

炭化过程中中空酚醛纤维结构性能的变化

Properties of Hollow Phenolic Fibers with Different Structure in Carbonized Process

张东卿, 史景利, 郭全贵, 宋 燕, 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, SHI Jing-li, GUO Quan-gui, SONG Yan, LIU Lang

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

摘要: 以不同中空度和不同直径的中空酚醛纤维为原料, 在 N_2 保护下升温处理到不同温度, 考察经不同温度处理后中空纤维的质量、直径、截面形貌和力学性能的变化; 经过光学显微镜、扫描电子显微镜和纤维电子强力仪的观察测量, 结果表明: 随着热处理温度的提高, 中空酚醛纤维分解缩聚反应加剧, 质量和直径逐渐减小, 截面形貌基本不变, 力学性能也发生相应的变化。

关键词: 中空酚醛纤维; 炭化; 性能

中图分类号: TQ342⁺.95 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)09-0072-05

Abstract: Hollow phenolic fibers (PFs) with different hollowness and different diameters structure were carbonized in N_2 atmosphere. The mass, diameter, section morphologies and mechanical properties were studied at different carbonization temperatures. All these fibers were characterized by the optics-microscope, SEM and tensile strength. The results show that diameter and mass decrease with heat-treatment temperature increase, the morphologies of hollow PFs are retained through carbonized process, and mechanical properties change with the reaction of decomposing and polymerizing.

Key words: hollow phenolic fiber; carbonized; property

酚醛纤维是一种以酚醛树脂为基础的纤维, 它采用低分子量的线性酚醛树脂熔融纺丝, 或借助于呈纤维性聚合物溶液纺丝, 然后交联成不溶不熔的纤维^[1]。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相同的绝热、耐烧蚀、阻燃、耐腐蚀、绝缘等性能, 可应用于宇宙航行、国防、航空工业中绝热、绝缘和耐腐蚀材料, 酚醛纤维布可用于防火、防腐蚀服、耐酸耐腐蚀过滤材料以及阻燃装饰用材料等方面^[2]。酚醛纤维的原料酚醛树脂属于难石墨化碳, 它的交联结构容易转化成无定形碳, 缠结的石墨条带结构沿轴向择优取向度较低, 该纤维是制备多孔的高比表面积活性炭纤维的理想前驱体^[3]。

中空酚醛纤维是芯部为空心的管状酚醛纤维, 因内部的中空空腔包裹有大量的静止空气, 进一步提高了酚醛纤维原本十分突出的隔热性能, 提高其应用效果和扩展其应用领域, 同时, 中空酚醛纤维也是制备中空结构多孔的高比表面积活性炭纤维理想原料^[4-6]。中空酚醛纤维无论是用作隔热阻燃烧蚀材料还是制备中空活性炭纤维, 都要经历高温炭化的过程, 因此研究

中空酚醛纤维在炭化过程中性能变化是十分必要的, 本工作对自制的不同中空度和不同直径的中空酚醛纤维炭化过程中结构性能变化进行了研究。

1 实验

1.1 中空酚醛纤维的制备

常规制备中空纤维的方法有两种: 一是纺制普通的实心纤维, 利用纤维在不熔化过程中的“皮芯”效应, 在后处理过程中采用适当的工艺, 除去纤维的芯部制成中空纤维; 二是使用异型喷丝板直接纺出中空原丝, 进行不熔化处理得到中空纤维。本研究以实心原丝的部分固化——溶剂溶出法制备的不同中空度中空酚醛纤维^[4]和以异型喷丝板熔融纺丝^[5,6]方法制备不同直径的中空酚醛纤维为原料, 两种制备方法如图 1 所示。

1.2 炭化

将制备出的不同中空度、不同直径的中空酚醛纤维放进炭化炉中, 在 N_2 保护下, 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至指定温度, 恒温 30min, 冷却至室温后, 取出对纤

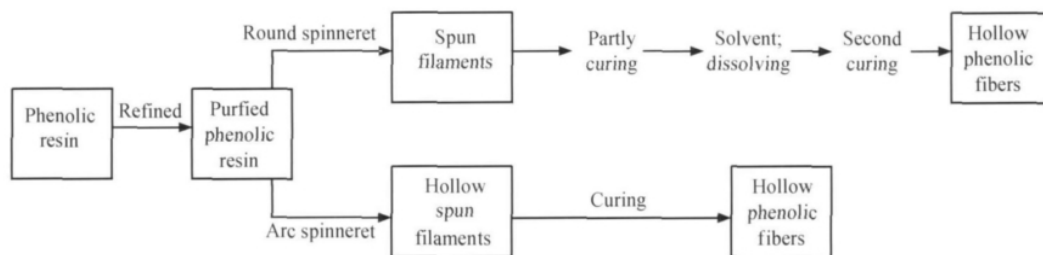


图1 不同中空度和不同直径的中空酚醛纤维的两种制备工艺流程

Fig. 1 Two preparation processes of hollow PFs with different hollowness and different diameter

维的质量、直径、截面形貌、抗拉强度和断裂伸长率进行测试。

1.3 性能表征

用显微镜(CARL ZEISS, JENA)测量中空纤维直径,以20根单丝的平均值计算;中空纤维的截面形貌用JEOL-SJM-35C型扫描电子显微镜(SEM)观察,将待测纤维用导电双面胶固定在铜台侧面,真空镀金处理后于电镜下观察其断面;中空纤维的抗拉强度与断裂伸长率使用YG001A纤维电子强力仪测定,纤维测试长度为20mm,以20根单丝的平均值计算。

2 结果与讨论

2.1 炭化过程中质量的变化

纤维的炭化过程就是聚酚醛分子的热分解和排除非碳原子的过程,随着温度的提高,纤维酚醛分子的热

分解缩聚反应加快,非碳原子被逐渐以气体形式脱除,纤维的质量逐渐减小。图2为不同中空度和不同直径的中空纤维随热处理温度的质量变化曲线,从图2可以看出,中空纤维的质量随热处理温度的提高逐渐降低,400℃之前,由于吸收水分的挥发和进一步的缩聚脱水,质量有一定降低;400~600℃之间是主要失重区,酚醛聚合物分子发生剧烈分解聚合,纤维质量急剧下降;600℃以后,稠环芳烃进一步缩聚脱氢发育成六方晶系的碳结构,质量进一步降低。中空纤维的残炭率随着中空度的增加和直径的增加而降低,这与上述热重分析结果是相同的,中空纤维的质量变化曲线与其对应的热重曲线也是一致的,400℃前曲线比较平缓,随后急剧下滑,600℃后又趋于平缓。但是,该曲线对应温度点的质量要略低于热重曲线上对应的点,原因是热处理的升温速率要低于热重的升温速率,而且要在温度点恒温0.5h,使纤维得到更充分的分解聚合,分解出更多的气体,因而剩余质量就相应偏低。

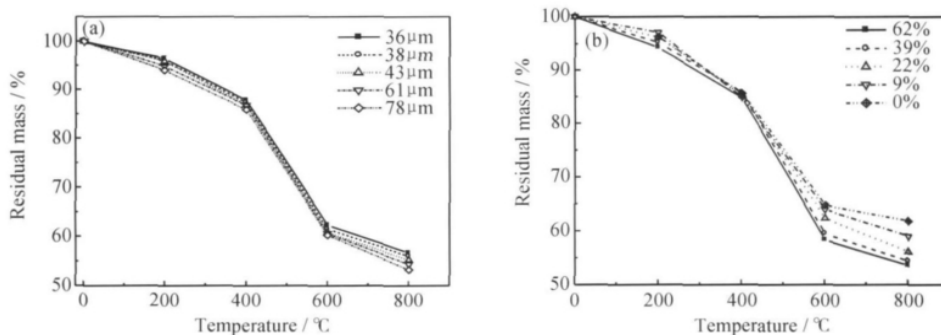


图2 中空纤维质量随热处理温度的变化曲线 (a)不同直径的中空纤维;(b)不同中空度的中空纤维

Fig. 2 Mass changes of the hollow fibers with the temperature (a)different diameter; (b)different hollowness

2.2 炭化过程中直径的变化

随着热处理温度的提高,酚醛分子的分解缩聚反应加剧,不仅使中空酚醛纤维的质量降低,同时也引起体积的收缩,导致纤维直径的减小。图3为不同直径和不同中空度的中空酚醛纤维的直径随热处理温度的变化曲线,从图3可以看出纤维的直径变化主要发生

在纤维热分解和质量变化剧烈的400~600℃的温度区间内,减小的尺寸比较明显,而在400℃以前,酚醛分子的进一步缩聚只是引起纤维直径的微小变化,600℃后由稠环芳烃向碳六方晶系的转变过程中,纤维的直径收缩尺寸也较小。对于整个炭化过程而言,不同直径的中空纤维其尺寸收缩的百分比是相近的,都

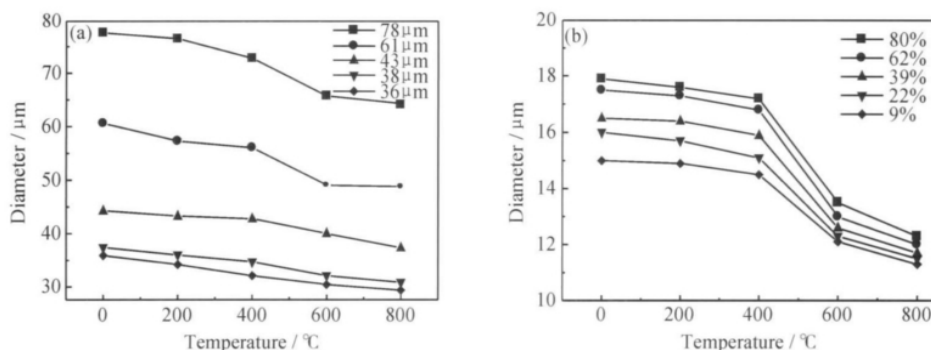


图 3 中空酚醛纤维直径随热处理温度的变化曲线 (a)不同直径的中空纤维;(b)不同中空度的中空纤维

Fig. 3 Diameter changes of the hollow fibers with the temperature (a)different diameter;(b)different hollowness

在 17%~19%左右。

2.3 炭化过程中纤维截面形貌的变化

图 4 和图 5 分别为不同中空度和不同截面形貌的中空纤维炭化前后的 SEM 照片,可以看出所有的纤维在炭化后除了直径有所减小外,基本上都保持了原来的形状,因为这些纤维在炭化前都经过了固化不熔化,炭化过程中的热解缩聚反应都是在酚醛分子三维交联结构的基础上进行的原位反应,其收缩也是在原

有形状的基础上进行,基本没有其他的形变发生。但是对于形状规则的中空纤维,其形状保持率要好于形状不规则的纤维,原因是炭化过程中形状不规则的纤维收缩时应力不均匀所致。中空纤维收缩时,其环形的结构在收缩时径向的收缩会引起纤维的壁厚变薄,导致中空度增加;而纤维内外直径的整体收缩,又会使中空度减小,整体下来炭化后中空度变化不明显,只有略微的减小。

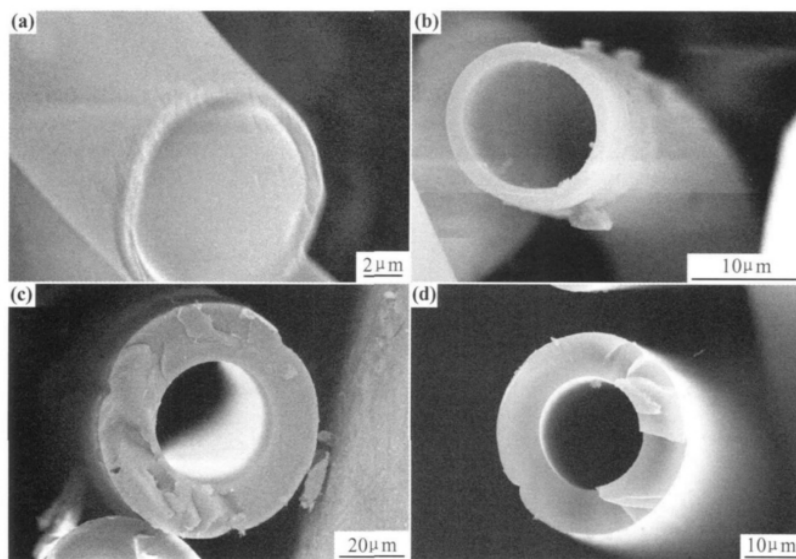


图 4 不同中空度的中空酚醛纤维炭化前后 SEM 形貌 (a)中空度 80%,炭化前;

(b) 中空度 80%,炭化后;(c) 中空度 45%,炭化前;(d) 中空度 45%,炭化后

Fig. 4 SEM images of hollow PFs with different hollowness before and after carbonization (a) hollowness 80%,

before carbonization;(b) hollowness 80%, after carbonization;(c) hollowness 45%,

before carbonization;(d) hollowness 45%, after carbonization

2.4 炭化过程中抗拉强度的变化

炭化过程中纤维发生的热解反应,改变了纤维内部的分子结构,而分子结构又直接影响其物理性能。随着炭化温度的提高,酚醛分子分解聚合反应逐渐加剧,不同的炭化温度下对应着不同的分解反应和不同

的分子结构,不同的分子结构的纤维表现出不同的力学性能。图 6 为纤维的抗拉强度随炭化温度的变化曲线,随温度的升高,纤维的抗拉强度先略微升高后减少而后又迅速增加。从图 6 可以看出对于直径较细的纤维,其最小值在 400 °C 左右,原因是温度较低的脱水缩

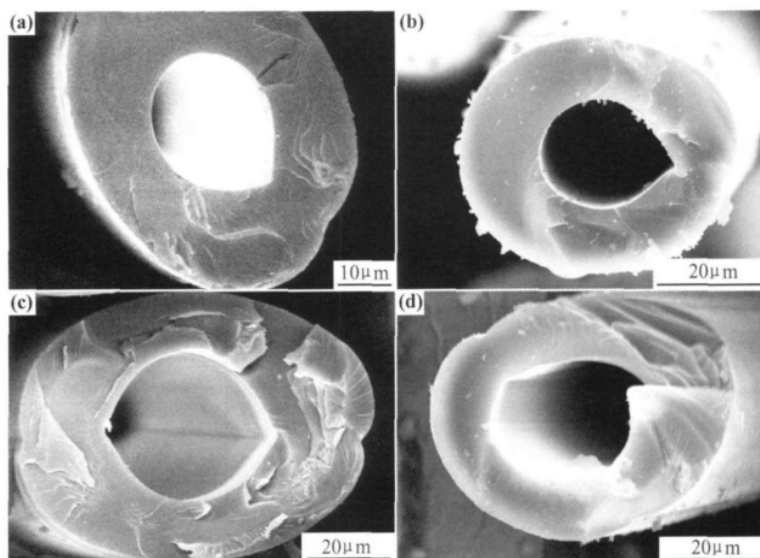


图5 不同截面形貌的中空酚醛纤维炭化前后 SEM 照片 (a)C 型截面炭化前;
(b)C 型截面炭化后; (c)2C 型截面炭化前; (d)2C 型截面炭化后

Fig. 5 SEM images of hollow PFs with different morphologies before and after carbonization (a) C section morphology before carbonization; (b) C section morphology after carbonization; (c) 2C section morphology before carbonization; (d) 2C section morphology after carbonization

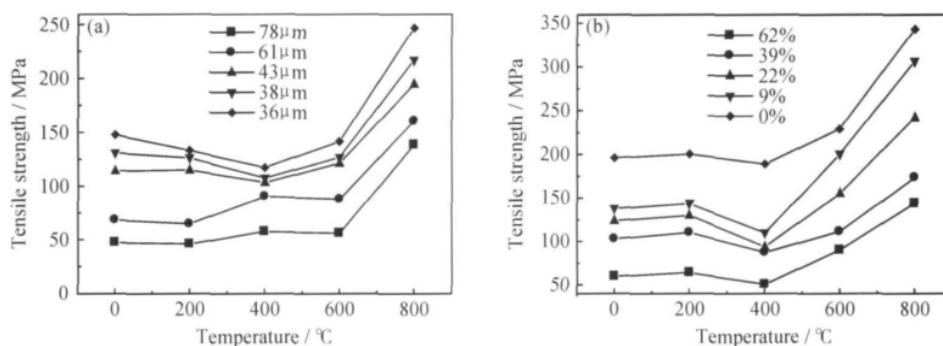


图6 中空纤维抗拉强度随炭化温度的变化曲线 (a)不同直径的中空纤维; (b)不同中空度的中空纤维

Fig. 6 Tensile strength changes of the hollow fibers with the temperature (a) different diameter; (b) different hollowness

聚反应阶段, 酚醛分子的三维交联结构基本不变, 相应的抗拉强度稍微增加但变化不明显; 到了较高的热分解阶段, 交联的苯环结构被分解成游离状态, 交联的三维结构遭到破坏, 纤维强度也随之降低; 温度进一步升高, 游离的苯环进一步缩聚成交联的聚苯环结构的稠环芳烃, 纤维的抗拉强度随之升高, 温度继续升高, 稠环芳烃脱氢发育成六方晶系的碳结构, 演变成碳纤维, 纤维的强度迅速升高。对于直径较粗的中空酚醛纤维, 纤维抗拉强度最小值的温度点往后推移, 出现在 600℃ 附近, 原因之一是直径较大的纤维, 在相同的固化液固化条件下, 相对于直径较小的纤维, 其内部固化不完全, 交联度较低, 在热处理过程中会发生进一步的聚合, 使其裂解反应相对向后推移; 第二, 材料的尺寸效应, Z. Lausovic^[7] 曾通过质谱 (MS) 和红外光谱 (IR)

分析对粉末状和块状酚醛树脂的炭化过程进行了研究, 发现块状材料的热解反应温度较粉末状材料向后推移, 块状材料进一步缩聚所产生的水分子, 由于内部压力大, 扩散速率慢会与酚醛分子发生二次反应生成部分醚键, 导致在 400℃ 附近的含氧量大于粉末状材料, 而该含氧量在 540℃ 附近急剧下降, 说明在该温度下相应的化学键分解。另外, K. Kamwamura^[8] 曾对炭化过程实心酚醛纤维的力学性能变化进行了研究, 其变化曲线与中空纤维的曲线是相同的, 其曲线的最低点出现在 500℃, 本工作在实验中只选取了 400℃ 和 600℃ 的温度点, 对于直径较细的纤维, 温度向前移就落在 400℃, 而直径较粗的纤维, 温度向后推移落在了 600℃。对于不同中空度的中空纤维的断裂伸长率, 由于它们都具有较细的直径, 其抗拉强度的变化曲线是

一致的,都在 400℃ 达到最低值,800℃ 达到最高值。

2.5 炭化过程中断裂伸长率的变化

断裂伸长率是纤维力学性能的另一项重要指标,它的数值大小直接说明了纤维的韧性大小,这对于纤维的产品开发,特别是纤维织物的后续加工具有重要影响,断裂伸长率高,纤维韧性好,织物比较容易制备;相反,断裂伸长率低,纤维韧性差,织物加工比较困难,太低甚至会导致无法加工。图 7 是不同直径和不同中空度的中空酚醛纤维断裂伸长率随温度的变化曲线,从图 7 可以看出直径较细的中空纤维,温度由室温升到 200℃ 时其断裂伸长率迅速提高,并在 200℃ 达到最大值。原因是纤维中的部分含氧基团间发生进一步脱水交联反应,并形成一些键能较低的连接键,该缩合反应对于纤维的基本结构并没有发生大的改变,纤维的

抗拉强度只是略有增加,但是,这些连接键延长了纤维的断裂过程和断裂时间;另外,纤维在固化收缩时产生的内应力与拉应力的抵消作用,使断裂伸长率迅速增加。这与 J Economy 对实心酚醛纤维的研究结果是一致的^[9]。对于直径较粗的中空纤维,该曲线的最高点推移至 400℃,这与抗拉强度变化曲线的向后推移有着相似的原因。之后随着热解反应的进行,纤维的三维交联结构遭到破坏,断裂伸长率急剧下降,至 600℃ 达到最低,随后随着六方晶系的玻璃炭结构的形成,断裂伸长率又略有上升。对于不同中空度的中空纤维的断裂伸长率,由于相同较细的直径,其断裂伸长率的变化曲线是一致的,都在 200℃ 达到最高值,600℃ 达到最低值,且其断裂伸长率与抗拉强度一样随中空度的增加而降低。

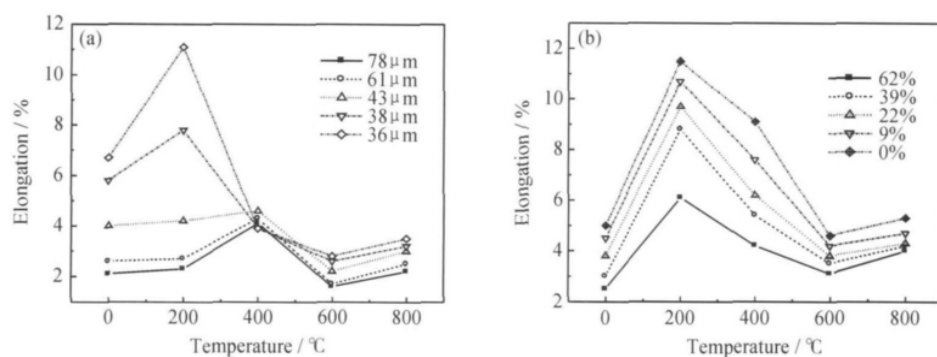


图 7 中空纤维断裂伸长率随热处理温度的变化曲线 (a) 不同直径的中空纤维; (b) 不同中空度的中空纤维

Fig. 7 Elongation changes of the hollow fibers with the temperature (a) different diameter; (b) different hollowness

3 结论

(1) 中空酚醛纤维在炭化过程中发生明显的收缩,质量和直径都随热处理温度的提高而减小,其减小的尺度与纤维发生分解缩聚反应的剧烈程度紧密相关。

(2) 炭化后的酚醛基中空碳纤维,保持了原中空纤维的结构形貌,中空度略有缩小。

(3) 纤维的力学性能也随炭化温度的改变发生相应的变化,在纤维发生剧烈分解的 400~600℃ 之间,抗拉强度和断裂伸长率出现最小值,断裂伸长率在 200℃ 纤维聚合交联度最高时出现最大值,抗拉强度则在 800℃ 的玻璃炭结构中达到最大值。

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. 化工百科全书 酚醛纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [3] 贺福, 杨永岗. 酚醛基活性炭纤维[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(5): 19-26.

- [4] ZHANG D Q, SHI J L, GUO Q G, et al. Preparation mechanism and characterization of a novel, regulable hollow phenolic fiber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(4): 2108-2112.
- [5] 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.
- [6] 张东卿, 史景利, 郭全贵, 等. 熔纺中喷丝孔结构对中空酚醛纤维截面形貌的影响[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(4): 35-40.
- [7] LAUSEVIC Z, MARINKOVIC S. Mechanic properties and chemistry of carbonization of phenolic formaldehyde resin [J]. Carbon, 1986, 24(5): 575-580.
- [8] 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.
- [9] ECONOMY J, CLARK R A. Method for production of novolac fibers[P]. US Patent: 3723588, 1973-03-27.

基金项目: 山西省青年科学基金资助项目(2010021022-4)

收稿日期: 2010-03-09; 修订日期: 2011-03-16

作者简介: 张东卿(1978-), 男, 博士, 主要从事酚醛纤维和活性炭纤维的研究开发, 联系地址: 山西太原中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室(030001), E-mail: dongqingzh2002@yahoo.com.cn