

湿法纺丝三聚氰胺纤维纺丝原液的制备及性能研究

李东勇^{1,3} 刘绍英^{1,2*} 王公应^{1,2}

(1.中国科学院成都有机化学研究所,成都 610041;2.中国科学院成都有机化学有限公司,成都 610041;
3.中国科学院大学,北京 100049)

摘 要 采用一步合成工艺制备了可直接湿法纺丝的三聚氰胺纤维纺丝原液,研究了原料配比、反应时间、质量分数、反应温度等工艺条件对纺丝原液成纤性、贮存稳定性及纤维性能的影响。研究表明,在甲醛与三聚氰胺摩尔比为 2.5、固含量 70%(质量分数)、反应温度 90℃、反应时间 300min 的优化工艺条件下,纺丝原液可直接湿法纺丝,50℃ 贮存时间超过 100h,纤维拉伸强度为 1.92cN/dtex,断裂伸长率为 4.17%。

关键词 三聚氰胺纤维,纺丝原液,湿法纺丝,稳定性,制备

Study on the preparation and property of melamine fiber solution for wet spinning

Li Dongyong^{1,3} Liu Shaoying^{1,2} Wang Gongying^{1,2}

(1.Chengdu Institute of Organic Chemistry,Chinese Academy of Sciences,Chengdu 610041;
2.Chengdu Organic Chemicals Co.,Ltd.,Chinese Academy of Sciences,Chengdu 610041;
3.University of Chinese Academy of Sciences,Beijing 100049)

Abstract The spinning dope of wet spinning of melamine fiber was prepared by one-step synthesis process.The effects of technological conditions such as the molar ratio of raw materials, reaction time, solid content and reaction temperature on the spinability, storage stability of spinning dope and the properties of fibers were studied. Results showed that under the optimized conditions of $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$, 70% of solid content, reaction temperature 90℃ and reaction time 300min, the spinning dope can be directly wet spun, the storage time of spinning dope under 50℃ was more than 100h, the tensile strength and elongation at break of fiber were 1.92 cN/dtex and 4.17%, respectively.

Key words melamine fiber, spinning dope, wet spinning, stability, preparation

三聚氰胺纤维是以三聚氰胺甲醛(MF)树脂为主要成分通过纺丝制成的一种新型耐高温阻燃纤维,极限氧指数达 32 以上,与火焰接触不燃烧、不收缩、无熔滴,400℃ 仍能基本保持原有形状,在更高温度下碳化,发烟量也很小。三聚氰胺纤维可用于如高温过滤网、消防服、熔态金属防溅衣、大型轻质发动机外壳和保温布等高温和易发生火灾的场所^[1]。因此,国内外研究者对三聚氰胺纤维纺丝液的制备、成纤性和纺丝技术进行了广泛研究。MF 树脂是交联高聚物,成纤性能差,单纯使用 MF 树脂液纺出的纤维韧性差、强度低。德国 BASF 公司以三聚氰胺/烷基化三聚氰胺/甲醛为主要原料制备纺丝液,采用干法纺丝制备三聚氰胺短纤维,纤维强度达到 2.8cN/dtex,断裂伸长率达到 32%^[2]。杭祖圣^[3]以

BPC-17[长春石油化学公司开发的一种聚乙烯醇(PVA)树脂]为助成纤剂,采用干法纺丝,研究了 BPC-17 对纺丝液成纤性和纤维性能的影响。研究表明,BPC-17 可提高纺丝液的成纤性,但纤维韧性差,断裂伸长率只有 3% 左右。毕慧平^[4]以苯代三聚氰胺和聚乙二醇为改性剂、PVA 为助成纤剂,采用干法纺丝,研究了改性剂对 MF 树脂改性机理和纤维性能的影响。研究表明,改性剂能显著提高纤维韧性,改性后纤维强度为 $1.08 \times 10^2 \text{ N/mm}^2$ 、断裂伸长率为 13% 左右。Yu 等^[5]将 MF 树脂液与 PVA 按质量比 1:1 混合制备纺丝液,采用湿法纺丝工艺制备 MF/PVA 复合纤维,纤维拉伸强度为 2.90cN/dtex,断裂伸长率为 16.35%。周迎松等^[6]采用湿法纺丝工艺,研究了苯代三聚氰胺对 MF/

作者简介:李东勇(1990-),男,硕士研究生,主要从事高性能纤维研究。

联系人:刘绍英(1965-),女,研究员,主要从事新材料和化工清洁生产催化剂的研究。

PVA 复合纤维结构和性能的影响。研究表明,苯代三聚氰胺可提高纤维韧性,纤维拉伸强度为 2.39cN/dtex,断裂伸长率为 5.66%。干法纺丝工艺生产效率低、工艺复杂、产品均一性差;湿法纺丝工艺可解决干法纺丝工艺的不足,但湿法纺丝必须将 MF 树脂与大量 PVA 混合,导致纺丝液的稳定性和纤维阻燃性下降。

本研究采用一步合成工艺制备了三聚氰胺纤维纺丝原液,通过考察原料配比、反应温度、反应时间、固含量与纺丝原液稳定性、纤维性能等的关系,确定了最佳的制备工艺条件,在此工艺条件下制备的纺丝原液可直接用于湿法纺丝。

1 实验部分

1.1 原料

三聚氰胺,优等品,成都玉龙化工有限公司;多聚甲醛(分析纯),成都科龙化工试剂厂;氢氧化钠(分析纯),广东光华科技股份有限公司;正丁醇(分析纯),广东光华科技股份有限公司;甲酸(分析纯),广东光华科技股份有限公司。

1.2 纺丝原液的制备

将设计量的水加入到带有温度计、冷凝管、搅拌器的反应器中,用氢氧化钠溶液调节 pH 至 9.5 左右,加入三聚氰胺和多聚甲醛,在设定的温度下反应至终点,得到三聚氰胺纤维纺丝原液。

1.3 纺丝工艺

采用湿法纺丝工艺,将初生纤维在 30, 60, 80, 100℃ 条件下分别处理 1h,然后水洗、干燥。

2 结果与讨论

2.1 原料摩尔比对纺丝原液性状和纤维性能的影响

在反应温度 95℃,固含量 70%(wt,质量分数,下同)的条件下,考察了甲醛与三聚氰胺摩尔比 $n(\text{F})/n(\text{M})$ 对纺丝原液性状和纤维性能的影响,结果如表 1 所示。

由表可知: $n(\text{F})/n(\text{M}) < 2.0$ 时,反应体系呈白色浑浊状态且纺丝原液黏度很低、无法纺丝。原因可能是甲醛的摩尔比太低,部分三聚氰胺没有进行羟甲基化反应,随着反应的进行,反应体系黏度逐渐增大,未反应的三聚氰胺被包裹,所以体系持续浑浊^[7]。甲醛摩尔比太低,生成的羟甲基数量少,交联反应程度低,所以纺丝原液黏度较低。 $n(\text{F})/n(\text{M}) > 2.0$ 时,随着原料摩尔比的增加,纤维性能先提高后下降, $n(\text{F})/n(\text{M}) = 2.5$ 时纤维性能最好。这是

表 1 $n(\text{F})/n(\text{M})$ 对纺丝原液性状和纤维性能的影响

$n(\text{F})/n(\text{M})$	纺丝原液性状		纤维性能	
	黏度/ (mPa·s)	外观	强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂 伸长率/%
1.0	230.7	白色浑浊	无法纺丝	无法纺丝
1.5	447.6	白色浑浊	无法纺丝	无法纺丝
2.0	1887.6	透明	1.39	1.91
2.5	1977.5	透明	1.85	3.49
3.0	2063.2	透明	1.51	2.13
3.5	1989.3	透明	1.46	2.07
4.0	2010.3	透明	1.35	2.99
4.5	2082.7	透明	1.33	2.67
5.0	2075.1	透明	1.31	2.55

因为三聚氰胺纤维的性能由纺丝原液的分子链长和交联结构共同决定,当 $n(\text{F})/n(\text{M}) < 2.5$ 时,纺丝原液的分子链以线性结构为主,纤维的强度低、断裂伸长率大;随着 $n(\text{F})/n(\text{M})$ 的增加,交联结构增多,纤维性能提高, $n(\text{F})/n(\text{M}) = 2.5$ 时,纺丝原液中线性结构和交联结构比例适中,因此纤维性能最好;继续增加 $n(\text{F})/n(\text{M})$,生成的羟甲基数量较多,分子间交联结构比例增加,导致纤维性能下降^[8]。因此, $n(\text{F})/n(\text{M})$ 以 2.5 为宜。

2.2 反应时间对纺丝原液性状和纤维性能的影响

在反应温度 95℃、 $n(\text{F})/n(\text{M}) = 2.5$ 、固含量 70% 的条件下,考察反应时间与纺丝原液性状和纤维性能之间的关系,结果如表 2 所示。

表 2 反应时间对纺丝原液性状和纤维性能的影响

反应时间/ min	纺丝原液性状		纤维性能	
	黏度/ (mPa·s)	外观	强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂 伸长率/%
60	63.2	透明	无法纺丝	无法纺丝
90	75.6	透明	无法纺丝	无法纺丝
120	88.6	透明	无法纺丝	无法纺丝
150	714.8	透明	无法纺丝	无法纺丝
180	801.6	透明	无法纺丝	无法纺丝
210	1204.7	透明	0.47	1.12
220	1579.2	透明	1.30	1.15
225	2092.3	透明	1.37	1.77
230	无法测黏度	凝胶	无法纺丝	无法纺丝

由表可知:随着反应时间的延长,纺丝原液黏度增大;当反应时间达到 220min 时,纺丝原液黏度迅

速增大,纤维强度提高、断裂伸长率增加。这是因为反应初期主要是三聚氰胺和甲醛反应生成羟甲基,树脂相对分子质量小、纺丝原液黏度低;随着反应的进行,羟甲基之间的反应增多,树脂形成交联结构,纺丝原液黏度增加,因此纤维的性能提高;当多官能团化合物聚合到一定程度后交联反应速度加快,导致纺丝原液黏度迅速增加并出现凝胶化现象^[9]。在反应温度 95℃、反应时间 225min 时,纤维强度为 1.37cN/dtex、断裂伸长率为 1.77%。

2.3 固含量对纺丝原液性状和纤维性能的影响

在反应温度 95℃、 $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 条件下,考察固含量对纺丝原液性状和纤维性能的影响,结果如表 3 所示。

表 3 固含量对纺丝原液性状和纤维性能的影响

固含量/ %	反应时 间/min	纺丝原液性状		纤维性能	
		黏度/ (mPa·s)	外观	强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂 伸长率/%
40	140	56.2	白色浑浊	无法纺丝	无法纺丝
50	160	361.5	白色浑浊	无法纺丝	无法纺丝
60	210	531.6	白色浑浊	无法纺丝	无法纺丝
65	240	1998.7	透明	1.07	1.53
70	225	2092.3	透明	1.37	1.77
75	215	2125.6	透明	0.94	1.22
80	210	2155.2	透明	0.49	1.24

由表可知:固含量低于 60% 无法得到透明、成纤性较好的纺丝原液;固含量高于 60% 时,随着固含量增加,纤维性能先提高后降低。这是因为当固含量较低时,纺丝原液在未达到较好的成纤性之前其相对分子质量已经达到浊点,导致纺丝原液白色浑浊且成纤性差;当固含量太高时,纺丝原液中活性基团数量多、反应速率快、反应均匀性差、交联结构的数量增加^[10],导致纤维性能较差。因此,较适宜的固含量为 70%。

2.4 反应温度对纺丝原液性状和纤维性能的影响

在 $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 、固含量 70% 的条件下,考察反应温度对纺丝原液性状和纤维性能的影响,结果如表 4 所示。

由表可知:随着反应温度的升高,纺丝原液达到相同黏度所需要的时间缩短、纤维强度先升高后下降;反应温度达到 90℃ 时,纤维强度和断裂伸长率均最大。这是因为三聚氰胺与甲醛的缩聚反应为吸热反应,反应温度升高,缩聚反应加快^[11]。反应温度较低时,纺丝原液以线性分子结构为主,纤维强度

表 4 反应温度对纺丝原液性状和纤维性能的影响

温度/ ℃	时间/ min	纺丝原液性状		纤维性能	
		黏度/ (mPa·s)	外观	强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂 伸长率/%
60	2520	2036.5	透明	1.05	3.22
70	1470	2055.2	透明	1.28	2.18
80	700	1995.7	透明	1.49	1.73
85	435	2070.0	透明	1.82	2.73
90	300	1977.5	透明	1.85	3.49
95	225	2092.3	透明	1.37	1.77

较低、断裂伸长率较大;随着反应温度的升高,聚合反应速率加快、纺丝原液中网状交联结构增加,纤维强度提高、断裂伸长率降低;当反应温度达到 90℃ 时,纺丝原液中线性分子和交联结构达到一定比例,纤维强度和断裂伸长率达到最大;再升高反应温度,纺丝原液中交联结构太多、线性长链结构太少,纤维强度和断裂伸长率下降^[8]。综合反应时间和纤维性能考虑,较佳的反应温度为 90℃。

2.5 纺丝原液黏度与纤维性能的关系

在反应温度 90℃、固含量 70%、 $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 条件下反应 300min,然后在 50℃ 下聚合制备纺丝原液,考察纺丝原液黏度与纤维性能的关系,结果如图 1 所示。

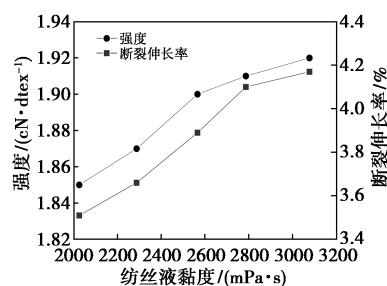


图 1 纺丝液黏度与纤维性能关系曲线图

由图 1 可见:随着纺丝原液黏度的增大,纤维强度和断裂伸长率提高;纺丝原液黏度达到 3100mPa·s 时,纤维强度达到 1.92cN/dtex,断裂伸长率达到 4.17%,再提高纺丝原液黏度,纺丝原液凝胶。这是因为纺丝原液中有大量未反应的活性基团,活性基团之间发生交联反应,随着反应程度提高,纺丝原液相对分子质量增大,纤维性能提高,当相对分子质量增大到一定程度时,纺丝原液凝胶,最终固化无法纺丝^[12]。因此,纺丝原液黏度在 3100mPa·s 较佳。

2.6 纺丝原液贮存稳定性

将反应温度 90℃、固含量 70%、 $n(\text{F})/n(\text{M})=$

2.5、反应时间 300min 条件下制备的纺丝原液于 50℃ 恒温贮存,考察纺丝原液的稳定性,结果如图 2 所示。

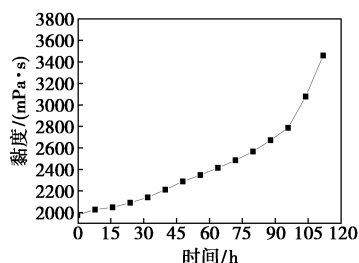


图 2 贮存时间与纺丝原液黏度关系曲线图

由图 2 可知:随着贮存时间的延长,纺丝原液的黏度增大,超过 95h 后黏度迅速增加,当贮存时间达到 112h 时,纺丝原液变得浑浊,可纺性变差;继续延长贮存时间,纺丝原液变成白色固体,失去可纺性。这是由于在贮存过程中纺丝原液含有的官能团继续发生交联反应,相对分子质量增大,纺丝原液黏度升高,最终凝胶^[13]。实验证明,纺丝原液在 50℃ 条件下稳定贮存时间超过 100h。

3 结论

(1) $n(F)/n(M)$ 和反应温度影响纺丝原液的分子链结构,当 $n(F)/n(M) < 2.5$ 、温度低于 85℃ 时,纺丝原液分子链结构以线性为主,纤维强度较低,断裂伸长率较大。

(2) 随着 $n(F)/n(M)$ 的增加或温度高于 85℃ 时,纺丝原液分子链结构中交联结构增加,纤维强度提高,断裂伸长率下降。

(3) 在最佳工艺条件下制备的纺丝原液,其分子链中线性结构和交联结构的比例适中,可直接用于湿法纺丝。当纺丝原液黏度为 3100mPa·s 时,纤维强度

和断裂伸长率均最大。

参考文献

- [1] 汪家铭.三聚氰胺延伸产品密胺纤维的物化性能与制造工艺[J].精细化工原料及中间体,2008(12):41-42.
- [2] Berbner H, Gihl H, Rachwalsky U, et al. Process for producing filaments from melamine-formaldehyde condensation products; EP, 5916999[P]. 1999-06-29.
- [3] 杭祖圣.三聚氰胺甲醛树脂纤维的工艺研究[D].南京:南京理工大学,2004.
- [4] 毕慧平.三聚氰胺纤维改性及工艺研究[D].南京:南京理工大学,2004.
- [5] Yu C, Xu W, Zhao X, et al. Effects of the reaction degree of melamine-formaldehyde resin on the structures and properties of melamine-formaldehyde/polyvinyl alcohol composite fiber [J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(9): 1828-1834.
- [6] 周迎松,于俊荣,沈燕,等.苯代三聚氰胺改性三聚氰胺甲醛/聚乙烯醇纤维的结构与性能[J].高分子材料科学与工程, 2017, 33(2): 50-55.
- [7] 贺恒珍,彭德厚.关于“三聚氰胺甲醛树脂”在生产过程中发生凝固现象的机理研究与探讨[J].化学与粘合, 2001(3): 129-130.
- [8] 李璐璐.三聚氰胺改性纤维制备方法研究[D].淄博:山东理工大学,2014.
- [9] 相益信.三聚氰胺甲醛树脂泡沫的研究[D].青岛:青岛科技大学,2011.
- [10] 马俊杰,程珏,杨万泰.多聚甲醛/苯酚树脂活性和性能[J].化工学报, 2006, 57(7): 1689-1693.
- [11] 杨东昌.改性三聚氰胺树脂与粘胶共混后制备纤维及其性能的分析[D].天津:天津工业大学,2016.
- [12] 杨智渊,姜猛进,卢奎林,等.三聚氰胺甲醛纤维纺丝原液的稳定性[J].纺织学报, 2007, 28(11): 5-8.
- [13] Jahromi S. The storage stability of melamine formaldehyde resin solutions: III. Storage at elevated temperatures[J]. Polymer, 1999, 40(18): 5103-5109.

收稿日期:2017-07-25

修稿日期:2018-07-07

(上接第 197 页)

- [16] Wei Guobin, Dai Wei, Li Qian, et al. Reverse microemulsion synthesis and characterization of supported Pd-Ag bimetallic alloy catalysts on Al_2O_3 for acetylene hydrogenation[J]. China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2012, 14(3): 59-67.
- [17] Zhang Z T, Zhao B, Hu L M. PVP protective mechanism of ultrafine silver power synthesized by chemical reduction process [J]. J Solid State Chem, 1996, 121(1): 105-110.
- [18] Yiamsawas D, Lauruengtana V, Ruktanonchai U, et al. Synthesis of Poly (vinyl Pyrrolidone)-stabilized silver nanoparti-

cle [C]. Bangkok, Thailand: IEEE. Proceedings of the 2nd IEEE international Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular System, 2007: 1089-1091.

- [19] Wang H S, Qiao X L, Chen J G, et al. Preparation of silver nanoparticles by the chemical reduction method [J]. Colloids Surf, A: Physicochem Eng Aspects, 2005, 256(2): 111-115.
- [20] Chou K S, Ren C H. Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method [J]. Mater Chem Phys, 2000, 64(3): 241-246.

收稿日期:2018-04-08

修稿日期:2018-07-25