

TDI 改性对苧麻纤维密度及力学性能的影响

Effect of TDI Modifying on Density and Mechanical Property of Ramie Fiber

杨敏鸽¹, 王 琼², 王俊勃², 贺辛亥², 付 翀², 赵雪曼³, 秦 辉²

(1 西安工程大学 环境与化学工程学院, 西安 710048; 2 西安工程大学 机电工程学院, 西安 710048; 3 西安工程大学 科技处, 西安 710048)

YANG Min-ge¹, WANG Qiong², WANG Jun-bo², HE Xin-hai²,
FU Chong², ZHAO Xue-man³, QIN Hui²

(1 College of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2 College of Mechanical and Electronic Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 3 Technology Department, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

摘要: 研究了优化工艺条件下甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)与苧麻纤维和纱线接枝改性后的密度及力学性能,并用红外光谱仪和 X 射线衍射仪对接枝前后纤维的结构和晶型进行了表征。结果表明:碱处理和 TDI 接枝改性后,苧麻纤维和纱线的密度增大;抗拉强度明显降低,其中苧麻纤维碱处理后抗拉强度下降 26.29%,接枝后下降 29.13%(有超声)和 22.67%(无超声);苧麻纱线碱处理后抗拉强度下降 39.04%,接枝后下降 35.51%。

关键词: 苧麻纤维;接枝改性;TDI;密度;力学性能

中图分类号: TQ316.343 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)12-0038-04

Abstract: The density and mechanical property of ramie fiber and yarn which were treated by alkali and grafted by TDI on the optimal reaction conditions were studied. The molecular structure and crystal structure of ramie fiber were analyzed by IR and XRD. The results showed that, the density of ramie fiber and yarn which were treated by alkali and grafted by TDI was increased; the tensile strength of ramie fiber and yarn was decreased significantly. The tensile strength of ramie fiber treated by alkali declined 26.29%, and of the one grafted by TDI declined 29.13% (ultrasonic) and 22.67% (no ultrasonic). The tensile strength of ramie yarn treated by alkali declined 39.04%, and of the one grafted by TDI declined 35.51%.

Key words: ramie fiber; graft modified; TDI; density; mechanical property

苧麻纤维结晶度、取向度、纵向弹性模量较高,很适合做树脂基复合材料的增强体^[1-4],在复合材料的增强材料研究与应用方面备受关注。但苧麻纤维为极性纤维,需要进行表面改性来改善与非极性高分子的相容性。近几年来,国内外对苧麻纤维的改性研究主要是对苧麻纤维的阳离子化改性和接枝改性等方面^[5-14],但改性后对纤维的物理及力学性能等主要性能指标的变化规律研究不够深入。甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)分子中即带有活性极强的异氰基(—NCO)又含有非极性的苯环,异氰基可与苧麻分子中羟基(—OH)发生化学反应,使极性的苧麻分子与非极性

的苯环连接,从而改善苧麻与非极性树脂的相容性。因此,本工作采用苧麻纤维和苧麻纱线为原料,超声条件下与 TDI 接枝反应,研究了改性苧麻纤维的密度和力学性能。并用红外光谱仪和 X 射线衍射仪对接枝前后纤维的结构和晶型进行了表征。

1 实验

1.1 实验材料

苧麻纤维和纱线,湖南衡阳产;TDI,分析纯,西安化玻站化工厂;丙酮、NaOH、浓硫酸均为分析纯,西安

化学试剂厂。

1.2 接枝改性

苕麻直接与 TDI 反应,接枝率太小,为了提高接枝率,先对苕麻进行碱处理。即用 15% (质量分数,下同) 的 NaOH 溶液浸泡 24h,取出后水洗至 pH=7,真空烘箱中 60℃ 下干燥至恒重。再按文献[12]的优化工艺条件进行接枝。接枝率为 44.7%。

1.3 性能测试

分别采用 SHIMADZI FTIR 800 型红外光谱仪和 SHIMADZU XRD-7000 型 X 射线衍射仪测定接枝前后苕麻纤维红外特征吸收变化和纤维晶型与结晶度的变化,并用二甲苯和四氯化碳密度液测定苕麻纤维和纱线接枝前后密度;用 YG001N 型电子单纤维强力仪和 HD02IN 型电子单纱强力仪测定纤维和纱线力学性能。力学性能测定的纤维定长为 10mm,做 50 次重复拉伸实验,单根纱线的定长为 300mm,做 100 次重复拉伸实验,拉伸速率均为 500mm/min,测定其断裂应力、断裂伸长、断裂强度、断裂伸长率、断裂功和断裂时间,然后取平均值。

抗拉强度按公式 $\sigma = P \times \rho \times 100$ 来计算^[15]。其中 σ 为抗拉强度 (MPa); P 为断裂强度 (cN/dtex); ρ 为密度 (g/cm^3)。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

苕麻纤维的主要成分为纤维素,化学结构如图 1 所示。图 2 为苕麻纤维的红外光谱图。可以看出,3342.1 cm^{-1} 是纤维素—OH 的伸缩振动,2917.1 cm^{-1} 为—CH₂—的吸收,1050.6 cm^{-1} 处吸收是—COC—键的吸收谱带。

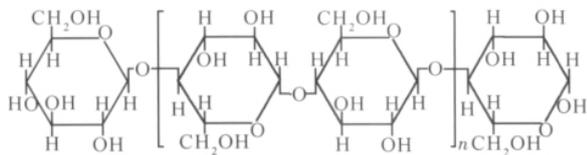


图 1 纤维素的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of cellulose

TDI 分子中的—NCO 很容易与水等含活泼氢的物质发生化学反应。由于纤维素分子中羟基为醇羟基,反应活性比水弱,且纤维素又是高分子,空间位阻大,因此 TDI 分子中的两个—NCO 不可能都与纤维素发生反应。

图 3 是 TDI 接枝后苕麻纤维的红外光谱图。可以

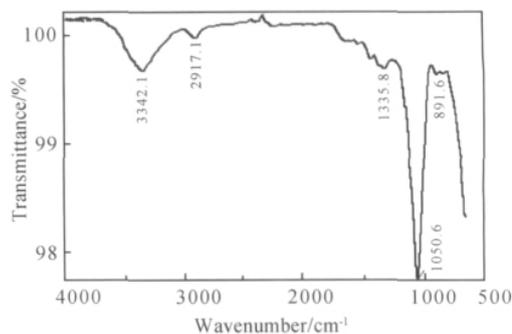


图 2 苕麻纤维红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of ramie fiber

看出,接枝后羟基的特征吸收消失,而在 3799.8 cm^{-1} 和 3718 cm^{-1} 处出现酰胺—NH 的吸收,说明反应发生在纤维素的羟基上;在 1601.4 cm^{-1} 和 1421.6 cm^{-1} 出现了苯环的特征吸收,890.4 cm^{-1} 和 792.3 cm^{-1} 是苯环 1,2,4 取代两个相邻氢的面外弯曲振动,同时,接枝后在 2340.9 cm^{-1} 处有—NCO 的强特征吸收,说明还存在未反应的—NCO,考虑到空间位阻的影响,可以认为 TDI 中 4 号位的一个—NCO 与纤维素的羟基发生接枝反应,2 号位的—NCO 未参加反应,这与理论推断结果一致,其化学反应式如图 4 所示。

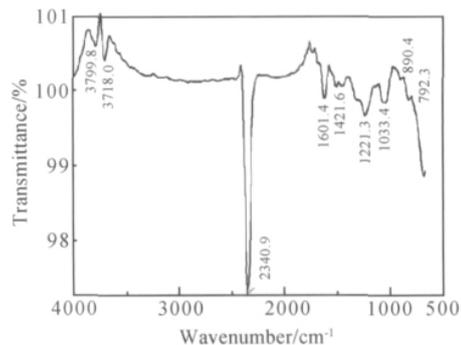


图 3 TDI 接枝的苕麻纤维红外光谱图

Fig. 3 IR spectrum of TDI grafted ramie fiber

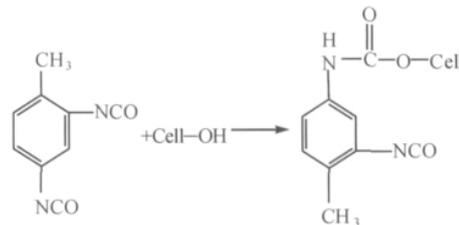


图 4 TDI 与苕麻纤维接枝的化学反应式

Fig. 4 Chemical reaction formula of ramie and TDI grafting

2.2 XRD 分析

图 5 是苕麻纤维经过碱处理和 TDI 接枝后的

XRD 图。可以看出, 苧麻纤维经碱处理和接枝后, X 射线衍射峰的布拉格角并没有改变, 均在 22.5° , 说明纤维素结晶的晶型没有发生变化, 但是衍射峰峰值减小, 半峰宽增加。由此可知, 苧麻纤维晶面法向的晶粒尺寸随着接枝而减小, 纤维结晶度也随之减小。这说明接枝反应主要发生在纤维素的无定形区和结晶区表面, 改性后晶型并未发生改变。

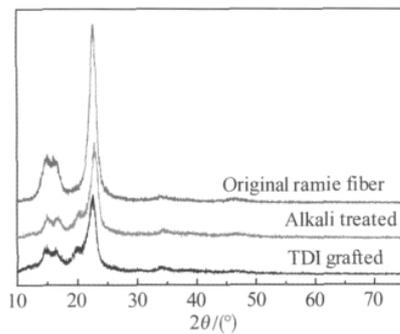


图 5 苧麻纤维的 XRD 图

Fig. 5 The XRD patterns of ramie fiber

2.3 纤维密度分析

密度是材料重要的物理性能之一, 因此对改性前后苧麻纤维的密度进行了测定。配制密度范围在 $1.4517 \sim 1.5913 \text{g/cm}^3$ 的密度液, 密度球与密度溶液高度变化的密度梯度曲线如图 6 所示。纤维球位置-密度对照表如表 1 所示。

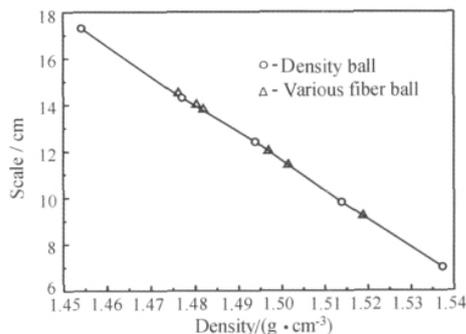


图 6 密度梯度曲线图

Fig. 6 The curve of density gradient

苧麻纤维的结晶度及纤维直径受生长条件影响而变化, 因此纤维为非均匀体, 所测密度一般为相对值。由表 1 可以看出, 碱处理和 TDI 接枝后苧麻纤维与纱线的密度都略有提高, 但接枝后的密度小于碱处理的密度。

碱处理发生的反应:



由反应式可知, 碱处理中大量的钠离子取代纤维

表 1 纤维球位置-密度对照表

Table 1 Comparison of fiber ball position and density

	Scale/cm	Density/(g · cm ⁻³)
Density ball 1	17.3	1.4542
Density ball 2	14.3	1.4771
Density ball 3	12.4	1.4939
Density ball 4	9.8	1.5139
Density ball 5	7.0	1.5374
Ramie fiber ball	12.0	1.4970
Alkali treated fiber ball	9.2	1.5189
TDI grafted fiber ball	11.4	1.5016
Ramie yarn ball	14.5	1.4764
Alkali treated yarn ball	13.8	1.4820
TDI grafted yarn ball	14.0	1.4804

素羟基上的氢形成纤维素钠或纤维素与氢氧化钠结合形成加成物碱纤维素, 增加了纤维素分子质量, 从而使纤维密度增大; 接枝是在碱处理后进行的, 虽然接枝使分子活性点上接入 TDI, 增加了分子质量, 但却降低了苧麻纤维的结晶度, 从而使接枝后苧麻纤维的密度低于碱处理的密度。

在碱处理后还会发生纤维溶胀现象, 但纤维的长度也会缩短, 因此体积的变化不应该是密度影响的主要因素, 而形成纤维素钠或碱纤维素以及 TDI 的接枝应该是密度增加的主要原因。

纱线在成纱过程中, 纤维经梳理、加捻对纤维的结晶度破坏较大, 纤维破断产生的空隙等缺陷增加, 因此纱线的密度会低于纤维的密度。经碱处理和接枝后密度略有提高但都低于对应的纤维密度。

2.4 接枝改性后纤维强力分析

苧麻纱线和苧麻纤维的抗拉强度如表 2, 3 所示。可以看出, 纱线和纤维在碱处理和接枝后的断裂强力和断裂强度均下降, 碱处理后苧麻纱线抗拉强度降低了 39.04%, 苧麻纤维抗拉强度降低了 26.29%; 接枝后纱线抗拉强度降低了 35.51%, 苧麻纤维抗拉强度降低了 29.13% (有超声) 和 22.67% (无超声)。这是由于纱线在拉伸过程中, 首先出现纱线的加捻分散, 纤维之间的抱合力下降, 继续拉伸, 则纤维之间的摩擦力、结合力开始减小, 纤维逐渐被拉开, 造成纱线最终断裂。经过碱浸泡后, 纱线纤维间的摩擦力和抱合力会下降, 因此其断裂强力、断裂强度下降; 接枝反应中的搅拌及超声波的作用, 进一步降低纱线纤维间的摩擦力和抱合力, 而超声波虽然可以提高接枝率, 但对抱合力的影响更大。苧麻纤维经过碱处理之后, 纤维出现膨胀, 原有分子间的作用力降低, 导致断裂强度下降; 而经过接枝反应后, TDI 的嵌入, 也降低了纤维大分子间的作用力, 使得断裂强度下降。

由表 2, 3 还可以看出, 苧麻纤维经改性后, 其断裂

伸长率和断裂功明显提高,初始模量明显降低,表明碱处理和接枝改性后的苧麻纤维在小张力下的变形能力

增强了,弹性提高了,纤维柔软性也显著增强,极大地改善了纤维的可纺性能。

表 2 苧麻纱线的拉伸性能

Table 2 The tensile property of ramie yarn

	Count /dtex	Breaking strength/cN	Breaking elongation /mm	Breaking intensity /($\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$)	Elongation /%	Breaking work /mJ	Breaking time /s	Tensile strength /MPa	Decline /%
Raw yarn	360.0	559.99	5.94	1.555	1.98	17.08	1.95	229.5	—
Alkali treated yarn	477.1	450.35	30.37	0.9439	10.12	52.96	9.30	139.9	39.04
TDI grafted yarn	408.1	408.12	30.78	1.000	10.26	85.70	12.57	148.0	35.51

表 3 苧麻纤维的拉伸性能

Table 3 The tensile property of ramie fiber

	Count /dtex	Breaking strength /cN	Breaking elongation /mm	Breaking intensity /($\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$)	Elongation /%	Breaking work /mJ	Breaking time /s	Tensile strength /MPa	Decline /%
Raw fiber	8.46	51.67	0.86	6.10	8.60	24.26	5.20	913	—
Alkali treated fiber	10.78	47.83	1.42	4.43	14.2	43.85	8.54	673	26.29
TDI grafted fiber with ultrasonic	9.64	41.58	1.08	4.31	10.8	27.95	6.52	647	29.13
TDI grafted fiber without ultrasonic	10.81	50.83	1.10	4.70	11.0	31.28	6.60	706	22.67

3 结论

(1) 碱处理和 TDI 接枝改性后苧麻纤维和纱线密度略有增大。

(2) 碱处理和 TDI 接枝改性后抗拉强度明显降低,碱处理后苧麻纱线降低了 39.04%,苧麻纤维降低了 26.29%;接枝后苧麻纱线降低了 35.51%,苧麻纤维降低了 29.13%(有超声)和 22.67%(无超声)。

参考文献

[1] 刘丽妍,王瑞. 麻纤维复合材料及其应用[J]. 产业用纺织品, 2004,(2):37-38.

[2] 陈立成,马亚明,王俊勃,等. 苧麻纤维增强低密度聚乙烯复合材料的组织与性能[J]. 机械工程材料,2008,32(8):56-59.

[3] 万春杰,余剑英,南文唤,等. 苧麻纤维增强聚碳酸亚丙酯复合材料的工艺与性能研究[J]. 化学与生物工程,2006,23(8):18-20.

[4] LEI wen, LEI Wen-guang, REN Chao. Effect of the volume fraction of ramie cloth on the physical and mechanical properties of ramie/UP resin composite [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006,16 (suppl):474-477.

[5] 江亦季,陈松,刘红,等. 织物上季铵化对苧麻织物改性的新方法研究[J]. 纺织学报,1994,15(5):39-42.

[6] 胡逊,魏伟书,周翔. 苧麻阳离子改性研究[J]. 印染,1996,22(3):9-12.

[7] BURKINSLAW S M. The dye capability of modified ramie[J]. JSDC,1989,105(11):391-394.

[8] JOFFE R, ANDERSONS J, WALLSTROM L. Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different sur-

face treatments[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2003,34(7):603-612.

[9] 刘书芳,张晓莉,汪青. 苧麻阳离子改性及其染色[J]. 毛纺科技, 2005,(12):24-28.

[10] 陈超,吴大洋. 苧麻纤维胺化改性对其染色性能的影响[J]. 纺织科技进展,2010,(4):26-28,33.

[11] 胡仁志,张波兰,张永金,等. 离子液体改性苧麻纤维性质研究[J]. 武汉科技学院学报,2004,17(5):25-28.

[12] 杨敏鸽,王亚亮,王俊勃,等. TDI 优化改性苧麻纤维研究[J]. 纺织高校基础科学学报,2010,23(1):91-94.

[13] CHEN Jing, YI Jie, SUN Ping, et al. Grafting from ramie fiber with poly(MMA) or poly(MA) via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization[J]. Cellulose,2009,16(6):1133-1145.

[14] SUSHEEL KALIAA, RENU SHEORAN. Modification of ramie fibers using microwave-assisted grafting and cellulase enzyme-assisted biopolishing: a comparative study of morphology, thermal stability, and crystallinity[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization,2011,16(5):307-318.

[15] 王俊勃,万振江,赵川,等. 苧麻纬编织复合材料的研制[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(5):88-91.

基金项目: 陕西省科技攻关资助项目(2010K10-18);陕西省教育厅专项科研计划资助项目(2010JK579)

收稿日期:2011-04-18;修订日期:2011-09-05

作者简介:杨敏鸽(1964—),女,正高级工程师,研究方向:天然纤维增强复合材料,联系地址:陕西省西安市金花南路 19 号西安工程大学环境与化学工程学院(710048),E-mail:yangminge@xpu.edu.cn