

中空度对中空酚醛纤维性能的影响

Effects of Howness on Properties of Hollow Phenolic Fibers

张东卿, 郭全贵, 宋 燕, 翟更太, 刘 朗

(中国科学院 山西煤炭化学研究所 炭材料重点实验室, 太原 030001)

ZHANG Dong-qing, GUO Quan-gui, SONG Yan, ZHAI Geng-tai, LIU Lang

(Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

摘要: 利用酚醛树脂纤维在固化中的皮芯效应, 控制表皮固化层的交联厚度, 用溶剂溶出未交联的芯部, 制备出一系列不同中空度的中空酚醛纤维。分别采用 SEM、电子纤维强力仪、TG-DSC、自制隔热效果测试仪对不同中空度中空酚醛纤维的截面形貌、力学性能、高温性能和隔热性能进行了考察。结果表明: 随着中空酚醛纤维中空度的增加, 中空纤维的壁厚变薄, 纤维的表观力学性能、热分解温度和残炭率都逐渐降低, 实际抗拉强度变化不大, 隔热性能大幅提高。

关键词: 中空度; 中空酚醛纤维; 隔热性能

中图分类号: TQ342⁺.95 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)01-0034-04

Abstract: Hollow phenolic fibers with different howness were prepared by controlling thickness of the partially-crosslinking spun filament derived from melt-spinning of the phenolic resin. Section morphology, mechanical properties, high temperature properties and thermal insulation of hollow phenolic fibers with different howness were characted by SEM, fiber strength tester, TG-DSC and thermal insulation tester. The results show that shell thickness, apparent mechanical properties, degradation temperature and char yield decrease, mechanical properties change little and thermal insulation increases quickly with the degree of howness increase.

Key words: howness; hollow phenolic fiber; thermal insulation

酚醛纤维(Phenolic Fiber, PF)顾名思义是一种以酚醛树脂为原料的纤维, 将酚醛树脂制备成纤维状, 然后再把它固化交联便可得到酚醛纤维。酚醛纤维的三维交联结构与固化后的酚醛树脂相同, 该纤维具有和酚醛树脂一样的绝热、耐烧蚀、阻燃、耐腐蚀、绝缘等性能, 适用于宇宙航行、国防、航空工业中绝热、绝缘和耐腐蚀材料^[1,2]。酚醛纤维具有突出的隔热性能, 其热导率仅为 $0.036 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[2], 同时, 由于其三维交联结构和高的残炭率, 在高温下不会熔融反而炭化为力学性能更好的碳纤维^[3,4], 这些特点使其可应用于高温和超高温条件下的隔热防护和烧蚀防护中。

中空纤维是芯部为空心的管状纤维, 因内部的中空空腔内包裹有大量的静止空气, 而静止空气在所有材料中导热率是最低的^[5], 所以, 纤维中空化后, 能显著提高纤维的隔热性能, 常被用来制备各种保温隔热材料, 并取得了良好的效果^[5,6]。常规制备中空纤维的方法有两种, 其中之一是纺制普通的实

心纤维, 在后处理过程中除去纤维的芯部制成中空纤维^[7,8]。

为了使酚醛纤维本已突出的隔热性能得到进一步的提高, 本研究依据酚醛树脂固化前后在溶剂中溶解性能的差别以及酚醛纤维固化过程的特点, 采用实心原丝的表皮固化-芯部溶出的方法制备出了一系列不同中空度的中空酚醛纤维, 考察了中空度对中空酚醛纤维力学性能、高温性能及隔热性能的影响。

1 实验

1.1 原料

酚醛树脂 2123, 工业品, 上海祁南胶黏材料厂; 无水乙醇, 分析纯, 宿州市安特生物化学有限公司出品; 甲醛溶液, 分析纯, 中国展望化工试剂厂, 宜兴; 盐酸, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 甲醇, 分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司, 北京化工厂。

1.2 制备工艺

中空酚醛纤维的制备工艺如图 1 所示,主要包括熔融纺丝、半固化、溶剂溶解、二次固化等步骤。

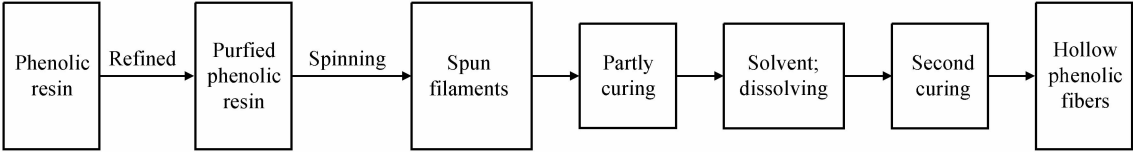


图 1 中空酚醛纤维的制备工艺流程

Fig. 1 Preparation process of hollow PFs prepared by partial curing and dissolving

入纺丝釜进行熔融纺丝,得到实心酚醛树脂原丝。

1.2.2 树脂原丝半固化

将纺出原丝浸入盐酸和甲醛的混合液中升温进行半固化,制备出含有交联固化的表皮层和未固化芯部的“皮芯”结构的半固化纤维,本节通过改变半固化的温度、时间、固化液浓度等半固化参数来调节表皮固化交联层的厚度,进而改变中空纤维的中空

1.2.1 熔融纺丝

通过树脂提纯工艺,脱除原料树脂中的游离酚和其他低分子杂质,得到高纯酚醛树脂,把该酚醛树脂放

度。

1.2.3 溶剂溶解

将不同固化程度的半固化纤维取出冲洗晾干,放入甲醇溶剂中浸泡溶解,待未固化的芯部溶出后,就得到不同皮层厚度,不同中空度的中空纤维,如图 2 所示,其中空度由大到小分别为 80.45%,61.88%,42.84%,22.34%,9.18%和 0.00%。

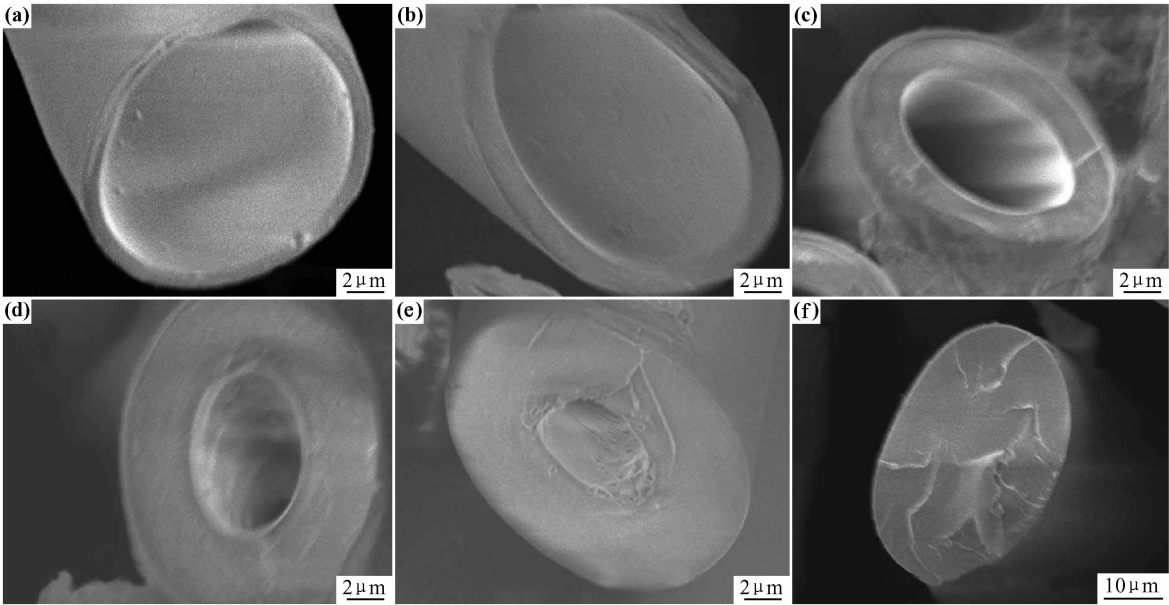


图 2 不同中空度的中空酚醛纤维 (a)80.45%;(b)61.88%;(c)42.84%;(d)22.34%;(e)9.18%;(f)0.00%

Fig. 2 SEM morphology of crosslinked hollow fibers with different hollowness

(a)80.45%;(b)61.88%;(c)42.84%;(d)22.34%;(e)9.18%;(f)0.00%

1.2.4 二次固化

将中空纤维再次浸入盐酸和甲醛的固化液中进行二次固化,取出冲洗晾干,就可得到中空酚醛纤维。

1.3 分析表征

中空纤维的截面形貌通过 JSM-35C 型扫描电镜进行观察;半固化纤维的力学性能通过 YG001A-1 纤维电子强力仪测定;半固化酚醛纤维的 TG-DSC 谱图

采用 STA449C 型综合热分析仪。

将不同中空度的中空酚醛纤维短切至 2cm,开松,称取 5g 均匀铺入直径 5cm 的圆钢球中,两瓣钢球结合处和钢球与温度计结合处采用硅胶垫密封,以防止导热油进入钢球内,然后放入 100℃ 的油浴环境中,通过测量球心达到 100℃ 所需要的时间,来表征中空酚醛纤维的隔热性能(见图 3)。

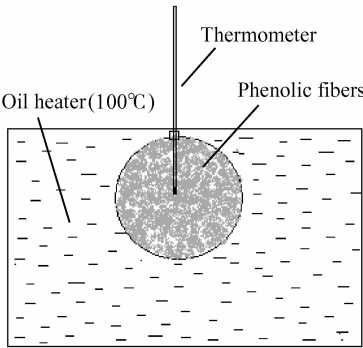


图 3 中空酚醛纤维隔热效果测试模型
Fig. 3 Heat insulation measurement model of the hollow phenolic fibers

2 结果与讨论

2.1 中空酚醛纤维的形成机理

酚醛树脂原丝是由线性热塑性酚醛树脂熔纺得到,树脂原丝转变为三维交联结构的酚醛纤维,必须进行固化交联,现行的酚醛纤维固化方法是将酚醛树脂原丝浸入含有酸和醛的混合溶液中,然后逐渐升温固化,该方法是由 J. Economy 于 1972 年发表的酚醛纤维制备的专利技术中提出^[9]。关于酚醛树脂原丝在固化液中较详细的固化历程,相关的研究报道不多,不过文献报道,在适当的溶液浓度下,有两种升温固化方法,一种是放入纤维后逐步地升温固化,一种是将树脂原丝在固化液中浸泡一段时间后快速升温固化,都可得到固化交联的酚醛纤维^[10]。从两种固化升温方法看,都给交联剂分子的扩散进入纤维体系留下充足的时间。刘春玲^[11]曾对逐步升温固化方法中的升温速率、固化液浓度进行了考察,发现在合适的固化参数下,纤维在固化液中的固化过程是交联剂分子($^+\text{CH}_2\text{OH}$)由纤维表面逐渐向纤维芯部边扩散边交联反应的过程;当反应完成后,纤维的表面和芯部都达到一定的交联度,形成一种三维交联的网状结构,这种交联结构与固化后的酚醛树脂相同,只是其交联度较块状材料偏低。

由于酚醛纤维在固化液中的固化过程是交联剂分子($^+\text{CH}_2\text{OH}$)由纤维表面逐渐向纤维芯部边扩散边进行交联反应的过程,因此,如果在固化反应的不同阶段停止固化反应的进程,就会得到表皮交联层厚度不同的“皮芯”结构酚醛纤维,溶剂溶出芯部后就得到不同皮层厚度即不同中空度的中空酚醛纤维(见图 4)。在实验中,通过改变固化温度和时间得到不同固化度的半固化酚醛纤维,溶出芯部后,制备出不同中空度的中空酚醛纤维。

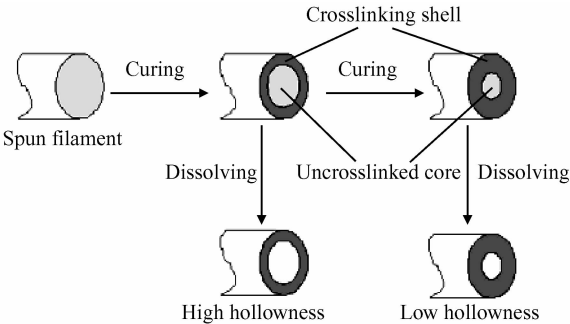


图 4 中空酚醛纤维的形成机理
Fig. 4 Evolvement schematic model of the hollow phenolic fibers

2.2 中空度对纤维力学性能的影响

表 1 列出了不同中空度酚醛纤维的抗拉强度,从表 1 可以看出,纤维的表观抗拉强度随着中空纤维中空度的增加而降低,原因是计算表观抗拉强度时,以中空纤维的外径来计算承载面积,随着纤维中空度的增加,中空空腔直径变大,中空纤维的表皮交联层厚度越薄,其抗拉强度就越低。表 1 还列出了纤维的实际抗拉强度,在计算实际抗拉强度时,除去纤维的中空空腔面积,只计入环形表皮层的实际面积。从表 1 可以看出,除了 80% 的高中空度的纤维外,各种中空度的中空酚醛纤维和实心纤维的实际抗拉强度都比较接近,说明了它们具有相近的交联度。有些文献中提到中空纤维的实际抗拉强度要高于实心纤维,中空结构的纤维能更好利用材料的性能,从而拥有更高的力学性能^[12],本工作中的中空酚醛纤维和实心纤维的抗拉强度都比较接近,差别不大,可能是中空纤维制备工艺中,存在溶剂溶解的过程,会产生一些结构缺陷,抵消了中空结构的优势,且壁愈薄缺陷对力学性能的影响愈大,抗拉强度越低。

表 1 不同中空度的中空酚醛纤维的抗拉强度
Table 1 Tensile strength of hollow PFs with different degrees of hollowness

Hollowness / %	Apparent tensile strength/MPa	Tensile strength /MPa	Elongation / %
80.45	25	128	2.8
61.88	58	151	3.4
42.84	90	157	4.2
22.34	124	160	5.2
9.18	147	162	5.5
0.00	156	156	5.5

2.3 中空度对纤维高温稳定性的影响

三维交联的网状结构,使酚醛纤维具有较高的热

分解温度和高的残炭率。中空纤维由于具有和实心纤维一样高的交联度,也应表现出和实心纤维一样高的分解温度和高的残炭率。图 5 是不同中空度的中空纤维的 TG-DSC 谱图,从图 5 可以看出中空纤维的 TG 曲线都比较一致,说明它们因为相同的组成和结构而具有同样的热稳定性。但是不同中空度的中空纤维

的 TG 曲线并非完全重叠,还有一些细微的差别,随着中空度的增加酚醛纤维的热分解温度和残炭率都稍有降低。原因是随着中空空腔的增大,中空纤维皮层变薄,由于小尺寸的酚醛材料易分解^[13],皮层薄的中空纤维更易分解,分解出的含碳分子片断也更易逸出。

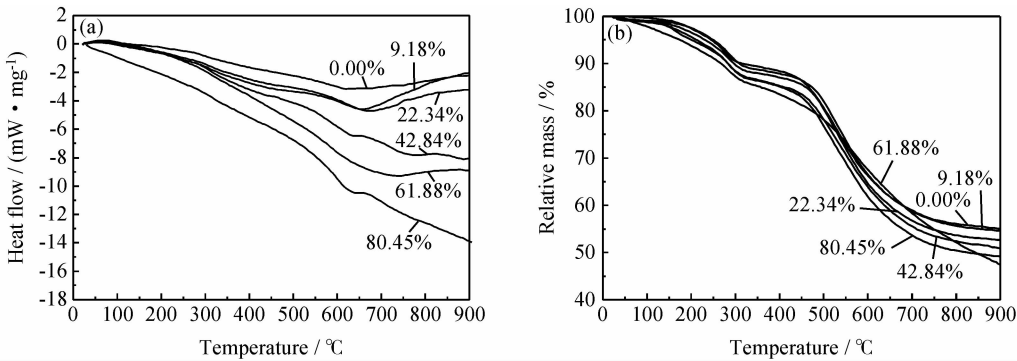


图 5 不同中空度的中空酚醛纤维的 TG-DSC 谱图 (a)TG 谱图;(b)DSC 谱图
Fig. 5 TG-DSC diagrams of hollow PFs with different degrees of hollowness (a)TG diagram;(b)DSC diagram

2.4 中空度对纤维隔热性能的影响

酚醛纤维的特性之一是具有优异的绝热性能,本工作的目的之一就是将酚醛纤维中空化,利用中空纤维空腔内包裹的静止空气来进一步提高其隔热性能。将不同中空度的中空酚醛纤维短切、开松,称取 5g 制备成直径 5cm 的圆球,然后放入 100℃ 的环境中,通过测量球心达到 100℃ 所需要的时间,来表征中空酚醛纤维的隔热性能,结果列在表 2 中。从表 2 可以看出,不同中空度的中空纤维制成的圆球,中心达到 100℃ 所用的时间是不同的,随着纤维中空度的增加,球心到达温度的时间迅速增加,原因是随着中空度的增加,中空空腔变大,纤维的整体密度降低,内部包裹的空气量增加,而静止空气在所有材料中导热率最低,所以随着中空度的增加,纤维圆球的导热率逐渐降低,隔热性能逐渐提高,热量在圆球中的传递速率降低,球心到达温度的时间也随之增加。随着中空度的增加,中空纤维的导热率降低,隔热性能提高,当中空度为 80% 时,所

需时间增加了 4 倍之多,酚醛纤维中空化后隔热性能的提高比较明显。

3 结论

- (1)随着中空酚醛纤维中空度的增加,中空纤维的壁厚变薄,纤维的表观力学性能、热分解温度和残炭率都降低,实际抗拉强度变化不大。
- (2)随着中空度的增加,中空酚醛纤维的隔热性能大幅提高。

参考文献

[1] ECONOMY J, CLARK R A. Fiber from novolacs[P]. US Patent: 3650102, 1972-03-21.
[2] 顾小春,罗益峰. 酚醛纤维. 化工百科全书[M]. 北京:化学工业出版社,1993. 861.
[3] KAMWAMURA K, JENKINS G M. Mechanical properties of glassy carbon fibers derived from phenolic resin[J]. Journal of Materials Science, 1972, 7(10): 1099-1112.
[4] 刘春玲,郭全贵,史景利,等. 酚醛纤维的交联程度对碳纤维结构和性能的影响[J]. 材料研究学报, 2006, 3(20): 245-249.
[5] 李秋平. 中空纤维面料的性能及其产品开发[J]. 印染, 2005, (12): 31-32.
[6] 衣卫京,肖红. 中空纤维的技术现状和发展展望[J]. 合成纤维, 2004, (增刊): 15-20.
[7] 张东卿,雷世文,史景利,等. 中空酚醛纤维的熔纺研究及性能表征[J]. 材料工程, 2007, (S1): 172-178.

表 2 不同中空度的中空酚醛纤维密度和隔热性能

Table 2 The density and heat insulation of hollow PFs with different degrees of hollowness

Hollowness/%	Density/(g · cm ⁻³)	Heat insulation/min
0	1.25	40
9.18	1.20	62
22.34	0.96	100
42.84	0.87	135
61.88	0.58	150
80.45	0.30	185