

同步氢化/热缩聚法制备中间相沥青的工艺研究*

夏文丽^{1,2}, 陈剑铭^{1,2}, 舒欣^{1,2}, 姚艳波^{1,2}, 刘安华², 董炎明²

(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: 系统地研究了在氢化剂量固定情况下, 反应温度与时间对同步氢化/热缩聚法所制得的中间相沥青(MP)性质的影响, 并制得了可纺 MP。研究表明反应时间同为 4h 时, MP 的软化点和不溶分含量随反应温度的提高而升高; 偏光结果显示, 低温产物为中间相小球和各向同性基质的混合物, 高温产物为连续中间相。反应温度同为 410℃ 时, MP 软化点和不溶分含量均随反应时间的延长而显著提高, 经历了从中间相小球到小球发生融并, 最后形成了马赛克织构的中间相。纺丝性能测试表明, 反应温度为 410 或 420℃, 反应 4h 制得的中间相沥青, 可以熔融纺丝, 经氧化和碳化后制得两组碳纤维。

关键词: 中间相沥青; 热缩聚; 氢化; 碳纤维

中图分类号: TQ342.74

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2012)03-0367-04

1 引言

中间相沥青(mesophase pitch, MP)的制备, 主要通过热缩聚反应完成, 按自由基机理进行。其结构和性质与反应温度和时间有密切的关系。研究表明^[1] 沥青热缩聚反应为一级反应, 温度升高, 反应速度常数增加, 中间相生成速度加快。一般控制在 350~500℃ 之间。温度偏低, 因自由基浓度小, 完成中间相转化所需时间长; 而温度过高, 热缩聚速率加快, 体系粘度迅速增加, 稠环分子固化之前来不及完成聚集、排列、生长, 中间相发育程度差^[2,3]。原料的不同、反应温度的高低, 稠环分子从脱氢裂解到聚集排列, 从形成中间相小球再到小球破裂完成中间相转化所需的时间有很大差异, 从几小时到几十小时不等。

直接热缩聚而制得的 MP, 因分子量分布过大, 软化点(SP) 过高, 两相分离等^[4,5] 纺丝性能较差。溶剂加氢法常用作这一过程的改进, 但同样受到反应温度和时间等因素的影响。许斌等^[6] 研究了 380~440℃ 范围内不同温度下四氢萘对净化沥青的氢化效果, 发现 420℃ 为最佳, 产物的 H/C 和 QI 含量下降明显。氢化温度太低, 分解产生的自由基较少影响氢化效果; 温度太高, 氢化剂则因脱氢而无谓损失。

溶剂加氢法既需要大量氢化剂, 加氢完成之后又

必须除去未反应的氢化剂和反应产生的小分子, 热缩聚反应才能进行。工艺过程步骤繁多且成本较高。本文研发的“同步氢化/热缩聚法制备 MP”^[7], 实现了普通沥青在热缩聚过程同步氢化改性。初步的研究发现, 氢化剂的加入, 可在一定程度上降低体系中自由基的浓度, 从而抑制过度缩聚, 使热缩聚反应能较为平稳地进行, 所制备的 MP, 分子量分布比较均一, 部分稠环结构转变为脂环结构, 熔融流动性增加, 纺丝性能改善。当加氢量为 32% 时, MP 具有较好的纺丝性。但是除氢化剂用量外, 反应温度与时间的影响也不可忽视。因此, 本文固定氢化剂的用量, 系统研究了反应温度和时间对 MP 的影响, 寻找最优的反应温度和反应时间, 制备出可纺性能优良的 MP。

2 实验

2.1 材料

四氢萘(tetrahydronaphthalene, THN), 化学纯, 国药集团化学试剂公司; 浸渍煤沥青(coal tar pitch, CTP), 东岛碳素公司, 其基本性质见参考文献[7]。

2.2 实验步骤

将 $m(\text{CTP})/m(\text{THN}) = 68/32$ 混合物装入高压釜中, 分别在 390、400、410、420℃ 下反应 4h。产物经减压蒸馏去掉低熔点组分, 再在 430℃ 下反应 1h。所得到的 MP, 分别命名为 MP-390℃、MP-400℃、MP-410℃ 和 MP-420℃。

加氢量同为 32%, 在 410℃ 下分别反应 2、4、6、8h, 所得产物经减压蒸馏, 再在 430℃ 下反应 1h, 所得到的 MP, 分别命名为 MP-2h、MP-4h、MP-6h 和 MP-8h。

取 MP-410℃ 和 MP-420℃ 两个样品, 按以下同样的工艺制备碳纤维: 柱塞式单孔纺丝机熔融纺丝(卷绕速度 198m/min); 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; 氧化纤维在氩气保护、1800℃ 下碳化处理。所制得的碳纤维, 分别命名为 CF-410 和 CF-420。

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(Toluene

* 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: 2011-08-16

收到修改稿日期: 2011-12-20

通讯作者: 刘安华

作者简介: 夏文丽(1987-), 女, 浙江温州人, 在读硕士, 师承董炎明教授, 主要从事沥青基碳纤维研究。

Insoluble ,TI) 测定: 参照 GB/T 2292-1997; N-甲基吡咯烷酮不溶分 (N-methylpyrrolidone Insoluble ,NMPI) 测定: 参照 ASTM D2318; MP 织构观察: Nikon ME600 偏振光显微镜, 反射模式; 碳纤维直径测定和截面形貌观察: Leo-1530 型场发射扫描电镜; 碳纤维力学性能测试: 万能材料试验机, 参照 ASTM D3379-75。

表 1 不同反应温度所制备 MP 的 SP、H/C 及族组分分析

Table 1 Softening point ,H/C and insoluble content distributions of the mesophase pitch prepared at different temperature

样品	软化点 SP(°C)	氢碳原子比 H/C	甲苯不溶分 TI(%)	甲苯不溶分-N-甲基吡咯烷酮可溶分 TI-NMPS (%)	N-甲基吡咯烷酮不溶分 NMPI (%)
MP-390°C	255	0.493	51.6	32.2	19.4
MP-400°C	268	0.499	54.4	33.4	21.0
MP-410°C	275	0.518	64.0	38.2	25.8
MP-420°C	318	0.497	69.1	36.4	32.7

如表 1 所示, 随着反应温度的升高, 其 SP 增大; H/C 则先增大后减小, 在 410°C 时为最大值 0.518; 族组分分析发现, 反应温度从 390°C 升高到 400°C, MP 的 TI 增加幅度不大, 在 50% ~ 55% (质量分数) 之间。反应温度为 410°C, TI 提高到 64% (质量分数), 而 420°C 反应时, TI 达到 69.1% (质量分数)。类似的规律也体现在 NMPI 的变化上。由这一分析结果, 可计算出 MP 的中间组分 TI-NMPS 在 410°C 时为最大值 38.2% (质量分

3 结果与讨论

3.1 反应温度对中间相沥青的影响

表 1 为加氢量 32%、反应温度为 390 ~ 420°C、反应 4h 所得 MP 的 SP、H/C 及族组分分析结果。

数)。

图 1 是加氢量为 32%、390 ~ 420°C 下反应 4h 所得 MP 的织构照片。由图 1 可见, 温度较低时, 所得 MP 均由分布在各向同性基质中的中间相小球构成, 随着反应温度的提高, 中间相小球的尺寸增大。升温至 410°C 后, 中间相小球发生融并, 形成连续中间相。与 MP-410°C 相比, MP-420°C 中间相的畴结构变大。

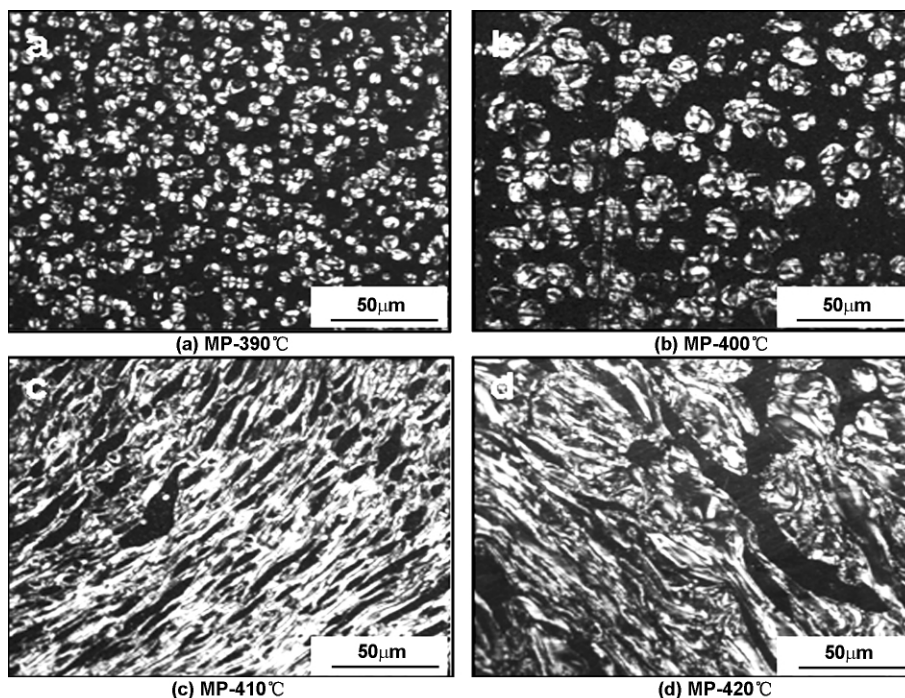


图 1 不同热聚合温度所制备 MP 的偏光照片

Fig 1 Polarized-light micrographs of mesophase phase at different temperature

产生这种变化的原因是在较低的反应温度下, 如 390 ~ 400°C, CTP 稠环分子的脱氢裂解反应较慢, 产生的活性自由基较少, 而且这些自由基还会被 THN 稳定下来, 反应体系中的自由基浓度很低, 热缩聚反应和加氢反应都较为缓慢, 所以 MP-390°C 和 MP-400°C 的 SP 低, H/C 小, 高分子量组分的 TI 和 NMPI 也很少。此时, 部分稠环分子通过缩聚、缔合等过程形成了中间相小球, 部分稠环分子仍然停留在多核芳烃平面大分子

或聚集体阶段, 所以产物为分布在各向同性基质中的中间相小球。当升高温度到 410°C, 稠环分子的脱氢裂解反应增强, 产生大量自由基, 但由于 THN 的稳定化作用, 体系中自由基浓度能长时间维持在适度的水平, 热缩聚反应能平稳进行, 稠环分子平稳地完成从多核芳烃平面大分子到聚集体、中间相小球、体中间相的转变。所以 MP-410°C 的 SP、H/C 和不溶物都有所增加。而反应温度进一步升高到 420°C 时, 稠环分子的

脱氢裂解反应变得剧烈,产生更多自由基,且高温下少量的 THN 因分解或异构化而消耗,所得中间相分子缩合程度更高,分子量更大,MP 的畴结构更大,因而产物 MP-420℃ 的 SP 最高, H/C 变小, 族组分中不溶分含量增加。

3.2 反应时间对中间相沥青的影响

表 2 可以发现,随着反应时间的延长,产物的 SP 升高,特别是反应时间达到 6~8h,所制备中间相沥青的 SP 已超过 300℃。H/C 和 TI-NMPS 在反应 4h 时达到最大值,而 TI 和 NMPI 含量随着反应时间延长而增加。在同步氢化/热缩聚反应条件下,不同反应时间阶段,中间相转化的程度不一样。反应 2~4h 时,在氢化剂的稳定作用下,大部分的稠环分子通过脱氢缩聚、成核等过程,形成了中间相小球,所以产物的 SP、H/C 增大,不溶物的含量也相应提高;反应 6~8h 时,已经融并的 MP 进一步发生缩聚反应,中间相分子的分子量继续增大,产物含有大量不溶分。所以,延长反应时间,产物的 SP 增加、H/C 比降低,不溶分含量大量增加,分子量分布不均匀。

表 2 不同反应时间所制备 MP 的 SP、H/C 及族组分

分析

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

样品	SP(℃)	H/C	TI(%)	TI-NMPS(%)	NMPI(%)
MP-2h	253	0.510	55.4	32.8	22.6
MP-4h	275	0.518	64.0	38.2	25.8
MP-6h	312	0.489	70.3	31.7	38.6
MP-8h	338	0.475	72.9	27.7	45.2

图 2 为 2~8h 不同反应时间所制备 MP 的偏光照片。反应 2h 时,通过脱氢缩聚、缩合等物理化学反应,一部分稠环分子形成了中间相小球,还有一部分沥青稠环分子停留在多核芳烃平面大分子或聚集阶段,所以 MP-2h 为分布在各向同性基质中的中间相小球;反应 4h,大部分稠环分子能平稳的完成从多核芳烃平面大分子到体中间相的转变。延长反应时间至 6~8h,已经融并的中间相进一步发生缩合反应,此时,中间相分子量迅速变大,体系粘度迅速增大,生成马赛克结构的 MP。这与 SP、H/C 及不溶物的结果一致。

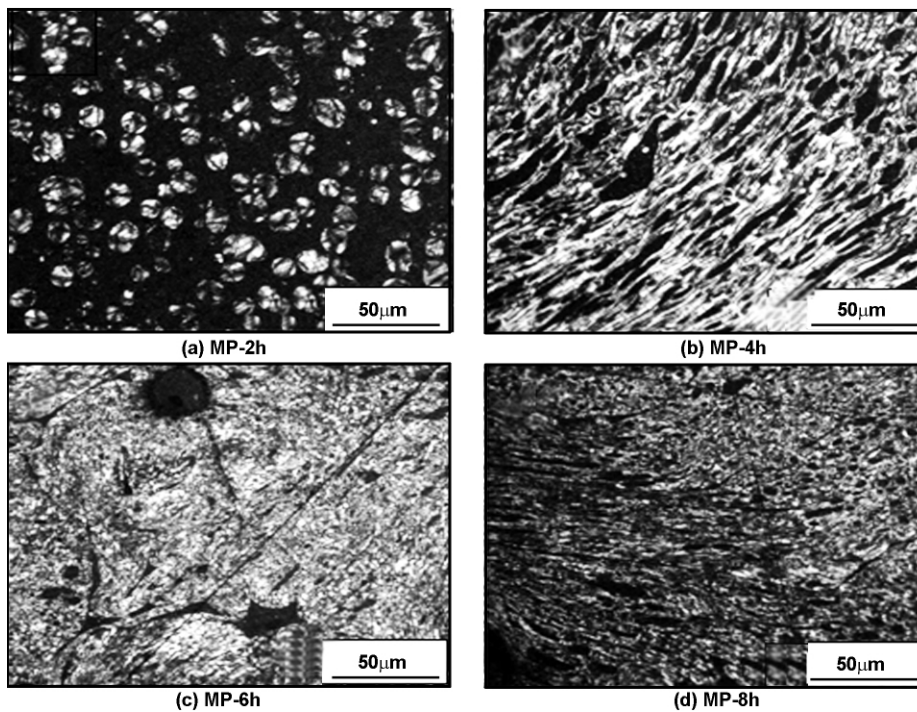


图 2 不同热聚合时间所制备 MP 的偏光照片

Fig 2 Polarized-light micrographs of mesophase pitch at different time

3.3 热聚合工艺对中间相沥青可纺性及碳纤维性能的影响

对上述各个样品的熔融纺丝发现,MP-410℃ 和 MP-420℃ 的可纺性能良好,但因为 MP-420℃ 的 SP 较高,所以纺丝温度偏高;而其它样品均不能连续纺丝。原丝经后续的氧化和碳化处理,得到 CF-410 和 CF-420

两组碳纤维。

图 3 是 CF-410 和 CF-420 的截面扫描电镜图。CF-410 的横截面呈现轻微的放射状结构,纤维断口平整;而 CF-420 则显示典型的放射状截面,部分纤维出现了劈裂,中央和边缘均为石墨片层的放射状结构。

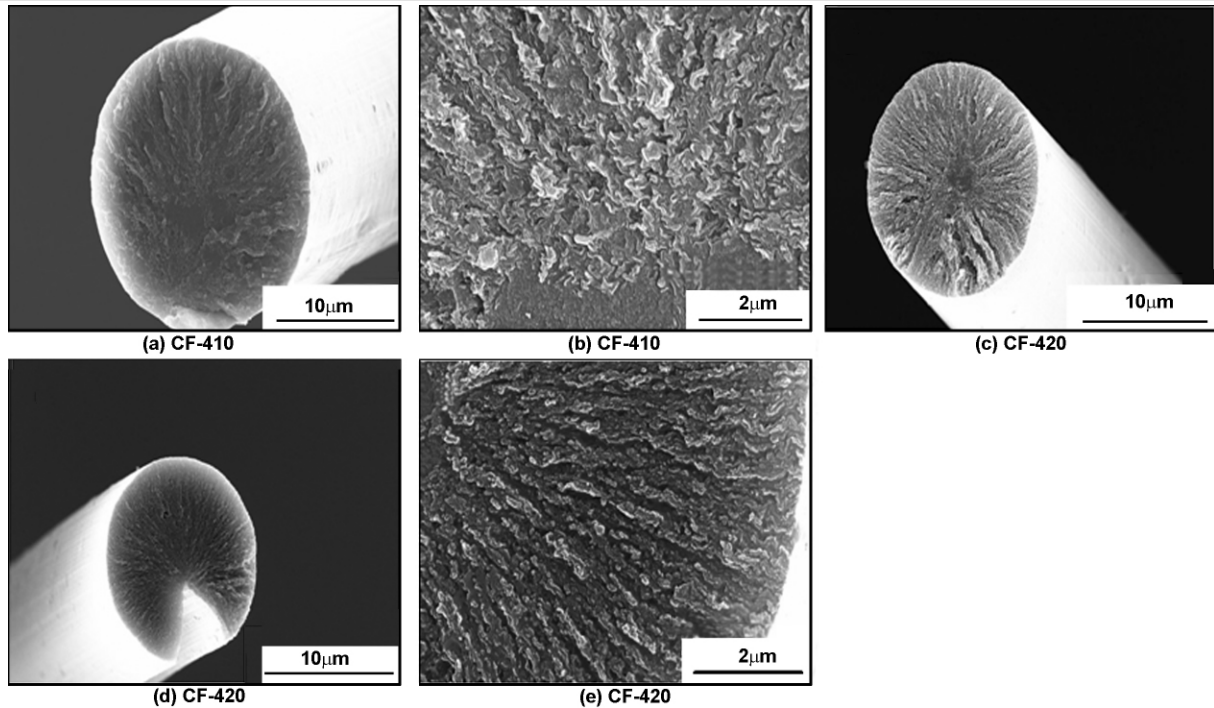


图3 碳纤维扫描电镜图

Fig 3 SEM of the carbon fibers

从表3可见,CF-410的 d_{002} 值较小, L_c 值较大,说明其石墨片层的堆砌高度较大;而CF-420的 L_a 值比CF-410大,说明其石墨片层尺寸大。这是因为MP-410 $^{\circ}\text{C}$ 中间相发育比较完善,构成中间相的芳香稠环大分子片层间距较小;而MP-420 $^{\circ}\text{C}$ 缩聚程度高,使得其芳香稠环分子较大。另外,CF-410的拉伸强度高于

CF-420,而拉伸模量则相反。原因是CF-420在碳化过程中,畴的收缩剧烈,致使部分纤维发生劈裂,严重影响了其拉伸强度,而CF-410 $^{\circ}\text{C}$ 中畴尺寸较小,且呈无规分布,可阻碍裂纹扩展,使其强度高于CF-420。而纤维的模量与石墨片层的大小和取向相关,CF-420 L_a 值较大,所以其拉伸模量较大。

表3 碳纤维的晶格参数和力学性能

Table 3 Crystallographic and mechanical properties of carbon fibers

样品	石墨片层层间距 d_{002} (nm)	有序堆砌高度 L_c (nm)	石墨片层大小 L_a (nm)	断裂伸长率 Δl (%)	直径 d (μm)	拉伸强度 δ (GPa)	弹性模量 E (GPa)
CF-410	0.33697	47	18.2	1.16	24.8	1.22	108
CF-420	0.33798	44	20.5	0.84	20.3	1.09	131

4 结论

采用同步氢化/热缩聚法,制备出的中间相沥青可纺性能得到改善,进而纺制出沥青基碳纤维。在氢化剂用量和反应时间固定情况下,低温产物为中间相小球和各向同性基质的混合物;提高反应温度,产物软化点升高、不溶分含量增加,高温产物为连续中间相。在氢化剂用量和反应温度固定情况下,延长反应时间,产物软化点、不溶物含量均显著提高,经历了从中间相小球到小球发生融并,最后形成了马赛克形貌的中间相。纺丝性能测试发现,氢化剂含量为32%时,在410或420 $^{\circ}\text{C}$ 下反应4h所制得的中间相沥青,具有优良的纺丝性能。

参考文献:

- [1] Mianowski A, Blazewicz S, et al. [J]. Carbon, 2003, 41 (12): 2413-2424.
- [2] Korai Y, Mochida I. [J]. Carbon, 1985, 23(1): 97-103.
- [3] Sanada Y, Furuta T, et al. [J]. Fuel, 1973, 52(2): 143-148.
- [4] Otani S, Oya A. Petroleum-Derived Carbons [M]. Washington: American Chemical Society, 1986. 323-334.
- [5] Dobb M G, Guo H, et al. [J]. Carbon, 1995, 33(11): 1553-1559.
- [6] 许斌, 李铁虎. [J]. 煤化工, 2002, (5): 18-20.
- [7] 舒欣, 姚艳波, 等. [J]. 功能材料, 已接收.

(下转第374页)

- [6] Li Yubao ,Wijn J ,Klein C P A ,et al. [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine ,1994 5(5) :252-255.
- [7] 李玉宝,左奕,魏杰. 聚酰胺系列生物医用复合材料的制备方法 [P]. 中国专利: 200310111033.5,2003.
- [8] Salgado A J ,Coutinho O P ,Reis R L. [J]. Macromol Biosci ,2004 4:743-765.
- [9] Hutmacher D W. [J]. Biomaterials ,2000 ,21(24) : 2529-2543.
- [10] Pan Yusong ,Xiong Dangsheng. [J]. J Mater Sci: Mater Med ,2009 20:1291-1297.
- [11] Wang Huanan ,Li Yubao ,Zuo Yi ,et al. [J]. Biomaterials ,2007 28: 3338-3348.
- [12] Hench L L ,June W. An Introduction to Bioceramics [M]. Singapore: World Scientific Press ,1993. 12.

Preparation and characterization of functionally gradient material of poly (vinyl alcohol) / nano-hydroxyapatite/polyamide 66 for repair of articular cartilage and underlying bone

LUO Xiao-bing^{1,2} ,ZHANG Li¹ ,ZHOU Ming-bing¹ ,ZUO Yi¹ ,
ZOU Qin¹ ,HUANG Di¹ ,LI Yu-bao¹

(1. Research Center for Nano-Biomaterial ,Analytical & Testing Center ,
Sichuan University ,Chengdu 610064 ,China;

2. Institute of Applied Physics ,College of Mathematical and Physical Sciences ,
Chongqing University of Posts and Telecommunications ,Chongqing 400065 ,China)

Abstract: The functionally gradient material of poly (vinyl alcohol) / nano-hydroxyapatite/polyamide66 for repair of articular cartilage and underlying bone was prepared by freeze-thawing method and thermally induced phase inversion processing technique. The mechanical and friction property of PVA were tested. The biocompatibility and mechanical property of nHA/PA66 scaffold were also investigated. The results showed that the tensile strength of PVA was 1.94MPa , the mean of friction coefficient in physiological saline and in plasma substitute were 0.076 and 0.085 , respectively. The nHA/PA66 scaffolds exhibited high porosity (about 80.93%) and a pore size ranging from 50 to 500 μ m. The compressive strength and modulus of scaffolds were 0.88 MPa and 15.21MPa. Such a material exhibited good biocompatibility and high bioactivity.

Key words: nHA; PVA; PA66; functionally gradient material

(上接第 370 页)

The technological conditions of preparation of mesophase pitch by simultaneous hydrogenation-thermal condensation

XIA Wen-li^{1,2} ,CHEN Jian-ming^{1,2} ,SHU Xin^{1,2} ,
YAO Yan-bo^{1,2} ,LIU An-hua² ,DONG Yan-ming²

(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 spinnable mesophase pitch was prepared through simultaneous hydrogenation-thermal condensation of coal tar pitch with tetralin as hydrogenation agent. The influences of reaction temperature and soaking time on the properties of mesophase pitch were systematically investigated. Results showed that with the reaction temperature increasing ,the softening point and insoluble content of mesophase pitch were increased; the MP prepared at lower temperature is the mixture of isotropic pitch and mesophase spheres and at higher temperature is the pitch with anisotropic pitch as continuous phase. Furthermore ,fixing the reaction temperature (410 $^{\circ}$ C) ,with the reaction time increasing ,softening point and insoluble content of mesophase pitch were improved remarkably. Accordingly ,the mesophase texture was experienced from mesophase sphere to mosaic texture. The test of spinning property showed that the mesophase pitch prepared in 410 and 420 $^{\circ}$ C for 4h could be melt spun into fibers ,which was made into carbon fibers through melt spun ,oxidation and carbonization.

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