

PVC 阻燃酚醛纤维的制备及其性能

党江敏 任蕊 刘春玲 董文生

(陕西师范大学应用表面与胶体化学教育部重点实验室,西安 710062)

文 摘 以聚氯乙烯(PVC)改性酚醛树脂为原料,采用熔融纺丝法制备出 PVC 阻燃酚醛纤维。通过 SEM、DMA、TG、FT-IR 等分析手段,对 PVC 阻燃酚醛纤维的结构和性能进行了研究。与纯酚醛纤维相比,PVC 阻燃纤维的韧性和阻燃性提高,但其热稳定性和残碳率稍有降低。当 PVC 含量为 0.5wt % 时,其拉伸强度从 123 MPa 提高至 150 MPa,极限氧指数从 32.1% 提高至 38.5%,在空气气氛下 600℃ 的残碳率从 87.4% 降至 70.9%,在氮气气氛下 1 000℃ 的残碳率从 62.8% 降至 59.7%。

关键词 PVC 阻燃酚醛纤维,PVC,阻燃性,热稳定性

Preparation and Properties of PVC Flame-Retardant Phenolic Fibers

Dang Jiangmin Ren Rui Liu Chunling Dong Wensheng

[Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry (Shaanxi Normal University), Ministry of Education, Xi'an 710062]

Abstract Phenolic fibers modified by PVC (Polyvinyl Chloride) have been prepared by melt-spinning. SEM (Scanning Electron Microscope), DMA (Dynamic Mechanical Analysis), TG (Thermogravimetric Analysis) and FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) were employed to characterize the structure and performance of the PVC flame-retardant phenolic fibers. In comparison the PVC flame-retardant phenolic fibers with the pure phenolic fibers, the addition of 0.5wt% PVC in the precursor resin obviously increases mechanical strength and flame resistance of the resultant fibers. The tensile strength increases from 123.0 MPa to 150.0 MPa, and the limited oxygen index increases from 32.1% to 38.5%. However, the thermal stability of the PVC flame-retardant phenolic fibers is reduced. In addition, the carbon yield of the PVC flame-retardant phenolic fibers decreases from 87.4% to 70.9% at 600℃, from 62.8% to 59.7% at 1 000℃ in nitrogen.

Key words PVC flame-retardant phenolic fibers, PVC, Flame resistance, Thermal stability

0 引言

酚醛纤维具有良好的阻燃性、耐烧蚀性、耐腐蚀性而被广泛地应用于阻燃防火、航空航天、耐化学腐蚀等领域^[1-2]。但是,酚醛纤维也存在一定的结构缺陷,酚醛纤维的分子链中常含有苯环、酚羟基、二亚甲基醚键及亚甲基键,还存在少量具有乙缩醛结构的官能基。酚醛纤维是由碳、氢和氧元素构成的非晶态的三维网状结构。酚醛纤维分子中刚性基团(苯环)密度过大、空间位阻大、链节旋转自由度小,同时因酚羟基和亚甲基容易氧化,故强度不太高,耐磨性较差,韧

性和阻燃性也不太高。

针对酚醛纤维此结构缺陷问题,国内外学者都开展了相关的研究工作。文献[3]将硼酸与热塑性酚醛树脂混合熔融纺丝,硼酸封锁了酚醛树脂的酚羟基,使得纤维的极限氧指数提高至 37.2%。文献[4]还采用微波法实现酚醛纤维的快速固化,使得纤维的 *CH_2OH 与苯环、酚羟基进行反应,提高纤维的交联密度和阻燃性能。K. Ohtomo 等^[5]采用聚酰胺、多聚苯甲酸酯及聚乙烯对苯二甲酸对热塑性酚醛树脂进行修饰,制品不仅具有良好的可纺织性,优异的拉

伸及回弹性能,同时又不影响其耐热阻燃性能。Tomomi Okuhashi 等^[6]用磷酸衍生物改性酚醛树脂后制得极限氧指数为 36% 的阻燃性酚醛纤维。

PVC 具有阻燃(阻燃值为 40 以上)、耐化学药品性高、力学性能及电绝缘性良好等优点。本文将高阻燃性 PVC 引入到酚醛体系中,以期提高纤维的阻燃性和韧性。

1 实验

1.1 原料

苯酚,广东光华化学厂有限公司;甲醛,37wt% 溶液,天津市北辰方正试剂厂;草酸,国药集团化学试剂有限公司;PVC,宁夏嘉峰化工有限公司,以上均为分析纯。

1.2 性能测试及结构表征

拉伸强度、弹性模量和断裂伸缩率都采用 Q800DMA 型动态黏弹谱仪(美国 TA 公司)测试,热失重采用 Q1000DSC+LNCS+FACS Q600SDT 型热分析系统(美国 TA 公司)进行检测,升温速率为 10℃/min,条件为空气和氮气气氛;红外光谱用 EQUINX55 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)检测,采用 KBr 压片法,纤维质量为 KBr 质量的 1%;极限氧指数采用山东省纺织科学研究院研制的 LFY-606 型极限氧指数仪检测,0.2 g 的酚醛纤维编制成 12 cm 长的辫子进行检测。

氧指数(OI)或极限氧指数(LOI)是指在试验条件下刚刚能维持燃烧所需的最低氧浓度,即氧在其与氮的混合气体中的最低体积分数,计算式如下:

$$LOI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100\%$$

式中, $[O_2]$ 为试验时的氧气流量; $[N_2]$ 为试验时的氮气流量。本文中固定氮气流量为 7.5 L/min,然后调节样品燃烧所需的氧浓度,根据其氧浓度计算极限氧指数。

1.3 PVC 改性酚醛纤维的制备工艺

将一定量的苯酚(94 g),37% 甲醛溶液(69 g),草酸(0.5 g,苯酚的 0.5wt%)加入三口烧瓶中,于 100℃ 条件下回流搅拌 6 h,减压蒸馏干燥后降温至 110℃ 加入占苯酚的 0.5wt%、1.0wt%、2.0wt%、5.0wt% 的 PVC 继续反应 1 h,即得到 PVC 改性酚醛树脂。将上述制备的改性酚醛树脂在适当的温度下熔融纺丝,得到初生纤维。将其浸于固化液^[7]中,经过一定的程序升温处理,即可得到 PVC 阻燃酚醛纤维。样品编号依次为:1#、2#、3#、4#。未加 PVC 的酚醛纤维样品为 0#。

2 结果与讨论

2.1 对树脂软化点和可纺性的评价

用针入法进行改性树脂的软化点及可纺性测试^[8],表 1 为样品的软化点和可纺性评价。由表 1 可见,随着 PVC 加入量的增多,样品的软化点先降低后升高,可纺性下降,说明 PVC 的加入降低了酚醛树脂的熔点;随着异类物质掺入量的增多,与主体树脂相容性变差,导致体系流动性降低,可纺性逐渐降低。当 PVC 含量为 0.5wt% 时,树脂可纺性最好;PVC 含量 5wt% 时,可纺性最差,树脂到达软化点后不能拉丝。

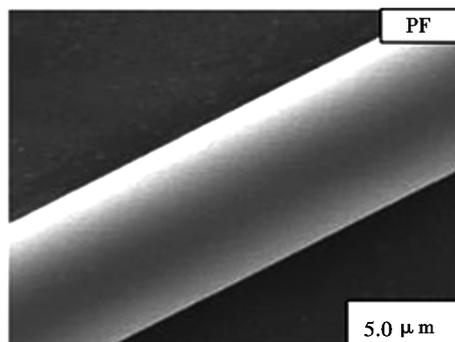
表 1 样品的软化点和可纺性评价

Tab.1 Softening point and spinning evaluation of samples

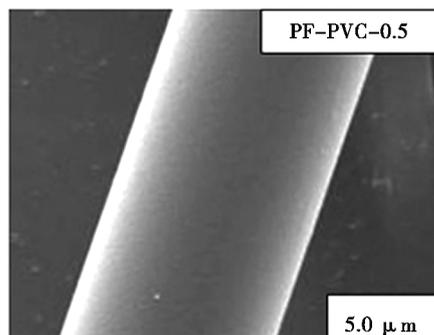
样品	软化点 /℃	可纺性	最佳纺丝温度 /℃	可纺温度 /℃
0#	134	拔丝较长、很均匀、较细,佳	168	140-173
1#	103	拔丝较长、较均匀、较细,中	135	106-154
2#	105	拔丝较长、较均匀、较细,偏差	145	108-153
3#	123	拔丝较长、易断、不均匀,差	165	127-165
4#	125	不能拔丝		

2.2 PVC 阻燃酚醛纤维的微观形貌

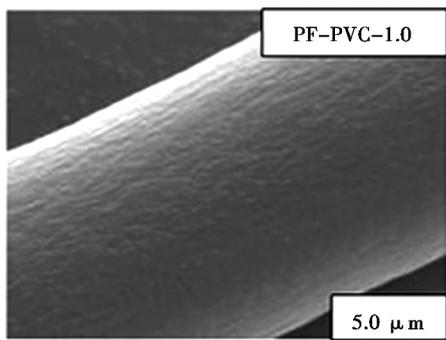
为了进一步考察 PVC 与酚醛树脂的相容性,采用 SEM 观察初生纤维的外观形貌。由图 1 可见:随着 PVC 掺入量的增多,初生纤维直径逐渐增大,表面粗糙度也增加,表明改性树脂可纺性逐渐下降,PVC 与酚醛树脂相容性变差。



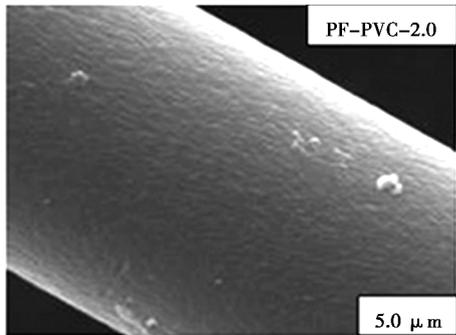
(a) 0#



(b) 1#



(c) 2[#]



(d) 3[#]

图1 不同PVC含量初生酚醛纤维的SEM图

Fig.1 SEM micrographs of spun fiber with different PVC contents

2.3 PVC阻燃酚醛纤维的红外光谱分析

图2是PVC、0[#]和1[#]样品的红外谱图,由图可见,2 914 cm⁻¹处归属为—CH₂—的伸缩振动吸收,1 436 cm⁻¹处为C—H键弯曲振动吸收峰,691和613 cm⁻¹处为C—Cl键伸缩振动吸收峰^[9]。

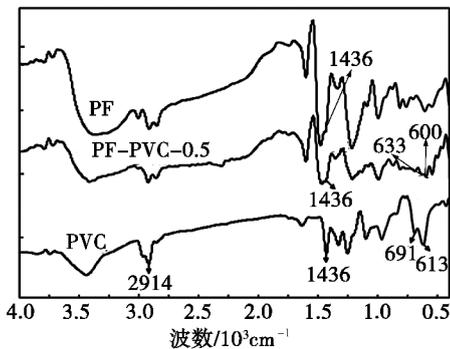


图2 PVC、酚醛纤维和PVC阻燃酚醛纤维的红外谱图

Fig.2 IR spectra of PVC, phenolic fibers and PVC flame-retardant phenolic fibers

从图2可见:改性纤维除3 400 cm⁻¹处酚羟基振动吸收峰,2 914 cm⁻¹处为—CH₂—的伸缩振动吸收峰,2 815 cm⁻¹处为—CH₃—的伸缩振动吸收峰^[10-12],1 600 cm⁻¹处苯环的骨架振动吸收峰,650 ~ 1 000 cm⁻¹处芳环中孤立氢的弯曲振动吸收峰外,1 436

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011年 第5期

cm⁻¹处的吸收峰明显增强,并且在600和633 cm⁻¹处出现两个新的特征吸收峰。1 436 cm⁻¹处吸收峰明显增强是由于PVC引入到了酚醛体系中,PVC碳链中含有C—H键;600和633 cm⁻¹处吸收峰归属于C—Cl键,PVC红外谱图中600 ~ 700 cm⁻¹处为C—Cl键的特征吸收峰^[9]。由以上分析可知:PVC其实是以物理形式引入到酚醛体系中。

2.4 PVC阻燃酚醛纤维的力学性能

图3为PVC阻燃酚醛纤维的力学性能。由图3可知,随着PVC加入量的增多,纤维强度和模量均是先增大后减小。当PVC含量为0.5wt%时,纤维强度达到其峰值150 MPa,当PVC含量为2wt%时,纤维强度最低为110 MPa。强度增大的原因是PVC柔性长链的引入,降低了酚醛纤维三维交联结构的刚性对整体结构柔韧性的影响,有效提高了纤维的韧性。强度降低的原因是随着PVC加入量的增多,受树脂和PVC相容性的影响,纤维强度提高幅度有限;也可能是在纤维固化的过程中,游离的PVC会阻止苯环与⁺CH₂OH的反应^[7],从而降低了纤维中亚甲基桥键的数量,而亚甲基桥键的数量直接影响着固化纤维的交联密度,纤维强度降低^[3]。

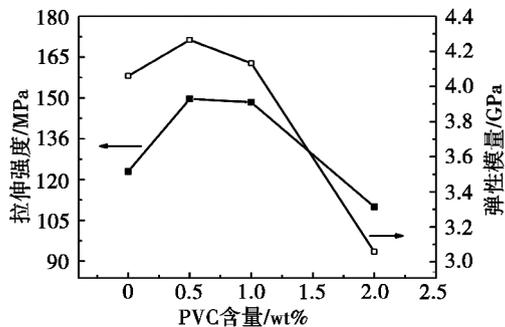


图3 PVC阻燃酚醛纤维的力学性能

Fig.3 Mechanical properties of PVC flame-retardant phenolic fibers

2.5 PVC阻燃酚醛纤维的阻燃性能

图4为样品的极限氧指数。由图4可见,随着PVC加入量的增多,PVC阻燃酚醛纤维的极限氧指数呈现上升的趋势。当PVC含量为0.5wt%时,极限氧指数从32.1%增至38.5%,增大效果明显,原因是PVC本身的极限氧指数较高(>40),且随PVC在酚醛纤维中所占的比例增加,纤维的极限氧指数也相应增加;当PVC含量超过0.5wt%时,极限氧指数从38.5%增至39.4%,增大幅度较低,原因是随着PVC含量的增多,树脂的纺丝温度逐渐升高,致使PVC有分解现象,故其在纤维中所占比例有所减少,极限氧

指数增大不明显。

合成纤维的燃烧是材料和高温热源接触,吸收热量后发生热解反应,热解反应生成易燃气体,易燃气体在氧存在的条件下,发生燃烧,燃烧产生的热量被纤维吸收后,又促进了纤维继续热解和进一步燃烧,形成循环^[13]。尽管酚醛纤维同其他实用型合成纤维相比,极限氧指数高,发烟量极低,但热解过程中溢出的气体主要是 H₂、CO 和 CH₄,这些气体均为易燃气体。为了更有效的抑制这些气体的燃烧,将 PVC 引入酚醛纤维中,以期提高其阻燃性能。

PVC 的阻燃机理是,在一定的温度下 PVC 脱除氯化氢生成共轭双键,接着碳链断裂成低分子产物、自由基等,分子发生重排、环化形成苯核,进一步聚合成稠环芳烃,最后转化为焦炭和石墨化碳颗粒;同时所产生的比空气重的氯化氢,沉积在燃烧物的外层,稀释了周围的空气并隔绝了新鲜空气,使被燃物窒息,并且氯化氢还可以捕捉氢氧自由基,从而使火焰减少,达到阻燃的效果^[14]。由以上讨论可知,PVC 改性酚醛纤维 LOI 指数增大的原理是:燃烧过程中 PVC 分解产生的氯化氢沉积在纤维表面,阻止了氧气向纤维内部的扩散,同时稀释了酚醛纤维燃烧过程分解的易燃气体浓度,提高了纤维的阻燃性能。

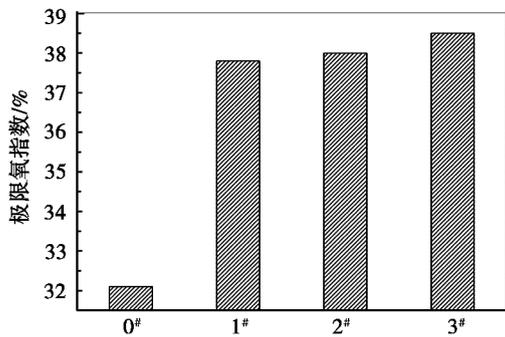


图4 PVC 阻燃酚醛纤维的极限氧指数

Fig. 4 Limiting oxygen index of PVC flame-retardant phenolic fibers

2.6 PVC 阻燃酚醛纤维的热性能

图5是0#和1#样品在空气中的热失重曲线。

0#样品在100~320℃,逐渐增重,原因是纤维发生热氧化反应使得亚甲基键转变为羰基,同时仅有一些小分子物质分解,纤维增重多于失重;温度为320~400℃,出现平台,由于温度较低,纤维没有足够的热量进行主链的断裂,处于一个短暂的平稳期;400℃后,急剧失重,主要是纤维中不稳定的苯环以及主链的逐步分解,600℃时最终残碳率为87.4%。

1#样品在100~320℃,除有小分子物质的失重

外,出现两个失重峰,100~170℃的失重峰是纤维中的PVC基团中C—Cl键能相对较小,在100℃以上受热或受紫外线辐射就开始有氯化氢气体逸出,引起纤维失重,170~320℃的失重峰是纤维中的聚氯乙烯连锁进行脱去氯化氢的反应后形成多个共轭双键的聚乙烯,再者聚氯乙烯也可与氧气反应生成羰基烯丙炔,羰基与共轭双键使双键相邻碳原子上的氯原子极为活泼,继续脱降氯化氢^[15],纤维继续失重;温度为320~400℃,失重速率较0#样品快;400℃后,失重速率快,由于脱出的氯化氢对纤维的降解有催化的作用,致使其最终残碳率为70.9%,低于0#样品的残碳率。图6是0#样品和1#样品在氮气气氛下的热失重曲线。

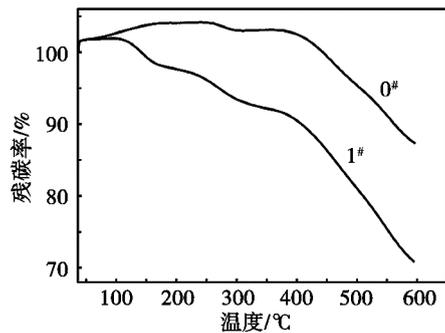


图5 酚醛纤维及 PVC 阻燃酚醛纤维在空气气氛下的热失重曲线

Fig. 5 TG curves of phenolic fibers and PVC flame-retardant phenolic fibers in air

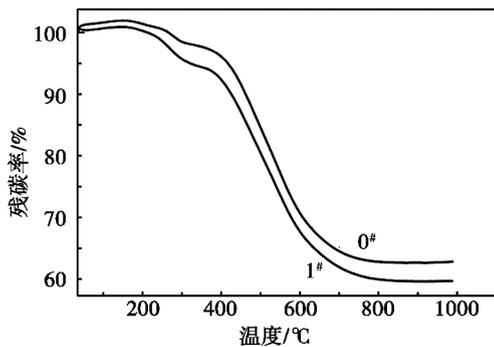


图6 酚醛纤维及 PVC 阻燃酚醛纤维在氮气气氛下的热失重曲线

Fig. 6 TG curves of phenolic fibers and PVC flame-retardant phenolic fibers in nitrogen atmosphere

温度为100~320℃,1#样品较0#样品的分解速率快,0#样品主要是一些小的终端基团和弱键分子物质的分解,1#样品中的PVC受热脱出氯化氢,失重增多。在320~400℃,二者均为失重平缓区。400℃后,0#样品主链开始断裂,发生炭化反应,释放出H₂、CO和CH₄气体,分子逸出后,纤维内部形成大小不同的孔洞^[16],纤维降解速率增快,800℃时失重基本停

止,最终残碳率为 62.8%;1#样品中的氯化氢使得纤维主链的降解反应更快,最终残碳率为 59.7%,稍低于 0#的残碳率。

从对图 5 和图 6 的分析可知:空气气氛下,1#和 0#样品热分解速率相差较大;氮气气氛下,二者分解速率相差不大,这就说明在空气或氧存在的条件下能促进 PVC 的分解,促进纤维的分解速率变快,氮气气氛能有效地降低 PVC 的热分解速率,纤维的分解速率较小。PVC 阻燃酚醛纤维的热分解温度和残碳率虽有降低,但基本保持了纯酚醛纤维高的热分解温度和高残碳率的特点。其热分解形成的氯化氢对纤维的催化降解作用,使纤维中更多亚甲基桥键形成羰基键;同时氯化氢的增多稀释了解产生的可燃性气体(稀释效应),覆盖在纤维表面(覆盖效应),阻止燃烧;这两者都是高极限氧指数的必备条件,提高了纤维的极限氧指数,进一步印证了 PVC 阻燃酚醛纤维的阻燃机理。

3 结论

(1)以聚氯乙烯(PVC)改性酚醛树脂为原料,采用熔融纺丝法制备出了 PVC 阻燃酚醛纤维。

(2)与纯酚醛纤维相比,PVC 阻燃酚醛纤维韧性和阻燃性都提高,当 PVC 含量为 0.5wt% 时,纤维的拉伸强度从 123 MPa 提高至 150 MPa,极限氧指数从 32.1% 提高至 38.5%。

(3)PVC 的引入,对改性后酚醛纤维的热稳定和残碳率的不利影响较小,基本保持了纯酚醛纤维高残碳率和高热稳定性的特点;改性后纤维在空气气氛下 600℃ 的残碳率为 70.9%,在氮气气氛下 1 000℃ 的残碳率为 59.7%。

(4)PVC 阻燃酚醛纤维的阻燃机理是热解过程中纤维中羰基键的生成以及热解释放的氯化氢气体在燃烧过程中的稀释效应和覆盖效应三者共同阻燃。

参考文献

[1] Rehgunadhan N C P, Bindu R L, et al. Thermal characteristics of addition cure phenolic resins [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73(2): 251-257

[2] Patton R D, Pittman C U, Wang L, et al. Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapor grown carbon fiber/phenolic matrix composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33(2): 243-251

[3] Zhang Wenfa, Liu Chunling, Ying Yonggang, et al. The preparation and characterization of boron-containing phenolic fibers [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 121: 89-94

[4] Liu Chunling, Ying Yonggang, Dong Wensheng, et al. Microwave promoted rapid curing reaction of phenolic fiber [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93: 507-512

[5] Ohtomo K, Nakamori T. Process for spinning composite fiber of phenolic resin [P]. US, 3996327, 1976-12-07

[6] Okuhashi Tomomi, Watanabe Yasuaki, Shimizu Junji, et al. Novel flame-resistant fiber and method of producing the same [P]. US, 3808289, 1974-04-30

[7] 刘春玲, 郭全贵, 史景利, 等. 用固化反应法制备酚醛纤维 [J]. *材料研究学报*, 2005, 19(1): 28-34

[8] 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 [J]. *新型炭材料*, 1994(3): 30-31

[9] 张美珍, 王桂花. 用红外光谱法研究聚氯乙烯的增塑机理 [J]. *北京化工大学学报*, 2000, 27(2): 29-31

[10] Mwaikambo L Y, Ansell M P. Cure characteristics of alkali catalysed cashew nut shell liquid-formaldehyde resin [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(15): 3693-3698

[11] 朱明华. 仪器分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 294-307

[12] 曾幸荣. 高分子近代分析测试技术 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2000: 57-80

[13] 沈宗伟. 锦纶及其制品阻燃性能的研究概述 [J]. *合成纤维*, 1993, 3(4): 29-33

[14] 胡小平, 阳世群, 魏昭荣. 聚氯乙烯(PVC)的阻燃与消烟 [J]. *消防科学与技术*, 2001(3): 49, 50, 58

[15] 许家友. 聚氯乙烯无毒稳定剂及其稳定机理的研究 [D]. 四川: 四川大学高分子研究所, 2005

[16] 刘春玲, 郭全贵, 史景利, 等. 酚醛纤维在热处理过程中微结构的变化 [J]. *新型炭材料*, 2004, 19(2): 124-128

(编辑 吴坚)