

改性三聚氰胺甲醛树脂增强纤维素膜的制备及性能研究

马 超 齐 鲁*

(天津工业大学生物与纺织材料研究所,天津市改性 with 功能纤维重点实验室,
天津工业大学,天津 300387)

摘 要 将改性三聚氰胺甲醛树脂与粘胶溶液共混,经真空脱泡后,制得高强度的纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜。并对纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜进行表征。研究表明:当改性三聚氰胺甲醛树脂添加量为 20%(wt,质量分数)时,制得的纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的力学性能达到最大值,断裂强力达到 116.55N,伸长率达到 205.27%,拉伸强度达到 97.13MPa,具有较好的性能。

关键词 纤维素,粘胶溶液,三聚氰胺甲醛树脂,共混,纤维素膜

Preparation and property of modified melamine formaldehyde resin reinforcing cellulose membrane

Ma Chao Qi Lu

(Research Institute of Biological and Textile Materials,Tianjin Polytechnic University,
The Key Lab of Modification and Function Fiber of Tianjin,Tianjin 300387)

Abstract The modified melamine formaldehyde resin and the viscose solution were blended and vacuum degassed to obtain high strength cellulose/modified melamine formaldehyde resin blended film.And the resin blended film were characterized.The results showed that when the amount of modified melamine formaldehyde resin was 20 (wt)%, the mechanical property of resin blended film were maximized, the breaking strength was 116.55N, the elongation reached 205.27%,the tensile strength of 97.13MPa,it had good performance.

Key words cellulose,viscose solution,melamine formaldehyde resin,blend,cellulose membrane

纤维素是一种生物可降解的高分子,性能优良,废弃后又可以在微生物作用下迅速分解为低分子,是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖^[1-3]。与合成高分子材料相比,纤维素具有较好的机械性能、可完全生物降解、无毒、无污染、易于改性和可再生等优势,在很大程度上完全可以取代人工合成的聚合物材料^[4-6]。由于纤维素分子上含有大量羟基,以纤维素为原料制得的膜材料对环境中的水分非常敏感,会显著降低其力学性能,限制了其在污水处理、海水淡化和纯水制造等领域的应用。随着科学技术的迅速发展,高强度的纤维素膜材料受到了人们的广泛重视。因此,提高纤维素膜材料的强度对其未来的发展及应用至关重要。

近年来,提高纤维素膜材料的机械强度并扩大

其应用领域越来越受到科研人员的重视。Qua 等^[7]采用球磨、酸水解和超声波相结合的方法从亚麻纤维和微晶纤维素中获得高产的纳米纤维素,纳米纤维素再与聚乙烯醇按一定的比例混合最终制得复合膜。由于纤维素与聚乙烯醇之间良好的相容性以及羟基之间的氢键作用,使制得的复合膜的强度有一定程度的提高。Liu 等^[8]通过多孔纤维素膜中引入环氧树脂单体,然后通过加热固化的方法制备了环氧树脂/纤维素复合膜。这种膜材料憎水性得到了明显提高,同时具有高的透光性、优良的力学性能和热稳定性。

三聚氰胺甲醛树脂,是由三聚氰胺粉末与甲醛缩合反应而成的水溶性树脂,有高的反应活性和交联性,是长久以来造纸工业中的湿强剂,具有优异的

性能^[9-11]。三聚氰胺甲醛树脂具有交联密度高的特点,并且树脂中含有大量的羟基能与纤维素中的羟基形成氢键作用,但其储存稳定性差,缺乏韧性,因此使用前需对其进行改性,在提高稳定性的同时增加其韧性^[12-15]。

本研究以改性三聚氰胺甲醛树脂与粘胶溶液共混,经真空脱泡后,制得高强度的纤维素膜,探索增强纤维素膜的途径。

1 实验部分

1.1 试剂

粘胶溶液(纤维素含量 8%),山东恒天海龙有限公司;三聚氰胺、多聚甲醛、对苯二胺,均为分析纯,天津市光复科技化工研究所;三乙醇胺(分析纯),天津市标准科技有限公司;硫酸(分析纯),天津市化学试剂三厂;氢氧化钠(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 改性三聚氰胺甲醛树脂的合成

在带有搅拌器,冷凝管的三口烧瓶内按摩尔配合比为 1:3 加入三聚氰胺 50.45g 和多聚甲醛 36g,加入 86.45g 的蒸馏水,升温至 60℃,待溶液澄清后调节 pH 到 7~8 之间,继续升温至 80℃,反应 30min 后降温至 60℃,加入改性剂对苯二胺 1.73g,过程中控制 pH 在 7~8 之间,反应一段时间后停止搅拌、加热,最终制得黏度小于 200mPas 的改性三聚氰胺甲醛树脂。

1.3 纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的制备

分别称取 50g 粘胶溶液于 5 个烧杯中,在烧杯中加入改性三聚氰胺甲醛树脂,三聚氰胺甲醛树脂的添加量分别为粘胶溶液中纤维素含量(粘胶溶液中纤维素含量为 8%)的 0%(wt,质量分数,下同)、10%、20%、30%和 40%,经快速搅拌后,在真空下脱泡 3h,得到制膜液。取一块干燥、洁净、光滑的玻璃板,将制膜液沿一侧倾倒在上面,室温下用刮膜棒刮膜。然后将其和玻璃板一起迅速浸入凝固浴(100g/L 的硫酸溶液)中,待纤维素膜成型后将其取出并用蒸馏水清洗、浸泡,制得纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜,根据三聚氰胺甲醛树脂添加量不同分别标记为 C、C/MF-10%、C/MF-20%、C/MF-30%和 C/MF-40%。

1.4 样品测试

采用傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR, Vector-22 型,布鲁克公司)对样品进行测试,KBr 压片,扫描范围为 4000~500cm⁻¹。采用热重分析仪(TG-DTA,

STA409PC/PG 型,德国 NETZSCH 公司)对样品进行测试,加热范围从室温到 600℃,升温速率为 10℃/min,氮气保护,样品用量约 3mg。采用扫描电子显微镜(SEM, QUANTA-200 型,布鲁克公司)对样品进行测试,样品先在液氮中进行冷冻脆断,断面真空喷金,测试电压为 20kV。采用总碳分析仪(TNM-1 型,日本岛津公司)对样品进行测试。采用电子单纤维强力仪(YG001A 型,温州际高检测仪器有限公司)对样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

不同改性三聚氰胺甲醛树脂添加量共混膜的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,未添加改性三聚氰胺甲醛树脂的纤维素膜和纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的谱线均在 3345cm⁻¹处出现了 1 个比较明显的吸收峰,这是 O—H 基团的伸缩振动峰,2920cm⁻¹处的吸收峰是 C—H 基团的伸缩振动吸收峰,由于纤维素中含有水分,所以在 1645cm⁻¹处的吸收峰是因纤维素吸附水分子所形成的强吸收峰;1160cm⁻¹和 1050cm⁻¹处的吸收峰分别是 C—O 的伸缩振动和 O—H 的伸缩振动,这些是纤维素的特征峰;而纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜在 1578cm⁻¹处出现了吸收峰,这是由于三嗪环和 N—H 基团的面内环振动引起的,同时在 813cm⁻¹处出现了吸收峰,这是三嗪环的面外环振动所引起的。综上所述,说明纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜成功合成,并且三聚氰胺甲醛树脂成功共混在纤维素中。

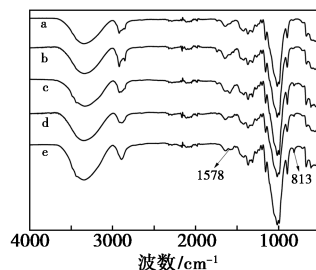


图 1 不同三聚氰胺甲醛树脂添加量共混膜的 FT-IR 谱图

(a: C, b: C/MF-10%, c: C/MF-20%,
d: C/MF-30%, e: C/MF-40%)

2.2 SEM 分析

在改性三聚氰胺甲醛树脂添加量为 20% 条件下,纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的 SEM 图见图 2。从图可以看出,改性三聚氰胺甲醛树脂

添加量为 20% 条件下,纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜表面平整光滑,紧密有致,片层结构明显。纤维素的基本骨架为脱水葡萄糖,其中含有大量的羟基;而改性三聚氰胺甲醛树脂中含有较多的羟基和氨基,因此纤维素中的羟基与改性三聚氰胺甲醛树脂中的羟基和氨基之间会形成氢键相互作用,从而提高了二者的相容性。

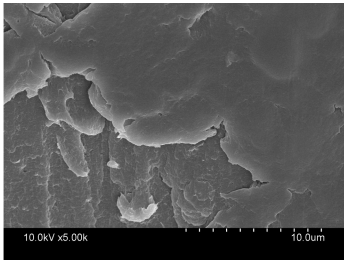


图 2 纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的 SEM 图
(改性三聚氰胺甲醛树脂添加量为 20%)

2.3 元素含量分析

纤维素主要由 C、H、O 元素组成,N 元素的含量很小,而改性三聚氰胺甲醛树脂中 N 元素所占的比重较大。对添加不同三聚氰胺甲醛树脂量的共混膜进行了氮含量测试,测试结果如下:C、C/MF-10%、C/MF-20%、C/MF-30% 和 C/MF-40% 的氮含量分别为 0.22%、0.57%、0.84%、0.99% 和 1.11%。从测试结果可知,未添加改性三聚氰胺甲醛树脂的普通纤维素膜的氮含量仅为 0.22%,随着改性三聚氰胺甲醛树脂添加量的增加,纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的氮含量逐渐增大,证明了改性三聚氰胺甲醛树脂成功共混在纤维素中,并且二者具有较好的相容性。从结果还可以看出纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的氮含量没有呈线性增加,而是趋于平缓,这是因为膜在凝固浴中成型时,改性三聚氰胺甲醛树脂有部分流失到凝固浴中,随着改性三聚氰胺甲醛树脂添加量的增加导致纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜中氮的流失量也呈增大趋势。

2.4 力学性能分析

不同改性三聚氰胺甲醛树脂添加量共混膜的力学性能见表 1。从表 1 可知,在膜厚度相同条件下,从力学性能结果来看,大部分纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的拉伸强度都有提升,当改性三聚氰胺甲醛树脂的添加量为 20% 时,纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的力学性能最好,断裂强力达到 116.55N,伸长率达到 205.27%,拉伸强度达到 97.13MPa;当改性三聚氰胺甲醛树脂的添加量

为 40% 时,纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的力学性能大幅度降低。这也说明,添加适量的改性三聚氰胺甲醛树脂对纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的力学性能有较好的增强效果。这主要是因为改性三聚氰胺甲醛树脂中的羟基和氨基能与纤维素中的羟基形成氢键作用,纤维素大分子在凝固浴中析出成型的同时与改性三聚氰胺甲醛树脂发生交联反应,使两种分子之间形成更多的交集,从而增加了纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的力学性能。然而,随着改性三聚氰胺甲醛树脂添加量增加,纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的力学性能却出现了下降的趋势,这是由于当改性三聚氰胺甲醛树脂的添加量增加时,树脂与树脂的反应速率加快,树脂之间的化学键能远大于氢键的相互作用,进而发生团聚形成小颗粒,导致纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的应力产生缺陷,对力学性能造成一定影响。因此,改性三聚氰胺甲醛树脂的添加量为 20% 时,对纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的力学性能增强效果最佳。

表 1 不同树脂添加量共混膜的力学性能

样品类型	膜厚度/mm	断裂强力/N	伸长率/%	拉伸强度/MPa
C	0.24	80.05	187.02	66.71
C/MF-10%	0.24	101.86	196.02	84.89
C/MF-20%	0.24	116.55	205.27	97.13
C/MF-30%	0.24	98.50	197.86	82.09
C/MF-40%	0.24	85.01	172.07	70.85

3 结论

通过共混法成功制得纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜。研究表明:制得的纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜表面较光滑平整,改性三聚氰胺甲醛树脂分布均匀,力学性能得到一定程度的提高,当改性三聚氰胺甲醛树脂添加量为 20% 时,制得的纤维素/改性三聚氰胺甲醛树脂共混膜的力学性能达到最大值,断裂强力达到 116.55N,伸长率达到 205.27%,拉伸强度达到 97.13MPa,具有较好的性能。

参考文献

[1] Kuo Y N,Hong J.A new method for cellulose membrane fabrication and the determination of its characteristics[J].Journal of Colloid and Interface Science,2005,285(1):232-238.