



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105332081 A

(43) 申请公布日 2016.02.17

(21) 申请号 201510781949.4

(22) 申请日 2015.11.16

(71) 申请人 中原工学院

地址 451191 河南省郑州市新郑双湖经济技术开发区淮河路1号

(72) 发明人 杨凯 焦明立 刁泉 曹健

宋慧娟 陈燕 米立伟 朱方龙

(74) 专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司

41125

代理人 张绍琳 张真真

(51) Int. Cl.

*D01F 6/78*(2006.01)

*D01F 11/08*(2006.01)

*C08G 8/28*(2006.01)

*D01D 5/08*(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种耐烧蚀高邻位硼酚醛纤维的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种耐烧蚀高邻位硼酚醛纤维的制备方法,按照一定比例混合酚类化合物与甲醛,之后加入一定量催化剂柠檬酸钛,沸腾反应0.5~4h;加入稀释浓硫酸,继续反应30min~50min;减压脱水0.5~2.9h,温度到达90~97℃时加入质量比1~8%硼酸进行改性反应,恒温沸腾2小时;减压脱水,至树脂升温至110℃,停止脱水;将树脂在120~160℃熔融纺丝;将初生纤维放入配置好的固化液中,从室温开始逐步升温至95℃,恒温后自然冷却至室温;然后氮气条件下逐步升温热固化。高邻位硼酚醛纤维的纤维强度为3~36cN/dtex,模量为40~400 cN/dtex,交联度32~38%。

1. 一种耐烧蚀高邻位硼酚醛纤维的制备方法,其特征在于它的步骤如下:

(1) 将酚类化合物与甲醛混合,然后加入柠檬酸钛,沸腾反应 0.5~2.9h,所述酚类化合物为苯酚、对甲酚、二甲酚中的任意一种,所述酚类化合物与甲醛的物质的量之比为 1:0.8-0.9,酚类化合物与柠檬酸钛的质量比为 100:1-3;

(2) 加入浓硫酸,每 100g 酚类化合物加入 0.1-0.4ml 浓硫酸,继续反应 30min~50min;

(3) 减压脱水 0.5-3h,树脂温度到达 90-97℃;

(4) 加入硼酸,所述硼酸的加入质量为酚类化合物质量的 1-10%,恒温沸腾 2 小时;

(5) 减压脱水,直至树脂温度升至 100-130℃出料,得到高邻位硼酸酚醛树脂;

(6) 将高邻位硼酸酚醛树脂在 120-160℃条件下熔融纺丝,得到初生纤维;

(7) 将初生纤维放入配置好的固化液中,从室温开始逐步升温至 95℃,恒温 0-2 小时,然后自然冷却至室温,得到纤维丝;

(8) 将纤维丝取出清洗并烘干,之后放入真空烘箱,设置温度为 50℃抽真空 2 小时,通入氮气,逐步升温至 240℃,保持 0-2 小时后自然冷却至室温,得到高邻位硼酚醛纤维。

2. 根据权利要求 1 所述的耐烧蚀高邻位硼酚醛纤维的制备方法,其特征在于:所述步骤(7)中固化液为质量分数为 18%的甲醛和质量分数为 12%的盐酸的混合液。

3. 根据权利要求 1 所述的耐烧蚀高邻位硼酚醛纤维的制备方法,其特征在于:所述步骤(7)中升温速率为每 2 分钟升 1-6℃。

4. 根据权利要求 1 所述的耐烧蚀高邻位硼酚醛纤维的制备方法,其特征在于:所述步骤(8)中升温速率为每 2 分钟升 5-20℃。

## 一种耐烧蚀高邻位硼酚醛纤维的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于特种耐烧蚀纤维的制备领域,特别涉及一种耐烧蚀高邻位硼酚醛纤维的制备方法。

### 背景技术

[0002] 普通酚醛能在 150℃ 以下长期使用,但超过此温度便发生明显的氧化现象。并随着温度的升高,酚醛依次发生热解、碳化现象。为改善酚醛纤维的耐热性,通常采用化学方法对树脂进行改性,如将酚醛纤维的酚羟基醚化、酯化、重金属螯合等 [王宏斌, 党江敏, 任蕊等, 合成纤维工业, 2012, 35(2), 12-15, US Pat 4851279]。通过这些方法提高了普通酚醛的耐热性,扩展了酚醛纤维的使用范围。同时也可利用 B-O 基的吸电子性能,改善苯环上的电子富集状态,降低酚醛纤维上亚甲基的活性,提高酚醛的热稳定性。在酚醛中引入硼元素对其改性使得传统的热固性酚醛树脂各方面性能得到了改善 [CN 102443181 B],取得了良好的效果。

[0003] 硼改性酚醛树脂比传统改性酚醛树脂具有更为优越的耐烧蚀、耐热性、瞬时耐高温性及力学性能,主要集中在火箭、导弹、空间飞行器等空间技术领域作为优良的耐烧蚀材料,汽车刹车片等。但硼改性酚醛在纤维改性中未见应用,在高邻位酚醛纤维的改性也未见报道。同时由于酚醛树脂化学结构的限制,热塑性酚醛纤维性能的改善大都在单一性能上提高,而其他性能出现下降,很难在原有基础上大幅度的提高酚醛纤维的多项性能。

### 发明内容

[0004] 为解决上述现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种耐烧蚀高邻位硼酚醛纤维的制备方法。

[0005] 针对现有技术中酚醛纤维存在着纺丝性能差,常需要与 PVA 或 PA 等共混纺丝,得到的纤维力学性能差,耐热性不足,耐烧蚀性能欠缺,在特殊领域难以长期应用。本发明提出了通过温和方法合成高邻位硼酚醛树脂,并纺丝,通过两步固化得到了耐烧蚀性能优异,耐高温性能、力学性能极大提高的高邻位硼酚醛纤维。

[0006] 为达到上述目的,本发明的技术方案为:

一种耐烧蚀高邻位硼酚醛纤维的制备方法,包括如下步骤:

(1) 按照一定比例混合酚类化合物与甲醛,之后加入一定量催化剂柠檬酸钛,沸腾反应 0.5~2.9h;上述的酚类化合物为苯酚、对甲酚、二甲酚中的任意一种;

(2) 加入稀释浓硫酸,继续反应 30min~50min;

(3) 减压脱水 0.5~3h,树脂温度到达 90~97℃;

(4) 加入质量比为酚类化合物量 1~10% 的硼酸进行改性反应,恒温沸腾 2 小时;

(5) 减压脱水,直至树脂温度升至 100~130℃ 出料,得到分子量为 5000~30000Da, O/P (邻对位比) 值为 4~8, 140℃ 粘度为 9~30.5cP 的高邻位硼酸酚醛树脂;

(6) 将树脂在 120~160℃ 熔融纺丝;

(7) 将初生纤维放入配置好的固化液中,从室温开始逐步升温至 95℃,恒温 0-2 小时,然后自然冷却至室温;

(8) 第二步固化 将一步固化后的纤维丝取出清洗并烘干,之后放入真空烘箱,设置温度为 50℃抽真空 2 小时,通入氮气,逐步升温至 240℃,保持 0-2 小时后自然冷却至室温,得到高邻位硼酚醛纤维。

[0007] 进一步的,所述步骤一中,酚类化合物与甲醛的摩尔比为 1:0.8-0.9,酚类化合物与柠檬酸钛质量比为 100:1-3,反应在三口烧瓶中进行。

[0008] 进一步的,所述步骤二中,每 100g 酚类化合物加入 0.1-0.4ml 浓硫酸。

[0009] 进一步的,所述步骤七中,固化液采用甲醛质量分数 18%,盐酸质量分数 12% 的水溶液。

[0010] 进一步的,所述步骤七中,从室温开始的升温速率为:每 2 分钟升 1-6℃。

[0011] 进一步的,所述步骤八中,升温至 240℃的升温速率为:每 2 分钟升 5-20℃。

[0012] 相对于现有技术,本发明的有益效果为:本发明与现有技术相比选用柠檬酸钛作为催化剂,硼改性,具有反应速率快、简单易行、树脂邻对位比(O/P)值高、熔体均匀、粘度低,高分子量条件下易于纺丝,纺丝性能好,固化速率快,交联度高,通过在高邻位酚醛分子中增加 B-O 键,由于 B-O 位于主链上,增加了酚醛分子的断裂能,提高了柔顺性,从而使得高邻位硼酚醛纤维的耐烧蚀性能、热稳定性、力学性能和阻燃性都得到了提高,一方面提高了纤维的热稳定性、阻燃性和耐烧蚀性能,另一方面解决了高邻位酚醛纤维脆性大,强度较低的缺点,得到了综合性能优异的高邻位硼酚醛纤维。

[0013] 高邻位硼酚醛纤维的纤维强度为 3-36cN/dtex,模量为 40-400 cN/dtex,交联度 32-38%,热分解温度达到 420℃左右,1000℃氮气氛围下的残炭量高达 60-79%,极限氧指数为 34-43,从而得到了力学性能、耐烧蚀性能优异,耐热性、阻燃性提高的高邻位硼酚醛纤维。

## 附图说明

[0014] 图 1 是 8% 硼酸含量的高邻位硼酚醛第二步固化纤维的热性能。

## 具体实施方式

[0015] 下面结合附图和具体实施方式对本发明技术方案做进一步详细描述:

### 实施例 1

按照 1:0.8 的摩尔比混合苯酚(100g)与甲醛(68.9g),之后加入 1g 柠檬酸钛催化剂,沸腾反应 2.9h;加入稀释浓硫酸(浓硫酸为 0.1ml),继续反应 50min;减压脱水 0.5h,树脂温度到达 90℃;加入质量为 1g 的硼酸进行改性反应,恒温沸腾 2 小时;减压脱水,当树脂温度升至 100℃出料,得到分子量为 26000Da, O/P (邻对位比) 值为 4.5, 140℃粘度为 24.5cP 的高邻位硼酸酚醛树脂;

树脂在 120℃熔融纺丝,将初生纤维放入配置好的固化液(甲醛质量分数 8%,盐酸质量分数 12% 的水溶液)中,从室温开始逐步升温(每 2 分钟升 1℃)升至 95℃,恒温 0 小时,然后自然冷却至室温;

将一步固化的后的丝取出后清洗并烘干后,放入真空烘箱,设置温度为 50℃抽真空 2

小时,通入氮气,逐步升温(每 2 分钟升 5℃)至 240℃,保持 0 小时后自然冷却至室温,得到高邻位硼酚醛纤维。

[0016] 6% 高邻位硼酚醛纤维的纤维强度为 4cN/dtex,模量为 40 cN/dtex,交联度 33%,热分解温度达到 290℃,1000℃氮气氛围下的残炭量为 62%,极限氧指数为 36。

#### [0017] 实施例 2

按照 1:0.85 的摩尔比混合苯酚(100g)与甲醛(73.3g),之后加入 2g 柠檬酸钛催化剂,沸腾反应 2h;加入稀释浓硫酸(浓硫酸为 0.3ml),继续反应 30min;减压脱水 3h,树脂温度到达 97℃;加入质量为 10g 的硼酸进行改性反应,恒温沸腾 2 小时;减压脱水,当树脂温度升至 130℃出料,得到分子量为 5000Da,0/P(邻对位比)值为 7.8,140℃粘度为 9.5cP 的高邻位硼酸酚醛树脂;

树脂在 160℃熔融纺丝,将初生纤维放入配置好的固化液(甲醛质量分数 6%,盐酸质量分数 12%的水溶液)中,从室温开始逐步升温(每 2 分钟升 6℃)升至 95℃,恒温 2 小时,然后自然冷却至室温;

将一步固化的后的丝取出后清洗并烘干后,放入真空烘箱,设置温度为 50℃抽真空 2 小时,通入氮气,逐步升温(每 2 分钟升 20℃)至 240℃,保持 2 小时后自然冷却至室温,得到高邻位硼酚醛纤维。

[0018] 10% 高邻位硼酚醛纤维的纤维强度为 32cN/dtex,模量为 380 cN/dtex,交联度 38%,热分解温度达到 350℃,1000℃氮气氛围下的残炭量为 70%,极限氧指数为 42。如图 1 所示为 10% 高邻位硼酚醛二步固化纤维的热性能。

#### [0019] 实施例 3

实施例 2 所得的高邻位硼酚醛纤维与酚醛树脂按照 4:6 的质量比进行复合得到高邻位硼酚醛纤维/酚醛树脂复合材料,该复合材料热导率为 0.39W/m\*K,线烧蚀率为 -0.010mm/s,氧乙炔焰质量烧蚀率为 0.0213g/s,密度为 1.31g/cm<sup>3</sup>,1000℃氮气氛围下的残炭量为 75%,极限氧指数为 40。结果表明该复合材料界面结合良好,耐烧蚀性能优良,与酚醛树脂比隔热性、耐热性和阻燃性提高,协同效应明显。

#### [0020] 实施例 4

实施例 2 所得的纤维织成 140g/m<sup>2</sup>,厚度 0.31mm 的平纹织物,极限氧指数为 43,280℃氧化后在氮气中炭化,850℃水蒸气活化,得到比表面积 2280m<sup>2</sup>/g 的活性炭纤维织物,孔径 3.1nm,断裂伸长 3.9%,碘吸附量为 2600mg/g。

#### [0021] 实施例 5

按照 1:0.9 的摩尔比混合苯酚(100g)与甲醛(77.6g),之后加入 3g 柠檬酸钛催化剂,沸腾反应 0.5h;加入稀释浓硫酸(浓硫酸为 0.4ml),继续反应 40min;减压脱水 2h,树脂温度到达 95℃;加入质量为 5g 的硼酸进行改性反应,恒温沸腾 2 小时;减压脱水,当树脂温度升至 120℃出料,得到分子量为 27000Da,0/P(邻对位比)值为 6.7,140℃粘度为 20cP 的高邻位硼酸酚醛树脂;

树脂在 150℃熔融纺丝,将初生纤维放入配置好的固化液(甲醛质量分数 18%,盐酸质量分数 12%的水溶液)中,从室温开始逐步升温(每 2 分钟升 4℃)升至 95℃,恒温 1 小时,然后自然冷却至室温;

将一步固化的后的丝取出后清洗并烘干后,放入真空烘箱,设置温度为 50℃抽真空 2

小时,通入氮气,逐步升温(每2分钟升12℃)至240℃,保持1小时后自然冷却至室温,得到高邻位硼酚醛纤维。

[0022] 5%高邻位硼酚醛纤维的纤维强度为28cN/dtex,模量为200 cN/dtex,交联度36%,热分解温度达到420℃,1000℃氮气氛围下的残炭量为78%,极限氧指数为43。

#### [0023] 实施例6

按照1:0.9的摩尔比混合对甲酚(100g)与甲醛(67.5g),之后加入2.5g柠檬酸钛催化剂,沸腾反应1.5h;加入稀释浓硫酸(浓硫酸为0.2ml),继续反应45min;减压脱水2h,树脂温度到达94℃;加入质量为3g的硼酸进行改性反应,恒温沸腾2小时;减压脱水,当树脂温度升至125℃出料,得到分子量为28000Da,0/P(邻对位比)值为4.7,140℃粘度为23cP的高邻位硼酸酚醛树脂;

树脂在145℃熔融纺丝,将初生纤维放入配置好的固化液(甲醛质量分数18%,盐酸质量分数12%的水溶液)中,从室温开始逐步升温(每2分钟升3℃)升至95℃,恒温0.9小时,然后自然冷却至室温;

将一步固化的后的丝取出后清洗并烘干后,放入真空烘箱,设置温度为50℃抽真空2小时,通入氮气,逐步升温(每2分钟升10℃)至240℃,保持1.5小时后自然冷却至室温,得到高邻位硼酚醛纤维。

[0024] 3%高邻位硼酚醛纤维的纤维强度为24cN/dtex,模量为30 cN/dtex,交联度34%,热分解温度达到420℃,1000℃氮气氛围下的残炭量为78%,极限氧指数为41。

#### [0025] 实施例7

按照1:0.85的摩尔比混合二甲酚(100g)与甲醛(66.4g),之后加入2.1g柠檬酸钛催化剂,沸腾反应0.8h;加入稀释浓硫酸(浓硫酸为0.3ml),继续反应44min;减压脱水2h,树脂温度到达95℃;加入质量为5g的硼酸进行改性反应,恒温沸腾2小时;减压脱水,当树脂温度升至130℃出料,得到分子量为28000Da,0/P(邻对位比)值为5.7,140℃粘度为20cP的高邻位硼酸酚醛树脂;

树脂在150℃熔融纺丝,将初生纤维放入配置好的固化液(甲醛质量分数18%,盐酸质量分数12%的水溶液)中,从室温开始逐步升温(每2分钟升5℃)升至95℃,恒温1小时,然后自然冷却至室温;

将一步固化的后的丝取出后清洗并烘干后,放入真空烘箱,设置温度为50℃抽真空2小时,通入氮气,逐步升温(每2分钟升15℃)至240℃,保持1小时后自然冷却至室温,得到高邻位硼酚醛纤维。

[0026] 5%高邻位硼酚醛纤维的纤维强度为25cN/dtex,模量为56 cN/dtex,交联度36%,热分解温度达到414℃,1000℃氮气氛围下的残炭量为74%,极限氧指数为43。

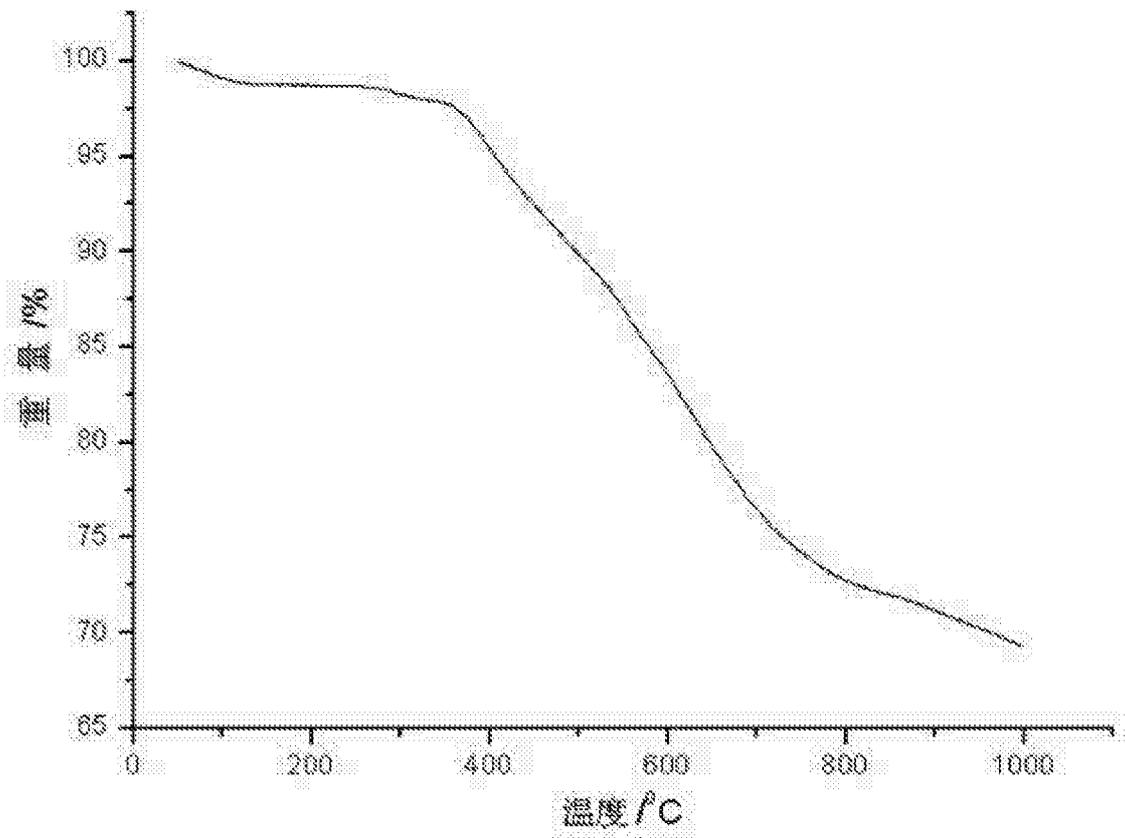


图 1