

文章编号: 0253-9721(2008)04-0010-04

干热处理对 AN-g-Casein 纤维结构和性能的影响

沈加加¹, 陈维国¹, 罗晓菊¹, 王金玉², 姬树人²

(1. 浙江理工大学, 浙江 杭州 310018; 2. 湖州珍贝羊绒制品有限公司, 浙江 湖州 313008)

摘要 为研究干热处理对丙烯腈-酪素接枝共聚(AN-g-Casein)纤维性能和结构的影响, 采用扫描电镜、傅里叶红外光谱、X-射线衍射等进行分析。结果表明: 在140 ℃以下干热处理时, 纱线收缩率较小, 白度变化较小, 且强力增加; 140 ℃是丙烯腈-酪素接枝共聚纤维安全干热加工的临界温度; 干热处理温度超过140 ℃, 丙烯腈-酪素接枝共聚纤维结构发生变化, 纤维开始扭曲变形, 泛黄加剧, 结晶度下降。

关键词 丙烯腈-酪素接枝共聚纤维; 干热处理; 结构; 性能

中图分类号: TQ 342.34 文献标识码: A

Effect of dry-heat treatment on the structure and properties of AN-g-Casein fibers

SHEN Jiajia¹, CHEN Weiguo¹, LUO Xiaoju¹, WANG Jinyu², JI Shuren²

(1. Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;

2. Huzhou Zhenbei Cashmere Products Co., Ltd., Huzhou, Zhejiang 313008, China)

Abstract To investigate the influence of dry-heat treatment on the structure and properties of AN (acrylonitrile)-g-Casein fibers, the scanning electron microscope, fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray diffraction were used. The results indicated that the dry-heat treatment below 140 ℃ had slight influence on the yarn shrinkage and whiteness and improved its strength. When temperature of the dry-heat treatment exceeded 140 ℃, the fibers exhibited distortion of the fiber, increase in yellowing and decrease in crystallinity. 140 ℃ was found to be the critical temperature of AN-g-Casein fibers for dry-heat treatment.

Key words AN-g-Casein fibers; dry-heat treatment; structure; properties

丙烯腈(AN)-酪素(Casein)接枝共聚纤维(以下简称 AN-g-Casein 纤维)是一种新型化学纤维, 商品名称为牛奶蛋白纤维^[1], 又称牛奶蛋白改性纤维^[2]、酪素改性腈纶^[3], 它是由牛奶乳酪和丙烯腈在体系中发生接枝共聚反应后制成纺丝溶液, 再经湿法纺丝生成的纤维, 由于集天然蛋白纤维和化学纤维的优点于一身, 它的出现引起了广泛关注。由于纺织品的染整加工过程以及服装服用过程大都是在干热状态下进行的, 如热定形、焙烘、服装的熨烫等, 因此了解 AN-g-Casein 纤维的耐干热性能有助于合理地制定加工工艺, 提高纺织品的服用性能。本文就 AN-g-Casein 纤维的耐干热性能进行了研究。

1 试验部分

1.1 试验材料

2.5 dtex 丙烯腈-酪素接枝共聚纤维散纤维、16.7 tex × 2 丙烯腈-酪素接枝共聚纤维纱均由山西恒天纺织新纤维有限公司提供, 为方便试验将纱线用横机织成衣片。

1.2 测试方法

1.2.1 干热处理

干热处理在 DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱中进行。

收稿日期: 2007-05-14 修回日期: 2007-07-19

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0654); 浙江省科技计划资助项目(2006C11037)。

作者简介: 沈加加(1981—), 男, 助教, 硕士生。研究方向为染整理论与新技术。陈维国, 通讯作者, E-mail: wgchen62@126.com。

1.2.2 纤维物理指标的测试

白度和黄度采用 WSD-III 型白度仪(北京康光光学仪器厂)测定,测试条件: D65 光源, 10° 视场, 白度采用 Gaze 白度, 黄度采用 ASTM (E313) 标准, 黄度值 = $100 \times (Y - 0.9318 \times Z) / Y$ 。断裂强力和断裂伸长率参照 GB/T 3923.11—1997 的方法在 X-L 纱线强伸仪(上海利浦应用科学技术研究所)上测定。

量取干热处理前后纱线的长度, 根据干热处理前后纱线长度差计算纱线在干热处理时的收缩率。

1.2.3 仪器分析

电镜分析(SEM), 用 JSM-5610LV 型扫描电镜(日本 JEOL 公司)观察并拍摄经过干热处理后 AN-g-Casein 纤维的表面结构特征。傅里叶红外光谱分析(FTIR), 采用纤维粉末 KBr 压片法制样, 用 Perkin Elmer 傅里叶变换红外光谱分析仪(美国 ThermoNicolet 公司)测试扫描 32 次, 扫描分辨率 4 cm^{-1} 。X-射线衍射分析(XRD), 采用粉末法制样, 用 X'TRAX 射线多晶粉末衍射仪(美国 ThermoARL)测试, 测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 靶 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 电压 40 kV, 电流 30 mA。

2 结果与讨论

2.1 干热处理对纤维白度和黄度的影响

AN-g-Casein 纤维中含有 30% 的酪素蛋白, 从而使其具有一定程度的蛋白质性质。将 AN-g-Casein 纤维针织衣片在不同干热温度下处理 30 min, 测试其白度和黄度的变化情况, 结果如图 1 所示。

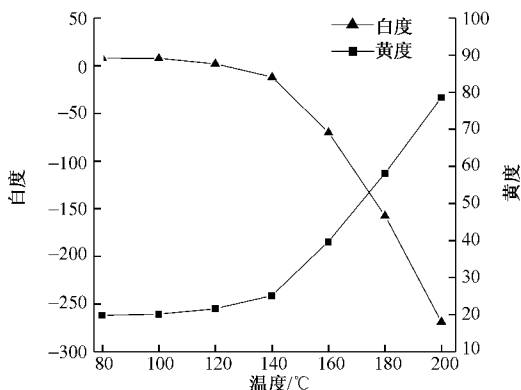


图1 干热处理温度对 AN-g-Casein 纤维白度和黄度的影响

Fig.1 Influence of the temperature in dry-heat treatment on the whiteness and yellowness index

由图 1 可知, 在 140 °C 干热处理 30 min, AN-g-Casein 纤维的白度下降较小, 但当温度超过 140 °C, 随着温度的升高, 白度出现急剧下降的趋势, 在经 140 °C 处理 30 min 后, 纤维已呈现淡淡的黄色, 显示出蛋白质经干热处理的泛黄现象, 这与日本生产的 Chinon 酪蛋白纤维的耐热性能相符^[4]。需要指出的是, 在 200 °C 处理 30 min, 纤维的黄度值达到 78.6, 显现出深褐色, 继续升高温度, 出现蛋白质烧焦的气味, 这说明 AN-g-Casein 纤维在 200 °C 以上干热处理时, 纤维开始部分分解。

2.2 干热处理对纱线收缩及断裂强力影响

测试不同温度干热处理 30 min 后 AN-g-Casein 纱线的收缩率、断裂强力和断裂延伸率的变化情况, 见表 1。

表 1 干热处理温度对 AN-g-Casein 纱线收缩、断裂强力及断裂延伸率的影响

Tab.1 Influence of the temperature in dry-heat treatment on shrinkage, breaking strength and elongation

处理温度/°C	收缩率/%	断裂强力/cN	断裂延伸率/%
未处理	—	463.00	21.20
80	3.12	493.13	22.45
100	3.77	500.20	23.15
120	4.96	525.67	23.42
140	6.32	517.00	23.58
160	6.70	510.20	23.78
180	7.47	482.75	21.35
200	8.60	474.40	21.30

从表 1 可以看出, 随着温度的升高, 纱线收缩率逐渐增加, 当干热处理温度低于 100 °C, 纱线的收缩率在 4% 以内, 但干热处理温度达到 200 °C, 纱线的收缩率接近 9%。纱线的断裂强力随着热处理温度的升高逐渐增强, 显然热处理后纤维收缩是纱线强力增加的主要原因, 在 120 °C 时纱线达到最大值, 当温度到达 140 °C 后, 纤维的强力开始有所下降, 继续升高温度, 强力仍然下降。断裂伸长率的变化虽然也出现先增加后降低的变化, 但在 140 ~ 160 °C 干热处理时最大。这种纤维物理机械性能的变化趋势基本与 Gupta 和 Maiti 对聚丙烯腈纤维的热处理研究结果^[5]相符, 可见 AN-g-Casein 纤维仍保留聚丙烯腈的热性能。

干热处理后的强力变化也表明, 由于热处理后纤维收缩, 即使在 200 °C 下干热处理 30 min 纱线的强力仍然比未处理时的大。在后整理、服装加工乃至服用保养过程中所采用的干热处理条件, 既要考虑较高温度引起强力下降, 也要顾及较高温度干热处

理对织物或服装尺寸的稳定性的影响。

2.3 干热处理对纤维表面形态的影响

采用 SEM 观察干热处理后纤维纵向的形态变化,如图 2 所示。图 2(a)、(b)为未经干热处理的原样,可以看到纤维表面存在一些条痕,并不十分光滑,这是由湿法纺丝造成的。由于低于和等于 140 °C 干热处理后的照片均与原样十分相似,没有发现明显的变化,因此不在图中列出。而经过 160 °C 干热处理,纤维出现轻度扭曲变形,见图 2(c)、(d),随着温度的进一步升高扭曲加剧。生产 AN-g-Casein 纤维时,为了改善其物理机械性能、提高取向度,在纺丝成形工艺中,纤维受到一定的拉伸,因而纤维保留着一部分原始拉伸,当再次受到松弛干热处理时,纤维内部的应力被消弱,纤维会力图回复到原来的非取向状态,再加上无定形区分子链的运动,纤维容易变形,纤维内部取向度下降,所以经干热处理后纱线断裂伸长率增加。进一步提高干热处理温度,则可能产生链的折叠或重排,从图 2 可见,温度达 200 °C 时,出现明显的竹节状,见图 2(e),并有熔融黏合的迹象,见图 2(f)。这种“竹节”使得

纤维存在更多的“弱环”,因此在强力测试时,易使纤维在薄弱处断裂,引起强力下降。

2.4 干热处理对纤维结构的影响

采用红外光谱法研究干热处理后 AN-g-Casein 纤维的结构变化。红外光谱可反映高聚物的结构变化,AN-g-Casein 纤维既有聚丙烯腈氰基 ($2\ 244\ \text{cm}^{-1}$),又有酪素特征吸收谱带,如酰胺 I 和酰胺 II,后者分别对应于 $1\ 700\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 550\sim 1\ 530\ \text{cm}^{-1}$ 区域。表 2 列出了 AN-g-Casein 纤维红外特征吸收峰的归属。

表 2 AN-g-Casein 纤维红外特征吸收峰的波数和归属

Tab.2 Characteristic absorption frequencies and assignments of AN-g-Casein fibers

吸收带名称	波数/ cm^{-1}	归属	参考文献
氢键	$\sim 3\ 300$	NH 伸缩与酰胺 II 第 1 倍频共振吸收	[6]
碳氢键	$3\ 000\sim 2\ 700$	CH 伸缩振动	[7]
氰基	$2\ 250\sim 2\ 240$	$\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩	[7]
酰胺 I	$1\ 690\sim 1\ 600$	$\text{C}=\text{O}$ 伸缩	[6]
酰胺 II	$1\ 575\sim 1\ 480$	CN 伸缩, NH 弯曲	[6]
酰胺 III	$1\ 301\sim 1\ 229$	CN 伸缩, NH 弯曲	[6]
亚甲基	$1\ 485\sim 1\ 445$	$-\text{CH}_2-$ 变形振动	[7]
碳氧键	$1\ 250\sim 1\ 000$	$-\text{CO}-$ 伸缩振动	[7]

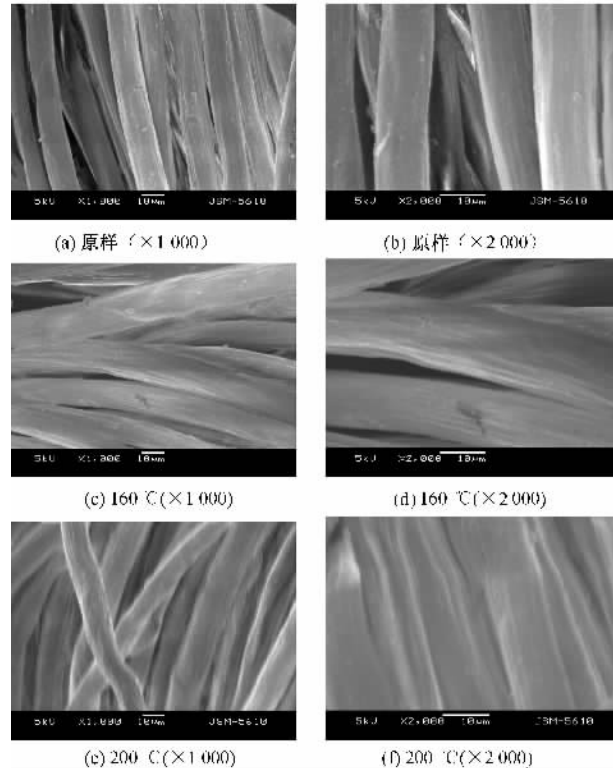
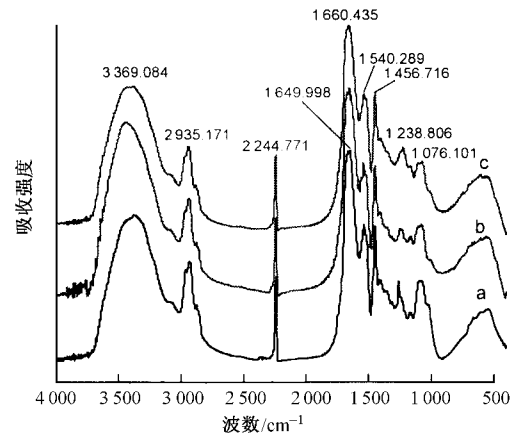


图 2 热处理前后纤维的表面形态

Fig.2 SEM images of unheated and heated fibers. (a) Unheated ($\times 1\ 000$); (b) Unheated ($\times 2\ 000$); (c) Heated at $160\ ^\circ\text{C}$ ($\times 1\ 000$); (d) Heated at $160\ ^\circ\text{C}$ ($\times 2\ 000$); (e) Heated at $200\ ^\circ\text{C}$ ($\times 1\ 000$); (f) Heated at $200\ ^\circ\text{C}$ ($\times 2\ 000$)

图 3 为未处理和分别在 160、200 °C 干热处理 30 min 后纤维的红外吸收光谱。从图谱可见,干热处理后没有出现新的特征峰,也没有特征峰消失,因此与未处理的纤维相比没有特别明显的差异,只有酰胺 I 的吸收峰发生了一定的位移,处理后酰胺 I 的最大吸收峰的波数向长波数移动,即从 $1\ 649.998\ \text{cm}^{-1}$ 移至 $1\ 660.435\ \text{cm}^{-1}$ 。这说明干热处理对纤维的结构产生一定的影响,可能由于处理条件还不够剧烈,因此没能捕捉到更有利的证据,需要



a—未处理; b—160 °C 热处理; c—200 °C 热处理。

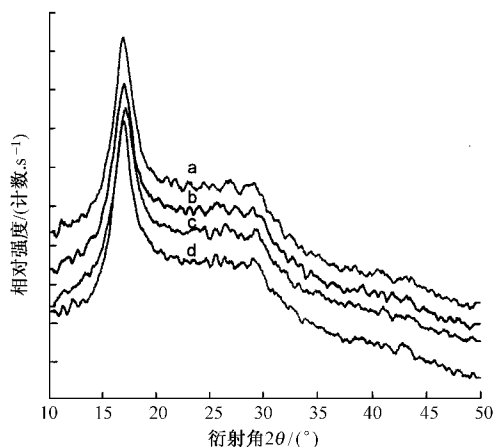
图 3 AN-g-Casein 纤维干热处理前后的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of untreated and treated AN-g-Casein fibers

进一步研究。

2.5 干热处理对纤维结晶形态的影响

采用 XRD 分析干热处理的 AN-g-Casein 纤维的结晶形态,结果见图 4。



a—未处理;b—120 °C 热处理;c—160 °C 热处理;d—200 °C 热处理。

图4 AN-g-Casein 纤维干热处理前后的 XRD 分析

Fig.4 XRD patterns of AN-g-Casein fiber

关于 AN-g-Casein 纤维的结晶形态,有研究认为酪素与聚丙烯腈接枝共聚过程中,2 种组分分别结晶,并不生成共晶^[8]。图 4 中的曲线 a 为未经热处理纤维的 X 射线衍射谱图,在 2θ 为 16.8° 处有一明显的衍射峰, 29° 处有一弱衍射峰。曲线 b、c、d 分别为 120、160 和 200 °C 热处理 30 min 后纤维的 X 射线衍射谱图,随热处理温度的提高,衍射峰的位置没有变化,也没有出现新的衍射峰,说明晶型没有发生改变。将以上测得的谱图采用计算机分峰法^[9]计算结晶度,结果见表 3。

表 3 干热处理对 AN-g-Casein 纤维结晶度的影响

Tab.3 Crystal Degree of AN-g-Casein fiber with dry-heat treatment

处理温度/°C	结晶度/%
未处理	38.13
120	36.10
160	33.24
200	32.56

从表 3 可以看出,随着干热处理温度的提高,结晶度逐渐下降,可能导致纤维强力下降。但作为热塑性纤维的受热收缩使 AN-g-Casein 纱线的强力增加,大于因结晶度下降和“弱环”增加共同引起的强力下降,使 200 °C 干热处理后 AN-g-Casein 纱线强力还是比未处理的大。

3 结论

AN-g-Casein 纤维在 140 °C 以下干热处理时,纤维收缩率小,白度所受影响较小;当温度达到 140 °C,纤维开始泛黄,白度急剧降低。受热收缩使 AN-g-Casein 纱线的断裂强力增加,并随着干热处理温度的提高而增加,在 120 °C 时强力达到最大,过高的干热处理温度会使纤维强力下降,可能是由于干热处理温度的提高使结晶度下降以及纤维受热形变产生“弱环”所致。电镜分析表明:160 °C 干热处理 30 min 后纤维开始扭曲变形,红外光谱显示干热处理使纤维结构发生了变化,但没有找到足够的证据证明此时纤维发生了降解。因此可以认为 120 °C 是 AN-g-Casein 纤维安全干热加工温度,140 °C 为最高临界温度。AN-g-Casein 纤维基本保留着聚丙烯腈纤维的热性能,在后整理、服装加工乃至服用保养过程中所接受的干热处理中,要尽量避免过高温引起织物的泛黄,同时也要顾及较高温度干热处理对织物或服装尺寸稳定性的影响。

FZXB

参考文献:

- [1] 张健,祝来燕,章继恩.牛奶蛋白纤维加工过程中的若干问题及其解决措施[J].纺织导报,2006(9):51-52,54-55,94.
- [2] 官爱华,张健飞,徐先林.牛奶蛋白改性纤维的吸湿性能[J].纺织学报,2006,27(10):35-38.
- [3] 程隆棣,江慧,楼亚芳,等.酪素改性腈纶混纺及针织产品的开发研究[J].纺织科学研究,2000(1):26-29.
- [4] 杨旭红.牛奶纤维 chinon 的性能与特征[J].丝绸,1999,(11):39-41.
- [5] Gupta A K, Maiti A K. Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of polyacrylonitrile fibers [J]. J Appl Polym Sci, 1982, 27: 2409-2416.
- [6] 吴瑾光.近代傅立叶变换红外光谱技术及应用:下卷[M].北京:科学出版社,1994:193.
- [7] 常建华,董绮功.波谱原理及解析[M].2版.北京:科学出版社,2005:78.
- [8] 董擎之,顾利霞, Hsieh Y. 丙烯腈-酪素接枝共聚物形态结构的研究[J].高分子材料科学与工程,2002,16(5):143-145.
- [9] Hindeleh A M, Johnson D J. Crystallinity and crystallite size measurement in polyamide and polyester fibres [J]. Polymer, 1978, 19: 27-32.