

Nomex 缝纫线耐酸碱性能研究

唐 娜, 陈建勇, 张华鹏

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

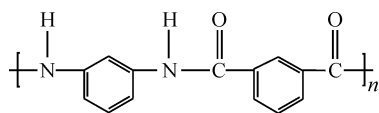
摘 要: 针对高温烟气过滤用 Nomex 缝纫线在使用后出现强力下降的问题, 对其进行耐酸碱实验, 采用扫描电镜(SEM)和红外光谱(FTIR)分析酸碱与 Nomex 缝纫线的作用机理。实验结果表明, Nomex 缝纫线的强力随处理时间增加而降低, 且降低速度与试剂类型和浓度有关; 酸碱处理后缝纫线表面变得粗糙、有裂纹; 经酸、碱溶液处理后, 其纤维大分子链中的酰胺键发生水解反应是造成 Nomex 缝纫线失效的本质原因。

关键词: Nomex 缝纫线; 酸处理; 碱处理; SEM; 红外光谱分析

中图分类号: TS102.5 **文献标识码:** A

0 前 言

Nomex 缝纫线是由 Nomex 纤维加捻制得的, 具有高强度和优异的热稳定性^[1], 这主要是由其纤维结构决定的。其纤维大分子链是由刚性的苯环和具有刚性结构的酰胺键构成的线性大分子, 大分子链排列规整, 具有较高的结晶度、取向度, 表现为良好的机械性能和热稳定性^[2]。Nomex 分子结构式如下:



晶体结构中, 氢键在两个平面内排列成三维结构, 具有强的氢键作用^[3], 进一步提高了该纤维的机械力学性能和热稳定性(玻璃化转变温度在 270℃ 左右, 热分解温度达 400~430℃)。

耐高温除尘袋所使用的 Nomex 缝纫线, 在除尘袋工作 2 年后, 强力出现大幅下降, 易造成缝合处破损。这与耐高温除尘袋的使用工况有关, 其烟气温度一般为 150~250℃, 烟气中含有酸性气体(SO₂、HCl、HF、CO₂、NO_x)、H₂O 和碱性氧化物粉尘, 这

些物质在酸露点以上腐蚀性不强, 但遭遇异常高温后, 烟气中的酸性气体结露, 碱性氧化物溶于 H₂O, 时间长了形成高浓度的酸、碱溶液^[4], 有可能对 Nomex 缝纫线产生侵蚀破坏。目前, 还没有出现有关 Nomex 缝纫线耐酸碱性能的研究报道, 对其组成纤维——Nomex 纤维耐酸碱性能的研究还较少, 且多是针对 Nomex 纤维在酸碱溶液中降强现象的阐述, 缺乏对其降强的本质分析。鉴于此, 本文通过表征 Nomex 缝纫线经酸碱处理前后的力学性能、表面形貌及大分子链结构变化, 揭示其在高浓度酸碱溶液中降强机制。

1 实 验

1.1 实验材料及试剂

Nomex 缝纫线, 细度 29.5 tex×3(常熟市宝沔特种纤维有限公司); 浓硫酸(分析纯, 浙江三鹰化学试剂有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 天津永达化学试剂有限公司); 丙酮(分析纯, 天津红岩化学试剂有限公司)。

1.2 耐酸碱实验

根据我国滤料耐腐蚀性检测方法 GB/T 6919—2009《袋式除尘器技术要求》^[5], 在 85℃ 温度

条件下对烘干后的 Nomex 缝纫线进行耐腐蚀性能实验。化学试剂及质量百分比浓度分别为:60% H_2SO_4 溶液、30% H_2SO_4 溶液、40% NaOH 溶液、10% NaOH 溶液。取样时间为 0.5、2、4、6、12、18、24、48 h。样品取出后用蒸馏水洗涤,并用 pH 试纸检测水的 pH 值,待 pH 试纸显示为中性时,将样品取出,60℃下烘干(4 h)。

1.3 测试分析

采用 Y6061F 型电子单纱强力机(山东莱州市电子仪器有限公司),根据 GB/T 3916—1997《纺织品卷装纱单根纱线断裂强力和断裂伸长率的测定》^[6]测试酸碱处理前后 Nomex 缝纫线的力学拉伸

性能。

采用 JSM-5610LV 型扫描电镜(日本 JEOL 公司)对酸碱处理前后的试样进行表面形貌观察,加速电压为 5 kV。

采用 Nicolet-5700 傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Electron 公司)对酸碱处理前后试样进行红外光谱分析,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 20 次,扫描范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

2 实验结果与分析

2.1 酸碱处理对 Nomex 缝纫线力学性能的影响
经酸碱处理过的试样拉伸性能测试结果见图 1。

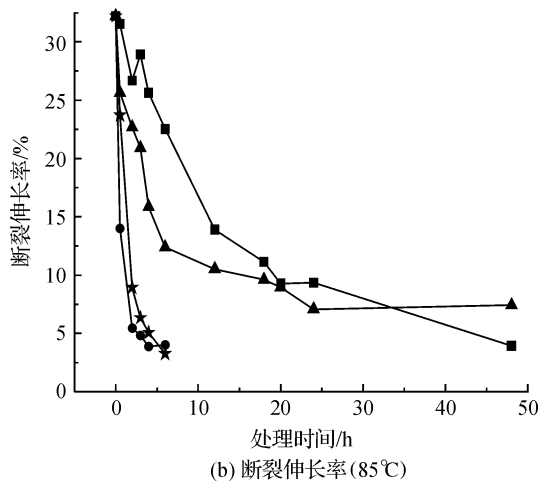
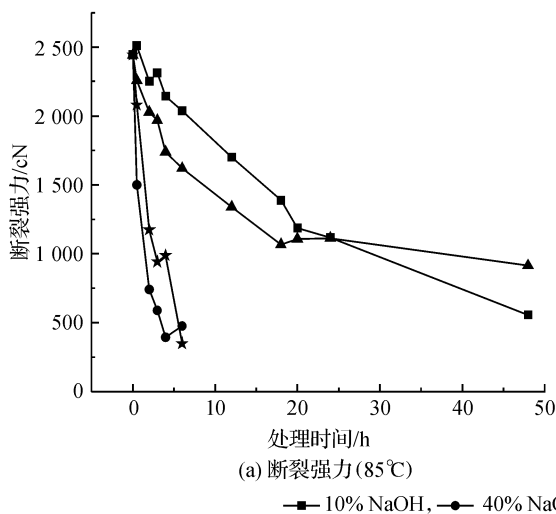


图 1 酸碱处理对 Nomex 缝纫线断裂强力和断裂伸长率的影响

由图 1 可知,在 85℃ 条件下 Nomex 缝纫线的断裂强力和断裂伸长随处理时间呈下降趋势,且下降速度与处理试剂浓度有关。在不同试剂中下降速度由快到慢依次为:40% NaOH > 60% H_2SO_4 > 30% H_2SO_4 > 10% NaOH 溶液。40% NaOH 溶液和 60% H_2SO_4 溶液处理 6 h, Nomex 缝纫线的强力基本丧失;10% NaOH 溶液和 30% H_2SO_4 溶液处理 24 h, Nomex 缝纫线强力仍保持在 1100 cN 左右。

由图 1(a) 还可以看出, Nomex 缝纫线经 H_2SO_4 溶液处理至强力下降到 1100 cN 左右后,线的断裂强力下降速度突然变慢甚至不下降,如 30% H_2SO_4 中,处理 18、20、24 h 线的断裂强力依次为 1066.7、1107.2、1112.3 cN,随着浸泡时间进一步增加,线的断裂强力又出现了显著的下降。

2.2 酸碱处理对 Nomex 缝纫线表面形貌的影响

SEM 观察处理前后 Nomex 缝纫线的表面形貌,结果见图 2。

图 2(a) 为未处理的试样,可以看出 Nomex 纤维表面光滑圆整。图 2(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 为经过酸碱处理的试样,可以看出试样表面出现凹槽^[7]或裂纹,表面也变得粗糙,纤维遭到了损伤,线的强力下降。

同种试剂,随处理时间增加,侵蚀程度加深。图 2(b) 和 (c) 分别为 30% H_2SO_4 处理 4 h 和 24 h 的试样。可以看出,经 30% H_2SO_4 处理 4 h 试样表面较光滑,纤维基本没有损伤;而处理 24 h 试样表面变得粗糙,纵向凹槽深,纤维损伤大,因此 30% H_2SO_4 处理 24 h 试样较 4 h 试样的强力低。此外, (c) 显示经 30% H_2SO_4 处理 24 h 试样表面变粗糙,这可能是 Nomex 缝纫线在 18~24 h 内强力基本保持不变的原因。因为线的强力与纤维强力、纤维间摩擦系数^[9]有关。随处理时间增加,虽然单纤维的强力降低,但试样表面粗糙程度增加,即纤维间的摩擦系数提高了,当提高的量与降低的量相当时,线的强力变化不明显。

同为处理 4 h,经高浓度处理的试样较低浓度处理的试样,侵蚀程度深。图 2(b)和(d)分别为 30% H_2SO_4 和 60% H_2SO_4 处理 4 h 试样。可以看出 30% H_2SO_4 侵蚀试样表面较光滑圆整,纵向出现凹槽,但较浅窄,因此纤维损伤不大,剩余强力高;而 60% H_2SO_4 侵蚀试样表面凹凸不平,伴有深且长的纵向裂纹和较宽的凹槽,纤维损伤严重从而导致

试样强力大幅下降。图 2(e)和(f)分别为 10% NaOH 和 40% NaOH 处理 4 h 试样。可以看出 10% NaOH 侵蚀试样表面有被侵蚀的凹孔结构,但未出现横向裂纹,说明纤维损伤不大,剩余强力高;40% NaOH 侵蚀试样表面粗糙不平,出现大量横向裂纹和纵向凹槽,部分表皮脱落,纤维损伤严重,当遭受外力作用,纤维从横向断裂。

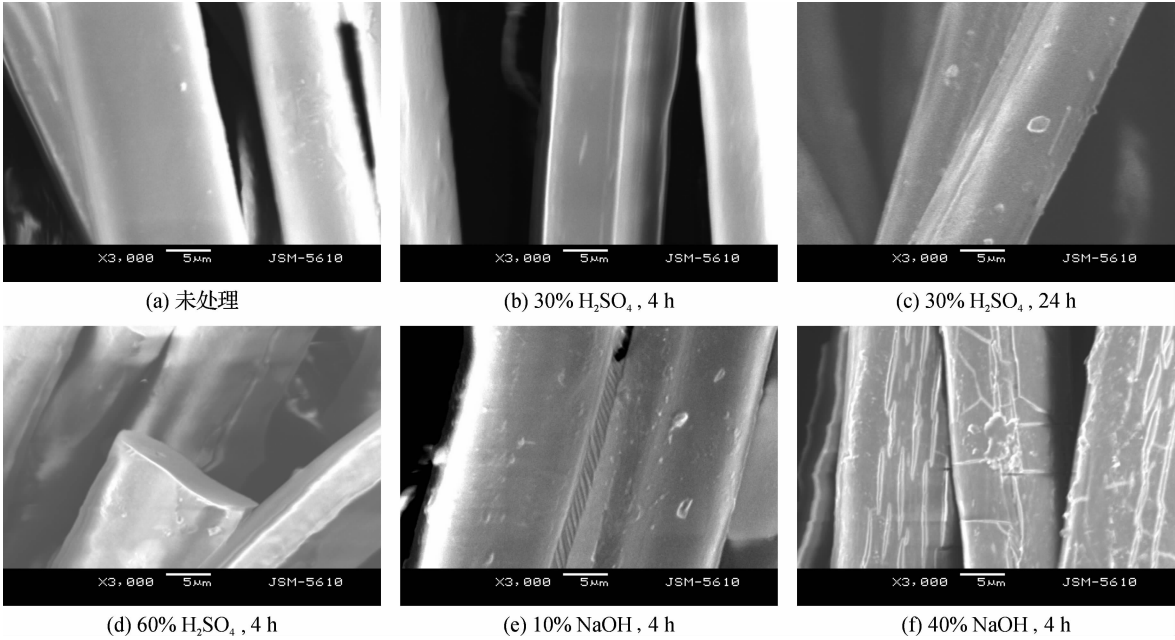


图 2 酸碱处理后 Nomex 缝纫线纤维表面形貌

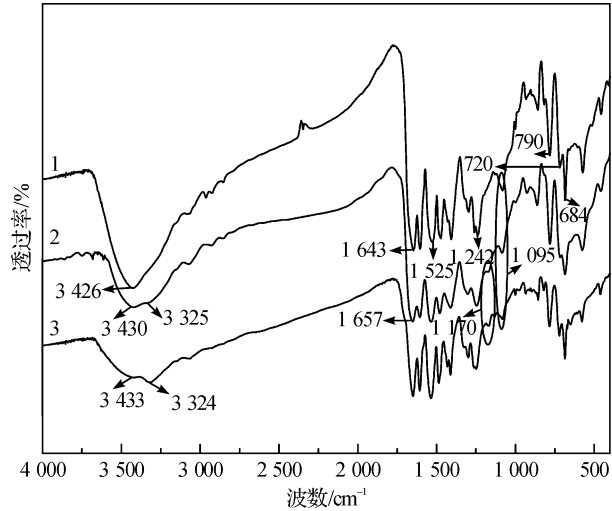
同为处理 4 h,40% NaOH 较 60% H_2SO_4 侵蚀程度深。图 2(d)和(f)分别 60% H_2SO_4 和 40% NaOH 处理 4 h 试样,可以看出 Nomex 纤维被都严重侵蚀,但 60% H_2SO_4 处理试样较 40% NaOH 损伤较小。经 60% H_2SO_4 溶液侵蚀的表面出现很深长的纵向裂纹和宽的凹槽,纤维表面变得凹凸不平;而经 40% NaOH 溶液侵蚀的表面则出现短且多的纵横向裂纹,横向裂纹较纵向裂纹深,纤维表面变得粗糙,部分表皮剥落。

由图 2(b)、(c)、(d)可以推测在 H_2SO_4 溶液中,Nomex 纤维先是被侵蚀形成纵向凹槽;而后凹槽变宽变深,同时表面变得粗糙;最后形成纵向裂纹, H_2SO_4 溶液随着裂纹进入纤维内部,进一步破坏纤维结构。

由图 2(e)、(f)可以推测在 NaOH 溶液中,Nomex 纤维先是被侵蚀形成表面凹孔,纤维表面变得粗糙;而后表面凹孔向纵向扩展,形成短且多的纵向凹槽,横向弱节处出现裂纹,导致纤维结构破坏。

2.3 Nomex 缝纫线的降强机制分析

图 3 为酸碱处理前后 Nomex 缝纫线的红外光谱图。



1—未处理;2—40% NaOH 溶液浸泡 4 h;3—60% H_2SO_4 溶液浸泡 4 h

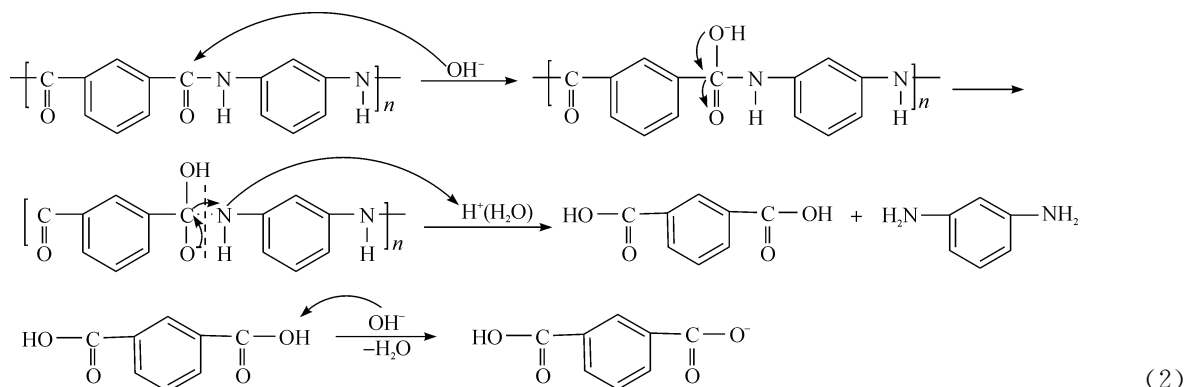
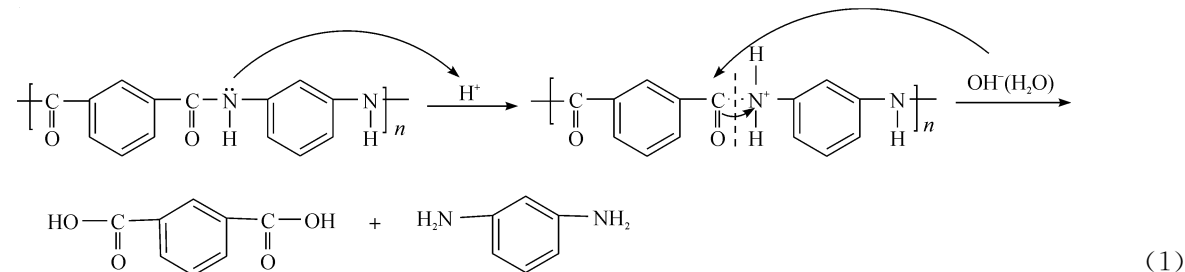
图 3 酸碱处理后 Nomex 缝纫线红外光谱图

由图3可知,未处理的 Nomex 缝纫线特征峰^[10-11]分别为:3 426 cm^{-1} 处强且宽的酰胺 N—H 伸缩振动峰;1 643 cm^{-1} 处酰胺 C=O 伸缩振动峰;1 525 cm^{-1} 处酰胺 C—N—H 振动峰;1 322 cm^{-1} 处芳香胺 C—N 伸缩振动峰;1 242 cm^{-1} 处酰胺 C—N 伸缩振动与 N—H 弯曲振动组合吸收峰;1 095 cm^{-1} 处仲胺的 C—N 伸缩振动峰;790 cm^{-1} 、720 cm^{-1} 处苯环间取代的苯环 C—H 面外弯曲振动峰和 684 cm^{-1} 处酰胺 N—H 面外弯曲振动峰。

经 H_2SO_4 和 NaOH 溶液处理后,原 3 426 cm^{-1} 处酰胺 N—H 伸缩振动峰分裂为两峰,分别对应着伯胺基 NH_2 在 3 430 cm^{-1} 处非对称伸缩振动和 3 325 cm^{-1} 处对称伸缩振动,且相对吸收强度减弱;原 1 643 cm^{-1} 处吸收峰向高波数移动至 1 657 cm^{-1} ,同时相对吸收强度减弱,说明试样经处理后其大分子间氢键受到了破坏;出现了

1 170 cm^{-1} 处芳香酸 C—OH 伸缩振动峰,同时原 1 095 cm^{-1} 处仲胺的 C—N 伸缩振动峰减弱,表明 Nomex 缝纫线经 H_2SO_4 和 NaOH 处理后, Nomex 分子链中的酰胺键发生了水解反应,导致 Nomex 缝纫线的强力和断裂伸长下降。

酰胺键(OC—NH)含有 C 原子、O 原子、N 原子、H 原子,其中 O 原子、N 原子电负性^[12]大。N 原子与 H 原子共用电子对,因 N 原子电负性大,共用电子对会偏向 N 原子,且 N 原子含有一对未成键电子,造成 N 原子电子云密集,具有亲核性,易受亲电试剂^[13]进攻。同理,在 C=O 中,因 O 原子电负性大,共用电子对偏向 O 原子,C 原子成为部分缺电子体,因而具有亲电性,易受亲核试剂进攻。因此酰胺键既能在酸溶液中水解也能在碱溶液中水解。Nomex 缝纫线在 H_2SO_4 溶液和 NaOH 溶液中的水解机理分别为式(1)、式(2)。



在式(1)中,酰胺键中的 N 原子电负性强,且含有孤对电子,易受到 H_2SO_4 溶液中大量 H^+ 的进攻生成带正电荷的伯胺基;由于 N 原子电负性强,夺取了相邻 C 原子的电子,形成 $-\text{NH}_2$,从而 C—N 键解体,正电荷转移到 C 原子上;带正电荷的 C 原子与溶液中少量的 OH^- 结合,生成 $-\text{COOH}$ 。

在式(2)中, NaOH 溶液中的 OH^- 进攻酰胺键中的缺电子体 C 原子, OH^- 中的电子经过 C=O 转移到 O 原子上,C=O 打开形成 $\text{C}-\text{O}^-$; $\text{C}-\text{O}^-$ 不稳定,因为负氧本身即是强亲核试剂,它会回攻中心碳原子,加上 N 原子有较强的吸电子能力,电子转

移到 N 原子上形成 $-\text{N}^--\text{H}$,从而 C—N 键解体, $\text{C}-\text{O}^-$ 闭合重新形成 C=O; $-\text{COOH}$ 中 $-\text{OH}$ 的 O 原子电负性强,共用电子对偏向 O 原子,致使 H 原子几乎裸露,在 NaOH 溶液中电离出 H^+ ,形成 $-\text{COO}^-$; $-\text{N}^--\text{H}$ 与溶液中少量的 H^+ 结合生成 $-\text{NH}_2$,至此,整个水解过程完成。

3 结论

a) Nomex 缝纫线的强力随酸碱处理时间的增加而降低,且强力下降的速度与处理试剂浓度有关。在不同试剂中的下降速度由快到慢依次为: 40% NaOH > 60% H_2SO_4 > 30% H_2SO_4 > 10%

NaOH 溶液。

b) Nomex 缝纫线强力降低, 宏观上表现为其纤维结构在酸、碱溶液中遭到破坏, 表面出现纵向凹槽和横向裂纹, 随着处理时间增加纵向凹槽变深, 横向裂纹向纤维内部扩展, 最终导致纤维断裂; 其降强的本质原因则是纤维分子结构中的酰胺基团在酸、碱溶液中发生了水解反应, 从而导致大分子主链断裂。

c) Nomex 缝纫线适宜在烟气成分中 SO_2 、 H_2O 、碱性氧化物含量少、烟气温度较稳定的高温过滤工况下使用。因为在此工况条件下, 滤袋上形成高浓度的酸、碱溶液的几率会降低, 从而使 Nomex 缝纫线遭受酸碱腐蚀破坏的速度降低。

参考文献:

- [1] 晋 丽. 加捻对芳纶帘线强力影响的研究探讨[J]. 产业用纺织品, 2008(6): 18-20.
- [2] 尤志强. 对位芳纶的表面改性研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [3] Villar-Rodil S, Paredes J, Martlnez-Alonso A, et al. Atomic force microscopy and infrared spectroscopy studies

of the thermal degradation of nomex aramid fibers[J]. Chem Mater, 2001(13): 4297-4304.

- [4] 许明珠. 高温烟气过滤除尘用合成纤维性能的试验研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.
- [5] GB/T 6919—2009 袋式除尘器技术要求[S].
- [6] GB/T 3916—1997 纺织品卷装纱单根纱线断裂强力和断裂伸长率的测定[S].
- [7] 李 龙, 郭 楠. 酸处理条件下芳纶纤维的结构与性能[J]. 西安工程大学学报, 2008, 22(2): 139-142.
- [8] 黄 故. 芳纶纤维在特殊条件下的强力分析[J]. 纺织学报, 2006, 27(1): 23-26.
- [9] 于伟东. 纺织材料学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2006: 229-230.
- [10] 张淑慧, 严密林, 梁国正. 两种对位芳纶本体性能的对比研究[J]. 塑料科技, 2010, 38(12): 52-56.
- [11] Huang Gu. Ultraviolet treatment on high performance filaments[J]. Materials&Design, 2005, 26(1): 47-51.
- [12] 杨 频. 分子结构参量及其与物性关联规律[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 224-230.
- [13] 陈荣业. 分子结构与反应活性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 142-171.

Study on the Acid and Alkali Resistance of Nomex Sewing Thread

TANG Na, CHEN Jian-yong, ZHANG Hua-peng

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
(Zhejiang Sic-Tech University) Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, Nomex sewing thread is treated in different concentrations of sulfuric acid and NaOH solutions at 357K temperature to simulate its strength decrease problem in high temperature flue gas filtration environment. Scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy are applied to explain the reasons of nomex sewing thread strength decrease. The results show that sewing thread strength decreases with the treatment time and the decline rate is determined by the types and concentrations of reagents. After the treatment of sculpture acid and NaOH solutions, the fiber surface of nomexsewing thread becomes rough and cracked. FTIR results show that the hydrolysis of amide bond leads to the strength decrease of nomex sewing thread.

Key words: nomex sewing thread; acid treatment; alkali treatment; SEM; FTIR

(责任编辑: 许惠儿)