



静电纺丝法制备酚醛纤维研究进展

王迎, 谢概, 刘勇*

(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要:酚醛树脂是一种广泛使用的合成树脂,包括热固性和热塑性两类,具有良好的阻燃性、耐热性和耐腐蚀性。酚醛纤维是由酚醛树脂所制成的交联纤维,传统的酚醛纤维制备方法有熔融纺丝法和湿法纺丝法,后来出现了静电纺丝法。本文根据酚醛树脂的种类分别介绍了热固性、热塑性和热塑/热固混合酚醛树脂三类材料静电纺丝的研究进展。在改善酚醛纤维特性方面,综述了四种优化措施,包括加入无机盐、微波辐射辅助固化、非匀速阶梯式加热固化、氧化石墨烯修饰的静电纺丝法等。此外,对本实验室制备酚醛纤维的研究也进行了概述,阐述了酚醛纤维当前存在的问题及未来发展方向。

关键词:静电纺丝; 酚醛纤维; 热固性酚醛树脂; 热塑性酚醛树脂; 优化方法

引言

酚醛树脂是一种以酚类化合物与醛类化合物经缩聚而制得的一类合成树脂。所用酚类化合物主要是苯酚,所用醛类化合物主要是甲醛。因选用的催化剂不同,可以分别制备出热固性酚醛树脂和热塑性酚醛树脂。热固性酚醛树脂又称一阶树脂,由甲醛与苯酚(摩尔比大于1)在碱性催化下反应生成,含有可进一步反应的羟甲基活性基团,继续合成则会形成不熔不溶的具有三维网络结构的固化树脂。而热塑性酚醛树脂又称二阶树脂,也称线型树脂,它在合成时不会形成三维网络结构,在进一步的固化过程中必须加入固化剂。酚醛树脂原料价格低廉,具有良好的阻燃性、耐热性和抗腐蚀性,但也存在机械性能较差、不耐油和氧化降解慢等缺点^[1]。

酚醛纤维是由酚醛树脂制备的纤维,由于酚醛树脂属于难石墨化碳,密度低而孔隙率高,因此是制备多孔活性炭纤维的理想前驱体^[2]。酚醛纤维的特性与酚醛树脂相同,常用作绝热阻燃材料、电极材料等,在航空航天、民用工业、电子产业等领域均有广泛的应用^[3]。

在酚醛纤维传统制备工艺中,热塑性酚醛树脂采用熔融纺丝法,热固性酚醛树脂采用湿法纺丝法^[4]。熔融纺丝法是将酚醛树脂加热至熔融状态,然后依靠机械力将丝束从喷丝孔拉出,在空气中边冷却边卷取,最后通过专门的固化过程形成体型结构的酚醛纤维。湿法纺丝法是将酚醛树脂溶液从喷丝孔挤出,进入凝固浴中进行脱溶剂处理,然后在一定温度下加热交联,即可得到体型结构的酚醛纤维^[5]。由于湿法纺丝法操作复杂、工序较长,故一般不被采纳;而熔融纺丝法虽然操作简便,但后续的固化过程需要使用外加的固化剂,且固化过程比较耗时,因此这两种方法都不理想。

1934年,Formalas首次提出了用静电力制备聚合物纤维的实验装置,并申请了专利,这被认为是静电纺丝制备纤维的开端。这种新型的纺丝技术,其原理是液体电解质在高压静电场中,随电压升高,针头处的液滴由球形变为圆锥形(泰勒锥),然后从锥体尖端拉伸并延展成为纤维细丝,最终固化成纤维^[6]。所得纤维直径为几微米到几十纳米^[7]。该方法装置简单、成本低廉、直径可控,经过热处理后制得的纤维

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.03.001

收稿:2015-07-09;修回:2015-11-03;

基金项目:国家自然科学基金(21374008);

作者简介:王迎(1991—),女,在读硕士,研究方向为静电纺丝;

* 通讯联系人, E-mail: yongsd@iccas.ac.cn.

力学性能好、比表面积高。制备的纳米纤维在工程材料、污水处理、药物输运、伤口缝合及光电子器件等方面均有广阔的应用前景。基于静电纺丝技术的诸多优点,如果将静电纺丝用于酚醛纤维的制备,不仅能使酚醛纤维的制备工艺得到简化,还可以使纤维具有更优良的物理和化学性能。

1 静电纺丝法制备酚醛纤维的类型

静电纺丝法制备酚醛纤维已有很多探索研究,根据所使用酚醛树脂的类型,可以将这些研究分为热固性、热塑性以及热固/热塑混合酚醛树脂静电纺丝三种类型^[8]。

1.1 热固性酚醛树脂静电纺丝

热固性酚醛树脂通过溶液静电纺丝法制备的酚醛纤维只需加热即可固化,固化工艺简单。一般使用的热固性酚醛树脂分子量较低,需加入高分子量的线性聚合物,如聚乙烯醇(PVA),来提高纺丝液的粘度才能使溶液具有可纺性,使所得纤维中酚醛树脂的含量降低,一经碳化,所加入的线性聚合物几乎完全裂解,导致纤维强度降低。另外,溶液静电纺丝过程中存在溶剂挥发不完全的情况,导致纤维到达收集板时仍有大量溶剂残留,纤维相互之间粘连严重,影响纤维的形貌和性能^[9]。

1.2 热塑性酚醛树脂静电纺丝

热塑性酚醛树脂具有线性结构,与体型结构的热固性酚醛树脂相比可纺性更高。Tanioka 等^[10]用重均分子量约为 5000 的热塑性酚醛树脂的甲醇溶液,通过静电纺丝获得了均匀而连续的酚醛纤维,并且加入少量的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)可以改善溶液的可纺性,纤维直径也有所降低,纤维更加均匀。实验中,溶液的粘度越低,所得纤维直径越小,柔韧性和比表面积也越高。高分子量 PVB 的加入旨在降低酚醛纤维临界可纺粘度。但是由于热塑性酚醛树脂制备工艺比较复杂,并且纺丝后需要使用固化剂进行固化,所以用热塑性酚醛树脂的溶液,通过静电纺丝制备酚醛纤维的步骤相对更繁琐,成本更高^[10]。

1.3 热塑/热固酚醛树脂混合静电纺丝

考虑到热塑性酚醛树脂固化需要使用外加的固化剂,热固性酚醛树脂可纺性较差的问题,Giane 等将二者混合,通过静电纺丝制备出了酚醛纤维,再通过氮气流低温加热实现固化。该工艺的优点是,热固性酚醛树脂中的亚甲基有利于热塑性酚醛树脂固化,热塑性酚醛树脂中的乌洛托品可以提高纤维的交联度,固化升温速率较低可以保证纤维在熔融之前交联更充分。但该方法也存在一定弊端,由于所使用的酚醛树脂分子量较高,增加了制备成本。另外,低温缓慢加热使纤维固化,使固化时间增加,降低了生产效率^[11]。

2 对静电纺丝法制备酚醛纤维的优化

随着酚醛纤维工业化产业的不断发展,许多问题如怎样制备高性能纳米级酚醛纤维并提高生产效率还有待解决。酚醛树脂也存在软化点低,可纺性差,纤维产物脆,固化过程复杂、耗时长等许多缺点。针对上述缺点,目前在静电纺丝制备酚醛纤维领域常用的有四种优化方法。

2.1 加入无机盐

普通热固性酚醛树脂的聚合度较低,在电场力作用下,难以形成连续的纤维。为使静电纺丝过程顺利进行,可以加入一定量的可溶性无机盐,因为无机盐可以使溶液中电荷密度增加,从而提高电导率,使可纺性得到改善。另外,无机盐对纺丝液的粘度、初纺纤维的直径都有一定影响,随着无机盐的加入,溶液的粘度呈现先降低后升高的趋势,不同种类的无机盐对纤维直径的影响不同,但直径变化趋势大致相同,在同一种无机盐体系中,当无机盐含量超过 2% 时,纤维直径会有一定程度的增大。因此,只有在纺丝液中添加适量的无机盐,溶液的粘度、可纺性以及纤维直径才能达到预期的效果^[12]。

对于在纺丝液中加入无机盐进行静电纺丝,并固化、碳化制得多孔纳米碳纤维的研究,刘双等^[13]在热固性酚醛树脂的纺丝溶液中,加入 K_2CO_3 和 PVA(其中 PVA 质量分数为 12%, K_2CO_3 质量分数为

0.5%)之后进行溶液静电纺丝,将得到的复合纳米纤维经过固化、碳化和水洗去除其中无机物后,即可得到多孔纳米纤维。该实验对照组为纺丝原液中不加 K_2CO_3 的PVA/酚醛树脂的水溶液。实验结果表明,加入 K_2CO_3 所制得的多孔碳纳米纤维比表面积和总孔容积分别达到 $688m^2/g$ 和 $0.3cm^3/g$,比未加入 K_2CO_3 制得的纤维提高了18%和15%,而且比电容、功率密度也较后者均有提高^[14,15]。

2.2 微波辅助固化法

常规的酚醛纤维固化过程是在甲醛和盐酸水溶液中加热固化,这种固化方式耗时较长,一般为6~16h。纤维的固化过程可以分为两个阶段,第一阶段是羟甲基($^+CH_2OH$)与酚环在纤维表层反应,形成一层纤维外壳;第二阶段是 $^+CH_2OH$ 扩散到纤维内部,补充到邻位和对位。常规的加热过程是通过热传导的方式使热量从纤维表面进入到纤维中心,导致纤维表面比中心温度要高,且热损失较多。

Liu等^[16]提出了一种微波辅助固化的方法,即热量通过微波能的形式进入到纤维中心。虽然这种方法也存在温度梯度,但是纤维中心比表面温度更高,因此可以提高 $^+CH_2OH$ 从纤维表面到内部的扩散,使 $^+CH_2OH$ 与酚环充分反应。实验表明当加热速率为 $1.2^\circ C/min$ 时,固化的第一阶段和第二阶段所用时间最短,效率最高,固化时间可缩短为80分钟左右,因此缩短了固化时间,降低了能耗。并且,微波辅助固化得到的酚醛纤维与传统固化方式得到的酚醛纤维相比,机械性能相似,不影响纤维的性能和应用^[16,17]。

2.3 非匀速阶梯式加热固化

在热塑/热固混合酚醛树脂体系中,当热固性酚醛树脂的含量多于热塑性酚醛树脂时,因为热固性酚醛树脂中所含的亚甲基可以作为热塑性酚醛树脂的固化剂,所以可通过加热实现纤维的固化。但对于分子量较小的酚醛树脂,由于其软化点较低,故直接升高温度可能会导致纤维粘连甚至熔融,破坏酚醛纤维的结构,降低酚醛纤维的生产质量。

黄正宏等提出了一种非匀速阶梯式的加热固化方式,固化过程可以在氮气、氧气及空气氛围中进行。当酚醛纤维中热固性酚醛树脂与热塑性酚醛树脂的比例大于1:1时,固化过程首先在 $60^\circ C\sim 80^\circ C$ 的范围内使升温速率小于 $4^\circ C/h$,随着温度升高,其升温速率也不断提高,达到 $140^\circ C$ 以上时,升温速率约为 $40^\circ C/h$,最高固化温度为 $200^\circ C$ 。即在低温时加热较长时间,保证酚醛纤维充分交联且不熔,随着温度的升高,升温速率逐渐增大以缩短固化时间。固化后的酚醛纤维交联度高且相互不粘连,所以宏观柔韧性好,生产质量和生产效率均有所提高^[18,19]。

2.4 氧化石墨烯修饰的酚醛树脂纤维

目前用于制备多孔碳纤维的前驱体主要为聚丙烯腈(PAN)纤维,碳化收率低,表面积很低几乎没有孔结构,而酚醛树脂基碳纤维碳产率高,只需要碳化即可获得非常好的孔隙结构。氧化石墨烯可以作为良好的纳米填充剂,其丰富的含氧官能团和褶皱结构能够促使高分子基体形成较强界面。

黄正宏等提出一种将氧化石墨烯添加进酚醛树脂中,通过静电纺丝法来制备氧化石墨烯/酚醛树脂复合纤维的方法,将复合纤维经固化、碳化制得碳纤维。氧化石墨烯含氧官能团与酚醛分子的羟基之间形成氢键,可以使氧化石墨烯均匀分散在高分子基体中,并形成二者间强界面,因此形成更稳定的网格结构,所制得的纤维热稳定性高、柔韧性好、比表面积高、具有非常好的微孔结构,而且由于所使用的酚醛树脂为低分子量酚醛树脂,而氧化石墨烯来源广泛,因此也大大降低了制备成本^[20]。

3 现有问题及发展方向

对于酚醛纤维,早期的研究主要关注于在酚醛树脂中添加不同物质以改善纤维特性,如:在酚醛树脂纺丝液中加入二甲基甲酰胺可以使纤维产生很多分支,因此直径更小,孔隙率更大^[21];将甲阶酚醛和PVA按一定比例混合,在NaOH催化下进行静电纺丝,并加热固化形成酚醛纤维,在这里PVA起到骨架作用,可以制得直径小、形态佳的纤维。而目前的研究则侧重于改变酚醛树脂自身的分子结构,以及改

善纤维的微观结构,从而达到优化纤维性能,缩短固化时间,提高制备效率的目的^[22]。例如,将硼元素引入酚醛纤维的主链中,制备出含硼酚醛纤维,可以提高纤维的耐热性、阻燃性和机械强度^[23,24];加入 Si 和 Ti 元素,可以影响纤维的导电性、隔热隔潮和抗腐蚀性^[25];针对酚醛纤维强度、韧性和阻燃性较低的缺点,可以将含磷基团引入酚醛树脂主链中,同时不会破坏纤维三维交联结构^[26,27]。此外,由于介孔碳兼具介孔材料和碳材料的优点,在作为吸附材料、催化剂载体、电极材料等方面均有广泛应用^[28,29],结合酚醛树脂本身的优良性能,有很多研究选择酚醛树脂为碳前体制备介孔碳纤维。另外,由于中空酚醛纤维可以在保证结构形貌不变的前提下,改善纤维的隔热性,因此有关中空酚醛纤维的研究也在逐步深入^[30~34]。

目前,利用静电纺丝法制备酚醛纤维的报道几乎全是溶液静电纺丝,其制备过程复杂,需要使用大量挥发性溶剂,不仅在溶剂中需要添加多种添加剂来调节纺丝液的粘度和导电性,而且所得的纤维都经过了固化和碳化的过程,最终以活性碳纤维的形式加以利用,大大限制了酚醛纤维的应用领域。此外,溶液静电纺丝的固有缺点无法避免,比如纤维产量低、溶剂挥发污染环境、针头易堵塞等。熔体静电纺丝的报道虽然较少,但是由于其具有产量高、无需溶剂、没有复杂的溶剂去除与回收问题、无环境污染,适合室温下无合适溶剂的一些聚合物等优点,得到了越来越多科研人员的关注和研究^[35~41]。本实验室采用正交实验设计法,通过熔体静电纺丝制备了纯的酚醛纤维,实验发现对纤维直径影响最大的因素是温度,其次是纺丝电压,最后是喷头与收集板之间的距离;实验发现最佳的纺丝条件是纺丝温度为 160℃,喷头和收集板之间的距离是 8cm,外加电压为 40kV,获得的纤维平均直径是 $4.44 \pm 0.76 \mu\text{m}$ ^[42]。该方法不仅具备熔体静电纺丝的优点,而且有利于研究纯的酚醛纤维的性能,有望扩大酚醛纤维的应用领域。另外,将高性能酚醛树脂的共混改性和化学改性与静电纺丝法相结合,也可以作为未来研究的一个方向^[43~45]。

4 结 论

酚醛纤维以其优良的特性得到不断的发展,在航空航天、民用建筑、军工行业、电子产业等领域均有广泛的应用,并且其应用范围正在逐渐扩大。为适应国内酚醛纤维市场的需求,应以现有酚醛纤维制备技术为基础,结合静电纺丝法的优点,快速发展静电纺丝制备酚醛纤维的方法,加速酚醛纤维的研究进展及市场开发,逐渐形成我国自己的研究特色,使未来的酚醛纤维产业拥有质的飞跃。

参考文献:

- [1] 柳春艳,吕华,吕虎,李长彬,王新相. 广州化工, 2011, 39(2): 40~41.
- [2] 上官倩荧,蔡御华. 上海师范大学学报, 2008, 37(3): 275~279.
- [3] 韩鹏献,王成扬,时志强,吕嘉辉,秦军,姚国富. 无机材料学报, 2007, 22(6): 1046~1050.
- [4] 刘春玲,董文生,李长斌. 材料工程, 2010, 增刊(1): 22~28.
- [5] 焦明立,杨凯,刘红燕,余木火,张旺玺. 合成纤维工业, 2013, 36(6): 33~35.
- [6] Hosseini S, Azari P, Farahmand E, S Gan, A Hussin, Yusof R, Koole L, Djordjevic I, Ibrahim F. Biosens and Bioelectron, 2015, (69): 257~264.
- [7] Xu J W, Wang W, Yang Y F, Ye X Y, Yao K, Ji J, Xu Z K. Colloid Surface B, 2015, (133): 148~155.
- [8] 王磊. 静电纺丝制备酚醛基碳纤维毡及其电容式脱盐性能. 北京: 清华大学硕士学位论文, 2012.
- [9] Bafekrpour E, Simon G, Naebe M, Habsuda J, Yang C H, Fox B. Compos Part B-Eng, 2013, (52): 120~126.
- [10] Hayashi Y, Suzuki K, Jang B, Tokunaga T, Matsumoto H, Tanemura M, Tanioka A, Amaratunga G. Diam Relat Mater, 2009, (18): 341~344.
- [11] Karles G, Gee D, Wnek G. USP 2007/0035055 A1, 2007.
- [12] 曹瑾,王新威,胡祖明,刘兆峰. 合成纤维, 2006, 35(3): 9~12.
- [13] 刘双,宋燕,马昌,史景利,郭全贵,刘朗. 新型碳材料, 2012, 27(2): 129~134.
- [14] 吴小贤,李红霞,刘国齐,杨文刚,马天飞. 耐火材料, 2015, (49): 1~5.
- [15] Liu C L, Dong W S, Song J R, Liu L. Mater Sci Eng, 2007, (459): 347~354.

[16] Liu C L, Ying Y G, Feng H L, Dong W S. Polym Degrad Stabil, 2008 (93): 507~512.

[17] 廖若谷, 史铁钧, 周玉波, 王华林, 翟林峰. 高分子学报, 2006, 4(2): 345~349.

[18] 黄正宏. 中国, CN102899738A. 2012-10-09.

[19] Wang L, Huang Z H, Yue M, Li M Z, Wang M, Kang F Y. Chem Eng J, 2013, (218): 232~237.

[20] 黄正宏. 中国, CN103215693A. 2013-01-30.

[21] Bai Y, Huang Z H, Kang F. Carbon, 2014, (66): 705~712.

[22] 马海红, 史铁钧, 宋秋生. 高分子通报, 2008, (9): 30~34.

[23] 齐士成, 汪尧双, 王红睿, 张孝阿, 江盛玲, 吕亚非. 航空材料学报, 2014, 34(1): 46~51.

[24] Zhang W F, Liu C L, Ying Y G, Ying W G, Dong W S. Mater Chem Phys, 2010, (121): 89~94.

[25] 刘春玲, 郭全贵, 史景利, 刘朗. 材料研究学报, 2006, 20(3): 245~249.

[26] 夏新年, 徐伟箭. 化工进展, 2007, 26(9): 1307~1310.

[27] 王宏斌, 党江敏, 任蕊, 冯卓星, 刘春玲, 董文生. 合成纤维工业, 2012, 35(2): 12~15.

[28] 刘春玲, 文越华, 程杰, 郭全贵, 曹高萍. 物理化学学报, 2005, 21(7): 786~791.

[29] Teng M, Qiao J, Li F T, Bera P. Carbon, 2012, (50): 2877~2886.

[30] 张敏敏, 田艳红, 张学军, 马小丰. 化工学报, 2012, 63(7): 2310~2316.

[31] 张东卿, 雷世文, 史景利, 郭全贵, 宋燕, 刘朗. 材料工程, 2007, (z1): 172~178.

[32] 张东卿, 史景利, 郭全贵, 宋燕, 刘朗. 宇航材料工艺, 2008, 38(4): 35~39.

[33] 张东卿, 史景利, 郭全贵. 材料工程, 2011, (9): 72~76.

[34] 钟宵. POSS/碳纤维/酚醛树脂复合材料的制备及性能研究. 北京: 北京化工大学硕士学位论文, 2012.

[35] 谢概, 宋庆松, 邓德鹏, 刘勇. 工程塑料应用, 2014, 42(6): 117~121.

[36] 宋庆松, 谢概, 邓德鹏, 刘勇. 计算机与应用化学, 2014, 31(6): 683~686.

[37] 宋天丹, 李秀红, 陈志远, 刘勇, 邢长民, 李松年, 刘月星. 纺织导报, 2014, (1): 61~63.

[38] 王欣, 刘勇, 闫华, 关昌峰, 杨卫民. 化工学报: 2012, 63(1): 320~324.

[39] 李秀红, 宋天丹, 陈志远, 刘月星, 何红, 张有忱, 刘勇. 纺织学报, 2014, 35(10): 163~168.

[40] 夏令涛, 刘勇, 丁玉梅, 苑会林, 杨卫民. 塑料, 2012, 41(6): 1~3.

[41] Hutmacher D W, Dalton P D. Asian J. 2011, 6: 44~56.

[42] Xie G, Chen Z Y, Seeram R, Liu Y. J Appl Polym Sci, 2015: DOI: 10.1002/app.42574.

[43] 任蕊, 皇甫慧君, 王燕, 石磊. 应用化工, 2013, 42(1): 152~160.

[44] 郭金海, 齐鲁. 合成纤维工业, 2009, 32(5): 36~39.

[45] 杨彦峰, 何继敏, 陈同海, 薛平. 工程塑料应用, 2013, 41(8): 35~38.

Development of Phenolic Fibers Prepared by Electrospinning

WANG Ying, XIE Gai, LIU Yong*

(College of Mechanical and Electric Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Phenolic resin is a widely used synthetic resin, including thermoset and thermoplastic resins. It has extraordinary flame, heat and corrosion resistance. Phenolic fiber is crosslinked fiber made of phenolic resin. The traditional preparation methods of phenolic fiber are melt spinning and wet spinning, and then electrospinning method appeared recently. According to the types of phenolic resin, this article introduces the research progress respectively in electrospinning of thermoset, thermoplastic and composite of thermoplastic/thermoset phenolic resin. In terms of improving the properties of phenolic fiber, four kinds of electrospinning methods of preparing phenolic fiber were introduced, including adding inorganic salts, curing by microwave radiation, curing by stepwise non-uniform heating rate, and modifying by graphene oxide. In addition, the research of our lab on preparation of phenolic fiber using melt electrospinning was also summarized. The existing problems and future development of phenolic fiber were pointed out.

Key words: Electrospinning; Phenolic fiber; Thermoset phenolic resin; Thermoplastic phenolic resin; Optimization methods