

剑麻纤维的改性与其抗拉性能关系的研究^{*}

杨桂成 曾汉民 李家驹 简念保 张维邦

(中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

摘要 测定了剑麻纤维改性前后的结晶度和抗拉性能. 结果表明, 经 150°C 或 180°C 热处理后, 剑麻纤维的结晶度和拉伸性能都有所提高. 经浓的氢氧化钠和醋酸处理后, 剑麻纤维的断裂伸长率增加而拉伸模量下降.

关键词 剑麻纤维, 改性, 拉伸性能

分类号 TB 322

剑麻 (Sisal) 是一种多年生的天然硬质纤维作物, 剑麻纤维是取自于剑麻叶片中的维管束纤维, 它具有质地坚韧、拉力强、耐摩擦、耐酸碱、耐海水腐蚀以及耐低温等多种优点, 传统上它主要用于制造绳索、麻袋、编织地毯、织布以及造纸等, 但是这些产品对剑麻纤维的利用水平较低, 附加价值还不高. 本工作希望通过对剑麻纤维进行物理和化学的改性, 来达到提高其综合性性能的目的.

1 实验部分

1.1 原材料及改性处理

剑麻纤维 (SF): 由广东省海康县东方红农场提供的束状纤维, 改性前的剑麻纤维简称 USF. 本文对 SF 的改性方法包括以下几种, 所有处理方法的浴比都控制在 1: 25.

(1) 碱处理: 将 SF 丝束浸泡于浓度为 2% 和 18% 的 NaOH 溶液中, 并分别在室温、60°C 和 80°C 3 种不同温度下处理不同时间, 然后用自来水洗至中性, 烘干备用.

(2) 酸处理: 将 SF 丝束浸泡于浓度为 2% H_2SO_4 溶液中, 于 60°C 处理不同时间, 用自来水洗至中性, 烘干备用.

(3) 酸碱先后处理: 将 SF 丝束浸泡于 2% H_2SO_4 溶液中, 100°C 煮沸 40 min, 除去酸液, 再用 18% NaOH 溶液于室温浸泡 1 h, 水洗至中性, 烘干备用.

(4) 苯/乙醇混合溶剂脱蜡处理: 将 SF 丝束置于索氏抽提器中, 用苯/乙醇的 1: 1 混合溶剂于 80°C 抽提 24 h, 水洗, 烘干备用.

(5) 轻度乙酰化处理: 参考文献 [1] 的方法. 将 SF 丝束先用 18% NaOH 溶液常温浸泡 5 min, 使 SF 膨润, 水洗, 晾干; 然后用稀 H_2SO_4 溶液中和再生, 水洗, 晾干; 再用 50% HAc 溶

* 广东省科学基金资助项目

收稿日期: 1995-09-11 杨桂成, 男, 32 岁, 工程师

液常温处理 5 min,使 SF的纤维素大分子链上引入少量乙酰基限制其结构规整性。

(6)热处理:将 SF丝束置于烘箱中,分别在 100, 150, 180和 200℃处理不同时间。

(7)碱-热处理:SF丝束先经 18% NaOH溶液室温浸泡 1 h,水洗至中性,晾干,再在 150℃空气中热处理 4 h。

(8)热-碱处理:SF丝束先经 150℃空气中热处理 4 h,再用 18% NaOH溶液室温浸泡 1 h,水洗至中性,烘干备用。

1.2 实验方法

1.2.1 单根剑麻纤维的抗拉性能测试 单根 SF长纤维实际是由许多纤维通过果胶等物质粘合在一起而形成的^[3]。用尺量取 600 mm长的单根 SF,于 95~ 100℃中烘干至恒重,参考文献 [3]的方法计算出每一根 SF的线密度,用特克斯表示,纤维于干燥器中旋转 24 h以上。然后在 LWK-5型电子万能试验机上测定每一根 SF的断裂强度(σ ,克力/特克斯)、初始模量(E_t ,克力/特克斯)和断裂伸长率(X_t ,%),试验速度为 2 mm/min,有效夹持距离为 200 mm,计算公式如下:

$$\sigma = \frac{P}{T}; \quad E_t = \frac{\Delta P}{T \cdot \Delta l}; \quad X_t = 100 \cdot \frac{l'}{l}$$

式中: P 为断裂负荷,克力; ΔP 为应力-应变曲线初始直线段某一点的负荷,克力; T 为纤维线密度,特克斯; Δl 为应力-应变曲线初始直线段与 ΔP 对应的形变值,mm; l 为有效夹持距离,mm; l' 为纤维断裂时的形变值,mm。

因为测试结果分散性较大,所以每一批的 SF样品数均为 10条,结果取它们的平均值,并计算出相应的标准差 S 和离散系数 C_v ($C_v = \frac{S}{\bar{x}}$)。

1.2.2 X射线衍射法测定结晶度 将 SF剪短成 0.5 mm长,然后用酒精浸润,涂于玻片上,在日本 D/max-3A型 X射线衍射仪上测定其 X射线衍射图谱,条件:CuK α , 35 kV, 25 mA,步宽 0.02°步,预置时间 0.1 s。按文献 [4]的计算公式分别计算出 SF处理前后的结晶度。

$$CrI(\%) = \frac{I_{002} - I_{18.5}}{I_{002}} \times 100(\text{适用于纤维素I型})$$

式中, I_{002} 为 002面的衍射强度; $I_{18.5}$ 为衍射角 $\theta = 18.5^\circ$ 的衍射强度。

1.2.3 扫描电子显微镜(SEM)观察 采用日立 S-520型扫描电子显微镜,对 SF的拉伸断口进行观察,样品经真空镀金,目的观察 SF改性前后的断裂形貌。

2 结果与讨论

图 1是剑麻纤维经 2% NaOH溶液室温处理后的抗拉性能结果,在本文实验条件下,断裂强度(σ)随处理时间的增加而有所提高;处理后的初始模量(E_t)都比处理前的低,处理 24 h的 E_t 有最小值;与 E_t 相反,处理后的断裂伸长率都比处理前有所提高,处理 24 h断裂伸长率有最大值。以上结果,估计是由于 SF中的部分果胶、木质素及半纤维素等低分子杂质被碱液逐渐溶解所致。

图 2是不同处理方法对 SF断裂强度的影响曲线。可以看到,用 2% NaOH溶液处理 SF,在 60℃下处理的效果要比 80℃好;用 2% H₂SO₄溶液在 60℃下处理, SF的 σ 反而有所下降,估计是由于存在纤维素被酸水解的作用;在 150℃空气中对 SF进行热处理,其 σ 值提高最显著,这是主要由于经热处理后 SF的结晶度提高所造成的,如表 1结果所示。

图 1 经 2% NaOH 室温处理后 SF 的抗拉性能

○ e_t □ E_t △ 伸长率

Fig. 1 Tensile properties of SF after treatment using 2% NaOH

图 2 不同处理方法对 SF 断裂强度的影响

○ 60°C 酸处理 + 60°C 碱处理
△ 80°C 碱处理 □ 150°C 热处理

Fig. 2 Effect of treatment methods on breaking strength of SF

表 1 改性前后 SF 的结晶度

Tab. 1 Crystallinity of SF after modification

处理方法	未处理	18% NaOH 室温 /1 h	轻度乙酰化	150°C /4 h
结晶度 (%)	62.8	61.4	64.8	66.2

图 3 不同处理方法对 SF 初始模量的影响
(符号意义见图 2)

Fig. 3 Effect of treatment methods on initial modulu

图 4 不同处理方法对 SF 断裂伸长率的影响
(符号意义见图 2)

Fig. 4 Effect of treatment methods on percent-age elongation

图 3 是不同处理方法对 SF 的初始模量的影响曲线。经碱液处理后,由于 SF 结晶度下降,导致其初始模量随之减少;酸处理时间过长,由于产生水解反应,使 SF 的初始模量有所减少;而 150°C 下进行热处理,处理时间逾长, SF 的初始模量愈高,这是由于结晶度不断提高所致。

图 4 是不同处理方法对 SF 断裂伸长率的影响曲线。经 2% NaOH 溶液 60°C 处理后, SF 的断裂伸长率增加最明显,说明纤维的韧性有所提高;经 2% NaOH 溶液于 80°C 处理和

2% H_2SO_4 溶液 60°C 处理, SF 的断裂伸长率变化不大; 而经 150°C 热处理, SF 的断裂伸长率在 4 h 内有所增加, 但处理时间延长反而有所下降。

表 2 不同处理方法对 SF 抗拉性能的影响

Tab. 2 Effect of treatment methods on tensile properties of SF

项 目	ϵ_1 (克力 特克斯)			$E_1(\times 10^3$ 克力 特克斯)			$X_l(\%)$		
	平均值	S	C_v	平均值	S	C_v	平均值	S	C_v
未处理	30.7	4.6	0.15	1.18	0.21	0.18	2.5	0.46	0.18
苯/乙醇处理	38.8	5.0	0.13	0.99	0.12	0.12	3.7	0.29	0.079
酸碱先后处理	9.3	2.7	0.29	0.39	0.069	0.17	2.6	0.98	0.38
18% NaOH 室温 /1 h	31.7	5.6	0.18	0.53	0.061	0.11	7.5	1.9	0.25
轻度乙酰化	33.2	4.7	0.14	0.35	0.047	0.13	8.3	1.3	0.16
150°C /4 h	42.0	6.9	0.16	1.22	0.08	0.06	3.5	0.51	0.15
碱-热处理	27.6	4.0	0.14	0.70	0.17	0.24	4.7	1.4	0.30
热-碱处理	25.7	4.2	0.17	0.71	0.11	0.16	4.4	1.2	0.27

图 5 SF 的拉伸断口 SEM 照片

Fig. 5 SEM photograph of SF

a 未处理, $\times 400$; b 碱处理, $\times 500$; c 150°C /4 h, $\times 500$

表 2 列出了各种方法对 SF 抗拉性能影响的数据。可以发现, 150°C 热处理 4 h 后, 对提高 SF 的抗拉性能效果最好。其断裂强度 ϵ_1 比处理前提高 36%, 初始模量 E_1 比处理前提高 3.4%, 断裂伸长率略有增加。对于 18% NaOH 室温处理 1 h 的 SF 和轻度乙酰化的 SF, 断裂伸长率提高 2 倍以上, 说明纤维的韧性有很大提高, 但是两者的 E_1 值都有明显的下降。从图 5 的拉伸破坏断口形貌也可以看出, USF 的拉伸断口较平整, 说明纤维的韧性较差, 经 150°C 热处理后, SF 的拉伸断口处单丝被拉断或被拔出, 使断口参差不齐, 因而其断裂伸长率有所提高; 而经碱液处理后, SF 的拉伸断口处单丝之间已分离, 断口很不平整, 所以其断裂伸长率有非常明显的提高。

图 6 是 SF 在不同的温度下处理 0.5 h 后, 其抗拉性能的变化曲线。可以看到, SF 经

150°C 和 180°C 热处理 0.5 h 后, 其 ϵ_t , E_t 和断裂伸长率都有不同程度的提高; 而 SF 经 200°C 热处理 0.5 h 后, 由于产生明显的热氧化降解^[5], 其 ϵ_t , E_t 和断裂伸长率出现明显的下降。

3 结 论

(1) SF 经 150°C 或 180°C 空气中热处理, 由于其结晶度提高, 使断裂强度和初始模量有所提高, 但热处理温度达 200°C 以上, 由于 SF 会产生热氧化降解, 致使其抗拉性能急剧下降。

(2) 经 18% NaOH 室温处理 1 h 和轻度乙酰化后, SF 的柔软性和韧性有较大的提高, 导致初始模量减少, 而断裂伸长率增加。

图 6 不同处理温度对 SF 抗拉性能的影响
(处理时间均为 0.5 h, 符号意义同图 1)

Fig. 6 Effect of thermal treatment on tensile properties of SF

参 考 文 献

- 1 张允丙, 卢广生, 邓福英. 苧麻纤维轻度乙酰化变性工艺和应用技术. 发明专利, CN 85108774A, 1987
- 2 杨之礼, 高洸, 刘海敏. 剑麻纤维形态结构的特征. 纤维素科学与技术, 1993, 1(1): 38~43
- 3 国家标准局纤维检验局等译. 国外化学纤维标准选篇. 北京: 中国标准出版社, 1986. 176~179
- 4 陈嘉翔, 余家鸾. 植物纤维化学结构的研究方法. 广州: 华南理工大学出版社, 1989. 21~22
- 5 岳中仁, 陆耘, 曾汉民. 活性碳纤维的碳化——活化机理. 合成纤维工业, 1995, 18(4): 31~36

Relation of Modification and Tensile Properties of Sisal Fiber

Yang Guicheng* Zeng Hanmin Li Jiaju Jian Nianbao Zhang Weibang

Abstract This paper reports the crystallinity and tensile properties of sisal fiber (SF) after modification. The results show that the crystallinity and tensile properties of SF increase after treatment using concentrated caustic soda and acetic acid.

Keywords sisal fiber, modification, tensile properties

* Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275