

成分预测技术在纤维品种鉴别中的应用

朱 婕, 诸亦成

(上海市毛麻纺织科学技术研究所, 上海 200082)

摘 要: 在纺织纤维的品种鉴别和化学性质鉴定方面, 国家标准中较为常见的主要有电泳法、显微镜法和化学溶解法, 但是这些方法的测试周期长, 步骤繁琐, 不宜批量操作, 也不适用于未来的在线检测。综述了在新型合成纤维不断发展的今天, 近红外光谱分析、核磁共振波谱技术以及差示扫描量热法在高分子材料方面的应用实例。

关键词: 核磁共振波谱; 差示扫描量热法; 纤维; 应用; 预测; 近红外

中图分类号: TS101.3; TS101.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-2044(2012)05-0011-03

Application of fiber content predication technology in fiber identification

ZHU Jie, ZHU Yi-cheng

(Shanghai Wool & Jute Textile Research and Technology Institute, Shanghai 200082, China)

Abstract: In terms of variety and chemical property identification of textile fibers, electron microscopy method, microscopy method and chemical dissolution method are most common used methods in national standards, but these used methods are not suitable for batch operation and online test in future because of their long test cycle and complicated steps. In this article are elaborated the practical applications of near infrared spectroscopy analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy and differential scanning calorimetry in identification of polymer materials following the development of new synthetic fibers today.

Key words: nuclear magnetic resonance spectroscopy; differential scanning calorimetry; fibre; application; prediction; near infrared

纤维种类及其含量是影响织物服用性能的关键因素之一, 准确的纤维成分标示既是各国法规的要求, 也是影响消费者购买倾向的直接因素。

目前, 中国国内标准中用于纺织纤维成分定量分析的方法主要有化学法和物理法。化学法是在混合物的组分经定性鉴别后, 选择适当的试剂去除一种或多种组分, 根据溶解纤维或残留物的质量, 计算出可溶解纤维或剩余纤维的质量百分比^[1]。物理法分为两种: 拆分法和显微镜法。手工拆分法是针对目测能分辨区分的纤维, 采用手工拆分、烘干、称量, 从而计算出纤维质量含量^[2]。显微镜法是通过显微镜辨别各类纤维, 测量纤维直径或截面积, 结合测得的各类纤维根数, 按需分别计算纤维质量含量、体积含量和根数含量^[3]。化学法采用化学试剂, 对环境污染相对较大, 操作也比较复杂^[4]; 物理法定量易受实验人员目光差异影响, 对于测试人员的主观认识以及专业素质要求较高。同时这些方法的测试周期较长, 繁琐的步骤也不适于大批量的样品分析以及在线检测。

纺织纤维是具有一定长径比的高分子聚合物^[5], 不同纤维具有不同的外观形态、化学性质、光学性质、热学性质和分子结构, 从这些方面可以鉴别纤维。目

前, 国际上通常采用的方法有: (1) 显微镜鉴别技术, 包括扫描电镜 SEM 和透射电子显微镜 TEM; (2) 荧光和磷光检验法; (3) 红外、紫外、荧光和拉曼光谱法; (4) 核磁共振法; (5) 热分析法、质谱分析法等^[6]。下面列举它们的应用实例。

1 荧光和磷光检验法

用光激发纺织纤维而引起的发光现象称为光致发光现象^[7], 尤其是为波长较短的紫外光照射时受到刺激产生可见光, 这两种可见光可以产生荧光现象和磷光现象。根据不同纤维产生的不同荧光或者磷光颜色可以鉴定纤维品种。此法设备简单, 操作快捷, 尤其适用于区别鉴定光色差异较大的纤维。表 1 为常见纤维的荧光和磷光颜色的特征。

表 1 常见纤维荧光和磷光颜色

纤维名称	荧光颜色	磷光颜色
棉	淡黄色	淡黄色
棉(未成熟)	淡蓝色	淡黄色
棉(丝光)	淡红色	淡黄色
丝(脱胶)	淡蓝色	淡黄色
羊毛	淡黄色	无色
黄麻	淡蓝色	黄色
亚麻	紫褐色	无色
粘胶	白色紫阴影	黄色
锦纶	淡蓝色	淡黄色

由表 1 可见, 纤维间的光致发光现象差异显著, 可

收稿日期: 2012-03-05

作者简介: 朱婕(1981-), 女, 工程师, 主要从事纺织标准和纺织品测试分析研究。

做为定性的依据,结合纤维镜定量法^[8]可以定量出纤维的成分。

2 红外光谱法

红外光谱法是测量纤维分子结构及其性质的一种有效方法,尤其是傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)以及高分辨率的红外纤维镜(10 μm)的应用和发展,使纤维材料的红外光谱定性定量分析与研究得以广泛发展。红外光谱的各类联用技术^[9,10]使其在许多情况下可以进行精确定量和微量分析,对纤维聚集的形态结构进行定量表征。近红外光谱分析技术利用有机分子在该谱区的含氢基团的倍频与合频吸收来分析分子的结构、组成、状态等信息。通常进行近红外光谱分析的样品不需要经过预处理,因此检验方法无损失、无污染。利用近红外光谱分析技术定量分析^[11]混纺面料成分的具体做法是:人工配制不同含量的混纺样品,采用国标^[12]分析混纺面料中不同成分的含量,并建立定量分析红外标准图库,再利用傅立叶变换近红外光谱仪采集定标样品的近红外光谱,并建立混纺面料中纤维成分含量的多元线性定标模型,其中很多研究^[13]表明,涤棉双组分混合物的检测定量准确度很高。分析这些研究,做50个不同混纺比的棉涤面料作为实验样本,其中30个作为定标的图库资料,20个作为验证样本进行成分预测。预测结果精度尚可,基本误差在5%以下。而对于纺织品定量分析标准,国际标准ISO 1833.1~ISO 1833.24-2010中要求纤维成分的置信界限在1%,因此5%以下的精度可能仍需通过数据处理方法进行修正。因试验都是双组分混合物试验,由于纤维种类变多^[14]使标准图库的试验量呈几何倍数增长,建库难度非常大。

2.1 利用混料均匀设计试验方案简化试验量建立标准图库

在多因素试验中,随着试验因素和水平数的增加,处理组合数也急剧增加。纺织纤维混合物的组成和配比千变万化,需要利用均匀设计方案降低实验数量,如三组分定量试验,在进行5个不同混纺比试验时,需要试验25(5^2)次;同理,四组分在5个混纺比时,需要试验125(5^3)次,以此类推,试验量相当大。为解决这个问题,通常可以利用均匀设计,这种处理多因素多水平试验的统计方法,可用较少的试验次数完成复杂的科研课题和新产品的研究开发,特别适用于构造试验因子和处理(水平)数较大的情形及混合水平的均匀试验万方数据

验设计需求,因为目前几乎所有现成的均匀设计方案的因子数均在30以下,处理(水平)数均在31以下,而纺织纤维种类可作为这种方法中的因子,适合多组分应用计算,在30组试验内建立标准图谱库方案。用这种方法设计好均匀试验方案后,各纤维的成分限制在0~100来进行各组分配比,从而得到有限制的混料均匀设计方案,并将所得结果用到最后的统计计算中。多组分配比的设计试验数均为30次,利用均匀设计优化配比,得到标准图库值,具体操作有待进一步研究探讨。

2.2 根据图谱结果利用神经网络预测各纤维成分

人工神经网络的优点是在处理和解决问题时,不需要精确的数学模型,而是通过其强大的自学习能力和结构的可变性,逐步适应外部环境各因素的影响,不断修改自身行为,以达到最终解决问题的目的。神经网络的数学理论本质是非线性数学理论,它以权值描述变量与目标之间的特殊关系,实际上是一种非线性回归分析。其主要思路是:输入学习样本,使用反向传播算法对网络的权值和偏差进行反复调整训练,使输出的向量与期望向量尽可能地接近,当网络输出层的误差平方和小于指定的误差时,训练完成,保存网络的权值和偏差。混纺纤维的红外光谱图是一个多组分流程,各组分的吸收峰值有叠加减弱的可能,导致数据结构比较复杂,因此,对最终红外图谱的特征峰值产生影响的各纤维成分因子很多,各组分指标之间存在非线性关系,传统上都借助于数学模型来表征它们之间的关系。这些数学模型以经验公式为主,适应性较差,约束条件太多,本身就显得繁琐。数学模型往往要求各因子之间相互独立,而在实际纺纱过程中,很多因子具有不同程度的相关性,它们对目标因子所产生的影响难以用统计方法表现出来。图谱实际形成的各过程相互影响,连续性大,各模型间的协调就显得笨拙,因此寻找一种方法来模拟多组分最终图谱的过程,能够对混纺产品含量做出准确预报,也能对纤维成分做出合理反演,具有重要的理论意义。因此我们利用所述的30组试验作为训练样本,对样品反演推测,具体方法有待于进一步探讨。

3 拉曼光谱法

拉曼光谱分析是基于利用激光来照射备检物质时发生散射现象而产生的与入射光频率不同的散射光谱所进行的分析法。早在1997年就有学者对利用拉曼技术鉴别天然纤维的方法进行过研究^[15]。随着显微

激光拉曼技术的发展,其在纤维检验中显示出越来越大的优势。1998 年 Keen 等用拉曼法有效地区分了人造丝、聚丙烯纤维、羊毛、聚酯纤维和锦纶。

拉曼光谱法的最大优势在于样品的制备和分析简单^[16],并能够揭示着色纤维表面染料的信息。随着深入研究,拉曼光谱法或者其与其他方法结合的方法应该可以在纤维定量分析中产生一定突破。

4 纤维的热分析技术

纤维的热性能是指其在不同温度下表现出来的性质,纺织纤维在加热时会发生变化,具有玻化温度、分解点等热转变点,不同纤维的结构、结晶度不同,因此熔融、分解温度不同,可以据此鉴别纤维^[17]。热分析法是通过程序控制温度,并测量物质的物理性质和温度之间关系的一种技术,物质的质量和温度之间有着函数关系。热分析种类很多,有热重法、微商热重法、差热分析法以及差示扫描量热法。热重分析(thermogravimetry, TG)可用于表征一些双组分混合纤维的特性,利用它可以建立一种鉴别各纤维组分的系统。对于两种混合物,如纤维素纤维与锦纶、羊毛与锦纶,可以像分析单组分试样一样进行分析。利用微分热重分析(derivative thermogravimetry, DTG)可以区分各种不同的纤维^[18]。选择合适的升温程序,在温度线性上升条件下连续记录试样质量,当达到一定温度时,混合物中的一种组分降解被去除,根据降解的温度范围及峰值温度可以对混合物中组分定性,根据质量损失计算出各组分比例。

由于纤维在一定温度下会产生热降解,对于给定的高聚物,其质量损失开始时和质量损失速度最快时的温度是唯一的,每一种纤维都有一条唯一的质量损失曲线,因此该技术可以表征纤维,用于纤维定性分析。DTG 曲线的峰值是失重速率的最大值,它与 TG 曲线的拐点相对应,DTG 曲线上的峰的数目和 TG 曲线的台阶数相同,峰的面积与试样质量变化成正比,可以对混合物中的纤维组分进行定量分析。

5 纤维的核磁共振技术

核磁共振一直是有机物结构鉴定的重要工具之一,20 世纪 70 年代傅立叶变换核磁共振仪的产生,为各种脉冲序列的开发和多维谱的产生提供了可能。随着核磁共振的功能不断加强,不仅在有机小分子的结构鉴别中发挥重要作用,在高分子材料结构序列研究中应用也越来越多,2D 核磁共振技术使得直接测定混

合物的结构及组成成为可能^[19]。核磁共振法定量分析应用于 PTT 纤维与 PET 纤维的混合物,该方法研究了 PET 和 PTT 纤维的结构差别在核磁共振图谱上的表征,根据聚酯纤维分子结构的微小差别研究核磁共振特征,分别得到适合 PTT 和 PET 定量的化学位移值,通过面积积分得到定量模型,得到精确的聚酯纤维定量方法。

6 结 语

将现代仪器分析技术应用到纤维定性定量分析领域的研究有很多进展,但至今仍有一些问题的讨论仅是定性的或者不够深刻,有些问题的解释至今也没有统一的认识。每一种对纤维定性定量的仪器分析方法往往受到假设模型的影响,并涉及到统计量的问题,而且在利用仪器分析建立标准图谱库时,所能做到的试验仅是一小部分,应该进行一些假设探讨用来代替整个定量系统的试验。利用所观察到的数据,辅以科学的统计模型,才会使仪器分析在纤维定量分析中发挥更大的作用。

Gr5r

参考文献:

- [1] 于伟东. 纺织材料学[M]. 北京:中国纺织出版社,2006.
- [2] 曹渭芳. 纺织纤维鉴别与含量测定和标识[J]. 中国纤检,2009(7):23-25.
- [3] 李云台,刘华. 新型再生纤维素纤维的性能对比与鉴别[J]. 棉纺织技术,2003,31(9):31-34.
- [4] 梁亦曾,俞汝勤. 分析化学手册,第十分册:化学计量学 2 版[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [5] 殷敬华,莫志深. 现代高分子物理学[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [6] 孙中爱. 纤维鉴别新方法[J]. 中国纤检,1997(1):12-13.
- [7] 吴雄英,候文浩,唐敏峰,等. 纤维素类纤维定性鉴别方法[J]. 印染,2003(12):32-34.
- [8] 严灏景. 纤维材料学导论[M]. 北京:纺织工业出版社,1990.
- [9] 周莹,徐惠荣,应义斌. 近红外技术在自然纺织纤维品种鉴别及成分预测上的应用[J]. 光谱学与光谱分析,2008(12):47-49.
- [10] 柴金朝,金尚忠. 近红外光谱技术在纺织品定性检测中的应用[J]. 纺织学报,2009(4):31-34.
- [11] 温演庆,朱谱新,吴大斌. 红外光谱技术在纺织品检测中的应用[J]. 纺织科技进展,2007(2):36-38.
- [12] 吴桂芳,何勇. 应用可见/近红外光谱进行纺织纤维鉴别的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2010(2):45-47.
- [13] 杨琼. 近红外光谱法定量分析及其应用研究[J]. 西南大学,2009(4):25-123.
- [14] 顾虎,钟浩,罗斯杰. 红外光谱法在新型纺织纤维鉴别中的应用[J]. 现代丝绸科学与技术,2011(6):12-14.

面罩最小可视范围为 $38.1\text{ cm} \times 38.1\text{ cm}$, 由3层材料组成, 内外两层为经模压、抛光的PVC, 内层厚度 0.5 mm , 外层厚度 1.0 mm ; 中间夹层是 0.127 mm 厚的杜邦特氟龙 FEP (氯化乙丙烯共聚物) 薄膜。

3.2.2 隔热头套

隔热头套(见图2)采用围嘴式设计, 长度过肩, 顶部圆形, 底部展开。脸部开口部分用松紧带环绕一圈, 松紧带由外层材料覆盖, 两道明线缝合。围嘴在肩部开口以保证戴时可放平。围嘴底部必须用外层材料包边。为保证延展性, 头套所有接缝从上到下用 Nomex 缝线进行五线包缝。隔热头套采用双层面料制作, 外层为 Nomex/粘胶单罗纹针织物, 面密度不低于 244 g/m^2 , 顶破强力不低于 353 N ; 内层为 Kevlar/Nomex 三维拉舍尔针织物, 面密度不低于 288 g/m^2 , 顶破强力不低于 265 N , 厚度不低于 3.9 mm 。

3.2.3 蒸汽防护手套

蒸汽防护手套(见图3)为两指长手套, 由防水外层、蒸汽防护层、隔热衬垫和内衬四层材料组成, 手掌和拇指用皮革加固, 护腕长 17.8 cm , 腕部最上端使用弹性尼龙绳锁扣。防水外层是面密度不低于 64 g/m^2 的聚氨酯涂层尼龙抗撕裂面料; 蒸汽防护层为聚氨酯泡沫, 两面均涂覆聚氨酯薄膜; 隔热衬是经过硅树脂处理的涤纶长丝絮片, 面密度不低于 325 g/m^2 ; 内衬为黑色的尼龙塔夫绸, 面密度不低于 68 g/m^2 。

3.2.4 蒸汽防护靴

蒸汽防护靴为消防员硫化橡胶靴, 靴帮黑色, 靴头和靴面为黄色, 白色高耐磨大底, 内底加衬垫。鞋跟为模压橡胶, 靴全部加内衬, 有套穿用的提带。靴面和靴帮有聚氨酯泡沫隔热层, 内衬选用羊毛或阻燃材料。

3.3 法国的蒸汽防护服装研究^[3]

法国为保护海军工作人员特别是核潜艇工作人员, 避免其意外暴露在热蒸汽中造成潜在危害, 在法国海军医学研究所建立了蒸汽实验室, 主要用来研究热蒸汽暴露对人的生理学影响以及评价织物和防护服装

的防护能力。研究发现, (1) 同种厚度情况下, 不透汽织物比透汽织物能更有效地限制蒸汽的热传递。开始暴露于蒸汽喷射环境时, 透汽织物因为水分的凝聚、分散和织物对水分的吸收散热可能有1个热流量峰值。对透汽织物进行不透汽处理后此现象消失。(2) 材料越厚, 它的热防护性能越好, 但存在1个最大值。在织物里侧增加同样厚度的材料, 不透汽织物复合材料的防护性能更好。(3) 服装和织物的蒸汽防护性能存在一致性。具有一定厚度、多层、不透汽的服装能够提供理想的蒸汽防护, 服装的松紧程度对防护性能也有影响。宽松式裁剪使服装和皮肤之间的空气层变厚, 更有利于蒸汽防护。

3.4 我国的蒸汽防护服装研究情况

我国对蒸汽暴露后对人的生理学影响及对蒸汽灼伤后的医学处理研究较多, 对其他类别热防护服的研究也较多, 如阻燃防护服、消防服等, 但对蒸汽防护服装的研究还处于初级阶段, 针对其防护机理、织物及服装的蒸汽防护性能评价等方面的研究还有待深入。

4 展望

随着个体防护在我国越来越受到重视, 蒸汽防护机理将会受到关注, 蒸汽防护织物和蒸汽防护服装将不断得到发展, 对服装的性能要求也会越来越高。理想的蒸汽防护服装应同时具有良好的蒸汽防护性能、充分的活动性和低的生理热负荷, 不仅能使工作人员得到安全防护, 还能兼顾穿着舒适性。

参考文献:

- [1] 汪融译. 压力下的防护——杜邦的防“蒸汽”服[J]. 高科技纤维与应用, 1996, 21(1): 23-24.
- [2] 华涛. 热防护服热防护性能的分析与探讨[J]. 产业用纺织品, 2002, 20(8): 28-31.
- [3] Anne - Virginie D., Bruno S., Alain M. Thermal Protection Against Hot Steam Stress, Blowing Hot and Cold: Protecting Against Climatic Extremes[J]. RTO - MP - 076; 2002. 4; 8-1~8-5.
- [4] Ensemble, steam suit, submarine[J]. CID: A - A - 59764, 2005.

(上接第13页)

- [15] 程微微, 唐延吉. 表面增强喇曼光谱及其分析应用[J]. 分析化学, 1997(12): 24-26.
- [16] 乔茜娅, 戴连奎, 吴俭俭. 拉曼光谱特征提取在化学纤维定性鉴别中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2010(4): 36-39.
- [17] 肖士洁, 吕红红, 童元建, 徐樑华, 陈标华. 聚丙烯腈纤维热稳定化过程中几种热行为的比较[J]. 复合材料: 创新与可持续发展

(上册), 2010(1): 50-53.

- [18] J. S. Crighton, 等. 利用热重分析鉴别混合纤维的组分[J]. 国外纺织技术, 2000(1): 35-39.
- [19] 曹欣中, 毛信玉. 用核磁共振方法研究聚合物的取向[J]. 中国科学技术大学学报, 1979(2): 12-15.

成分预测技术在纤维品种鉴别中的应用

作者: [朱婕](#), [诸亦成](#), [ZHU Jie](#), [ZHU Yi-cheng](#)
作者单位: [上海市毛麻纺织科学技术研究所](#), 上海, 200082
刊名: [上海纺织科技](#) 
英文刊名: [Shanghai Textile Science & Technology](#)
年, 卷(期): 2012, 40 (5)

参考文献(19条)

1. [于伟东](#) [纺织材料学](#) 2006
2. [曹渭芳](#) [纺织纤维鉴别与含量测定和标识](#) 2009 (07)
3. [李云台](#); [刘华](#) [新型再生纤维素纤维的性能对比与鉴别](#) 2003 (09)
4. [梁亦曾](#); [俞汝勤](#) [分析化学手册, 第十分册: 化学计量](#) 2000
5. [殷敬华](#); [莫志深](#) [现代高分子物理学](#) 2001
6. [孙中爱](#) [纤维鉴别新方法](#) 1997 (01)
7. [吴雄英](#); [候文浩](#); [唐敏峰](#) [纤维素类纤维定性鉴别方法](#) 2003 (12)
8. [严灏景](#) [纤维材料学导论](#) 1990
9. [周莹](#); [徐惠荣](#); [应义斌](#) [近红外技术在自然纺织纤维品种鉴别及成分预测上的应用](#) 2008 (12)
10. [柴金朝](#); [金尚忠](#) [近红外光谱技术在纺织品定性检测中的应用](#) 2009 (04)
11. [温寅庆](#); [朱谱新](#); [吴大诚](#) [红外光谱技术在纺织品检测中的应用](#) 2007 (02)
12. [吴桂芳](#); [何勇](#) [应用可见/近红外光谱进行纺织纤维鉴别的研究](#) 2010 (02)
13. [杨琼](#) [近红外光谱法定量分析及其应用研究](#) 2009 (04)
14. [顾虎](#); [钟浩](#); [罗斯杰](#) [红外光谱法在新型纺织纤维鉴别中的应用](#) 2011 (06)
15. [程微微](#); [唐延吉](#) [表面增强喇曼光谱及其分析应用](#) 1997 (12)
16. [乔西娅](#); [戴连奎](#); [吴俭俭](#) [拉曼光谱特征提取在化学纤维定性鉴别中的应用](#) 2010 (04)
17. [肖士洁](#); [吕红红](#); [童元建](#); [徐樛华](#), [陈标华](#) [聚丙烯腈纤维热稳定化过程中几种热行为的比较](#) 2010 (01)
18. [J. S. Crighton](#) [利用热重分析鉴别混合纤维的组分](#) 2000 (01)
19. [曹欣中](#); [毛信玉](#) [用核磁共振方法研究聚合物的取向](#) 1979 (02)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_shfzkj201205003.aspx