

蜜胺纤维的研究进展

李洁¹ 杨凯² 曹健¹ 焦明立^{1*} 刁泉¹ 张彩云¹ 任东雪¹

(1. 中原工学院材料与化工学院, 河南 郑州 450007; 2. 中原工学院服装学院, 河南 郑州 450007)

摘要: 简述了蜜胺纤维的性能及其国内外研究现状, 重点介绍了蜜胺纤维的湿法纺丝、干法纺丝、离心纺丝、静电纺丝、熔融纺丝等纺丝方法; 阐述了蜜胺纤维的改性方法如添加增韧剂、降低三聚氰胺的官能度、加入柔性链段或多元共聚改性等方法, 以改善其综合性能; 并介绍了蜜胺纤维碳化制备多孔富氮碳纤维的方法; 展望了蜜胺纤维广泛的应用领域和发展前景。指出我国应加快对蜜胺纤维的开发力度, 尽快建成工业化规模的蜜胺纤维生产线, 以支撑下游相关产业的快速发展。

关键词: 蜜胺纤维 三聚氰胺甲醛树脂 纺丝方法 碳化 改性 进展

中图分类号: TQ342+.79 文献标识码: A 文章编号: 1001-0042(2019)01-0055-04

三聚氰胺与甲醛通过缩合反应形成的三维网状结构赋予三聚氰胺甲醛(MF)树脂及纤维良好的阻燃、耐酸碱、耐高温等性能。MF纤维又称蜜胺纤维, 具有良好的阻燃性, 其极限氧指数(LOI)达32%, 燃烧或与火焰接触时无有毒气体产生; 燃烧过程中不熔融、无滴落, 可避免二次火灾; 同时, 蜜胺纤维的热分解温度为400℃^[1], 在200℃条件下可长期使用, 且尺寸、拉伸强度几乎无变化^[2-3]。蜜胺纤维可在较高温度下碳化、活化, 制备碳纤维或多孔碳纤维材料。由于蜜胺纤维制备工艺简单且所需原料价格低廉, 有希望广泛应用于阻燃纺织品、高温过滤、净化吸附等领域。

目前世界上有德国、日本和美国3个国家已开发出蜜胺纤维的生产工艺技术。德国BASF公司开发的湿法干纺是以三聚氰胺、三聚氰胺烷基化合物、甲醛为单体的共聚形成的纺丝体系, 并采用溶液纺丝、热空气干燥固化获得蜜胺纤维; 日本东丽公司和可乐丽公司开发了三聚氰胺甲醛、聚乙烯醇混合溶液的湿纺生产工艺及设备制备蜜胺纤维; 美国氰胺公司开发了三聚氰胺与多聚甲醛为原料, 熔融纺丝生产蜜胺纤维技术^[3-4]。

我国蜜胺纤维技术的研究开发较晚, 但发展较快^[4]。四川大学、天津工业大学^[5]等在2000年以后陆续开展了蜜胺纤维的研究工作, 并得到相对高线密度、脆性的蜜胺纤维细丝。此外, 北京三嗪兴达化学研究所也在蜜胺纤维研究方面也取得较好的成果。其研究领域包括: 专用树脂体系的研究、初生丝后处理工艺、专用设备的开发、纺丝工艺的研究等^[6]。另一方面, MF通过与聚乙烯

醇共混可提高可纺性, 共混纺丝亦可作为蜜胺纤维的开发途径。

1 蜜胺纤维的制备

三聚氰胺不活泼, 在碱性条件下三聚氰胺可作为结构单元与甲醛进行缩聚反应。缩聚反应初期生成羟甲基化合物, 然后互相反应, 形成亚甲基醚和亚甲基桥键连接的三维空间结构^[7]。即通过三聚氰胺和甲醛溶液在一定的条件下经过羟甲基化, 进一步缩聚得到树脂^[8]。目前, 蜜胺纤维可通过湿法纺丝法、干法纺丝法^[9-12]、离心纺丝法^[13-14]、静电纺丝法^[15-18]以及熔融纺丝法^[19]实现纤维的制备。

1.1 湿法纺丝法

三聚氰胺及其改性树脂与聚乙烯醇溶液共混成透明纺丝溶液, 常温下湿法纺丝, MF细丝进入凝固浴(饱和硫酸钠水溶液)中, 经过拉伸、热定型、卷绕, 最后热处理, 获得交联结构的蜜胺纤维。由于MF树脂相对分子质量低, 初生纤维强度低。纺丝过程中纺丝机的计量泵速度与缠绕速度应该相匹配, 否则会出现粘连或断丝的情况。专利^[20]公开了三聚氰胺甲醛树脂/聚乙烯醇阻燃纤维的

收稿日期: 2018-08-16; 修改稿收到日期: 2018-11-28。

作者简介: 李洁(1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为蜜胺纤维的制备及性能研究。E-mail: 448210249@qq.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51803245); 河南省高校科技创新人才支持计划(19HASTIT024); 河南省重点科技攻关计划项目(182102210129); 中原工学院交叉学科团队支持计划资助。

* 通信联系人。E-mail: johnml@163.com。

制造方法。在一定温度下将合成的 MF 溶液与聚乙烯醇溶液按一定的配比制成纺丝原液,采用湿法纺丝制得,其纤维的线密度为 3~10 dtex,断裂强度为 1~3 cN/dtex,断裂伸长率为 5%~15%,回潮率为 5%~10%,LOI 为 30%~45%^[21]。

1.2 干法纺丝法

蜜胺纤维的干法纺丝需要满足固含量高并且交联度合适,纺丝原液黏度稳定的要求。将 35℃ 的纺丝原液(MF 质量分数 78%,黏度 2 000 Pa·s)送入纺丝箱体内进行纺丝,热空气干燥得到初生纤维^[1],经过后处理得到蜜胺纤维,纤维的线密度为 2.75 dtex,断裂强度为 1.5 cN/dtex,

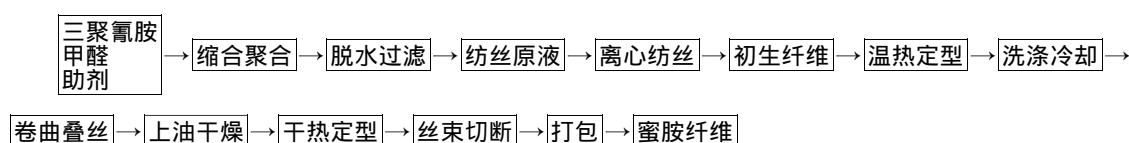


图1 离心纺丝制备蜜胺纤维的工艺流程

Fig. 1 Centrifugal spinning process for melamine fiber

Xiong Chengdong 等^[22]采用离心纺丝技术对 MF 树脂进行纺丝,得到稳定性和可纺性很好的蜜胺纤维。三聚氰胺/苯代三聚氰胺(BG)质量比为 4:1 时,所得蜜胺纤维可以在较高的温度下进行火焰缓凝和二氧化碳吸附,亦可制成二氧化碳吸附材料的过滤器。

1.4 静电纺丝法

静电纺丝原理^[23]:由于高压静电的作用,通过微量泵少量纺丝液进入电场中,随着时间推移在喷丝处形成带电的锥体,即“泰勒锥”,随后进行出丝,喷射到接收装置上制备出纤维,纤维相互堆叠最终形成一张纤维膜,该膜具有较大的比表面积,并通过进一步处理,可广泛应用于航空、航天、消防、净化等领域。

Hang Zusheng 等^[24]采用静电纺丝法制备了 MF 超细纤维膜。MF 超细纤维膜的平均直径为 0.35~0.60 μm,具有很好的耐热性和高的分解温度。分子结构表征表明,通过干法纺丝得到的蜜胺纤维的分子结构与上述得到的 MF 超细纤维膜的分子结构完全相同。

1.5 熔融纺丝法

熔融纺丝法^[19]又称熔体纺丝法,熔融纺丝法对温度的要求比较高,成纤高聚物的热分解温度必须高于熔融温度 30℃ 以上才可用熔融纺丝法。熔融纺丝不需要溶剂,不需对纺丝溶剂或凝固浴

回收操作简单。美国氰胺公司使用熔融纺丝法生产蜜胺纤维,但未见其相关文献报道。

1.3 离心纺丝法

离心纺丝技术^[4]是通过使用高速旋转和穿孔喷丝头从 MF 溶液中离心出初生纤维毡,然后通过后处理得到蜜胺纤维。离心纺丝工艺可控性弱,生产效率较低。离心纺丝制备蜜胺纤维的工艺流程如图 1 所示。

回收操作简单。美国氰胺公司使用熔融纺丝法生产蜜胺纤维,但未见其相关文献报道。

2 蜜胺纤维的改性

蜜胺纤维是一种不含卤素^[8]、环境友好型的阻燃材料,由于其低热导率,燃烧时不释放有毒烟气,在火焰或高温中收缩率低,从而引起人们的广泛关注。但 MF 树脂是热固性高聚物,本身极易交联形成网状结构,导致其纺丝性能变差,并且成纤后的纤维硬度高、脆性大,由于这些缺点,蜜胺纤维的改性成为研究重点。目前有多种改性方法包括:(1)添加增韧剂(聚乙烯醇、硫脲等);(2)降低三聚氰胺的官能度(甲醇、对苯二胺、间二苯酚等);(3)加入柔性链段(戊二醛、钛酸酯偶联剂)或利用多重改性实现综合性能的改善等。

2.1 添加增韧剂

叶喜等^[25]采用聚乙烯醇对蜜胺纤维进行改性,提高纤维可纺性和韧性。聚乙烯醇与 MF 树脂中游离甲醛反应生成聚乙烯醇缩甲醛,聚乙烯醇缩甲醛可以均匀分散在树脂内,阻隔 MF 树脂中的三氮杂环分子的互相靠近,最终起到增韧效果。聚乙烯醇改性后的纤维具有很好的柔韧性,其断裂伸长率为 7.2%,断裂强度为 1.5 cN/dtex。

2.2 降低官能度

董书娟等^[26]用甲醇醚化蜜胺纤维,在 MF 树

脂中引入甲氧基,降低了三聚氰胺的官能度,同时由于亲水性比 MF 树脂小,甲醚化 MF 树脂溶出率降低。MF 树脂与甲醚化 MF 树脂的质量比为 1:3 时,纤维的氮流失率降低至 13.09%。

马超^[27]采用对苯二胺、贺鹏等^[28]采用间苯二酚对蜜胺纤维进行改性,降低 MF 树脂的交联度。对苯二胺、间二苯酚改性三聚氰胺树脂纤维在结构上引入了苯环,纤维刚性增加。对苯二胺的添加质量分数为树脂的 2%,使用间苯二酚对蜜胺纤维进行改性后,纤维外观无色透明,LOI 为 34.5%,断裂伸长率为 7.2%。

2.3 加入柔性链段

马超^[27]采用戊二醛、杨东昌^[29]采用钛酸酯偶联剂对蜜胺纤维进行共聚改性,减少分子刚性,增加柔顺性,从而提高纤维韧性。两种物质改性 MF 树脂合成的最佳条件为 MF 和甲醛的摩尔比为 1.0:2.5,体系含固体质量分数高达 50%,温度控制在 80℃,其中戊二醛的添加质量分数为 MF 树脂的 6%,钛酸酯偶联剂的添加质量分数为 MF 树脂的 2%。戊二醛改性的 MF 树脂力学强度增加了 36.2%,钛酸酯偶联剂改性 MF 树脂力学强度增加了 22.8%。由戊二醛和钛酸酯偶联剂得到的改性蜜胺纤维的 LOI 分别达到 24.2%, 25.3%。

2.4 多元共聚改性方法

由于 MF 聚合过程中,反应点多、体系活性高,易于多种单体进行共聚从而得到多重改性的蜜胺纤维。如毕慧平^[30]采用 BG 及聚乙二醇(PEG)对 MF 树脂进行了改性研究,纤维的分解温度达到 370℃。BG 改性纺丝原液后所得纤维在 160℃下处理 1h 后的综合性能最好,伸长率为 13%左右;PEG 改性纺丝原液后所得纤维在 130℃下处理 3h 后的综合性能最好,伸长率超过了 13%。两种物质改性蜜胺纤维,韧性均得到了提高。马超^[27]采用对苯二胺、戊二醛、对苯二甲酸分别对 MF 树脂进行共聚改性,最终制备的纤维断裂强度分别增加了 0.30、0.98、0.50 cN/dtex,纤维强度均有所提高。

3 蜜胺纤维的碳化

碳材料具有导电/导热性好、抗化学腐蚀、热膨胀系数小等优点引起人们的关注,被广泛应用于电化学领域中。近几年越来越多的研究人员也在尝试对蜜胺纤维进行碳化,并取得了一些突破。

蜜胺纤维经过碳化可得到具有一定比表面积和微孔结构的碳纤维,同时还具有较好的柔韧性,可直接用于吸附,具有广阔的应用前景。

李鑫^[31]等采用 MF、乙二醇和甲醛为原料,三乙醇胺、聚乙烯醇为催化剂和调节剂合成了纺丝原液,通过干/湿法纺丝制得蜜胺纤维,然后在管式炉中,通入氮气高温下恒温 1h,制得蜜胺基活性碳纤维。由氮气吸附实验得出蜜胺基活性碳纤维具有较好的孔道结构和较大的比表面积,是具有良好的应用前景的新型活性碳纤维。

将 MF 树脂和聚乙烯醇水溶液通过静电纺丝制得蜜胺纤维膜^[32],经过高温碳化得到柔韧含氮碳纤维膜,含氮碳纤维膜组装成超级电容器。在高温 700℃的条件下获得的纤维膜性能较好,循环伏安法在 0.001 V/s 下测得比电容达 208.3 F/g,组装的超级电容器具有良好的电化学性能,在 5 mA/cm² 条件下的比电容值为 38.60 F/g。

碳化制备蜜胺碳纤维的一道重要工序。通过 MF 树脂作为氮源,并通过纺丝以及后续热处理制得富氮碳纤维,虽然通过氮掺杂提高了碳材料的电化学性能,但得到碳纤维的比表面积并不高,可进一步通过活化提高富氮碳纤维的比表面积,改善纤维的孔结构,制备多孔富氮碳纤维。

5 结语

蜜胺纤维通过外加增韧剂、降低官能团及增加柔性链等改性方法,解决了蜜胺纤维韧性差、可纺性差等缺点;并根据不同的原液性能列举了相应的纺丝工艺,可为蜜胺纤维的进一步研究提供参考。

蜜胺纤维作为阻燃材料可用于制作新一代的石油钻井平台作业服、高温炉前工作服^[29]、焊工围裙和手套、消防服等各种高温防护服和防火抗燃制品,也可应用于航天航空、国防军工、高铁等高新技术领域;同时蜜胺基碳纤维不仅是能源电池、高温过滤、环境净化、催化负载发展的基础材料,又是现代国防的关键材料,可应用于国民经济的各个领域。我国应加快对蜜胺纤维的开发力度,尽快建成工业化规模的蜜胺纤维生产线,以支撑下游相关产业的快速发展。

参 考 文 献

- [1] 倪克,任仲海,杜文琴. 三聚氰胺纤维的阻燃性能及开发应用[J]. 化纤与纺织技术, 2015, 44(3): 28-32.

- [2] 罗益锋. 高科技合成纤维新进展[J]. 高科技纤维与应用, 2000 25(4): 1-8.
- [3] 高占勇. 蜜胺短纤维干法纺丝成套设备的研发[J]. 国际纺织导报, 2012(8): 26-28.
- [4] 汪家铭. 三聚氰胺延伸产品蜜胺纤维的国内外技术进展[J]. 精细化工原料及中间体, 2009(1): 37-38.
- [5] 汪家铭. 蜜胺纤维发展概况与应用前景[J]. 化工新型材料, 2009 37(7): 19-21.
- [6] 肖倩倩, 张生辉, 赵雷, 等. 蜜胺纤维的酸性染料染色[J]. 印染, 2016(6): 23-26.
- [7] Kent M, 朱慧键. Basofil 纤维—应用于高温场合的三聚氰胺基纤维[J]. 产业用纺织品, 1995 13(6): 30-33.
- [8] Blcemberg H. A new flame-retardant fiber[J]. Tech Text, 1994, 37(10): 94-97.
- [9] Kent G M, Ott K. Melamine-containing fabrics with improved comfort: US, 5853880 [P]. 1998-12-29.
- [10] Kent G M, Ott K. Melamine-containing fabrics with improved comfort: US, 5918453 [P]. 1999-07-06.
- [11] Kent G M, Ott K. Melamine-containing fabrics with improved comfort: US, 6013366 [P]. 2000-01-11.
- [12] 李刚, 赵昆, 唐志有, 等. 一种蜜胺纤维干法纺丝方法: 中国, 104831373 A [P]. 2015-08-12.
- [13] Guenther E, Reuther W. Modified melamine-formaldehyde resins: US, 5939515 [P]. 1999-08-17.
- [14] Lilani H N. Melamine thermal protective fabric and core-spun heat resistant yarn for making the same: EP, 0722673 A1 [P]. 1996-07-24.
- [15] Ma P X, Zhang Ruiyun. Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix. [J]. J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater, 1999 46(1): 60-72.
- [16] Ikegami M, Tajima K, Aida T. Template synthesis of polypyrrole nanofibers insulated within one-dimensional silicate channels: hexagonal versus lamellar for recombination of polarons into bipolarons [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2003, 42(19): 2154-2157.
- [17] Yang Zhimou, Xu Bing. A simple visual assay based on small molecule hydrogels for detecting inhibitors of enzymes. [J]. Chem Commun, 2004, 10(21): 2424-2425.
- [18] Li D, Xia Y. Electrospinning of nanofibres: Reinventing the wheel [J]. Adv Mater, 2004, 16(14): 1151-1170.
- [19] 吴宏仁. 漫谈熔融纺丝[J]. 纺织科学研究, 1990(2): 46-49.
- [20] 徐建军, 施楣梧, 姜猛进, 等. 三聚氰胺甲醛树脂/聚乙烯醇阻燃纤维的制造方法: 中国, 101016658 [P]. 2007-08-15.
- [21] 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.
- [22] Xiong Chengdong, Li Xianglong, Hou Teng, et al. Stability and spinnability of modified melamine-formaldehyde resin solution for centrifugal spinning [J]. J Appl Polym Sci, 2017, 135(14): 46-72.
- [23] 杨佳佳. 石墨相氮化碳复合材料的制备及光降解性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
- [24] Hang Zusheng, Tan Linghua, Cao Xiaomiao, et al. Preparation of melamine microfibers by reaction electrospinning [J]. Mater Lett, 2011 65(7): 1079-1081.
- [25] 叶喜. 改性三聚氰胺-甲醛树脂工艺的研究[J]. 西南林业大学学报, 1997, 17(4): 43-48.
- [26] 董书娟, 黄司琪, 许圣威, 等. 甲醚化 MF 改性 MF/PVA 阻燃纤维的结构与性能[J]. 合成纤维工业, 2011 34(6): 21-24.
- [27] 马超. 改性三聚氰胺甲醛树脂增强粘胶纤维的制备及其性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2017.
- [28] 贺鹏, 齐鲁. 改性三聚氰胺树脂纤维性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007 23(1): 165-168.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 李鑫, 张寿春, 沈小华. 新型蜜胺基活性碳纤维的制备研究[J]. 太原理工大学学报, 2016 47(6): 696-700.
- [32] 秦川丽, 党新茹, 王维杰, 等. 三聚氰胺甲醛树脂/聚乙烯醇水溶液通过高压静电纺丝技术直接制备含氮碳纤维膜电极的方法: 中国, 102800490A.3 [P]. 2012-11-28.

Research progress of melamine fibers

Li Jie¹, Yang Kai², Cao Jian¹, Jiao Mingli¹, Diao Quan¹, Zhang Caiyun¹, Ren Dongxue¹

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007;

2. School of Fashion Technology, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007)

Abstract: The properties of melamine fibers were briefly introduced, as was the research progress of melamine fibers in China and abroad. The spinning methods of melamine fibers were emphatically introduced, including wet spinning, dry spinning, centrifugal spinning, electrostatic spinning, melt spinning. The modification techniques of melamine fibers were described in order to improve their comprehensive properties, such as toughening agent addition, melamine functionality reduction, flexible segment addition or multi-copolymerization modification. The carbonization process for preparing a porous nitrogen-rich carbon fiber from melamine fiber was introduced. The wide application fields and development prospects of melamine fibers were forecasted. It was pointed out that China should enhance the development of melamine fibers and build the commercial melamine fiber production lines as soon as possible in order to support the rapid development of the down-stream industry.

Key words: melamine fiber; melamine formaldehyde resin; spinning method; carbonization; modification; progress