

Influence of *Calotropis gigantea*'s Performance Dealing with Waterborne Polyurethane

Jiangling Luo¹, Tao Zhao^{1,2}

¹College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai

²Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai
Email: 15021795629@163.com, tzhao@dhu.edu.cn

Received: Oct. 26th, 2015; accepted: Nov. 9th, 2015; published: Nov. 20th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

To improve *Calotropis gigantea*'s strength per size and elastic modulus, *Calotropis gigantea* was treated by 10%, 20% and 30% waterborne polyurethane. There were great changes in strength per unit and elastic modulus of *Calotropis gigantea*, but the breaking extension ratio was nearly the same when dealt with different concentrations of waterborne polyurethane. The average of strength per size disposed with 20% concentration was the highest and its average value was 3.39 cN/dtex. According to the testing results of SEM and contact angle, hydrophobic layer in the surface of *Calotropis gigantea* was destroyed and its hydrophilic property was improved after pre-treatment. There was a layer of membrane covering the surface of fiber when dealt with waterborne polyurethane.

Keywords

Calotropis gigantea, Waterborne Polyurethane, Strength and Elongation per Unit, Elastic Modulus

水性聚氨酯处理对牛角瓜纤维性能的影响

罗江玲¹, 赵涛^{1,2}

¹东华大学化学化工与生物工程学院, 上海

²东华大学生态纺织教育部重点实验室, 上海

Email: 15021795629@163.com, tzhao@dhu.edu.cn

收稿日期: 2015年10月26日; 录用日期: 2015年11月9日; 发布日期: 2015年11月20日

摘要

为了改善牛角瓜纤维单位纤度强力和弹性, 用10%、20%和30%的水性聚氨酯溶液对前处理后的牛角瓜纤维进行整理, 结果是纤维单位纤度强力和弹性模量变化显著, 纤维断裂伸长率几乎不受影响, 20%的水性聚氨酯处理后的牛角瓜纤维的单位纤度强力最高, 平均值为3.39 cN/dtex。根据扫描电镜和接触角测试结果, 前处理后的牛角瓜纤维表面连续的疏水层被破坏, 亲水性提高, 水性聚氨酯处理后的牛角瓜纤维表面覆盖有薄膜。

关键词

牛角瓜, 水性聚氨酯, 单位纤度强力和伸长率, 弹性模量

1. 引言

牛角瓜纤维是牛角瓜果实种子的冠毛纤维, 是一种天然纤维素纤维。早期对牛角瓜的研究主要在栽培技术、药用价值、燃料和速效绿肥等方面, 后来扩展至纺织领域。牛角瓜纤维中纤维素含量约为64%, 半纤维素含量约为20%, 木质素为8%~9%, 其余为蜡质、果胶、灰分[1], 同时纤维具有光滑的表面, 纵向无扭曲, 横向中空度高达80%~90%, 是一种良好的潜在的待开发的保暖材料, 其能够代替棉纤维进行纺织生产, 是一种生态环保的新型纺织纤维材料[2]。随着对天然纤维需求的增加, 以及棉花资源的有限供应, 开发其他天然纤维作为棉花的替代品变得非常必要, 因此牛角瓜纤维在纺织领域具有很大的开发空间。

纵向外观为圆柱形, 且表面光滑, 无转曲[3], 因此在使用牛角瓜纤维做填充絮料的过程中, 纤维与纤维很难交织形成互架效应, 并且很容易紧密的靠在一起, 很难形成空隙, 所以未经处理过的牛角瓜纤维虽然具有良好的保暖性, 但是却不具备作为填充絮料纤维应具备的蓬松性。通过对牛角瓜纤维进行前处理, 用不同质量分数的水性聚氨酯溶液处理至牛角瓜纤维上, 分析前处理中的乙醇和不同质量分数的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维表面形状、纤维力学性能的影响, 以提高纤维强伸度、弹性模量等。通过对纤维样品的力学性质进行研究, 为探讨纺织纤维的力学性能对纺织品最终性能影响提供理论基础, 对于其在纺织领域应用的扩宽有一定的意义[4], 并为牛角瓜纤维的后续研究与开发提供了一定的理论基础。

2. 实验

2.1. 原料、试剂和仪器

2.1.1. 原料

牛角瓜纤维(产地云南)。

2.1.2. 试剂

乙醇(A.R.), 去离子水, 水性聚氨酯(佛山市翁开尔贸易有限公司)。

2.1.3. 仪器

Y171 型纤维切断器, ALC-2014 电子分析天平(Sartorius group), 索式提取器, HWS-28 电热恒温水浴锅(上海齐欣科学仪器有限公司), RE-2000B 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂), SHB-III A 型循环水式多用真空泵(上海豫康科教仪器设备有限公司), C 型玻璃仪器气流烘干机(上海豫康科教仪器设备有限公司)。

司), TDZ4-WS 台式低速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司), 101A-1E 电热鼓风干燥箱(上海实验仪器厂有限公司), XQ-2 型单纤维强度仪(上海新纤仪器有限公司), Kruss DSA30 型 KRUSS 德国克吕式光学接触角测试仪(德国 Dataphysics 公司), JSM-5600LV 型电子显微镜(SEM)(日本 JOL 厂家)。

2.2. 实验方法

2.2.1. 牛角瓜纤维的前处理

将一定量的牛角瓜纤维置于索式提取器中, 用乙醇作为溶剂处理 8 h 后从索式提取器中将牛角瓜纤维取出, 然后利用旋转蒸发仪将纤维中残留的乙醇去除, 最后在烘箱中烘干至恒重, 密封保存备用。

2.2.2. 不同浓度的水性聚氨酯处理牛角瓜纤维

配制不同浓度的水性聚氨酯溶液, 然后称取一定量的牛角瓜纤维浸渍于水性聚氨酯溶液中 5~10 min 后, 取出置于底部垫有吸水物质的离心管中, 然后在 TDZ4-WS 台式低速离心机中以 3000 r/min 的速度离心 7 min, 离心后的纤维在烘箱中烘干至恒重。

2.2.3. 中段称重法测量牛角瓜纤维细度

用中段称重法测试六束纤维, 并按公式(1)计算:

$$Tt = \frac{10^3 \times G_e}{L_e \times n_e} \quad (1)$$

式中: Tt ——线密度(tex); G_e ——中段纤维重量(mg); L_e ——中段纤维长度, 为 10 mm; n_e ——中段纤维根数。

2.2.4. 牛角纤维强伸度的测试

每个变量做 6 组纤维, 然后用 XQ-2 型单纤维强度仪测试纤维的强度、断裂伸长率和弹性模量, 每组纤维测试 50 根, 最后各组取平均值。

测试条件: 1.0 cN 夹持器; 模量起点: 0; 模量终点: 1.0%; 夹持距离: 10 mm。

拉伸速度: 10 mm/min; 强力范围: 10 cN; 伸长范围: 10%。

2.2.5. 牛角瓜纤维单位纤度强力的计算

由于牛角瓜纤维的粗细不匀, 所以采用单位纤度强力计算, 按公式(2)计算:

$$\text{单位纤度强力} = \text{强力(cN)} / \text{纤度(dtex)} \quad (2)$$

2.2.6. 牛角瓜纤维增重率的计算

按式(3)计算牛角瓜纤维的增重率(%):

$$\text{增重率}(\%) = 100 \times (w_o - w) / w_o \quad (3)$$

式中: w_o 、 w 分别是牛角瓜纤维处理前后的干重。

干重称量条件: 将试样置于鼓风干燥箱中, 在 80℃ 的条件下烘干至恒重(即最后两次的称重之间的质量差小于最后一次称得质量的 0.1%, 可以认为试样已经烘干至恒重)。

2.2.7. 牛角瓜纤维束接触角的测试

用 KRUSS 德国克吕式光学接触角测试仪, 采用液滴角度测量法测量牛角瓜纤维束表面的接触角大小。

2.2.8. 牛角瓜纤维的表面结构观察

采用 JSM-5600LV 型电子显微镜(SEM), 将牛角瓜纤维放大若干倍之后进行扫描拍摄。

3. 实验结果与分析

3.1. 前处理对牛角瓜纤维结构和性能的影响

3.1.1. 前处理对牛角瓜纤维强力、伸长率和弹性模量的影响

表 1 是牛角瓜纤维用乙醇在索式提取器处理后, 牛角瓜纤维单位纤度强力、伸长率和弹性模量的测试结果。由表 1 可知, 前处理后的牛角瓜纤维强力和弹性模量有所降低, 伸长率有所增加。

3.1.2. 不同质量分数的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维强伸度和弹性模量的影响

表 2 是不同质量分数的水性聚氨酯溶液处理后牛角瓜纤维的增重率。由表 2 可知, 牛角瓜纤维的增重率随着水性聚氨酯溶液的浓度的增加而增加, 其高低排列顺序为: 30% > 20% > 10%。

表 3 和表 4 是不同质量分数的水性聚氨酯溶液处理后牛角瓜纤维相对强力的测定和单因素方差分析

Table 1. Influence of pretreatment on *Calotropis gigantea*'s tensile strength, elongation and elastic modulus
表 1. 前处理对牛角瓜纤维强力、断裂伸长率和弹性模量的影响

牛角瓜纤维	单位纤度强力/(cN/dtex)	伸长率/%	弹性模量(cN/dtex)
处理前	2.86	1.91	141.23
处理后	2.64	1.95	123.05

Table 2. *Calotropis gigantea*'s weight gain rate after dealt with different concentration of waterborne polyurethane
表 2. 不同质量分数的水性聚氨酯溶液处理后牛角瓜纤维的增重率

水性聚氨酯溶液质量分数/%	10	20	30
牛角瓜纤维处理前质量/g	0.020	0.020	0.020
牛角瓜纤维处理后质量/g	0.217	0.0225	0.0245
牛角瓜纤维增重率/%	8.5	12.5	22.5

Table 3. Influence on *Calotropis gigantea*'s strength per size after dealt with different concentration of waterborne polyurethane
表 3. 不同质量分数的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维单位纤度强力的影响

聚氨酯质量 分数/%	牛角瓜纤维单位纤度强力/(cN/dtex)						平均值
	①	②	③	④	⑤	⑥	
10	2.70	2.90	2.90	3.07	2.39	2.87	2.81
20	3.89	3.31	4.07	3.18	2.89	2.99	3.39
30	2.98	2.92	2.79	2.66	3.16	3.11	2.94

Table 4. Variance analysis on *Calotropis gigantea*'s strength per size after dealt with different concentration of waterborne polyurethane
表 4. 不同质量分数的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维单位纤度强力的方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
处理间	1.123	2	0.562	5.17	0.020
处理内	1.629	15	0.109		
总变异	2.752	17			

结果, 其中牛角瓜纤维的平均细度为 1.04 dtex。通过数据分析可知, 20%的水性聚氨酯溶液处理效果较为适宜, 处理后单位纤度强力为 3.39 cN/dtex, 10%和 30%的水性聚氨酯溶液处理牛角瓜纤维强力分别为 2.81 cN/dtex 和 2.94 cN/dtex, 10%水性聚氨酯溶液处理效果不佳(2.81 cN/dtex < 2.86cN/dtex), 30%水性聚氨酯溶液处理后效果较 20%的水性聚氨酯溶液处理后效果低(2.94 cN/dtex < 3.39 cN/dtex), 可能的原因是 30%的水性聚氨酯溶液粘度大, 被处理后的纤维较易粘在一起, 处理不均匀, 在纤维分离时形成机械损伤, 造成纤维的单位断裂强力降低。分析不同浓度的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维单位纤度强力的影响, 由表 4 可知, 不同质量分数的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维的单位纤度强力的影响显著($P = 0.02 < 0.05$)。

表 5 和表 6 是不同质量分数的水性聚氨酯溶液处理后的牛角瓜纤维断裂伸长率的测定和单因素方差分析结果。由表 5 结果可知用 10%、20%和 30%的水性聚氨酯溶液处理后, 牛角瓜纤维的断裂伸长率在 1.90%~1.78%。对牛角瓜纤维的断裂伸长率进行单因素方差分析(表 6), 分析不同浓度的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维断裂伸长率的影响, 可知不同质量分数的水性聚氨酯溶液处理后牛角瓜纤维的断裂伸长率没有显著差异($P = 0.186 > 0.05$), 所以 10%、20%和 30%的水性聚氨酯溶液在一定的工艺条件下对牛角瓜纤维的断裂伸长率没有显著影响。

表 7 是不同质量分数的水性聚氨酯溶液处理后的牛角瓜纤维的弹性模量的测定和单因素方差分析结果。由表 7 结果可知用 10%、20%和 30%的水性聚氨酯溶液处理后, 牛角瓜纤维的弹性模量随着水性聚

Table 5. Influence on *Calotropis gigantea*'s elongation at break after dealt with different concentration of waterborne polyurethane

表 5. 不同质量分数的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维断裂伸长率的影响

聚氨酯质量分数/%	相对断裂伸长率/%						平均值
	①	②	③	④	⑤	⑥	
10	1.79	1.85	2.03	2.08	1.67	1.95	1.90
20	1.84	1.81	1.95	1.78	1.92	1.88	1.86
30	1.82	1.73	1.92	1.80	1.71	1.68	1.78

Table 6. Variance analysis on *Calotropis gigantea*'s elongation at break after dealt with different concentration of waterborne polyurethane

表 6. 不同质量分数的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维断裂伸长率的方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
处理间	0.045	2	0.023	1.882	0.186
处理内	0.179	15	0.012		
总变异	0.224	17			

Table 7. Influence on *Calotropis gigantea*'s elastic modulus after dealt with different concentration of waterborne polyurethane

表 7. 不同浓度的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维弹性模量的影响

聚氨酯质量分数/%	弹性模量/(cN/dtex)						平均值
	①	②	③	④	⑤	⑥	
10	133.51	140.51	122.87	128.26	129.85	134.9	131.66
20	151.84	154.36	128.62	136.80	147.37	146.50	144.25
30	180.59	175.73	193.73	172.66	160.09	169.40	175.37

氨酯溶液浓度的增加而增加, 并且 10% 的水性聚氨酯溶液处理尚未提升纤维的弹性模量(131.66 cN/dtex < 141.23 cN/dtex), 20% 和 30% 水性聚氨酯溶液处理后纤维的弹性模量有所提升(20%: 144.25 cN/dtex > 141.23 cN/dtex; 30%: 173.37 cN/dtex > 141.23 cN/dtex)。对处理后的牛角瓜纤维的弹性模量进行单因素方差分析(表 8), 分析不同浓度的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维弹性模量的影响, 可知不同质量分数的水性聚氨酯溶液处理后牛角瓜纤维的弹性模量存在显著差异($P = 0 < 0.05$), 这说明不同浓度的水性聚氨酯溶液的处理对牛角瓜纤维的弹性模量存在显著影响。

3.1.3. 水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维表面成膜性的表面化学基础

由于水性聚氨酯分子间存在范德华力、氢键等作用较弱的力, 所以其固有表面张力低, 在牛角瓜纤维表面铺张时, 内聚功 $2\delta_f$ 小于其在纤维表面的粘附功 ζ_{sf} [5]

所以水性聚氨酯在牛角瓜纤维表面铺展时的直接推动力为:

$$P = \zeta_{sf} - 2\delta_f > 0$$

由于牛角瓜纤维的表面张力和表面能较水性聚氨酯的表面张力和表面自由能低, 所以水性聚氨酯覆盖在牛角瓜纤维表面, 显著降低牛角瓜纤维表面的自由能, 能使体系更稳定, 其成膜过程是自发的。

图 1 未处理过的牛角瓜纤维扫描电镜图片, 图 2 为前处理过的纤维的扫描电镜图。从图片中可以看出, 未处理过的牛角瓜纤维表面光滑, 呈圆柱形, 无天然卷曲, 而处理过的牛角瓜纤维表面出现沟槽, 并且表面出现许多白色块状物质, 可能的原因牛角瓜纤维在前处理的过程中, 乙醇可以将纤维表面的蜡质提取出来, 破坏了牛角瓜纤维表面蜡质层连续的结构, 增加了纤维的表面张力和表面能。

Table 8. Variance analysis on *Calotropis gigantea*'s elastic modulus after dealt with different concentration of waterborne polyurethane

表 8. 不同质量分数的水性聚氨酯溶液对牛角瓜纤维弹性模量的方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
处理间	6083.944	2	3041.972	35.088	0
处理内	1300.443	15	86.696		
总变异	7384.387	17			

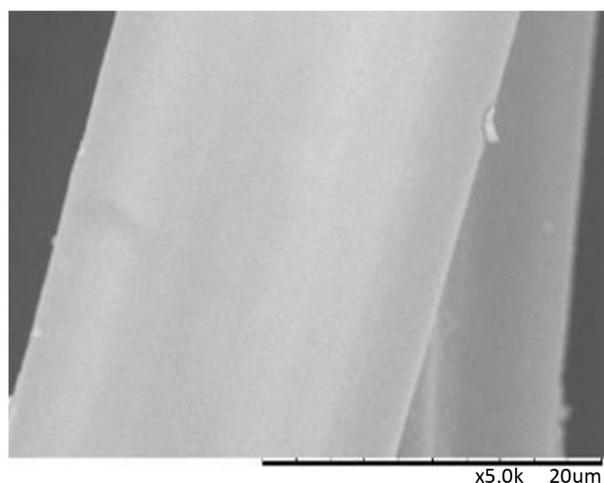


Figure 1. A scanning electron microscopic image of untreated *Calotropis gigantea* fiber

图 1. 未处理的牛角瓜纤维扫描电镜图

接触角 θ 是衡量材料表面润湿性能的一个重要指标[6]。对牛角瓜纤维表面接触角测试结果：图 1 表示牛角瓜纤维处理前后纤维束的润湿性能。图 3(a)为未处理的牛角瓜纤维束的接触角测试图，当水滴滴到纤维束表面后，液滴在纤维束表面的接触角为 138.7° 。图 3(b)为前处理后的牛角瓜纤维束的接触角测试图，由图可知经前处理后的牛角瓜纤维束的接触角减小到 122.7° ，牛角瓜纤维的润湿性能提高，润湿性越好，水性聚氨酯越能在牛角瓜纤维表面发生吸附，越容易成膜。牛角瓜纤维束表面接触角降低的可能原因是：经索式提取器处理后的牛角瓜纤维表面连续的疏水层被破坏，部分疏水物质被乙醇所溶解，所以现在表面的接触角降低，表明牛角瓜纤维表面的润湿性能提升，有利于水性聚氨酯溶液在纤维表面的成膜。

3.1.4. 水性聚氨酯在牛角瓜纤维表面的成膜性观察

图 4 是不同质量分数的水性聚氨酯溶液处理后的牛角瓜纤维，不同浓度的水性聚氨酯在纤维表面的成膜性能不同，图 4(a) 10%水性聚氨酯处理后纤维表面并未出现明显的水性聚氨酯膜，图 4(b) 20%水性聚氨酯处理后，通过扫面电镜图片可以发现牛角瓜纤维表面有一层薄膜，但是呈片状，并不是连续的膜，图 4(c)为 30%水性聚氨酯处理后的 SEM 图片，图片显示在牛角瓜纤维形成了一层连续的薄膜，所以 30%

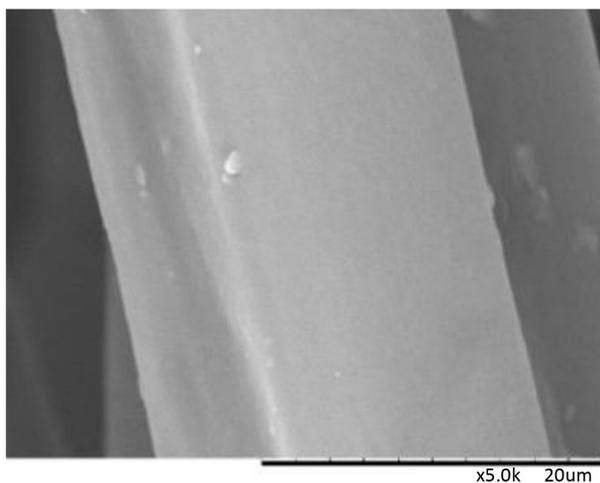


Figure 2. A scanning electron microscopic image of pretreated *Calotropis gigantea* fiber

图 2. 前处理后牛角瓜纤维的表面电镜图

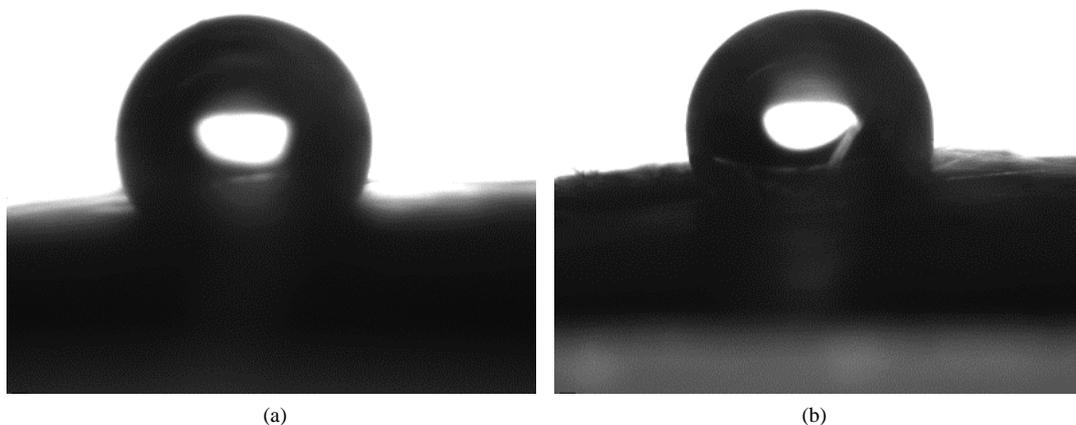


Figure 3. Wettability of *Calotropis gigantea*: (a) Blank fiber bundle; (b) Pretreated fiber bundle

图 3. 牛角瓜纤维润湿性能：(a) 空白纤维束；(b) 前处理后的纤维束

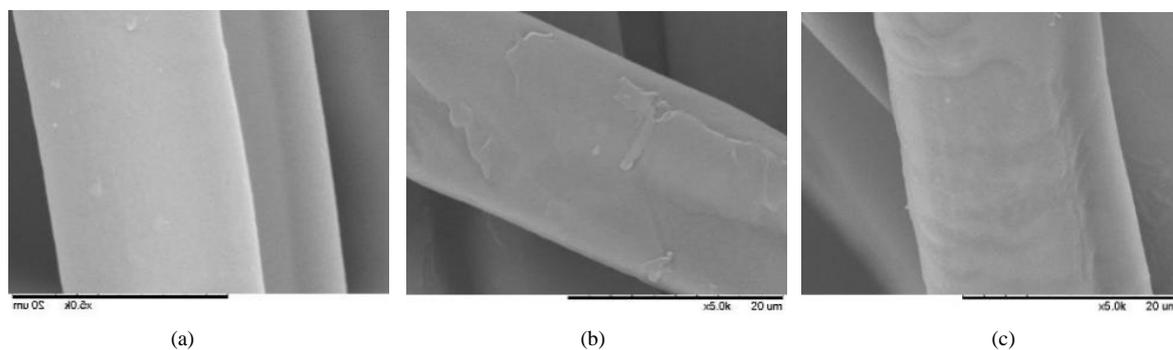


Figure 4. Scanning electron microscopic pictures of *Calotropis gigantea* fiber when dealt with different concentration of waterborne polyurethane: (a) Dealt with 10% waterborne polyurethane; (b) Dealt with 20% waterborne polyurethane; (c) Dealt with 30% waterborne polyurethane

图 4. 为不同浓度的水性聚氨酯溶液处理后的牛角瓜纤维扫描电镜图片：(a) 10%水性聚氨酯处理；(b) 20%水性聚氨酯处理；(c) 30%水性聚氨酯处理

的水性聚氨酯溶液在牛角瓜纤维表面的成膜性最佳，可能的原因是 30%的水性聚氨酯的溶液具有更高的粘度和固含量，因此在离心除去过多的水性聚氨酯液体时，会有更多的水性聚氨酯均匀粘附在牛角瓜纤维表面，在烘干之后，具备在牛角瓜纤维表面形成连续薄膜的条件。但是高粘度和高固含量使得牛角纤维之间容易出现粘结，所以 30%的水性聚氨酯处理后的牛角瓜纤维单位纤度强力低于 20%的水性聚氨酯处理后牛角瓜纤维的单位纤度强力。

4. 结论

1) 牛角瓜纤维经过乙醇处理后，纤维的单位断裂强力、弹性模量都有所降低，断裂伸长率提高；纤维表面连续的疏水层被破坏，纤维束表面的接触角从 138.7°减小至 122.7°，纤维的亲水性增加，纤维表面的成膜性能提升，为水性聚氨酯在牛角瓜表面成膜提供了基础。

2) 用浓度为 10%、20%和 30%的水性聚氨酯溶液处理后，发现对纤维的单位断裂强力和弹性模量有较大影响，且弹性模量随着水性聚氨酯质量分数的增大而增大，其中以 20%的水性聚氨酯溶液处理效果较好，断裂伸长率则没有显著影响。扫描电镜的测试结果表明，不同浓度水性聚氨酯溶液处理牛角瓜纤维，在牛角瓜纤维表面包覆，以 20%和 30%的水性聚氨酯溶液包覆效果较佳，但是由于 30%的水性聚氨酯溶液粘度大，导致处理后的牛角瓜纤维容易出现粘结，在纤维分离过程中造成机械损伤，纤维的单位断裂强力有所降低。

参考文献 (References)

- [1] 高静, 赵涛, 陈建波. 牛角瓜, 木棉和棉纤维的成分, 结构和性能分析[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2012, 38(2): 151-155.
- [2] 黄惠民. 一种纺织用牛角瓜纤维棉条及其加工方法和设备[P]. 中国专利: 101565860. 2005.
- [3] 费魏鹤, 胡惠民, 李璇, 李卫东. 牛角瓜纤维的结构与性能研究[J]. 纤维·广角: (上), 2011: 80-83.
- [4] 曹双平. 植物单根纤维拉伸性能测试与评价[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国林业科学研究院, 2010.
- [5] Noll, W. (1968) *Chemistry and Technology of Silicones*. Academic Press, New York.
- [6] 丁晓峰, 管蓉, 陈沛智. 接触角测量技术的最近进展[J]. 理化检验——物理分册, 2008, 44(2): 84-89.