

# 反应静电纺丝法制备超细三聚氰胺纤维

王慧雅<sup>1</sup>, 杭祖圣<sup>2,3</sup>, 曹晓苗<sup>2</sup>, 石榴花<sup>3</sup>, 应三九<sup>2</sup>

1. 南京工程学院环境工程系, 南京 211167
2. 南京理工大学化工学院, 南京 210094
3. 南京工程学院材料工程学院, 南京 211167

**摘要** 采用反应静电纺丝法制备了三聚氰胺超细纤维电纺膜。通过扫描电子显微镜(SEM)研究了纺丝过程中溶液黏度、纺丝电压、接收距离和电导率4个参数对超细纤维的形貌及平均直径的影响,并采用热重分析(TG)研究了电纺膜的耐热性能。结果表明,纤维平均直径 $d$ 与溶液黏度 $\eta$ 、纺丝电压 $V$ 分别符合关系式 $d \propto \eta^{0.33}$ 和 $d \propto V^{-0.25}$ ,纤维平均直径随接收距离增加先减小后增加,电导率的增加使纤维平均直径下降。当PVA质量百分数为8%、纺丝电压为18kV、固化距离为12.5cm、NaCl质量百分数为0.1%时可以纺制出表面光滑、平均直径为400~600nm、耐热性能良好的超细三聚氰胺纤维电纺膜。

**关键词** 反应静电纺丝;三聚氰胺纤维;耐热性能

中图分类号 O631

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.08.003

## Study of Superfine Melamine Fibers by Reaction Electrospinning

WANG Huiya<sup>1</sup>, HANG Zusheng<sup>2,3</sup>, CAO Xiaomiao<sup>2</sup>, SHI Liuhua<sup>3</sup>, YING Sanjiu<sup>2</sup>

1. Department of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China
2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China
3. Department of Material Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China

**Abstract** Melamine fibers were prepared by reaction electrospinning and their morphologies were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The effects of various parameters on the diameter and morphology of the fibers were investigated, including viscosity of solution, tip-to-collector distance, voltage and conductance. The heat resistance of the electrospun mats was measured by Thermogravimetry (TG). It is shown that the average diameter of fibers  $d$  is related with the viscosity of solutions  $\eta$  and the voltages  $V$ , in the following manners:  $d \propto \eta^{0.33}$  and  $d \propto V^{-0.25}$ ; it increases then decreases with the increase of distance, and it decreases with the increase of conductance of solutions. The appropriate technical parameters of electrospinning of melamine fiber can be adopted as follows: the concentration of PVA is 8wt%, the applied voltage is 18kV, the distance is 12.5cm and the concentration of NaCl is 0.1wt%. The average diameter of the superfine fibers is about 400~600nm and the mats can thus be made with good heat resistance.

**Keywords** reaction electrospinning; melamine fiber; heat resistance

### 0 引言

静电纺丝法(Electrospinning, ES)是聚合物溶液或熔体在静电作用下进行喷射拉伸而获得微纳米级纤维的纺丝方法,由该技术制备的超细纤维直径比传统的纺丝工艺低1~3个数量级,具有更高的长径比和比表面积,以及更复杂的孔隙结构和分子取向,在增强复合材料、过滤系统、防护衣、光学和电子器件及生物医药等方面具有巨大的应用潜力<sup>[1-9]</sup>。目前

已经有上百种聚合物溶液或熔体被成功地静电纺丝成微纳米纤维<sup>[10]</sup>,但有关三聚氰胺纤维的静电纺丝研究还未见报道。三聚氰胺纤维是以三聚氰胺甲醛(MF)树脂为原料的一种具有三维网状交联结构的高性能阻燃纤维,具有极限氧指数(Limiting Oxygen Index, LOI)高,与火焰接触不燃烧,高温作用下不产生融滴、不收缩,含氮量高且不含卤素,无烟气毒性等特点,在阻燃织物、高温滤材等领域有着广泛的应用<sup>[11]</sup>。此

收稿日期:2010-08-18;修回日期:2011-02-28

基金项目:国家安全重大基础研究项目(51340030202)

作者简介:王慧雅,讲师,研究方向为纳米材料及复合膜制备及其应用,电子信箱:whyplg@njit.edu.cn;应三九(通信作者),副研究员,研究方向为装药技术及高性能高分子纤维及其复合材料的合成与应用,电子信箱:yingsanjiu@126.com

外,微纳米级的三聚氰胺纤维在生物医药及负载催化等领域也有潜在的应用前景。本文研究了三聚氰胺纤维的静电纺丝过程,主要考察溶液黏度、纺丝电压、接收距离和电导率等各种纺丝参数对电纺纤维形貌及直径的影响。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

三聚氰胺(化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司);甲醛(化学纯,汕头市西陇化工厂有限公司);聚乙烯醇(PVA, 1750±50,国药集团化学试剂有限公司);氯化钠(NaCl,分析纯,南京化学试剂厂)。

NDJ-79 旋转黏度计;DDS-307 电导率;JSM-6360LV 扫描电子显微镜(SEM);TGA/SDTA 851E 型热分析仪(TG/DTA)。

### 1.2 实验过程

将 PVA 完全溶于 37% 甲醛水溶液后调节温度至 70℃,加入三聚氰胺和 NaCl,在碱性条件下反应 1.5h 后调节体系 pH 值至酸性,制得三聚氰胺纤维纺丝原液。通过改变 PVA 和 NaCl 含量调节体系的黏度和电导率。

将纺丝原液加入到由玻璃注射器制成的纺丝器中(使用 6# 针头作为纺丝喷头),将电压正极接于金属针头,铝箔作为负极和接收器,设置一定的电压和接收距离,在铝箔上可以得到无规则排列的三聚氰胺电纺纤维。

三聚氰胺纤维喷金后置于 SEM 下进行形貌观测,采用 Image-Pro Plus 6.0 软件测量纤维的平均直径;采用 Excel 软件计算纤维的直径分布;采用 TGA/SDTA 851E 型热分析仪进行三聚氰胺电纺纤维的耐热性能测试,温度为 50~800℃,升温速度为 20℃/min。

## 2 结果与讨论

三聚氰胺纺丝原液在静电场中喷射成纤维的过程,表观上针筒中透明的纺丝原液迅速地在接收器铝箔上成型为白色不透明的超细纤维,可以认为除了发生溶剂挥发外,三聚氰胺甲醛树脂还发生由乙阶树脂转变为三维交联结构丙阶树脂的交联反应,研究成纤维的过程必须同时考虑溶剂挥发和交联反应,因此将三聚氰胺纤维的静电纺丝过程称为反应静电纺丝。

### 2.1 纺丝原液黏度对纤维形貌及平均直径的影响

图 1 是不同黏度纺丝原液纺丝结果的 SEM 图。由图 1 可见,在 PVA 质量百分数为 3% 时,出现明显的颗粒状结构,颗粒间有少量细丝,细丝直径较细,称之为“串珠”结构。当 PVA 质量百分数升高至 5% 时,串珠结构减少,但颗粒间细丝直径增加,当 PVA 质量百分数超过 8% 后,可以纺制出无串珠结构的纤维,且纤维直径随体系黏度的增加而增加。当 PVA 质量百分数升高到 11% 时,可以明显观察到丝束发生严重的黏并。当体系黏度较小时,分子链缠结不足,溶剂难以完全挥发,同时交联反应速率下降,静电作用不能使溶液拉伸形成

连续稳定的射流;而黏度升高导致溶液的流动性变差,使射流在电场运动过程中受到的黏滞阻力增加,在相同的电场力作用下,射流受到的牵引力减少,液滴的分裂能力不断减小,引起纤维直径逐渐增加;当黏度过高时,在射流过程中易出现相互黏接成团状的现象,同时,高黏度的三聚氰胺甲醛树脂在针头迅速发生交联反应固化,容易出现堵塞管口的现象,也造成纺丝连续性下降。

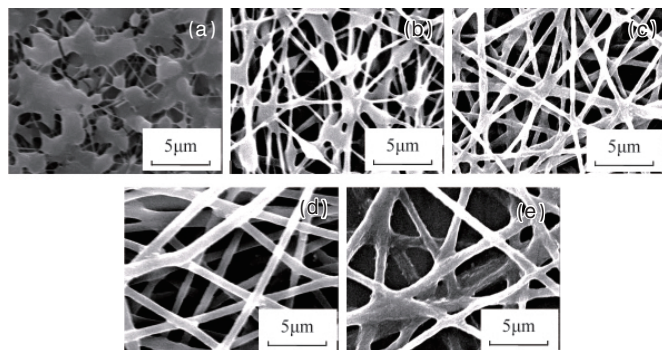


图 1 PVA 质量百分数为 3%(a),5%(b),8%(c),9%(d),11%(e) 时的静电纺三聚氰胺纤维 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of the electrospun MF fibers with various mass fractions of 3wt% (a), 5wt% (b), 8wt% (c), 9wt% (d), 11wt% (e) PVA

表 1 反映了不同质量百分数 PVA 下纺丝原液的黏度和电纺纤维平均直径,通过拟合可以得出聚合物溶液的黏度  $\eta$  与纤维直径  $d$  对数的线性关系式为  $\ln d = 4.51 + 0.33 \ln \eta$ , 直线拟合度为 0.99994。由此可知纤维平均直径与溶液黏度的关系式为  $d \propto \eta^{0.33}$ 。

表 1 含不同质量百分数 PVA 的静电纺三聚氰胺纺丝原液的黏度、纤维的平均直径

Table 1 Diameters of electrospun MF fibers with various mass fractions of PVA

PVA 质量百分数/%	黏度/(mPa·s)	平均直径/nm
3	17.5	—
5	60	351
8	210	527
9	300	598
11	695	787

### 2.2 纺丝电压对纤维形貌及平均直径的影响

采用质量百分数为 8% PVA 的三聚氰胺纤维纺丝原液在 25℃、接收距离 10cm 下纺丝,当电压低于 10kV 时,由于电场强度不能克服溶液黏滞阻力而无法纺丝,当电压高于 30kV 时,会出现电发声等电晕现象,纺丝也不能正常进行,电压在 12~27kV 范围内均可获得 MF 超细纤维。图 2 和表 2 分别为不同纺丝电压下纤维的 SEM 图和平均直径。可以看出,随着纺丝电压的升高,纤维直径逐渐变小。这是因为随着纺丝电

压的增大,射流表面的电荷密度增加,电荷之间的静电斥力加大,液滴的分裂能力变强,射流被分散得越细,从而纤维的直径变小;同时,在接收距离不变的情况下,纺丝电压越大,单位距离内的电场强度越强,喷射细流受到的拉伸牵引力越大,也造成纤维直径越小。电压较低时,电场强度不能完全克服溶液黏滞阻力,液滴分裂能力不足,导致液滴滴落在接收器铝箔上,出现“液堆”,电压较高也可导致“液堆”出现,因为溶液到达铝箔上的速度增加,溶剂挥发和交联反应都进行得不完全,纤维之间会发生黏并。

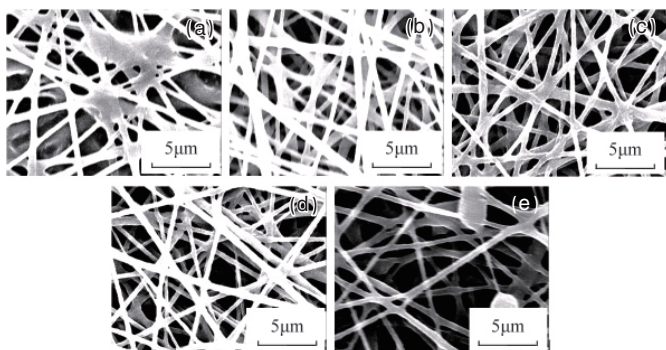


图2 纺丝电压为12kV(a),15kV(b),18kV(c),21kV(d),27kV(e)时静电纺三聚氰胺纤维的SEM图

Fig. 2 SEM micrographs of the electrospun MF fibers with various voltages: (a) 12kV; (b) 15kV; (c) 18kV; (d) 21kV; (e) 27kV

表2 不同纺丝电压下静电纺三聚氰胺纤维的平均直径  
Table 2 Diameters of electrospun MF fibers with various voltages

电压/kV	平均直径/nm
12	572
15	577
18	526
21	499
27	466

通过拟合可以得出纺丝电压  $V$  与纤维平均直径  $d$  的对数关系式为  $\ln d = -0.253 \ln V + 6.984$ , 直线拟合度为 0.98444。由此可知纤维平均直径与纺丝电压的关系式为:  $d \propto V^{-0.25}$ 。

### 2.3 接收距离对纤维平均直径的影响

采用质量百分数 8% PVA 的 MF 纤维纺丝原液在 25℃、纺丝电压 18kV 下纺丝,在 5~17.5cm 的范围内能够得到表面光滑,无串珠结构的超细纤维。表 3 为不同接收距离下纤维的平均直径,可以看出,纤维平均直径随接收距离增加先减小后增加,变化范围在 100nm 之内。接收距离的增大可减小电场强度,但接收距离的增大也增加了纤维裂分的可能性,电场强度减小使纤维平均直径出现增大的趋势,而纤维裂分多次的结果可导致纤维平均直径减小,两者共同作用的结果使纤维平均直径随着接收距离的增加表现出先减小后增大

表3 不同接收距离下静电纺三聚氰胺纤维的平均直径

Table 3 Diameters of electrospun MF fibers with various distances

距离/cm	平均直径/nm
5	597
7.5	587
10	527
12.5	496
15	512
17.5	514

的趋势。

### 2.4 电导率对纤维平均直径及其分布的影响

在 PVA 质量百分数为 8% 的 MF 纤维纺丝原液中添加不同质量百分数的 NaCl,并在纺丝电压 18kV 和纺丝距离 12.5cm 的条件下,研究溶液的电导率对纤维平均直径及其分布的影响,结果如表 4 所示。由表 4 可知,NaCl 的加入使溶液电导率急剧增加,伴随有纤维的平均直径下降及直径分布范围减小现象。因为导电的离子运动使喷射流表面聚集更多电荷,喷射流表面电流密度增大,纤维分化能力增强;另一方面当电荷增加有利于纤维的拉伸和弯曲不稳定性发生,从而导致纤维变得更细更均匀。NaCl 质量百分数达到 1.0% 后,虽然纤维直径进一步减小,但电场力增强导致从针头喷出的溶液量增加,纺丝过程中来不及发生完全的溶剂挥发和交联反应造成纤维发生黏并,纤维毡上出现大量“液堆”。

表4 含不同质量百分数 NaCl 的静电纺三聚氰胺纤维的平均直径

Table 4 Diameters of electrospun MF fibers with various mass fractions of NaCl

NaCl 质量百分数/%	电导率 / ( $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	平均直径 /nm	标准差 /nm
0	610	527	134.47
0.1	1510	507	94.35
0.2	2620	504	74.97
0.5	5030	474	70.79
1.0	8830	—	—

### 2.5 电纺纤维膜的热学性质

图 3 是三聚氰胺电纺纤维膜的 TG/DTG 谱图,由图 3 可知,电纺膜样品在 50~210℃ 的失重情况较复杂,主要是未完全挥发的水溶剂与未反应的游离甲醛的挥发或分解所致。在 210~420℃ 的失重率为 34.08%,最大失重速率峰值位于 363.8℃,该温度区间内电纺膜中聚乙烯醇的大分子链断裂、分解;交联大分子中大量存在的醚键断裂,释放出甲醛等小分子链段。在 420~800℃ 区间失重率为 35.91%,该温度区间内,三聚氰胺甲醛交联发生炭化,形成结构复杂的碳氮化合物,最终成炭率达到 12.6%,符合耐高温聚合物的要求。经过

反应静电纺丝制备的三聚氰胺纤维仍能保持了纤维原有的耐高温性能。

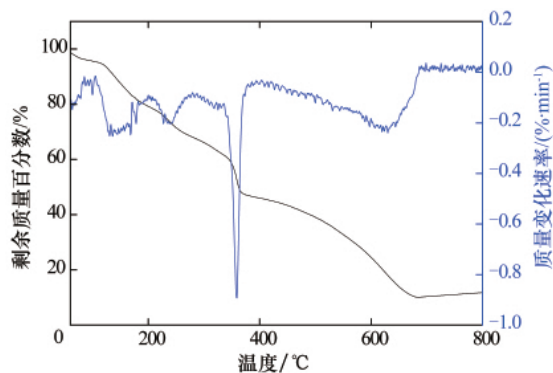


图3 静电纺三聚氰胺纤维 TG/DTG 图

图3 TG/DTG of electrospun mats of melamine fibers

### 3 结论

综上所述,通过控制纺丝原液的黏度、电导率、纺丝电压及接收距离等反应静电纺丝工艺参数可纺制出平均直径为400~600nm的超细三聚氰胺纤维,TG分析验证了所得的电纺纤维膜具有良好的耐热性能。

#### 参考文献 (References)

- [1] 陆建巍,任祥忠,陈艺章,等.静电纺丝法制备聚甲醛纳米纤维[J].高等学校化学学报,2008,29(9):1870-1873.  
 Lu Jianwei, Ren Xiangzhong, Chen Yizhang, *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(9): 1870-1873.

- [2] 赵瑾,赵玉平,张伟,等.PLGA/明胶共混体系的静电纺丝研究[J].高等学校化学学报,2009,30(2):391-395.  
 Zhao Jin, Zhao Yuping, Zhang Wei, *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(2): 391-395.
- [3] Varabhas J S, Chase G G, Reneker D H. Electrospun nanofibers from a porous hollow tube[J]. *Polymer*, 2008, 49(19): 4226-4229.
- [4] Theron S A, Zussman E, Yarin A L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions [J]. *Polymer*, 2004, 45(6): 2017-2030.
- [5] Heikkil P, Harlin A. Electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solution: Effect of conductive additive and filler on the process [J]. *Express Polymer Letters*, 2009, 3(7): 437-445.
- [6] Son W K, Youk J H, Lee T S, *et al.* Effect of pH on electrospinning of poly (vinyl alcohol)[J]. *Materials letters*, 2005, 59(12): 1571-1575.
- [7] Rockwood D N, Chase D B, Akins R E, Jr, *et al.* Characterization of electrospun poly (N-isopropyl acrylamide) fibers [J]. *Polymer*, 2008, 49 (18): 4025-4032.
- [8] Bai J, Li Y, Yang S, *et al.* A simple and effective route for the preparation of poly (vinylalcohol) (PVA) nanofibers containing gold nanoparticles by electrospinning method [J]. *Solid State Communications*, 2007, 141(5): 292-295.
- [9] 季宏伟,周德凤,周险峰,等.静电纺丝法制备 LaFeO<sub>3</sub> 微纳米纤维[J].高等学校化学学报,2009,30(11):2112-2115.  
 Ji Hongwei, Zhou Defeng, Zhou Xianfeng, *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities*. 2009, 30(11): 2112-2115.
- [10] 李岩,黄争鸣.聚合物静电纺丝[J].高分子通报,2006,5(5):12-19.  
 Li Yan, Huang Zhengming. *Chinese Polymer Bulletin*, 2006, 5(5): 12-19.
- [11] 杭祖圣,居法银,应三九,等.三聚氰胺纤维的制备,改性及应用研究进展[J].材料导报,2009,23(19):37-40.  
 Hang Zusheng, Ju Fayin, Ying Sanjiu, *et al.* *Materials Review*, 2009, 23 (19): 37-40.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·

## “第四届国际光电子探测与成像技术学术交流会”征稿



中国宇航学会将于2011年5月24—26日在北京召开“第四届国际光电子探测与成像技术学术交流会”。  
 会议征文内容:

专题一:传感器与微机械光器件技术(Sensor and micromachined optical device technologies);专题二:激光探测和成像技术(Laser sensing and imaging);专题三:红外成像技术及应用(Advances in infrared imaging and applications);专题四:成像探测器技术与应用(Advances in imaging detectors and applications);专题五:太赫兹技术与应用(Terahertz wave technologies and applications);专题六:空间探测技术与应用(Space exploration technologies and applications);专题七:生物激光及其医学应用(Biological and medical applications of photonics sensing and imaging)。

全文截止时间:2011年4月30日。

联系人:李瑾,吴迪,刘艳,邓伟,周志远;电子信箱: conf@cnoenet.com;电话:022-23669275,022-23613813。