

水溶性聚合物整理丝绸研究

李邦玉

(苏州市职业大学 应用化学研究室, 江苏 苏州 215104)

摘要: 提高丝绸抗起毛能力是提升绣品质量的重要保障之一。采用 2% 水溶性聚合物 A 浸润丝绸单丝束, 合适功率的微波加热交联固化; 整理过的丝绸单丝束样品经过红外光谱及 X 射线粉末衍射表征、扫描电镜和光学显微镜观察。实验结果显示, 350 W 微波功率加热 4 min 过的单丝束的聚集度大幅度提高, 样品的色度没有明显下降, 丝绸手感比较柔软, 拉伸强度略有增强, 耐摩擦能力明显提高。在此基础上, 进一步优化工艺条件, 可以为刺绣等产品的防起毛整理产业化提供技术支持。

关键词: 水溶性聚合物; 丝绸; 微波整理; 性能表征; 抗起毛

中图分类号: TS195.644 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2019)03-0012-05 引用页码: 031103

Study on water soluble polymer in silk finishing

LI Bangyu

(Institute of Applied Chemistry, Suzhou Vocational University, Suzhou 215104, China)

Abstract: Improving the anti-pilling ability of silk is one of the important guarantees for improving the quality of embroidery. The silk monofilament was impregnated with 2% water soluble polymer A, cross-linked and solidified by microwave heating at a suitable power. The finished silk samples were characterized by infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and optical microscopy. The experimental results showed that the concentration of the monofilament bundle heated by 350 W microwave power for 4 min greatly improved. The chroma of the sample did not significantly decrease. The silk was soft. The tensile strength was slightly enhanced, and the friction resistance obviously improved. On this basis, further optimization of the process conditions may provide technical support for the anti-pilling finishing industrialization of products such as embroidery.

Key words: water soluble polymer; silk; microwave finishing; property characterization; anti-pilling

随着产品的转型升级, 刺绣的应用已从传统服饰、装饰品拓展到含有刺绣图案的围巾、箱包、鞋等诸多新的领域, 极大提升了相关产品的附加值。但是, 刺绣图案在使用过程中容易摩擦和损伤起毛, 降低了产品的美感和消费体验, 人们试图通过整理剂整理改善起毛性能^[1]。水溶性聚合物, 如水溶性天然纤维、水溶性聚烯醇类合成聚合物, 通常是一类含多羟基等极性基团的高分子化合物, 具有良好的水溶性、成膜性、黏结力, 优异的生物相容性, 无毒、较高的透明度及耐磨性, 所以被广泛应用于食品、纺

织、农业、电子等国民经济各行业^[2-6]。

微波是频率在 300 MHz ~ 300 GHz 的一种电磁波, 具有很好的穿透性, 对电介质有显著的致热作用。因其频率与化学基团的旋转振动频率接近, 可以用来改变分子构象和聚集态结构, 有选择地活化反应基团和促进化学反应^[7]。本文使用水溶性聚合物 A 对丝绸进行整理, 整理过的丝绸样品进行微波辐射交联固化, 利用红外、扫描电镜和 X 射线粉末衍射等手段考察丝绸的组织结构变化, 评估其处理后丝绸的色度、手感、单束丝拉伸强度及其耐摩擦性能变化, 为后续刺绣防起毛整理打下基础。

收稿日期: 2018-09-21; 修回日期: 2019-01-11

基金项目: 苏州市科学技术局民生工程项目(SS201742)

作者简介: 李邦玉(1968—), 男, 教授, 博士, 主要从事化学及材料科学的研究。

1 实验

1.1 材料

真丝(标准贴衬)、涤纶(标准衬底)(上海纺织

工业技术监督所) ,水溶性聚合物 A(主要成分为中等醇解度的 PVA ,苏州市职业大学应用化学研究室配制) ,去离子水(自制)等。

1.2 设备

TM3030 型扫描电子显微镜(日本 Hitac 公司) ,广东美的 EM720KG1-PW 微波炉(2 450 MHz ,最大功率 700 W ,P50、P80、P100 分别表示 700 W 的 50%、80%、100%) ,Nicolet iS5 傅里叶红外光谱仪(赛默飞世尔科技(中国)有限公司) ,Check III 型分光光度仪(D65 光源 ,上海和丞实业有限公司) ,AGS-J1KN 岛津材料试验机(上海百贺仪器科技有限公司) ,DMAX-3C X 射线衍射仪(日本理学株式会社) ,SK2700V 视频显微镜(深圳赛克数码科技开发有限责任公司) ,VHX-5000 型 3D 超景深视频显微镜(基恩士(中国)有限公司) ,DMAX-3C X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)。

1.3 测试方法

1.3.1 丝绸样品的水溶性聚合物 A 整理

从真丝标准贴衬上取一根 50 cm 丝绸单束丝样品 ,浸入 2% 水溶性聚合物 A 溶液中 ,轧干 ,放置培养皿里 ,在微波炉(功率 P50)内加热 2~6 min 后取出 ,考察不同加热时间(2、3、4、5、6 min)下织物的变化。加热 4 min 考察不同功率(P50、P80、P100)下单束丝的变化。

1.3.2 丝绸样品 SEM 观察、红外分析、X 射线粉末衍射表征

观察处理前后的单束丝表面状态采用 TM3030 型扫描电子显微镜 ,扫描电镜加载电压为 15kV ,放大倍数统一为 200 倍。

取约 2 mg 丝绸样品与一定量 KBr 被混合均匀、研

磨 ,置于压片器中压制成薄圆片 ,将薄圆片放在 Nicolet iS5 傅里叶红外光谱仪中测试 ,测试条件为波数扫描范围 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,平均扫描次数为 32。

样品在 2θ 为 $5^\circ \sim 46^\circ$ 内扫描 ,使用 DMAX-3C X 射线衍射仪 ,管电压为 40 kV ,管电流为 35 mA ,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

1.3.3 丝绸样品色度及手感评价

处理前后丝绸的颜色性能测试采用 Check III 型分光光度仪 ,D65 光源、最大吸收波长 420 nm ,USAV 6.6 mm 镜头孔径。丝绸样品手感评价采用感官评价的方式。

1.3.4 单束丝强度实验

根据 GB/T 19975—2005《高强度化纤长丝拉伸性能试验方法》标准 ,单束丝强度测试采用 AGS-J1KN 岛津材料试验机 ,单丝定长 500 mm ,速度 500 mm/min。

1.3.5 丝绸样品模拟摩擦时丝绸摩擦性能的测试

根据 FZ/T 01058—1999《纱线耐磨试验方法 往复式磨辊法》及 GB/T 4802.1—2008《纺织品 织物起毛起球性能的测定 第 1 部分:圆轨迹法》 ,单丝耐磨性测试在改制耐磨仪上进行。磨盘底料及磨头包裹料是涤纶(标准衬底)。用 VHX-5000 型 3D 超景深视频显微镜磨损前后单丝的纤维状态 ,显微镜放大倍数 80。

2 结果与分析

2.1 整理后丝绸样品的 SEM、IR 及 X 射线粉末衍射表征

由图 1 可知 ,未经整理剂处理的丝绸样品 a ,丝线中的单纤之间界限清晰 ,呈现较为明显的分离状态 ,

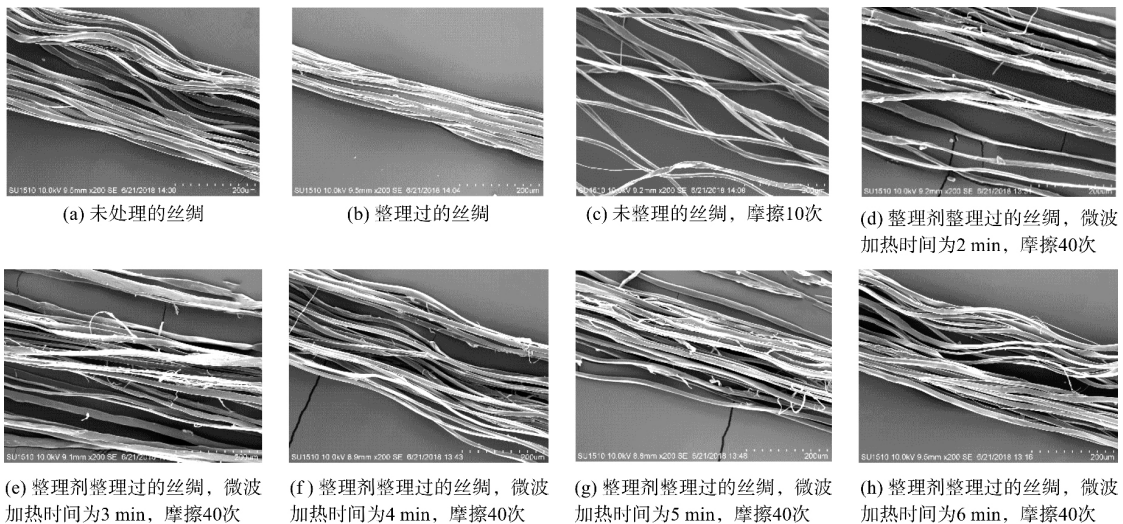


图 1 单束丝绸样品的扫描电子显微镜图像

Fig. 1 Scanning electron microscope image of silk monofilament samples

表面光滑、平整。经水溶性整理剂 A 处理后的丝绸 b, 丝线中纤维的表面, 黏附了明显的膜状物, 将原本呈分离状态的单纤黏合在一起。未经整理剂处理的丝绸样品 a 摩擦 10 次后就四分五裂了(图 1(c)) 20 次后就断裂了。而经过水溶性整理剂 A 处理的单束丝 b 摩擦 40 次后, 丝束结构保持相对完整部分完整(图 1(d~h))。从图 1(d~h) 可见, 在 2~6 min 内, 随着微波处理时间增加, 单丝束的抗摩擦抗起毛性能逐步增强。这说明水溶性整理剂 A 涂层在丝束表面形成保护膜和胶黏脆弱的单丝后, 有利于增强单丝束耐摩擦性能。

蛋白质的红外特征吸收光谱主要是由酰胺 I 带 $1700 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 、酰胺 II 带 $1600 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ 、酰胺 III 带 $1200 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 组成。由图 2 初步可知, 原丝绸(a) 经过微波后(b) 酰胺 I、II 带吸收强度降低, 同时大吸收带内出现许多小吸收峰。水溶性聚合物 A 整理后(c~e), 该吸收峰强度进一步减弱。分析认为是蛋白质规整结构降低, 而无规卷曲结构增加所致^[8]。水溶性聚合物 A 的红外光谱(f) 在整理过的丝绸中表现不明显, 可能与其含量微少有关。

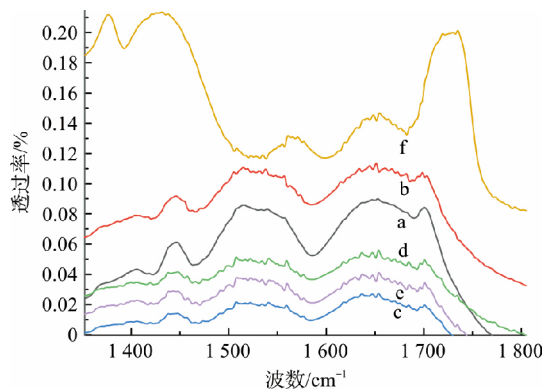


图 2 样品的红外吸收光谱图
a 为纯丝绸; b 为纯丝绸, 微波(P50) 4 min; c 为水溶性聚合物 A 整理丝绸, 微波(P50) 4 min; d 为水溶性聚合物 A 整理丝绸, 微波(P50) 5 min; e 为水溶性聚合物 A 整理丝绸, 微波(P50) 6 min; f 为水溶性聚合物 A 薄膜

Fig. 2 Infrared absorption spectrum of the sample

水溶性聚合物 A 整理并微波加热对丝绸的影响通过 X 射线粉末衍射分析表征, 如图 3 所示。2 θ 在 $5^\circ \sim 50^\circ$ 内, 处理后丝绸衍射峰的相对强度都降低。原丝和处理过的丝的特征衍射角相同(9.50° 、 17.58° 、 21.00° 、 24.20° 、 29.20° 、 39.68°) , 与文献[9]报道的相似, 说明丝纤维的晶型结构基本没有发生变化。图 3 中衍射角 2 θ 在 21.00° 、 24.20° 处的衍射峰为蚕丝纤维晶区中 β 折叠结构的反映, 而 2 θ 为 29.20° 、

39.68° 处的较弱衍射峰, 则主要来自于无定形区和准晶区的无规卷曲结构^[10-11]。图 3 显示, 蚕丝纤维经整理剂整理并微波加热处理后, 2 θ 角在 21.00° 处的衍射峰强度增高, 峰出现略增宽; 而 2 θ 角在 24.20° 处的衍射峰也出现明显增高, 表明处理后蚕丝纤维结晶区中晶形发生了一定变化。同时 24.20° 处衍射峰增高, 表明纤维准晶区和无定形区中的无规卷曲, 或 α 螺旋结构出现了 β 化。微波加热功率增大, 上述变化趋势越明显。

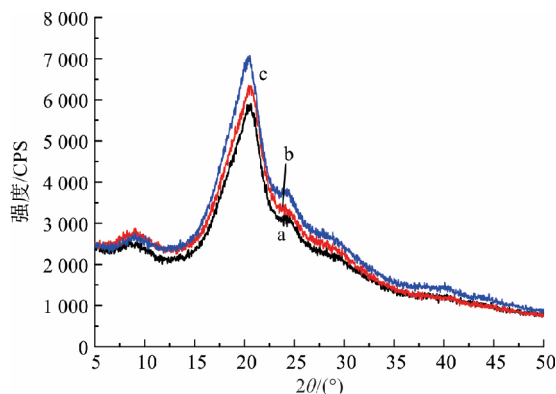


图 3 样品的 X 射线粉末衍射图
a 为纯丝绸; b 为 P50 水溶性聚合物 A 处理丝绸; c 为 P80 水溶性聚合物 A 处理丝绸

Fig. 3 X-ray powder diffraction pattern of the sample

2.2 整理后丝绸样品的性能测试

2.2.1 样品灰度及柔软度评估

由表 1 可知, 随着微波功率的增大, 处理后样品的 K/S 值呈现逐渐增加的趋势。4 min 内, 功率在 P80 以下, 灰色标级数变化不显著且稳定在 4~5 级。而功率 P100 时, K/S 值剧增, 样品明显发黄, 级数骤降至 1 级。固定微波功率 P50, 时间在 2~5 min 内, K/S 值和灰色标级数变化不明显, 色变程度很低保持在 4~5 级。实验说明, 在一定的条件下, 微波处理水溶性聚合物 A 整理丝绸可以做到不改变丝绸的颜色。

表 1 整理后丝绸的色度及柔软度变化

Tab. 1 Changes in chroma and softness of silk after finishing

条件	功率/W	K/S 值	灰度	手感
4 min	350(P50)	0.063 9	4~5	soft
	560(P80)	0.064 8	4~5	soft
	700(P100)	1.964 2	1	harder
条件	时间/min	K/S 值	灰度	手感
350 W(P50)	2	0.061 8	4~5	soft
	3	0.062 2	4~5	soft
	4	0.063 9	4~5	soft
	5	0.063 6	4~5	slightly hard

2.2.2 水溶性聚合物 A 处理后单束丝强度实验

单丝束拉伸强度、伸长率是判定丝绸质量的重要指标。从表 2 可以看出,在 6 min 内,在 P50 微波功率下,经聚乙烯醇处理后的单丝伸长率和拉伸强度逐渐增加但 6 min 后下降。水溶性聚合物 A 整理使单丝束的集束性变好,整体抱合力增强、拉伸强度增强。微波时间过长会使单丝蛋白质变性发脆,降低其强度和拉伸率^[12-14]。

表 2 单丝拉伸强度测试实验

Tab.2 Monofilament tensile strength test

时间/min	强度/cN	伸长率/%
0	70.50	11.50
3	73.50	11.00
5	76.50	10.80
6	58.50	7.59

注:在 P50 功率下测试。

2.2.3 单丝束摩擦性能

刺绣在使用过程中反复摩擦,单丝束松散以至于断裂起毛。防止丝束松散及加强丝素拉伸强度是防止刺绣起毛的关键^[1]。在改制的耐磨仪上,考察聚合物整理过的单丝束防起毛性能。由图 4 可知,聚合物整理过的单束丝比未整理的单束丝更紧密和光滑。未整理的单束丝表面往返摩擦 10 次后,丝束迅速散开,20 次后拉断,而整理后的单束丝往返摩擦 40 次,丝束也没有明显松散。随着微波处理时间延长,单丝束越来越不容易散开。这说明经过聚合物整理过的单束丝纤维之间的黏合现象明显,且水溶性聚合物 A 分子结构中含有较多羟基,能与蚕丝纤维中的羟基、酰胺基等形成稳定的氢键结合,也约束了单丝束的散开和起毛。

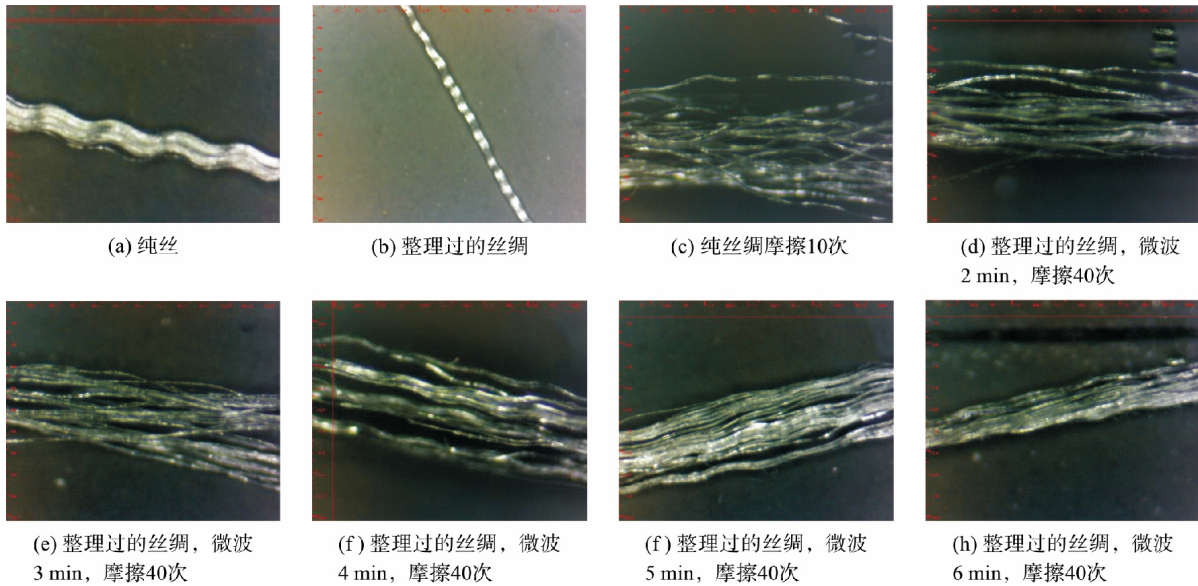


图 4 摩擦后单丝束形貌变化

Fig.4 Changes in the morphology of the monofilament bundle after rubbing

3 结论

用适当质量分数(2%)的水溶性聚合物 A 浸润丝绸单丝束,合适功率(P50)的微波加热交联固化。整理过的丝绸样品经过红外光谱及 X 射线粉末衍射表征、扫描电镜和光学显微镜观察,考察丝绸单丝束的结构和外观变化,发现整理过的单丝束聚集度很好,色度没有明显下降,手感舒适,拉伸强度略有增强,耐摩擦能力明显增强。在此基础上,进一步优化工艺条件,可为企业刺绣防起毛整理打下基础。

参考文献:

[1]黄阳阳,夏云,顾伟. 聚丙烯酸对刺绣防起毛处理研究[J]. 江苏丝绸,2016(6): 19-22.
HUANG Yangyang, XIA Yun, GU Wei. Polyacrylic acid on the anti-pilling treatment of embroidery [J] Jiangsu silk, 2016(6): 19-22.

[2]雷春堂,潘晓勇,姚国红,等. 水溶性聚乙烯醇的研究进展[J]. 塑料工业,2011,39(2): 10-13.
LEI Chuntang, PAN Xiaoyong, YAO Guohong, et al. Progress in water-soluble polyvinyl alcohol [J]. China Plastics Industry, 2011, 39(2): 10-13.

[3]PANAITESCU D M, FRONE A N, GHIUREA M, et al. Influence of storage conditions on starch/PVA films

- containing cellulose nanofibers [J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 70: 170-177.
- [4] 孙义明, 周建刚, 彭少贤, 等. 薄膜用聚乙烯醇改性的研究现状及进展 [J]. *包装工程*, 2004, 25(3): 4-6.
SUN Yiming, ZHOU Jiangan, PENG Shaoxian, et al. The recent situation and progress of study on PVA used for films [J]. *Packaging Engineering*, 2004, 25(3): 4-6.
- [5] 施茹玲, 周文富. 无毒高相对分子质量 PVA 的合成与结构分析研究 [J]. *应用化工*, 2008, 37(4): 391-395.
SHI Ruling, ZHOU Wenfu. Synthesis and structure analysis of nontoxic high molecular weight of PVA [J]. *Applied Chemical Industry*, 2008, 37(4): 391-395.
- [6] 李阳博, 吴文倩, 刘哲伟, 等. PVA 复合薄膜水果保鲜研究 [J]. *中国塑料*, 2010, 24(4): 80-85.
LI Yangbo, WU Wenqian, LIU Zhewei, et al. Study on fresh-keeping poly(vinyl alcohol) composite films for fruits [J]. *China Plastics*, 2010, 24(4): 80-85.
- [7] 施媚梧. 微波辐照下丝绸接枝丙三醇缩水甘油醚 [J]. *丝绸*, 1998(8): 25-28.
SHI Meiwu. Silk-grafted glycerol shrinking sun oil ether under microwave irradiation [J]. *Journal of Silk*, 1998(8): 25-28.
- [8] 高红艳, 许强, 杨志怀. FT-IR 在研究蛋白质二级结构中的应用 [J]. *宝鸡文理学院学报(自然科学版)*, 2009(3): 47-53.
GAO Hongyan, XU Qiang, YANG Zhihui. Research on protein secondary structure by Fourier transformation infrared spectroscopy [J]. *Journal of Baoji University of Arts and Sciences (Natural Science Edition)*, 2009(3): 47-53.
- [9] 陈国强. 甲基丙烯酸羟丙酯接枝交联真丝绸结构与性能的研究 [J]. *浙江丝绸工学院学报*, 1998, 15(4): 277-281.
CHEN Guoqiang. Studies on properties of the silk fabric grafted (cross-linked) with hydroxypropyl methacrylate [J]. *Journal of Zhejiang Institute of Silk Textiles*, 1998, 15(4): 277-281.
- [10] 冉瑞龙, 龙家杰, 徐水, 等. 超临界 CO₂ 流体处理对蚕丝纤维结构的影响 [J]. *丝绸*, 2006(5): 22-24.
RAN Ruilong, LONG Jiajie, XU Shui, et al. Effect of supercritical CO₂ treatment on the structure of silk [J]. *Journal of Silk*, 2006(5): 22-24.
- [11] NAYAK R R, SUKLA L B, MISHRA B K. Low temperature oxygen plasma assisted surface modification of raw silk fibre and their characterizations [J]. *International Journal of Plastics Technology*, 2013, 17(1): 1-9.
- [12] 周颖, 许建梅. 生丝单丝强度、伸长率与拉伸速度相关性分析 [J]. *丝绸*, 2010(6): 8-10.
ZHOU Ying, XU Jianmei. Relevant analysis on single-silk intensity, elongation and drawing speed of raw silk [J]. *Journal of Silk*, 2010(6): 8-10.
- [13] 邹利云, 陈宇岳, 盛家镛, 等. 微波辐照后的真丝纤维结构及其性能研究 [J]. *丝绸*, 2001(4): 20-22.
ZOU Liyun, CHEN Yuyue, SHENG Jiayong, et al. Study on the structure and properties of silk fibers treated by microwave [J]. *Journal of Silk*, 2001(4): 20-22.
- [14] 施媚梧, 马步虎. 微波辐照下丝绸内部结构和力学性能的变化 [J]. *苏州丝绸工学院学报*, 1996, 16(3): 22-26.
SHI Meiwu, MA Buhu. Changes of internal structure and mechanical properties of silk under microwave irradiation [J]. *Journal of Suzhou Institute of Silk Textile Technology*, 1996, 16(3): 22-26.