

粘胶/炭黑复合纤维素纤维的结构与性能研究

甘丽华,霍书怀,李晓俊,孔令熙,李 鑫*

(中国纺织科学研究院 生物源纤维制造技术国家重点实验室,北京 100025)

摘要:将炭黑水悬浮溶液与粘胶原液共混制得不同添加比例的纺丝溶液,通过湿法纺丝制备炭黑复合粘胶纤维。采用扫描电镜(SEM)、广角 X 射线衍射仪(WAXD)及纤度强度仪等分析所制备纤维的结构与性能。WAXD 分析结果表明,不同添加比例炭黑的复合纤维均为纤维素 II 型晶体结构,结晶度随着炭黑添加量的增加逐渐降低;SEM 结果显示,不同添加比例的炭黑在粘胶基体中的分布都较均匀,没有明显团聚现象,但是随着添加量的增加,纤维的孔隙增大增多,光滑性下降,但纤维仍然保持锯齿截面形状;对纤维力学性能分析结果表明,添加适量的炭黑可使复合纤维素纤维力学性能提高,而添加过量时,力学性能反而降低。

关键词:炭黑;纤维素纤维;结构与性能;湿法纺丝

引言

粘胶纤维是以天然纤维素为原料,通过 CS_2 和氢氧化钠衍生化工艺制备的再生纤维素纤维。粘胶纤维具有优良的吸湿性、手感和可降解性^[1,2],在服饰与产业等领域应用广泛,国内外研究者使用了多种材料、新技术、新工艺或新方法对其进行改性、优化或处理,改善粘胶纤维的结构和性能,开发出了一系列具有高强低收缩、阻燃及抗菌等特性的粘胶纤维。田文智^[3]研究了工艺、变性剂对高湿模量粘胶纤维机构和机械性能影响;毛月^[4]研究了异型中空粘胶纤维结构与性能之间的关系;张海霞^[5]研究了阻燃剂对粘胶纤维性能及可纺性。但是,粘胶纤维染色性能较差,较难染深色,解决粘胶纤维黑、灰两色的可染问题一直是粘胶纤维生产者与科研工作者关注的课题。近年来,染料在纺丝前直接加入到熔体/溶液内的着色技术得到大力发展,炭黑作为特殊的“染料”在其它化学合成纤维着色上已获得广泛应用。吕仕铭^[6]、张凯^[7]、吴立峰等^[8~12]均采用炭黑作为染料进行原液着色研究,并取得了一些研究成果,但其在纤维素纤维中应用的报道还较少。

本文主要采用炭黑水悬浮溶液和粘胶原液在静态混合器内混合制得纺丝溶液,在一定纺丝条件下纺制了不同炭黑含量的炭黑/粘胶复合纤维,并对它们的结构、形貌及性能进行了初步研究。

1 实验

1.1 原料

粘胶原液:赛得利(江西)化纤有限公司提供。炭黑悬浮液:世名科技股份有限公司提供。

1.2 实验设备

溶液纺粘胶纺丝机(赛得利(江西)化纤有限公司),Panalytical-X Pert PRO 型 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司),XD-1 型纤维细度仪,XQ-1 型纤维强伸仪(上海新纤仪器有限公司),JSM-6360 型扫描电镜(SEM)(日本电子株式会社)。

1.3 纤维的制备

为了提高炭黑悬浮溶液的均一性,使用前将炭黑溶液超声搅拌处理 30min,加入添加剂储料罐中。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.07.011

收稿:2017-12-04;修回:2018-05-02;

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0309503);

作者简介:甘丽华(1989—),男,硕士生,主要研究方向高分子材料结构与性能;

* 通讯联系人。

通过两个精密计量齿轮泵将原液浆料和炭黑悬浮液按一定比例同时注入静态混合组件模块,经混合后形成均匀的纺丝液,然后经过滤器过滤,再经输送管道进入纺丝机,喷丝板孔径为 0.06mm,经过凝固浴、酸洗及后处理制备炭黑/粘胶纤维(纺丝流程如下图 1 所示)。

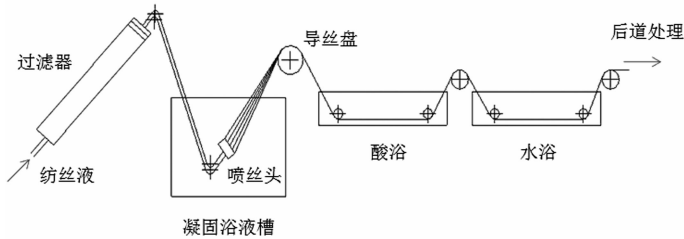


图 1 粘胶溶液纺丝流程
Figure 1 Spinning process of viscose solution

1.4 结构与性能表征

1.4.1 X 衍射测试 采用 Panalytical-X Pert PRO 型 X 射线衍射仪进行测试,将纤维样品来回对折,制得宽度约为 1cm 宽度扁平丝束,然后固定在测试夹持台上进行测试。实验条件:Cu 靶,管电压 40kV,管电流 80mA,在衍射角 $2\theta=10\sim50^\circ$ 进行赤道扫描得到衍射强度 $I(2\theta)$,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。再通过固定(002)晶面衍射峰位置角度($2\theta=21.2^\circ$),进行方位角扫描,步长为 0.5° ,扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$ 。

1.4.2 扫描电子显微镜(SEM)分析 采用淬断的方法制备横截面纤维样品,用 JSM-6360 型扫描电子显微镜观察纤维的表面和截面结构。

1.4.3 力学性能测试 采用 XD-1 型纤维细度仪和 XQ-1 型单丝强力仪测定纤维的拉伸强度、模量、线密度和断裂伸长率。炭黑/粘胶复丝的夹持长度为 20mm,拉伸速率设定为 $8\text{mm}/\text{min}$ 。每一种纤维样品重复测定 20 次,结果取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 纤维的结晶和取向分析

图 2 是炭黑质量分数分别为 0%、3%、4%及 5%的炭黑/粘胶复合纤维的 X 射线衍射图。从图 2 可以看出,炭黑/粘胶复合纤维在 12.04° 、 20.1° 及 21.2° 处显示出纤维素 II 在(101)、(10)、(002)晶面的衍射峰,结果表明,复合纤维仍保持纤维素 II 晶型的特征,炭黑的添加没有改变其晶型结构。

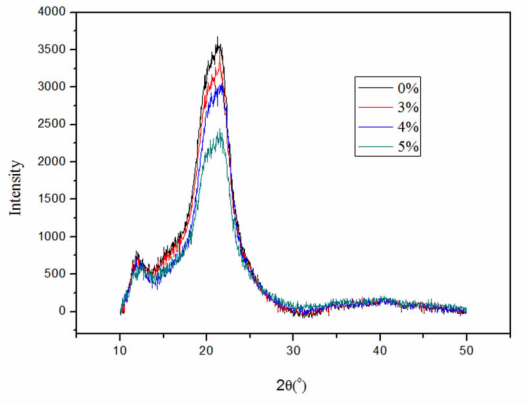


图 2 炭黑/粘胶复合纤维的 WAXD 扫描图
Figure 2 WAXD scan of carbon black/viscose composite fibers

通过计算得到不同添加比例的炭黑复合粘胶纤维的结晶度如表 1 所示。从表 1 可知,添加炭黑改性

使得粘胶纤维的结晶度降低,这主要由于粘胶中加入炭黑,炭黑粒子在一定程度上阻碍了纤维素分子的运动,破坏了结晶过程,可以推测粘胶/炭黑复合纤维成型过程中,主要还是以拉伸取向诱导结晶为主。

表 1 不同添加比例炭黑的粘胶纤维结晶度结果
Table 1 Results of viscose fiber crystallinity for different addition ratios of carbon black

样品	结晶度/%
0%	43.03
3%	40.97
4%	38.75
5%	37.33

炭黑/粘胶复合纤维样品在(002)晶面, $2\theta=21.2^{\circ}$ 进行方位角扫描,得到相应的 X 射线衍射图谱和数据(见图 3)。借助 Origin 软件计算出半高宽 H(FWHW),带入下式(1)计算出取向度,即

$$R=\frac{180-H}{180}$$

(1)

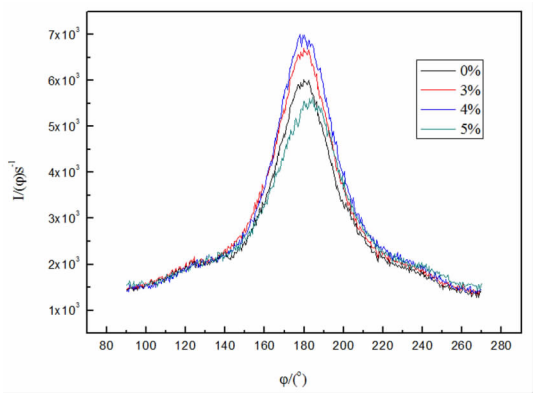


图 3 $2\theta=21.2^{\circ}$ 处炭黑/粘胶复合纤维的方位角扫描 X 衍射曲线
Figure 3 X-ray diffraction curves of carbon black/viscose composite fibers at $2\theta=21.2^{\circ}$

表 2 列出了由 WAXD 图谱计算出样品的取向分析结果。由表可知,适量低比例添加炭黑,纤维的取向度有所提高,炭黑添加质量分数为 4%时,较其它添加比例取向度都较高,说明在相同纺丝工艺条件下,适量的添加炭黑,有利于纤维取向提高。这一结果与炭黑/粘胶复合纤维的力学性能测试结果相一致,反映出纤维的取向度与其力学性能密切相关性。

表 2 不同添加比例炭黑的粘胶纤维取向度结果
Table 2 The results of the viscose fiber orientation of different proportions of carbon black

样品	取向度/%
0%	81.21
3%	82.19
4%	82.33
5%	80.40

2.2 纤维的力学性能分析

表 3 列出了不同添加量的碳黑/粘胶复合纤维的力学性能。从表 3 可知,随着炭黑添加比例的增加,炭黑/粘胶复合纤维的断裂强度先逐渐增加,至炭黑质量分数为 4%时,强度达到最大值,分别比炭黑添

加比例为 3%和 5%时,高 1.74%和 11.5%。而后,复合纤维强度随着炭黑添加量的进一步增加,而呈现降低趋势。这主要因为炭黑属于无机添加填料,它具有较高的模量,能够增强复合纤维的强度。无机填料改性高分子基复合材料,无机粒子在基体材料中的分散均匀性好坏直接影响到材料的机械性能。当炭黑粒子在粘胶基复合纤维中分散均匀时,两者之间可以产生较多的接触面,受到外界的作用力时,能有效地将力传给炭黑粒子上,使得材料的整体力学性能提高。当炭黑添加量较高时,由于分子间的范德华力作用使得炭黑粒子发生聚集现象,造成粒子在基体材料中分散不均匀,在外力作用下,易发生应力集中破坏,这将使得炭黑的增强作用得不到发挥。在本实验条件下,当炭黑/粘胶复合纤维中所添加的炭黑量较少时(质量分数 $\leq 4\%$),如图 5 所示,炭黑粒子在粘胶基体中分散较为均匀,炭黑粒子的填充有利于提高纤维的强度。而当炭黑粒子添加质量分数 $\geq 5\%$ 时,会有部分的炭黑发生团聚,从而造成了复合纤维的力学性能下降^[13]。

表 3 不同添加比例炭黑/粘胶复合纤维力学性能
Table 3 Mechanical properties of different added carbon black/viscose composite fibers

性能参数	不同添加比例的纤维			
	0%	3.0%	4.0%	5.0%
断裂强度 cN/dtex	1.68	1.72	1.75	1.57
断裂伸长率(%)	16.0	15.3	13.8	15.0

2.3 纤维的形貌分析

图 4 是炭黑质量分数分别为 3%、4%和 5%的炭黑/粘胶复合纤维横截面的扫描电镜照片。从照片中可知,纤维横截面仍为锯齿状,炭黑的添加对纤维横截面形状没有影响。

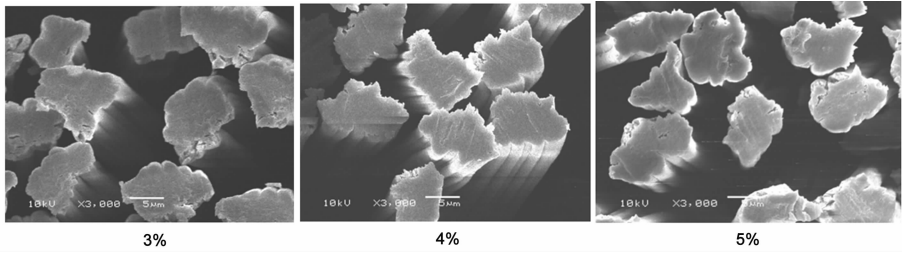


图 4 不同炭黑含量的炭黑/粘胶复合纤维截面扫描电镜照片
Figure 4 SEM images of carbon black/viscose composite fiber with different carbon black content

图 5 为炭黑/粘胶复合纤维表面的扫描电镜照片,从照片可以看到表面光洁度随着炭黑的添加而降低,纤维的孔隙增大增多,其中炭黑添加比例 $\leq 4\%$ 时,复合纤维呈现较光滑的表面,而当炭黑质量分数 $\geq 5\%$ 时,所制备的纤维呈现出较粗糙的表面形貌,这可能由于高添加比例时,部分炭黑发生团聚所致,这也说明了高添加量时,力学性能降低。

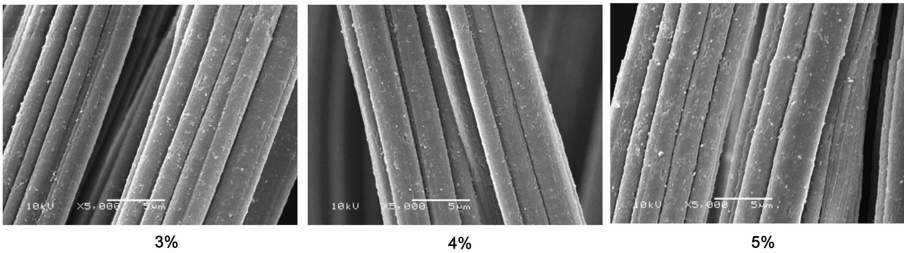


图 5 不同炭黑含量的炭黑/粘胶复合纤维表面扫描电镜照片
Figure 5 SEM images of carbon black/viscose composite fibers with different carbon black contents

3 结 论

- (1)不同添加比例的炭黑复合纤维仍具有纤维素Ⅱ晶型结构,结晶度随着炭黑添加量的增加逐渐降低,取向度随着炭黑添加量增加出现先增加后减小规律;
- (2)适当的添加比例复合纤维中炭黑在粘胶基体中分布较均匀,没有明显团聚现象,且仍然保持锯齿截面形状,随着炭黑添加量的增加,纤维的孔隙增大增多、表面光滑度下降;
- (3)添加适量的炭黑可使复合纤维素纤维力学性能提高,添加量为 4%时强度最高,而添加过量时,力学性能反而降低。

参考文献:

[1] 芦长椿. 合成纤维, 2010, 39(2): 6~11.

[2] 王庆瑞, 陈雪英. 北京: 纺织工业出版社. 1985. 1~10.

[3] 田文智. 人造纤维, 2011, 41(2): 2~7.

[4] 毛月, 王妮, 刘丽芳, 施楣梧. 国际纺织导报, 2016, 44(3): 6~16.

[5] 张海霞, 张喜昌. 河南工程学院学报(自然科学版), 2014, 26(4): 1~4.

[6] 吕仕铭, 杜长森, 伍金平, 宋文强, 付少海. 纺织学报, 2013, 34(11): 19~23.

[7] 张凯. Lyocell 纤维原液着色用超细颜料的制备及其性能研究. 江苏: 江南大学硕士学位论文, 2012.

[8] 吴立峰. 国外塑料, 1995, 1: 36~40.

[9] 李培仁, 吴立峰. 塑料工业, 1984, 2: 43~45.

[10] Yu M, Brewer S, Collins P. 合成纤维工业, 1997, 4: 56~57.

[11] 袁霞. 超细炭黑水性分散体系的制备及染色性质研究. 江苏: 江南大学博士学位论文, 2007.

[12] 郑敏, 李剑刚, 蔡中雷. 印染, 2005, 16: 1~4.

[13] Wang Y P, Cheng R L, Liang L L, et al. Compos Sci Technol, 2005, 65: 793~797.

Study on Structure and Properties of Viscose/Carbon Black Composite Cellulose

GAN Li-hua, HUO Shu-huai, LI Xiao-jun, KONG Ling-xi, LI Xin*
(State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology, China Textile Academy, Beijing 100025, China)

Abstract: Spinning solutions with different addition ratios were prepared by blending carbon black aqueous suspension with cellulose solution. The viscose/carbon black composite cellulose fibers were prepared by wet spinning. The structure and properties of the prepared fibers were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (WAXD) and intensity analyzer. WAXD analysis results showed that the composite fibers with different proportion of carbon black still have the cellulose Ⅱ crystal structure, the degree of crystallinity decreases with the addition of carbon black; The results of SEM showed that the appropriate proportion of carbon black in the composite fiber was distributed uniformly in the matrix of the viscose, and there was no obvious agglomeration. The results of fiber mechanical properties analysis showed that the mechanical properties of the composite cellulose fibers increased with the addition of the appropriate amount of carbon black, while the mechanical properties of the composite cellulose fibers increased when the excess amount of carbon black was added.

Key words: Carbon black; Cellulose fiber; Structure and property; Wet spinning