

棉子糖基无甲醛亲水性免烫整理剂制备及应用

姜江飞, 范雪荣, 袁久刚, 徐进

(江南大学 生态染整技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要:为解决染整行业常用抗皱整理剂整理棉织物甲醛释放、亲水性降低问题,通过TEMPO-NaIO₄选择性氧化体系对棉子糖进行两步氧化,制备一种新型的无甲醛亲水性抗皱整理剂——棉子糖多醛酸整理剂(简称openRa)。采用盐酸羟胺-甲基橙滴定法测定其醛基含量,并利用FTIR、¹H NMR表征了openRa分子结构;优化openRa对棉织物抗皱整理的最佳整理工艺,并对比分析openRa在提高织物抗皱效果和亲水性能的优势。结果表明:openRa整理织物的最佳工艺为:openRa的浓度为100~150 g/L,pH值为4.0,SHP:MgCl₂=8:12,150℃焙烘3 min和180℃焙烘2 min。与丁烷四羧酸、柠檬酸、醚化2D树脂和戊二醛等常规整理剂比较,经过openRa整理后,折皱回复角达到了261.5°、白度为61.5%,强力保留率≥65.0%,同时整理后织物的润湿时间≤2 s。

关键词:选择性氧化;棉子糖;无甲醛;抗皱性能;亲水性能

中图分类号:TS 195.55

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2022)11-0025-06

Preparation and Application of Raffinose-based Formaldehyde-free Hydrophilic Anti-wrinkle Finishing Agent

Lou Jiangfei, Fan Xuerong, Yuan Jiugang, Xu Jin

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract:In anti-wrinkle finishing, the hydrophilicity of treated cotton fabric with traditional anti-crease finishing agents is greatly reduced. In this study, raffinose is oxidized by TEMPO-sodium periodate selective oxidation system to prepare a new formaldehyde-free hydrophilic anti-wrinkle finishing agent—raffinose polyuronic acid finishing agent (openRa). Hydroxylamine hydrochloride-methyl orange titration method is used to determine its aldehyde content, and the molecular structure of openRa is characterized by FTIR and ¹H NMR. The finishing process is optimized, and the advantages of openRa in improving the anti-wrinkle effect and hydrophilic properties of the fabric are compared and analyzed. The results show that the optimized process is: the concentration of openRa is 100~150 g/L, pH is 4.0, SHP:MgCl₂=8:12 g/L, and the curing conditions are 150℃ curing for 3 minutes and 180℃ for 2min. Compared with conventional finishing agents, after openRa finishing, the wrinkle recovery angle reached 261.5°, the WI is 61.5%, and the strong retention rate was ≥65.0%, the wetting time of the finished fabric is less than 2 seconds.

Key words:Selective Oxidation; Raffinose; Formaldehyde-free; Anti-wrinkle; Hydrophilic

棉织物作为纺织行业重要的天然纤维类织物,以其良好的柔软性、吸湿性、透气性、穿着舒适性备受欢迎。但棉纤维自身易缩水、回弹性较差,棉织物在染整加工和日常服用过程中极易产生褶皱,不能保持平整的外观,影响其应用性能和消费者的穿着体验。因此,棉织物的抗皱整理也成为染整加工流

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0309202)。

获奖情况:“第34届(2021年)全国针织染整学术研讨会”优秀论文。

作者简介:姜江飞(1990—),男,博士后。主要从事纺织品的功能整理研究工作。

通讯作者:范雪荣(1963—),男,教授。E-mail:wxfxr@163.com。

程中一个必不可少的工序。目前应用最多的无甲醛免烫整理剂主要有醚化 2D 树脂类和多元羧酸类整理剂。醚化 2D 树脂整理过程需用高效催化剂,整理过程有酸的存在,对棉织物的强力损伤较大,且整理过程中释放甲醛^[1]。在众多的多元羧酸类无甲醛类免烫整理剂中,以丁烷四羧酸(BTCA)最受关注,然而,BTCA 的工业化量产进行较慢,使其应用成本较高,同时以含磷的次亚磷酸钠为催化剂易带来环境危害,同时存在整理后织物易泛黄、强力损失大的问题,这些都限制 BTCA 的应用^[2]。

在抗皱整理前后棉织物的亲水性能、可染性能均会发生较大的变化,这是由于在抗皱整理过程中,棉纤维与交联剂之间发生一系列复杂的缩聚反应,在赋予交联棉织物优异折皱回复性的同时,消耗掉纤维表面大量的羟基,导致整理织物的亲水性和着色性能下降^[3-4]。要彻底消除甲醛危害、减少强力损伤、保留织物亲水、透湿性能,有必要研发一类新型棉织物抗皱整理剂。本文通过 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)、NaClO、NaBr 体系和 NaIO₄ 体系两步法氧化棉子糖,制得含有多个醛基和羧基的棉子糖多醛酸(openRa),将其应用于棉织物抗皱整理。

通过电位滴定分析羧基化棉子糖(oxyRa)和 openRa 的羧基和醛基含量。采用 FTIR、¹H NMR 对 oxyRa 和 openRa 的结构进行表征;优化 openRa 质量浓度、整理液 pH 值、催化体系、焙烘温度和焙烘时间对整理棉织物抗皱性能的影响;比较 openRa、醚化 2D 树脂、柠檬酸(CA)、戊二醛(GA)和丁烷四羧酸(BTCA)整理后棉织物的折皱回复角、白度和断裂强力保留率的差异。

1 试验部分

1.1 材料、试剂及仪器

材料:未漂白平纹棉织物(113 g/m²)。

试剂:D-(+)-五水棉子糖、高碘酸钠、氯化钡、氯化镁、盐酸羟胺、甲基橙、次亚磷酸钠(SHP)、戊二醛(25%水溶液)、柠檬酸(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司),丁烷四羧酸(分析纯,山东西亚化学工业有限公司),醚化 2D 树脂(广东中联精细化工有限公司)。

仪器:P-A0 轧车(佛山市亚诺精密机械制造有限公司),R-3 自动定形烘干机(厦门瑞比精密机械有限公司),YG(B)-541E 智能织物折皱弹性仪(温州大荣纺织仪器有限公司),IRAffinity-1s 傅立叶变换红外光谱仪(株式会社岛津制作所),WDS-III 全自动白度仪(上海隆拓仪器设备有限公司),HD-026-NS 电子织物强力仪(南通宏大试验仪器有限公司),Bruker Avance III 400 MHz 核磁共振波谱仪。

1.2 试验方案

1.2.1 棉子糖多醛酸整理剂的制备

openRa 的制备需要通过 6-羧基棉子糖(oxyRa)的制备、棉子糖多醛酸(openRa)的制备共两步选择性氧化。

6-羧基棉子糖(oxyRa)的制备:利用 TEMPO、NaClO、NaBr 对醇类、纤维素及纤维素类似物中伯羟基选择性氧化^[5-6]。具体操作如下:将棉子糖(2.37 g, 4 mmol)溶解在含有 TEMPO 和溴化钠的水(200 mL)中。在 0~5 ℃下将 NaClO 溶液(pH 值调至 10.5)加入反应液中,用 0.50 mol/L 氢氧化钠溶液将 pH 值维持在 10.5,加入后 15 min 内 pH 值不变,加入 95%乙醇终止反应,用 0.50 mol/L HCl 调至 7.0。通过纳滤

膜分离系统将溶液进行纯化分离,得到纯净的 6-羧基棉子糖(oxyRa),然后通过冷冻干燥得到 oxyRa 粉末。

棉子糖多醛酸(openRa)的制备:利用 NaIO₄ 可选择性断裂糖基中的邻二羟基或邻三羟基,制备氧化多糖醛类衍生物^[7-9]。将 oxyRa (5.40 g)溶解在水(200 mL)中,并与氮气(N₂)一起搅拌 0.5 h 以除去过量的 O₂,在 15 ℃下,将 6.70 g NaIO₄ 添加到 oxyRa 溶液中,再搅拌 8.0 h。在溶液中加入 BaCl₂(3.90 g),10 ℃搅拌 0.5 h,然后过滤,滤液即为 openRa 溶液,采用冷冻干燥法制备 openRa 粉末。

1.2.2 棉织物的抗皱整理工艺

工艺流程:二浸二轧(织物带液率 80%~90%)→预烘(80 ℃, 3 min)→焙烘(140~180 ℃, 1~3 min)。

1.3 测试方法

1.3.1 醛基含量测定

将冷冻干燥的 openRa(约 0.10 g)溶解在 25 mL 去离子水中,加入 25 mL 0.25 mol/L 盐酸羟胺-甲基橙溶液。混合溶液静置 2.0 h 后,用 0.10 mol/L 氢氧化钠溶液滴定至溶液由红色变为黄色,继续滴定至溶液 pH 值为 4.0。以消耗的氢氧化钠溶液体积为 *x* 坐标, pH 值为 *y* 坐标,得到一条有一个折叠点的曲线,折叠点即为 NaOH 的 Δ*V*(mL)。

计算醛基含量:氧化棉子糖溶液中的醛基含量计算见公式(1)和公式(2)计算。

$$\Delta V \times 0.01 \times n_{\text{NaOH}} = n_{\text{CHO}} \quad (1)$$

$$[\text{CHO}] = n_{\text{CHO}} \times V_0 \quad (2)$$

式中:Δ*V* 为消耗的 NaOH 体积, mL; *n*_{NaOH} 为 NaOH 的浓度, mol/L; *n*_{CHO} 为样品中的醛基摩尔数; *V*₀ 为溶液的总体积, mL。

1.3.2 红外吸收光谱表征

采用溴化钾压片法对冷冻干

燥的样品进行红外吸收光谱测试,波数 400~4 000 cm^{-1} 。

1.3.3 ^1H NMR 测试

使用 Bruker Avance III 400 MHz 核磁共振波谱仪对 oxyRa、openRa 进行 ^1H NMR 测试,溶剂为重水,用 MestReNov 软件对得到的谱图进行分析。

1.3.4 折皱回复角测试

参照 GB/T 3819—2008《纺织品 织物折痕回复性的测定 回复角法》,在温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 65% 的条件下进行测试试样的折皱回复角。

1.3.5 断裂强力测试

参照 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分:断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》,测试织物经、纬向的断裂强力,记录数据,按照公式(3)计算断裂强力保留率。

$$\text{强力保留率} = \frac{\text{处理后织物断裂强力}}{\text{原布断裂强力}} \quad (3)$$

1.3.6 白度测试

参照 GB/T 17644—2008《纺织纤维白度色度试验方法》,使用 WDS-III 全自动白度仪,将织物叠成 4 层,取 3 个点测试白度,取平均值。

1.3.7 亲水性测试

参照 AATCC 79:2010《纺织品的吸水性测试》,试样在标准条件下[(21 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ 、湿度(65 $\pm$ 2)%],回潮 4.0 h 后,平放在烧杯口上,滴 1 滴水到布面[水滴距布(10 $\pm$ 1) mm],记录水珠完全扩散无镜面反射的时间,取 5 次的平均值。

2 结果与讨论

2.1 oxyRa、openRa 羧基和醛基含量分析

在之前的研究中发现,棉子糖直接氧化,得到的产物棉子糖多醛(ORa)的醛基含量较低,产物内部

存在醛基与羟基间的自聚现象^[10],因此将棉子糖先进行一步羧基化反应制备 oxyRa,然后对 oxyRa 进行高碘酸钠氧化,以期制备的 openRa 的醛基含量相较于 ORa 能有较大提升。用电导率法分析 openRa 和 ORa 的醛基含量,用盐酸羟胺甲基橙滴定法测定溶液中的醛基含量,其结果如图 1 所示。

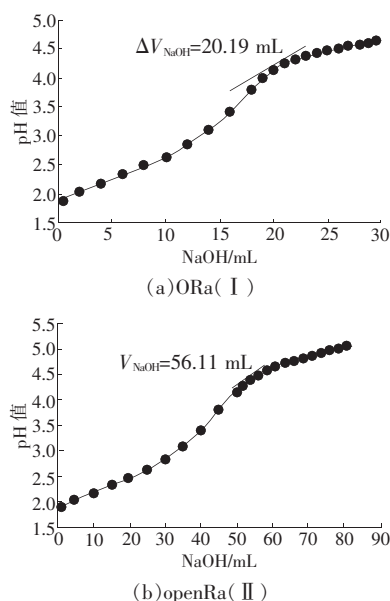


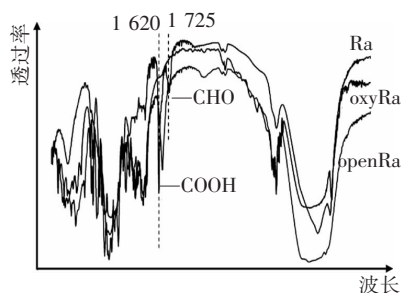
图 1 ORa (I) 和 openRa (II) 的醛基含量

由图 1 计算可知,openRa 的醛含量为 56.33 mmol/g,而 ORa 的醛含量仅为 18.14 mmol/g。这说明棉子糖中的伯羟基被氧化成羧基后,可以减少 NaIO_4 氧化时分子中生成的醛基之间,或者与羟基中间的聚合,从而使 openRa 的醛基含量高于 ORa,有利于后续抗皱整理中 openRa 含有更多的醛基与纤维素的羟基结合,同时也可利用 openRa 中的羧基与纤维素的羟基发生酯化反应,赋予棉织物优异的抗皱性能。

2.2 openRa 的 FTIR 分析

对冷冻干燥的棉子糖、oxyRa 和 openRa 在 400~4 000 cm^{-1} 进行傅立叶红外扫描,得到的光谱如图

2 所示。



注:图中数值单位为 cm^{-1} 。

图 2 棉子糖、oxyRa 和 openRa 的红外吸收谱图

在图 2 的 oxyRa 光谱图中,在 1 620 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰归因于羧基化处理后棉子糖中的伯羟基生成羧基的对称和不对称伸缩振动,而棉子糖在此波段没有明显的吸收峰,这表明棉子糖分子中的伯羟基已被选择性氧化为羧基。在 openRa 的光谱中,在 1 725 cm^{-1} 处出现了醛基的特征吸收谱带,表明棉子糖中的葡萄糖基被 NaIO_4 选择性氧化打开,—OH 基团被氧化成醛基。这些特征峰的变化证明棉子糖经过 TEMPO、 NaClO 、 NaBr 和 NaIO_4 选择性氧化体可以制备含有多个醛基和羧基的高反应性棉子糖多醛抗皱整理剂 openRa。

2.3 openRa 的 ^1H NMR 分析

对冷冻干燥的棉子糖和 openRa 进行 ^1H NMR 测试,以进一步分析两步选择性氧化过程中棉子糖中羟基结构的变化,结果如图 3 所示。

对比图 3 中棉子糖的氢谱与 openRa 的图谱,8.45 ppm 处的特征化学位移归属于通过 NaIO_4 体系的选择性氧化后的醛基(—CHO),9.15 ppm 处的特征化学位移归属于通过 TEMPO 体系的选择性氧化后的羧基(—COONa),证明棉子糖经过 TEMPO 体系和 NaIO_4 体系选择性氧化下成功地被氧化为预期的棉子糖多醛衍生物(openRa)。

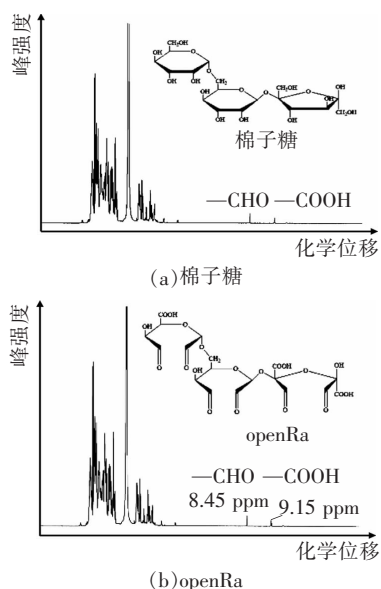


图3 棉子糖和 openRa 的 ¹H NMR 谱图

2.4 棉织物抗皱整理工艺研究

2.4.1 催化体系对整理效果的影响

为催化 openRa 和纤维素的结合,选择 SHP 和 MgCl₂ 的混合催化剂。在 MgCl₂ 和 SHP 不同质量浓度比下,测定整理织物的抗皱性能(160 ℃,焙烘 3 min),如图 4 所示。

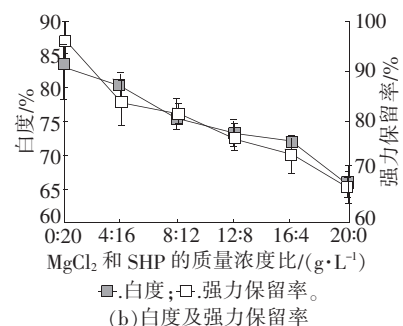
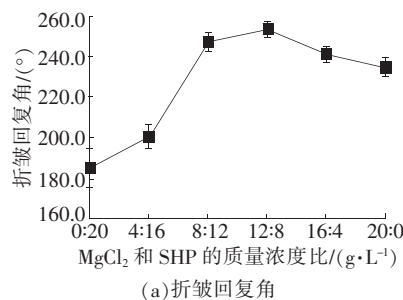


图4 不同质量浓度比的 MgCl₂ 和 SHP 混合催化剂催化下 openRa 整理棉织物的抗皱性能

在图 4a 中,当 MgCl₂ 和 SHP

的质量浓度比为 0:20 时,SHP 只能将织物折皱回复角提高到 183.0° [对照织物为(128.0±5.0)°],因为没有在 MgCl₂ 的参与下,openRa 的醛基不能与纤维素的羟基反应。随着 MgCl₂ 和 SHP 比例的变化,MgCl₂ 的存在明显增加了织物的折皱回复角。当 MgCl₂ 的质量浓度为 12 g/L 时,织物的折皱回复角达到最大值 253.0°。此时,openRa 的醛基和羧基可以充分与纤维素发生交联,提高整理织物的抗皱性能。当 MgCl₂ 为 16 g/L 时,openRa 的羧基不能有足够的 SHP 催化其与纤维素的结合,从而降低了织物的折皱回复角。当 MgCl₂ 质量浓度为 20 g/L 时,openRa 的羧基不能与纤维素结合,织物的折皱回复角显著降低。整理织物的白度和强力保留率随着 MgCl₂ 和 SHP 比例的变化如图 4b 所示,随着 MgCl₂ 的增加,织物的白度和强力保留率降低。综上所述,催化体系 MgCl₂ 和 SHP 最佳的质量浓度比为 12:8。

2.4.2 openRa 质量浓度对整理效果的影响

选择 SHP 和 MgCl₂ 的混合催化剂,且催化剂 SHP:MgCl₂=8:12,测定不同质量浓度的 openRa 整理织物的抗皱性能(150 ℃焙烘 3 min 和 180 ℃焙烘 2 min),如图 5 所示。

由图 5 可知,随着 openRa 浓度由 50 g/L 增加至 100 g/L,整理织物的折皱回复角由 217.9° 升至 261.2°,随着折皱回复角的提高,openRa 与纤维素的交联程度增加,但是织物的白度和强力保留率却随着浓度的增加而下降。而当 openRa 浓度进一步增加至 150 g/L 时,折皱回复角值虽有所提高,但变化较小,而织物的强力保留率和白度值降低较大。因此,openRa 用于抗皱整理的最佳浓度范围在

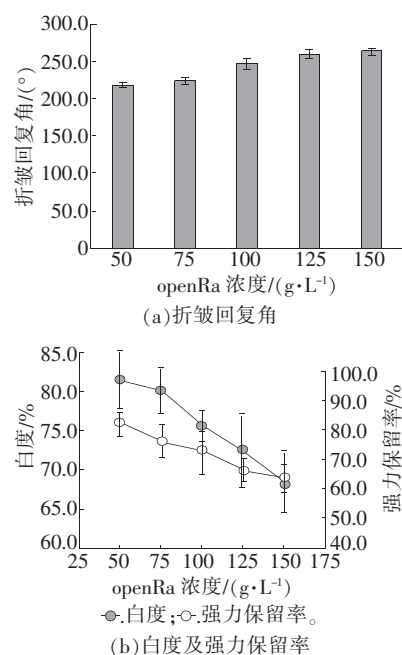


图5 不同浓度的 openRa 整理棉织物的抗皱性能

100~150 g/L。

2.4.3 整理液 pH 值对整理效果的影响

整理液中 openRa 的用量为 150 g/L,催化剂 SHP:MgCl₂=8:12,焙烘条件为 150 ℃焙烘 3 min 和 180 ℃焙烘 2 min,在不同的溶液 pH 值下,openRa 整理织物的抗皱性能如图 6 所示。

由图 6 可知,随着 openRa 整理液 pH 值由 2.0 提高至 4.0,整理织物的折皱回复角由 241.3° 增加至 261.2°,openRa 与纤维素交联程度的增加,整理织物的白度从 64.5 增加到 68.3,而织物的强力保留率也由 61.5% 上升至 70.3%,这说明较低的 pH 值会使整理织物的白度和强力发生明显下降。而在 pH 值从 4.0 增加到 6.0 时,整理织物的折皱回复角发生明显下降,而整理织物的白度提高到 70.2,强力保留率提高到 72.0%。这是因为较高的溶液 pH 值不利于醛基与纤维素脱水成醚,也不利于羧基与纤维素反应脱水成酯,导致 openRa 与纤维

素的交联程度降低。因此,最佳的 openRa 整理液的 pH 值在 4.0 附近。

2.4.4 焙烘条件对整理效果影响

在多元羧酸和戊二醛抗皱整理中,焙烘温度分别为 180 ℃和 150 ℃,焙烘时间一般为 1~3 min。因此,在 openRa 整理织物焙烘过程中,采用两次焙烘,即 150 ℃和 180 ℃焙烘。150 ℃时 openRa 的醛基主要与纤维素结合,180 ℃时 openRa 的羧基与纤维素结合,使 openRa 能与纤维素充分结合。openRa 整理织物在不同焙烘条件下的抗皱性能见表 1,整理液中 openRa 用量为 100 g/L,催化剂 SHP:MgCl₂=8:12,pH 值为 3.0~4.0。

由表 1 可知,在 150 ℃焙烘时,随着焙烘时间的延长,整理织物的折皱回复角增加,但白度和强力保留率降低。这是因为焙烘时间越长,openRa 与纤维素结合越充分,织物在高温下水解越多,强力保留率降低越明显。在 150 ℃下焙烘 3 min 后,织物的折皱回复角较高。整理织物在 180 ℃焙烘时具有类似的趋势。当整理织物在 180 ℃下焙烘 2 min 后,织物的折皱回复角最高,验证了 openRa 的醛基和羧基在 MgCl₂ 和 SHP 的催化下均能与纤维素的羟基结合,提高 openRa 整理织物的抗皱性能。

综上所述,openRa 整理织物最佳工艺为:openRa 浓度为 100~150 g/L,pH 值为 4.0,SHP:MgCl₂=8:12,焙烘条件为:150 ℃焙烘 3 min 和 180 ℃焙烘 2 min。

2.5 与常规抗皱整理剂整理效果对比

2.5.1 openRa 整理后棉织物抗皱性能的对比分析

为评价 openRa 在提高织物抗皱性能方面存在的优势,分别用醚

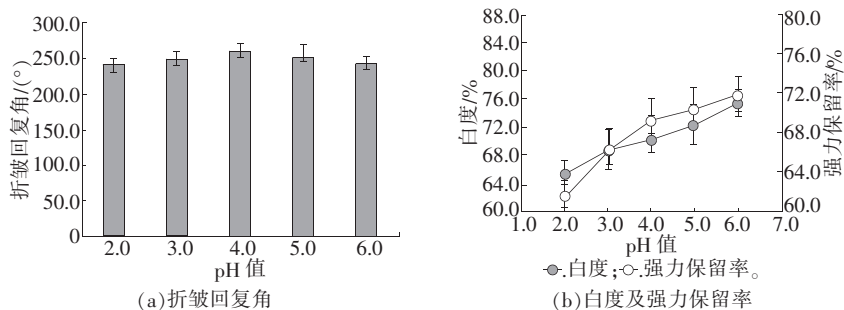


图 6 不同 pH 值下 openRa 整理棉织物的抗皱性能

表 1 不同焙烘条件下棉织物的抗皱性能

焙烘条件 1	焙烘条件 2	折皱回复角 (经+纬)/(°)	白度/%	强力保留率/%	
				经	纬
1 min、150 ℃	1 min、180 ℃	226.0±3.0	74.5±0.3	72.3±0.1	68.1±0.4
1 min、150 ℃	2 min、180 ℃	235.0±4.0	72.1±0.2	67.5±0.3	65.3±0.5
1 min、150 ℃	3 min、180 ℃	241.0±5.0	70.1±0.4	64.6±0.4	62.5±0.3
2 min、150 ℃	1 min、180 ℃	249.0±3.0	74.5±0.3	70.1±0.2	66.4±0.2
2 min、150 ℃	2 min、180 ℃	253.0±2.0	72.3±0.5	68.2±0.4	64.1±0.3
2 min、150 ℃	3 min、180 ℃	258.0±6.0	70.8±0.6	63.4±0.3	61.3±0.5
3 min、150 ℃	1 min、180 ℃	242.0±3.0	69.5±0.4	67.2±0.2	63.6±0.3
3 min、150 ℃	2 min、180 ℃	258.0±2.0	67.4±0.5	65.3±0.5	58.9±0.6
3 min、150 ℃	3 min、180 ℃	260.0±4.0	55.4±0.3	55.1±0.3	51.3±0.4
3 min、150 ℃	—	234.0±5.0	72.6±0.2	68.4±0.5	63.2±0.3
—	2 min、180 ℃	183.0±3.0	82.6±0.3	81.5±0.4	75.7±0.5
—	—	128.0±4.0	87.5±0.5	100.0	100.0

化 2D 树脂(DMDHEU)、丁烷四羧酸(BTCA)、戊二醛(GA)、柠檬酸(CA)、oxyRa 及 openRa 对棉织物进行抗皱整理,并设置未经抗皱棉织物为对照组,测试整理后织物的折皱回复角、白度、断裂强力,其结果见表 2。

表 2 中,棉织物经过 oxyRa 整理后的折皱回复角为 192.3°,提高了 63.9°。棉织物经过 openRa 整理,经过 150 ℃和 180 ℃两次焙烘后织物折皱回复角为 261.5°,提高了 133.1°。这与 DMDHU、BTCA、GA 整理后棉织物的折皱回复角相当,说明在 150 ℃和 180 ℃焙烘下,openRa 的羧基和醛基均可以与棉织物发生交联,赋予棉织物优异的抗皱性能。openRa 整理后织物的白度为 68.5%,高于 GA(62.5%)和 BTCA(61.2%)。最合理的理由是,

在高温焙烘过程中,openRa 或纤维素的羟基可以脱水形成不饱和的有色物质,使得整理后织物的白度明显下降。经过 openRa 整理后棉织物的经、纬向强力保留率都发生较大的降低,但均在可接受范围内(≤35.0%),因此 openRa 在改善处理后织物的折皱回复角、白度和强力保留率性能方面具有明显优势。

2.5.2 openRa 整理后棉织物亲水性能的对比分析

对比分析不同整理剂整理后棉织物的亲水性,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,棉织物经过 openRa 整理后,织物的润湿时间变化较小,仅为 2~3 s,远小于 DMDHEU、CA、GA 和 BTCA 整理后的织物,表明整理织物的亲水性能被最大限度地保留。这是因为在 openRa 抗皱整理过程中,发生羟醛醚化反

表 2 不同整理剂处理后棉织物抗皱效果对比

整理剂种类	催化剂	焙烘条件	折皱回复角(经+纬)/ (°)	白度/%	强力保留率/%	
					经向	纬向
对照组	—	3 min、160 ℃	128.4±5.0	86.5±0.5	100.0	100.0
oxyRa	SHP	3 min、180 ℃	192.3±4.0	76.8±0.2	80.5±0.4	71.5±0.3
openRa	SHP, MgCl ₂	3 min、150 ℃ 2 min、180 ℃	261.5±6.0	68.5±0.4	69.2±0.3	64.3±0.5
BTCA	SHP	2 min、180 ℃	271.5±3.0	61.2±0.3	67.1±0.5	60.9±0.6
CA	SHP	2 min、180 ℃	242.4±5.0	65.2±0.3	68.2±0.4	63.1±0.3
DMDHEU	MgCl ₂	3 min、160 ℃	265.6±6.0	75.4±0.5	73.5±0.3	70.3±0.5
GA	MgCl ₂	3 min、150 ℃	268.5±4.0	62.5±0.3	66.2±0.2	61.6±0.3

注: 1.oxyRa、openRa、BTCA、CA、GA 和 DMDHEU 的整理液浓度均为 0.3 mol/L, 在 80 ℃预烘 3 min; 2.对照组为棉织物浸轧水, 然后在 80 ℃预烘 3 min。

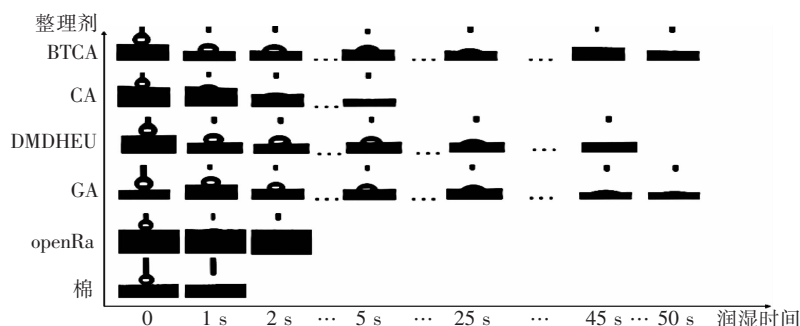


图 7 不同整理剂整理后棉织物的亲水性能对比

应和酯化反应消耗纤维素中羟基的同时, 将自身分子中的多个羟基、未发生反应的醛基和羧基引入到棉纤维中, 使得纤维中羟基总量发生较小变化, 因此相比于其他整理剂, openRa 整理后提高了棉织物的亲水性能。

3 结论

3.1 通过TEMPO-NaIO₄体系氧化棉子糖成功制得棉子糖多醛酸(openRa)。羧基的引入减少了产物中醛基和羟基间的自聚合, 使得openRa中的醛基含量达到了56.11 mmol/L。

3.2 openRa整理织物的最佳工艺为: openRa的浓度为100~150 g/L, pH值为4.0, SHP:MgCl₂=8:12, 150 ℃焙烘3 min和180 ℃焙烘2 min。

3.3 与丁烷四羧酸、柠檬酸、醚化2D树脂和戊二醛等常规整理剂比较, 经过openRa整理后, 棉织物的抗皱性能得到极大提升, 折皱回复

角达到了261.5°、白度为61.5%, 强力保留率≥65.0%, 同时整理后织物具有优异的亲水性。

参考文献

- [1] 韩学琴. 无甲醛抗皱整理剂的研究进展[J]. 广东化工, 2018, 45(19): 92-94.
- [2] 黄张秘, 周翔, 邢志奇, 等. 棉织物的聚羧酸无甲醛免烫整理[J]. 纺织学报, 2017, 38(1): 94-99.
- [3] JI B, TANG P, YAN K, et al. Catalytic actions of alkaline salts in reactions between 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid and cellulose: II. esterification[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 132(1): 228-236.
- [4] ZHANG X, JI B, YAN K, et al. Non-phosphorus catalysts for the ester cross-linking of cellulose with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid[J]. Fibers and Polymers, 2017, 18(4): 682-688.
- [5] MENDOZA D J, BROWNE C, RAGHUWANSHI V S, et al. One-shot TE-

MPO-periodate oxidation of native cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 226(1): 115292.

[6] DI J, SUN Q, SONG X. Laccase-TEMPO-mediated air oxidation of galactomannan for use as paper strengthening agent[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 184(1): 94-99.

[7] JALAJA K, JAMES N R. Electrospun gelatin nanofibers: a facile cross-linking approach using oxidized sucrose[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 73(1): 270-278.

[8] HEYDARIFARD S, TANEJA K, BHANJANA G, et al. Modification of cellulose foam paper for use as a high-quality biocide disinfectant filter for drinking water[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181(1): 1086-1092.

[9] XU H, LIU P, MI X. Potent and regularizable crosslinking of ultrafine fibrous protein scaffolds for tissue engineering using a cyto-compatible disaccharide derivative[J]. Mater Chem B, 2015, 17(3): 3609-3616.

[10] LOU J, ZHANG J D, WANG X F. Improving the dyeability and anti-wrinkle properties of cotton fabric via oxidized raffinose[J]. Applied Science, 2021, 11(10): 4641.

收稿日期 2022 年 3 月 9 日