断裂强度和断裂伸长率的变化幅度较小。

苧麻纤维的初始模量随处理时间的变化曲线见图6。

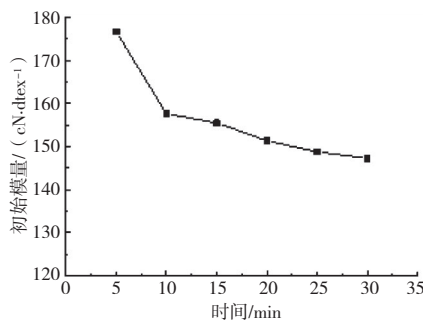


图6 不同时间下苧麻纤维初始模量的变化

由图6可知,随着时间的增加,纤维的初始模量减小,柔软性能变好。在处理的前10 min里,纤维的柔软性得到明显改善,10 min后柔软性能的改善趋于平缓。随着时间的增加,NaOH/尿素/硫脲溶液进入纤维内部的概率变大,溶液与纤维反应的几率增大,纤维素大分子之间的氢键被破坏,无定形区增加,所以纤维的初始模量下降,柔软性能变好<sup>[18]</sup>。处理10 min后,纤维的溶解和溶胀达到平衡,初始模量和柔软性基本保持不变。

综合考虑纤维的断裂强度、断裂伸长率和初始模量等指标,处理时间选择10 min较为合适,在该时间下,纤维的断裂强度为4.80 cN/dtex,断裂伸长率为5.43%,初始模量为157.55 cN/dtex。与未处理的苧麻纤维相比,断裂强度和初始模量分别下降了25.12%和27.46%,断裂伸长率增加了62.09%。

### 2.2.3 浴比

将相应质量的苧麻纤维加入温度为1℃的NaOH:尿素:硫脲:甘油=7:10:6.5:10的溶液中按不同浴比处理10 min,然后测试其性能。处理后纤维的断裂强度和断裂伸长率随浴比的变化曲线见图7、8。可知,随着浴比的增大,纤维的断裂强度逐渐下降,断裂伸长率逐渐增大,当浴比由1:20增加为1:30时,纤维的断裂强度出现大幅下降,随后逐渐趋于平缓。浴比增大后,更多的NaOH/尿素/硫脲溶液进入纤维

素的晶区内,破坏纤维素大分子之间的氢键,结晶区减少,无定形区增加,以致纤维断裂强度下降,断裂伸长率增加。

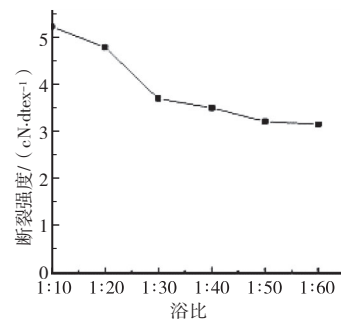


图7 不同浴比下苧麻纤维断裂强度的变化

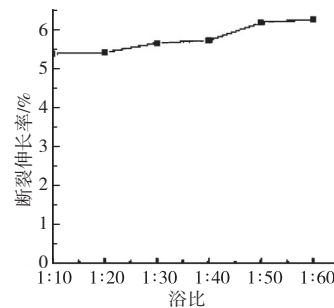


图8 不同浴比下苧麻纤维断裂伸长率的变化

苧麻纤维的初始模量随浴比的变化曲线见图9。

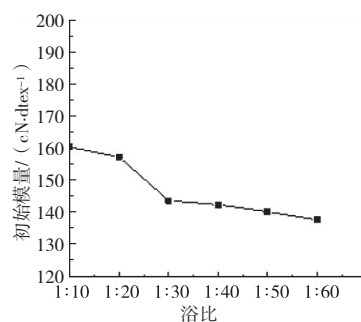


图9 不同浴比下苧麻纤维初始模量的变化

由图9可知,随着浴比的增大,纤维的初始模量逐渐降低,柔软性能逐渐变好。当浴比由1:10增加为1:30时,纤维的初始模量降低了16.68 cN/dtex,当浴比由1:30增加为1:60时,纤维的初始模量只降低了6.01 cN/dtex。可以看出随着浴比的增大,纤维初始模量的变化幅度减小。浴比增大后,NaOH/尿素/硫脲溶液进入到晶区内部破坏纤维素大分子之间氢键的概率增大,晶区破坏后,无定形区增加,初始模量降低,纤维的柔软性能得到改善。

当浴比为1:20时,与未处理纤维相比,纤维的断裂强度下降了25%,初始模量下降了27%。当浴比为1:30时,与未处理纤维相比,纤维的断裂强度下降了


42%,初始模量下降了33%。由此可以看出,当浴比从1:10增加为1:20时,纤维的断裂强度下降了17%,而初始模量仅下降了6%,因此,综合考虑纤维的断裂强度、断裂伸长率和初始模量等指标,应选择浴比为1:20。但结合图5和图6可以看出,浴比为1:10和1:20时,两种浴比下纤维的断裂强度、断裂伸长率和初始模量相差并不大,因此考虑到生产成本,选择浴比为1:10。该浴比下,纤维的断裂强度为5.24 cN/dtex,断裂伸长率为5.40%,初始模量为160.57 cN/dtex。与未处理的苧麻纤维相比,断裂强度和初始模量分别下降了18.25%和26.07%,断裂伸长率增加了61.19%。

### 3 结 语

(1)苧麻纤维处理温度越低、处理时间越长、浴比越大,纤维的断裂强度和初始模量越小,断裂伸长率越大,纤维的柔软性能越好。

(2)在不同的处理工艺条件下,通过对纤维的断裂强度、断裂伸长率和初始模量的分析比较,得到配比为7:10:6.5的NaOH/尿素/硫脲溶液处理纤维的较优工艺为:温度为1℃,处理时间为10 min,浴比为1:10。

#### 参考文献:

- 
- [1] 成雄伟.我国苧麻纺织工业历史现状及发展[J].中国麻业科学,2007(S1):77-85.
  - [2] 叶献青,敖利民,郁崇文.苧麻织物的刺痒感及其影响因素[J].中国麻业,2004(2):30-34.
  - [3] ATSUKO I, TAKESHI O, SUGIYAMA J. Fine structure and tensile properties of ramie fibers in the crystalline form of cellulose I, II,

- III and IV[J]. Polymer, 1997, 38(2):463-468.
- [4] 毛长文,毛宗礼.苧麻生态产业的新地位、新机遇、新优势[J].湖北农业科学,2010(9):2307-2310.
- [5] 张明明.NMMO处理苧麻纤维的研究[D].上海:东华大学,2015.
- [6] 耿灏.苧麻产品开发及技改方向研讨[J].江苏纺织,2009(6):44-46.
- [7] 吴晓燕,张元明,章悦庭.苧麻纤维化学改性及新进展[J].纺织学报,2003(2):85-87.
- [8] CAI J, LIU Y T, ZHANG L N. Dilute solution properties of cellulose in LiOH/urea aqueous system[J]. J Polym Sci Pol Phys, 2006, 44(21):3093-3101.
- [9] CAI J, ZHANG L. Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/Urea aqueous solution[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(1):183-189.
- [10] CAI J, ZHANG L. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions[J]. Macromolecular bioscience, 2005, 5(6):539-548.
- [11] 闫畅.苧麻低温柔化处理的研究[D].上海:东华大学,2015.
- [12] 项周瑜.不同纤维素纤维低温改性处理的对比研究[D].上海:东华大学,2015.
- [13] 周金平.纤维素新溶剂及再生纤维素功能材料的研究[D].武汉:武汉大学,2001.
- [14] 王怀芳,朱平,张传杰.氢氧化钠/尿素/硫脲溶剂体系对纤维素溶解性能研究[J].合成纤维,2008(7):28-32.
- [15] 熊碧.纤维素在碱/尿素体系中溶解机理的核磁共振研究[D].武汉:武汉大学,2014.
- [16] 张明明,张斌,郁崇文,等.NMMO处理对苧麻纤维性能的影响[J].东华大学学报,2015,41(3):293-296.
- [17] 程浩南.碱-尿素化学对苧麻纤维强伸性的影响[J].上海纺织科技,2015,43(12):87-89.
- [18] 杨亚妮.苧麻纤维的改性及染色性能的研究[D].陕西:陕西师范大学,2007.

(上接第26页)

洗,则经过短时间洗水就能达到相应的洗水效果,但这样会使氨纶回弹性能受到损伤;若改进洗水工艺,采用加强退浆、重酵洗、轻漂的洗水工艺路线,洗水时间会相应地延长,但对氨纶丝的损伤相对小些,所以优化洗水方式也是有效避免面料失弹的一种方法。

### 5 结 语

中高弹力牛仔服装失弹问题是备受关注的热点问题。生产此类产品时,为避免面料失弹,在松布、裁片方式、面料缝制及水洗生产中有很多细节值得研究,生产链各环节必须共同努力,充分做好生产前风险评估,遵循先小样再大样的安排原则,以避免重大质量问题的产生。

#### 参考文献:

- [1] 何正磊,田磊,李婷婷,等.弹力牛仔的研究现状及发展趋势[J].武汉纺织大学学报,2015(3):28-34.
- [2] 张吉升.高弹牛仔面料的失弹及对策[J].印染,2015(7):35-36,40.
- [3] 陈卓梅.如何处理弹力牛仔裤的缩水问题[J].轻纺工业与技术,2013(5):7-11.
- [4] 林丽霞.弹性牛仔产品的水洗失弹问题[J].印染,2012(20):26-28.
- [5] 田磊,刘柳,唐玉才,等.弹力牛仔面料氯漂洗水过程中失弹机理的研究[J].天津工业大学学报,2012(3):48-51.
- [6] 张明霞,张玉清.氨纶弹力纱的纺制加工及其应用[J].纺织科技进展,2008(2):47-49,98.
- [7] 张一风.弹力竹节牛仔布的设计与生产[J].上海纺织科技,2007(3):26-27.