

再生纤维粉末结构与性能研究

姚炯平, 孟家光, 程燕婷, 陈加敏

(西安工程大学 纺织与材料学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 采用研磨法制得粘胶纤维素粉末和羊毛角蛋白粉末, 并对其结构与性能进行了测试和分析, 主要包括微观形态、回潮率、红外光谱、结晶度和热学性能。通过测试表明, 制得的粘胶纤维素粉末和羊毛角蛋白粉末回潮率分别为 16.1% 和 18.3%, 比原纤维的回潮率有一定提高; 失重率分别为 66.1% 和 71.5%, 结构没有发生改变。试验结果表明, 利用化学法回收的这两种粉末均保持了原有纤维的性能, 具有实用价值, 可以应用在纺丝、制膜以及功能材料等领域。

关键词: 再生纤维素纤维; 粉末; 粘胶; 羊毛; 角蛋白粉末; 结构; 性能

中图分类号: TS101.921.1

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)07-0008-04

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.07.003

Structure and properties of regenerated fiber powders

YAO Jiongping, MENG Jiaguang, CHENG Yanting, CHEN Jiamin

(College of Textile and Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The viscose cellulose powder and wool keratin powder are prepared by grinding method. The structure and properties are tested and analyzed, including microscopic morphology, moisture regain, infrared, crystallinity and thermal properties. The test shows that the moisture regains of the obtained powdery cellulose powder and wool keratin powder are 16.1% and 18.3% respectively, higher than the original moisture regain, the rate of weight loss is 66.1% and 71.5% respectively, the structure does not change. The results show that these two kinds of powders recovered by the chemical method keep the original fiber properties and have practical application value, and can be applied in the fields of spinning, filmmaking and functional materials.

Key words: regenerated cellulose fiber; powder; viscose; wool; keratin powder; structure; performance

近年来, 新型纤维素溶剂的研制加快了废旧纤维制品的回收再利用进程。纤维素可溶解在这类溶剂中, 并通过干湿法纺丝、静电纺丝技术制备出再生纤维素纤维, 广泛地应用于生物传感和组织工程材料等领域^[1-2]。张丽娜等人^[3-4]通过试验发现 NaOH/urea 体系在低温条件下能迅速地溶解纤维素, 而且可以制得表面光滑、截面为圆形、结构紧密、力学性能与粘胶纤维接近的再生纤维素纤维。Viswanathan 等人^[5]利用 BmimCl 离子液体为溶剂对纤维素进行溶解, 发现 BmimCl 不但能够快速溶解纤维素, 而且具有可回收性, 最后通过静电纺丝技术获得再生纤维素纤维。

废旧毛涤粘面料通过纤维素溶解后制得羊毛角蛋白。目前, 羊毛角蛋白主要应用于纺丝、制膜以及织物整理等方面。在纺丝领域, 可纺制单纤或复丝; 在膜制品领域, 可开发一些应用前景广阔的消化蛋白膜、透析膜、半透膜等; 在织物整理领域, 可应用于毛织物抗起毛起球整理, 棉织物抗皱、吸水、抗紫外整理, 涤纶织物的吸湿、快干整理等。通过大量的试验发现, 仅由单一角蛋白溶液纺出的再生纤维力学性能较差, 无法直接利用。Shuai Li 等人^[6]将羊毛角蛋白溶液与 PVA 按

不同的比例混合制成纺丝液, 利用静电纺丝技术开发出超细纳米纤维。通过处理废旧毛涤粘面料得到羊毛角蛋白, 可以有效缓解废旧面料造成的污染问题, 有利于环境保护, 节约能源。

1 试验部分

1.1 材料、试剂及仪器

材料: 自制废旧毛涤粘混纺面料的纤维素粉末和角蛋白粉末。将毛涤粘混纺面料用磷酸/多聚磷酸溶剂溶解, 用去离子水再生得到粘胶纤维素粉末。将毛涤粘剩余物用还原 C 法溶解并经多次过滤透析, 烘干研磨得到羊毛角蛋白粉末。

仪器: DZ-1BC 型电热真空干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司), JA3003N 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司), QuanRa-450-FEG+X-MAX50 型场发射扫描电镜(英国牛津 FEI), Dmax-Rapid II 型 X 射线衍射分析仪(日本理学), 16PCFRIR 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司), STA7300 型热重/差热综合分析仪(美国 Perkin Elmer 公司), 180 目不锈钢筛网(河北安顺兴五金科技有限公司)。

1.2 粉末的制备

1.2.1 粘胶纤维素粉末的制备

取 20 g 粘胶/磷酸/多聚磷酸纺丝液, 放入去离子

收稿日期: 2018-01-08

作者简介: 姚炯平(1994—), 女, 在读硕士研究生, 主要从事新材料、新工艺的研究。

水中进行再生,获得纤维素凝胶;用蒸馏水对其进行充分洗涤与浸泡,直到上层清液呈中性;然后将纤维素凝胶放入50℃的恒温烘箱中烘干,再将其研磨成粉末,研磨时间为6 h。

1.2.2 羊毛角蛋白粉末的制备

先过滤掉溶解体系中的未溶物,将得到的角蛋白溶液透析48 h后,放入50℃的恒温烘箱中烘干,最后将其研磨成粉末,研磨时间为4 h^[7]。

1.3 性能与测试

1.3.1 微观形态分析

将制得的粘胶纤维素粉末和羊毛角蛋白粉末放在QuanRa-450-FEG+X-MAX50型场发射扫描电镜下观察表面形态结构,放大倍数为5 000倍。

1.3.2 回潮率测试

利用烘箱干燥法对制得的纤维粉末的回潮率进行测定,具体方法为:称取1 g纤维粉末于容器中,当烘箱内温度上升到120℃时,将粉末放入烘箱中烘燥3 h后,称重;根据纤维粉末前后质量的变化,计算回潮率,重复试验10次,取平均值。回潮率计算公式见式(1):

$$R_i = \frac{G_i - G_{i0}}{G_{i0}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_i ——第*i*个试样回潮率,%;

G_i ——第*i*个试样烘干前质量,g;

G_{i0} ——第*i*个试样烘干后质量,g

1.3.3 X射线衍射分析

将粉末放入X射线衍射仪的衍射槽内进行扫描,分析试样结晶结构的变化,纤维粉末扫描范围(2 θ)为10°~60°。

1.3.4 红外光谱分析

取少许纤维粉末与KBr(溴化钾)混合,将其磨匀、磨细,然后烘干、压片,放入红外光谱仪中进行测试,观察并分析制得的纤维粉末是否具有其本身的特性。

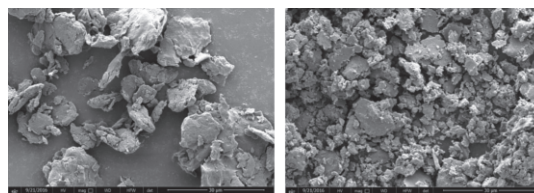
1.3.5 热学性能测试

热重分析是用来研究待测样品热稳定性和组分的一种热分析手段。本文采用STA7300型热重分析仪对纤维粉末的热学性能进行测试与分析。将粘胶纤维素粉末和羊毛角蛋白粉末分别放入N₂氛围中燃烧,样品质量分别为4.3 mg和4.5 mg,升温速度为10 K/min,升温范围为40℃~600℃。

2 结果与讨论

2.1 微观形态分析

为了方便测试,采用孔径为80 μm (180目)的筛网筛选粒径小于80 μm 的纤维素粉末和角蛋白粉末,将制得的纤维粉末放在电子扫描显微镜下观察,放大倍数为5 000倍,其微观形态见图1。可见,采用溶解-研磨法制得的粘胶纤维素粉末和羊毛角蛋白粉末,其颗粒形状大小不一,且表面不光滑,大部分粉末都聚集在一起。这主要是因为研磨时间不够长,力度不够大,研磨不均匀,而且,在拍摄扫描电镜照片前对粉末进行了喷金处理,导致纤维粉末聚集在一起。



(a) 粘胶纤维素 (b) 羊毛角蛋白

图1 再生纤维粉末电镜图

2.2 回潮率测试

按照公式计算出纤维素粉末和角蛋白粉末的回潮率,分别为16.1%和18.3%。可以看出,本文制得的纤维粉末回潮率相对普通粘胶纤维和羊毛纤维的标准回潮率13%~15%和15%~17%而言,均有一定程度的提高。这主要是因为纤维经溶解、研磨后,更多的截面裸露出来,使其与外部环境的接触面积变大,最终使粉末回潮率高于原纤维。

2.3 X射线衍射分析

聚合物性能与结晶度之间的关系很密切,按照材料与用途的不同对结晶度的要求也会不同。就纤维而言,结晶度越高越好。粘胶纤维素粉末和羊毛角蛋白粉末的X射线衍射图见图2。纤维素原样在14.9°、16.2°以及22.6°处有3个明显的衍射峰^[8]。从图2(a)可见,制得的纤维粉末只在10.48°和22.54°处出现了两个衍射峰。这主要是因为纤维素大分子链段从平行链变为反平行链,而且,分子链上侧基-CH₂OH的相对位置从“t-g”构象变成了“g-t”构象。这就使纤维素分子间和分子内氢键的相互作用方式产生了改变,最终使其衍射峰发生了变化,晶型从I型变为II型。

图2(b)为羊毛角蛋白粉末X射线衍射图。角蛋白原样会在2 θ =10°和2 θ =20°附近出现衍射峰,对应了角蛋白的 α 和 β 晶型^[9]。从图2(b)可以看到,该角蛋白粉末在2 θ =9.36°和2 θ =22.53°附近都出现了衍射峰,与原羊毛纤维基本保持一致。然而,还原法提

取的角蛋白在 $2\theta = 9.36^\circ$ 处的衍射峰强度明显低于原羊毛纤维衍射峰强度,而且峰变宽。这是由于溶剂体系中的亚硫酸氢钠破坏了羊毛大分子间的-S-S-键,使羊毛的 α -螺旋结构遭到破坏,这也进一步证明了红外光谱得到的结论。

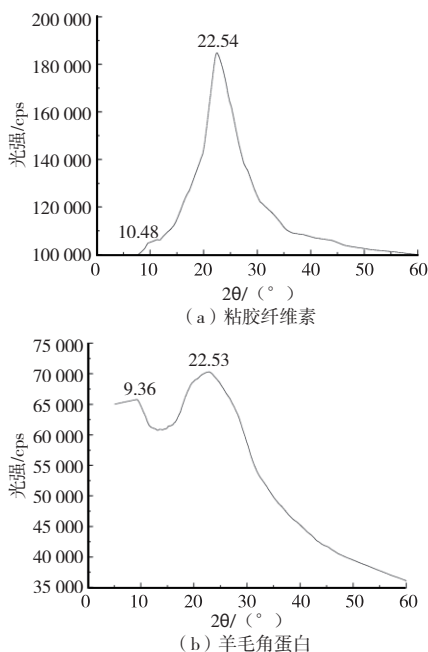


图2 再生纤维素粉末 X 射线衍射图

2.4 红外光谱分析

利用红外光谱仪对制得的两种纤维粉末进行测试与分析,并绘制出红外光谱曲线,结果见图3。

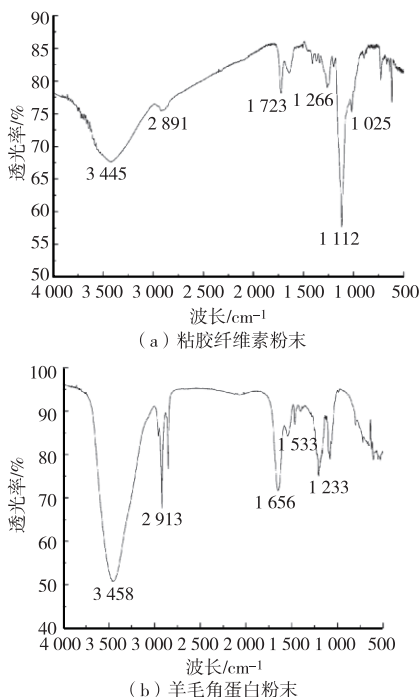


图3 两种纤维素粉末红外光谱图

图3(a)为粘胶纤维素粉末红外光谱图,可以看出, 3445 cm^{-1} 处为 O-H 伸缩振动; 2891 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 中的 C-H 的对称和非对称伸缩振动; 1723 cm^{-1} 处为 O-H 伸缩振动; 1266 cm^{-1} 处为 C-H 键的剪切振动; 1112 cm^{-1} 处为 O-H 的面内弯曲振动; 1025 cm^{-1} 处为 C-O 伸缩振动。这些都是纤维素的特征吸收峰,说明通过混酸体系制得的粘胶纤维素粉末保留了其本身的特性。

图3(b)是经尿素/亚硫酸氢钠/SDS 还原体系提取的羊毛角蛋白粉末的红外光谱图。蛋白质的红外光谱吸收峰主要来自酰胺键。由酰胺键引起的振动主要有酰胺 A、酰胺 I、酰胺 II、酰胺 III。酰胺 A 振动频率在 3282 cm^{-1} 左右,酰胺 I 振动频率在 $1700\sim 1600\text{ cm}^{-1}$,酰胺 II 振动频率在 1520 cm^{-1} 左右,酰胺 III 振动频率在 $1300\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ 。由图3(b)可知, 3458 cm^{-1} 和 2913 cm^{-1} 处分别为 O-H 和 C-H 的伸缩振动; 1656 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动; 1533 cm^{-1} 处为 N-H 的弯曲振动; 1233 cm^{-1} 处为 C-N 的伸缩振动。这些振动峰都对应了羊毛角蛋白中酰胺键的特征峰,而且含有多肽结构,表现为 β -折叠型构象的蛋白质。

2.5 热学性能测试

热重测试结果见图4。

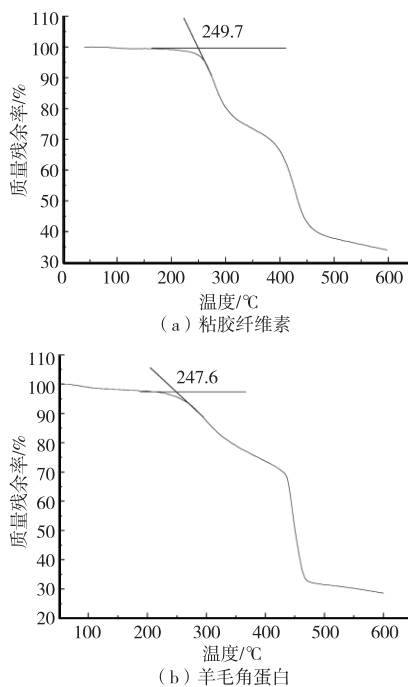


图4 再生纤维素粉末热重分析曲线图

图4(a)为粘胶纤维素粉末热重分析曲线图。由图4(a)可知,粉末的质量随着温度的上升而逐渐降低。在 $249.7^\circ\text{C} \sim 475.2^\circ\text{C}$ 内出现了两个热失重台阶,

一方面说明粘胶纤维素粉末在此温度范围内发生了剧烈的热分解;另一方面也说明制得的纤维粉末不纯净。当温度上升到 600℃ 时,粘胶纤维素粉末的失重率大约为 66.1%。

图 4(b) 为羊毛角蛋白粉末热重分析曲线图。从图 4(b) 中可以看出,温度在 100℃ 以下时,曲线有下降的趋势,说明角蛋白粉末在此温度下就已经发生了失重现象,这主要是由于角蛋白粉末中的水分受热蒸发造成的。在 247.6℃ ~ 472.5℃ 范围内, TG 曲线出现了两个失重台阶,同样说明制得的角蛋白粉末不纯净。在 472.5℃ 之后,粉末质量基本保持不变,此时,失重率大约为 71.5%。

3 结 语

本文对粘胶纤维素粉末和羊毛角蛋白粉末的性能进行测试与分析,判断它们是否保持了原有纤维的性能,为纤维素和角蛋白粉末的应用提供理论依据。利用扫描电镜观察两种粉末的微观形态,从电镜下观测到两种纤维粉末颗粒形状大小不一,表面不光滑。测得粘胶纤维素粉末和羊毛角蛋白粉末的标准回潮率分别为 16.1% 和 18.3%,相比原纤维有一定程度的提高。磷酸/多聚磷酸溶解粘胶纤维红外谱图中没有新峰出现,说明混酸体系与纤维素之间没有生成新的物质,验证了制得的羊毛角蛋白粉末的分子结构没有发生较大变化。纤维素在再生过程中,其晶胞结构由纤维素 I 转变为纤维素 II,角蛋白的 α -螺旋结构遭到破坏,表现为 β -折叠型构象的蛋白质。运用热重分析仪对制得的纤维粉末热学性能进行测试,粘胶纤维素粉末与羊毛角蛋白粉末的失重率分别达到了 66.1% 和 71.5%

左右,而且两种粉末的起始分解温度均在 250℃ 左右。通过对这两种纤维粉末性能的测试与分析可以确定,利用化学法回收的两种粉末均保持了原有纤维的性能,具有实用价值,可以应用在纺丝、制膜以及功能材料等领域。



参考文献:

- [1] VISWANATHAN G. Preparation of biopolymer fibers by electrospinning from room temperature ionic liquids [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7 (2): 415-418.
- [2] ZHANG H, WANG Z, ZHANG Z, et al. Regenerated-cellulose/multi-walled-carbon-nanotube composite fibers with enhanced mechanical properties prepared with the ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *Advanced Materials*, 2007 (19): 698-704.
- [3] XU S, ZHANG J. Electrospinning of native cellulose from nonvolatile sol-vent system [J]. *Polymer*, 2008 (49): 2911-2917.
- [4] CAI J, ZHANG L N, ZHOU J P, et al. Multifilament fibers based on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution: structure and properties [J]. *Advanced Materials*, 2007 (19): 821-825.
- [5] RUAN D, ZHANG L N, LUE A, et al. A rapid process for producing cellulose multi-filament fibers from a NaOH/thiourea solvent system [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27 (17): 1495-1500.
- [6] SHUAI L, XU H Y. Fabrication and characterization of electrospun woolkeratin/poly(vinyl alcohol) Blend Nano-fibers [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014 (2): 1-7.
- [7] 李亮. 羊毛角蛋白纤维化再生的研究 [D]. 郑州: 中原工学院, 2011.
- [8] 徐鹤. 纤维素在磷酸/多聚磷酸中的溶解及纺丝工艺 [D]. 上海: 东华大学, 2009.
- [9] TAKAHASHI Y. Structure refinement and diffuse streak scattering of silk (*Bombyx mori*) [J]. *INT J BIOL MACROMOL*, 1999, 24 (2): 127.

上海中纺物产发展有限公司

竹纤维是以取自大自然的常青植物——竹子为原料生产的纤维,是一种健康的、环保的纺织纤维,广泛应用于棉纺、精纺、半精纺、粗纺、无纺布等各个纺织领域。云竹(SOFTBAMBOO)是上海中纺物产发展有限公司竹浆纤维的注册商标。经过多年来的研究、开发,上海中纺物产发展有限公司已逐步拥有了具有自主知识产权的竹纤维产品,产品通过了国际生态纺织品 Oeko-TEX Standard 100 的认证,成为国内第一个获此认证的同类产品。经过几年来不断技术研发和市场推广,“云竹”已经成长为享有市场美誉的品牌,而且“云竹”纤维也切实推动了家纺用品、针织面料、卫生用品、服装等新产品链的发展,海外市场从过去单一的日本市场扩展到了美国、巴西、韩国等国。

地址:上海市长宁区延安西路 1228 号 33 楼 邮编:200052

电话:021-62818573 传真:021-62812828