

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017090080804

改性三聚氰胺树脂共混粘胶纤维的制备及其性能

许山山, 齐鲁, 马超

(天津工业大学 生物与纺织材料研究所 天津 300387)

摘要: 采用三聚氰胺和甲醛与对苯二甲醛在碱性条件下合成改性三聚氰胺甲醛树脂, 然后将聚合物改性三聚氰胺甲醛树脂与粘胶溶液共混纺丝制备网状结构的纤维。使用扫描电子显微镜(SEM)、傅氏转换红外光谱分析仪(FTIR) 等分析了改性三聚氰胺树脂对粘胶纤维的成形及力学性能方面的影响。结果表明: 改性三聚氰胺与粘胶纤维共混所得纤维的电镜照片中并没有相分离现象, 证明二者相容性较好; 且在力学性能方面改性纤维相比与未改性纤维其断裂强度提高了 26.3%, 说明改性三聚氰胺的加入改善了粘胶纤维的力学性能。

关键词: 三聚氰胺甲醛树脂; 合成; 制备; 聚合物; 相容性; 网状结构

中图分类号: TQ 341

文献标志码: A

Preparation and properties of modified melamine resin blended viscose fiber

XU Shanshan, QI Lu, MA Chao

(Research Institute of Biological and Textile Materials, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To enhance the mechanical properties of viscose fiber, a new method was proposed by blending viscose with melamine formaldehyde resin for spinning. The compatibility and enhancement mechanism between modified melamine formaldehyde resin and viscose fiber were studied by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (DTG), nitrogen content and tensile strength. Results of SEM, FTIR, DTG and other comprehensive analysis showed that modified melamine formaldehyde resin and viscose fiber had a better compatibility, which means the modified melamine resin was successfully melted and blended with the viscose fiber. There was no macromolecules existed on the face of solid particles, and no phase separation phenomenon founded from the scanning electron microscopy photos. All the results indicated that the modified melamine formaldehyde resin had better compatibility with the viscose fiber. Besides, the breaking strength of the modified viscose fiber increased by 26% compared to the ordinary one.

Keywords: melamine formaldehyde resin; synthesis; preparation; polymers; compatibility; mesh structure

三聚氰胺甲醛树脂别名密胺树脂, 是由三聚氰胺(1,3,5-三氨基-2,4,6-三嗪)和甲醛经缩聚反应生成的线型或支链型的大分子化合物, 也是一种重要的工业黏合剂, 具有多种材料的优点, 最初用作木材黏合剂^[1]。

粘胶纤维是一种再生纤维素纤维, 以天然纤维素为原料, 来源广泛, 且其与棉纤维的性质极为类

似: 具有透气性好, 穿着舒适, 不易起静电等特点, 使其在服装领域得到了广泛的使用。纤维强度是纤维性能的一项重要指标, 但粘胶纤维由于其本身结构的特性, 导致其断裂强度比较低, 干湿强度较低, 断裂伸长率较高, 模量较低, 此外, 弹性回复性较差, 耐磨性和耐疲劳性也较低^[2-3], 影响了其使用性能。现阶段的研究多是围绕纤维表面接枝方面进行, 肖长发等^[4]采用 KPS-TU 氧化-还原体系引发丙烯腈和粘胶纤维的接枝共聚反应成功制备了丙烯腈-粘胶纤维复合纤维, 并对反应时间、反应温度和组成变化进行了分析探讨。蔡红兵等^[5]利用高锰酸钾-硫酸作为引发剂, 将丙烯酸对粘胶纤维进行了接枝

收稿日期: 2017-09-11

第一作者简介: 许山山, 硕士生, 主要研究方向为三聚氰胺改性粘胶纤维的性能及工艺探究。通信作者: 齐鲁, E-mail: qilu0123@163.com。

共聚改性,研究了反应温度、反应时间等条件对接枝率的影响等,这些研究都是通过对粘胶纤维接枝改性和表面改性,以增强纤维阻燃和抗菌方面的作用,尚未见关于纤维力学性能改性的文献,这主要归因于纤维本身分子结构导致其难以改性。

基于此,本文采用三聚氰胺甲醛树脂与粘胶溶液共混纺丝的方法,来增强纤维的力学性能。首先在三聚氰胺链段上引入对苯二甲醛,苯环可以增加三聚氰胺树脂分子链上三嗪环之间的距离,从而增强了它的链柔性^[6-8],后将改性的三聚氰胺树脂与粘胶溶液进行共混,通过湿法纺丝工艺进行纺丝。改性后的纤维在固化成形阶段会形成互穿网状结构,弥补纤维表面的沟壑,增强了纤维的强度。

1 实验部分

1.1 材料

粘胶溶液(山东潍坊恒天海龙有限公司);三聚氰胺(分析纯,天津市光复科技化工研究所);多聚甲醛(分析纯,天津市光复科技化工研究所);对苯二甲醛(分析纯,天津博迪化工股份有限公司);三乙醇胺(分析纯,天津市标准科技有限公司)。

1.2 改性三聚氰胺及纤维的制备

第1步:按物质的量为1:2.5的比例称取三聚氰胺、多聚甲醛共700 g。将三聚氰胺和多聚甲醛加入到带有搅拌器、冷凝管、温度计的三口瓶中,加入蒸馏水和碱,在搅拌条件下升温至80℃,反应30 min;然后加入改性剂对苯二甲醛,并调节pH值至7~8,反应一段时间后结束。

第2步:改性后的三聚氰胺树脂按质量分数30%的比例加入熟化后的粘胶溶液中,采用机械搅拌保证其混合均匀。后将混合物放入到真空储胶罐中静止脱泡处理5 h。然后进行纺丝操作,再经水洗、干燥等后处理操作制备改性粘胶纤维。

1.3 性能测试

采用冷场发射扫描电子显微镜(BX51型, Olympus公司),观察纤维的微观形貌及断面结构。

红外光谱分析使用傅里叶变换红外光谱仪(Bruker公司,Vector-22型),观察粘胶纤维链段上官能团的变化。

差示扫描量热分析采用TG-DTA热失重分析仪(德国NETZSCH公司,STA409PC/PG型),得到改性前后纤维的结晶情况及其热性能分析。

采用电子单纤维强力仪(莱州市电子仪器有限公司,LLY-06E型)对纤维样品进行力学性能测试分析,得到改性前后纤维的断裂强度、断裂伸长率等数据。

2 结果与讨论

2.1 改性粘胶纤维的制备

将制备得到的改性三聚氰胺树脂与粘胶溶液采用共混的方法混合在一起,经真空静态脱泡,在酸浴中进行纺丝成形,后经牵引、水洗、烘干等后处理工艺得到改性粘胶纤维。在成形过程中粘胶溶液中的纤维素会与改性三聚氰胺甲醛树脂同时析出,并以氢键连接的方式交替成形缠结成网状结构析出^[9-10]。根据粘胶纤维与三聚氰胺树脂的官能团和分子式,改性三聚氰胺甲醛树脂的空间结构存在大量具有反应活性的亚氨基(—NH—)和羟基(—OH),易发生交联反应。在固化的过程中会发生分子间的交联反应形成空间网状结构;而同时固化的粘胶纤维会发生在三聚氰胺树脂的网状结构中穿插析出现象,以氢键的形式与三聚氰胺树脂缠结在一起形成交叉网状结构。固化后由于纤维中改性三聚氰胺树脂的存在会填补部分粘胶纤维表面的沟壑,弥补纤维沟壑过多而导致断裂强度不高的缺陷,纤维内仍有部分沟壑存在,可以保证纤维柔软蓬松的本性,既保存了纤维原有的性能,又增强了纤维的力学性能。

2.2 改性粘胶纤维的微观形貌分析

图1是改性前后粘胶纤维的SEM照片,可以观察纤维的微观形貌。从图1(a)可以看出,未改性的粘胶纤维的表面比较光滑,在纤维的纵向有明显的沟壑状结构,这是纤维透气、蓬松的主要原因。沟壑的存在使纤维织物内含有一定的空气,使得衣着柔顺、舒适^[11-12]。而改性粘胶纤维的表面相比于未改性纤维表面有些粗糙(图1(c)),其中的沟壑也比较少,这主要是由于改性三聚氰胺甲醛树脂的加入,在纺丝成形的时候粘胶纤维的纤维素和改性三聚氰胺甲醛树脂析出成形时,发生交替成形缠结成网状结构析出,在纤维的表面形成了较为平整的结构。填补了原丝沟壑过多而导致其强度不高的缺陷,且保有少许沟壑,这既增强了纤维的力学性能又保留纤维原有的性能^[13-16]。从图1(b)、(d)可以看出,未改性的纤维断面呈锯齿形,纵向有较多的沟槽;而改性后的纤维的断面边缘平滑且整体较为圆滑,沟壑状减少。并且改性粘胶纤维的表面及断面的电镜照片都较平滑,没有相分离现象出现,说明改性三聚氰胺甲醛树脂与纤维素之间有良好的相容性。在成形过程中没有发生排斥现象,且二者的成形固化的速率大体一致,达到共混纺丝的工艺要求。综上所述,成功的将改性三聚氰胺甲醛树脂共混到粘胶纤维中,并且与纤维素表现了较好的相容性,这对于增

强纤维的力学性能提供了基本条件。

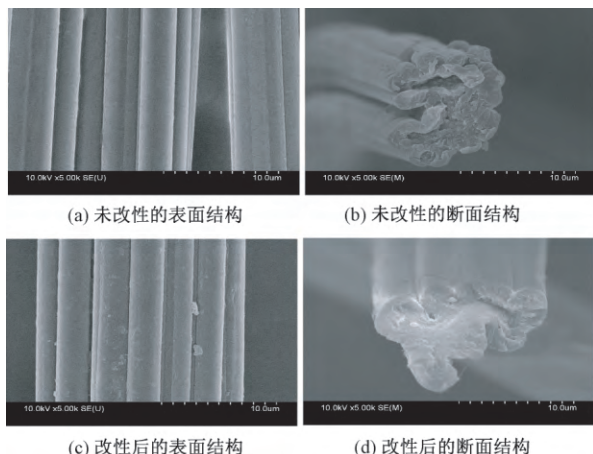


图 1 改性前后粘胶纤维的 SEM 电镜图

2.3 改性粘胶纤维的红外谱图分析

粘胶纤维改性前后的红外光谱图见图 2。显示在 $3\ 345\ \text{cm}^{-1}$ 处有一个比较明显的吸收峰,这是 O—H 基团的伸缩振动峰;在 $2\ 923\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰符合 C—H 基团的伸缩振动吸收峰;在 $1\ 644\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是纤维素吸附水分子形成的强吸收峰; $1\ 160\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别是 C—O 和 O—H 的伸缩振动,这些是纤维素的特征峰。此外,在改性粘胶纤维的红外谱图中 $1\ 581\ \text{cm}^{-1}$ 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,在改性粘胶纤维的谱图中,在 $811\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了吸收峰,这是三嗪环的弯曲振动所引起的^[17-18]。从红外谱图的吸收峰分析,可以得出改性三聚氰胺已成功混入粘胶纤维当中,且二者相容性较好。

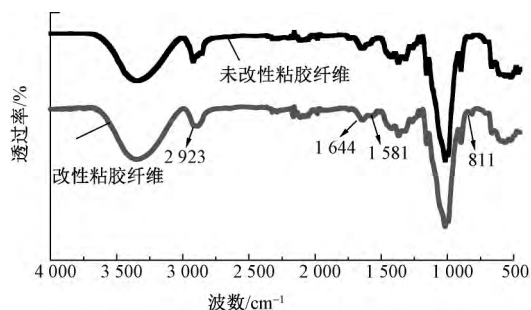


图 2 FTIR 光谱确定粘胶纤维的组成

2.4 改性粘胶纤维的热性能

粘胶纤维的 DTG 曲线见图 3,其中的峰线变化显示了粘胶纤维的热降解情况,主要分为 2 个阶段:第 1 阶段在 $100\ ^\circ\text{C}$ 以下,发生了纤维的脱水过程,主要是纤维表面及内部残留水分的蒸发;第 2 阶段是纤维的分解降解阶段,主要是纤维素分子间氢键的断裂、纤维素大分子分解碳化释放出 CO_2 、 H_2O 等气体的过程。图中显示改性粘胶纤维在 $136\ ^\circ\text{C}$ 左右出

现了 1 个分解峰,是改性三聚氰胺与纤维素的羟基生成的氢键发生了断裂蒸发所致。在 $283\ ^\circ\text{C}$ 时出现的质量损失峰,是受热后三聚氰胺甲醛树脂受热分解,其中的羟甲基、羟基受热分解以及树脂中未能反应的游离甲醛的挥发或分解造成的^[19]。

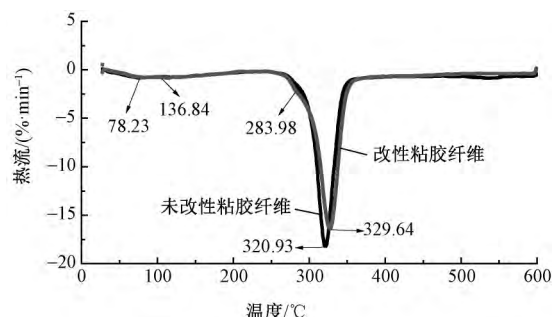


图 3 粘胶纤维的 DTG 曲线

表 1 为粘胶纤维的热性能分析数据。改性粘胶纤维的初始分解温度和最大失重速率温度均高于未改性粘胶纤维。因为改性粘胶纤维中的三聚氰胺甲醛树脂分子与粘胶纤维中纤维素大分子之间形成了分子间相互作用力,使三聚氰胺甲醛树脂与纤维素之间产生了更多的分子链缠结,导致三聚氰胺甲醛树脂对纤维素大分子的分解产生了阻碍作用,使其在分解时需要更高的能量,因此改性后的粘胶纤维热稳定性比未改性的粘胶纤维的热稳定性要高。此外,改性粘胶纤维在 $600\ ^\circ\text{C}$ 时的残碳量也大于普通粘胶纤维的残碳量,这是由于改性三聚氰胺甲醛树脂具有较高的热稳定性,在 $600\ ^\circ\text{C}$ 时不能使其完全碳化分解而残留了下来。

表 1 DTG 测试分析数据

试样	初始分解温度/ $^\circ\text{C}$	最大分解率温度/ $^\circ\text{C}$	$600\ ^\circ\text{C}$ 碳残留率/%
未改性粘胶纤维	306.1	320.93	16.27
改性粘胶纤维	312.6	329.64	23.72

2.6 纤维的力学性能分析

表 2 为改性前后粘胶纤维的力学性能对比。从中得出:改性后粘胶纤维相比于未改性粘胶纤维的断裂强力、断裂强度、初始模量都有所提高,证明了改性粘胶纤维的力学性能方面得到了改善,因为改性三聚氰胺树脂的混入,在纺丝成形的过程中,三聚氰胺大分子会随着粘胶纤维大分子一起析出成形,在固化的过程中发生分子间交联形成空间网状结构;而同时固化出的粘胶纤维会发生在三聚氰胺树脂的网状结构中穿插析出现象,并且改性三聚氰胺甲醛树脂中的羟基和氨基与纤维素中的羟基形成了氢键作用,使 2 种大分子之间产生更多的交集,形成了互补的结构,导致改性三聚氰胺树脂与粘胶纤维发生交联缠结,一

起析出固化,这也是改性粘胶纤维的纤度相比于未改性粘胶纤维的纤度大的原因。

表 2 改性和未改性粘胶纤维的力学性能对比

试样	断裂强力/cN	线密度/dtex	断裂强度/(cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长率/%	初始模量/(cN·dtex ⁻¹)
未改性粘胶纤维	3.46	1.82	1.90	22.47	54.95
改性粘胶纤维	5.20	2.17	2.40	16.48	80.88

改性后纤维的初始模量要比未改性纤维的初始模量大,初始模量是表征纤维对形变的抵抗能力,反映了纤维对于微小的拉伸作用引起的变形的硬挺度。初始模量越大,纤维在使用的过程中越不易发生形变。改性粘胶纤维的初始模量的增大,增强了粘胶纤维的挺括性和抗褶皱能力,同时改性之后的粘胶纤维的断裂伸长率比未改性的要低,这也表明改性之后纤维的刚性有所提高,使用过程中纤维不易变形。

3 结 论

通过使用对苯二甲醛改性三聚氰胺甲醛树脂,后与粘胶溶液进行共混纺丝制备改性粘胶纤维的工艺,可以得到以下结论:

① FT-IR 图谱分析、SEM 观测等都证明改性三聚氰胺成功混入到粘胶纤维当中,二者相容性较好且形成互穿的空间网状结构。

② 相比于工业使用的未改性粘胶纤维,改性粘胶纤维的断裂强度提高了 1/4,且纤维的硬挺度、抗褶皱能力都有所改善。

③ 在原有的生产工艺基础之上进行改进,工艺简单且保持了纤维的原有优点,但要尽量控制三聚氰胺树脂的流失率,这样才可以更好的改善粘胶纤维的力学性能。

参考文献:

[1] DANA Schwarz, JENS Weber B. Synthesis of mesoporous poly(melamine-formaldehyde) particles by inverse emulsion polymerization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2017; 498: 335–342.

[2] TIANWEI LV, YAN Hongyuan, COA Jiankun, et al. Hydrophilic molecularly imprinted resorcinol-formaldehyde-melamine resin prepared in water with excellent molecular recognition in aqueous matrices [J]. *Analytical Chemistry* 2015, 87: 11084–11091.

[3] GEERMIAN J, SVEC F, FRECHET J M. Preparation of size-selective nanoporous polymer networks of aromatic rings: potential adsorbents for hydrogen storage [J]. *J Chem Mater* 2008, 14: 7069–7076.

[4] 肖长发. 一种新型蓄热保暖纤维的性能及其制法 [J]. *天津纺织工学院学报*, 1995, 14(1): 46–49.

[5] 蔡红兵, 刘晓洪. 粘胶纤维与丙烯酸接枝共聚反应的研究 [J]. *化学与生的工程* 2001, 18(4): 9–10.

[6] 黄次沛, 李秀艳. 粘胶纤维醚化反应的研究 [J]. *中国纺织大学学报*, 1996, 22(4): 63–70.

[7] 杨中兴, 齐鲁, 狄海燕. 三聚氰胺甲醛树脂改性及其纤维的性能 [J]. *高分子材料科学与工程* 2008(1): 147–150.

[8] 董宏伟. 现代化纤: 粘胶纤维 [J]. *广西轻工业* 2009(1): 96–101.

[9] 芦长椿. 粘胶纤维现状的思考及建议 [J]. *化纤与纺织技术* 2004(2): 31–42.

[10] 常伟, 齐鲁. 改性蜜胺树脂的研究现状及其主要应用 [J]. *热固性树脂* 2008(5): 56–58.

[11] GLOWACZ D, KUCHARSKI M. New melamine-formaldehyde-ketone polymers (V): The polymer coatings from reactive solvents obtained from ethyl-methyl ketone [J]. *J Appl Polym Sci* 2008, 109: 2156–2168.

[12] GLOWACZ D, KUCHARSKI M. New melamine-formaldehyde-ketone polymers (IV): Dissolution of melamine in reactive solvents prepared from methyl ethyl ketone [J]. *J Appl Polym Sci* 2006, 100: 1496–1505.

[13] ZHOU H, XU H, SU H, et al. Facile preparation and ultra-microporous structure of melamine-resorcinol-formaldehyde polymeric microspheres [J]. *Chem Commun* 2013, 49: 3763–3765.

[14] DERYLO-MARCZEWSKA A, GOWOREK J. Studies of melamineformaldehyde resins by sorption from gas and liquid phases [J]. *Langmuir* 2001, 20: 6518–6523.

[15] XUE S W, LI Jing J. Preparation of magnetic melamine-formaldehyde resin and its application to extract nonsteroidal anti-inflammatory drugs [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2017, 409: 3103–3113.

[16] TIWAN, DEEPAK, PRAMOD K. Melamine-formaldehyde derived porous carbons for adsorption of CO₂ capture [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 197: 415–427.

[17] LI G D, YU Z. Preparation and properties of polyaniline/viscose fiber adducts [J]. *Polymer Composites*, 2017, 38: 782–788.

[18] FAN L, JIN L, Feng. Physico-mechanical and fire properties of polyurethane/melamine-formaldehyde interpenetrating polymer network foams [J]. *Macromolecular Research* 2016, 24: 773–776.

[19] DANA S, JENS W B. Synthesis of mesoporous poly(melamine-formaldehyde) particles by inverse emulsion polymerization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 498: 335–342.