

无助成纤剂三聚氰胺纤维的研制

蒙延宗^{1,2} 刘绍英^{1,2,3*} 王公应^{1,2,3}

- (1.中国科学院成都有机化学研究所,成都 610041;
2.中国科学院大学挥发性有机物污染控制材料与技术国家工程实验室,北京 100049;
3.中国科学院成都有机化学有限公司,成都 610041)

摘 要 以三聚氰胺和多聚甲醛为原料,研究了溶剂组成、原料配比、反应时间和固含量等工艺条件对纺丝原液成纤性、纤维性能的影响。结果表明:在 $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 、固含量 60%、 $W(\text{DMF}):W(\text{H}_2\text{O})=1:1$ 、反应温度 90℃、反应时间 150min 的工艺条件下制备的纺丝液,不添加助成纤剂即可直接湿法纺丝或干法纺丝,湿法纺丝工艺制备的纤维的断裂强度为 1.36cN/dtex、断裂伸长率为 8.65%,干法纺丝工艺制备的纤维的断裂强度为 1.39cN/dtex、断裂伸长率为 9.13%。

关键词 三聚氰胺纤维,助成纤剂,湿法纺丝,干法纺丝

Study on the preparation of melamine fiber without additive

Meng Yanzong^{1,2} Liu Shaoying^{1,2,3} Wang Gongying^{1,2,3}

- (1.Chengdu Institute of Organic Chemistry,Chinese Academy of Sciences,Chengdu 610041;
2.National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Materials & Technology,
University of Chinese Academy of Sciences,Beijing 100049;3.Chengdu Organic Chemistry
Co.,Ltd.,Chinese Academy of Sciences,Chengdu 610041)

Abstract Using melamine and paraformaldehyde as raw materials,the effects of technological conditions such as the solvent composition,the molar ratio of raw material,reaction time,solid content on the spinability of spinning dope and properties of fibers were studied.Results showed that under the conditions of $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$,60% of solid content, $W(\text{DMF}):W(\text{H}_2\text{O})=1:1$,reaction temperature 90℃ and reaction time 150min,the spinning dope can be directly wet spun or dry spun without additive,the tensile strength and elongation at break of fiber of wet spun were 1.36cN/dtex and 8.65%,the tensile strength and elongation at break of fiber of dry spun were 1.39cN/dtex and 9.13%,respectively.

Key words melamine fiber,additive,wet spinning,dry spinning

三聚氰胺纤维是以三聚氰胺甲醛树脂为主要成分纺成的新型高性能纤维,具有较高的阻燃性和耐高温性,纤维白度好,染色性能好,与火焰接触不燃烧、不熔融、无熔滴,高温下碳化不产生有毒或有害气体、不会造成二次灾害^[1]。可用作耐温、防火要求的防护服、高温工业滤材、飞机椅套等有纺或无纺的织物^[2],具有广阔的应用和发展前景。德国 BASF 公司于 20 世纪 90 年代成功开发并在德国西部建成世界上第一套年产 3000t 的 Basofil® 三聚氰胺纤维示范装置^[3],但纤维为短纤且手感较差。为了提高可纺性和纤维韧性,日本东丽公司以双氰胺与尿素为改性剂、聚乙烯醇为助成纤剂,研究了助剂对三

聚氰胺纤维性能的影响,研究表明,聚乙烯醇(PVA)降低了纤维的阻燃性能,需外加阻燃剂以保证其阻燃性能,但外加的阻燃剂在使用过程中易流失,导致纤维的阻燃性下降^[4]。周迎松等^[5]研究了苯代三聚氰胺对三聚氰胺甲醛/PVA 纤维结构与性能的影响,研究表明,在三聚氰胺与甲醛、苯代三聚氰胺、PVA 按质量比为 1:2:4.5:1 的工艺条件下,苯代三聚氰胺可将纤维的分解温度提高到 380℃,但纤维的断裂伸长率为 5.66%、极限氧指数为 29.1。毕慧平^[6]以 PVA 为助成纤剂,研究了聚乙二醇(PEG)对三聚氰胺纤维性能的影响,研究表明,PEG 对纤维的韧性有一定的提高,但热稳定性有所下降,在 PEG

作者简介:蒙延宗(1994-),男,硕士研究生,主要从事高性能纤维的研究。

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。

与三聚氰胺摩尔比为 0.08, 甲醛与三聚氰胺摩尔比为 2.58, 反应温度 65℃, 反应时间为 75min 的工艺条件下, 制备的纤维的断裂伸长率为 12%, 强度为 $1.4 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$, 纤维分解温度为 325℃。李东勇^[7]以三聚氰胺和多聚甲醛为原料, 系统地研究了工艺参数对三聚氰胺纤维纺丝原液、纺丝液、纤维性能的影响, 研究表明, 在 $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 、固含量 70%、反应温度 90℃、反应时间 300min 的优化工艺条件下制备的纺丝液, 无需助成纤剂可直接湿法纺丝, 纤维拉伸强度为 1.97cN/dtex、断裂伸长率为 4.91%、热分解温度大于 370℃。

目前国内外研究三聚氰胺纤维均以水为溶剂制备纺丝原液, 随着三聚氰胺甲醛树脂分子量的增加, 纺丝液在水中溶解度变差, 在临界凝胶点时纺丝液的分子量较低, 因此可纺性较差, 虽可通过外加 PVA 助成纤剂提高可纺性, 但 PVA 的加入降低了纺丝原液的稳定性和纤维的阻燃性。本研究采用一步合成工艺, 考察了在无助成纤剂条件下溶剂和工艺参数与三聚氰胺纤维纺丝原液的成纤性、可纺性、纤维性能的关系。

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; 氢氧化钠、甲酸, 均为分析纯, 广东光化科技股份有限公司; 多聚甲醛、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基乙酰胺(DMAC), 均为分析纯, 成都科龙化工试剂厂。

1.2 MF 纺丝原液及其纤维的制备

纺丝原液制备方法: 向三口烧瓶中加入设计固含量纺丝原液所需的原料, 以 10% NaOH 调节溶液 pH 至 9.7 左右, 在 90℃ 保温反应至终点, 制得纺丝原液。

纺丝方法: 采用干法纺丝工艺, 纺丝液在 60℃ 纺丝, 初生纤维分别在 80℃ 1h、100℃ 1h、120℃ 1h 进行后交联, 220℃ 热定型 5min 制得纤维; 湿法纺丝工艺, 纺丝液在 60℃ 纺丝, 初生纤维分别在 30℃、60℃、80℃、100℃ 的正丁醇中湿热定型 1h, 再在 120℃ 热定型 2h、220℃ 热定型 5min。

1.3 测试与表征

纤维形貌采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Inspect F50 型, FEI 香港有限公司)进行分析, 加速电压 10kV; 采用电子单纤维强力机(YG004 型)测试纤维的断裂强度和断裂伸长率, 室温, 夹持距离

20mm, 预加张力 0.20cN、拉伸速度 10mm/min; 采用旋转黏度计(NDJ—5S 型)测试纺丝原液的黏度, 将纺丝液置于 35℃ 的恒温装置中, 温度恒定后测试黏度。

2 结果与讨论

溶剂、甲醛与三聚氰胺摩尔比 $[n(\text{F})/n(\text{M})]$ 、反应温度、反应时间和固含量等工艺参数影响纺丝原液的黏度、成纤性等性能, 纤维的性能与纺丝原液的性能、纺丝工艺、纤维结构等密切相关。

2.1 溶剂对纺丝原液黏度和纤维性能的影响

在 $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 、反应温度 90℃、纺丝原液固含量 70%、以纺丝液达到临界凝胶点为反应终点, 采用某种纺丝工艺考察纯水、纯有机溶剂、水/有机复合溶剂对纺丝原液黏度、纤维性能的影响, 结果见表 1。

表 1 不同溶剂对纺丝原液黏度和纤维性能的影响

溶剂	纺丝原液 黏度/ (mPa·s)	纤维性能	
		断裂强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长率/ %
H ₂ O	10812.6	1.24	7.22
DMSO	16706.1	0.96	4.78
DMF	16697.4	0.99	5.36
DMAC	16762.3	0.95	4.19
H ₂ O/DMF	13432.6	1.33	8.86
H ₂ O/DMSO	13621.5	1.31	8.52
H ₂ O/DMAC	13786.1	1.27	7.68
DMF/DMSO	16712.5	0.98	5.02
DMF/DMAC	16721.6	0.96	4.21
DMSO/DMAC	16761.2	0.95	4.20

由表 1 可见, 以水为溶剂制备的纺丝原液黏度最低、纤维的性能介于纯有机溶剂与水/有机复合溶剂之间, 纯有机溶剂制备的纺丝原液黏度高、纤维的性能差, 水/有机复合溶剂制备的纺丝原液的黏度介于纯水和纯有机溶剂之间、纤维的力学性能较好, 其中 H₂O/DMF 复合溶剂制备的纺丝原液的性能最好。这是因为以三聚氰胺和甲醛制备的纺丝原液在有机溶剂中的溶解度大于 H₂O, 达到临界凝胶点时, 以 H₂O 为溶剂制备的纺丝原液分子量较低, 纺丝原液黏度低, 纤维的性能差。溶剂中制备的纺丝原液的分子量相对较高, 纺丝液黏度高, 纤维性能较好, 但当纺丝原液黏度太高以后, 溶剂从初生纤维中脱出的速度降低, 被包裹在纤维中的溶剂量随着黏度的增大而增加, 高温热定型过程中由于溶剂从纤

维中脱出而造成缺陷,导致纤维的力学性能较差; $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 复合溶剂制备的纺原液黏度适中,纺丝液的可纺性和纤维的性能较好。因此,较适宜的溶剂为 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 复合溶剂。

2.2 溶剂比例对纺丝原液黏度和纤维性能的影响

在 $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 、反应温度 90°C 、纺丝原液固含量 60%、以纺丝液达到临界凝胶点为终点,考察不同比例 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})$ 溶剂对纺丝原液黏度和纤维性能的影响、纺丝原液在干法和湿法纺丝工艺中的可纺性、不同纺丝方法与纤维性能的关系,结果见表 2。

表 2 溶剂比例、纺丝方法对纺丝原液黏度和纤维性能的影响

$w(\text{H}_2\text{O})/$ $w(\text{DMF})$		纺丝原 液黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	纤维性能			
			干法纺丝		湿法纺丝	
			断裂强度/ ($\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$)	断裂伸 长率/%	断裂强度/ ($\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$)	断裂伸 长率/%
a_1	3:1	11534.2	1.27	8.06	1.23	7.21
a_2	2:1	12076.1	1.29	8.39	1.25	7.52
a_3	1:1	13231.6	1.39	9.13	1.36	8.65
a_4	1:2	14434.2	1.26	7.19	1.22	6.12
a_5	1:3	15621.3	1.08	5.89	1.03	5.65

采用 SEM 分别对不同 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})$ 复合溶剂制备的纺丝液采用干法纺丝和湿法纺丝制备

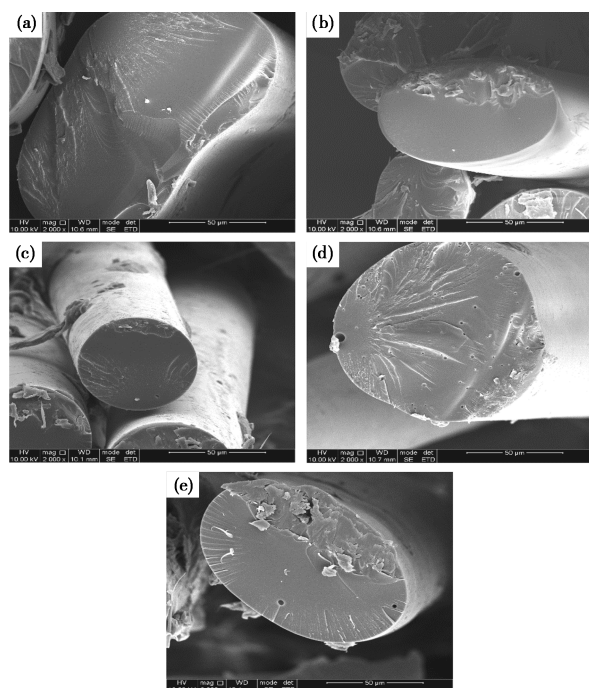


图 1 干法工艺制备的不同溶剂比例下纤维截面的 SEM 图

[(a) a_1 ; (b) a_2 ; (c) a_3 ; (d) a_4 ; (e) a_5]

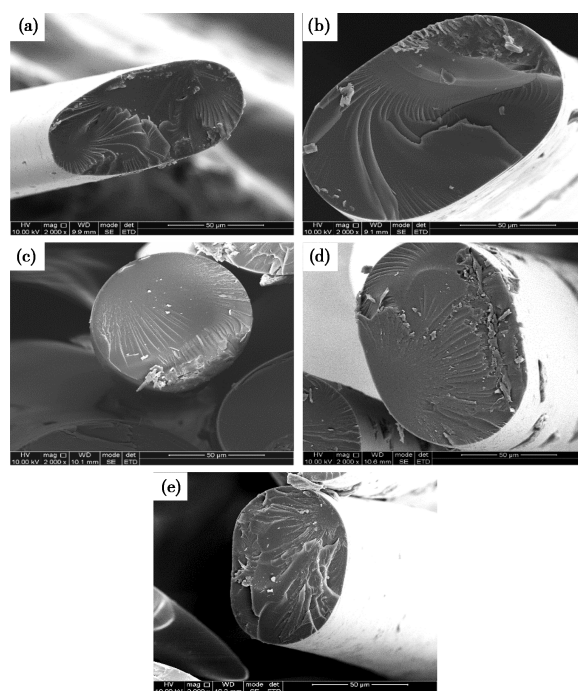


图 2 湿法工艺制备的不同溶剂比例下纤维截面的 SEM 图

[(a) a_1 ; (b) a_2 ; (c) a_3 ; (d) a_4 ; (e) a_5]

的 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 和 a_5 纤维的截面形貌进行分析,结果分别见图 1 和图 2。

由表 2、图 1 和图 2 可见,随着 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})$ 比例降低,纺丝原液的黏度增加,纤维的断裂强度和断裂伸长率先提高后降低,纤维内部结构由均匀逐渐开始出现微孔且微孔的数量增加、孔径变大;在 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})=1:1$ 时纤维的力学性能最好,纤维的切面形状接近圆形、内部结构均匀、致密;湿法纺丝工艺制备的纤维的内部结构缺陷明显多于干法纺丝工艺、纤维性能差于干法纺丝。这是因为随着 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})$ 比例的降低,纺丝原液在混合溶剂中的溶解度增加,达到临界凝胶点以前纺丝液分子量增大、黏度增加,纤维的力学性能提高;但 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})$ 比例降低到一定程度后,纺丝液的黏度太高,溶剂的脱出速率小于纤维的固化速率,大量溶剂被包裹在初生纤维的内部,随着热定型温度的升高和时间的延长,纤维内部的溶剂逐渐脱出,导致纤维内部形成微孔、结构出现缺陷、力学性能下降;湿法纺丝时初生纤维中的溶剂在凝固浴中的脱出速度比干法纺丝时慢,导致更多的溶剂被包裹在初生纤维中,随着热定型温度的升高和时间的延长,纤维内部的溶剂脱出,造成纤维结构缺陷增加、纤维性能降低。因此,较适宜的溶剂比例为 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})=1:1$ 、纺丝工艺为干法纺丝。

2.3 原料摩尔比对纺丝原液黏度和纤维性能的影响

以 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})=1:1$ 为溶剂,在固含量 60%、反应温度 90℃、纺丝液达到临界凝胶点为终点,采用干法纺丝,研究 $n(\text{F})/n(\text{M})$ 对纺丝原液黏度和纤维性能的影响,结果见表 3。

表 3 原料摩尔比对纺丝原液黏度和纤维性能的影响

$n(\text{F})/n(\text{M})$	纺丝原液黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	纤维性能	
		断裂强度/ ($\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$)	断裂伸长率/ %
2.0	9812.6	1.06	7.62
2.2	11671.2	1.12	8.06
2.4	12872.4	1.28	8.39
2.5	13475.2	1.39	9.10
2.6	13761.2	1.29	7.19
2.8	15012.5	1.17	5.89
3.0	16067.1	1.08	4.36

由表 3 可见,随着 $n(\text{F})/n(\text{M})$ 的增加,纺丝液达到临界凝胶点时纺丝原液的黏度增加,纤维的性能先提高后降低, $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 时纤维性能最好。这是因为,在甲醛摩尔比较低时,纺丝液中的羟基数量较少、在混合溶剂中的溶解度较低,达到临界凝胶点时纺丝液的黏度较低,同时分子链以线性结构为主,纤维断裂伸长率相对较高、强度较低;随着甲醛摩尔比的增加,纺丝液中的羟甲基数量逐渐增多^[8],在溶剂中的溶解度增加,达到临界凝胶点时纺丝液的分子量更大、交联结构增多,因此黏度增加、纤维的力学性能提高;当 $n(\text{F})/n(\text{M})\geq 2.8$ 时,分子链中以三维网状结构为主,纤维的刚性太强,导致断裂强度和断裂伸长率下降^[9]; $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 时,纺丝原液和纤维的线性结构和交联结构比例适中,纤维力学性能最佳。

2.4 固含量对纺丝原液黏度和纤维性能的影响

以 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})=1:1$ 为溶剂,在 $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 、反应温度 90℃、纺丝液达到临界凝胶点为终点,采用干法纺丝,考察固含量对纺丝原液黏度和纤维性能的影响,结果见表 4。采用 SEM 分别对 b_1 、 b_2 、 b_3 、 b_4 和 b_5 纤维的截面和表面形貌进行分析,结果见图 3。

由表 4 和图 3 可见,随着固含量的增加,纺丝原液的黏度逐渐增大,纤维的力学性能先增加后下降,纤维表面由较为光滑逐渐变得粗糙甚至出现微孔,纤维截面形状由不规则逐渐接近圆形再变得不规则,内部结构出现缺陷;在固含量为 60% 时纤维的

表 4 固含量对纺丝原液黏度和纤维性能的影响

固含量/ %	纤维原液黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	纤维性能	
		断裂强度/ ($\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$)	断裂伸长率/ %
45	— *	— *	— *
b_1 50	8102.1	0.98	6.56
b_2 55	9801.2	1.17	7.68
b_3 60	13231.6	1.39	9.13
b_4 65	15102.2	1.18	7.61
b_5 70	16132.6	1.01	7.59

注: * 无法纺丝。

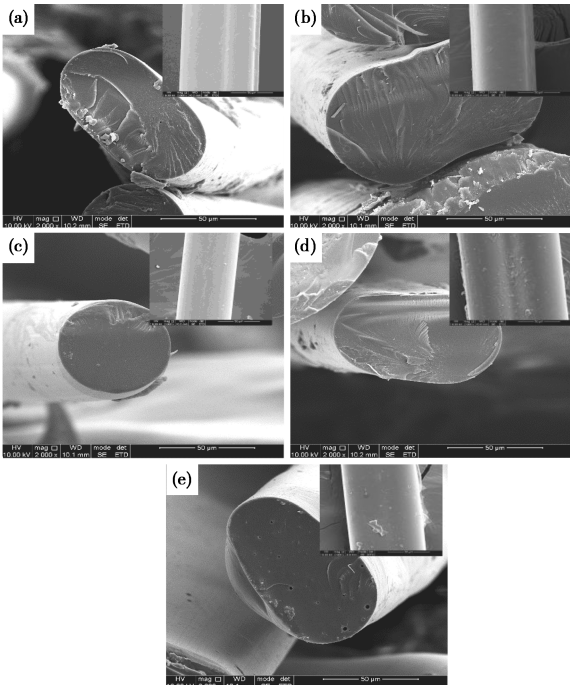


图 3 b_1 (a)、 b_2 (b)、 b_3 (c)、 b_4 (d) 和 b_5 (e) 纤维截面和表面的 SEM 图
(右上角插图为表面)

截面形状接近圆形,内部结构均匀致密,力学性能最好。这是因为固含量较低时,纺丝原液中溶剂量大,达到临界凝胶点时分子量较低,纤维固化过程中大量溶剂脱出导致纤维形状不规则、内部结构不均匀,因此性能较差;随着固含量增加,纺丝原液黏度增加,分子量增大,纤维力学性能提高;但固含量提高到一定程度后,纺丝原液黏度太高,纺丝过程中溶剂脱出较慢,大量溶剂被包裹在初生纤维内部,热定型过程中大量溶剂脱出,在纤维内部形成微孔,导致结构出现缺陷、力学性能下降。

2.5 反应时间对纺丝原液黏度和纤维性能的影响

以 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})=1:1$ 为溶剂,在 $n(\text{F})/$

$n(\text{M})=2.5$ 、反应温度 90°C 、纺丝液达到临界凝胶点为终点,采用干法纺丝,考察反应时间对纺丝原液黏度和纤维性能的影响,结果见表 5。

表 5 反应时间对纺丝原液黏度和纤维性能的影响

时间/ min	纺丝原液黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	纤维性能	
		断裂强度/ ($\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$)	断裂伸长率/ %
30	6321.6	0.95	5.22
60	7912.1	0.98	6.21
90	9386.1	1.02	6.78
120	11021.3	1.10	7.19
150	13132.6	1.39	9.10
155	—▲	—*	—*

注:—▲凝胶;—*无法纺丝。

由表 5 可见,随着反应时间的延长,纺丝原液黏度增加,纤维的断裂伸长率和断裂强度逐渐提高,反应时间为 150min 时纤维的力学性能最好,继续延长反应时间,纺丝液凝胶。这是因为反应时间较短时,纺丝原液分子量较低,纤维的力学性能较差;随着反应时间的延长,纺丝原液分子量增大,黏度增大,纤维的力学性能提高;当聚合时间达到 150min 后,纺丝液交联反应速度加快,导致黏度迅速增加并出现凝胶化现象^[10],因此较佳的反应时间为 150min。

综上所述,在 $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 、固含量 60%、 $w(\text{DMF}):w(\text{H}_2\text{O})=1:1$ 、反应温度 90°C 、反应时间 150min 的工艺条件下制备的纺丝液,不添加助成纤剂即可直接湿法纺丝或干法纺丝,湿法纺丝工艺制备的纤维的断裂强度为 $1.36\text{cN}/\text{dtex}$ 、断裂伸长率为 8.65%,干法纺丝工艺制备的纤维的断裂强度为 $1.39\text{cN}/\text{dtex}$ 、断裂伸长率为 9.13%。

3 结论

以 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 为溶剂制备的三聚氰胺纺丝液

在不添加助成纤剂的条件下可直接湿法纺丝或干法纺丝。 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})$ 、 $n(\text{F})/n(\text{M})$ 和反应温度影响纺丝液的分子链结构、黏度、可纺性和纤维性能。当 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})$ 太低时,纺丝过程中溶剂的脱出速率低于纤维的固化速率,大量溶剂被包裹在初生纤维的内部,随着热定型温度的升高和时间的延长,纤维内部的溶剂逐渐脱出,导致纤维内部形成微孔、结构出现缺陷、力学性能下降。在 $n(\text{F})/n(\text{M})=2.5$ 、固含量 60%、 $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{DMF})=1$ 、反应温度 90°C 、反应时间 150min 的优化工艺条件下,纺丝原液适于干法纺丝,纤维中的线性结构和交联结构比例适中,纤维的表面光滑、内部结构均匀致密、断裂强度为 $1.39\text{cN}/\text{dtex}$ 、断裂伸长率 9.13%。

参考文献

- [1] 姜刚.三聚氰胺纤维纺丝原液的制备[D].南京:南京理工大学,2003.
- [2] Maity S, Singha K, 夏于旻.三聚氰胺纤维的合成、性能和应用[J].国际纺织导报,2013,41(6):4.
- [3] 汪家铭.三聚氰胺延伸产品蜜胺纤维的国内外技术进展[J].乙醛醋酸化工,2009(1):37-38.
- [4] 李璐璐,杨彦功.三聚氰胺纤维发展现状及其改性进展[J].合成纤维工业,2014,37(2):56-59.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 李东勇.三聚氰胺纤维的研制[D].北京:中国科学院大学,2017.
- [8] 严翔,董书娟,许维星,等.MF 树脂羟甲基化度对 MF/PVA 共混纤维结构及性能的影响[J].合成纤维工业,2013,36(1):20-23.
- [9] 李曼曼.基于半互穿网络体系的三聚氰胺甲醛树脂改性研究[D].南京:南京理工大学,2015.
- [10] 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.

收稿日期:2019-01-09

欢迎订阅《化工新材料》,邮发代号 82—816。

2020 年全年定价 480 元/年,台港澳 240 美元/年,国外 240 美元/年