

## 同步氢化/热缩聚法制备中间相沥青\*

舒欣<sup>1,2</sup>,姚艳波<sup>1,2</sup>,夏文丽<sup>1,2</sup>,刘安华<sup>2</sup>,董炎明<sup>2</sup>

(1. 厦门大学 化学化工学院,福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 材料学院特种先进材料实验室 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室,福建 厦门 361005)

**摘要:** 通过同步氢化/热缩聚反应,制得中间相沥青(MP);重点研究了四氢萘(THN)用量对 MP 性质的影响。研究表明 THN 增加,MP 的软化点(SP)随之降低,H/C 随之提高,不溶分随之减少;偏振光显微镜研究表明 THN 用量少于 8% 时,MP 的形貌为分布不均的各向异性与各向同性两种沥青的混合物;而随着 THN 的增加,各向异性沥青逐渐趋于以中间相小球形态,并且较为均匀地分布到各向同性沥青基质之中。MP 经保温处理后,纺丝性能得到改善,最终制得横截面呈无规结构的沥青基碳纤维。

**关键词:** 中间相沥青;氢化;热缩聚;碳纤维

**中图分类号:** TQ342.74

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2011)12-2185-04

## 1 引言

以普通沥青为原料,制备出中间相沥青(MP),经过纺丝、氧化、碳化等过程,制得具有弹性模量高、导热率高、热膨胀系数小等特点的高性能沥青基碳纤维,已在航空航天以及民用领域,有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。

由普通沥青制备 MP 的热缩聚反应,按自由基机理进行,反应非常剧烈,所制备 MP 的分子量大,软化点(SP)偏高,要求高的熔融纺丝温度,高温纺丝产生大量挥发性分子;同时,MP 的分子量分布宽,高、低分子量不同部分因粘度的差异导致融纺过程中发生相分离,难以连续纺丝<sup>[2,3]</sup>。

溶剂加氢法是利用液态供氢溶剂,对 MP 制备过程进行改性的方法。K. Azami 等<sup>[4]</sup>发现,氢化沥青在热缩聚过程中发生氢转移,所形成的 MP 具有较小的

分子量和较窄的分子量分布。本田英昌等<sup>[5]</sup>将煤沥青氢化,分离出的氢化沥青进行快速升温处理,转化为“预中间相沥青”,其既能保持较高的芳香族特性,又由于芳核的部分氢化,分子的平面度有了一定程度的倾斜,增加了 MP 熔融状态的流动性,提高其可纺性。

由此可见,溶剂加氢可以达到两个目的:(1) 氢化沥青在后续热缩聚反应过程中发生氢转移,抑制过度缩聚,使所生成中间相的分子量不致过高且分布较窄,SP 较为适中;(2) 氢化剂可氢化稠环分子,使其转化为脂环结构,从而减小中间相平面大分子间的作用力,增加其熔体的流动性,提高可纺性。但是,溶剂加氢法一般需要大量氢化剂,须在高温高压下进行。加氢之后,还需除去未反应的氢化剂和反应产生的小分子副产物,然后进行热缩聚反应。整个工艺过程消耗大量氢化剂,致成本较高,且步骤繁多,操作复杂,对生产条件要求也高。

因此,我们尝试加入少量氢化剂于热缩聚制备 MP 的过程之中,实现同步氢化/热缩聚,即达到在普通沥青热缩聚过程中同步实现氢化改性以制备 MP 的目的。本文重点研究了不同氢化剂用量对 MP 性质的影响。

## 2 实验

## 2.1 材料

氢化剂为四氢萘(THN),化学纯,国药集团化学试剂公司。浸渍煤沥青(CTP),东岛碳素公司,其基本性质见表 1。

表 1 煤沥青的性质

Table 1 Properties of the coal tar pitch

样品	C(%)	H(%)	N(%)	H/C	SP(°C)	TI(%)	NMPI(%)
煤沥青	91.70	4.462	0.987	0.58	78	9.3	<0.5

注:C、H、N 为碳、氢、氮元素质量分数;H/C 为氢碳原子比;SP 为软化点;TI 为甲苯不溶分;NMPI 为 N-甲基吡咯烷酮不溶分。

## 2.2 实验步骤

将 CTP 与 THN 按预设比例充分混合,于小型高压釜中进行同步氢化/热缩聚,反应温度 410℃,反应时间 4h。产物经减压蒸馏除去低熔点组分,制得 MP。所制备 MP 按照 THN 占 CTP 与 THN 混合物总质量

的 8%、16%、24%、32%,分别命名为 8H-MP、16H-MP、24H-MP、32H-MP;直接通过热缩聚反应所制备的 MP 命名为 0H-MP。

将 32H-MP 升温至 430℃ 并保温 1h,以促进其中间相的转化,产物命名为 32H-MP-H。将其用柱塞式

\* 基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(51002127);福建省自然科学基金青年创新资助项目(2009J05134)

收到初稿日期:2011-04-21

收到修改稿日期:2011-06-28

通讯作者:刘安华

作者简介:舒欣(1985-),男,湖南常德人,在读硕士,师承董炎明教授,从事沥青基碳纤维研究。

单孔纺丝机进行熔融纺丝, 纺丝温度 338℃、卷绕速度 198m/min; 将所得原丝在空气流下, 以 5℃/min 升温至 230℃并保温 500min, 继以 1℃/min 升温至 280℃并保温 20min, 进行氧化处理。最后, 将氧化纤维在氩气保护、1800℃下进行碳化处理。

### 2.3 测试方法

SP 测定: WPS-2A 型微机熔点仪; H/C 测定: Elementar Vario EL III 元素分析仪; 甲苯不溶分(TI)测定: 参照 GB/T 2292-1997 标准; N-甲基吡咯烷酮不溶分(NMPI)测定: 参照 ASTM D2318; MP 织构观察: Nikon ME600 偏振光显微镜(POM), 反射模式; MP 纺丝温度和可纺性测试: 针入法<sup>[6]</sup>; 碳纤维直径测定和截面形貌观察: Leo-1530 型场发射扫描电镜(SEM); 碳纤维力学性能测试: 万能材料试验机, 参照 ASTM D3379-75。

## 3 结果与讨论

### 3.1 中间相沥青的基本性质

如表 2 所示, 0H-MP 的 SP 高达 345℃, H/C 为 0.442。同步氢化/热缩聚反应制备的 MP, 随加氢量的增加, 其 SP 降低, H/C 提高。其中, 32H-MP 的 SP 为 243℃, H/C 为 0.534。与 0H-MP 相比, SP 显著降低, H/C 明显升高。

表 2 中间相沥青的 SP、H/C 及不溶物分布

Table 2 Softening point, H/C and insoluble content distributions of the mesophase pitch

样品	SP (°C)	H/C	TI (%)	TI-NMPS (%)	NMPI (%)
0H-MP	345	0.442	74.0	9.6	64.4
8H-MP	323	0.453	72.2	13.7	58.5
16H-MP	278	0.487	65.1	17.3	47.8
24H-MP	265	0.507	56.1	22.9	33.2
32H-MP	243	0.534	50.8	31.0	19.8
32H-MP-H	275	0.518	64.0	38.2	25.8

注: TI 为甲苯不溶分; TI-NMPS 为甲苯不溶-N-甲基吡咯烷酮可溶分; NMPI 为 N-甲基吡咯烷酮不溶分。

此外, 0H-MP 的高分子量组分(NMPI)达到 64.4%, 而中间分子量组分(TI-NMPS)只有 9.6%。加氢量增加, NMPI 随之减少, TI-NMPS 随之增多。其中, 32H-MP 的 NMPI 降低为 19.8%, 而 TI-NMPS 提高到 31%。由此可知, 随着加氢量的增加, MP 的可溶组分含量增加。

这是因为在高温下, CTP 脱氢裂解产生大量稠环芳烃自由基, 彼此之间随即迅速发生缩聚, 稠环分子的分子量迅速增大, 体系粘度迅速增加, 短时间内生成含有大量高分子量组分、分子量分布相当不均、SP 过高的 MP。同步引入 THN, 其高温下产生自由基, 可与 CTP 产生的稠环芳烃自由基结合, 降低后者在体系中的浓度, 抑制其过度缩聚, 使得热缩聚反应比较平稳地进行, 从而生成分子量降低且分布较窄的中间相分

子或中间相液晶基元<sup>[7]</sup>。显然, 加氢量增加, 这种抑制作用更加明显, 所以, 产物 SP 随之降低, 不溶物随之减少。

此外, THN 氢化煤沥青的部分稠环结构, 使之转变为脂环结构, 故 MP 的 H/C 随着加氢量增加而变大; 同时, 中间相含有部分脂环结构, 可提高其溶解性, 降低其不溶物含量; 还会使得中间相的多核芳烃平面大分子之间的间距增加, 分子间作用力减小, 因此成为产物 SP 降低的另一个因素。

### 3.2 中间相沥青偏振光显微镜分析

从 POM 照片(图 1)可以看出, 0H-MP 为各向异性与各向同性两种沥青的混合物, 前者为连续相, 后者为分布不均的分散相。在 8H-MP 中, 各向异性沥青与各向同性沥青呈交错分布。随着加氢量的增加, 在 16H-MP 中, 部分中间相小球发生了融并, 另外部分则仍然维持大小各异的小球形态; 在 24H-MP 和 32H-MP 中, 中间相以小球的形态较为均匀地分布在各向同性基质中。相比之下, 32H-MP 的中间相小球尺寸更小, 分布更为均匀。

造成这种织构上变化的原因是煤沥青的热缩聚反应过程剧烈, 且反应程度不一。部分稠环分子迅速生长, 使体系的粘度迅速增大, 稠环分子的运动变得困难, 局部反应速度加快, 造成部分稠环分子过度缩聚; 而另外部分稠环分子却不能充分生长, 仍然为各向同性沥青。因此, 产物的分子量分布很宽, 如 0H-MP, 为各向同性和各向异性两种沥青呈不均匀分布的混合物。

加入少量 THN 时, 其产生的自由基与反应体系中的部分稠环自由基相结合, 降低了后者的浓度, 在一定程度上抑制了稠环分子的缩聚, 生成如 8H-MP、16H-MP 中间相含量减少或者不能形成连续结构的 MP。THN 用量增加, 体系中稠环自由基浓度进一步降低, 稠环分子的缩聚反应能平稳地进行, 体系的粘度能够长时间地维持在较低的水平, 多核芳烃平面大分子从而能够有条不紊地聚集、排列, 生成如 24H-MP 和 32H-MP 均匀分布在各向同性基质中的中间相小球<sup>[8]</sup>。

### 3.3 中间相沥青纺丝性能分析

从针入法<sup>[6]</sup>测试结果(表 3)可以看出, MP 的纺丝温度区间随加氢量的增加而降低。这与 SP 测试的结果一致。其中, 0H-MP 纺丝温度最高, 超过 380℃, 可纺性差, 只能拉出几根不均匀且表面粗糙的纤维。

8H-MP 与 16H-MP 的纺丝温度虽较 0H-MP 的低, 但可纺性仍然很差, 不能拉丝。这是因为加入少量 THN, 对稠环分子的热缩聚反应有所抑制, 使得纺丝原料中各向异性沥青含量减少, 各向同性沥青含量增加。熔融状态下, 由于二者粘度的差异而发生分相, 反而降低了可纺性<sup>[3]</sup>。

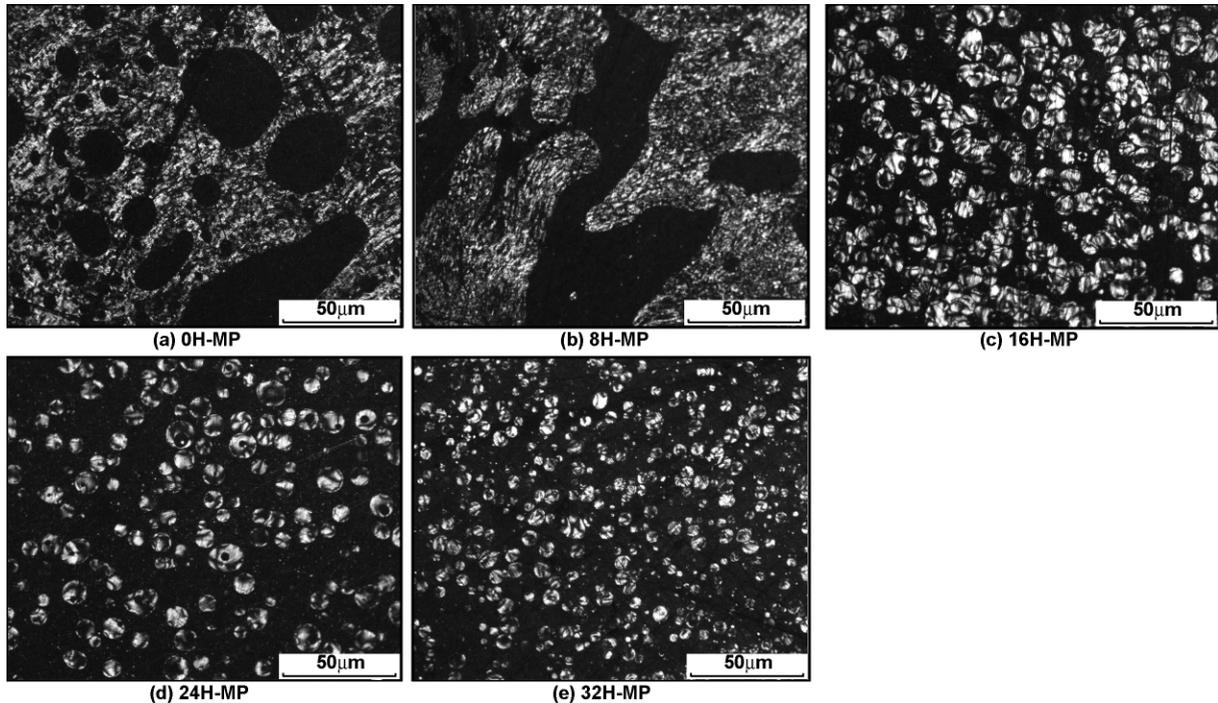


图1 中间相沥青的 POM 照片  
Fig 1 Polarized-light micrographs

表3 中间相沥青的纺丝性能  
Table 3 Spinning ability of the mesophase pitch

样品	纺丝温度区间 (°C)	可纺性能
0H-MP	380~400	-
8H-MP	360~375	-
16H-MP	335~350	-
24H-MP	300~320	+
32H-MP	275~290	++
32H-MP-H	330~350	++

注:++:多根细长柔软纤维;+:几根纤维或不均匀丝;  
-:几根短粗纤维或无丝粘着。

24H-MP 的纺丝温度进一步降低,可纺性能有所提高,能拉出几根不均匀纤维。而 32H-MP 的可纺性优良,能拉出多根细长柔软纤维。增加 THN 用量,使热缩聚反应更加平稳地进行,稠环分子经平稳长大后,再经过聚集、排列,形成中间相小球,各向同性与各向异性两相在分子尺寸上的差别减小,分相现象得到改善。同时,随着氢化程度的增强,更多的稠环结构转变为脂环结构,中间相分子在熔融状态下的流动性增强,可纺性提高。但是,熔融试纺发现,32H-MP 不能连续纺丝。这是由于其为中间相小球与大量各向同性组分的混合物(图 1(e)),二者在纺丝过程中发生相分离。

为了促进中间相的转化,同时提高中间相的分子量,将 32H-MP 升温至 430°C 并保温 1h,得到 32H-MP-H。从表 2 可知,其 SP、TI、TI-NMPS 和 NMPI 均有不同程度提高;从 POM 照片可以看出,其结构由中间相小球与各向同性基质的混合物(图 1(e))转变为含少量各向同性基质的连续中间相(图 2);针入法测试(表 3)表明其可纺性优良,能拉出多根细长柔软纤维,纺丝温度区间为 330~350°C;熔融纺丝试验中

可在 338°C 连续纺丝 5min 以上。

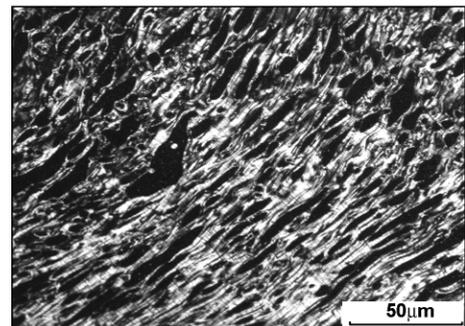


图2 32H-MP-H 的偏振光图片

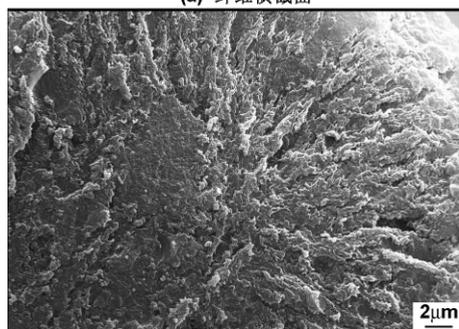
Fig 2 Polarized-light micrograph of 32H-MP-H

### 3.4 碳纤维截面结构及其力学性能分析

图 3 是以 32H-MP-H 为原料,所制备的沥青基碳纤维的 SEM 图。如图 3(a)所示,碳纤维直径为 25μm 左右,断口平整,表面光滑致密。图 3(b)为其横截面局部放大图,整体呈无规状结构,局部有轻微放射状结构。经测试,其拉伸强度为 1.22GPa,模量为 108GPa。相比于由“预中间相沥青”制备的碳纤维(拉伸强度为 3.0GPa,模量为 200GPa<sup>[5]</sup>),本文所制备碳纤维的性能还有一定差距。这可能是由于本文所制备的纺丝原料,虽经 430°C 保温 1h 处理,但其中间相含量仍未能达到 100%,尚残存少量各向同性沥青的缘故。同时,可纺性还有待进一步提高,纺出直径更小的纤维原丝。



(a) 纤维横截面



(b) 横截面局部放大图

图3 碳纤维扫描电镜图

Fig 3 Scanning electron micrographs of the carbon fibers

#### 4 结 论

采用同步氢化/热缩聚法,制备出可纺性能得到改

善的MP,进而纺制出沥青基碳纤维。主要研究 THN 用量与 MP 性质之间的关系。煤沥青的热缩聚反应按自由基机理进行,THN 的加入,一定程度上降低了反应体系中稠环自由基的浓度,抑制了过度缩聚,使热缩聚反应能较为平稳地进行,生成分子量分布比较均一的中间相分子。同时,THN 使沥青的部分稠环结构转变为脂环结构,增加 MP 在熔融状态下的流动性,改善其纺丝性能。当加氢量达到 32% 时,中间相小球较为均匀地分布在各向同性基质中,再经保温处理,得到的 MP 具有良好的纺丝性,进一步制备出横截面呈无规结构的沥青基碳纤维。

#### 参考文献:

- [1] Fitzer E. [J]. Carbon, 1989, 27(5):621-645.
- [2] Otani S, Oya A. Petroleum-Derived Carbons[M]. Washington: American Chemical Society, 1986. 323-334.
- [3] Dobb M G, Guo H, et al. [J]. Carbon, 1995, 33(11): 1553-1559.
- [4] Azami K, Kato O, et al. [J]. J Mater Sci, 1993, 28(4): 885-889.
- [5] 本田英昌. [J]. 炭素(日),1983, 113 : 66-78.
- [6] 刘银全,王秀娥,等. [J]. 新型碳材料,1994, 3: 30-31.
- [7] Mochida I, Korai Y. Petroleum-Derived Carbons[M]. Washington: American Chemical Society, 1986. 29-44.
- [8] 沈曾民,冀 勇,等. [J]. 炭素技术,1988, 5: 3-6.

### Preparation of mesophase pitch by simultaneous hydrogenation-thermal condensation

SHU Xin<sup>1,2</sup>, YAO Yan-bo<sup>1,2</sup>, XIA Wen-li<sup>1,2</sup>, LIU An-hua<sup>2</sup>, DONG Yan-ming<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Advanced Materials Laboratory, College of Materials, Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers, Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** In this work, the mesophase pitch was prepared through simultaneous hydrogenation-thermal condensation of coal tar pitch in tetralin. The influences of the content of tetralin on the properties of mesophase pitch were systematically investigated. Results showed that the softening point and insoluble content of mesophase pitch were decreased while H/C was increased gradually with the increase the content of tetralin; polarized light microscopy showed that the mesophase pitch was an uneven-distribution mixture of isotropic pitch and anisotropic pitch when the content of tetralin was less than 8%. With the increase the content of tetralin, the mesophase spheres became evenly distributed in isotropic matrix and the spinning ability of this mesophase pitch had been improved after further heat treatment. The ultimate carbon fiber from the mesophase had a cross-section of random-type.

**Key words:** mesophase pitch; hydrogenation; thermal condensation; carbon fiber