

DMSO/TEAC溶剂体系纺制纤维素纤维的研究

肖 长 发

(天津纺织工学院)

【摘要】 以二甲基亚砜(DMSO)/四乙基氯化铵(TEAC)溶剂体系溶解纤维素, 配制纺丝溶液, 采用常规的湿法纺丝技术纺制了纤维素纤维。纤维结构及性能的研究结果表明, 该纤维具有较高的结晶度, 模量大, 伸长小, 而其他性能与普通粘胶纤维相似。

由于再生纤维素纤维具有吸湿性好、穿着舒适等优良性能, 作为化学纤维的重要品种一直得到持续稳定的发展。然而, 传统的粘胶纤维生产工艺复杂, 并产生大量的“三废”物质, 所以纤维素新型溶剂的研究与开发受到人们重视^[1-3]。用二甲基亚砜/四乙基氯化铵溶剂体系制成的纤维素溶液具有良好的成膜性^[4]。本文借助 X-射线衍射、密度和力学性能测定等方法对 DMSO/TEAC 系纤维素纤维的结构与性能进行了分析与探讨。

一、实验部分

原料纤维素为日本 Alaska Pulp 公司产木浆粕, 平均聚合度 850。DMSO 与 TEAC 均为化学纯试剂。粘胶纤维为日本富士纺织公司产品。

首先用 DMSO 使纤维素充分溶胀, 在捏合机中边搅拌边加入适量 TEAC, 同时逐渐升温至 95℃, 配制成含纤维素 11%(wt) 的均匀纺丝溶液。该溶液在纺丝试验过程中显示出良好的稳定性和纺丝可纺性。用小型湿法纺丝机进行纺丝试验。第一浴以 DMSO/H₂O 为凝固介质, 第二浴为水浴, 使纤维脱溶剂化。最后充分水洗, 室温干燥。

用岛津 RS-3 型粘度仪测定溶液粘度。用理学 D-1A 型 X-射线衍射仪分析纤维的结晶结构, CuK_α 辐射, Ni 滤波。用密度梯度法测定纤维结晶度, 轻液和重液分别为正庚烷和四氯化碳。纤维结晶密度取 1.588g/cm³, 无定

型密度取 1.45g/cm³。用 UTM-III-100S 型强力仪测定纤维力学性能。

二、结果与讨论

室温下 TEAC 在 DMSO 中的溶解度约 20%, 而当温度升高至 95℃ 时可达 45% 左右, 在此温度下, 配制了纤维素/TEAC/DMSO 重量组成为 10.5/43.5/46 的浓溶液。若继续升高温度, 溶液中纤维素的浓度还可适当提高, 但由于 TEAC 在 DMSO 中的溶解度所限, 很难使纤维素的浓度超过 14%。比较 TEAC/DMSO 和纤维素/TEAC/DMSO 两种体系中 TEAC 的含量可知, 在纤维素与 TEAC 之间存在着较强的相互作用, 而这种作用正是造成两种体系中 TEAC 溶解度差异的根源。

随溶液中纤维素浓度提高, TEAC 含量增大, 若在较低温度下存放时, TEAC 很容易从溶液中结晶析出, 发生相分离, 使溶液的稳定性和纺丝可纺性变差。因此, 为保证纺丝溶液均匀和稳定, 纤维素浓度不宜过高, 同时应根据纤维素或 TEAC 含量的不同选择适宜的存放温度。例如, 30℃ 时 5.5% 纤维素溶液的粘度为 $0.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 放置一周后粘度几乎无变化, 而在同样条件下, 10.5% 纤维素溶液出现相分离, 失去正常的流动性, 无法进行粘度的测定。图 1 为纤维素/TEAC/DMSO 三元相图。在均相区, TEAC 的最低含量约 30%, 随其含量增加, 溶液中纤维素浓度增大。当 TEAC 含量约为 45% 时, 纤维素浓度达最

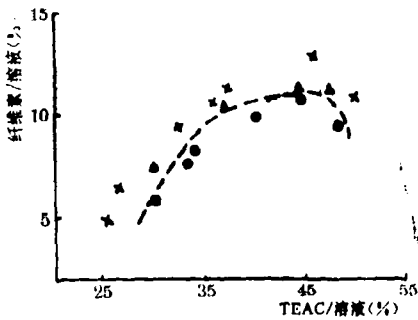
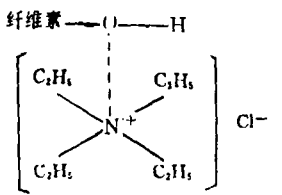


图1 纤维素/TEAC/DMSO三元相图
●—可溶；▲——部分可溶；×——不溶。



大值。如果继续增加TEAC含量，因其在DMSO中的溶解度所限，反而使纤维素含量降低。可见，DMSO/TEAC溶剂体系

图2 纤维素-TEAC分子复合体示意图

为纤维素良溶剂的前提即必须为均相体系，DMSO使纤维素充分溶胀后，TEAC在纤维素微晶体内扩散的同时，切断纤维素分子间羟基的氢键结合，形成如图2所示的分子复合体，使三元体系形成均相溶液。

以纤维素/TEAC/DMSO = 10.5/43.5/46的溶液为纺丝原液，采用常规湿法纺丝技术纺制了纤维素纤维，所得纤维的力学性能列于表1。容易看出，与常规粘胶纤维相比，该纤维的干态和湿态伸长小，模量大，与其他类型非水溶剂体系再生纤维素纤维有相似之处。较高的模量和较低的伸长表明大分子间相互作用的强度较大，纤维刚性较强。

表1 DMSO/TEAC系纤维与粘胶纤维物理性能比较

项 目	DMSO/TEAC系纤维	粘胶纤维
纤度(dtex)	1.42	1.67
干 态:		
断裂强度(cN/dtex)	2.15	2.19
杨氏模量(kg/mm ²)	1390	630
断裂伸参(%)	3.9	18.7
湿 态:		
断裂强度(cN/dtex)	1.46	1.32
杨氏模量(kg/mm ²)	990	160
断裂伸长(%)	5.1	18.6

由图3可见，在衍射图的赤道线方向出现0.554nm和0.402nm两个很强的面反射，以及子午线上较强的0.513nm和第一层线0.427nm等反射。计算结果表明，其晶胞参数与普通再生纤维素纤维如粘胶纤维及二甲基乙酰胺/氯化锂系纤维的纤维素—II型结晶^[6]不同，而更接近纤维素—IV型结晶，即

$$\begin{aligned} a &= 0.811\text{nm} \\ b &= 1.03\text{nm} (\text{纤维轴}) \\ c &= 0.79\text{nm} \\ \beta &= 90^\circ \end{aligned}$$

用密度梯度法测定了DMSO/TEAC系纤维素纤维和常规粘胶纤维的结晶度，它们分别为68.4%和54.1%。结合力学试验的结果，可以认为，三维有序性较强的大分子结构是造成DMSO/TEAC系纤维刚性大、伸长小的主要原因。

参 考 资 料

[1] U. S. P. 3,447, 939 (1969)
 [2] A. Koura, et al, «Faserforsch. Textiltech.», 23, 128 (1972).
 [3] A. Kamide, et al, «Polym. J.», 12, 521 (1980).
 [4] «光谱学与光谱分析», 6, 4 (1991).
 [5] Yoshiyuki Nishio, et al, «Macromolecules», 21, 1270 (1988).

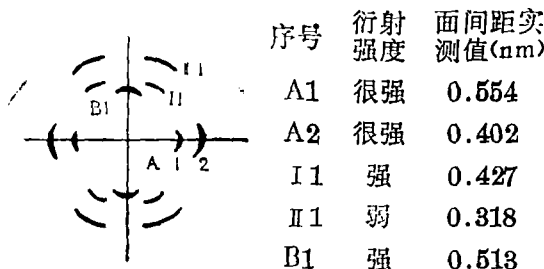


图3 DMSO/TEAC系纤维素纤维X-射线衍射示意及面间距实测值