

学校编码: 10384  
学号: 20720071150027

分类号 密级  
UDC

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

由各向同性沥青改性的中间相沥青基碳纤维  
的制备与性能研究

Preparation and Properties of Mesophase Pitch-Based  
Carbon Fibers Modified with Isotropic Pitch

姚艳波

指导教师姓名: 董炎明 教授

刘安华 讲师

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2010 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（      ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于      年    月    日解密，解密后适用上述授权。

（      ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 碳纤维简介 .....	1
1.2 沥青基碳纤维简介 .....	3
1.2.1 中间相沥青的概述.....	5
1.2.2 中间相沥青的合成.....	5
1.2.3 中间相沥青的商业制备.....	6
1.2.4 中间相沥青的分子结构及分子量分布宽度.....	6
1.2.5 中间相沥青原料对碳纤维性能的影响.....	8
1.3 沥青基碳纤维结构.....	8
1.3.1 石墨结构.....	8
1.3.2 其他碳材料的结构与形态.....	9
1.3.3 碳材料的拉曼光谱.....	10
1.3.4 中间相沥青碳纤维的结构.....	11
1.3.5 中间相沥青基碳纤维制备工艺与其结构以及机械性能的关系.....	15
1.4 沥青基纤维氧化性能的研究.....	17
1.4.1 沥青基纤维的氧化概述.....	17
1.4.2 沥青基纤维的氧化反应.....	18
1.4.3 氧化条件与纤维结构的关系.....	19
1.4.4 原料对沥青基纤维氧化性能的影响.....	19
1.5 本论文的研究基础和主要内容.....	20
第二章 实验原料与研究方法 .....	21
2.1 实验原料.....	21
2.2 表征方法.....	21
2.2.1 甲苯不溶分(TI)的测定 .....	21
2.2.2 N-甲基吡咯烷酮不溶分(NMPI)的测定 .....	21
2.2.3 偏光显微镜(POM) .....	21
2.2.4 流变仪.....	22
2.2.5 傅立叶变换红外光谱(FTIR) .....	23
2.2.6 拉曼光谱(EMS).....	23
2.2.7 固相 <sup>13</sup> C 核磁共振 (13C-NMR) .....	23
2.2.8 X 射线衍射 (XRD) .....	23
2.2.9 扫描电子显微镜(SEM).....	23
2.2.10 透射电子显微镜(TEM) .....	24
2.2.11 电子探针(EPMA).....	25
2.2.12 力学性能的测定.....	25
2.2.13 碳纤维密度的测定.....	25

<b>第三章 AR 与 ICP 原料及其碳纤维结构与性能的研究 .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 实验原理 .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2 实验部分 .....</b>	<b>27</b>
3.2.1 实验原材料及主要表征.....	27
3.2.2 熔融纺丝制备碳纤维.....	28
<b>3.3 结果与讨论 .....</b>	<b>28</b>
3.3.1 原料表征.....	28
3.3.2 碳纤维的截面结构研究.....	30
3.3.3 XRD 与拉曼光谱分析 .....	32
3.3.4 力学性能分析.....	34
<b>3.4 本章小结 .....</b>	<b>35</b>
<b>第四章 利用液晶相分离调控高性能沥青基碳纤维的结构与性能....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 实验原理 .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 实验部分 .....</b>	<b>37</b>
4.2.1 纺丝原料制备.....	37
4.2.2 熔融纺丝制备碳纤维.....	37
<b>4.3 结果与讨论 .....</b>	<b>38</b>
4.3.1 原料表征.....	38
4.3.2 偏光形貌分析.....	38
4.3.3 共混沥青的流变性能分析 .....	39
4.3.4 碳纤维的截面结构研究.....	40
4.3.5 拉曼光谱分析.....	42
4.3.6 力学性能分析.....	44
4.3.7 碳纤维的微观结构分析.....	45
<b>4.4 本章小结 .....</b>	<b>46</b>
<b>第五章 各向同性沥青改性的中间相沥青纤维的预氧化研究.....</b>	<b>47</b>
<b>5.1 实验原理 .....</b>	<b>47</b>
<b>5.2 实验部分 .....</b>	<b>47</b>
<b>5.3 结果与讨论 .....</b>	<b>47</b>
5.3.1 偏光形貌分析.....	47
5.3.2 红外光谱分析.....	48
5.3.3 氧含量和氧含量分布研究.....	48
5.3.4 碳纤维的截面结构研究.....	52
5.3.5 力学性能分析.....	53
5.3.6 密度分析.....	54
<b>5.4 本章小结 .....</b>	<b>54</b>
<b>第六章 本文结论及后续工作展望 .....</b>	<b>57</b>



6.1 本文结论 .....	57
6.2 后续工作展望 .....	58
参考文献.....	59
硕士期间发表的论文 .....	69
致 谢.....	71

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# TABLE OF CONTENTS

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Introduction in Carbon Fiber</b> .....	1
<b>1.2 Introduction in Pitch-Based Carbon Fiber</b> .....	3
1.2.1 Introduction of Mesophase Pitch .....	5
1.2.2 Synthesis of Mesophase Pitch.....	5
1.2.3 Commercial Preparation of Mesophase Pitch.....	6
1.2.4 Molecular Structure and Molecular Weight Distribution of Mesophase pitch .....	6
1.2.5 Effects of Raw Materials on Mechanical Properties of Mesophase Pitch-Based Carbon Fiber .....	8
<b>1.3 Structure Research of Pitch-Based Carbon Fiber</b> .....	8
1.3.1 Structure of Graphite.....	8
1.3.2 Structure of Other Carbon Materials.....	9
1.3.3 Raman Spectroscopy of Carbon Materials .....	10
1.3.4 The Structure of Mesophase Pitch-Based Carbon Fiber .....	11
1.3.5 Relationship between Preparation Technology, Structure and Mechanical Properties of the Pitch-Based Carbon Fiber.....	15
<b>1.4 The Oxidation Performance of Pitch-Based Fiber</b> .....	17
1.4.1 Introduction of Oxidation of Pitch-Based Fiber .....	17
1.4.2 Oxidation Reaction of Pitch-Based Fiber .....	18
1.4.3 Relationship between Oxidation Conditions and the Structure of Pitch-Based Fiber.....	19
1.4.4 Effects of Raw Material to the Oxidation Performance of Pitch-Based Fiber .....	19
<b>1.5 Research Basis and Main Content in this Dissertation</b> .....	20
<b>Chapter 2 Experimental Materials and Research Methods</b> .....	21
<b>2.1 Experimental Materials</b> .....	21
<b>2.2 Representation Methods</b> .....	21
2.2.1 Toluene Insoluble(TI) Analysis.....	21
2.2.2 N-Methyl Pyrrolidone Insoluble(NMPI) Analysis.....	21
2.2.3 Polarizing Microscope(POM) .....	21
2.2.4 Rheometer .....	22
2.2.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR) .....	23
2.2.6 Raman Spectroscopy(RMS).....	23
2.2.7 Solid <sup>13</sup> C-Nuclear Magnetic Resonance ( <sup>13</sup> C-NMR) .....	23
2.2.8 X-Ray Diffraction (XRD) .....	23
2.2.9 Scanning Electron Microscopy(SEM) .....	23
2.2.10 Transmission Electron Microscopy(TEM) .....	24
2.2.11 Electron Probe Microanalysis(EPMA) .....	25

2.2.12 Mechanical Properties Analysis .....	25
2.2.13 Density Analysis .....	25
<b>Chapter 3 Structure and Properties Study of Carbon Fibers from AR Resin and ICP pitch .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Experimental Fundamental.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2 Experiments .....</b>	<b>27</b>
3.2.1 Raw Materials and Main Characterization .....	27
3.2.2 Preparation of Pitch-Based Carbon Fiber .....	28
<b>3.3 Results and Discussion .....</b>	<b>28</b>
3.3.1 Characteration of Materials.....	28
3.3.2 Scanning Electron Microscopy(SEM) Analysis .....	30
3.3.3 Raman Spectroscopy(RMS) and X-Ray Diffraction (XRD) Analysis...	32
3.3.4 Mechanical Properties Analysis.....	34
<b>3.4 A Summary of the Findings .....</b>	<b>35</b>
<b>Chapter 4 Preparation Carbon Fibers from Mesophase Pitch Modified with Isotropic Pitch .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 Experimental Fundamental.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Experiments .....</b>	<b>37</b>
4.2.1 Preparation of Raw Materials for Spining .....	37
4.2.2 Preparation of Pitch-Based Carbon Fiber .....	37
<b>4.3 Results and Discussion .....</b>	<b>38</b>
4.3.1 Characteration of Materials.....	38
4.3.2 Plarizing Microscope(POM) Analysis .....	38
4.3.3 Rheological Analysis .....	39
4.3.4 Scanning Electron Microscopy(SEM) Analysis .....	40
4.3.5 Raman Spectroscopy(RMS) Analysis.....	42
4.3.6 Mechanical Properties Analysis .....	44
4.3.7 Microcosmic Structure Analysis .....	45
<b>4.4 A Summary of the Findings .....</b>	<b>46</b>
<b>Chapter 5 Oxidative Stabilization of Precursor Fibers from Mesophase Pitch Modified with Isotropic Pitch .....</b>	<b>47</b>
<b>5.1 Experimental Fundamental.....</b>	<b>47</b>
<b>5.2 Experiments .....</b>	<b>47</b>
<b>5.3 Results and Discussion .....</b>	<b>47</b>
5.3.1 Plarizing Microscope(POM) Analysis .....	47
5.3.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR) Analysis .....	48
5.3.3 Oxygen Contents and Distribution Analysis.....	48
5.3.4 Scanning Electron Microscopy(SEM) Analysis .....	52
5.3.5 Mechanical Properties Analysis .....	53
5.3.6 Density Analysis .....	54
<b>5.4 A Summary of the Findings .....</b>	<b>55</b>
<b>Chapter 6 Conclusion and Prospect.....</b>	<b>57</b>

6.1 Conclusion .....	57
6.2 Prospect .....	58
<b>Reference</b> .....	59
<b>Publishes papers during learning terms</b> .....	69
<b>Acknowledgements</b> .....	71

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

制备高性能沥青基碳纤维是国防军工和国民经济的迫切需求,但我国的研究工作还远远落后于国际水平。因此,本文系统研究了各向同性煤沥青(ICP)与中间相萘沥青(AR)在化学组分、物理性质、结构上存在的差异。探索了各向同性煤沥青改性中间相萘沥青的新体系,通过相分离实现了对碳纤维截面结构和力学性能的调控,并系统研究了该体系的氧化性能。

结果表明,ICP含有较多芳香组分,为100%各向同性;AR含有较多脂肪组分,为100%各向异性;由于AR中含有有序堆砌的石墨片层,AR纤维在后续氧化及碳化过程中沿半径方向有序收缩,形成劈裂结构,横截面表现出典型的放射状结构,因此对纤维力学性能有很大损害;而ICP中分子松散排列,碳纤维截面平整,没有明显的组织结构,碳纤维断裂伸长率较大,而强度和模量较小。

使用ICP对AR进行改性,ICP与AR的混合物属于两相不相容体系。当AR含量大于70%时,AR为连续相,ICP为分散相,此时共混物可以连续纺丝。相分离在纺丝过程中稳定存在,在纤维中得以保留;当AR含量小于70%时,ICP为连续相,AR为分散相,此时共混物不能连续纺丝。在ICP含量为20%-30%时,碳纤维劈裂的现象得到改善,得到横截面完整的沥青基碳纤维,显著提高沥青基碳纤维的力学强度。相分离导致纤维液晶微区尺寸减小,阻碍了大片层分子在纤维后续处理工艺中紧密排列,从而阻止了纤维的劈裂。

氧化实验结果显示,ICP属于易氧化纤维,在较短的氧化时间下即实现充分氧化。而随着氧化时间的延长,混合原料沥青纤维表现出氧化不足、氧化适量以及氧化过度的演变过程。

**关键词:** 中间相沥青; 共混; 氧化; 碳纤维

厦门大学博硕士学位论文摘要库



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库