



超临界 CO₂ 处理对聚乳酸纤维性能的影响

杨文芳, 张之秋, 苏志武

(天津工业大学 纺织学院, 天津 300160)

摘要 为了促进无水染色技术在纺织品印染加工中的应用, 采用纤维熔点仪、X 射线衍射仪(WAXS)、双折射率测试仪, 研究不同条件超临界 CO₂ 处理后聚乳酸纤维微结构和物理性能的变化规律, 并将纤维在超临界 CO₂ 介质和水介质中处理后的性能变化进行了对比。结果表明: 在实验条件范围内, 随着超临界 CO₂ 流体处理温度、时间、压力的增加, 纤维的断裂强度、断裂伸长率、取向度降低, 熔点、结晶度提高, 超临界 CO₂ 介质处理后纤维的性能变化较水介质中显著。

关键词 超临界 CO₂; 聚乳酸纤维; 断裂强度; 熔点; 结晶度; 取向度

中图分类号: TS 190.8 文献标志码: A

Influence of supercritical CO₂ treatment on properties of polylactic acid fiber

YANG Wenfang, ZHANG Zhiqiu, SU Zhiwu

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract The paper used fiber melting point instrument, X-ray diffraction spectrometry(WAXS), double refraction rate tester to study the physical properties and micro-structure of polylactic acid (PLA) fibers treated with supercritical CO₂ under different process conditions, the aim is to promote the application of no-water technique for dyeing and printing fabrics. The properties of PLA fibers treated by using supercritical CO₂ were compared with those treated by using water. The results showed that within the experiment conditions, as increasing the temperature, time, and pressure in supercritical CO₂ treatment, the breaking strength, breaking elongation, and the degree of orientation of the treated fibers decreased and the melting point, and crystallinity increased. The change of properties of polylactic acid fiber treated using supercritical CO₂ was more significant as compared with using water.

Key words supercritical CO₂ fluid; polylactic acid fiber; breaking strength; melting point; crystallinity; degree of orientation

用超临界 CO₂ 取代水作为加工介质, 被认为是具有发展前途的无水染整技术, 对涤纶、锦纶、丝绸纤维染整理论及加工技术的研究报道已有很多^[1-5]。聚乳酸(PLA)纤维是近年来开发的环保型纤维, 有关超临界 CO₂ 用于该纤维的应用研究还处于起步阶段^[6]。

超临界 CO₂ 流体具有极性低、黏度低和扩散性好等特点, 它对低极性和非极性物质的溶解能力甚至高于液体, 对非极性或非极性纤维具有较强的渗

透作用, 在纤维中有很好的扩散性能^[7]。PLA 纤维是脂肪族聚酯高聚物, 属于疏水性纤维, 从理论上分析, 超临界 CO₂ 流体易于渗透到纤维中使其溶胀, 这种作用将影响纤维大分子间的作用力, 导致纤维取向度和结晶度等超分子结构发生变化, 进而影响纤维的性能。本文对聚乳酸纤维在不同条件下的超临界 CO₂ 处理后, 其微结构和性能的变化进行了研究, 以期超临界 CO₂ 流体在 PLA 纤维的应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚乳酸纤维, 1.4 dtex × 38 mm, 山东德州棉纺厂提供。

1.2 实验设备与测试仪器

Y120-50-01 型超临界 CO₂ 实验仪(南通飞宇石油科技发展有限公司), LLY-06 电子单纤维强力仪, XP-201 透射偏光显微镜, GP20Na-B 钠光灯, D8 DISCOVER X 射线衍射仪(德国 BRUKER 公司), WC-1 纤维熔点测定仪。

1.3 测试方法

1.3.1 断裂强力

按 GB/T 3916—1997 方法测试纤维的断裂强力。

1.3.2 双折射率

在钠光灯源下, 用偏光显微镜测试纤维的双折射补偿角 θ , 纤维的双折射率为

$$\Delta n = \frac{\theta \lambda}{\pi d}$$

式中: θ 为补偿角, 由仪器测出; d 为纤维直径, mm, 由带刻度目镜的显微镜测出; λ 为入射光波长, 钠光波长为 589 nm。

1.3.3 结晶度

光源为 CuK α 射线, 光导管准直器滤波, 工作电压为 40 kV、电流为 40 mA。

1.3.4 熔点

用 WC-1 纤维熔点测定仪测定纤维熔点。

2 结果与讨论

2.1 处理温度对 PLA 纤维的影响

温度直接影响超临界 CO₂ 流体的物理状态, 当不同状态的流体作用于纤维后, 纤维的微结构和纤维的性能可能会发生变化, 本文研究了超临界 CO₂ 流体处理温度对 PLA 纤维力学性能的影响。实验条件: 压力为 20 MPa, 时间为 30 min, 处理温度分别为 70、80、90、100、110、120 °C。实验结果如表 1 所示。可见随处理温度的升高, 纤维的断裂强度和断裂伸长率均减小。说明纤维大分子链可能发生了断裂, 聚合度降低。当处理温度在 100 °C 时, 断裂强度和断裂伸长率显著下降, 纤维热损伤严重, 但处理温度为 110 °C 和 120 °C 时, 纤维的断裂伸长率有所升

高, 这是由于纤维断裂伸长率的变化取决于纤维大分子聚合度、结晶度和热收缩等综合因素^[8]。当处理温度较高时, 纤维热收缩较高, 其潜在伸长率大于因聚合度降低而导致的伸长率下降。超临界 CO₂ 流体渗入纤维内部, 对纤维产生增塑和溶胀作用, 提高了纤维大分子的活动能力, 进而改变其聚集态结构, 引起纤维熔点的变化。图 1 示出改变超临界 CO₂ 处理温度对纤维熔点的影响。

表 1 处理温度 PLA 对纤维力学性能的影响

Tab.1 Effects of temperature on fiber mechanical property

温度/°C	断裂强度/(cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长率/%
未处理	3.086	52.46
70	2.165	44.10
80	1.967	30.94
90	1.480	26.39
100	0.937	13.10
110	0.795	15.10
120	0.708	17.98

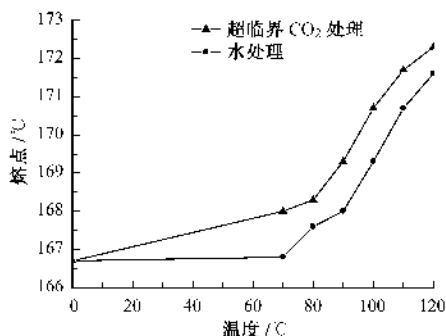


图 1 处理温度对 PLA 纤维熔点的影响

Fig.1 Effects of temperature on fiber melting point

水处理在旋转式红外线小样机中进行, 处理时间 30 min, 浴比 1:30。图 1 表明, 纤维的熔点随超临界 CO₂ 温度的升高而提高。高聚物的熔点取决于其本身的聚集态结构。结晶度高, 晶体规整性好、晶体尺寸大的纤维熔点一般较高。超临界 CO₂ 处理时, 在高温和 CO₂ 流体的增塑作用下, PLA 纤维分子链的活动性增强, 促使纤维大分子链发生重排, 使其结晶度或晶体的规整性或晶体的尺寸有所提高(具体是哪个因素的影响更大还有待进一步研究), 因此, 处理后 PLA 纤维的熔点逐渐升高。由图 1 还可看出, 水处理的 PLA 纤维熔点随着处理温度的升高而升高, 但升高幅度小于超临界 CO₂ 处理的纤维。因为与水处理相比, 超临界 CO₂ 流体的增塑膨化作用对纤维的大分子链段重排聚集态的影响更大^[9]。

PLA 纤维是一种热塑性纤维, 一定温度条件下

的热处理会使分子链段热运动加剧,分子间作用力被破坏,分子链段蠕动重排,在冷却过程中,相邻分子链段在新的位置重新建立分子间作用力,导致纤维结晶情况发生变化^[10]。同时,热处理所采用的介质种类不同,纤维的结构和性能变化也出现较大差异。本文探讨了在规定条件下,超临界 CO₂ 处理温度对 PLA 纤维结晶度的影响,结果如图 2 所示。

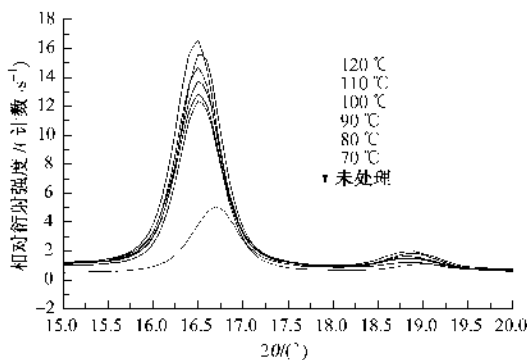


图 2 处理温度对 PLA 纤维结晶度的影响

Fig.2 Effect of temperature on fiber crystallinity

由图 2 可知,与未处理的纤维比较,处理后 PLA 纤维的 X 射线相对衍射强度增加幅度很大。这说明其结晶度有很大提高^[11-12]。当超临界 CO₂ 流体处理温度由 70 °C 逐渐升高到 120 °C 时,衍射峰强度出现依次升高的趋势。表明在此温度变化范围内,由于介质温度升高和流体的增塑作用,有利于纤维大分子链段的运动,进而引起纤维内部链段的重排,产生重结晶,因此,随着处理温度的升高,PLA 纤维的结晶度随之增大。

在介质的热作用和增塑作用下,纤维链段的运动还会导致取向度的变化。双折射率是表征纤维大分子取向程度的重要参数,纤维双折射现象源于大分子或微晶体的各向异性,如果纤维大分子完全没有取向,则纤维不存在双折射现象,反之纤维的取向度大。图 3 示出在超临界 CO₂ 和水介质中处理后纤维的双折射值。与未处理的纤维相比,经过超临界 CO₂ 处理的 PLA 纤维双折射率降低,且随着处理温度的升高,纤维的双折射率逐渐减小,这表明超临界 CO₂ 处理后引起 PLA 纤维的取向度下降。水处理 PLA 纤维的双折射率也是随着处理温度的升高而降低,但是降低的幅度比超临界 CO₂ 处理的要小,表明水的作用要小于超临界 CO₂ 的作用。

2.2 处理时间对 PLA 纤维的影响

处理时间对 PLA 纤维力学性能的影响如表 2

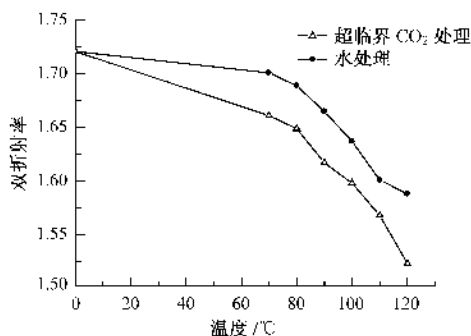


图 3 处理温度对 PLA 纤维双折射率的影响

Fig.3 Effects of temperature on fiber double refraction rate

所示。实验条件为处理温度 90 °C,处理压力 20 MPa,处理时间 10、20、30、40 min。

表 2 处理时间对 PLA 纤维力学性能的影响

Tab.2 Effect of time on fiber mechanical property

处理时间/min	断裂强度/(cN•dtex ⁻¹)	断裂伸长率/%
未处理	3.086	52.46
10	2.022	41.69
20	1.724	31.00
30	1.480	26.39
40	1.021	18.19

表 2 表明:与未处理的纤维相比,超临界 CO₂ 处理后的 PLA 纤维断裂强力和断裂伸长率都随着处理时间的延长而减小。这是由于处理时间越长,流体进入 PLA 纤维内部的作用时间越长,纤维大分子链热降解越严重。处理时间对 PLA 纤维熔点的影响如图 4 所示。

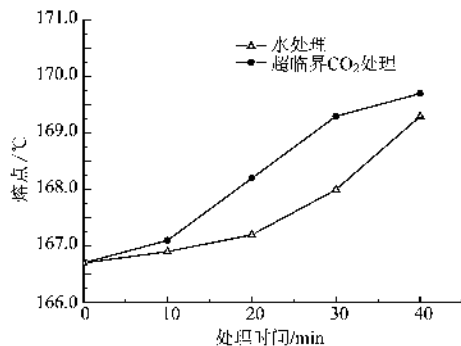


图 4 处理时间对 PLA 纤维熔点的影响

Fig.4 Effect of time on fiber melting point

从图 4 可以看出,随着处理时间的延长,PLA 纤维的熔点增大。如上所述,纤维的聚集态结构影响着纤维的熔点,纤维在有序度上提高幅度越大,纤维熔点提升越高。图中示出水处理后纤维的熔点随着处理时间的增加而升高,但增加的程度比超临界 CO₂ 处理的要小,表明在水介质中处理纤维熔点有

小幅增长。

图 5 示出处理时间对 PLA 纤维结晶度的影响。可以看出,当处理时间由 10 min 增加到 40 min 时,衍射峰强度逐渐增大。表明纤维结晶度随着处理时间的延长而增加,处理时间越长,超临界 CO₂ 流体对 PLA 纤维的增塑膨化作用越充分,纤维大分子链段有足够的时间进行重排,纤维的结晶度相应增大。这一结论与处理后纤维熔点升高的事实相吻合。

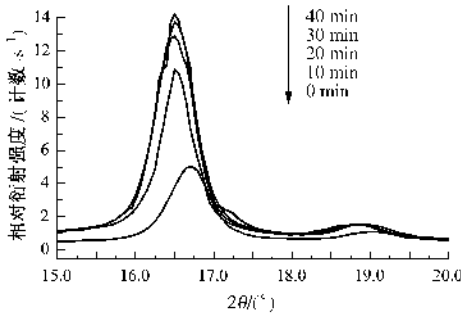


图 5 处理时间对 PLA 结晶度的影响

Fig.5 Effect of time on fiber crystallinity

处理时间对 PLA 纤维取向度的影响如图 6 所示。可以看出,超临界 CO₂ 处理后纤维的双折射率随着处理时间的延长而逐渐减小,即纤维的取向度减小了。水处理后 PLA 纤维的双折射率也随时间的延长而逐渐减小,但比超临界 CO₂ 处理降低的程度小。

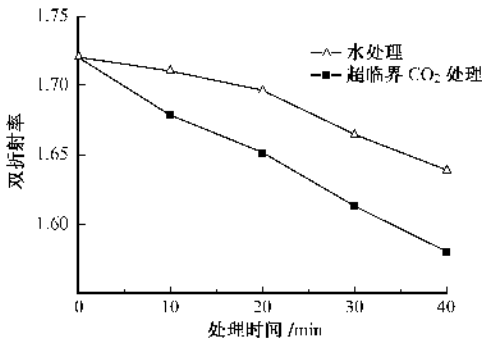


图 6 处理时间对 PLA 纤维双折射率的影响

Fig.6 Effect of time on fiber double refraction

2.3 超临界 CO₂ 处理压力对 PLA 纤维的影响

超临界 CO₂ 压力对 PLA 纤维力学性能的影响如表 3 所示。实验条件为处理温度 90 °C,处理时间 30 min,处理压力 10、15、20、25、30 MPa。与未处理的纤维相比,其断裂强力和断裂伸长率随着处理压力的增大而减小。这可能是由 2 方面的原因造成的:一方面是压力增大,CO₂ 流体密度增大,对 PLA 纤维的增塑作用加强,削弱了大分子之间的作用力,断裂

强力下降;另一方面,超临界 CO₂ 密度增加,单位体积的热值也增加了,传递给纤维大分子的热量增加,使纤维的热损伤增加,强度下降。

表 3 处理压力对 PLA 纤维力学性能的影响

Tab.3 Effect of pressure on fiber mechanical property

压力/MPa	断裂强度/(cN•dtex ⁻¹)	断裂伸长率/%
未处理	3.086	52.46
10	1.911	29.29
15	1.622	27.09
20	1.480	26.39
25	1.039	18.89
30	0.948	15.10

图 7 示出处理压力对 PLA 纤维熔点的影响。可以看出,随着处理压力的升高,PLA 纤维的熔点提高。这可能是因为随着压力的增加,超临界 CO₂ 流体密度增大,对纤维的作用加剧,促进了纤维结晶度或晶体完整性提高,纤维熔点升高。图 8 示出处理压力对 PLA 纤维结晶度的影响。

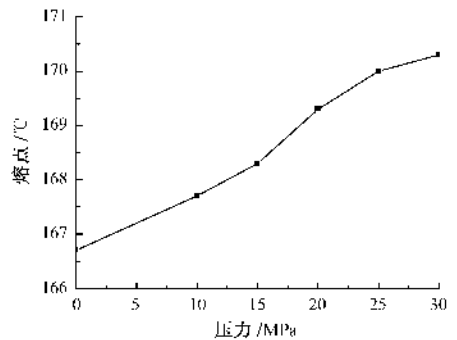


图 7 处理压力对 PLA 纤维熔点的影响

Fig.7 Effect of pressure on fiber melting point

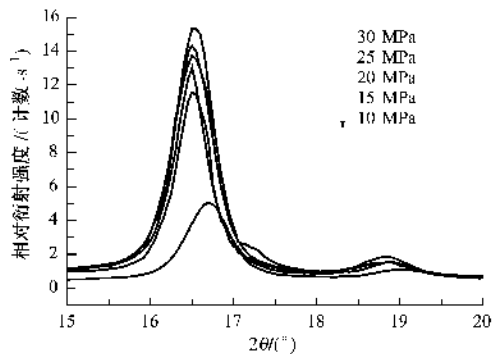


图 8 处理压力对 PLA 结晶度的影响

Fig.8 Effect of pressure on fiber crystallinity

由图 8 可见,随处理压力增加,衍射峰强度增加,表明 PLA 纤维的结晶度增加。等温升压,流体密度增大,进入纤维内部的 CO₂ 流体对纤维的增塑

和溶胀作用加剧,大分子链段的活动性增强,在更有序的位置上重排,使结晶度提高。这一结果与熔点随处理压力的升高相吻合。

图 9 示出处理压力对 PLA 纤维双折射率的影响。可以看出,随着处理压力的增加,PLA 纤维的双折射率逐渐减小,即纤维取向度降低,且随处理压力的增加,取向度降低。

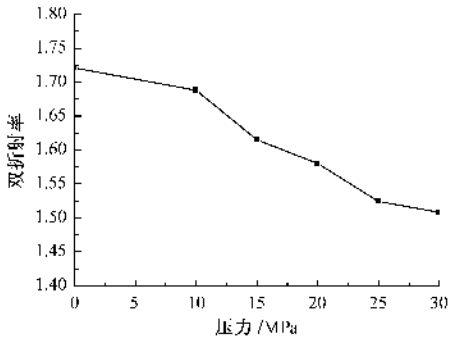


图 9 处理压力对 PLA 纤维双折射率的影响

Fig.9 Effect of pressure on fiber double refraction rate

3 结 论

1)超临界 CO₂ 处理对 PLA 纤维有一定的损伤,随着处理温度、压力和时间的增大,其断裂强度和断裂伸长率都相应减小。

2)超临界 CO₂ 处理后,PLA 纤维熔点、结晶度提高,随着处理温度、压力和时间的增大呈逐渐升高的趋势。

3)超临界 CO₂ 处理后,纤维的取向度降低,随着处理温度、压力和时间的增大逐渐降低。

4)在水介质中处理,PLA 纤维的结构与性能也发生变化,但变化幅度比超临界 CO₂ 处理的变化程度小。

FZXB

参考文献:

[1] 余志成,林鹤鸣,张珍.涤纶织物在超临界二氧化碳中的染色性能研究[J].纺织学报,2004,25(4):18-20.
YU Zhicheng, LIN Heming, ZHANG Zhen. The studies of dyeing polyester fabric in supercritical CO₂ [J]. Journal of Textile Research, 2004, 25(4): 18-20.

[2] DREWS, JORDAN M J. The effect of supercritical CO₂ dyeing conditions on the morphology of polyester fibers [J]. Tex Chem Colorist, 1998, 30(6): 13-20.

[3] RITA M, DE Giorgi. Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂ [J]. Dyes and Pigments, 2000, 45: 75-79.

[4] 林春绵,宋赛赛,周红艺,等.锦纶在超临界二氧化碳中的染色研究[J].印染,2006(7):1-3.
LIN Chunmian, SONG Saisai, ZHOU Hongyi, et al. Nylon dyeing in supercritical carbon dioxide fluid [J]. Dyeing and Finishing, 2006(7): 1-3.

[5] 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):22-25.
RAN Ruilong, LONG Jiajie, XU Shui, et al. Effect of supercritical CO₂ treatment on the structure of silk [J]. Journal of Silk, 2006(5): 22-25.

[6] 杨文芳,王雷.超临界 CO₂ 在 PLA 纤维染色中的应用[J].纺织学报,2007,28(12):42-44.
YANG Wenfang WANG Lei. Supercritical CO₂ fluid for dyeing poly(lactic acid) fiber [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(12): 42-44.

[7] 宋心远,沈煜如.新型染整技术[M].北京:中国纺织出版社,1999:251-256.
SONG Xinyuan, SHEN Yuru. New Technic of Dyeing and Finishing [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 1999: 251-256.

[8] MAJDA Sfiligoj Smole, PETER Zipper. The influence of different treatment media on the structure of PET fibres [J]. Mat Res Innovat, 2002(6): 554.

[9] 王菊生,孙铠.染整工艺原理:第2册[M].北京:纺织工业出版社,1987:194.
WANG Jusheng, SUN Kai. Technological Principles of Dyeing and Finishing: Volume II [M]. Beijing: Textile Industry Publisher, 1987: 194.

[10] 龙家杰,陆同庆,程安康.超临界二氧化碳对涤纶纤维结构和性能的影响[J].丝绸,2004(3):34-36.
LONG Jiajie, LU Tongqing, CHENG Ankang. Effect of supercritical CO₂ treatment on the structure and properties of polyester [J]. Silk, 2004(3): 34-36.

[11] 纺织材料学编写组.纺织材料学[M].北京:纺织工业出版社,1980:228-230.
Textile Material Science Compile Group. Textile Material Science [M]. Beijing: Textile Industry Publisher, 1980: 228-230.