

发热腈纶的结构及其理化性能研究

刘川美¹, 刘正芹¹, 李圆圆², 杜凯¹

(1. 青岛大学 纺织服装学院, 山东 青岛 266071; 2. 东华大学 纺织学院, 上海 201620)

摘要: 为了探讨吸湿发热腈纶纤维的结构与理化性能, 文章首先采用高倍显微镜、傅立叶变换红外光谱和 X-射线衍射仪对发热腈纶和普通腈纶纤维的结构进行了对比分析; 然后测试分析了两种纤维回潮率、抗静电性和力学性能; 最后将两种纤维置于不同浓度梯度的 NaOH、醋酸溶液中进行处理并测试两种纤维的强度保持率。实验结果表明, 发热腈纶表面粗糙, 有纵向沟槽, 并出现了羧基及酰胺基吸收峰, 结晶度也有所降低。发热腈纶的回潮率为 3.46%, 抗静电性能好, 断裂强度下降, 伸长率增大。随着酸碱浓度的增加, 发热腈纶的强度下降速度比普通腈纶的快。

关键词: 发热腈纶; 普通腈纶; 结构形态; 物理性能; 耐化学性

中图分类号: TS102.523

文献标志码: A

文章编号: 1001-7003(2018)02-0031-05

引用页码: 021106

Study on structure, physical and chemical properties of exothermic polyacrylonitrile fiber

LIU Chuanmei¹, LIU Zhengqin¹, LI Yuanyuan², DU Kai¹

(1. College of Textiles and Clothing, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: In order to investigate the structures, physical and chemical properties of the hygroscopic exothermic polyacrylonitrile fiber (HEPF), firstly high-power microscope, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction meter were used to compare and analyze the structures of HEPF and ordinary polyacrylonitrile fibers. Then, the properties such as moisture regain, antistatic and mechanical properties of two kinds of fibers were analyzed. Finally, the two kinds of fibers were treated in different concentrations of NaOH and acetic acid solution respectively, and the strength retention rates of the two kinds of fibers were tested. The experimental results show that the surface of the HEPF is rough and has longitudinal grooves. The carboxyl and amide absorption peaks appear in the infrared spectrum and the crystallinity is low. The moisture regain of HEPF is 3.46%, and its antistatic performance is good. At the same time its breaking strength decreases, and the extensibility increases. With the increase of NaOH and acetic acid solution concentrations, the strength decline rate of HEPF is much faster than that of ordinary polyacrylonitrile fibers.

Key words: exothermic polyacrylonitrile fibers; ordinary polyacrylonitrile fibers; structural morphology; physical properties; properties of chemical resistance

腈纶因其独特优良的性能,在20世纪50年代就实现了工业化生产。近年来中国腈纶产量逐步增加,腈纶工业有了更加广阔的发展平台^[1],这很大一部分归功于全球腈纶产业的调整。随着生活水平的

不断提高,人们对腈纶产品的需求不再局限于传统的保暖、适用型,而是向功能性、差别化方向发展,比如超细、高收缩、异型、染色、抗静电、阻燃、抗菌、吸湿发热腈纶纤维(hygroscopic exothermic polyacrylonitrile fiber, HEPF)等^[2]。对腈纶纤维的开发应用可以提升常规纤维的附加值,这已经成为新型服装纤维发展的一个趋势。

吸湿发热纤维根据其形成方式可以分为天然型、复合型和合成型三大类^[3]。吸湿发热纤维的产

收稿日期: 2017-06-24; 修回日期: 2017-12-22

作者简介: 刘川美(1990—),女,硕士研究生,研究方向为纤维材料的开发与应用。通信作者: 刘正芹,教授, zhengqin.liu@126.com。

品不仅可以在冬季满足人们保暖的需求,而且还有美观性的特点,越来越受到人们的青睐。现在发热纤维在保暖内衣、运动服、户外装、手术罩布等方面得到广泛的应用^[4]。与普通合成纤维最大的不同在于吸湿发热纤维是一种积极、主动发热式的纤维^[5]。在国外的研究中,日本对吸湿发热纤维的报道较多,对吸湿发热的研究也比较成熟^[6],如东洋纺公司生产的发热纤维 EKS、N38 等已得到广泛使用,欧美国家紧随其后;在国内,夏秉能等^[7]通过将具有抗起球的腈纶材料、兰精莫代尔材料及日本东洋纺公司生产的 EKS 吸湿发热材料进行混纺制得纱线,并将该纺纱与锦氨包芯纱为原料生产针织内衣,但总体来说中国在发热纤维的研究领域还有待提高。

目前,有关吸湿发热纤维的研究主要集中在产品开发方面,而对吸湿发热的机理及理化性能的研究相对较少^[8]。本文将发热腈纶与普通腈纶两种纤维的结构与理化性能进行对比研究,为发热腈纶的产品开发和生产实践提供必要的参数。

1 实验

1.1 材料与仪器

发热腈纶(实测 1.7 dtex)纤维、普通腈纶(实测 1.8 dtex)纤维(日本东丽公司)。

化学药剂: NaOH 固体(上海沃凯生物技术有限公司),醋酸溶液(郑州高研生物科技有限公司),蒸馏水(无锡中恒实验仪器有限公司),pH 试纸(奥克生物工程有限公司),二甲基甲酰胺(DMF)(濮阳市盛合化工有限公司)。

主要仪器:光学显微镜(无锡光仪精密仪器制造有限公司),恒温恒湿仪(东莞市汇泰机械有限公司),Y172 型哈氏切片器(上海精密仪器仪表有限公司),D/MAX-2550 PC X-射线衍射仪(上海仁机仪器仪表有限公司),NICOLET IS 傅里叶变换红外光谱仪(上海力晶科技有限公司),LLY-06E 型电子纤维强力仪(莱州市电子仪器有限公司),101-2 型干燥箱(温州大荣纺织仪器有限公司),FA2104S 电子天平(上海恒平科学仪器有限公司),YG321 型纤维比电阻仪(常州市第一纺织设备有限公司)。

1.2 测试方法

1.2.1 纤维的结构形态观察

利用 Y172 型哈氏切片器,制取两种纤维的横截面、纵向切片,在高倍光学显微镜下观察制得的切

片,获取两种纤维的横截面、纵向外观图像,并比较异同。

1.2.2 纤维分子结构测试

a) 利用傅里叶变换红外光谱法,得到测定范围为 4 000 ~ 500 cm^{-1} 的红外光谱图,来分析纤维的官能团。首先将两种纤维分别溶解在 DMF 溶液中,然后铺成膜,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下进行烘干。最后将制成的试样放在傅里叶变换红外光谱仪下测试,得到两种纤维的红外光谱图。

b) 利用 X-射线衍射法得到两种纤维扫描范围为 5 $^{\circ}$ ~ 60 $^{\circ}$ 的 X 射线衍射图,计算分析纤维的结晶度。粉末粒度 < 10 μm ,X 光管电压 40 kV,管电流 200 mA,CuK α 辐射源,镍单色滤波片,步长 0.02 $^{\circ}$ 。

1.2.3 吸湿性和抗静电性能的测试

a) 采用烘箱法测定纤维的回潮率。将纤维放到恒温恒湿仪(温度 20 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 65%)中进行调湿平衡,取出纤维迅速称重。然后将纤维烘干(烘燥温度 110 $^{\circ}\text{C}$,烘燥时间 3 h),取出纤维称重并计算回潮率。

b) 利用纤维比电阻仪测量纤维的比电阻。将纤维放在恒温恒湿仪中平衡 4 h,测试 15 g 发热腈纶与普通腈纶纤维集合体在一定几何形状下的电阻值,再根据纤维集合体的填充系数,将其换算成比电阻,用比电阻来表征纤维的抗静电性。其中,测试档 100 V,测试时间 60 s,腈纶的填充系数为 0.27。

1.2.4 力学性能测试

利用 LLY-06E 型电子纤维强力仪测试两种纤维的断裂强力、断裂强度、断裂功、断裂伸长率、初始模量。首先将纤维放到恒温恒湿仪(温度 20 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 65%)中进行调湿平衡,然后用电子纤维强力仪进行测试,隔距 10 mm,测试 30 次。

1.2.5 化学性能测试

纤维耐酸、碱性测试:称取发热腈纶及普通腈纶纤维 2 g 各 10 份。采用 1:30 的浴比,配制不同浓度的 NaOH 和醋酸溶液,把烧杯放入恒温水浴锅中,升温至 98 $^{\circ}\text{C}$,加入纤维,水浴加热 30 min,取出纤维充分清洗并用 pH 试纸检测,至纤维呈中性时停止清洗。然后将纤维脱水,并置于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内,直至烘干。将烘干的纤维移至恒温恒湿箱调湿 4 h 以上,最后测试两种纤维的力学性能。根据下式分别计算两种纤维的强度保持率(T)。

$$T/\% = \frac{T_2}{T_1} \times 100$$

式中: T_1 、 T_2 分别为纤维处理前、后的强度, cN/dtex。

2 结果与分析

2.1 纤维形态结构与组成分析

2.1.1 纤维的结构形态

图1为发热腈纶与普通腈纶的横截面及纵向外观。从图1(a)(b)可以看出, 发热腈纶纤维的横截

面是不规则的圆形, 纵向表面粗糙且有许多凹凸不平的沟槽。图1(c)(d)显示普通腈纶纤维的横截面为规则的圆形, 纵向相对平滑。发热腈纶结构形态使其比表面积增大, 一方面, 发热腈纶纤维能够更好地吸收周围环境中的水蒸气和人体排出的汗气; 另一方面, 它可以快速蒸发吸收到的水气, 增强纤维的导湿能力。

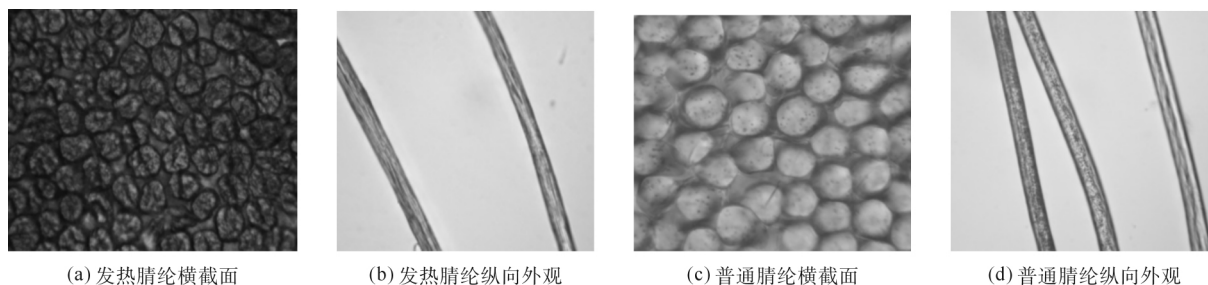


图1 发热腈纶与普通腈纶的横截面及纵向外观

Fig. 1 Cross-section and longitudinal morphologies of HEFP and ordinary polyacrylonitrile fibers

2.1.2 红外光谱

图2为发热腈纶纤维、普通腈纶纤维红外光谱图。通过图2发现, 发热腈纶在 2 936.8、2 242.45、1 453.9 cm^{-1} 处存在吸收峰, 普通腈纶在 2 938.53、2 242.82、1 453.79 cm^{-1} 处同样存在吸收峰。其中第一个吸收峰为 $-\text{CH}_2$ 的振动引起的, 第二个吸收峰为 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动特征峰, 第三个吸收峰为 $-\text{CH}_3$ 反对称变形振动吸收峰^[9]。这些是腈纶纤维第一单体的吸收峰, 也是腈纶的特征吸收峰。

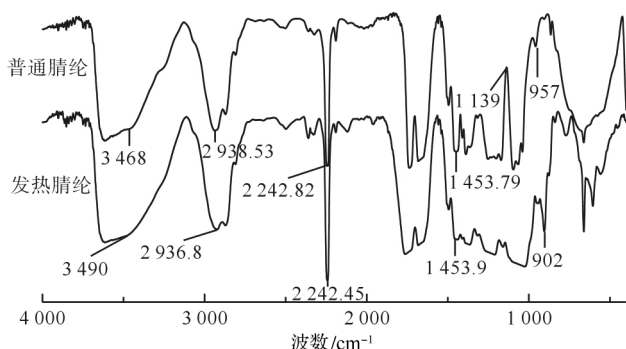


图2 发热腈纶纤维、普通腈纶纤维红外光谱

Fig. 2 Fourier transform infrared spectra of HEFP and ordinary polyacrylonitrile fibers

发热腈纶与普通腈纶在 3 460 cm^{-1} 附近都存在吸收峰, 但是发热腈纶在此处吸收峰的强度要比普通腈纶的大, 宽度也比普通腈纶的宽, 推测这种宽峰是由于引入了酰胺基中的一NH、羧基中的一OH, 或者是两者的重合而形成的。普通腈纶在 1 139 cm^{-1} 处存在酯基的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰, 这是第二单体丙

烯酸甲酯存在造成的^[10], 而在发热腈纶的谱图中此峰明显减弱, 并且 1 453.79 cm^{-1} 处 $-\text{CH}_3$ 吸收峰也减弱, 即出现了酯基的消耗, 推测出现了交联反应^[9,11]使氰基和酯基向亲水基团酰胺基、羧基转变。发热腈纶引入了亲水基团酰胺基、羧基, 并且拒水基团酯基含量降低, 发生了交联反应, 存在交联结构, 使发热腈纶的吸水性增强, 发热的性能也相应的增强, 所以发热腈纶具有积极、主动发热的性能。

2.1.3 纤维结晶度

腈纶纤维的内部大分子结构呈不规则的螺旋状空间立体构象, 且没有严格的结晶区^[12], 但有高序排列与低序排列之分。图3为发热腈纶、普通腈纶的X射线衍射图。图3显示, 在 $2\theta = 17^\circ \sim 24^\circ$ 处两种纤维都出现了强弱衍射峰, 但是发热腈纶在 $2\theta = 17^\circ$ 的衍射峰强度比普通腈纶明显降低; 2θ 在 22° 、 24° 附近时发热腈纶的衍射峰强度曲线不如普通腈纶尖锐, 所以它的序态结构发生了变化。通过计算得到两种纤维的准结晶度, 以此来表征纤维的结晶度。其中发热腈纶的准结晶度为 23.4%, 普通腈纶纤维的准结晶度为 32.9%, 发热腈纶的结晶度较普通腈纶下降了 9.5%, 这进一步说明了发热腈纶纤维内部发生了交联反应, 氰基和酯基向亲水性基团转变时, 分子间作用力减弱, 分子的结构不再那么规整, 所以导致纤维的结晶度下降使纤维的吸湿性能得到改善, 除此之外还会导致其断裂强度下降, 伸长率增大。

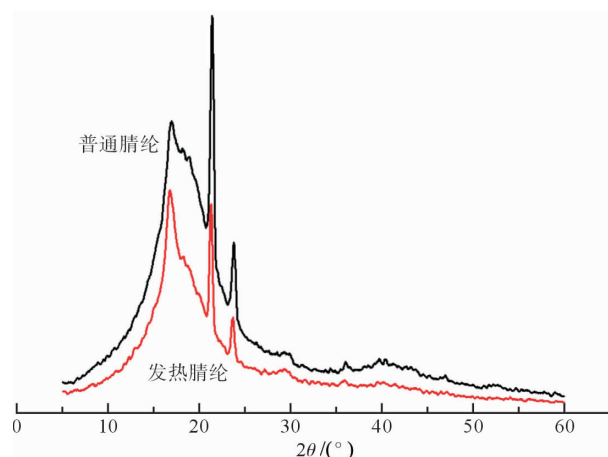


图 3 发热腈纶、普通腈纶的 X 射线衍射

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of HEPF and ordinary polyacrylonitrile fibers

2.2 物理性能分析

2.2.1 纤维吸湿性和抗静电性

表 1 为发热腈纶与普通腈纶的回潮率和比电阻。由表 1 可知,发热腈纶的平均回潮率为 3.46%,比普通腈纶的回潮率大 1.64%。发热腈纶的比电阻为 $5.022 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$,普通腈纶的比电阻为 $5.184 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$,可以得出发热腈纶的比电阻比普通腈纶的比电阻小的多,所以发热腈纶的导电性比普通腈纶的强,即发热腈纶的抗静电性比普通腈纶的好。发热腈纶纤维横向不规则,出现皱缩,纵向有沟槽,

表 2 发热腈纶与普通腈纶的拉伸性能

Tab. 2 Tensile properties of HEPF and ordinary polyacrylonitrile fibers

纤维种类	断裂强力/cN	断裂强度/(cN · dtex ⁻¹)	断裂功/W	断裂伸长率/%	初始模量/(cN · dtex ⁻¹)
发热腈纶	4.407	2.593	0.049	20.942	0.796
普通腈纶	5.021	2.789	0.063	17.477	0.866

2.3 纤维化学性能分析

纤维的耐酸碱性是纺织品染整加工的重要依据,对加工工艺条件的选用起决定性作用。将两种纤维分别放在不同浓度梯度的酸、碱溶液中处理,测量处理后纤维的强度,并计算纤维的强度保持率,研究不同浓度的酸、碱对纤维力学性能的影响。

2.3.1 纤维耐碱性分析

配置 NaOH 体积浓度分别为 4、6、8、10、12 g/L,由图 4 可以得出,发热腈纶的耐碱性要比普通腈纶的差。随着 NaOH 体积浓度的递增,发热腈纶与普通腈纶的强度保持率都呈现下降的趋势,但是发热腈纶的强度保持率下降速度要比普通腈纶的快,例如在 NaOH 体积浓度为 4 g/L 时发热腈纶的强度保持率为 88.50%,普通腈纶的强度保持率为 94.26%。

所以发热腈纶纤维集合体较普通腈纶纤维有较好的芯吸作用;同时,分析红外光谱图、X 射线衍射图发现发热腈纶纤维分子内部引入了亲水基团羧基、酰胺基,并且结晶度降低,所以纤维能够吸收更多的水分子。因此,发热腈纶纤维的吸湿性增强,在加工过程中可以避免静电等不利于加工生产的因素产生。

表 1 发热腈纶与普通腈纶的回潮率和比电阻

Tab. 1 Moisture regain and specific resistance of HEPF and ordinary polyacrylonitrile fibers

纤维种类	回潮率/%	比电阻/($\Omega \cdot \text{cm}$)
发热腈纶	3.46	5.022×10^7
普通腈纶	1.82	5.184×10^{11}

2.2.2 拉伸性能

表 2 为发热腈纶与普通腈纶的拉伸性能。由表 2 可知,发热腈纶的断裂强度较普通腈纶的断裂强度降低了 7%,断裂伸长率增加了 19.8%。并且初始模量也减小了,即发热腈纶在小负荷作用下的变形比普通腈纶的大,即刚度小,相对柔软。由于发热腈纶纤维内部结晶度比普通腈纶小,无定形区增大,同时表面的沟槽及裂痕导致应力集中,所以会导致发热腈纶的断裂强度、初始模量降低。虽然两种纤维在力学性能上存在差异,但是差距不大,这就保证了发热腈纶纤维与普通腈纶纤维一样具有优良的拉伸性能,从而保证了发热腈纶的可加工性。

发热腈纶耐碱性下降是腈纶改性过程中其表面形态及内部结构发生了改变造成的。

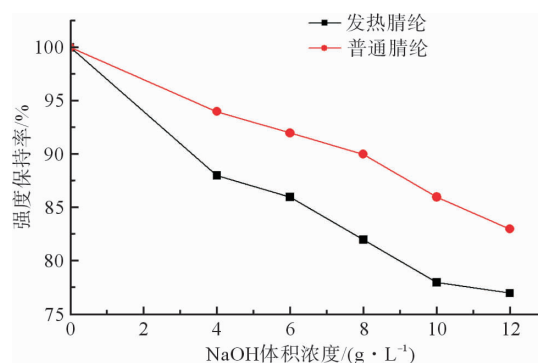


图 4 发热腈纶与普通腈纶的耐碱性

Fig. 4 Alkali resistance property of HEPF and ordinary polyacrylonitrile fibers

2.3.2 纤维耐酸性分析

表3为发热腈纶与普通腈纶的耐酸性。由表3可知,发热腈纶的耐酸性要比普通腈纶的差。腈纶纤维的耐酸性比耐碱性好,两种纤维在低醋酸溶液浓度下强度保持率下降较慢,但是相比较而言发热腈纶在相应醋酸浓度下强度保持率下降快,例如在醋酸质量分数为0.04%时,发热腈纶的强度保持率为96%,普通腈纶的强度保持率为99%。

表3 发热腈纶与普通腈纶的耐酸性
Tab.3 Acid resistance property of HEFF and ordinary polyacrylonitrile fibers

醋酸质量 分数/%	发热腈纶强力 保持率/%	普通腈纶强力 保持率/%
0.00	100	100
0.04	96	99
0.06	94	97
0.08	92	93
1.00	90	91
2.00	87	86

3 结 语

与普通腈纶相比,发热腈纶纤维的横截面为不规则的圆形,纵向外观粗糙且存在许多沟槽,表面总体呈皱缩状态,增大了纤维的比表面积。通过分析红外光谱图发现,发热腈纶大分子内引入了亲水基团,如酰胺基、羧基;分析X射线衍射图发现,发热腈纶的结晶度比普通腈纶的小,两者综合说明了纤维分子间发生了交联反应,存在交联结构。

发热腈纶的吸湿性增强,回潮率为3.46%,抗静电性也较好。发热腈纶的断裂强度、断裂功、初始模量较普通腈纶有所下降,但断裂伸长率增大。发热腈纶的耐酸碱性要比普通腈纶的差,随着NaOH、醋酸浓度的递增,发热腈纶与普通腈纶的强度保持率都呈现下降的趋势,但是发热腈纶的强度下降速度要比普通腈纶的快。

参考文献:

- [1] 陈锡宏. 中国近几年腈纶的发展现状与分析[J]. 河北纺织, 2006(3): 1-4.
CHEN Xihong. The development status and analysis of acrylic fibers in China in recent years [J]. Hebei Fangzhi, 2006(3): 1-4.
- [2] 汪多仁. 改性及功能腈纶的开发与应用进展[J]. 山西纺织服装, 2011(2): 5-6.
WANG Duoren. The development and application of the

- modified and functional acrylic fibers [J]. Shanxi Textile and Apparel, 2011(2): 5-6.
- [3] 吴英杰, 齐鲁. 吸湿发热材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(1): 47-48.
WU Yingjie, QI Lu. Research progress in hygroscopic and exothermic material [J]. New Chemical Materials, 2012, 40(1): 47-48.
- [4] 王雅珍, 高悦, 沈新元, 等. 我国差别化腈纶的发展[J]. 合成纤维工业, 2005, 28(3): 54-56.
WANG Yazhen, GAO Yue, SHEN Xinyuan, et al. Development of differential acrylic fiber in China [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2005, 28(3): 54-56.
- [5] 胡海波, 齐鲁. 吸湿发热纤维的开发与应用[J]. 合成纤维, 2010, 13(3): 13-16.
HU Haibo, QI Lu. The development and application of hygroscopic exothermic fiber [J]. Synthetic Fiber in China, 2010, 13(3): 13-16.
- [6] SHIMIZU Taken. Hygroscopically exothermic cellulosic fiber and wovenknitted fabric: JP 2004218117 [P]. 2004-08-05.
- [7] 夏秉能, 方国平, 王奎芳, 等. 吸湿发热纤维针织内衣面料的开发[J]. 针织工业, 2008(11): 19-20.
XIA Bingneng, FANG Guoping, WANG Kuifang, et al. Development of knitted underwear fabrics using the moisture absorbent and heat generated fiber [J]. Knitting Industries, 2008(11): 19-20.
- [8] 杜凯, 刘正芹. 吸湿发热纤维的研究进展[J]. 上海毛麻科技, 2014(2): 41-43.
DU Kai, LIU Zhengqin. Research progress of hygroscopically exothermic fiber [J]. Shanghai Wool and Jute Journal, 2014(2): 41-43.
- [9] 煦瑛, 陈式棣. 红外光谱实用指南[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1992: 99, 342.
XU Ying. CHEN Shidi. Guide for Infrared Spectroscopy [M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Publishing House, 1992: 99, 342.
- [10] 周月红, 沈勇, 魏作红, 等. 超细异形腈纶的结构及其理化性能[J]. 纺织学报, 2015, 36(5): 8-12.
ZHOU Yuehong, SHEN Yong, WEI Zuohong, et al. Study on structure, physical and chemical properties of fine-denier profiled fiber [J]. Journal of Textile Research, 2015, 36(5): 8-12.
- [11] 董晶, 魏俊富, 李海静, 等. 聚丙烯腈基弱碱性离子交换纤维的制备[J]. 天津工业大学学报, 2007, 26(1): 8-11.
DONG Jing, WEI Junfu, LI Haijing, et al. Preparation of weak alkaline ion exchange fiber based on polyacrylonitrile [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2007, 26(1): 8-11.
- [12] 姚穆. 纺织材料学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 143-144.
YAO Mu. Textile Materials [M]. Beijing: China Textile Publishing House, 2009: 143-144.