

酚醛纤维的制备及应用研究进展

陈雨洁¹ 马海燕^{1,2} 马海军¹

1. 南通新帝克单丝科技股份有限公司, 江苏 南通 226003;
2. 南通大学 化学化工学院, 江苏 南通 226003

摘要:介绍酚醛纤维的纺丝方法、性能及应用,分析不同纺丝方法的优缺点,展望酚醛纤维未来的研究方向,以期后续研究开发新型酚醛纤维材料提供参考。

关键词:酚醛纤维;湿法纺丝;熔融纺丝;离心纺丝;静电纺丝;性能;应用

中图分类号:TQ 342.9

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2024)07-0038-06

Research progress in the preparation and application of phenolic fibers

Chen Yujie¹, Ma Haiyan^{1,2}, Ma Haijun¹

1. Nantong NEWTEC Monofilament Technical Co., Ltd., Nantong 226003, Jiangsu, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226003, Jiangsu, China

Abstract: The spinning methods, properties and applications of phenolic fibers were introduced, the advantages and disadvantages of different spinning processes were analyzed, and the future research directions of phenolic fibers were outlined, hoping to provide references for subsequent research and development of novel phenolic fiber materials.

Keywords: phenolic fiber; wet spinning; melt spinning; centrifugal spinning; electrospinning; performance; application

酚醛纤维是一种具有高度交联网状结构(交联度>85%)的纤维,其是由美国的 Economy 团队于1968年首次研发制备的^[1]。它的出现打破了三维交联树脂无法成纤的固有观念。随后,1970年,美国金刚砂公司实现了其熔融纺丝法工业化生产,推出了商品名为“Kynol”的酚醛纤维系列产品^[2],还和日本方合作成立了日本 Kynol 公司,专门负责酚醛纤维的生产和销售。此后,日本群荣化工收购了酚醛纤维的专利,并进一步开发了离子交换型和防辐射型等功能性酚醛纤维^[3]。国内方面,我国酚醛

纤维研究工作进展相对缓慢。20世纪70年代,上海纺织研究院率先开展了酚醛纤维的研究工作,并推出了聚乙烯醇(PVA)改性酚醛纤维的湿法纺丝方法;随后,中科院山西煤化所开展了以商用树脂为原料,通过熔融纺丝技术制备酚醛纤维的研究工作,并以提高酚醛树脂的碳化率为目标进行改性,得到了性能优良的酚醛基活性碳纤维。此后,天津工业大学、陕西师范大学、中原工学院等高校围绕酚醛树脂的合成、改性、纺丝,以及纤维的固化和碳化等,发表了很多论文及专利^[4-5],但市场上始终未见其工

收稿日期:2024-03-11

作者简介:陈雨洁,女,1998年生,助理工程师,硕士,主要从事高聚物改性及功能纤维制备方面的研发工作,c1450944027@163.com

通信作者:马海燕,mhyan2528@163.com

业化产品,这主要是因为熔融纺丝法所得初生丝脆性大,经不起后道拉伸,且高挥发性和剧毒性固化剂给生产带来了一系列环保与安全问题,而湿法纺丝法为保证可纺性添加了其他高相对分子质量聚合物,这将影响酚醛纤维自身的性能,还有其他纺丝方法仍停留在实验室研究阶段,这些都使得酚醛纤维的产业化较为困难。

本文将介绍酚醛纤维的性能特点,深入阐述酚醛纤维不同的纺丝方法及其优缺点,总结近年酚醛纤维的应用进展及发展趋势。

1 酚醛纤维及其性能

酚醛纤维是以酚醛树脂为原料,经纺丝、交联固

化制得的一种内部无结晶、无取向且呈三维交联结构的纤维。其主要原料酚醛树脂由甲醛和苯酚在酸/碱催化下脱水缩聚而成。酚醛树脂根据原料配比和反应条件不同,常分为热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂 2 种^[6]。合成热塑性酚醛树脂时采用酸性催化剂,控制酚与醛的摩尔比不小于 1,缩聚反应后加入乌洛托品(HMTA)等固化剂,交联形成三维网状结构的聚合物。合成热固性酚醛树脂时使用碱性催化剂,控制酚与醛的摩尔比小于 1,制备得到含有活性羟甲基的可溶性树脂。这类树脂在催化剂或加热条件下可进一步进行体型缩聚反应,直至形成不溶且不熔的固化树脂。2 种酚醛树脂的化学结构如图 1 所示。

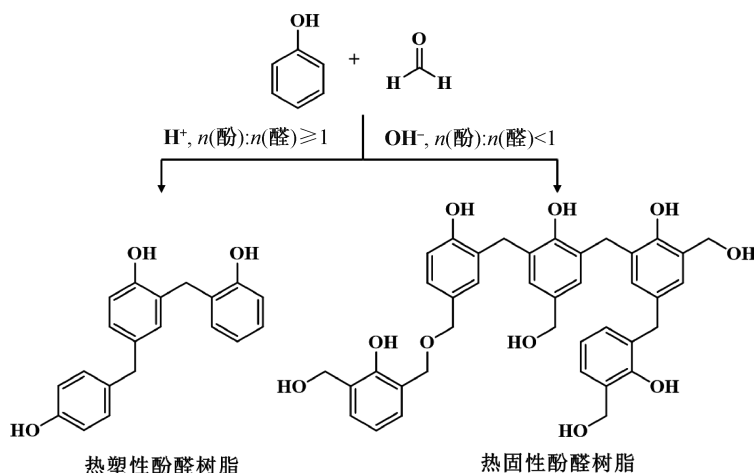


图 1 热塑性和热固性酚醛树脂的化学结构

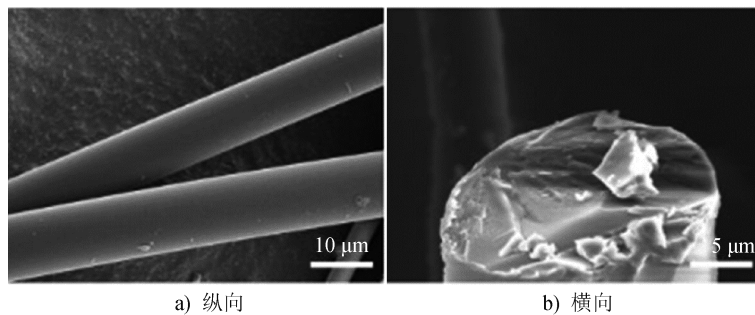
Fig. 1 Chemical structure of thermoplastic and thermosetting phenolic resins

酚醛纤维由质量分数约 76% 的碳元素、6% 的氢元素和 18% 的氧元素组成,且不含其他元素,结构与固化树脂相同,是以苯环为基本单元的三维交联结构,其扫描电镜照片如图 2 所示。日本生产的 Kynol 酚醛纤维外观呈金黄色,密度为 1.27 g/cm^3 ,纤维拉伸强度在 $1.3 \sim 1.8 \text{ cN/dtex}$,断裂伸长率约 10%~60%,耐热性能好,热膨胀率为 $1.3 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K} \cdot ^\circ\text{C})$,热膨胀系数为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ 。酚醛纤维具有突出的阻燃性能,极限氧指数(LOI)视纤维形态、加工工艺而定,一般在 30~34,在火焰中不熔融、无熔滴、不收缩,主要分解产物为 H_2O 和 CO_2 ,无其他有毒气体及烟雾产生。且得益于独特的三维交联结构,酚醛纤维不仅耐 2 500 $^\circ\text{C}$ 高温,而且离开火焰后即自熄并能形成完

整的碳层,碳化率在 50%~60%。除此之外,酚醛纤维还拥有许多其他优良的性能,如耐烧蚀绝热性、隔声性、耐化学腐蚀性、电绝缘性等^[7-8]。

2 酚醛纤维的制备工艺

酚醛纤维通常以酚醛树脂为原料制备,熔体或溶液形态的酚醛树脂从纺丝孔挤出后,经特定的方式凝固成纤,再经固化、卷绕等得到三维交联结构的酚醛纤维。酚醛树脂原料性质不同,纺丝方法也不尽相同。热固性酚醛树脂常采用湿法纺丝方法,热塑性酚醛树脂常采用熔融纺丝方法。离心纺丝和静电纺丝也是制备纳米酚醛纤维常用的方法。这 2 种方法制备流程简单,对原料性能要求较低,显著拓宽了酚醛树脂在纳米纤维材料领域的应用。



a) 纵向 b) 横向

图2 酚醛纤维的扫描电镜照片

Fig. 2 Scanning electron microscopy images of phenolic fibers

2.1 湿法纺丝

湿法纺丝的工艺流程如图3所示,其一般以PVA^[9-10]、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)^[11-13]为载体,通过与热固性酚醛树脂共混,先制得具有良好可纺性的纺丝溶液,再经喷丝孔挤出进入饱和硫酸钠凝固浴中,拉伸后经双扩散作用水洗、脱醛制得酚醛初生纤维,最后将初生纤维在高温下加热固化并充分交联,得到不溶且不熔的酚醛纤维。陈亚慧^[10]在酚醛树脂的合成过程中加入PVA和硼改性剂,并经湿法纺丝和真空热固化制备出硼改性酚醛纤维。在该纤维体系中,柔性的B—O键可以改善纤维的韧性,且硼添加量为10%时所得纤维性能最好,断裂强度和伸长率分别达183 MPa和8.02%。此外,凝固浴中少

量添加硼酸也可改善酚醛纤维的可纺性和力学性能。有研究表明,凝固浴中硼酸添加量为3%时,纤维在凝固浴中的拉伸效果较好,所得初生纤维直径更小,强度和伸长率也较好^[14]。Yin等^[12]以苯酚、甲醛和环氧氯丙烷为原料合成环氧改性热固性酚醛树脂,再与PVB共混,经湿法纺丝和热固化后制得酚醛纤维。研究发现,在酚醛树脂主体中引入环氧基可显著提高酚醛纤维的热稳定性和力学强度,纤维断裂伸长率达13.61%,断裂强度达121 MPa。其还采用新型微波固化纤维,效率更高,且微波固化6 min的纤维相比热固化的纤维,前者残碳率提高19%、断裂伸长率提高20%、断裂强度提高30%。

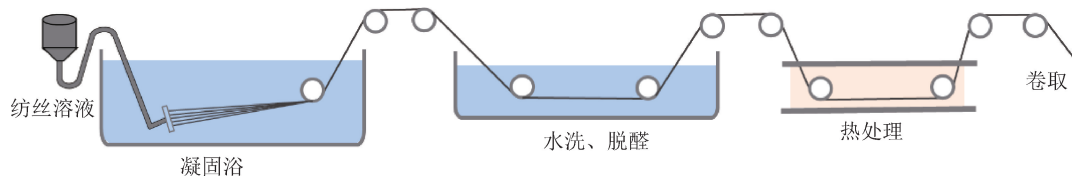


图3 酚醛纤维的湿法纺丝工艺流程

Fig. 3 Process flow for wet spinning of phenolic fibers

总之,湿法纺丝能充分利用PVA和PVB的潜在强度,纤维在凝固浴中经多级拉伸后力学性能和均匀性都较好,且固化方式简单,固化时间短,可实现长丝束酚醛纤维的连续化生产,但PVA等高聚物的引入也会对酚醛纤维的阻燃性、耐腐蚀性及耐热性等带来不利影响,同时湿法纺丝也存在溶剂挥发、凝固浴循环和回收等一系列问题。

2.2 熔融纺丝

熔融纺丝方法通常先将相对分子质量在800~1 000的热塑性酚醛树脂加热至熔融状态,再在机械力的作用下将树脂熔体从喷丝孔中挤出,经空气冷却并卷取后放入甲醛-盐酸混合水溶液中,通过固

化反应交联形成三维交联结构的酚醛纤维,其工艺流程如图4所示。纯热塑性酚醛树脂经熔融纺丝后得到的初生丝需冷却处理,且纤维强度低、脆性大、可纺性差,因此需对热塑性酚醛树脂进行共聚或共混改性处理。尼龙和酚醛树脂的相容性好,在热塑性酚醛树脂原料中添加质量分数5%~10%的尼龙6或尼龙1010是常见的共混改性方法。如,质量分数10%的尼龙6与热塑性酚醛树脂共混后,可纺性好,固化后纤维的强度达1.85 cN/dtex,平均断裂伸长率达34%^[2]。共聚改性则是在酚醛合成过程中引入其他组分,减少酚羟基的数量,减弱羟基氧化对纤维应用性能的影响。Chen等^[15]以硼酸改性剂、苯

酚、甲醛为原料合成了硼改性高邻位酚醛树脂,其利用树脂分子链上引入的硼酸锁住酚羟基。随后,通过熔融纺丝得到初生丝,并将初生丝浸入质量分数

18.5%的甲醛和质量分数 18%的盐酸混合水溶液中完成交联,得到强度达 214 MPa 的酚醛纤维。该纤维强度高于同条件下未经硼酸改性的酚醛纤维强度。

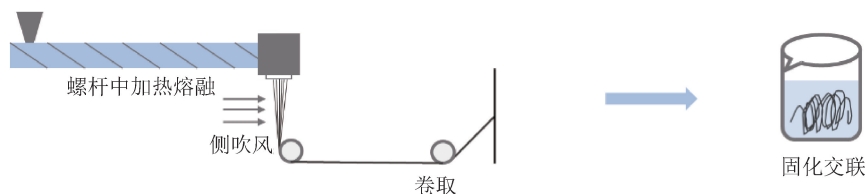


图 4 酚醛纤维的熔融纺丝工艺流程

Fig. 4 Process flow for melt spinning of phenolic fibers

熔融纺丝产量大,设备简单,成本低,是目前酚醛纤维最主要的工业化生产方式。其缺点是甲醛-盐酸溶液交联时易产生致癌的二氯甲醚污染环境,且固化工艺耗时长,纺丝和固化工艺不能连续进行。

2.3 静电纺丝

静电纺丝法生产酚醛纤维的原理是,先将热塑性或热固性酚醛树脂与一定量的助纺剂混合配制成功一的纺丝溶液,接着利用高压直流电场将纺丝液从针头处牵引出,随后针头处的液滴随着电压的增强逐渐形成泰勒锥,并逐渐延展、细化,最终形成纳米级酚醛纤维。

热塑性酚醛树脂为线型聚合物,可纺性能好。Imaizumi 等^[16]以含高相对分子质量(4 000~5 000)的热塑性酚醛树脂的甲醇溶液为纺丝溶液,通过静电纺丝法制备酚醛纤维,发现添加少量 PVB 可降低溶液黏度,有利于制备直径小且均匀的纤维。但热塑性酚醛树脂制备酚醛纤维时需使用固化剂。

热固性酚醛树脂通过静电纺丝法制备酚醛纤维无需在交联浴中固化,其加热即可交联,可操作性强。但纯热固性酚醛树脂黏度太小,其液滴在高压电场中难以及时形成纤维,易在针头处直接滴落,因此需要加入高分子聚合物以提高纺丝溶液黏度,确保喷头能均匀喷出溶液,提高溶液可纺性。刘双等^[17]以 PVA 和热固性酚醛树脂为原料制备纺丝溶液,并经静电纺丝法加工得到复合纳米纤维,随后对复合纳米纤维进行固化和碳化处理,制得了纳米碳纤维。Bai 等^[18]以甲阶酚醛树脂和高相对分子质量 PVB 为原料,以二甲基甲酰胺(DMF)和乙醇为溶剂,经静电纺丝和热固化工艺制备了不同直径的酚醛超细纤维。上述研究发现,PVA 和 PVB 的添加能显著提高热固性酚醛树脂的黏度,但 PVA 和 PVB

占比过高时,这些线性高分子聚合物在酚醛碳化过程中易裂解,并影响最终纤维的强力。此外,纺丝液中溶剂挥发不完全时,易造成纤维在接收板上粘连严重,进而影响纤维形态。

基于此,有研究者^[19]将热塑性和热固性树脂混合,通过静电纺丝法制备纳米酚醛纤维,并在氮气氛围内缓慢升温至 160 °C 完成了固化交联。热固性酚醛树脂中含有未完全反应的亚甲基,其在高温下可以自固化;而热塑性酚醛树脂中含有 HMTA,其可以进一步反应固化交联,确保固化交联充分,有效提高了纤维的交联度,只是该方法为确保纤维形态,要求在纤维达到玻璃化转变温度之前开始交联,故需在氮气氛围中保持较低的加热速率(0.1 °C/min),这降低了实际生产效率。

2.4 离心纺丝

离心纺丝法即利用离心力的作用,将高速旋转装置中的酚醛树脂溶液或熔体从壁孔中连续挤出形成射流,并伴随着溶剂挥发或熔体冷却,在接收板上得到超细纤维,再将纤维置于盐酸-甲醛溶液中固化交联一段时间,得到固化的酚醛纤维。孔德美^[20]以自制的热塑性叔丁基酚醛树脂为原料,利用不同的熔融温度并通过水平旋转离心成纤,再结合后续的盐酸-甲醛固化,成功制备了酚醛纤维。研究结果显示,所得纤维结构均匀性较好,长度较长,纤维直径分布在 9~20 μm,其中当熔融温度为 200 °C 时,水平离心纺丝可使纤维得到更好的拉伸,其分子链分布更规整,耐热性和残碳率更高。赵波波等^[21]将相对分子质量约 2 890 的酚醛树脂提纯干燥后,在 140~150 °C 条件下离心熔融纺丝,制得纤维原丝,然后将原丝置于 HMTA-盐酸的混合水溶液中,升温固化交联,最终制得酚醛纤维。该研究使用 HMTA 代替

甲醛作为交联剂,有效避免了甲醛的挥发以及致癌物质二氯甲醚的产生,减少了对环境和人体的危害。

离心纺丝法可以很好地克服静电纺丝产量低、电场设计复杂、溶剂不易挥发、纤维收集困难等不足,具有工艺流程简单、产量高等优点,但其纺丝过程需保持高速旋转,对电机和轴承要求高。实际生产中,这种高速旋转会对轴承产生沉重的负荷,一旦轴承断裂,不仅影响生产效率,还增加加工成本。此外,离心纺丝技术的纤维成形机制较复杂,其加热装置及测温、控温系统的设计难度较高,故该纺丝技术及相关装置仍有待进一步研发与优化。

3 酚醛纤维的应用

3.1 阻燃隔热材料

鉴于酚醛纤维优异的阻燃隔热性能,其可替代受限使用的石棉,通过纯纺或与其他纤维混纺的工艺,制备理想的阻燃纺织品,用于防火隔热服、绝热服、防寒服、篷盖布、消防器材的防火罩布等产品,以及阻燃地毯、窗帘、幕布等阻燃装饰用纺织品。酚醛纤维是一种体型交联的聚合物,能在高温下逐步碳化,生成二氧化碳和水,并及时带走纤维表面的热量,因此酚醛纤维的导热系数极低。在南非,一些小轿车和公共汽车采用酚醛纤维毡作为车顶部的车棚隔热层。欧洲众多飞机、高铁、舰船等内部也大量使用酚醛纤维产品作为阻燃保温材料,如睡袋、飞机逃生罩等^[22]。

3.2 电线电缆材料

酚醛纤维在火焰中不熔融,不散发有毒气体,碳化后形成的无定形结构碳一方面可以作为热的辐射体,促进热量散发,另一方面能在纤维表面形成绝缘性的保护层,隔绝氧气,因此其可用作电线材料,如电缆护套材料、电缆延燃延蔓材料等。

3.3 纤维增强复合材料

与其他纤维相比,酚醛纤维的耐摩擦性能和自润滑性能良好,因此可以将酚醛纤维与各种树脂类或橡胶类材料进行物理或化学混合,制备纤维增强复合材料。这种方法不仅可以改善材料的摩擦性能,还可以赋予材料耐热性、耐高温性,延长材料在极端环境中的使用寿命,拓宽材料的使用范围。边立平等^[23]通过模压工艺将酚醛纤维引入石英/苯并

噁嗪复合材料体系,并基于酚醛纤维碳残留物和熔融石英纤维之间的相互反应,降低原有材料的密度,有效解决了石英/酚醛复合材料烧蚀分层的问题。Hayes^[24]在玻璃纤维增强摩擦材料中加入酚醛纤维,发现添加质量分数5%的酚醛纤维的复合材料,其耐摩擦性能、弯曲强度等均有所提高。酚醛纤维尽管自身强度低,它的加入不会明显提高复合材料的强度,但相对密度小,可以减小复合材料的密度。当前,由酚醛纤维与橡胶制成的复合材料正逐渐被应用于导弹系统的耐热结构中^[25]。

3.4 酚醛基碳纤维与活性炭纤维

酚醛纤维的化学组成中仅有C、H、O这3种元素,其经800~1000℃的高温碳化后仍会保留原有的纤维形态。相比于聚丙烯腈(PAN)基碳纤维、黏胶基碳纤维和沥青基碳纤维,酚醛纤维的残碳率更高,碳化时小分子逸出少,环境污染小^[26]。酚醛基碳纤维属难石墨化碳材料,其不具备规则的晶体结构,而是呈玻璃态结构,排列紊乱,碳簇堆叠无序^[27],故这种结构较难制备高性能碳纤维,更适合制备多孔活性炭纤维。

与其他制备活性炭纤维的生产工艺相比,酚醛纤维无需预氧化处理,可直接碳化、活化,工艺更简单,所得纤维比表面积更大、导电性能更好,且成本更低。Wang等^[28]以酚醛纤维为前驱体通过一步碳化、CuCl₂活化,制备了含有大量超细微孔的酚醛基活性炭纤维。并发现,该纤维具有优异的CO₂动态吸附分离性能,且柔韧性和力学性能显著高于商用活性炭纤维。

除了CO₂吸附分离领域,酚醛基活性炭纤维还可用作柔性储能器件如超级电容器^[29]的电极材料,其超高的比表面积可以负载更多的活性物质,加之导电性能优异,是制备高比电容和高能量密度电容器的理想选择。

4 结语

酚醛纤维作为一种具有优异阻燃、耐高温、耐化学腐蚀、隔声吸声、电绝缘等性能的聚合物纤维,历经数十年的发展,已应用于航空航天、特种防护、吸附过滤、电子产业等多个关键领域。且随着科技的发展,酚醛纤维的应用范围将越来越广,酚醛纤维的

市场需求量也将越来越大。因此,加速推动我国酚醛纤维的研究从实验室走向工业化,是目前亟待解决的问题。

未来,酚醛纤维的研究可从以下方面开展:

(1)在现有技术基础上,开发新型酚醛纤维加工技术,探寻无甲醛固化方式;

(2)从原料改性入手,开发高相对分子质量或高可纺性的酚醛树脂,或将原料与其他物质复合,制备具有良好力学性能的酚醛纤维;

(3)继续探究酚醛纤维与其他聚合物制备新型复合材料的可行性,开发高性能、多功能酚醛纤维及产品,不断拓宽酚醛纤维的应用。



期刊采编平台

中国知网下载

参考文献

[1] ECONOMY J, CLARK R A. Fibers from novolacs: US3650102[P]. 1972-03-21.

[2] ECONOMY J, FRECHETTE F J, WOHRER L C. Nylon modified phenolic resin fibers: US4110277[P]. 1978-08-29.

[3] RAHMAN M D, DURHAM D L. Reduction of content of metal ions in novolac resin: JP2003160625A[P]. 2003-06-03.

[4] LEI Z X, WANG J, ZHANG C, et al. Fabrication of a mechanically tough and strong SiO₂@EPOSS modified novolac phenolic network by simultaneously improving its crosslinking inhomogeneity and crosslinking density[J]. Composites Science and Technology, 2021, 210: 108810.

[5] REN Y, LIN X, SHI Z J, et al. Improving the thermal and mechanical properties of phenolic fiber over boron modified high-ortho phenolic resin[J]. High Performance Polymers, 2021, 33(5): 587-597.

[6] GAO Y F, HUO Y, CHEN M Y, et al. Phenolic based porous carbon fibers with superior surface area and adsorption efficiency for radioactive protection [J]. Advanced Fiber Materials, 2023, 5(4): 1431-1446.

[7] 周逸如, 杨智联, 舒雨霞, 等. 酚醛基活性炭纤维的制备及其对亚甲基蓝染料溶液的吸附性能研究[J]. 产业用纺织品, 2019, 37(10): 7-14.

[8] KISKAN B, YAGCI Y. The journey of phenolics from the first spark to advanced materials[J]. Israel Journal of Chemistry, 2020, 60(1/2): 20-32.

[9] 李志生. PVA-酚醛树脂难燃纤维的制造方法[J]. 产业用纺织品, 1988, 6(2): 35.

[10] 陈亚慧. 酚醛纤维的湿法纺丝制备及性能研究[D]. 郑州: 中原工学院, 2023.

[11] 郑瑾, 王冬爽, 任东雪, 等. 酚醛纤维的湿法纺丝及其性能[J]. 上海纺织科技, 2021, 49(8): 48-51.

[12] YIN Y W, JIAO M L, LIU A F, et al. Preparation and properties of epoxy-modified thermosetting phenolic fiber [J]. e-Polymers, 2023, 23(1): 20228085.

[13] GU C Q, YANG K, LIU J X, et al. Preparation and properties of molybdenum-modified high-ortho thermosetting phenolic fiber [J]. Chemistry Select, 2024, 9(7): e202305061.

[14] 刘子豪. 硅改性酚醛纤维的湿法纺丝研究[D]. 郑州: 中原工学院, 2023.

[15] CHEN B, YU J R, ZHOU Y S, et al. Preparation, structure and properties of boron modified high-ortho phenolic fibers [J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(5): 678-686.

[16] IMAIZUMI S, MATSUMOTO H, SUZUKI K, et al. Phenolic resin-based carbon thin fibers prepared by electrospinning: additive effects of poly(vinyl butyral) and electrolytes[J]. Polymer Journal, 2009, 41(12): 1124-1128.

[17] 刘双, 宋燕, 马昌, 等. 静电纺丝法制备多孔纳米碳纤维及其电化学性能研究[J]. 新型炭材料, 2012, 27(2): 129-134.

[18] BAI Y, HUANG Z H, KANG F Y. Electrospun preparation of microporous carbon ultrafine fibers with tuned diameter, pore structure and hydrophobicity from phenolic resin[J]. Carbon, 2014, 66: 705-712.

[19] GEE D, WNEK G, LAYMAN J, et al. Electroprocessd phenolic materials and methods: US2007035055A1 [P]. 2007-02-15.

[20] 孔德美. 不同反应参数对叔丁基酚醛树脂的制备及酚醛纤维耐热性研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2012.

[21] 赵波波, 王亮, 李敬毓, 等. 六次甲基四胺交联酚醛纤维的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2022, 43(5): 57-62.

[22] 雷婷, 邵慧奇, 季小强, 等. 碳纤维树脂基复合材料的层合板工艺对其表面粗糙度的影响 [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2023, 49(4): 35-43.

(下转第 52 页)