

香蕉粘胶纤维的结构和性能研究



HE Jun-yan

何俊燕^{1,2}, 张 劲^{2*}, 李勤奋¹, 连文伟², 黄 涛²

(1. 中国热带农业科学院环境与植物保护研究所, 海南 儋州 571737;

2. 中国热带农业科学院农业机械研究所, 广东 湛江 524091)

摘 要: 采用感官评定、SEM、FT-IR、铜氨溶液法、TG、DTG 和 DSC 等分析方法对香蕉粘胶纤维的结构和性能进行表征,并与香蕉原纤维进行比较。结果表明:香蕉粘胶纤维洁白发亮,柔软细腻,有一定卷曲,表面光滑,纵向平行排列,有沟槽,截面呈不规则锯齿形;香蕉粘胶纤维具有纤维素的特征基团,1734.79、1425.75 和 1511.23 cm^{-1} 处吸收峰几乎消失,聚合度为 325,在空气中起始热分解温度与香蕉原纤维相近,总放热量约高出 975.5 J/g,在氮气中起始热分解温度比香蕉原纤维约低 28 $^{\circ}\text{C}$,总吸热量约高出 36.42 J/g。香蕉粘胶纤维属于棉型粘胶短纤维,湿强度为 0.95 cN/dtex,干强度为 2.26 cN/dtex,纯度较高,热稳定性较好,是一种良好的纺织材料。

关键词: 香蕉;粘胶纤维;结构;性能

中图分类号:TQ351;TS121

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2011)01-0109-06

Structure and Properties of Banana Viscose Fiber

HE Jun-yan^{1,2}, ZHANG Jin², LI Qin-fen¹, LIAN Wen-wei², HUANG Tao²

(1. Environment and Plant Protection Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Danzhou 571737, China;

2. Agricultural Machinery Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524091, China)

Abstract: The structure and properties of banana viscose fiber were characterized by sensory evaluation, SEM, FT-IR, copper-ammonia solution method, TG, DTG and DSC analyses in comparison with original banana fiber. The results showed that banana viscose fiber was clean, bright, soft, crimp and silky. It arranged vertically in parallel. Some grooves in the surface and irregular zigzags in cross section were observed. The characteristic groups of cellulose with absorption bands at 1734.79, 1425.75 and 1511.23 cm^{-1} almost disappeared. The polymerization degree of banana viscose fiber was 325. The initial decomposition temperature of banana viscose fiber in air was similar to banana fiber and total heat-release was about 975.5 J/g higher than the later. The initial decomposition temperature of banana viscose fiber in nitrogen was 28 $^{\circ}\text{C}$ lower than original banana fiber and total heat-absorption was 36.42 J/g higher than banana fiber. Banana viscose fiber belongs to cotton-type viscose staple fiber. The wet and dry breaking tenacities of banana viscose fiber were 0.95 and 2.26 cN/dtex respectively. The purity and thermal stability were high. It is a good kind of textile material.

Key words: banana; viscose fiber; structure; property

香蕉 (*Musa paradisiaca*) 属芭蕉科芭蕉属单子叶草本植物,又指其果实,是“南国四大果品”之一,世界上有 130 多个国家和地区种植香蕉,中美洲种植最多、亚洲次之。我国的香蕉种植主要分布在广东、广西、福建、台湾、云南和海南,贵州、四川、重庆也有少量栽培^[1-2]。据联合国粮农组织 (FAO) 统计,2008 年我国香蕉收获面积为 31.11 万公顷^[3],经初步计算可知:理论茎纤维含量超过 15 万吨。香蕉茎纤维属韧皮类纤维,主要成分为纤维素,此外含有半纤维素、木质素、果胶、蜡质和灰分等。香蕉茎纤维性能与一般麻类纤维相似,吸湿放湿快、光泽好、质量小、回潮率大,但强度高、伸长小、纤维粗硬、初始模

收稿日期:2010-07-29

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2009hzs1J031)

作者简介:何俊燕(1983-),女,山西清徐人,研究实习生,硕士,主要从事热带纤维材料研究工作

* 通讯作者:张 劲,研究员,博士生导师,主要从事热带农业废弃物综合利用及农业机械化工程研究;E-mail:Zj1204@tom.com。

量高,是一种有待开发的新型纺织原料^[4]。我国加入 WTO 后,纺织工业发展迅速,进一步加剧了纺织面料的紧张局面,开辟新的纺织原料,以满足市场需求,势在必行。粘胶短纤维属天然纤维素再生纤维,不仅具有棉的特性,还具有蚕丝的部分优点,是棉花和蚕丝的最好代用品,在纺织行业已得到广泛应用。然而采用香蕉茎纤维制备粘胶纤维后结构及性能方面的研究鲜见报道。作者以香蕉茎纤维为原料制备香蕉粘胶纤维,采用感官评价、扫描电镜(SEM)、傅立叶红外光谱(FT-IR)、热重分析(TG)、微商热重分析(DTG)和差示扫描量热分析(DSC)等方法,探讨香蕉粘胶纤维的结构和性能关系,旨在为香蕉茎纤维的开发利用提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验原料

香蕉原纤维取自广东湛江地区,由中国热带农业科学院农业机械研究所自主研制的 QP-1800 型香蕉茎秆切割破片机和 GZ-390 型香蕉茎秆刮麻机提取得到香蕉茎纤维;香蕉粘胶纤维由中国热带农业科学院农业机械研究所试制。

1.2 纤维结构表征

1.2.1 形态结构观察 将样品夹持于纤维切片器中,切片后均匀平铺于样品台上,经真空溅射镀金后,采用 S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司)观察纤维表面和截面的微观形态,同时进行感官评价。

1.2.2 红外光谱分析 取约 1 mg 样品与预干燥的约 200 mg KBr 在玛瑙研钵中混合均匀,充分研磨后进行压片,取出锭片,装入固体样品测试架中,采用 Spectrum GX-1 型傅里叶转换红外光谱仪(美国 PE 公司)进行红外光谱测定,测定范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 性能测试

1.3.1 聚合度测试 采用铜氨溶液法对香蕉粘胶纤维和香蕉原纤维分别进行测定,采用乌氏粘度计测得相对黏度值,然后换算为纤维聚合度。

1.3.2 TG、DTG 和 DSC 测试 将样品剪碎成粉末状,放入样品池中平衡后采用 STA 449C/4/G 型同步综合热分析仪(德国 NETZSCH 公司)进行 TG、DTG 和 DSC 图谱测定。测试条件:温度范围为 $25\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,分别采用氮气和普通空气作为环境气氛,气流速度 $50\text{ mL}/\text{min}$ 。

1.3.3 质量测试 取样及试样制备按 GB/T 14334-2006 执行;断裂强度、断裂伸长率、断裂强力变异系数按 GB/T 14337-2008 测定;线密度及偏差率按 GB/T 14335-2008 测定;长度及偏差率、超长率、倍长纤维按 GB/T 14336 测定;残硫量按 FZ/T 50014-2008 测定;疵点、油污黄纤维按 GB/T 14339-2008 测定;白度按 FZ/T 50013-2008 测定。然后依据 GB/T 14463-2008 对香蕉粘胶纤维进行评定。

2 结果与讨论

2.1 形态结构

香蕉粘胶纤维和香蕉原纤维的微观表面及截面形貌分别如图 1 和图 2 所示。

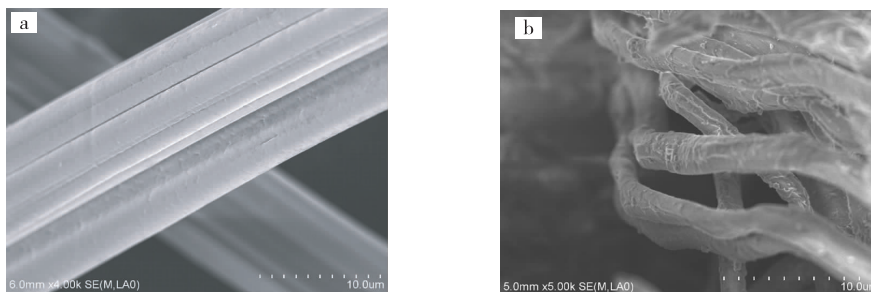


图 1 香蕉粘胶纤维(a)及原纤维(b)表面

Fig. 1 Surface morphologies of banana viscose fiber (a) and banana fiber (b)

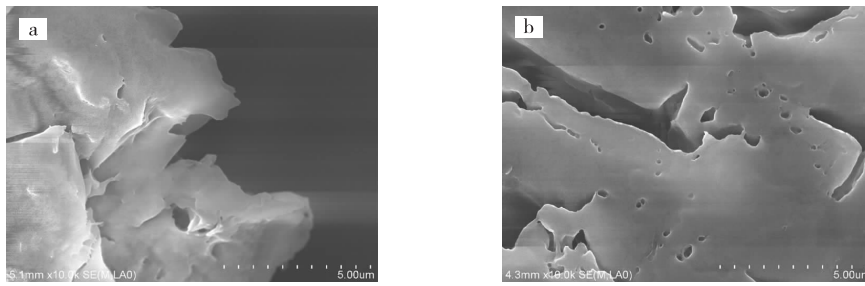


图 2 香蕉粘胶纤维 (a) 及原纤维 (b) 截面形态

Fig. 2 Cross section morphologies of banana viscose fiber (a) and banana fiber (b)

由图 1(a)可知:香蕉粘胶纤维呈纵向有序平行排列,有沟槽,单纤维彼此间粘连,表面杂质较少、平滑,光泽度较好;香蕉粘胶纤维截面呈不规则锯齿形状,如图 2(a)。由图 1(b)可知:香蕉原纤维在胶质基体中呈纵向平行排列的柱体,有沟槽,纤维表面包裹杂质较多,而且相对比较粗糙,凹凸不平,横向有节枝;香蕉原纤维截面呈不规则锯齿形状,中空结构,中空四周有许多微孔,如图 2(b)所示。表面沟槽和中空结构是具有良好吸/放湿性能的先决条件,中空结构有利于吸附氧气,从而抑制厌氧菌的生存,此外,还有利于水分的渗入、消除静电及防紫外线等^[5]。经感官分析可知,香蕉粘胶纤维洁白发亮,柔软细腻,有一定卷曲,而原纤维呈驼色,表面杂质较多,质地硬实挺阔,卷曲性较差。

电镜和感官观察结果表明,香蕉纤维制成粘胶纤维后,纤维的形态结构发生了明显变化,柔软度等服用性能大大改善。

2.2 傅立叶红外光谱

香蕉粘胶纤维和原纤维的红外光谱如图 3 所示。香蕉粘胶纤维和原纤维在 $1300\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 处的红外光谱存在明显区别,表明香蕉原纤维制成粘胶纤维后其结构及化学成分发生较大改变。 3443.80 cm^{-1} 处有一较强吸收峰,该峰是由 OH 伸缩振动所引起的一个较宽的吸收带,具有纤维素的特征谱带,与香蕉原纤维在 3431.54 cm^{-1} 位置有差异,谱带宽度也不相同。 2893.07 cm^{-1} 处的吸收峰强度较弱,由 CH 伸缩振动引起,也是纤维素的特征谱带。 1647.82 cm^{-1} 处吸收峰有较大的增强,表明纤维吸附水较多。与香蕉原纤维相比,香蕉粘胶纤维谱带上 1734.79 cm^{-1} (半纤维素聚木糖的 C=O 伸缩振动峰)、 1639.07 cm^{-1} (吸附水)、 1511.23 cm^{-1} (木质素中芳环骨架伸缩振动)和 1425.75 cm^{-1} (CH_2 弯曲振动,它是纤维素和半纤维素的吸收峰)吸收峰基本消失^[6-9],这与香蕉粘胶纤维制作过程中大多数木质素、半纤维素等成分的去有关。香蕉粘胶纤维在 $1380\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 之间除了有吸附水的吸收外,并未出现木质素和半纤维素的吸收峰,表明其纯度较高^[10]。此外, 1374.11 、 1259.18 、 1160.55 、 1058.91 、 894.91 cm^{-1} 处吸收峰的位置与原纤维基本相同,其中 1374.11 和 1259.18 cm^{-1} 处吸收峰是由 CH 弯曲振动引起, 1160.55 cm^{-1} 处吸收峰是由环状 C—O—C 不对称面内伸缩振动引起, 1058.91 cm^{-1} 处吸收峰是由环状 C—O—C 伸缩振动的 C—O 伸缩振动引起, 894.91 cm^{-1} 处吸收峰是由环状 C—O—C 不对称面外伸缩振动/ $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})$ 非平面摇摆振动引起^[11]。

2.3 聚合度分析

香蕉粘胶纤维和香蕉原纤维的纤维素聚合度分别为 325 和 1 980。结果表明:香蕉粘胶纤维作为一种再生纤维素纤维,其聚合度远低于香蕉原纤维。这是由于香蕉原纤维属于天然纤维,是高聚物的集合体,而香蕉粘胶纤维在制备过程中由于受到化学及物理作用,大分子链被破坏,从而使纤维素的聚合度下降。

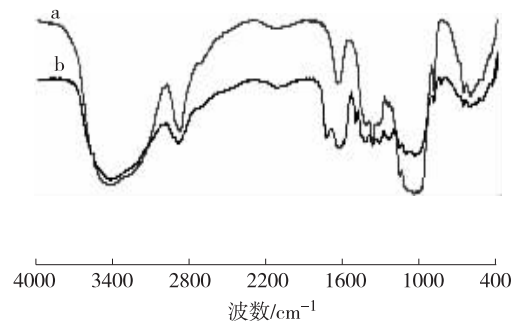


图 3 香蕉粘胶纤维 (a) 及原纤维 (b) 傅立叶红外吸收光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of banana viscose fiber (a) and banana fiber (b)

2.4 TG 和 DTG 分析

香蕉粘胶纤维和原纤维在空气中的 TG、DTG 曲线如图 4 所示。结果表明:香蕉粘胶纤维在空气中的热分解过程分为 3 个阶段,第 1 阶段是干燥稳定期, TG 曲线略有下降而后质量保持较长时间的稳定,相对应的 DTG 曲线先有一较小的下降峰而后趋于稳定,此阶段发生在 96.9 °C 前,纤维质量有 8.57 % 的损失,而香蕉原纤维的第一热分解阶段位于 100.7 °C 前,纤维质量有 4.21 % 的损失,这可能是由于粘胶纤维表面杂质较少,对纤维的保护作用则受到一定削弱,从而有利于样品中游离水、吸附水和结晶水等的蒸发以及葡萄糖单元脱水;第 2 阶段是热解失重期,发生在 294.5~326.6 °C,质量损失 61.06 %, TG 曲线呈大幅下降趋势,DTG 曲线与之相对应,313.6 °C 时失重率最大,香蕉原纤维在第二阶段热分解温度相同,质量损失 58.39 %, 321.6 °C 时失重率最大,这可能是由于随着温度不断升高,纤维开始出现热降解反应,即组成纤维素结构中的糖苷键开始断裂,分解成低相对分子质量的挥发性化合物及其它不稳定化合物;第 3 阶段是残留气化期,330.7~390.1 °C 时, TG 及 DTG 曲线逐渐趋于平缓,而后急剧下降,410.9 °C 时失重率最大,香蕉原纤维 TG 及 DTG 曲线变化同粘胶纤维,419.3 °C 时失重率最大,该阶段是纤维残余部分气化分解直到完全炭化的过程。经对比分析,香蕉粘胶纤维在空气中的热失重情况与原纤维相近,制成织物后正常熨烫(180~220 °C)时,不会受到热破坏。TG、DTG 分析结果表明:粘胶制作工艺对香蕉纤维的热稳定性影响较小。

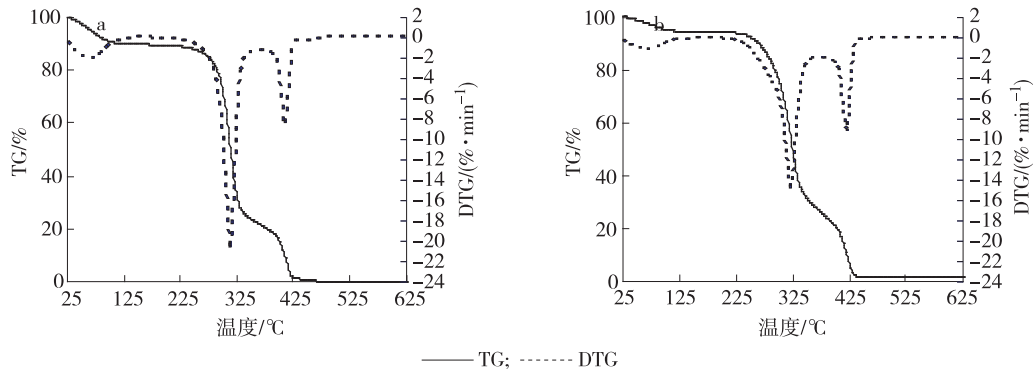


图 4 香蕉粘胶纤维(a)及原纤维(b)在空气中的 TG、DTG 曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of banana viscose fiber (a) and banana fiber (b) in air

香蕉粘胶纤维和原纤维在氮气中的 TG、DTG 曲线如图 5 所示。结果表明:香蕉粘胶纤维在氮气气氛中的热分解过程同样分为 3 个阶段,但起始分解温度(308.7 °C)略高于在空气中(294.5 °C),香蕉原纤维在氮气中的起始分解温度(312.6 °C)同样略高于在空气中(294.5 °C),这可能是由于纤维材料在空气中比惰性气体中更容易发生热降解。而且香蕉粘胶纤维在氮气与空气中的 TG 及 DTG 曲线变化趋势相近,表明香蕉粘胶纤维在这两种气氛中的降解机制类似,略有不同的是,在氮气气氛中第三降解阶段 TG 及 DTG 曲线呈逐渐下降趋势。

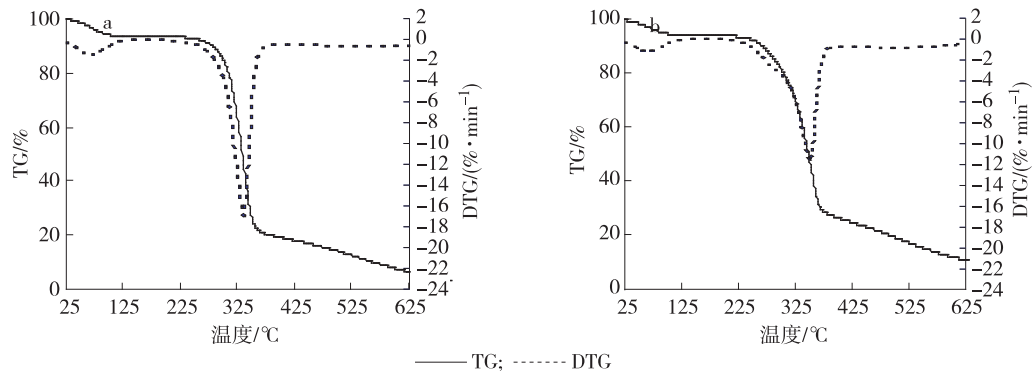


图 5 香蕉粘胶纤维(a)及原纤维(b)在氮气中的 TG、DTG 曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of banana viscose fiber (a) and banana fiber (b) in nitrogen

2.5 DSC 分析

香蕉粘胶纤维在空气中的 DSC 曲线如图 6(a) 所示。香蕉粘胶纤维的 DSC 曲线有两个放热峰,两个峰温及出峰起始温度与香蕉原纤维均无明显差异。实验条件下,香蕉粘胶纤维在 73 °C 左右有一小峰,这是由于纤维表面有亲水基团,水分的蒸发导致吸热,水分含量越高,吸热越大,这与 TG、DTG 实验相一致。香蕉粘胶纤维在 311.2 °C 时出现低而宽的第一个放热峰,此时纤维结构开始变化,329.5 °C 达到最高点,该放热峰主要是分子主链的热裂解产生的吸收峰。404.9 °C 出现较高而窄的第二个放热峰,412.8 °C 时达到最高点,这可能是由于纤维内部无定形区减小,有序度增加进入晶区,分子在晶体表面或晶体内部重新排列,随着温度不断升高,纤维素解聚生成热裂解产物,多数为低相对分子质量易燃烧化合物^[12],从而发生氧化反应,放热量增加。香蕉原纤维在 309.2 °C 开始出现第一个放热峰,335.7 °C 时达到最高点,411.8 °C 开始出现第二个放热峰,422.8 °C 时达到最高点。香蕉粘胶纤维两个放热峰的热量(1 461 和 1 283 J/g)大于香蕉原纤维(1 034 和 734.5 J/g),说明制成粘胶纤维后热稳定性有所下降,这与香蕉粘胶纤维在制备过程中,分子结构受到各种物理和化学作用的破坏密切相关。

香蕉粘胶纤维在氮气气氛中的 DSC 曲线如图 6(b) 所示。从 44.1~123.2 °C 过程中,出现一个吸热峰,峰顶位于 79.6 °C 处,纤维吸收的热量为 85.8 J/g,这是由于纤维中的水分蒸发所致。从 123.2~300 °C 的过程中,纤维的 DSC 曲线较为平缓,纤维结构没有发生明显变化。在 301.9~354.8 °C 之间出现一个吸热峰,342.8 °C 达到最高点,纤维吸收的热量为 436.8 J/g,该吸收峰是纤维素热裂解的吸收峰,在高温条件下,纤维素发生解聚反应,需要吸收大量热量。香蕉原纤维除水的吸热峰外(84.2 °C, 49.58 J/g),在 329.9~370.6 °C 之间有一个吸热峰,357.7 °C 达到最高点,纤维吸收的热量为 436.6 J/g。经对比分析,香蕉粘胶纤维的热分解起始温度和热分解最高温度均略低于香蕉原纤维,表明粘胶纤维热稳定性受到一定破坏。

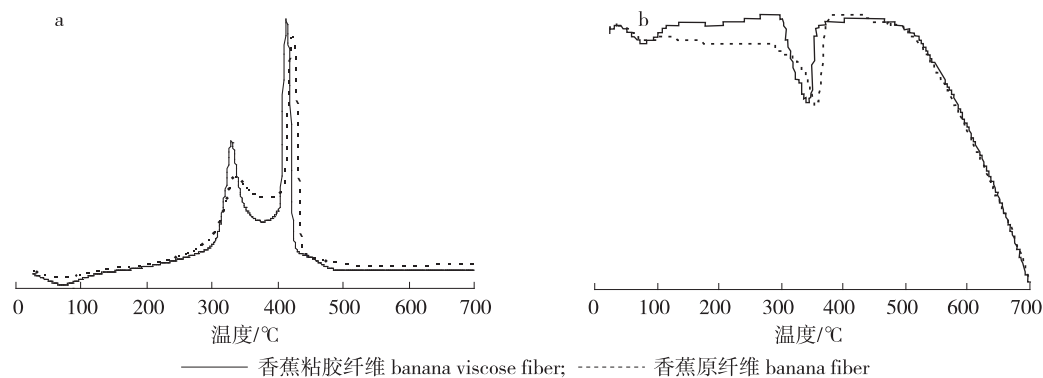


图 6 香蕉粘胶纤维及原纤维在空气 (a) 及氮气 (b) 中的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of banana viscose fiber and banana fiber in air (a) and nitrogen (b)

2.6 质量分析

香蕉粘胶纤维的质量指标测定结果见表 1。根据 GB/T 14463 - 2008,香蕉粘胶纤维(1.71 dtex × 35.9 mm)属于棉型粘胶短纤维,干强度较好,湿强度较差,这是由于香蕉粘胶纤维聚合度较低,分子链之间的作用力较弱,施加一定外力时或在水分子的作用下,削弱了大分子之间的作用力,有利于分子链或其它结构单元之间的相对滑移^[12]。除湿强度外,其它 11 项指标均达到优等品的要求,完全适合作为纺织原料。据报道:香蕉原纤维单纤维很短,木质素含量高,不能直接纺纱,香蕉纤维的提取和加工是目前研究的薄弱环节,尤其是对其脱胶工艺的研究尚处在实验室阶段,其工艺纤维也较粗,可纺性差,目前一般也只能用于纺中低档纱,不合适做纺织面料^[13-16]。因此,开发香蕉粘胶纤维是高值化利用香蕉茎纤维的重要途径之一。

表1 香蕉粘胶纤维质量指标
Table 1 Quality indexes of banana viscose fiber

| 指标 index | 数值 value | 等级 grade |
|---|-------------|-------------|
| 线密度 linear density/dtex | 1.71 | |
| 长度 length/mm | 35.9 | |
| 干强度 dry breaking tenacity/(cN · dtex ⁻¹) | 2.26 | 优 excellent |
| 干伸率 dry breaking elongation rate/% | 20.4 | 优 excellent |
| 干强变异系数 coefficient of variance of dry breaking tenacity/% | 12.4 | 优 excellent |
| 湿强度 wet breaking tenacity/(cN · dtex ⁻¹) | 0.95 | 合格 eligible |
| 线密度偏差 linear density deviation/% | 2.40 | 优 excellent |
| 超长率 overlength rate/% | 0.4 | 优 excellent |
| 白度 whiteness/% | 69.2 | 优 excellent |
| 残硫量 residual sulfur content/(g · g ⁻¹) | 89 | 优 excellent |
| 疵点 defect/(g · g ⁻¹) | 30 | 优 excellent |
| 油污黄纤维 oiled yellowish fiber/(g · g ⁻¹) | 0 | 优 excellent |
| 倍长纤维 multiple length staple fiber/(g · g ⁻¹) | 0 | 优 excellent |
| 长度偏差率 length deviation rate/% | -5.5 | 优 excellent |

3 结论

3.1 感官分析和 SEM 扫描结果表明:香蕉粘胶纤维洁白发亮,柔软细腻,有一定卷曲。香蕉粘胶纤维呈纵向有序平行排列,有沟槽,表面平滑,光泽度较好;截面呈不规则锯齿形。

3.2 FT-IR 分析结果表明:香蕉粘胶纤维具有纤维素的特征基团,1734.79、1425.75、1511.23 cm⁻¹ 处半纤维素和木质素的特征峰几乎消失,纯度较高。

3.3 香蕉粘胶纤维聚合度为 325,作为一种再生纤维素纤维远低于香蕉原纤维聚合度 1980。

3.4 热分析结果表明:香蕉粘胶纤维热降解机理与香蕉原纤维相似,但热稳定性能略有下降。在空气中起始热分解温度与香蕉原纤维相近,总放热量约高出 975.5 J/g,在氮气中起始热分解温度比香蕉原纤维约低 28 ℃,总吸热量约高出 36.42 J/g。

3.5 质量分析结果表明:香蕉粘胶纤维属于棉型粘胶短纤维,湿强度合格为 0.95 cN/dtex,干强较优为 2.26 cN/dtex,总体评价质量较优,是一种良好的纺织材料。

参考文献:

- [1] 尤飞. 中国香蕉产业发展潜力与对策分析[J]. 热带农业科学, 2004, 24(1): 43-46.
- [2] 杨培生, 陈业渊, 黎光华, 等. 我国香蕉产业——现状、问题与前景[J]. 果树学报, 2003, 20(5): 415-420.
- [3] 胡小婵. 世界香蕉发展现状[J]. 世界热带农业信息, 2010(4): 7-11.
- [4] 柳新燕, 郁崇文. 香蕉纤维的性能与开发应用分析[J]. 上海纺织科技, 1997(5): 44.
- [5] 罗玉成. 汉麻纤维的冷冻辐射辅助脱胶工艺研究[D]. 太原: 太原理工大学硕士学位论文, 2008.
- [6] 熊月林. 香蕉纤维的制取及其结构理化性能研究[D]. 上海: 东华大学硕士学位论文, 2007.
- [7] ANSARI I A, EAST G C, JOHNSON D J. Structure property relationships in natural cellulosic fibers. Part I. Characterization[J]. Journal of Textile Institute, 1999, 90(4): 469-480.
- [8] SARKANAN K V, HERGEHT H L. Classification and distribution in definition and nomenclature in lignins: occurrence, formation, structure and reactions[J]. Tappi, 1971, 50: 583-590.
- [9] SHAMOLINA I I, BOCHEK A M, ZABIVALOVA N M, et al. An investigation of structural changes in short flax fibers in chemical treatment[J]. Fibers and Textiles in Eastern Europe, 2003, 11(1): 33-36.
- [10] 唐人成, 杨旭红, 王华杰, 等. 纺织用天然竹纤维的结构和热性能[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(1): 43-47.
- [11] 徐伟. 天然竹纤维的提取及其结构和化学性能研究[D]. 苏州: 苏州大学硕士学位论文, 2006.
- [12] 张建春, 张华, 来侃, 等. 汉麻纤维的结构与性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 250-279.
- [13] 杨春燕. 香蕉茎纤维制取工艺研究[D]. 上海: 东华大学硕士学位论文, 2009.
- [14] 熊月林, 崔运花. 香蕉纤维的研究现状及其开发应用前景[J]. 纺织学报, 2007, 28(9): 320-322.
- [15] 韦传宝, 王吉文. 香蕉假茎纤维成分的分析[J]. 中国林副特产, 2008(2): 61-63.
- [16] LU Kai, YU Chong-wen. Properties and chemical treatment of banana fiber[J]. Journal of China Textile University: English Edition, 2000, 17(1): 82-84.