

环氧氯丙烷改性酚醛纤维的制备及性能

赵丽红^{1,2} 史景利¹ 翟更太¹ 郭全贵¹ 刘朗¹

(1 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)

(2 中国科学院研究生院,北京 100039)

文 摘 在酚醛树脂的合成过程中引入环氧氯丙烷,通过聚合反应得到改性酚醛树脂,以此为原料,采用熔融纺丝法制备出环氧氯丙烷改性酚醛纤维。通过力学性能测试及 TG、GPC、FT-IR 等分析表征手段对纤维的结构和性能进行了研究。结果表明:环氧氯丙烷的加入显著提高了纤维的断裂伸长率,对纤维热稳定性和残碳率的影响很小,即改性纤维仍保持了纯酚醛纤维高残碳率和高热稳定性的特点。

关键词 环氧氯丙烷,酚醛纤维,断裂伸长率

Preparation and Properties of Epichlorohydrin Modified Phenolic Fibers

Zhao Lihong^{1,2} Shi Jingli¹ Zhai Gengtai¹ Guo Quanguai¹ Liu Lang¹

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001)

(2 Graduate University, Chinese Academy of Science, Beijing 100039)

Abstract Phenolic fibers modified by epichlorohydrin were prepared. TG, IR spectroscopy and GPC were used to characterize the structure and performance of these modified fibers. The addition of Epichlorohydrin can improve the elongation and toughness of these modified fibers. The modified fibers also have good heat stability and high carbon yield at the same time.

Key words Epichlorohydrin, Phenolic fibers, Elongation

1 前言

酚醛纤维^[1]具有耐热、阻燃、抗熔、耐化学腐蚀等优异性能,广泛应用于航空航天工业中的绝缘、隔热和耐腐蚀材料,也可作为防火、防腐蚀服装和耐酸、耐腐蚀过滤材料^[2],还是碳纤维、石墨纤维、活性炭纤维和离子交换等特种纤维的初级材料^[3]。

断裂伸长低,纤维韧性差,织物加工比较困难^[4]。普通酚醛纤维的断裂伸长率仅为 3%~6%,使用受到一定限制。

目前,国内外关于酚醛纤维的增韧研究鲜有报道。Economy James 等人在纺丝过程中加入尼龙^[5],提高了酚醛树脂的可纺性和原丝的韧性,但产品的韧性未得到提高。日本的丸善石油化学公司^[6]发明了一种新型聚乙烯基苯酚-甲醛交联纤维,解决了酚醛原丝发脆的问题,纤维强度也得到了提高。但由于聚乙烯主链不如聚苯环结构稳定,降低了纤维热稳定性。本文在酚醛树脂的合成过程中引入环氧氯丙烷,

在不破坏酚醛纤维基本三维交联结构的前提下,实现酚醛纤维的增韧。

2 实验

2.1 原料

苯酚,天津市化学试剂一厂;甲醛,37% (质量分数)溶液,天津市北辰方正试剂厂;草酸,天津市北辰方正试剂厂;环氧氯丙烷(ECH),天津市福辰化学试剂厂。以上均为分析纯。

2.2 性能测试及结构表征

强度测试采用太仓纺织仪器厂 YG001A 型纤维电子强力仪测试;热失重采用德国耐驰 STA4099C 型同步热分析仪检测,升温速度 10 K/min,条件为氮气气氛;分子质量及分布,采用美国 Waters 公司 1515 型凝胶渗透色谱仪,HR 型柱子,四氢呋喃为溶剂,流速 1 mL/min;红外光谱采用美国 Nicolet 560 型傅里叶红外仪,1:300KBr 压片制样,16 次扫描累计得平均干涉图。

收稿日期:2009-01-14

作者简介:赵丽红,1982 年出生,硕士,主要从事酚醛纤维的研究工作。E-mail: zhaolihong-1011@163.com

2.3 环氧氯丙烷改性酚醛纤维的制备工艺

将苯酚(1 mol)、甲醛(0.85 mol)和一定质量分数苯酚的 ECH 通过缩聚反应得到改性酚醛树脂,水洗、干燥后得到环氧氯丙烷改性酚醛树脂。将制得的改性酚醛树脂熔融纺丝,固化,即得到改性酚醛纤维。样品编号见表 1,未加改性剂的酚醛纤维作为空白样品。

表 1 样品编号
Tab.1 Sample numbers

编号	样品名称
PR-0	酚醛树脂
PR-10	10%ECH 改性酚醛树脂
PR-20	20%ECH 改性酚醛树脂
PR-30	30%ECH 改性酚醛树脂
PF-0	酚醛纤维
PF-10	10%ECH 改性酚醛纤维
PF-20	20%ECH 改性酚醛纤维
PF-30	30%ECH 改性酚醛纤维

3 结果与讨论

3.1 对树脂软化点和可纺性的影响

用针入法进行改性树脂软化点及可纺性测试^[7],结果表明,当 ECH 质量分数达到 30% 时,改性树脂的可纺性降低。此外,由图 1 可以看出:随 ECH 含量的增加,改性树脂的软化点和纺丝温度逐渐降低。

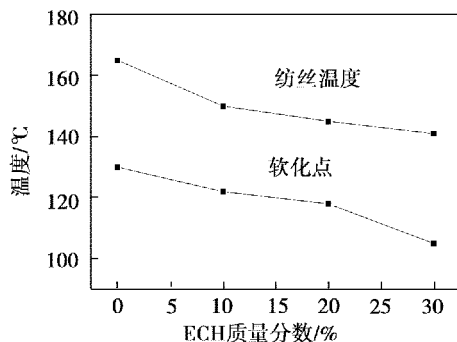


图 1 ECH 含量对样品软化点及纺丝温度的影响
Fig.1 Effect of ECH content on sample's softening point and spinning temperature

3.2 对树脂分子量的影响

熔融纺丝以热塑性酚醛树脂为原料。纺丝过程中,刚喷出的酚醛树脂原丝不发生晶化,力学性能差,易断裂,纺丝难度远高于一般的聚合物树脂^[8]。

由表 2 可知:随 ECH 含量的增加,改性酚醛树脂的数均分子量逐渐增加。分子量分布变窄。树脂分子量增加,纺丝过程中初生纤维易于牵伸。分子量分布变窄,则因分子量分布杂散、软化温度差异

而导致的熔融物不均现象减小,相应提高树脂的可纺性。

表 2 样品的分子质量及分布

Tab.2 Molecular weights and molecular weight distribution of samples

样品	M_n	M_z/M_w
PR-0	1828	1.89
PR-10	1851	1.88
PR-20	1706	1.57
PR-30	1937	1.80

3.3 改性酚醛纤维力学性能

根据针入法的测试结果将改性树脂熔融纺丝,得到的原丝浸于甲醛和盐酸组成的混合液中,按照一定的程序升温固化,即可得到 ECH 改性酚醛纤维。

表 3 ECH 改性酚醛纤维的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of PF and PF modified by epichlorohydrin

样品	直径/ μm	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
PF-0	9.4	219.2	15.8
PF-10	10.8	164.5	24.7
PF-20	8.5	247.8	35.1
PF-30	9.6	147.6	15.2

由表 3 可以看出,随 ECH 含量的增加,改性纤维的断裂伸率先增后降,当 ECH 含量为 20% 时,改性纤维的断裂伸长率达到最大值 35.1%,与纯酚醛纤维相比提高了 122%。

将环氧氯丙烷与酚醛树脂发生化学反应,通过酚羟基醚化引入环氧基团,增加了酚醛树脂中柔性链段的比例,从而提高酚醛树脂的韧性。

3.4 改性酚醛纤维的红外分析

图 2 为酚醛树脂及 20% ECH 改性酚醛树脂的红外谱图,图 3 为酚醛纤维及 20% ECH 改性酚醛纤维的红外谱图,其中各主要峰归属^[10-11]为:2 926 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰,2 854 cm^{-1} 为 $-\text{CH}$ 的伸缩振动吸收峰,1 605 cm^{-1} 为芳环的骨架振动,1 480 cm^{-1} 为亚甲基($-\text{CH}_2-$)的特征吸收峰,1 220 cm^{-1} 为芳环上 $-\text{C}-\text{O}-$ 的伸缩振动,1 000 cm^{-1} 为 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的伸缩振动,912 cm^{-1} 是环氧环的吸收峰,820 cm^{-1} 对应着酚醛邻位-对位连接吸收峰,755 cm^{-1} 则为酚醛邻位-邻位连接吸收峰。

从图 2 可以看出:ECH 加入后,912 cm^{-1} 处吸收峰强度增加明显,这说明环氧环引入了酚醛体系中;820、755 cm^{-1} 两处吸收峰强度相当,则说明 ECH 改性酚醛树脂中邻-对-邻-邻连接比例相当。

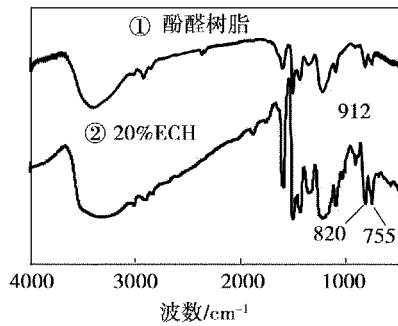


图2 酚醛树脂、20% ECH 改性酚醛树脂的红外谱图
Fig. 2 IR spectra of PR-0 and PR-20

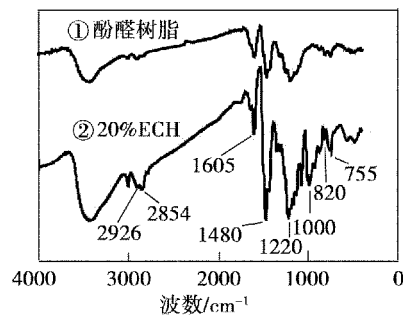


图3 酚醛纤维、20% ECH 改性酚醛纤维的红外谱图
Fig. 3 IR spectra of PF-0 and PF-20

图3中,原丝固化后,改性纤维 912 cm^{-1} 处吸收峰消失,而 1480 、 1220 、 1000 cm^{-1} 峰强则明显增强,这可能是ECH改性酚醛纤维固化过程中,环氧基开环,发生了醚化反应,转变为 —C—O—C— 键造成的; 2926 、 2854 cm^{-1} 两处吸收峰的增强,也可能与此变化有关。此外,在ECH改性酚醛纤维中, 820 cm^{-1} 峰强度比 755 cm^{-1} 处明显要低,则说明在固化阶段,主要发生的是邻-邻连接反应,改性纤维中邻-邻连接比例远小于邻-邻连接。

3.5 改性酚醛纤维的热性能

图4中,PF、PF-10、PF-20、PF-30的热失重曲线比较接近。

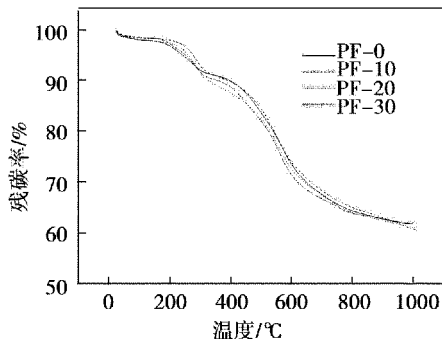


图4 PF、PF-10、PF-20、PF-30的热失重曲线
Fig. 4 TG curves of PF、PF-10、PF-20 and PF-30

在 $25\sim 280^\circ\text{C}$,改性纤维的热稳定性稍优于纯酚醛纤维,可能是因为酚羟基极性较强易吸水,而改性纤维中部分酚羟基被环氧基团取代,酚羟基数量减少造成的。 $280\sim 600^\circ\text{C}$ 为主要失重区,ECH改性酚醛纤维的热稳定性不如酚醛纤维,这可能与环氧基团在此温度区间内的裂解有关。 $600\sim 1000^\circ\text{C}$,三者的热失重曲线比较接近。 1000°C 酚醛纤维的残碳率为 61.8% ,PF-10、PF-20、PF-30分别为 60.8% 、 61.2% 、 62.2% ,残碳率的差别可能与纤维直径的微小差别有关。由于ECH的改性反应只是发生在酚羟基上,并没有改变酚醛纤维这种以苯环为基本单元的三维交联的结构,所以,改性后纤维的热分解温度和残碳率虽略有变化,但基本保持了酚醛纤维高的热分解温度和高残碳率的特点。

4 结论

(1) 制备了不同ECH含量的改性酚醛纤维。

(2) 改性纤维的断裂伸长随ECH含量的增加先增后降,其质量分数为20%时,其断裂伸长率与纯酚醛纤维相比提高了122%。

(3) ECH的引入,对改性酚醛纤维热稳定性和残碳率的不利影响很小,基本保持了纯酚醛纤维高残碳率和高稳定性的特点。

参考文献

- 王西亭,张燕. Kynol纤维及其新进展. 中国个体防护装备,2001;(1):8~10
- 黄法荣,焦杨声. 酚醛树脂及其应用. 北京:化学工业出版社,2004:464
- 刘春玲. 酚醛基活性炭纤维的制备、性能及结构研究. 山西:山西煤炭化学研究所,2002
- 张东卿. 酚醛基中空纤维和活性炭纤维的制备及结构性能研究. 山西:山西煤炭化学研究所,2008
- James Economy, Frechette, Francis J et al. Nylon modified phenolic resin fibers. United States Patent, 4110277, August 29, 1978
- 顾小春,罗益峰. 化工百科全书. 北京:化学工业出版社,1993:864
- 刘银全,王秀娥,李安邦等. 针入法沥青软化点和可纺性的简易测定. 新型炭材料,1994;(3):30~31
- 郭卓焜. 国外酚醛树脂纤维的应用及制造技术. 国外科技,1990;(6):16~18
- 董丽敏,周华,刘欣. 高软化点酚醛环氧树脂的合成. 大化科技,1999;(4):33~35
- Socrates G. Infrared characteristic group frequencies. New York: Wiley, 1980:67~78
- Morterra C, LowM J D. IR studies of carbons-VII, The pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin. Carbon, 1985;23(5):525~530

(编辑 吴坚)