

· 研究简报 ·

各向同性沥青改性的中间相沥青 纤维预氧化研究

姚艳波^{1,2}, 舒欣^{1,2}, 刘安华^{1*}, 董炎明^{1*}

(1. 厦门大学化学化工学院, 2. 厦门大学材料学院, 特种先进材料实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以各向同性沥青改性的中间相沥青为原料, 经熔融纺丝、氧化及碳化处理得到沥青基碳纤维, 重点研究了原丝的氧化行为. 偏光显微镜研究表明, 混合沥青为两相不相容共混物, 中间相沥青为连续相, 各向同性沥青为分散相. 氧化过程中, 沥青的脂肪氢和芳氢被脱除, 主要生成羰基、醚键. 随着氧化时间的延长, 纤维中含氧量逐渐提高. 当氧化时间较短时, 纤维氧化不足, 碳纤维芯部出现孔洞, 微观组织呈现大片层结构. 随着氧化程度逐渐提高, 截面孔洞逐渐减小并最终消失, 同时, 碳纤维的强度显著提高; 但是当原丝过度氧化时, 碳纤维强度反而下降.

关键词: 碳纤维; 中间相沥青; 各向同性沥青; 氧化

中图分类号: TQ 342.74

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2010)04-0585-04

中间相沥青基碳纤维炭化收率高, 原料价格低廉, 并且易于石墨化. 以中间相沥青为原料, 可以生产出弹性模量高、导热系数高、导电性能好和热膨胀系数低的高性能碳纤维, 在军工及航天领域具有广泛的应用^[1]. 高性能沥青基碳纤维是以普通沥青为原料, 经精制形成中间相沥青, 然后经过熔融纺丝、氧化、碳化最终得到具有较高结晶度的碳纤维. 为保持纤维中分子链轴向择优取向, 并防止纤维在碳化时发生熔融和融并, 在碳化前必须对纤维进行不熔化处理即氧化处理, 使之由热塑性纤维转变为热固性纤维. 氧化处理对最终碳纤维结构与性能具有重要的影响^[2].

纤维氧化机理包括氧化增重和氧化失重反应^[3]. 在氧化初期, 纤维迅速发生氧化增重反应. Drbohan 等^[4]发现氧化增重反应主要对应着脂肪族亚甲基上的氢在低温、短时间情况下被氧化成羰基(开始为酮/醛/羧酸, 接着转化为酯基和酸酐), 从而使纤维中的含氧量增加. Lavin^[5]通过设立模型对沥青基碳纤维的氧化性能进行研究, 发现在低温或氧化初期氧化增重反应占主导, 此过程中主要生成 H₂O, 而在高温或长时间的氧化过程中, 芳香碳环的碳原子被氧化成 CO 和 CO₂, 氧化失重反应占主导.

沥青基碳纤维的氧化是扩散控制过程^[6]. 氧化温

度对氧在纤维中的扩散速度起关键作用. Blanco 等^[7]的研究表明, 在高温下, 氧化剂迅速与纤维表面发生反应, 形成了一个壁垒, 阻止了氧化剂向纤维内部扩散. 而在低温长时间的氧化条件下, 氧化剂可以扩散到纤维内部; Fathollahi 等^[8]发现中间相沥青在 130 °C 即发生氧化反应, 270 °C 时得到了与 Blanco 类似的结论.

我们在研究中发现, 当以纯中间相沥青为原料制备碳纤维时, 纤维在氧化和碳化处理时容易产生缺陷, 而且最终的碳纤维性能低, 与文献中报道一致^[9]. 同时利用各向同性沥青对中间相沥青改性可以显著改善碳纤维的力学性能. 本文重点研究了各向同性沥青改性的中间相沥青原丝的氧化性能, 探索了氧化程度对碳纤维结构与性能的影响.

1 材料与方法

1.1 材料

中间相沥青为日本三菱气体化学有限公司生产的中间相沥青, 中间相含量为 100%^[10]. 各向同性沥青为中国东岛碳素化学有限公司生产的各向同性煤沥青, 中间相含量 0%.

1.2 实验步骤

将上述中间相沥青与各向同性沥青以质量比为 7:3 在惰性气体保护下熔融搅拌 0.5 h. 采用柱塞式单孔纺丝机熔融纺丝, 纺丝温度 318 °C, 卷绕速度为

收稿日期: 2010-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(50673082); 福建省自然科学基金青年创新项目(2009J05134)

* 通讯作者: abliu@xmu.edu.cn; ymdong@xmu.edu.cn

198 m/min. 将原丝在空气流下, 以 5 °C/min 升温至 180 °C, 分别保温 120, 360, 600, 840 min, 然后以 1 °C/min 升温至 280 °C, 保温 20 min 进行氧化处理. 最后将氧化纤维在氩气保护下进行碳化处理, 最终碳化温度为 1 800 °C.

1.3 测试方法

将样品用环氧树脂包埋, 固化后经抛光得到偏光显微镜样品, 使用 NIKON ME600 偏光显微镜的反射模式观察; 使用 Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪 (MTC-B 检测器) 进行化学结构分析, 扫描速率 3 cm⁻¹ · s⁻¹; 采用 Elementar Vario EL III 元素分析仪进行化学元素分析; 使用荷兰 Philips-FEI 公司的 XL-30 型环境扫描电镜进行显微结构分析, 加速电压为 20 kV, 工作距离为 10 mm; 使用 SUN2500 型万能材料试验机测试碳纤维的拉伸强度和弹性模量, 参照的标准为 ASTM (D3379-75).

2 实验结果与讨论

2.1 偏光显微镜分析

从图 1 混合原料的偏光照片可以看出, 两种原料的混合物为两相不相容共混物, 中间相沥青(有双折射区)为连续相, 各向同性沥青(黑色区域)为分散相, 且二者的分布比较均匀. 从照片上两相的比例看, 混合后, 各向同性沥青与中间相沥青的组成与投料时设计的比例相当, 这是由于两种沥青的分子结构不同, 彼此不能进入对方的相结构, 形成两相不相容共混物而导致的.

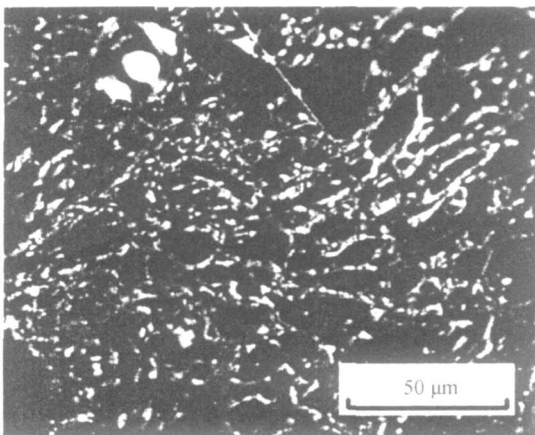


图 1 混合原料的偏光照片

Fig. 1 Polarized optical micrograph of raw material for spinning

2.2 红外光谱分析

图 2 为原丝及氧化纤维的红外光谱图. 3 050~2 860 cm⁻¹ 为脂肪族和芳香族的 C—H 伸缩振动, 1 444 和 1 377 cm⁻¹ 为脂肪族上的 C—H 弯曲振动, 870~750 cm⁻¹ 为芳香族面外 C—H 弯曲振动. 这些很强的吸收峰说明原料含有较多的脂肪族及芳香族氢, 氧化反应活性较大.

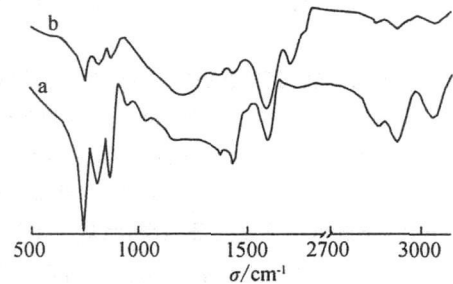


图 2 原丝(a)和氧化纤维(氧化 120 min)(b)的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectra of precursor fibers (a) and oxidized fibers (oxidation time: 120 min)(b)

氧化处理后, 上述各峰强度明显降低, 对应于脂肪氢与芳氢的大量消耗. 同时, 1 690 cm⁻¹ 出现较强的吸收峰, 表明羰基的出现; 1 240 cm⁻¹ 的宽峰强度明显提高, 表明生成了各种 C—O—C 和 O—C—O. 这些含氧官能团是由氧进攻甲基及亚甲基上的 H 生成的^[4].

2.3 元素分析

氧化处理时, 纤维中含氧量(即氧质量分数)随氧化时间的变化如表 1 所示. 随着氧化时间的延长, 纤维含氧量逐步提高. 保温 120 min 时, 含氧量为 9.9%; 当氧化时间延长为 360 min 时, 含氧量增加到 10.8%; 当氧化 600 min 后, 含氧量为 11.8%; 进一步延长氧化时间时, 含氧量不断增加. 但是过长的氧化时间会使体系过度反应交联, 引入过量的氧, 在后序的碳化过程中发生分解反应, 形成缺陷^[11].

表 1 氧化时间对氧化纤维含氧量的影响

Tab.1 Effects of oxidation time on oxygen content of oxidized fiber

氧化时间/min	含氧量/%	平均直径/μm
120	9.9	23.4
360	10.8	22.6
600	11.8	21.6
840	13.9	21.1

2.4 扫描电镜分析

碳纤维横截面随氧化时间的变化如图3所示。在氧化不足时,碳纤维的横截面出现大片层的褶皱状结构(即皮芯结构)和孔洞;随着氧化时间延长,氧化程度增加,孔洞和皮芯结构逐渐消失。这表明,氧化不足时,纤维芯部没有充分交联。在碳化过程中,芯部在高温下发生热解缩合反应,生成气体,从纤维内部挥发出去,导致纤维内部产生了孔洞并产生皮芯结构。随着氧化时间延长,氧充分扩散到纤维内部,使芯部充分交联,在后续碳化处理时不再出现皮芯结构。

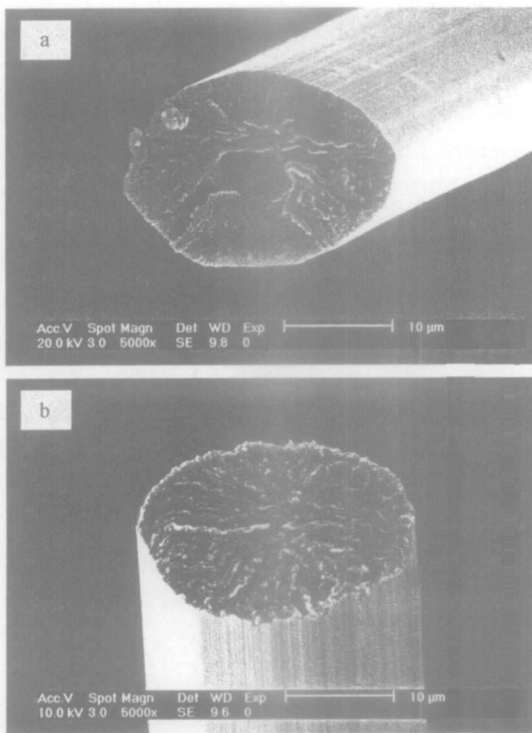


图3 碳纤维微观结构的扫描电镜图
氧化时间: a. 120 min; b. 600 min

Fig. 3 Scanning electron micrographs of the carbon fibers after different time of oxidation

2.5 力学性能和密度分析

碳纤维的强度、模量和密度与氧化时间的关系如表2所示。

在一定的氧化时间下,纤维的力学性能和密度出现极大值,说明氧化不足和氧化过度都不利于力学性能的提高,且纤维内部缺陷较多,致使纤维密度较低。氧化不足时,纤维内部没有充分氧化交联,碳化过程中产生孔洞和皮芯结构,降低了碳纤维的力学性能和密度。而氧化过度时,交联后纤维中含氧量过高,在碳化

表2 氧化时间对碳纤维力学性能的影响

Tab.2 Effects of oxidation time on mechanical properties and density of carbon fibers

氧化时间/ min	拉伸强度/ GPa	拉伸模量/ GPa	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
120	0.78	114.2	2.04
360	0.99	122.3	2.09
600	1.65	176.2	2.24
840	1.22	128.4	2.03

过程中产生大量挥发物,造成碳纤维的内部缺陷增多,因而纤维的力学性能和密度降低。

3 结论

本文主要研究了各向同性沥青改性的中间相沥青基纤维的氧化性质,即氧化程度与碳纤维结构与性能之间的关系。氧化过程中,原料中脂肪族和芳香族上的氢被大量消耗,主要生成羰基和醚键。在较短的氧化时间下,碳纤维截面出现孔洞及大片层结构,且纤维密度较小。随氧化时间的延长,纤维内部孔洞的直径减小,孔洞周围的大片层结构也减少,截面呈现辐射状结构。当氧化时间延长至600 min,截面不再出现孔洞,大片层结构消失,纤维密度迅速升高。随着氧化的进行,纤维的强度与模量有了显著提高,但随着氧化时间进一步延长,纤维内部缺陷增多,致使强度与模量下降。

参考文献:

- [1] Fitzer E. Par based carbon fibers present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters[J]. Carbon, 1989, 27(5): 621-645.
- [2] Mochida I, Zeng S M, Korai Y, et al. The introduction of a skin-core structure in mesophase pitch fibers through a successive stabilization by oxidation and solvent extraction [J]. Carbon, 1991, 29(1): 23-29.
- [3] Rottmair C, Volek A, Jung A, et al. Functional group analysis of oxidative stabilized AR mesophase pitch[J]. Carbon, 2007, 45(15): 3052-3055.
- [4] Drbohlav J, Stevenson W T K. The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, part I: the oxidative stabilization process [J]. Carbon, 1995, 33(5): 693-711.
- [5] Lavin J G. Chemical reactions in the stabilization of me

sophase pitch based carbon fiber [J]. Carbon, 1992, 30 (3): 351-357.

- [6] Singers L S, Mitchell S. Diffusion of oxygen into pitch [J]. Carbon, 1997, 35(5): 599-604.
- [7] Blanco C, Lu S, Appleyard S P, et al. The stabilisation of carbon fibres studied by micro thermal analysis [J]. Carbon, 2003, 41(1): 165-171.
- [8] Fathollahi B, Jones B, Chau P C, et al. Injection and stabilization of mesophase pitch in the fabrication of carbon-carbon composites. Part III: mesophase stabilization at low

temperatures and elevated oxidation pressures [J]. Carbon, 2005, 43(1): 143-151.

- [9] Endo M. Structure of mesophase pitch based carbon fibers [J]. Journal of Materials Science, 1988, 23(2): 598-605.
- [10] Mochida I, Korai Y, Shimizu Y, et al. Preparation, structure and application of mesophase pitches prepared from aromatic hydrocarbons using HF/BF₃ as catalysts [J]. Tanso, 1992, 155: 370-378.
- [11] 李常清, 程坦, 于健民, 等. 中间相沥青基碳纤维的研制 [J]. 炭素技术, 2002, 5: 1-4.

Oxidative Stabilization of Precursor Fibers from Mesophase Pitch Modified with Isotropic Pitch

YAO Yarbo^{1,2}, SHU Xin^{1,2}, LIU Arrhua^{1*}, DONG Yar ming^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, 2. Advanced Materials Laboratory, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this work, oxidation behaviors of the precursor fibers from mesophase pitch modified with isotropic pitch were studied by polarized light microscopy, infrared spectroscopy, elemental analysis, scanning electron microscope and mechanical testing. The blended pitch precursor exhibited a two phase incompatible system where the mesophase pitch was the continuous phase and the isotropic pitch was the dispersed phase. During oxidative stabilization, hydrogen in aliphatic and aromatic hydrocarbons were oxidized and generated C=O and C-O-C bonds, and the oxygen content of the oxidized fibers increased with time. For incompletely oxidized fibers, the final carbon fibers had a skin core structure or were even hollow. The optimal mechanical properties of the carbon fibers were only obtainable when the precursor fibers were properly oxidized, and either insufficient oxidation or over oxidation was detrimental to mechanical properties.

Key words: carbon fiber; mesophase pitch; isotropic pitch; oxidation