

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018050260904

# 熔纺用离子液体增塑二醋酸纤维素结构与性能研究

刘娜<sup>1,2</sup>, 李智星<sup>1</sup>, 陈仕艳<sup>1</sup>, 闫伟霞<sup>3</sup>, 王华平<sup>1,2</sup>

(1. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620;  
3. 东华大学分析测试中心, 上海 201620)

**摘要:**以离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIMBF<sub>4</sub>)为二醋酸纤维素(CDA)增塑剂,在抗氧化剂1010和亚磷酸三苯酯(TPPi)存在时熔融挤出造粒制备纺丝切片,进而熔融纺丝制备二醋酸纤维。研究了熔融挤出温度对CDA分子量的影响,以及熔融纺丝前后CDA化学结构和热性能的变化;进一步研究了二醋酸纤维的形貌以及牵伸对二醋酸纤维力学性质与结晶度的影响。结果表明:熔融温度对CDA分子量影响较大,熔融挤出温度从170℃增加到200℃时,CDA分子量由 $6.0 \times 10^4$  g/mol降低至 $2.0 \times 10^4$  g/mol;CDA增塑熔融纺丝前后化学结构并未发生明显变化,但其玻璃化转变温度因热降解而有所下降;对切片熔融纺丝可以得到强度为1.06 cN/dtex的二醋酸纤维,其断裂强度随着牵伸倍数增加而增加,结晶度也随之增加。

**关键词:**二醋酸纤维素;增塑;离子液体;熔融纺丝

中图分类号:TQ 340.41 文献标志码:A

## Study on structure and properties of plasticized cellulose diacetate by ionic for melt spinning

LIU Na<sup>1,2</sup>, LI Zhixing<sup>1</sup>, CHEN Shiyan<sup>1</sup>, YAN Weixia<sup>3</sup>, WANG Huaping<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Research Center of Analysis and Measurement, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF<sub>4</sub>), a type of ionic liquids, was applied as a plasticizer of cellulose diacetate (CDA). Resins were obtained from the plasticized CDA with pentaerythritol tetrakis 3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate and triphenyl phosphite as additives and CDA fibers were successfully prepared by melt spinning. The effects of melting extruder temperature on the molecular weight and chemical structure of CDA were studied. The results showed that the molecular weight dropped from  $6.0 \times 10^4$  g/mol to  $2.0 \times 10^4$  g/mol when melt extruded temperature rised from 170℃ to 200℃. The chemical structure of CDA remained the same after melt spinning, but the glass transmission temperature (T<sub>g</sub>) was slightly decreased after melt spinning due to the thermal decomposition of CDA. CDA fibers with a tensile strength of 1.06 cN/dtex were prepared by melt spinning. The influence of drawing ratio on the strength and the degree of crystallinity of CDA fibers was also studied. Result showed that the strength and crystallinity of CDA fiber increased with drawing ratio.

**Keywords:** cellulose diacetate; plasticization; ionic liquids; melt spinning

收稿日期: 2018-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51603040)

第一作者简介: 刘娜, 助理研究员, 博士, 主要研究方向为生物质纤维加工与成形。通信作者: 王华平, E-mail: wanghp@dhu.edu.cn。

醋酸纤维作为传统再生纤维素纤维,仅次于粘胶纤维,是第2大品种,用途广泛,具有高技术含量、高附加值等特点<sup>[1-2]</sup>。商品醋酸纤维长丝一般指二醋酸纤维,是以二醋酸纤维素(CDA)为原料、丙酮作为溶剂,采用干法纺丝技术进行生产<sup>[3]</sup>。然而采用该法所制备的商业醋酸长丝强度较低,限制了醋

酸纤维在纺织领域中的应用和推广。同时溶剂丙酮挥发性强,沸点为 $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,闪点为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,在空气中易爆炸,对生产环境无益;此外以丙酮为溶剂溶解醋酸纤维素难以得到高固含量(如大于30%)的纺丝溶液,生产效率低。

与溶液纺丝技术相比,熔体纺丝技术具有环境负荷小、生产效率高、工艺流程短等特点。然而CDA熔融加工温度 $T_m$ 与分解温度 $T_d$ 非常接近,熔融加工时热分解现象严重,因而无法直接熔融纺丝制备纤维。低分子量增塑剂<sup>[4-5]</sup>常用于改善醋酸纤维素的熔融加工性能,然而只有大剂量使用时才会有较好的增塑效果,且在成形过程中不稳定,存在增塑剂“渗出”或“迁徙”的问题,影响最终材料的性能。

离子液体因其众多独特性质如优良溶解性、强极性、不挥发、低蒸汽压、液态范围宽、良好的热稳定性等引起广泛关注,在纤维素材料加工方面更成为近年来国内外研究的热点<sup>[6]</sup>。研究发现,含咪唑阳离子或吡啶阳离子的离子液体结构与传统增塑剂类似,在一定条件下可以作为高分子材料的增塑剂使用<sup>[7]</sup>,然而作为醋酸纤维素增塑剂进而使纤维成形的研究鲜见报道。本文以离子液体BMIMBF<sub>4</sub>对二醋酸纤维素进行增塑改性,尝试在热稳定剂的存在下熔融纺丝制备纤维,为再生纤维素纤维生产新方法建立提供一定理论指导。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

二醋酸纤维素(CDA)(江苏南通醋酸纤维有限公司,工业纯),使用前预先在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥12 h。离子液体BMIMBF<sub>4</sub>(上海成捷化工有限公司,纯度大于98%);丙酮(上海凌峰化学试剂有限公司,分析纯);抗氧化剂1010,亚磷酸三苯酯(汽巴公司,化学纯)。

### 1.2 设备

DFY-4000C型高速粉碎机(上海比朗仪器有限公司);EUROLAB16型双螺杆挤出机(德国Thermo-Hakke公司);Polymer-V型双螺杆纺丝机(日本ABE公司,喷丝板的孔数32,孔径0.3 mm)。

### 1.3 纺丝切片的制备

二醋酸纤维素与BMIMBF<sub>4</sub>按照质量比75:25混合,在高速粉碎机中混合均匀后,在该混合物中加入质量分数0.5%的抗氧化剂1010和质量分数0.5%的亚磷酸三苯酯(TPPi),再置于高速粉碎机中搅拌均匀。所得混合物随即喂入双螺杆挤出机进行熔融共混,造粒挤出温度分别为170、180、190、200 $^{\circ}\text{C}$ ,对

应1号、2号、3号、4号切片。

### 1.4 熔融纺丝成形及纤维后处理

将纺丝切片在一定温度下烘干,随即采用复合纺丝机进行纺丝。

未牵伸样品:初生纤维经水洗以去除离子液体,再经烘干后得到未牵伸纤维,对应1号纤维样品。

牵伸样品:初生纤维在温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,牵伸倍数为2和4倍时进行热牵伸,再经水洗、干燥后得到牵伸纤维,对应2号纤维和3号纤维。

### 1.5 表征方法

分子量测定:采用凝胶渗透色谱BI-MVA测定,淋洗剂光谱级四氢呋喃,流速 $1\text{ mL/min}$ ,室温,标样为聚苯乙烯。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析:采用美国Nicolet NEXUS-670红外光谱仪以ATR模式进行测定。分辨率 $<0.9\text{ cm}^{-1}$ ,红外光谱频率范围: $4\ 000\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 。

SEM电镜分析:采用日本电子株式会社JSM-5600LV扫描电镜进行形貌分析,纤维样品需经液氮冷冻断裂后表面喷金。

纤维力学性能:采用东华大学XQ-1型强伸度仪测定。测定时拉伸速度为 $20\text{ mm/min}$ ,纤维样品长度 $20\text{ mm}$ ,取20次平均值。

X光衍射(XRD)分析:采用日本RIGAKU D/Max-2550 PC X射线衍射仪进行测定。测试条件: Ni滤波, Cu靶 $K\alpha$ 射线,管压 $40\text{ kV}$ ,管流 $40\text{ mA}$ ,扫描速度 $2^{\circ}/\text{min}$ , $2\theta$ 扫描范围为 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔融挤出温度对二醋酸纤维素的影响

前期研究中发现离子液体可有效增塑二醋酸纤维素,降低二醋酸纤维素的玻璃化转变温度 $T_g$ <sup>[8-9]</sup>。本文进一步考察熔融温度对二醋酸纤维素结构的影响。

将1号、2号、3号、4号切片分别溶解在丙酮中形成溶液(质量浓度 $0.1\text{ g/mL}$ ),并将未熔融加工的CDA丙酮溶液作为参照物进行对比,见图1。可以看出1号切片丙酮溶液与参照CDA丙酮溶液均为无色澄清透明,2号切片丙酮溶液虽比较澄清,但已经呈现出较浅颜色,而3号、4号切片溶液则呈现出一定程度的浑浊现象,尤其是4号切片溶液颜色呈现棕色,沉淀物析出现象十分明显。这一现象与二醋酸纤维素在高温时发生降解有关,溶液中的浑浊现象有可能是因降解所产生的降解产物不溶于丙酮所致。对各切片进行分子量测定,结果见表1。可以看出,未经过热加工的CDA分子量最高,为

$7.4 \times 10^4$  g/mol 随着熔融挤出温度从 170 °C 增加到 200 °C 所得到的切片分子量从  $6.0 \times 10^4$  g/mol 下降到  $2.0 \times 10^4$  g/mol。

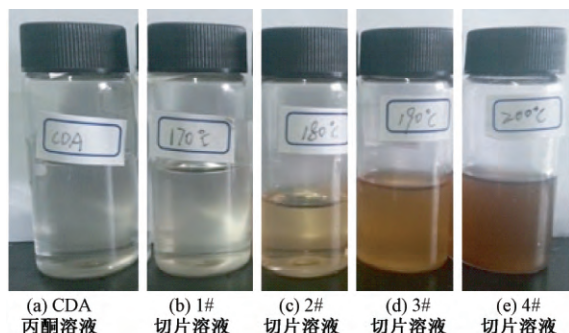


图 1 不同切片所形成的丙酮溶液

表 1 不同熔融挤出温度得到的切片分子量

样品	熔融温度/°C	分子量/( $10^4$ g·mol <sup>-1</sup> )
CDA	-	7.4
1 号切片	170	6.0
2 号切片	180	4.4
3 号切片	190	3.8
4 号切片	200	2.0

因此,在实际熔融加工时,为尽量减小 CDA 降解,需要严格控制加工温度。本文纤维制备过程中,选择纺丝温度为 170 °C。

## 2.2 纺丝前后二醋酸纤维结构与性能变化

对 CDA 原料、熔纺制备的二醋酸纤维初生纤维和水洗去除离子液体后的二醋酸纤维进行红外光谱分析,结果见图 2。

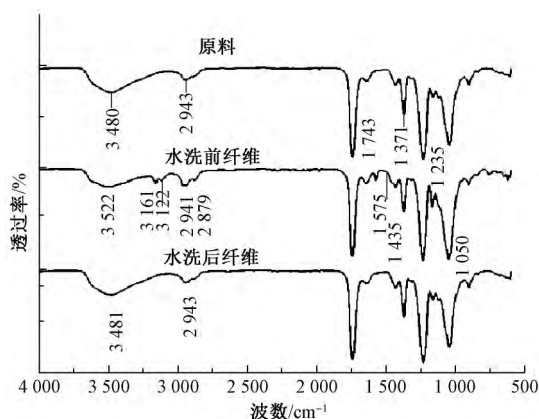


图 2 水洗前后 CDA 纤维与 CDA 原料的红外光谱图

可以看出,二醋酸纤维初生纤维红外图谱在 3 161、3 122、2 879、1 575、1 435  $\text{cm}^{-1}$  处出现离子液体咪唑环特征吸收峰,说明初生纤维中存在离子液体,而水洗后这些特征峰消失,说明水洗已除去离子液体;而水洗后二醋酸纤维和 CDA 原料相比,红外图谱几乎一致,说明熔融加工后的 CDA 化学结构并

没有发生变化。前期研究工作发现,离子液体可与 CDA 之间形成相互作用,减弱 CDA 分子中的氢键作用<sup>[20]</sup>。然而水洗前后,CDA 中对应分子内氢键的羟基峰位置从 3 522  $\text{cm}^{-1}$  往低频方向移动至 3 480  $\text{cm}^{-1}$  处,接近于 CDA 原料中相应的羟基峰。红外分析结果表明:水洗后去除离子液体,相应离子液体与 CDA 形成的强度相互作用随之消失,而 CDA 分子中的氢键作用恢复,在一定程度上有助于改善纤维的强度。因此离子液体增塑 CDA 体系有利于解决 CDA 纤维强度低的问题。

采用动态力学分析研究热加工对于二醋酸纤维素热性能的影响,实验结果见图 3。图中  $\tan \delta$  峰值温度对应二醋酸纤维素的玻璃化转变温度  $T_g$ 。可以看出:CDA 初生纤维(含质量分数 25% 的离子液体)的  $T_g$  为 100 °C,而水洗后的 CDA 纤维  $T_g$  增加到 210 °C,而 CDA 原料  $T_g$  为 225 °C。这有可能是因为离子液体存在时破坏了分子间氢键,利于分子链运动,表现为较低的  $T_g$ ;而水洗后除去离子液体,CDA 分子中重新形成了氢键导致  $T_g$  明显增加,这与红外光谱图分析结果相符合;水洗后 CDA 纤维的  $T_g$  相比未经热加工的 CDA 有所降低,可能是由于 CDA 在热加工过程中发生了部分降解,分子量有所降低,造成  $T_g$  降低。

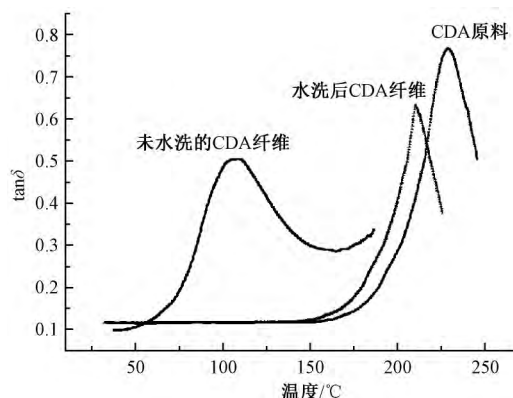


图 3 水洗前后 CDA 纤维与 CDA 原料的  $\tan \delta$  与温度的关系

## 2.3 CDA 初生纤维表面形貌结构

图 4 示出 CDA 纤维的 SEM 照片。可以看出,CDA 初生纤维表面形态光滑,并未出现商业用于干法纺丝制备所得的沟槽结构<sup>[19]</sup>,干法纺丝以丙酮为溶剂,CDA 含量低,丙酮挥发影响纤维的表面形貌及力学性能;而离子液体增塑体系中,CDA 含量可高达 75%,离子液体与 CDA 有较好的相容性,降低了对纤维的影响。

## 2.4 牵伸对二醋酸纤维结构与性能的影响

### 2.4.1 对纤维强度的影响

对未牵伸的纤维以及牵伸后的纤维进行力学性

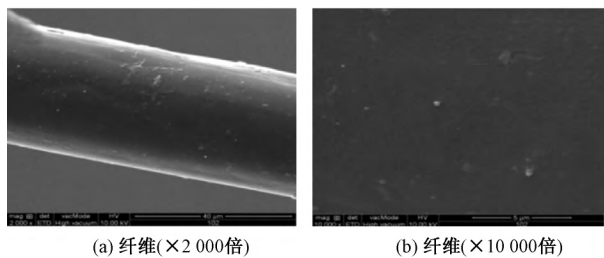


图4 CDA纤维SEM图照片

能测定,发现随着牵伸倍数的增加,纤维的断裂伸长率降低,断裂强度增大。未牵伸的纤维线密度为31 dtex,断裂强度为1.06 cN/dtex,该值与商业化干法纺丝的长丝纤维强度1.06 ~ 1.23 cN/dtex相当<sup>[21]</sup>,而牵伸倍数为2的纤维强度提高到1.19 cN/dtex,当牵伸倍数增加到4时,纤维的断裂强度进一步增加到1.61 cN/dtex,高于干法纺丝长丝强度。可以预见,进一步优化纺丝条件有利于制备出力学强度更优的醋酸纤维。

### 2.4.2 对纤维结晶度的影响

对二醋酸纤维素原料、1号纤维、2号纤维、3号纤维进行XRD测试,并通过Peakfit分峰计算出不同样品的结晶度,结果见表2。可以推测出,初生CDA纤维有一定的取向,其结晶度随牵伸倍率的增加而增加。这有可能是取向诱导结晶。

表2 样品的结晶度计算结果

样品	牵伸倍数	结晶度 /%
CDA 原料	-	27.31
1号纤维	未牵伸	31.23
2号纤维	2	33.26
3号纤维	4	37.65

## 3 结 论

①CDA在熔融加工时发生降解,熔融挤出温度越高,CDA分子量下降越严重,过高温度不利于CDA熔融纺丝成形,本文实验选择170℃为最佳熔融挤出温度。

②熔纺前后CDA化学结构没有明显变化,玻璃

化转变温度因热加工时CDA热降解而有所下降。

③经离子液体增塑熔融纺丝制备所得的醋酸纤维水洗后强度可达到商品化醋酸长丝的强度,对其进行牵伸处理,随着牵伸倍数的增加,二醋酸纤维断裂强度随之增加,牵伸倍数为4时,纤维断裂强度可达1.61 cN/dtex,结晶度可由未牵伸时的31.23%上升至37.65%。

### 参考文献:

- [1] 武红艳,罗伟国,李扬. 二醋片和醋酸长丝的市场分析及前景展望[J]. 合成纤维,2012,41(8):10-13.
- [2] 马君志,葛红,穆晓梅. 醋酸纤维工业的发展现状[J]. 上海纺织科技,2006,34(9):15-17.
- [3] 魏春学,吕翠莲,张会荣. 醋纤长丝产品性能、生产技术与市场前景[J]. 国际化纤,2002(1):21-24.
- [4] 石万聪,石志博,蒋平平. 增塑剂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [5] PARK H M, MISRA M, DRZAL L T. "Green" nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: Effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer[J]. Biomacromolecules, 2004 (5): 2281-2288.
- [6] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. JACS, 2002, 124: 4974-4975.
- [7] SCOTT M, RAHMAN M, BRAZEL C. Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA [J]. Eur Polym J, 2003, 39: 1947-1953.
- [8] LIU N, ZHANG J, WANG H. Plasticization of cellulose diacetate by Ionic liquid [J]. Advan Mater Resear., 2014, 936: 1002-1006.
- [9] LI Z, LIU N, YAO Y, et al. Thermal behavior of cellulose diacetate melt using ionic liquids as plasticizers [J]. RSC Advances, 2015(5): 901-907.
- [10] LIU N, WANG B, CHEN S, et al. Improving the mechanical properties of cellulose diacetate fibers via using an ionic liquid as processing solvent [J]. RSC Advances, 2016(6): 1-7.
- [11] LAW R C. Cellulose acetate in textile application [J]. Macromolecular Symposia, 2003, 208: 255-265.