

Lyocell 纤维的聚集态结构研究

张建春 施楣梧 梁高勇 来侃

(总后军需装备研究所)

(西北纺织工学院)

【摘要】 本文采用 FTIR、GPC、X 衍射、密度测试、比表面积测试、溶胀度测试等方法研究了 Lyocell 纤维的聚集态结构,证明了 Lyocell 纤维属纤维素 II 晶型,确认了该纤维的结构比常规再生纤维素纤维致密,结晶度和取向度更高。

关键词: Lyocell 纤维 聚集态结构 晶型 结晶度 取向度

中图分类号: TS 101.921.1

纤维素是地球上储量最多、分布最广的天然高聚物,是自然界中取之不尽的可再生资源。全球植物所蕴藏的纤维素总量约达在 26.0×10^{10} 吨^[1],植物每年通过光合作用产生的纤维素高达亿万吨数量级^[2]。再生纤维素纤维具有类似于天然纤维素纤维的吸湿性强、抗静电性能好、易染色、易作阻燃整理、所制成的服用织物穿着舒适等优点,但粘胶纤维等常规再生纤维素纤维的缺点是强度低、特别是湿态强度更低,工艺流程长,能量消耗大,生产过程中有 CS_2 、 H_2S 、 $ZnSO_4$ 等污染物产生。Lyocell 纤维属新型溶剂纺再生纤维素纤维,强度接近涤纶纤维且湿强度高,工艺简洁,无污染物产生,是值得优先发展的化学纤维品种。但有关 Lyocell 纤维聚集态结构的研究尚未见著系统的报道。本文采用 FTIR、GPC、X 衍射、密度、比表面积、湿膨胀率测试等方法研究 Lyocell 纤维的聚集态结构。

一、实验部分

1 样品

1.5D×38mm Lyocell 短纤维(英国 Courtaulds 公司)

1.5D×38mm 粘胶短纤维(中国吉林化纤股份有限公司)

120D/30f 粘胶长丝(中国吉林化纤股份有限公司)

2 测试仪器、方法和样品制备

红外光谱(FTIR):Nicol 560 FTIR, KBr

压片。

分子量及其分布:MAXIMA 820 GPC 仪,色谱柱采用 Waters 凝胶,以已知分子量的聚苯乙烯作校准。流动相溶剂为四氢呋喃(THF),25℃;纤维素试样由 55%硫酸、47%硝酸和 3%蒸馏水组成混酸体系在 25℃下硝化 15 分钟制成纤维素硝酸酯,水洗除去游离的混合酸及其它水解、氧化物的硝酸酯;经机械振荡溶于 THF,滤除未溶解物。

广角 X 射线衍射(WAXD):D/Max III A 型 X 射线衍射仪,CuK α 辐射源,加速电压 35kV,电流 20mA,沿赤道线扫描 5~60°。

密度测试:以二甲苯($0.84g/cm^3$)和四氯化碳($1.596g/cm^3$)配置密度梯度管;纤维试样小球经真空干燥后在二甲苯中以 15000 转/分转速离心脱泡,置入密度梯度管,平衡 3 小时。

双折射率测试:偏光显微镜,贝瑞克补偿法。

湿膨胀率测试:纤维在干态、水湿状态或经 5%、11%、15%NaOH 水溶液浸泡后用光学显微镜和接目测微尺测量纤维直径或标记段长度。各种试样的子样数为 30 根。水或 NaOH 水溶液直接滴于载有纤维的载玻片上,数秒钟内即可达到最大的湿膨胀率。

比表面积测试:ASAP-2010 型比表面积测定仪(Micromeritics, USA),吸附气体为 N_2 ,在相对压力 0.06~0.20 范围内基本均匀地检测 6~8 个 N_2 吸附值,求得比表面积的统计平均值。

二、结果与分析

1 FTIR 分析

由 Lyocell 短纤维、粘胶短纤维、粘胶长丝的红外谱图(图 1)可以看出,指纹区中三种纤维素纤维均有三个峰位一致、峰面积接近的特征峰,其中 1636cm^{-1} 归属于 H-O-H 伸缩振动、 1018cm^{-1} 归属于 C-O、C-C 伸缩振动,而 1376cm^{-1} 归属于 C-H 变形振动,也是纤维素纤维的典型结晶带。可知 Lyocell 纤维与粘胶短纤和长丝一样,均属典型的纤维素纤维。

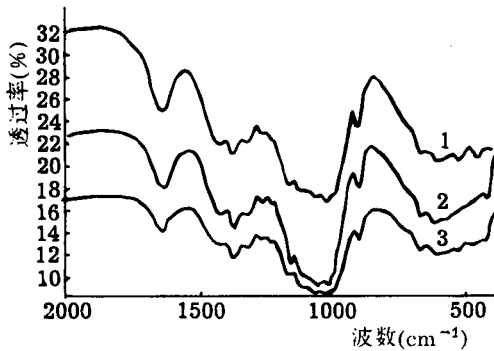


图 1 三种纤维素纤维的红外光谱图
1-粘胶短纤;2-粘胶长丝;3-Lyocell

2 分子量分布

纤维素纤维通常用铜胺溶液溶解后由粘度法测得粘均分子量,而采用溶解分级法或沉淀分级法测纤维素的分子量分布则易发生降解,误差较大。为适应 GPC 仪的淋洗液体系和减少降解,三种纤维素纤维在同样方法处理下制备成纤维素硝酸酯后测得的。图 2 为 GPC 谱图,所测得的 Lyocell 纤维,粘胶短纤、粘胶长丝的数均分子量 M_n 和重均分子量 M_w 如表 1 所示。Lyocell 纤维较粘胶短纤和粘胶长丝有更高的平均分子量和更集中的分子量分布。

表 1 平均分子量实测值

项 目	Lyocell 短纤维	粘胶短纤维	粘胶长丝
M_n	35480	29000	33000
M_w	105800	90800	101800
M_n/M_w	2.98	3.13	3.08

3 X 衍射分析

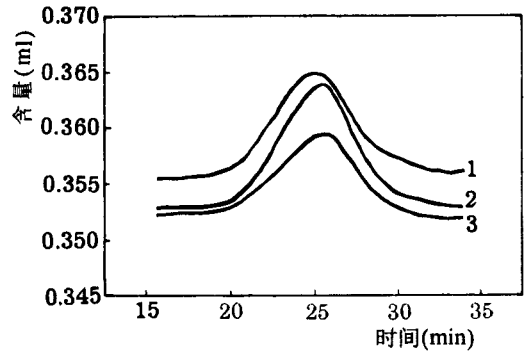


图 2 GPC 分析谱图
1-粘胶长丝;2-粘胶短纤维;3-Lyocell 短纤维

Lyocell 纤维沿赤道线扫描的 X 射线衍射相对强度曲线如图 3 所示, Lyocell 纤维的衍射特征峰($10\bar{1}$)远离(101)峰而与(002)峰叠合在一起,为典型的纤维素 II 晶型的衍射特征。虽然 Lyocell 纤维在纺丝液制备和纺丝过程中曾接触到胺的氧化物,但据上述测试,可知 Lyocell 纤维与粘胶纤维一样,仍属纤维素 II 晶型。

对 X 射线衍射曲线扣除背底散射后,据晶区衍射和非晶区散射的积分面积可得 Lyocell 纤维的结晶度为 53.26%。

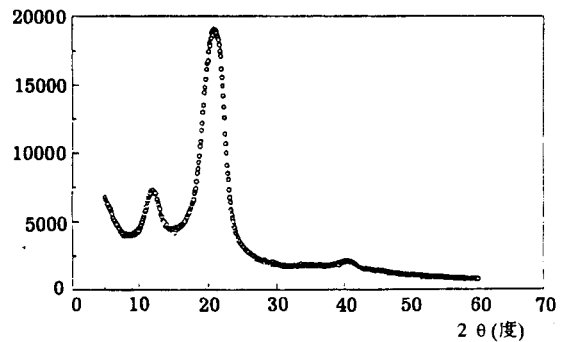


图 3 Lyocell 短纤维沿赤道线扫描的 X 射线衍射相对强度曲线

4 密度和结晶度测定

用密度梯度管法测得的 Lyocell 纤维、粘胶短纤及粘胶长丝在绝干状态下的密度如表 2 所示。晶区密度按纤维素 II 晶型、无定形密度按再生纤维素纤维的无定型区取值^[3],可求得三

种纤维各自的结晶度。Lyocell 短纤维较普通粘胶短纤维有更高的密度和结晶度,且与 X 射线衍射法所测得的结晶度相吻合。

表 2 密度法测得的纤维结晶度

纤维试样	密度(g/cm ³)	结晶度(%)
Lyocell 短纤维	1.5214	53.67
粘胶短纤维	1.5039	39.98
粘胶长丝	1.4962	33.86

5 双折射率测试

Lyocell 短纤维、粘胶短纤维和粘胶长丝的双折射率测试结果见表 6。可以看出, Lyocell 纤维比粘胶短纤维和粘胶长丝有更高的取向度和沿纤维轴向的规整性。

表 3 纤维双折射率测试结果

指 标	Lyocell 短纤维	粘胶短纤维	粘胶长丝
双折射率	0.00611	0.00428	0.00484

6 湿膨胀率测试

Lyocell 纤维、粘胶纤维和棉纤维的水湿膨胀性能如表 4 所示, Lyocell 纤维表现出极高的横向湿膨胀率,而纵向的湿膨胀率极小,由此也可看出 Lyocell 纤维的取向度高于其他纤维素纤维。

表 4 纤维素纤维在水湿条件下的膨胀率

纤维类型	横向(%)	纵向(%)
Lyocell 纤维	40.0	0.03
粘胶纤维	31.0	2.60
细绒棉	8.0	0.60

Lyocell 纤维在干态、湿态和 NaOH 水溶液溶胀后的直径膨胀率如表 5 所示。显示出 Lyocell 纤维在 NaOH 水溶液溶胀后的直径膨胀率远大于水湿膨胀; NaOH 水溶液的浓度并

不与直径膨胀率成正比。

表 5 Lyocell 纤维的横向膨胀率

处理条件	平均直径(μm)	直径膨胀率(%)
干 态	9.6	0.0
H ₂ O 浸泡	12.4	29.2
5%NaOH 浸泡	16.9	76.0
11%NaOH 浸泡	33.9	253.1
15%NaOH 浸泡	23.7	146.9

7 比表面积测试

用 N₂ 吸附法测得 Lyocell 短纤和粘胶短纤的比表面积分别为 0.3594m²/g 和 0.4115m²/g,比粘胶短纤少 12.66%。说明 Lyocell 纤维内部结构紧密,缝隙孔洞少。

三、结 论

虽然 Lyocell 纤维在纺丝液制备和纺丝过程中曾接触到胺的氧化物,但 Lyocell 纤维与粘胶短纤、粘胶长丝一样仍属纤维素 I 纤维。其分子量分布较粘胶短纤、粘胶长丝为窄、平均分子量也较粘胶短纤、粘胶长丝为大。比常规粘胶纤维有更密实的结构、更高的取向度。

参 考 资 料

- [1] 郭义明:《植物纤维化学》,北京轻工业出版社,1991。
- [2] 高洁、汤烈贵主编:《纤维素科学》,北京科学出版社,1996。
- [3] 姚穆、周锦芳等编:《纺织材料学》,北京纺织工业出版社,1980。
- [4] 杨定国:《波谱分析基础及应用》,北京纺织工业出版社,1993.1。
- [5] 胡恒亮、穆详祺编著:《X 射线衍射技术》,北京纺织工业出版社,1988。
- [6] 《中国纺织大学学报》,1998, No. 4, p. 7~9。

欢迎订阅纺织学报