

纺织用天然竹纤维的结构和热性能*



唐人成, 杨旭红, 王华杰, 梅士英

(苏州大学 材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

TANG R C

YANG X H

摘要: 采用 SEM、FT-IR、WAXD、TG 和 DSC 等分析方法对纺织用天然竹纤维的结构和热性能进行了表征, 并与普通棉纤维进行了比较。研究表明:天然竹纤维截面呈扁平状, 无皮芯层结构, 纤维中间具有孔洞, 纵向存在沟槽, 横向有枝节; 由竹材提取竹纤维的工艺未改变天然竹纤维的结晶结构属性, 其结晶变体属于纤维素 I, 由 WAXD 测定的结晶度和由 FT-IR 获得的结晶指数比棉纤维高; 天然竹纤维的热稳定性和热降解机理与棉纤维相同, 但在氮气中热裂解的吸热量和在空气中热降解的放热量低于棉纤维, 这与其分子链间氢键作用的强度较大有关。

关键词: 竹纤维; 形态结构; 结晶结构; 热性能

中图分类号: TS102.2; S795

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2004)01-0043-05

STRUCTURE AND THERMAL BEHAVIOR OF NATURAL BAMBOO FIBERS FOR TEXTILE PURPOSES

TANG Ren-cheng, YANG Xu-hong, WANG Hua-jie, MEI Shi-ying

(College of Material Engineering, Suzhou University, Suzhou 215021, China)

Abstract: The morphological, crystalline structure and thermal behavior of natural bamboo fibers for textile purposes were characterized by SEM, FT-IR, WAXD, TG and DSC analyses in comparison to cotton. Oblate pore space in the flat section of natural bamboo fibers and some aperture in their surface layer were observed, but no sheath-core structure was found in their section. Our analysis data showed that the procedure of extracting bamboo fibers from bamboo did not change the crystalline feature (cellulose I) of bamboo fibers, but their degree of crystallization from WAXD and crystallinity index from FT-IR were higher than those of cotton. Thermal stability property and decomposition mechanism of natural bamboo fibers were the same as those of cotton, whereas they exhibited slightly lower heat-absorption and heat-release than cotton when decomposed under nitrogen and air respectively due to the stronger hydrogen bonding interaction between their molecular chains.

Key words: bamboo fiber; morphological structure; crystalline structure; thermal behavior

竹子的应用有着源远流长的历史, 并已渗透我们日常生活的很多方面, 且被大量用于建筑行业, 竹浆也已被用于造纸, 国外最近的研究中竹子和竹子束纤维也被用于制造增强复合材料^[1~6]。近年来, 我国科技人员已将竹子用于制造纺织品, 并形成了小批量工业化生产的规模^[7~9]。竹子应用于纺织纤维有两种方式: 一种是利用竹浆采用粘胶纺丝的工艺生产竹浆粘胶纤维^[7]; 另一种是将竹材通过整料、制

* 收稿日期: 2003-04-21

作者简介: 唐人成(1966-), 男, 江苏泰兴人, 副教授, 主要研究方向: 新型纤维的结构和性能及其染整加工原理、染料/纤维/助剂之间的相互作用、新型纺织化学品的应用。E-mail: rchtang@sina.com

竹片、浸泡、蒸煮、分丝、梳纤、筛选等工艺去除竹子中的木质素、多戊糖、竹粉、果胶等杂质,直接提取获得天然竹纤维^[9]。根据纺织企业的实际应用情况可知,用天然竹纤维纺纱和织造制成的面料具有轻质挺括、吸湿导湿性强、透气舒适、清爽凉快、光泽好、染色色彩亮丽等特点,并且有抗紫外线、抑菌、防臭、防霉等保健功能,尤其是夏天穿着使人感到特别的凉爽。天然竹纤维是一种能迎合当今世界崇尚自然、追求舒适保健消费潮流的新型绿色环保型纤维素纤维类纺织原料。

我国是世界上竹类品种最多的国家,竹子资源丰富,竹材是一种栽种成活后4~9年即可成林砍伐的速生高产纤维原料。因此,充分利用我国合适的竹子资源生产竹纤维对林业和纺织工业都具有重大的经济价值。因纤维素纤维原料品种、生长地域、生长期、提取工艺、含杂质的不同,天然纤维素纤维的结构和性能存在着较大的差别,这些对天然纤维素纤维的纺纱、织造和染整加工等均会带来影响,故对天然纤维素纤维的结构和性能进行研究具有重大的意义。

有关纺织用天然竹纤维结构的研究迄今未见报道,作者采用扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶红外光谱(FT-IR)、广角X-射线衍射(WAXD)以及热重分析(TG)和差示扫描量热分析(DSC)对天然竹纤维的结构和热性能进行表征,并与普通棉纤维进行比较。

1 材料和方法

1.1 试验材料

天然毛竹散纤维成品由浙江缙云县南方竹木制品有限公司生产;棉散纤维由日本钟纺蚕毛染丝厂(上海)提供。

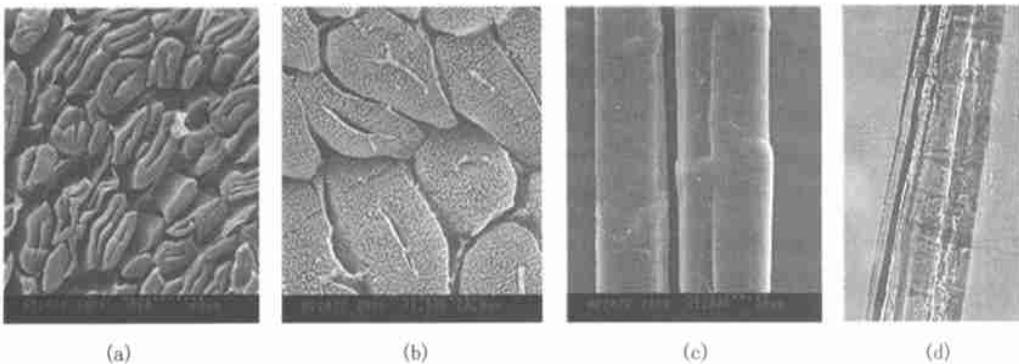
1.2 测试方法

纤维截面和表面形态用日立S-570 SEM和Leica光学显微镜观察,离子刻蚀条件为:电压1 kV,电流7 mA,时间20 min;WAXD分析在日本理学电机株式会社的D/Max-3C型X-射线衍射仪上进行,采用粉末法,实验条件:CuK α 靶($\lambda=0.154$ nm),电压40 kV,电流30 mA;FT-IR在Nicolet公司的Magna-IR 550红外光谱仪上测定,采用溴化钾压片法;DSC和TG分析在TA Instruments公司的SDT 2960 DSC-TGA热分析仪上测定,测试条件:氮气氛和空气,氮气流量50 mL/min,升温速度10 °C/min。

2 结果和讨论

2.1 形态结构

纤维的截面和表面形态可用SEM和光学显微镜观察。由图1a和图1b可知,竹纤维截面呈扁平



(a) 截面 SEM 图 sectional SEM micrograph (500 倍); (b) 等离子刻蚀后截面 SEM 图 sectional SEM micrograph obtained after plasma etching (1500 倍); (c) 纵向 SEM 图 longitudinal SEM micrograph (1000 倍); (d) 纵向光学显微镜图片 longitudinal picture obtained by optical microscope (400 倍)

图1 竹纤维横向和纵向形态图

Fig. 1 Morphological structures of bamboo fibers

状, 纤维中间具有孔洞; 经等离子刻蚀后的截面并未表现出形态结构的差异, 说明竹纤维无皮芯层结构。纤维纵向的 SEM 图和光学显微镜图片说明, 纤维表面存在沟槽和裂缝, 横向还有枝节, 且无天然转曲。竹纤维中细长的空洞和表面的沟槽决定了竹纤维具有优良的吸湿性和放湿性。

2.2 广角 X-射线衍射分析

竹纤维与棉纤维的 WAXD 衍射曲线见图 2。棉纤维衍射峰的 2θ 角分别为 15.1° 、 22.9° 和 34.7° , 这些分别对应于 101、002 和 040 晶面的衍射峰。竹纤维衍射峰的 2θ 角分别为 14.9° 、 22.8° 和 34.6° , 与棉纤维相同, 这说明竹纤维结晶变体属于典型的纤维素 I, 由竹材提取竹纤维的工艺并未改变天然竹纤维的结晶结构属性。

结晶度可根据结晶峰面积和整个衍射曲线和基线之间的面积比计算, 通过称重法获得。经计算可知, 竹纤维的结晶度为 71.82%, 棉纤维的结晶度为 65.73%, 与文献[10]报道值 60%~70% 相近, 竹纤维结晶度比棉纤维高 6%。

2.3 傅立叶红外光谱

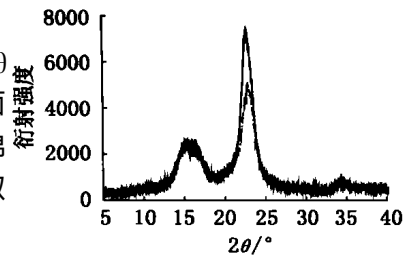
纤维红外光谱的吸收峰位移和吸收强度与各原子振动频率有关, 与其化学组成和化学键类型密切相关, 纤维素纤维的红外光谱还能反映出其微细结构, 包括结晶和取向程度。根据所测定的结果(图 3), 并结合文献中纤维素纤维的红外光谱^[11~15], 竹纤维红外光谱的主要特征峰归属为: 3414.3 cm^{-1} OH 伸缩振动, 2901.2 cm^{-1} CH 伸缩振动, 1639.6 cm^{-1} 吸附水吸收峰, 1431.3 cm^{-1} CH₂ 弯曲振动, 1385.0 cm^{-1} CH 弯曲振动, 1338.7 cm^{-1} OH 面内变形振动, 1280.8 cm^{-1} CH 弯曲振动, $1160\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 环状 C—O—C 不对称面内伸缩振动, 1060.9 cm^{-1} 环状 C—O—C 的 C—O 伸缩振动, 898.9 cm^{-1} 环状 C—O—C 不对称面外伸缩振动/CH₂(CH₂OH) 非平面摇摆振动, $700\sim 666\text{ cm}^{-1}$ OH 面外变形振动。

由图 3 可知, 竹纤维的主要特征吸收峰与棉纤维几乎相同, 这也说明竹纤维与棉纤维相同仍属于典型的纤维素 I, 这与 X-射线衍射测定的结果相吻合。但是, 与 $2925\sim 2855\text{ cm}^{-1}$ 处的 CH 伸缩振动峰存在差别, 竹纤维的吸收峰为 2901.2 cm^{-1} , 棉纤维的吸收峰为 2924.3 和 2854.9 cm^{-1} ; 另外, 竹纤维在 1385.0 cm^{-1} 处的吸收峰的相对强度比棉纤维高得多。竹纤维在 $1650\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ 之间除了在 1640 cm^{-1} 处有吸附水的吸收外, 并未出现来自木质素和半纤维素的醛基、酮基、羧基、酯基等的特征吸收峰, 说明竹纤维中纤维素的纯度极高。

在很多文献中, 红外光谱已用于确定纤维素纤维的结晶度和各种加工对其结晶度变化的影响程度^[11~15]。 1385 cm^{-1} 吸收峰的吸收强度与 2901 cm^{-1} (棉纤维 2924 cm^{-1}) 吸收峰的吸收强度之比 (A_{1385}/A_{2901}), 以及 1385 cm^{-1} 吸收峰的吸收强度与 667.4 cm^{-1} 吸收峰的吸收强度之比 (A_{1385}/A_{667}) 可用于表征纤维素纤维的相对结晶程度。根据表 1 中由

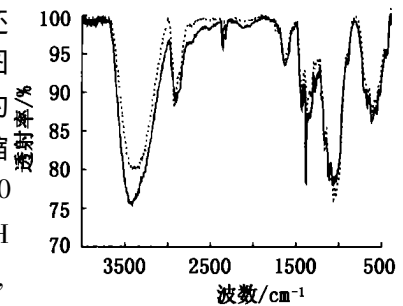
2.4 热分析

竹纤维与棉纤维的 DSC 和 TG 曲线分别见图 4 和图 5。在 DSC 曲线中, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的吸热峰为水分



—竹 bamboo; —棉 cotton
图 2 竹和棉纤维的 X-射线衍射曲线

Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of bamboo and cotton fibers



—竹 bamboo; —棉 cotton
图 3 竹和棉纤维的红外光谱 (FT-IR)

Fig. 3 FT-IR spectra of bamboo and cotton fibers

表 1 由 FT-IR 分析获得的竹纤维和棉纤维的结晶指数

Table 1 Crystallinity index (Crl) of bamboo and cotton fibers from FT-IR analysis

纤维 fibers	A_{1385}/A_{2901}	A_{1385}/A_{667}
竹纤维 bamboo	2.042	1.928
棉纤维 cotton	1.385	1.491

FT-IR 分析获得的结晶指数可知, 竹纤维的结晶度高于棉纤维, 这与 WAXD 衍射测定的结果相符合。

蒸发的吸热峰,通常纤维结晶度越高,吸收的水分量越少,水分就会在更低的温度下蒸发^[12]。无论在氮气还是在空气中,竹纤维的水分蒸发温度均低于棉纤维,这与竹纤维结晶度高于棉纤维,吸收的水分比棉纤维少有关。

氮气的DSC曲线表明,大约在200℃竹纤维和棉纤维均出现了一个极小的吸热峰,这可能是纤维中残留的极微量的半纤维素的吸热分解峰^[16],而这在红外光谱检测中并未反映出来,这主要是因为对纤维而言红外光谱属于表面测试技术,有时并不能反映出纤维本体的部分特征。

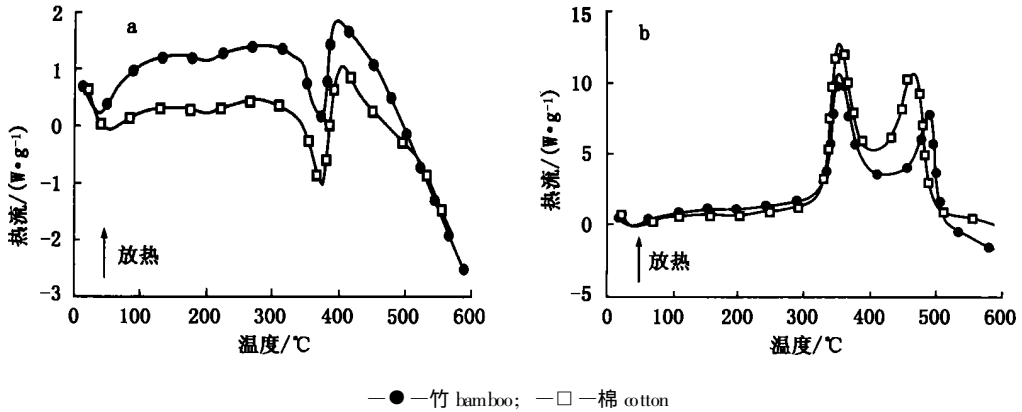


图4 竹纤维和棉纤维的DSC曲线(a氮气,b空气)

Fig. 4 DSC curves of bamboo and cotton fibers under (a) nitrogen and (b) air atmosphere

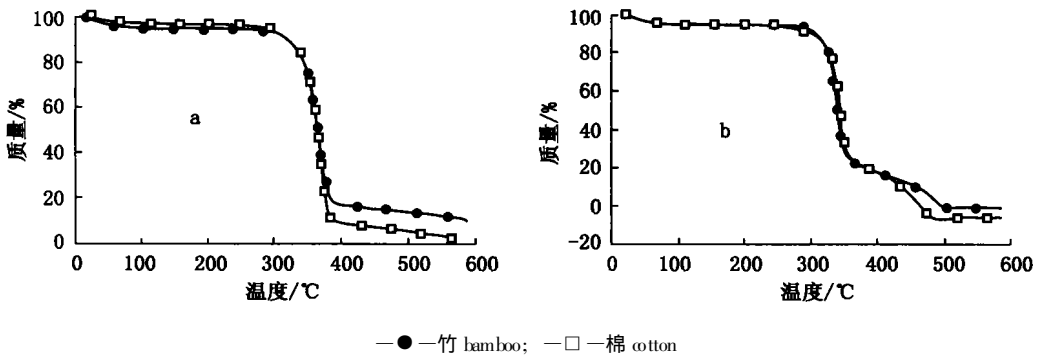


图5 竹纤维和棉纤维的TG曲线(a氮气,b空气)

Fig. 5 TG curves of bamboo and cotton fibers under (a) nitrogen and (b) air atmosphere

如图4和表2所示,竹纤维和棉纤维在氮气气氛中的最大吸热峰大约出现在370℃,这是纤维素的热裂解吸热峰,两种纤维的峰温几乎相同,但竹纤维的吸热值明显小于棉纤维,在此温度之上没有吸热或放热峰。在空气气氛的DSC曲线中,竹纤维和棉纤维均出现了两个很大的放热峰,它们的前一个放热峰均出现在355℃,这主要是分子主链的热裂解峰,但竹纤维放热值低于棉纤维;竹纤维和棉纤维的第二个放热峰分别出现在492℃和466℃,均出现了两个很大的放热峰,竹纤维的峰温大约比棉纤维高26℃,所释放的热量低于棉纤维,该放热峰是纤维素热裂解产物的氧化反应所致。作者认为,竹纤维在氮气和空气中的热降解吸热量或热裂解产物氧化的放热量均低于棉纤维与其分子链间氢键作用的强度较大有关,这也说明其结构的可及性比棉纤维低,或者说棉纤维的结构比竹纤维要疏松一些,这与X-射线衍射的测定结果相符合。

由图5和表2的热重分析结果可知,竹纤维和棉纤维的最大失重温度范围($T_i \sim T_f$)、失重初始温度(T_i)和最大失重速率温度(T_{max})几乎相同,因此可认为竹纤维和棉纤维的热稳定性是相同的。竹纤维和棉纤维在氮气中表现为一步热降解,而在空气中表现为二步热降解,第一步是热裂解,第二步是裂解产物的氧化,在氮气中热降解的最终残留物质量明显高于在空气中热降解的最终残留物质量。比较两种纤维的热降解残留量可知,竹纤维热降解的残留量高于棉纤维,这似乎也支持了DSC曲线中两种纤维

维吸热量或放热量的差别。

表 2 竹纤维和棉纤维 DSC 和 TG 分析结果

Table 2 DSC and TG analysis results of bamboo and cotton fibers

气氛 atmosphere	纤维 fibers	DSC 分析结果 DSC results				TG 分析结果 TG results	
		吸热或放热峰温 endotherm or exotherm peaks T_1	ΔH_1 $/(J \cdot g^{-1})$	放热峰温 exotherm peaks T_2	ΔH_2 $/(J \cdot g^{-1})$	最大热失重温度/ maximal weight loss temp. $T_i \sim T_f$	最大热失重速率温度/ maximal weight loss rate temp. T_{max}
氮气 nitrogen	竹纤维 bamboo	370.81	314.8			342.62~380.40	368.80
	棉纤维 cotton	372.86	425.0			344.77~380.54	369.17
空气 air	竹纤维 bamboo	354.53	1910	492.26	1252	326.37~349.66	340.29
	棉纤维 cotton	355.59	2079	466.14	1874	329.17~353.94	342.85

3 结论

通过对纺织用天然竹纤维的结构和热性能研究可知: 天然竹纤维截面呈扁平状, 纤维中间具有孔洞, 纵向存在沟槽, 横向有枝节; 主要采用物理方法从竹材中提取的竹纤维的结晶变体属于纤维素 I, 天然竹纤维的结晶度和结晶指数高于棉纤维; 天然竹纤维的热稳定性和热降解机理与棉纤维相同, 但在氮气中热裂解的吸热量和在空气中热降解的放热量低于棉, 这与其分子链间氢键作用的强度较大有关。

参考文献:

- [1] 杨仁党, 陈克复. 竹子作为造纸原料的性能和潜力[J]. 林产工业, 2002, 29(3): 8-11.
- [2] 张达俊. 广西的竹子及制浆造纸[J]. 中华纸业, 2002, 23(7): 16-19.
- [3] 吴叶青. 竹资源的深加工产品[J]. 浙江林业科技, 2002, 22(4): 77-79.
- [4] DESHPANDE A P, RAO M B, RAO C L. Extraction of bamboo fibers and their use as reinforcement in polymeric composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76(1): 83-92.
- [5] THWE M M, LIAO K. Characterization of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composite[J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(20): 1873-1876.
- [6] 肖加余, 曾竟成, 王春奇, 等. 高性能天然纤维复合材料及其制品研究与开发现状[J]. 玻璃钢/复合材料, 2000, (2): 38-43.
- [7] 朱长生, 郑书华. 利用竹材生产粘胶纤维浆粕的工艺[P]. 中国专利: 1308160, 2001-08.
- [8] 罗蒙川. 竹纤维在棉纺织设备上的可纺性探讨[J]. 四川纺织科技, 2000, (6): 6-8.
- [9] 赵子群. 竹纤维及其制造方法[P]. 中国专利: 1375578, 2002-10.
- [10] EICHHORN S J, YOUNG R J. The Young's modulus of a microcrystalline cellulose[J]. Cellulose, 2001, (8): 197-207.
- [11] NELSON M L, O'CONNOR R T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II: A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, (8): 1325-1341.
- [12] ANSARI I A, EAST G C, JOHNSON D J. Structure-property relationships in natural cellulosic fibers Part I: Characterization[J]. Journal of Textile Institute, 1999, 90(4): 469-480.
- [13] DADASHIAN F, WILDING M A. An investigation into physical changes occurring in tencel fibers having different manufacturing dates[J]. Journal of Textile Institute, 1999, 90(3): 275-287.
- [14] HASSAN M L, ROWELL R M, FADL N A, et al. Thermoplasticization of bagasse. I. Preparation and characterization of esterified bagasse fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76: 561-574.
- [15] BALDINGER T, MOOSBAUER J, SIXTA H. Supermolecular structure of cellulosic materials by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) calibrated by WAXS and ^{13}C NMR[J]. Lenzing Berichte, 2000, 79: 15-17.
- [16] GANGOPADHYAY R, GHOSH P. Uncatalysed photografting of poly(methyl methacrylate) from photofunctionalised sisal fibre[J]. European Polymer Journal, 2000, 36: 1597-1606.