

酚醛基电纺纤维的制备和分散形态研究*

廖若谷 史铁钧** 周玉波 王华林 翟林峰

(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘 要 用电纺技术制备了酚醛纤维及碳纤维.用合成的甲阶酚醛(A-stage resol)和聚乙烯醇(PVA)在不同配比下进行电纺,然后经150℃固化处理1 h,制得酚醛(PF)纤维.将PF和PVA质量比为1:2的酚醛纤维在不同的温度下进行热处理,得到的纤维直径均小于200 nm.用场发射扫描电镜(FESEM)观察并比较了纤维的直径和分散形态.用红外光谱(IR)证实了,在600℃下热处理后的酚醛纤维为碳纤维,分散形态最为理想.

关键词 电纺,酚醛,碳纤维,形态

电纺是一种制备超细纳米纤维的新方法.传统的纺丝技术(干纺、湿纺、熔体纺丝等)生产的纤维直径在几十到几百微米的范围内,而电纺技术生产的纤维直径可小于100 nm^[1,2].由于形成的纤维直径较小,因而具有较大的比表面积,例如直径为100 nm的纤维比表面积可达100 m²/g,因此在过滤和膜材料方面有广阔的应用前景^[3-5].同时它在生物医学材料^[6-8],增强复合材料方面也有很大的应用前景,因而近来受到极为广泛的关注.

酚醛纤维是新型耐燃有机纤维,具有一系列独特的性能,例如,它在2500℃火焰中既不熔化又不燃烧,仅呈现碳化,并保持纤维原有的形态,同时在烧蚀的条件下,具有良好的绝热性能,对各种酸及有机溶剂都有良好的耐腐蚀性能.因此它可广泛用作防火纤维,防火焰衣服,消防服,工业防火板,代石棉的密封垫圈等,在宇航国防工业上也发挥了显著作用^[9].酚醛纤维是以酚醛为单元,通过亚甲基桥连接起来的体型结构高聚物,因为不熔融不燃烧,因而在碳化过程中可以省去预氧化而直接碳化.它具有碳化速度快,碳化率高,收缩率小,瞬间强度保存百分率高以及逸出有害气体少等优点.它又属于难石墨化碳,适宜制造活性炭纤维(AFC)^[10].因此,将电纺技术可制备直径很小的纤维的优点和酚醛基碳纤维的优点结合起来,可制得具有高比表面积,吸附率高的活性炭纤维.根据国外专利报道,酚醛纤维有两种制造方法,熔纺法和湿纺法.湿纺法是用甲阶酚醛和聚乙烯醇混合后用湿法纺丝成型,经拉伸固化而制

得^[9].本工作用电纺的方法制备了酚醛/聚乙烯醇超细纤维,并将纤维在合适的条件下进行热处理,得到了超细的碳纤维.有关这方面的研究工作国内外一直鲜见报道.本工作希望为找到一条简便制备超细碳纤维的方法提供基础.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

聚乙烯醇(聚合度为1750±50),中国医药集团上海化学试剂公司;苯酚(A.R.),广东汕头市西陇化工厂;甲醛溶液(A.R.),37%~40%,广东汕头市西陇化工厂;氢氧化钠(A.R.),安徽宿州化学试剂厂.

1.2 实验步骤

甲阶酚醛在碱性条件下制备,苯酚和甲醛的摩尔比为1:2,采用两步法^[11],以氢氧化钠为催化剂,pH值约为9,反应时间约为5 h.制得水溶性的甲阶酚醛.PVA溶液的浓度为10 wt%.将制得的甲阶酚醛和PVA按不同质量比混合,在40℃条件下搅拌4 h.冷却静置,用于纺丝.电纺装置由高压电源,接收板,喷嘴等组成.主要实验参数如下,电纺电压为20 kV,接收距离为10 cm,喷嘴孔径为0.8 mm.将制得的电纺纤维在室温下干燥24 h后,在150℃下固化1 h即可得到酚醛纤维.将制得的酚醛纤维在分别300,600,700℃下热处理10 min,用于检测.

1.3 电镜及红外分析

用FESEM观察不同PF/PVA质量比的电纺纤维

* 2004-11-23 收稿,2005-02-20 修稿;国家自然科学基金(基金号50373010)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: stjdean@hfut.edu.cn

维,比较不同温度热处理的纤维的直径和分散形态.用 IR 检测未经热处理和经热处理的纤维的化学结构.

2 结果与讨论

2.1 PF 和 PVA 质量比对纤维形态的影响

PVA 对酚醛纤维的形态有重要作用. PVA (M_n 约为 80000)在其中起骨架作用,它在电场力的作用下形成纤维,酚醛均匀分布在其中,然后加热固化交联,从而形成酚醛纤维.因为甲阶酚醛的聚合度很低,只有 3 左右,不足以发生分子链间的缠绕,在较高的电场力作用下,不能形成连续的纤维,只能形成极小的液滴.

由图 1 可以看出,PF 与 PVA 质量比为 2:1 时,纤维的形态极不规整,粗细不一,而且纤维间出现粘并现象,甚至形成纤维毡(图 1a). 图 1(b)是图 1(a)局部放大 5000 倍的图片,可以看出,纤维之间的粘并现象很严重,单根纤维的长度很短,形成一种网状结构.从图 1(c)可以看到纤维的粗细很不均匀,粗的直径达到了 $1\text{ }\mu\text{m}$,而细的直径则在 200 nm 以下.这种现象的产生是由于甲阶酚醛的含量过多,使得整个溶液的粘度相对降低,溶液在喷丝口发生不均匀的分裂,所以产生的纤维粗细不均.纺出的纤维在到达接收板时没有完全干燥,在此后的干燥过程中,PVA 纤维会发生坍塌并缓慢铺展开来,随着溶剂的挥发,这些铺展开的纤维聚集在一起,干燥后粘并.而且,在此过程中,在 PVA 中聚合度低的酚醛也会从 PVA 中析出,也进一步促使纤维发生粘并.

随着 PVA 比例的增加,甲阶酚醛对 PVA 粘度的影响减小,因为 PVA 的成纤性很好,所以制得的纤维的形态变得越来越规整.从图 2 可以看出,当 PF 与 PVA 的质量相等时,得到的纤维比前一种纤维的形态规整得多.观察图 2(b)可以看出有些纤维呈带状,这是由于溶剂挥发后纤维坍塌所致.由于纺丝过程中的拉伸力作用和纤维表面剩余电荷的静电排斥作用,纤维还有一些扭曲现象.由于强大的电场力作用,直径较小的纤维被拉断(从图 2c 中可以看出).从图 2(a)中还可以清楚地看到在这一比例下得到的纤维更长一些,不像 PF:PVA = 2:1 时粘并纤维的长度很短.这是由于 PVA 的良好的成纤性造成的.

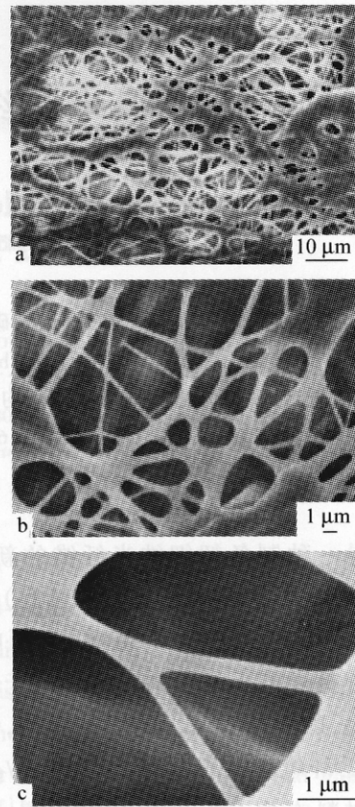


Fig.1 FESEM images of PF/PVA fibers at mass ratio of 2:1
a) 1500 $\times$; b) 5000 $\times$; c) 20,000 $\times$

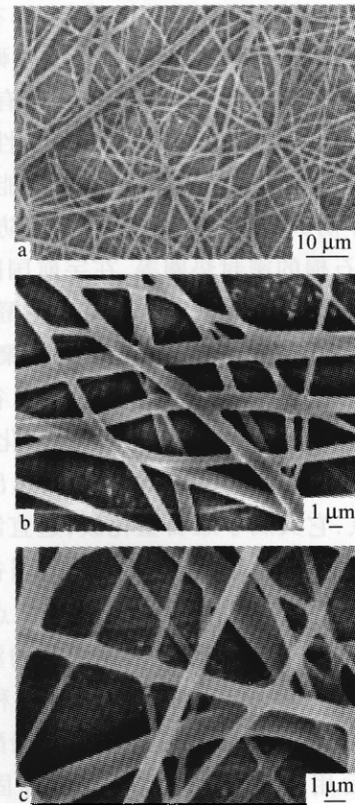


Fig.2 FESEM images of PF/PVA fibers at mass ratio of 1:1
a) 1500 $\times$; b) 5000 $\times$; c) 8000 $\times$

当 PVA 的含量为 PF 的 2 倍时,由于酚醛在 PVA 中被大量的 PVA 分子链缠绕,在干燥过程中不易从中析出,所以不容易发生粘并现象,形态最规整.在图 3(a)中可以看到,纤维之间分散得较开,制得的纤维较长,直径较小,纤维不像前面的那样扁平.这是由于 PVA 的良好成纤性能决定的.纤维由喷丝孔中喷出后,溶剂在空气中迅速挥发,到达接收板时已经比较干燥,所以不会发生粘并现象.而且,在这个比例下,溶液的粘度较大,在喷丝孔分裂时较均匀,所以得到的纤维形态也更均匀.同时,纤维在空中的行程更长,因而得到的纤维就更细.由 FESEM 所附带的 INCA 软件测得此纤维(图 3b)的直径小于 200 nm.由于在酚醛纤维前驱体制备中,选取 PF 与 PVA 质量比为 1:2 时制得的纤维形态最好,直径最小,所以在固化及热处理过程中都采用 PF:PVA = 1:2 的纤维进行实验.

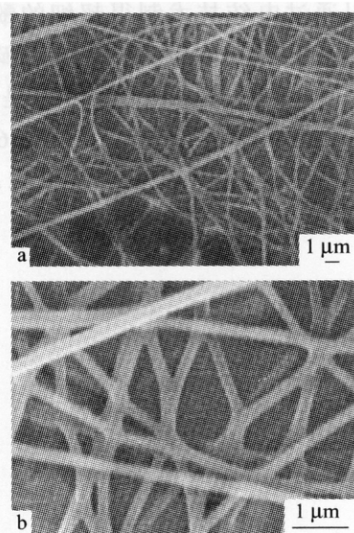


Fig. 3 FESEM images of PF/PVA fibers at mass ratio of 1:2

a) 5000 $\times$; b) 20,000 $\times$.

2.2 酚醛纤维的热处理分析

将上述 PF:PVA = 1:2 的纤维在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下固化处理 1 h,然后在不同温度下进行热处理,最终在 600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下得到直径较小的纤维.

由图 4(a)可以看出电纺纤维固化后形态变得更均匀,基本没有粘并现象出现.由于固化的作用,PVA 中不再存在小分子量的甲阶酚醛,在固化过程中原本分散的甲阶酚醛交联成为体型结构,同时 PVA 分子链穿插于酚醛交联网中,使 PVA 形成的纤维的形态更规整,直径更小(由原来的 200 nm 左右减小到 140 nm 左右).在 150 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,

PVA 分子不发生分解,所以整个纤维的直径减小不是很多,仅仅是由于酚醛的固化收缩作用使纤维的直径减小.温度升高到 300 $^{\circ}\text{C}$ 时,PVA 分解还不很严重,所以纤维直径变化也不是很大.同时由于酚醛固化为体型结构保持了纤维的形态,所以纤维的整体形态和 150 $^{\circ}\text{C}$ 固化纤维的形态差不多.当温度升高到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,纤维直径明显减小,较小的纤维直径达到了 71.3 nm.纤维的表面变得凹凸不平,而且有一些小孔出现.这是由于 PVA 和酚醛都发生了分解的缘故.此时 PVA 已经基本分解完全,而酚醛也发生了碳化,所以纤维直径变得很小.纤维的表面留下的小孔则是 PVA 的分解造成的.温度及一步升高到 700 $^{\circ}\text{C}$,很多纤维发生了分解,只有小部分的纤维保留了下来,而且纤维的形态变得更不规整,纤维表面有很多酚醛分解后留下的小孔.

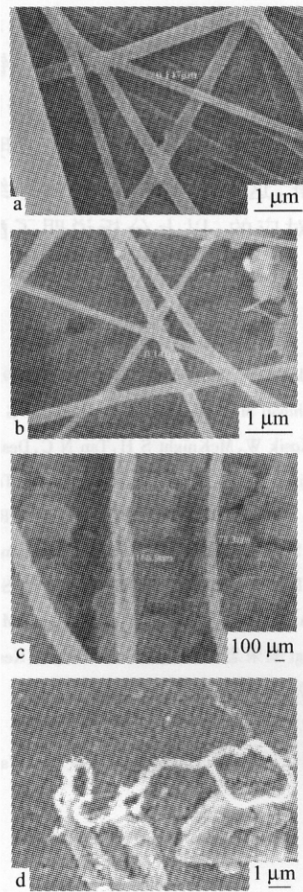


Fig. 4 FESEM images of PF fibers calcined at different temperature

a) 150 $^{\circ}\text{C}$; b) 300 $^{\circ}\text{C}$; c) 600 $^{\circ}\text{C}$; d) 700 $^{\circ}\text{C}$

由图 5 可以看出,对未经过热处理的 PF/PVA 纤维(谱图 a),在 3000 ~ 3500 cm^{-1} 之间有羟基峰,因为 PVA 上有大量的羟基存在,而且酚醛上也有酚羟基和羟甲基存在.在 2800 ~ 2900 cm^{-1} 之间有

C—H 键的伸缩振动和弯曲振动,这是 PVA 和酚醛上亚甲基的贡献.在 1600 cm^{-1} 附近有一个中强的吸收峰,对应苯环骨架的振动. $1020\sim 1240\text{ cm}^{-1}$ 对应着 C—O 的伸缩振动,这是 PVA 和 PF 共同贡献的.但不能由这个谱图判定 PVA 和 PF 之间发生反应,只能说明 PVA 在电纺过程中主要起到骨架的作用,使成纤性变好.经过 150°C 固化的纤维(谱图 b),由于酚醛上羟甲基之间的反应,羟基减少,使该吸收峰的强度减弱.但 C—H 键的吸收峰没有发生大的变化,说明 PVA 还没有发生分解.在 1050 cm^{-1} 左右出现的峰对应的是 C—O—C 的伸缩振动,它是酚醛交联后形成的醚键,说明酚醛经过 150°C 的固化处理后发生交联.对经过 300°C 煅烧的纤维(谱图 c)来说,羟基峰的强度减小得更多,而且 C—H 键吸收峰变得很弱,说明在此温度下,PVA 已经大量分解,在 1450 cm^{-1} 处的吸收峰主要为酚醛中亚甲基的变形振动吸收峰. 750 cm^{-1} 左右的峰是交联后亚甲基桥键产生的吸收峰.当温度进一步升高到 600°C (谱图 d)时,可以看到,大部分的吸收峰都消失,说明此时 PVA 已经完全分解,这与电镜中看到的纤维直径的减小趋势是相对应的.以上分析说明了酚醛纤维在

600°C 下处理得到的超细纤维为碳纤维.

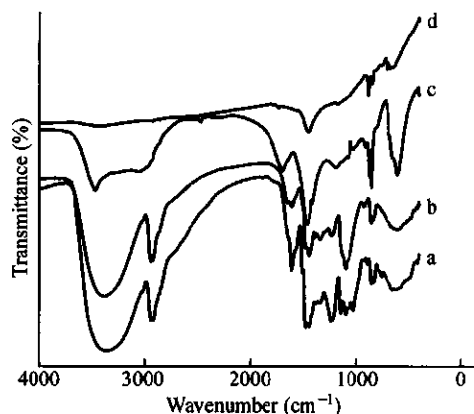


Fig. 5 IR spectra of PF fibers and fibers calcined at different temperatures

a) As-synthesised material; b) Fibers calcined at 150°C ;
c) Fibers calcined at 300°C ; d) Fibers calcined at 600°C

由上可知,利用 PVA 的骨架作用,合成的甲阶酚醛可以通过电纺技术制得超细的酚醛纤维.再将制得的酚醛纤维通过热处理可制得碳纤维.实验发现,当 PF 与 PVA 的质量比为 1:2 是得到的酚醛纤维分散形态比较满意.以此纤维在 600°C 下煅烧可得到平均直径约为 100 nm 的碳纤维.

REFERENCES

- 1 Doshi J, Reneker D H. *Journal of Electrostatics*, 1995, 35: 151 ~ 160
- 2 Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P, Rutledge G C. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(8): 1149 ~ 1151
- 3 Deitzel J M, Kosik W, McKnight S H, Tan N C, Desimone J M, Crette S. *Polymer*, 2003, 43: 1025 ~ 1029
- 4 Fang Zhuangxi(方壮熙), Zhang Lu(张璐), Han Tao(韩涛). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (4): 500 ~ 505
- 5 Ryu Y J, Kim H Y, Lee K H, ChonPark H, Lee K R. *European Polymer Journal*, 2003, 39: 1883 ~ 1889
- 6 Yoshimoto H, Shin Y M, Terai H, Vacanti J P. *Biomaterials*, 2003, 24: 2077 ~ 2082
- 7 Kenawy E R, Bowlin G L, Mansfield K, Layman J, Simpson D G, Sanders E H, Wnek G E. *Journal of Controlled Release*, 2002, 81: 57 ~ 64
- 8 Luu Y K, Kim K, Hsiao B S, Chu B, Hadjargyrou M. *Journal of Controlled Release*, 2003, 89: 341 ~ 353
- 9 Yin Rongzhong(殷荣忠). *Phenol Formaldehyde Resin and Its Application(酚醛树脂及其应用)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1990. 287 ~ 291
- 10 He Fu(贺福), Yang Yonggang(杨永岗). *Hi-Tech Fiber & Application(高科技纤维与应用)*, 2003, 28(5): 19 ~ 26
- 11 Hu Zhiguo(胡治国), Yuan Qiaolong(袁养龙), Wang Dening(王得宁). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 195 ~ 200

THE STUDY ON PREPARATION AND MORPHOLOGY OF ELECTROSPUN FIBERS BASED ON PHENOL FORMALDEHYDE

LIAO Ruogu, SHI Tiejun, ZHOU Yubo, WANG Hualin, ZHAI Linfeng

(*School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009*)

Abstract The preparation of carbon fibers based on phenol formaldehyde by electrospinning was reported. Synthetical A-stage resol and PVA solutions of different mass ratios were used for electrospinning. After solidified at 150 °C for an hour, phenol formaldehyde (PF) fibers were obtained. When the PF fibers (mass ratio of PF and PVA as 1:2) were calcined at different temperature, the fibers based on PF were obtained, whose diameters were less than 200 nm. By field emission scanning electron microscopy (FESEM), the diameter and morphology of the fibers were observed and compared. The IR spectra showed that the fibers calcined at 600 °C were carbon fibers with expected morphology.

Key words Electrospinning, Phenol formaldehyde, Carbon fibers, Morphology