

熔纺中喷丝孔结构对中空酚醛纤维截面形貌的影响

张东卿^{1,2} 史景利¹ 郭全贵¹ 宋燕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 设计了几种不同喷丝孔结构的圆弧狭缝式喷丝板,用于酚醛树脂的熔融纺丝,对纺出纤维的截面形貌进行研究。结果表明,喷丝孔的孔形、圆弧狭缝宽度、圆弧缺口宽度和长径比等结构参数对纤维截面形貌有着重要影响,在适当熔纺条件下,只有使用结构尺寸在一定范围的喷丝板才能得到中空酚醛纤维,否则,就会得到 C形和实心截面形貌的酚醛纤维。

关键词 圆弧狭缝式喷丝板,喷丝孔结构,纤维截面形貌,中空酚醛纤维

Effect of Orifice Structure on Cross Section Morphologies of Hollow Phenolic Fiber by Melt-Spinning

Zhang Dongqing^{1,2} Shi Jingli¹ Guo Quanguai¹ Song Yan¹ Liu Lang¹

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

(2 Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract The Arc-shaped spinnerets with different orifice structure were prepared, and the melt-spinning of phenolic resin using these spinnerets was studied. The results show that the orifice structure has great effects on the cross section morphologies of hollow phenolic fibers. Hollow-shaped, C-shaped and round-shaped fibers were obtained by using different orifice structure spinnerets in the proper spinning conditions.

Key words Arc-shaped spinnerets, Orifice structure, Cross section morphologies, Hollow phenolic fibers

1 前言

中空纤维是横截面沿轴向具有空腔的化学纤维的简称,是一种重要的异形纤维^[1]。中空纤维的出现是仿生学应用的结果,自然界中如木棉、北极熊毛、兔毛、棉等,中空的结构赋予它们良好的保暖、质轻等性能^[2]。中空纤维研究开始于 20 世纪 60 年代,经过几十年的发展,中空纤维研究日益成熟,有关中空纤维不同制法和应用成果大量涌现。现在研究较多的是应用于分离领域中空纤维过滤膜和保暖隔热领域的三维卷曲中空纤维^[3]。中空纤维因其内部的中空空腔内包裹有大量的静止空气,大大提高了原有纤维的隔热性能,近年来已开发出了多种类型、多种原料的隔热保暖中空纤维。

酚醛纤维是一种聚酚醛交联结构的高分子化合物,由美国金刚砂公司在研制宇航材料过程中诞生

的,酚醛纤维研制成功后,首先被美国采用作为高级宇航隔热材料,其三维交联的结构赋予纤维优异的绝热、瞬时耐高温、烧蚀、阻燃等性能^[4~5]。酚醛纤维本身作为十分优秀的隔热材料,很少有将其中空化的报道,本人曾经通过实心纤维半固化-溶剂溶出法制备出了不同中空度的中空酚醛纤维^[6],还首次将异形喷丝板熔融纺丝法应用于酚醛树脂,成功制备出了中空酚醛纤维,并对纺出的纤维的结构性能进行了分析表征^[7]。本文设计了多种不同喷丝孔结构的异形喷丝板,以提纯后的酚醛树脂为原料进行熔融纺丝,考察了喷丝孔结构对中空酚醛纤维形貌结构的影响。

2 实验

2.1 原料和设备

原料:酚醛树脂 2123,工业品,上海祁南胶黏材料厂;甲醛溶液,分析纯,中国展望化工试剂厂,宜兴;

收稿日期:2008-04-03

作者简介:张东卿,1978 年出生,博士研究生,主要从事新型碳材料的研究及开发

盐酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇,分析纯,宿州市安特生物化学有限公司出品。

设备:单孔熔融纺丝机;固化釜。

2.2 中空酚醛纤维的制备工艺

通过乙醇溶解,水蒸汽蒸馏,真空干燥系列工艺,脱除原料树脂中的游离酚和其他低分子杂质,得到纯化酚醛树脂。把该酚醛树脂切片,放入装有圆弧狭缝式喷丝板的纺丝釜中通入保护气,按一定的程序升温到树脂的可纺温度区间并恒温一段时间后,用氮气加压进行熔融纺丝,得到中空酚醛树脂原丝。将纺出原丝浸入盐酸和甲醛的混合液中逐步升温固化,取出冲洗晾干,在氮气保护下热处理,就可得到中空酚醛纤维。熔纺时,使用不同喷丝孔结构的圆弧狭缝式喷丝板,得到不同形貌中空酚醛纤维,其截面形貌通过日本产 JSM-35C 型扫描电镜进行观察。

3 结果与讨论

3.1 喷丝板的设计

纺制中空纤维的喷丝板主要有两类:一类是装有针管的环形孔喷丝板;另一类是圆弧狭缝式喷丝板^[8]。环形孔喷丝板内部有一个通入气体的导管,制备中空纤维时,针管中通入氮气或空气,纺丝物料由气体通入管和喷丝孔之间的环形孔口流出,通过控制物料和气体流速、喷丝板尺寸和牵伸比来控制中空纤维的丝径和壁厚。这种喷丝板结构复杂,对制备精度和配套设备要求很高,装卸比较麻烦,且气体流量需要精确控制^[9]。圆弧狭缝式喷丝板外形和结构上和普通圆形喷丝板基本相同,也分为入口区、锥孔区和微孔区(如图 1 所示),其区别只是在微孔区喷丝孔的形状上,圆形喷丝板的微孔区为圆柱形,而圆弧狭缝式喷丝板的喷丝孔是由一个或几个圆弧狭缝构

成,根据喷丝孔狭缝的形状,圆弧狭缝式喷丝板主要有 C 形、2C 形和 3C 形喷丝板(如图 2 所示)。圆弧狭缝式喷丝板制备中空纤维时,熔体挤出圆弧狭缝后,圆弧形熔体膨化,端部黏合,形成中空腔,经细化、固化后形成中空纤维。这种喷丝板结构简单,可使用纺制普通纤维的配套设备,方便地纺制出外径较细、中空度适宜的纤维,被广泛应用于各种中空纤维的制备和生产上。

圆弧狭缝式喷丝板形成中空纤维原理是熔体挤出圆弧狭缝后,储存的弹性性能突然释放引起的出口膨胀,使得圆弧形熔体膨化黏合,形成中空腔。形成中空空腔关键是圆弧形熔体的适当的膨化黏合和空气及时地在熔体黏合前从未黏合的缝隙中进入,能否形成中空空腔除了纺丝工艺的选择外,喷丝板的结构,特别是喷丝孔的结构,如喷丝孔形状、喷丝孔圆弧狭缝宽度(b_f),圆弧狭缝缺口宽度(b_b)、喷丝孔的长径比 $[2L/(d_0 - d_i)]$ 等也直接影响着中空空腔和中空纤维的形成。本试验中,分别设计了不同孔形、不同喷丝孔圆弧狭缝宽度,不同圆弧狭缝缺口的宽度和不同喷丝孔长径比的圆弧狭缝式喷丝板,考察了喷丝孔结构对纺出中空纤维形貌结构的影响。

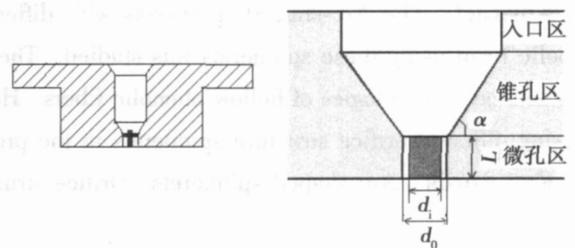


图 1 圆弧狭缝式喷丝板的剖面图

Fig 1 Schematic section of arc-shaped spinneret

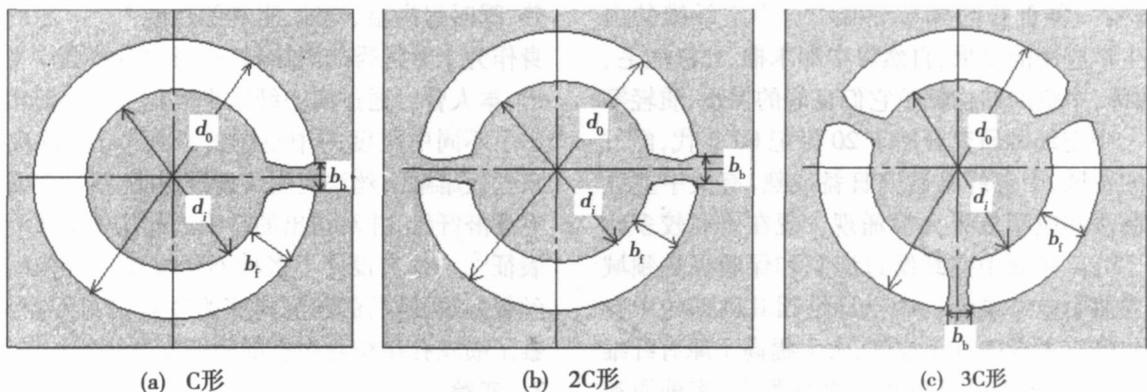


图 2 圆弧狭缝式喷丝板的孔形示意图

Fig 2 Schematic view of arc-shaped orifice

3.2 喷丝孔形状的影响

纤维截面的形貌与酚醛树脂熔体成纤过程有关,树脂熔体在喷丝板内要流经三个区域:入口区、锥孔

区和微孔区,流体在不同的区域有不同的流动模式。在入口区,树脂从直径较大的空间被挤入很小的通道,流动速度急骤增大,动能增加,储存一定的变形势

能。锥孔区是入口区到微孔区的过渡,由于孔径的逐渐减小,熔体流速在这里逐步增大,储存的变形势能进一步增加,微孔区是纺丝流体形成液体细流的区域,因为微孔的孔径恒定,黏弹性流体在微孔区的流速稳定,熔体在喷丝孔中流动伴随发生应力松弛,由入口效应所贮存的弹性能在尚未得到完全松弛之前熔体就已流出孔口,由于所受的孔壁的约束力突然消失,残余的弹性势能释放,形成出口膨胀效应,经过了膨化区的膨化黏合、拉伸区和固化区之后成为中空纤维,纤维截面的形状与这几个区的物料形状有着密切的关系,尤其是膨化区和拉伸区^[10]。而喷丝孔微孔狭缝的形状直接决定膨化区和拉伸区流体的形状,图3是三种不同喷丝孔形状的圆弧狭缝式喷丝板所

纺制中空酚醛纤维的截面 SEM 图,从图片中可以明显看到三种喷丝板孔形的痕迹,他们的截面分别由一个、两个和三个圆弧连接而成,黏接缝隙也比较清楚,从图4上可以清晰看到纤维表面纵向的黏合线。树脂分子在喷丝孔中流动时由于受到剪切力的作用,分子沿着流动方向产生一定的定向排列,当树脂分子离开喷丝孔之后,由于剪切力突然消失,树脂分子将沿喷丝板表面向周围膨胀,由于球形具有最小表面张力,所以圆弧形熔体在膨化区内有向圆形发展的趋势。使得树脂熔体被挤出喷丝孔后不能完全保持与喷丝孔相同的形状,因此,所得纤维的截面形貌与喷丝板的孔形有一定的变化。

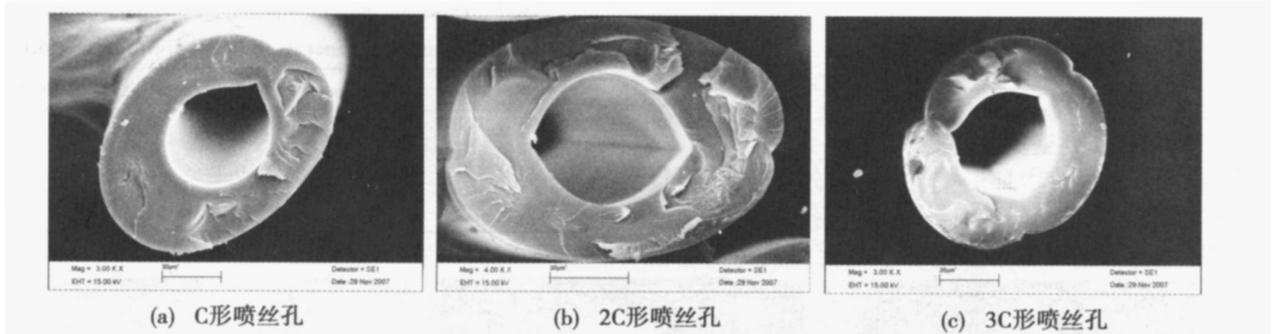


图3 三种不同孔形喷丝板纺出中空酚醛纤维截面形状的 SEM 照片

Fig 3 Cross section morphologies of hollow phenolic fibers spinning through three orifice shaped spinneret

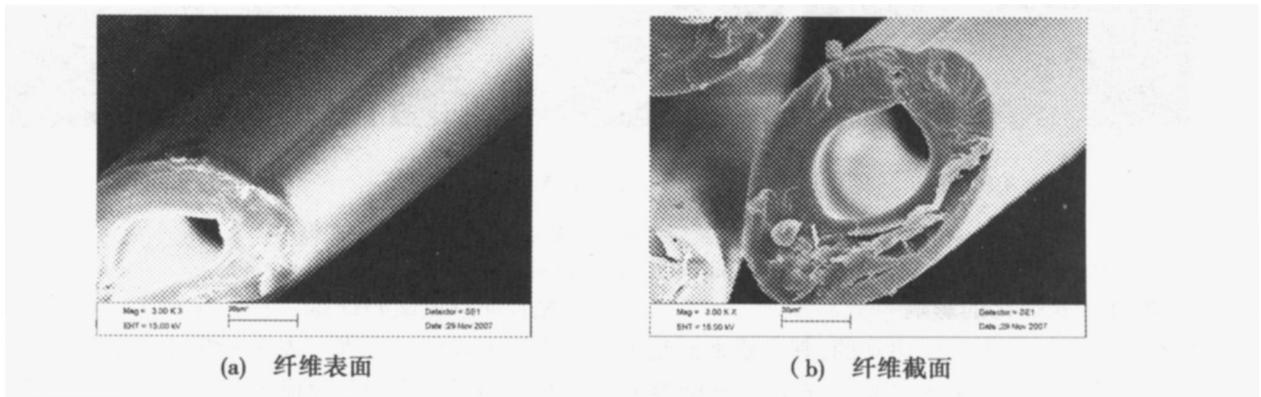


图4 中空酚醛纤维表面的 SEM 照片

Fig 4 Surface of hollow phenolic fiber

3.3 圆弧狭缝缺口的宽度的影响

由中空纤维的形成过程可知,圆弧狭缝缺口的宽度对中空空腔的形成至关重要,从图5可见,当缺口过大,超过熔体膨化尺寸的极限时,在膨胀区圆弧环形流体间无法相互黏合,就进入拉伸区被拉伸固化,形成C形纤维;但当缺口的宽度过小时,熔体挤出喷丝孔后很快膨化黏合,外界气体不能进入熔体内部,不能形成中空腔,完全黏合而成实心纤维。只有在合适的尺寸时,才能使熔体流出喷丝孔后黏合,且膨胀黏合前留有一个缝隙使空气进入形成中空空腔。

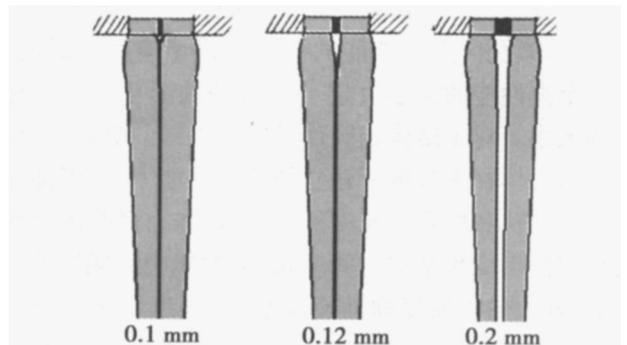


图5 酚醛树脂通过不同圆弧狭缝缺口宽度的喷丝板成纤示意图

Fig 5 Schematic illustration of fibers forming through spinneret with different gap size

不同的物料其熔融状态下的黏弹性是有很大的差别,因此,针对不同性质的物料,有着不同的适宜圆弧狭缝缺口的宽度。从力学性能方面考虑,喷丝板间隙小强度太低也易损坏^[8]。在表 1 中我们考察了不同圆弧狭缝缺口宽度对酚醛纤维结构的影响,只有 0.12 和 0.15 mm 的范围内才能形成中空酚醛纤维,过宽时得到 C 形纤维,过窄时得到实心纤维。

表 1 不同圆弧狭缝缺口宽度的喷丝板
纺出酚醛纤维的截面形貌¹⁾

Tab 1 Cross-Section morphologies of phenolic fibers spinning through spinneret with different gap size

缺口宽/mm	纤维截面形貌
0.1	实心
0.12	中空
0.15	中空
0.2	C形

注: 1) 外径为 0.9 mm、内径为 0.6 mm、长径比为 3。

3.4 喷丝圆弧狭缝宽度的影响

圆弧狭缝宽度由环形喷丝孔的内外径所决定,狭缝的宽度决定着圆弧形熔体流出喷丝孔时的厚度,也直接影响着中空纤维的壁厚和中空度。狭缝宽度较

宽时,形成的中空纤维外壁较厚而相应的中空度小;狭缝宽度较窄时,形成的中空纤维外壁较薄而相应的中空度大。但是,过宽的狭缝宽度,圆弧形熔体流出喷丝孔的壁厚太厚,膨胀尺寸也很大,会快速膨化黏合,使气体无法进入熔体内部,容易形成实心纤维;过窄的狭缝宽度,圆弧形熔体流出喷丝孔的壁厚太窄,膨化度尺寸很小,易导致熔体间无法黏合,形成 C 形纤维。因此,对于不同物性的熔体,适宜的喷丝孔狭缝宽度也是纺出中空纤维的必要条件。表 2 和图 6 是用不同圆弧狭缝宽度的喷丝板进行酚醛树脂熔融纺丝时,得到不同截面形貌的酚醛纤维。

表 2 不同圆弧狭缝宽度的喷丝板
纺出酚醛纤维的截面形貌¹⁾

Tab 2 Cross-Section morphologies of phenolic fibers spinning through spinnerets with different arch width

外径/mm	内径/mm	圆弧狭缝/mm	纤维截面形貌
0.9	0.7	0.10	C形
0.9	0.6	0.15	中空
0.9	0.5	0.20	实心

注: 1) 长径比为 3, 圆弧间缺口宽为 0.12 mm。

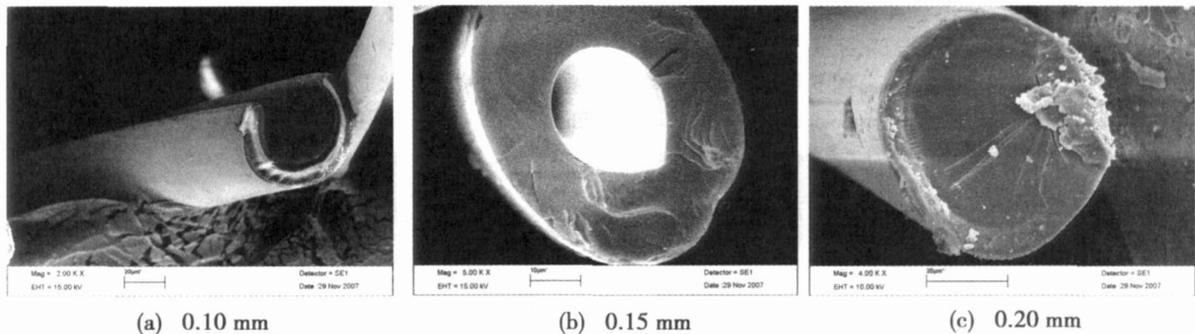


图 6 不同圆弧狭缝宽度的喷丝板纺出纤维的截面形貌

Fig 6 Cross-Section morphologies of phenolic fibers spinning through spinnerets with different arch width

3.5 喷丝孔的长径比的影响

弹性能主要是在入口区建立的,其主要来源是入口效应。熔体在喷丝板的微孔区中流动时伴随着发生应力松弛,在聚合物熔体的弹性恢复过程中,高弹形变部分的恢复是需要一定的时间,而不是瞬间得以实现的,微孔区为弹性能的恢复提供了空间和时间。而剩余弹性能的大小决定了出口处的膨化或出口压力的大小。对于结构相同而长径比不同的喷丝板,聚合物熔体在入口区所建立的总弹性能不变,但随喷丝孔长径比和微孔区长度的增大,熔体在微孔区内流动和弹性形变松弛的时间增长,弹性能中的耗散部分增加,残余的可恢复弹性能减小,膨化度和出口压力随长径比的增加和弹性形变松弛时间的增长而减小^[11]。所以,长径比过大时,剩余的弹性能太小,熔体膨胀尺寸过小而无法黏合,形成 C 形纤维。长径比过小时,剩余弹性能太大,熔体流出喷丝孔后迅速

黏合而形成实心纤维。长径比只有在合适的范围内才能形成中空纤维。表 3 列出不同长径比的喷丝板纺出酚醛纤维的截面形貌,可以看出酚醛树脂在喷丝孔长径比 3~6 的范围内能形成中空纤维,否则形成实心纤维和 C 形纤维。

表 3 不同长径比的喷丝板纺出纤维截面形貌¹⁾

Tab 3 Cross-Section morphologies of phenolic fibers spinning through spinneret with different orifice length

长径比	纤维截面形貌
1	实心
3	中空
6	中空
9	C形

注: 1) 外径为 0.9 mm、内径为 0.6 mm、圆弧间缺口宽为 0.12 mm。

3.6 熔纺工艺参数的影响

纤维的形貌取决于流体膨化区和拉伸区的形状,而

二者主要是由喷丝孔的结构形状决定,但同时也与树脂本身的流变性和拉伸区的牵伸有关^[10]。温度是影响熔体流变性和黏弹性的最主要的因素,不同熔纺温度下纺出酚醛纤维的截面形貌见图 7。温度过低时,由于黏度和表面张力过大,被挤出的树脂熔体膨胀受到约束不能膨胀黏合,形成 C 形纤维 [图 7(a)];纺丝温度过高时,被挤出的树脂熔体会完全融合在一起形成实心纤维 [图 7(d)]。只有在纺丝温度合适的条件下,通过调节纺丝压力和收丝速率,使被挤出的圆弧形树脂熔体的外部完全融合在一起,而芯部没有融合的情况下才能得到中空

纤维。在能形成中空纤维的温度范围内,温度较低时,圆弧熔体虽然膨胀黏合,但因为黏度和表面张力较大,其边界融合不充分,会留下明显的黏合痕迹,而且黏合后作为一个整体再次向比表面积较小的圆形收缩时受到的阻力也大,所得纤维易保留初始黏合时的形态 [图 7(b)]。随着温度的升高,熔体的黏度和表面张力降低,膨胀黏合时能充分融合,作为整体再次收缩时所受到的阻力也小,内外表面容易收缩而呈圆形 [图 7(c)]。纺丝温度过高时也会因为外部空气偶尔进入熔体内部而形成坑窝状 [图 7(e)] 或中空度很小的纤维 [图 7(f)]。

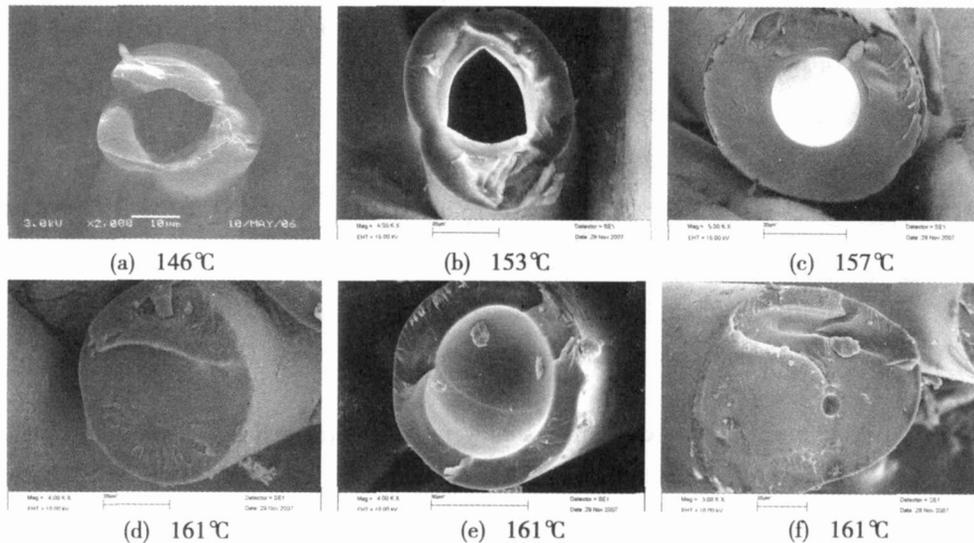


图 7 不同熔纺温度下纺出酚醛纤维的截面形貌

Fig 7 Cross-Section morphologies of phenolic fibers formed under different temperature

拉伸是熔纺的另外一个重要参数,也是影响流体在膨胀区和拉伸区形状的一个重要因素。当纤维被拉伸时,熔体在膨胀区内的膨胀受到纵向拉伸的影响而向纵向延伸,其横向膨胀尺寸会相应减小,当拉伸过大时,就会导致横向膨胀尺寸太小而无法黏合,形成 C 形纤维,拉伸过小时,流体会因为横向膨胀尺寸过大而很快黏合形成实心纤维。因此制备中空酚醛纤维时,拉伸也必须控制在一定的范围内。

4 结论

(1) 喷丝孔孔形直接影响膨胀区和拉伸区流体的形状,最终决定中空酚醛纤维截面的形貌。

(2) 喷丝板微孔区的圆弧狭缝宽度、圆弧缺口宽度和长径比的尺寸必须在合适的范围内才能制备出中空酚醛纤维,过大或过小的尺寸只能形成实心或 C 形结构的酚醛纤维。

(3) 熔纺工艺参数对中空纤维的形貌也有着重要影响,要得到中空结构的酚醛纤维适当的熔纺温度和拉伸也是必要的条件。

参考文献

- 1 高绪珊,童俨. 导电纤维及抗静电纤维. 北京:纺织工业出版社,1991
- 2 宇航材料工艺 2008年 第4期

- 3 衣卫京,肖红. 中空纤维的技术现状和发展展望. 合成纤维,2004;增刊:15~20
- 4 张春燕,于俊荣,刘兆峰. 中空纤维制备技术及应用. 合成纤维,2004;(6):21~24
- 5 Economy J, Clark R A. Fibers from novolacs US Pat 3,650,102,1972
- 6 顾小春,罗益峰. 酚醛纤维. 化工百科全书,北京:化学工业出版社.1993;4:861~870
- 7 Zhang D Q, Shi J L, Guo Q G et al Preparation mechanism and characterization of a novel, regulable hollow phenolic fiber J Appl Polym Sci,2007;104:2108~2112
- 8 张东卿,雷世文,史景利等. 中空酚醛纤维的熔纺研究及性能表征. 材料工程,2007;增刊:172~178
- 9 崔岩,王令牛. 熔纺中空纤维喷丝板的设计与应用. 郑州工业大学学报,1998;19:109~111
- 10 徐定宇. 高速纺设备的改造. 高分子材料科学与工程,1992;(1):68~72
- 11 迟伟东,沈曾民,刘静. 喷丝孔结构对中间相沥青基异形纤维截面形状的影响. 炭素技术,1999;103(5):5~8
- 12 许漪. 熔纺喷丝板的设计. 合成纤维,1991;(6):47~54

(编辑 任涛)