

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.006

PVAL/卡拉胶复合纤维的制备及性能

韩笑^{1,3}, 王玲², 翟洪杰^{1,3}, 傅茂栋^{1,3}, 薛志欣^{1,3}, 夏延致³

(1. 青岛大学化学化工学院, 山东青岛 266071; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031;

3. 青岛大学生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室, 山东青岛 266071)

摘要:以聚乙烯醇(PVAL)和卡拉胶为原料配制纺丝液,通过湿法纺丝技术制备不同种类的复合纤维。通过扫描电子显微镜、单纤维测试仪、极限氧指数(LOI)仪、锥形量热仪、热重分析仪等对纤维的形貌特征、力学性能和阻燃性能进行测试。结果表明,采用 AlCl_3 溶液为凝固浴,以95%乙醇为拉伸浴制备的复合纤维(PVAL/CAF-Al)形貌良好,力学性能优良,断裂强度达到1.85 cN/dtex,并且其阻燃性能优良,LOI值高达36%,在800℃下燃烧2 h仍能够保持良好的纤维形态。

关键词:聚乙烯醇; 水溶性树脂; 复合阻燃纤维

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0029-05

Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol/Carrageenan Composite Fibers

Han Xiao^{1,3}, Wang Ling², Zhai Hongjie^{1,3}, Fu Maodong^{1,3}, Xue Zhixin^{1,3}, Xia Yanzhi³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China; 3. State Key Laboratory of Bio-fibers and Eco-textiles, Collaborative Innovation Center of Marine Biobased Fibers and Ecological textiles, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Different kinds of composite fibers were prepared by wet spinning with polyvinyl alcohol (PVAL) and carrageenan as raw materials. The morphology, mechanical properties and flame retardant properties of the fibers were tested by scanning electron microscope, single fiber tester, limited oxygen index (LOI) meter, cone calorimeter and thermogravimetric analyzer. The results show that the composite fiber (PVAL/CAF-Al) prepared with AlCl_3 solution as coagulation bath and 95% ethanol as stretching bath has good morphology, excellent mechanical properties with breaking strength reaches 1.85 cN/dtex. LOI value of PVAL/CAF-Al is 36%, and it can keep good fiber morphology after burning for two hours at 800℃.

Keywords: polyvinyl alcohol; water-soluble resin; composite flame retardant fiber

随着现代工业水平的不断提高,纤维纺织工业得到飞速发展,在提高了人类的生活水平的同时也促进了经济的发展。然而纤维因其易燃性带来的安全隐患却令人担忧,因此纺织品纤维材料中大都添加磷系或溴系^[1]等阻燃剂以降低火灾发生的风险和损失。随着人们环保意识的逐渐增强,科研工作者们开始寻找毒性小、发烟量小、阻燃能力强的新型材料替代这类会对生态环境造成污染的添加剂。

传统聚乙烯醇(PVAL)纤维为可燃纤维,极限

氧指数(LOI)为19.6%,阻燃性能较差^[2]。近年来,新型生物质阻燃纤维材料的发展与研究逐渐成为学术界和社会各领域关注的热点。卡拉胶作为一种阻燃性能优良的天然高分子材料^[3-4]逐渐被用于纺丝方面研究,传统卡拉胶纤维阻燃性能优良但力学性能较差,将其与PVAL共混后进行湿法纺丝^[4-5],纤维的阻燃及力学性能都优化了。与传统以化石资源为原料的合成纤维相比,该复合纤维具有良好的阻燃性;与棉麻纤维相比,丰富的原料资源可缓解种

基金项目: 山东省自然科学基金面上项目(ZR2020ME061),省部共建生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室(青岛大学)基金(ZFZ201810, ZKT17)

通信作者: 薛志欣, 博士, 教授, 主要从事新型海藻纤维材料研究工作

收稿日期: 2021-07-28

引用格式: 韩笑, 王玲, 翟洪杰, 等. PVAL/卡拉胶复合纤维的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 29-33.

Han Xiao, Wang Ling, Zhai Hongjie, et al. Preparation and properties of polyvinyl alcohol/carrageenan composite fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 29-33.

植资源紧张的现状。该复合纤维因其原料来源丰富、阻燃性优异、生物可降解性良好等特点在纺织服装、生活家居、医药卫生等方面有广阔的应用前景^[6-9]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ι 型卡拉胶: 青岛聚大洋海藻工业有限公司;

PVAL: 分析纯, 聚合度为 1700, 醇解度为 50%, 天津市光复精细化工研究所;

95% 乙醇: 化学纯, 天津市广成化学试剂有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钠 (NaOH)、氯化钾 (KCl)、氯化钙 (CaCl₂)、氯化铝 (AlCl₃): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

湿法纺丝机: 自制;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9240A 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): TM-3000 型, 日本松下公司;

单纤维测试仪: FAVIMAT AIROBOT 型, 莱州市电子仪器有限公司;

极限氧指数 (LOI) 仪: HC-2 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

锥形量热仪: ASMTM M1354 型, 英国 FIT 公司;

热重 (TG) 分析仪: TG209F3 型, 德国耐驰公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: DX2700 型, 丹东浩元仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Thermo Scientific Nicolet iS50 型, 南京利尔实验仪器设备有限公司。

1.3 样品制备

将 PVAL 溶于去离子水中, 90℃ 加热并充分搅拌 8 h 得到均匀透明的 PVAL 溶液, 与质量分数为 8% 的卡拉胶碱溶液混合并机械搅拌 1 h 配成均匀的纺丝液, 静置 12 h 脱泡。将配制好的 PVAL / CAF-K 其凝固浴为质量分数为 7% 的 KCl 溶液, PVAL / CAF-Ca 凝固浴为质量分数为 7% 的 CaCl₂ 溶液, PVAL / CAF-Al 其凝固浴为质量分数为 7% 的 AlCl₃ 溶液和 95% 乙醇的拉伸浴注入水槽。预设纺丝机计量泵、前滚轴、后滚轴转速分别为 30,

28, 30 r/min, 纺丝液在 0.2 MPa 压力下从喷丝板 (板孔直径为 0.08 mm) 中挤出, 依次经过凝固浴和拉伸浴形成纤维, 用无水乙醇清洗 3 次后转移至烘箱中干燥至恒重得到最终样品^[10]。

1.4 性能测试与表征

(1) 力学性能。

按照 GB/T 14337-2008, 采用单纤维测试仪对纤维的力学性能进行测试。

(2) SEM。

将纤维样品均匀粘在导电胶上并进行喷金处理。在 10 kV 电压下观察并记录纤维的表面形貌。

(3) LOI。

称取质量为 3 g 的纤维样品, 按 ASTM D2863-2017 将样品均匀平铺于锡箔纸上, 将包裹好的样品用热压机压制成 100 mm × 30 mm × 2 mm 的长条, 对制得的样品按 GB/T 2406.2-2019 进行了 LOI 测试^[9], 调节仪器反应罩中的氧气和氮气的浓度并记录 LOI 值。

(4) TG 分析。

取 5 mg 实验样品, 在空气气氛中加热至 900℃, 加热速率为 20℃/min。分析试验过程中纤维在升温过程中的变化信息。

(5) 锥形量热分析。

称取 10 g 的纤维样品, 按 LOI 制样方法压制成尺寸为 100 mm × 100 mm × 2 mm 的方形样品, 根据 ISO 5660-1 标准, 在预定热流密度为 35 kW/m² 的条件下, 使用锥形量热仪记录纤维样品的燃烧行为。

2 结果与讨论

2.1 纤维的力学性能分析

纤维的力学性能是常用主要表征指标之一^[11], 改善纤维的力学性能可使纤维有更多的应用空间, 扩大纤维的应用市场。纤维的断裂强度图如图 1 所示。

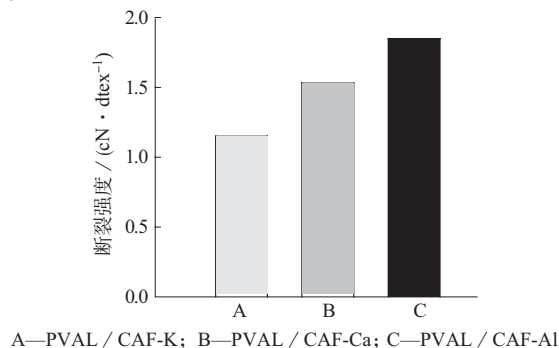
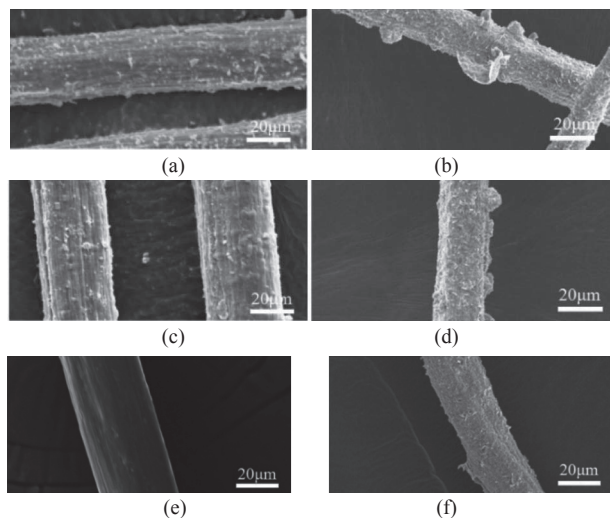


图1 纤维的断裂强度图

由图1可见,PVAL/CAF-Al的力学性能明显优于其它两种纤维,其断裂强度达到1.85 cN/dtex,而PVAL/CAF-K的断裂强度为1.15 cN/dtex,PVAL/CAF-Ca的断裂强度为1.53 cN/dtex。化学键的强度与离子半径有密切的关系,离子半径越小,形成的化学键越强。 K^+ 和 Ca^{2+} 的半径分别为138,100 pm,而 Al^{3+} 的半径仅为53.5 pm^[17],故 Al^{3+} 与 SO_3H^- 之间的相互作用强于 Ca^{2+}/K^+ 与 SO_3H^- 之间的相互作用, Al^{3+} 与 SO_3H^- 之间形成了更强的化学键,从而使PVAL/CAF-Al的力学性能得到提高。

2.2 纤维的形貌分析

图2为3种纤维燃烧前和燃烧后的SEM照片。通过对比燃烧前纤维的SEM图像可以明显发现,PVAL/CAF-Al的表面形态更为均匀光滑,而PVAL/CAF-K和PVAL/CAF-Ca的表面相对粗糙。这一现象也与纤维的力学性能测试符合,纤维良好的表面形态为其良好的力学性能提供了保障,所以PVAL/CAF-Al的力学性能优于其它两种纤维^[12-15]。对比3种纤维在800℃燃烧后的SEM照片可以发现,PVAL/CAF-Al燃烧后没有明显的鼓泡现象且表面没有颗粒状固体生成,仍然保持了良好的纤维形状。但PVAL/CAF-K和PVAL/CAF-Ca在经过800℃的燃烧后表面形态产生很大的变化,均有不同程度的鼓泡现象,并且纤维表面不再平滑而是有大小不一的颗粒状固体生成。



a—PVAL/CAF-K; b—800℃燃烧后的PVAL/CAF-K; c—PVAL/CAF-Ca; d—800℃燃烧后的PVAL/CAF-Ca; e—PVAL/CAF-Al; f—800℃燃烧后的PVAL/CAF-Al

图2 3种纤维的SEM照片

2.3 纤维的阻燃性能分析

图3为800℃燃烧后3种纤维的XRD谱图。

根据3种燃烧后纤维的XRD结果可见,PVAL/CAF-K和PVAL/CAF-Ca在燃烧后分别生成 K_2SO_4 和 $CaSO_4$ ^[8],而PVAL/CAF-Al在燃烧后生成 Al_2O_3 。生成的 K_2SO_4 和 $CaSO_4$ 对纤维燃烧均有一定的抑制效果,但 Al_2O_3 的效果最为明显,纤维表面生成一层致密的 Al_2O_3 薄膜能够有效隔绝氧气和热量,达到优异的阻燃效果。

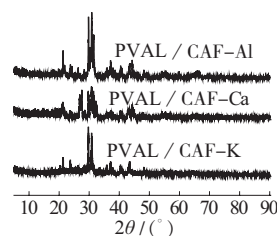
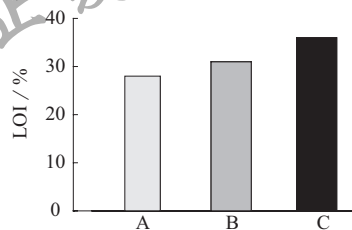


图3 燃烧后3种纤维的XRD谱图

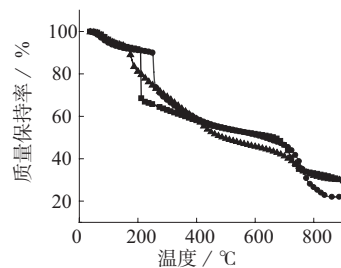
图4为3种纤维的LOI。根据LOI结果,这3种纤维都是阻燃材料。其中,PVAL/CAF-Al的LOI可以达到36%,明显高于PVAL/CAF-K和PVAL/CAF-Ca,这说明PVAL/CAF-Al的阻燃性能明显优于其它两种纤维。



A—PVAL/CAF-K; B—PVAL/CAF-Ca; C—PVAL/CAF-Al

图4 3种纤维的LOI

在空气氛围下对制备的3种纤维进行了TG测试,图5为3种纤维的TG曲线。



●—PVAL/CAF-K; ■—PVAL/CAF-Ca; ▲—PVAL/CAF-Al

图5 3种纤维的TG曲线

由图5可见,PVAL/CAF-Al的TG曲线在整个过程中下降平稳,曲线更平缓。整个测试过程可分3个阶段,纤维的第一阶段热分解发生在40~160℃,第一阶段的热分解速率相对缓慢,这一阶段是由于水的蒸发^[18]。第二阶段为160~200℃,TG曲线出现下降趋势,但PVAL/CAF-K和PVAL/CAF-Ca的TG曲线出现更明显的阶梯状下降,大

量糖苷键发生断裂,大分子分裂产生中间化合物并释放出二氧化碳等小分子^[15]。第三阶段为200~750℃,3种纤维在这一阶段以较慢速度产生更稳定的中间体^[16]。PVAL/CAF-K和PVAL/CAF-Ca在750~800℃处出现另外一个明显的失重现象,但PVAL/CAF-Al的曲线下降平缓并且失重速率缓和。在900℃时PVAL/CAF-Ca和PVAL/CAF-Al的最后残炭率约为30%,而PVAL/CAF-K的残炭率约为20%。

PVAL/CAF-Al的TG曲线更平缓稳定,呈现出不明显的阶梯状态,这说明纤维总体热降解速率趋于稳定,无急剧的质量下滑出现。在热稳定性方面,PVAL/CAF-Al优于其它两种纤维,这可能与铝离子和卡拉胶分子链中硫酸基的结构发生分解生成 Al_2O_3 有关。纤维表面被致密的 Al_2O_3 薄膜覆盖可以有效地隔离周围环境中的氧气和热量进入纤维内部^[17],从而阻止纤维质量的进一步损失,使其残余质量最终维持在30%左右。TG的测试结果证明, Al^{3+} 的引入显著提高了纤维的阻燃性能。

热释放速率(HRR)是评价纤维材料消防安全的重要参数,HRR的峰值越高意味着更多的燃烧热量被转移到了材料的表面^[19],加速了材料热解的同时产生更多的可燃挥发物,从而使火灾范围扩散,增加生命风险。图6为3种纤维的HRR曲线。由图6可见,PVAL/CAF-K和PVAL/CAF-Ca的HRR峰值分别为93.17 kW/m²和69.65 kW/m²,而PVAL/CAF-Al的HRR峰值仅为21.40 kW/m²,且HRR曲线最为平缓且一直处于较低的数值,这对降低火灾损害尤为重要^[19]。此外,PVAL/CAF-K,PVAL/CAF-Ca和PVAL/CAF-Al达到HRR峰值的时间分别为34,58 s和90 s,PVAL/CAF-Al达到HRR峰值的时间是最长的,这为人们应对突发性火灾提供了更多的反应时间。这是因为铝离子在燃烧过程中形成 Al_2O_3 是吸热脱水的过程,能够延缓纤维的燃烧并降低HRR。

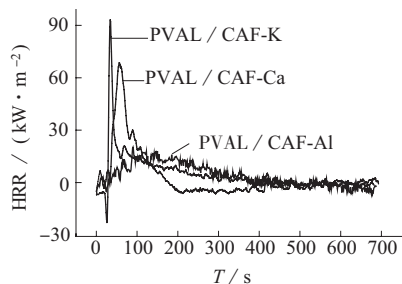


图6 3种纤维的HRR曲线

在真实的火灾环境中,烟雾释放速率(SPR)是不可忽视的重要影响因素^[20]。图7为3种纤维的SPR曲线。由图7可以看出,在22 s时,PVAL/CAF-K的SPR峰值为0.02285 m²/s,在50 s时,PVAL/CAF-Ca的SPR峰值为0.00843 m²/s。而在整个过程中PVAL/CAF-Al的SPR曲线波动很小,在80 s时峰值仅为0.00098 m²/s,说明该纤维在燃烧过程中没有释放烟雾。这主要是因为致密的 Al_2O_3 膜覆盖在PVAL/CAF-Al纤维的表面,对烟雾的释放能够起到非常好的抑制效果,同时 Al^{3+} 的加入使纤维在燃烧过程中减少了挥发性和可燃性物质的产生。

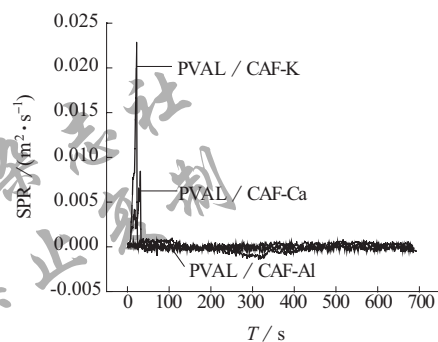


图7 3种纤维的SPR曲线

PVAL/CAF-Al阻燃性优异的原因可能是 Al^{3+} 和卡拉胶分子链上的基团结合,在燃烧过程中生成了 Al_2O_3 ,覆盖在纤维表面形成致密的 Al_2O_3 膜^[17]。薄膜的存在有效地隔离了氧气和热量进入纤维,在很大程度上保护了纤维,提高了纤维的阻燃性能。

3 结论

对制备的3种纤维进行形貌观察、力学性能和阻燃性能测定,实验结果表明,PVAL/CAF-Al是一种综合性能优异的阻燃纤维。SEM表明,其在800℃燃烧后仍具有完整的纤维状态,充分体现该纤维的阻燃性, Al^{3+} 在纤维形成和燃烧过程中均起到关键作用。PVAL/CAF-Al的LOI值能够达到36%,锥形量热和TG测试也表明,该纤维具有较好的耐高温性和阻燃性, Al^{3+} 的引入显著提升了纤维的阻燃性。从绿色环保、健康阻燃的角度出发,开发低烟无毒,高效的生物友好型阻燃纤维必定是未来的大势所趋,PVAL/CAF-Al能够起到阻燃作用,顺应了这些趋势,未来将在服装纺织品、室内装饰织物、交通运输和工业纺织品等领域拥有广阔的市场,进一步扩大该复合纤维的应用范围。

参考文献

- [1] 黄朋科, 庞永艳, 张树海, 等. 大分子溴系复合阻燃剂对 PS 和发泡 PS 的阻燃改性[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(11): 7-11.
Huang Pengke, Pang Yongyan, Zhang Shuhai, et al. Effect of composited macromolecular brominated flame retardants on flame retardant modification of polystyrene and polystyrene foam[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11): 7-11.
- [2] 姚淑焕, 徐建军, 叶光斗. 苯胺基环磷腈的合成及 PVAL 阻燃纤维的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(7): 13-16.
Yao Shuhuan, Xu Jianjun, Ye Guangdou. Synthesis of aniline cyclophosphazene and preparation of PVAL flame retardant fiber[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(7): 13-16.
- [3] 程博闻. 环境友好型阻燃纤维素纤维的阻燃性能及机理研究[J]. 天津工业大学学报, 2005, 4(1): 1-3.
Cheng Bowen. Study on properties and mechanism of eco-friendly fire-retardant cellulose fibers[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2005, 4(1): 1-3.
- [4] 杨凯, 马子豪, 李源, 等. Box-Behnken 响应面法优化白及多糖/聚乙烯醇湿法纺丝工艺及纤维性能评价[J]. 中草药, 2020, 51(14): 3645-3654.
Yang Kai, Ma Zihao, Li Yuan, et al. Box-Behnken response surface method optimized BSP / PVAL wet spinning process and fiber performance evaluation[J]. Chinese Herbal Medicine, 2020, 51(14): 3645-3654.
- [5] 姜智能, 张林, 王泉泉, 等. 角蛋白/聚乙烯醇复合纤维的制备及性能研究[J]. 合成纤维工业, 2019, 42(2): 36-40.
Jiang Zhineng, Zhang Lin, Wang Quanguan, et al. Preparation and properties of keratin / polyvinyl alcohol composite fiber[J]. Synthetic Fiber Industry, 2019, 42(2): 36-40.
- [6] Zhang Weiwei, Xue Zhixin, Yan Miao, et al. Effect of epichlorohydrin on the wet spinning of carrageenan fibers under optimal parameter conditions[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 150(5): 232-240.
- [7] Liu Jingjing, Xue Zhixin, Zhang Weiwei, et al. Preparation and properties of wet-spun agar fibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181: 760-767.
- [8] Zhang Quanyi, Zhang Weiwei, Geng Cunzhen, et al. Study on the preparation and flame retardant properties of an eco-friendly potassium-calcium carrageenan fiber[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 206: 420-427.
- [9] 张伟伟, 薛志欣, 刘晶晶, 等. 卡拉胶纤维的阻燃性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(2): 303-311.
Zhang Weiwei, Xue Zhixin, Liu Jingjing, et al. Flame-retardant property of carrageenan fiber[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2017, 38(2): 303-311.
- [10] Dong Min, Xue Zhixin, Liu Jingjing, et al. Preparation of carrageenan fibers with extraction of chondrus via wet spinning process[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 194: 217-224.
- [11] 郭志仁, 张厚江, John F H, 等. 薄板类中密度纤维板动态弹性模量的检测[J]. 林业科学, 2011, 47(1): 177-180.
Guo Zhiren, Zhang Houjiang, John F H, et al. Measurement of dynamic and static modulus for thin medium density fiber-board[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2011, 47(1): 177-180.
- [12] Wang Qianqian, Zhang Lin, Liu Yanyan, et al. Characterization and functional assessment of alginate fibers prepared by metal-calcium ion complex coagulation bath[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 232. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115693.
- [13] Dong Min, Xue Zhixin, Wang Lili, et al. NaOH induced the complete dissolution of κ -carrageenan and the corresponding mechanism[J]. Polymer, 2018, 151: 334-339.
- [14] Dong Min, Zhang Kewei, Wang Lili, et al. High-strength carrageenan fibers with compactly packed chain structure induced by combination of Ba^{2+} and ethanol[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 236. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116057.
- [15] Xu Kai, Tian Xing, Cao Ying, et al. Suppression of smoldering of calcium alginate flame-retardant paper by flame-retardant polyamide-66[J]. Polymers, 2021, 13(3). DOI: 10.3390/polym13030430.
- [16] Fu Maodong, Wu Yuzhi, Xue Zhixin, et al. Study on the flame retardant property and the pyrolysis process of a novel potassium-ferric carrageenan fiber[J]. Materials Letters, 2020, 281. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128652.
- [17] Fu Maodong, Wu Yuzhi, Zhang Quanyi, et al. Study on the mechanical and flame retardant properties of a novel carrageenan fiber-CAF-K, Al[J]. European Polymer Journal, 2021, 150. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110408.
- [18] Tian Guangxiu, Ji Quan, Quan Fengyu, et al. Influence of calcium ion on thermal degradation and flame retardance behaviour of alginate fiber[J]. Advanced Materials Research, 2013, 447: 631-632.
- [19] Wang Linjiang, He Xuejun, Charles A W. The utility of nanocomposites in fire retardancy[J]. Materials, 2010, 3(9): 4580-4606.
- [20] Ma Jianyun. Analysis on the fire risk existing in the storage of textile materials and textile goods[J]. Procedia Engineering, 2014, 71: 271-275.