

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 20720081150574

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

同步氢化/热缩聚法制备中间相沥青及其碳
纤维的性能研究

Preparation and Characterization of Carbon Fibers and
Mesophase Pitch Precursors by Simultaneous
Hydrogenation-Thermal Condensation

舒 欣

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: 2011年 5 月

论文答辩时间: 2011年 月

学位授予日期: 2011年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011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 碳纤维的发展与分类.....	1
1.1.1 粘胶基碳纤维.....	1
1.1.2 聚丙烯腈基碳纤维.....	2
1.1.3 沥青基碳纤维.....	3
1.2 碳质中间相的形成机理.....	5
1.3 制备中间相沥青的工艺条件的影响.....	7
1.3.1 原料的影响.....	7
1.3.2 反应温度的影响.....	8
1.3.3 反应时间的影响.....	9
1.3.4 反应压力的影响.....	9
1.3.5 其它影响因素.....	10
1.4 碳纤维纺丝用中间相沥青制备方法.....	10
1.4.1 一步热缩聚法.....	10
1.4.2 新中间相法.....	11
1.4.3 加氢改性法.....	12
1.4.4 两段热缩聚法.....	14
1.4.5 催化合成法.....	14
1.5 中间相沥青基碳纤维的结构.....	15
1.5.1 中间相沥青基碳纤维的畴结构.....	15
1.5.2 中间相沥青基碳纤维的褶皱结构与微纤.....	16
1.6 本论文的研究基础和主要内容.....	18
第二章 实验原料与研究方法.....	21
2.1 实验原料.....	21
2.2 研究方法.....	21
2.2.1 软化点的测定.....	21

2.2.2 甲苯不溶分的测定.....	21
2.2.3 N-甲基吡咯烷酮不溶分的测定.....	21
2.2.4 元素分析.....	22
2.2.5 傅立叶变换红外光谱分析.....	22
2.2.6 核磁共振分析.....	22
2.2.7 偏振光显微镜分析.....	22
2.2.8 拉曼光谱分析.....	22
2.2.9 X 射线衍射分析.....	23
2.2.10 热重分析.....	23
2.2.11 针入法测试沥青纺丝性能.....	23
2.2.12 扫描电子显微镜分析.....	24
2.2.13 碳纤维密度的测定.....	25
2.2.14 碳纤维体积电阻率的测定.....	25
2.2.15 碳纤维力学性能的测试.....	25
第三章 同步氢化/热缩聚法制备中间相沥青的加氢量研究.....	29
3.1 实验原理.....	29
3.2 实验部分.....	29
3.2.1 实验步骤.....	29
3.2.2 主要测试与表征.....	30
3.3 结果与讨论.....	30
3.3.1 中间相沥青的 SP、H/C 及族组分分析.....	30
3.3.2 红外光谱分析.....	31
3.3.3 ¹ H-NMR 分析.....	32
3.3.4 ¹³ C-NMR 分析.....	33
3.3.5 偏振光显微镜分析.....	34
3.3.6 热重分析.....	35
3.3.7 针入法测试.....	37
3.4 本章小结.....	38
第四章 同步氢化/热缩聚法制备中间相沥青的工艺探索.....	39
4.1 实验原理.....	39
4.2 实验部分.....	39
4.2.1 实验步骤.....	39

4.2.2 主要测试与表征.....	40
4.3 结果与讨论	40
4.3.1 中间相沥青的 SP、H/C 及族组分分析.....	40
4.3.2 偏振光显微镜分析.....	43
4.3.3 拉曼光谱分析.....	45
4.3.4 XRD 分析.....	46
4.3.5 热重分析.....	47
4.3.6 针入法测试.....	49
4.4 本章小结	50
第五章 中间相沥青基碳纤维的研究	53
5.1 实验原理	53
5.2 实验部分	53
5.2.1 沥青基碳纤维的制备.....	53
5.2.2 主要测试与表征.....	54
5.3 结果与讨论	54
5.3.1 中间相沥青纺丝性能分析.....	54
5.3.2 碳纤维 XRD 分析.....	54
5.3.3 碳纤维拉曼光谱分析.....	56
5.3.4 碳纤维截面结构研究.....	57
5.3.5 碳纤维力学性能分析.....	59
5.4 本章小结	60
第六章 本文结论及后续工作展望	61
6.1 本文结论	61
6.2 后续工作展望	62
参考文献	63
硕士期间发表的成果	71
致 谢	73

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The Development and Classification of Carbon Fibers	1
1.1.1 Rayon-Based Carbon Fibers	1
1.1.2 PAN-Based Carbon Fibers	2
1.1.3 Mesophase Pitch-Based Fibers	3
1.2 The Formation Mechanism of Carbonaceous Mesophase	5
1.3 Technological Conditions of Mesophase Pitch Preparation Procedure	7
1.3.1 Influence of Raw Material	7
1.3.2 Influence of Reaction Temperature.....	8
1.3.3 Influence of Soaking Time.....	9
1.3.4 Influence of Reaction Pressure.....	9
1.3.5 Other Factors.....	10
1.4 Preparation Methods of Spinnable Mesophase Pitch	10
1.4.1 One-Step Thermal Condensation Methods.....	10
1.4.2 Neomesophase Methods	11
1.4.3 Hydrogenation Methods.....	12
1.4.4 Tow-Stage Thermal Condensation Methods.....	14
1.4.5 Catalytic Synthetization Methods.....	14
1.5 Structure of Mesophase Pitch-Based Carbon Fibers	15
1.5.1 Domain Structure of Carbon Fibers.....	15
1.5.2 The Structure of Pleats and Microfibrils of Carbon Fibers.....	16
1.6 Research Basis and Main Contents in this Dissertation	18
Chapter 2 Experimental Materials and Research Methods	21
2.1 Experimental Materials	21
2.2 Representation Methods	21
2.2.1 Softening Point Test.....	21
2.2.2 Toluene Insoluble Analysis	21
2.2.3 N-Methyl Pyrrolidone Insoluble Analysis	21
2.2.4 Elementary Analysis	22

2.2.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy.....	22
2.2.6 Nuclear Magnetic Resonance	22
2.2.7 Polarizing Microscope	22
2.2.8 Raman Spectroscopy.....	22
2.2.9 X-Ray Diffraction	23
2.2.10 Thermogravimetric Analysis.....	23
2.2.11 Spinning Ability Analysis by Needle Pulling Fiber Test.....	23
2.2.12 Scanning Electron Microscopy	24
2.2.13 Density Analysis	25
2.2.14 Volume Resistivity Test.....	25
2.2.15 Mechanical Properties Analysis.....	25
Chapter 3 The Influences of the Content of Hydrogenation Agent of the Simultaneous Hydrogenation-Thermal Condensation	29
3.1 Experimental Fundamental.....	29
3.2 Experiments	29
3.2.1 Experimental Procedure.....	29
3.2.2 Test and Characterized	30
3.3 Results and Discussion	30
3.3.1 SP, H/C and Insoluble Content of Mesophase Pitch.....	30
3.3.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis.....	31
3.3.3 ¹ H-NMR Analysis	32
3.3.4 ¹³ C-NMR Analysis	33
3.3.5 Polarizing Microscope Analysis	34
3.3.6 Thermogravimetric Analysis	35
3.3.7 Spinning Ability Analysis by Needle Pulling Fiber Test	37
3.4 A Summary of the Findings	38
Chapter 4 Technological Conditions of the Simultaneous Hydrogenation-Thermal Condensation.....	39
4.1 Experimental Fundamental.....	39
4.2 Experiments	39
4.2.1 Experimental Procedure.....	39
4.2.2 Test and Characterized	40
4.3 Results and Discussion	40
4.3.1 SP, H/C and Insoluble Content of Mesophase Pitch.....	40
4.3.2 Polarizing Microscope Analysis	43

4.3.3 Raman Spectroscopy Analysis.....	45
4.3.4 X-Ray Diffraction Analysis	46
4.3.5 Thermogravimetric Analysis.....	47
4.3.6 Spinning Ability Analysis by Needle Pulling Fiber Test	49
4.4 A Summary of the Findings	50
Chapter 5 Structure and Properties Study of Mesophase pitch-based Carbon Fibers.....	53
5.1 Experimental Fundamental.....	53
5.2 Experiments	53
5.2.1 Preparation of Pitch-Based Carbon Fibers.....	53
5.2.2 Test and Characterized	54
5.3 Results and Discussion	54
5.3.1 Spinning Ability of Mesophase Analysis.....	54
5.3.2 X-Ray Diffraction Analysis	54
5.3.3 Raman Spectroscopy Analysis.....	56
5.3.4 Scanning Electron Microscopy Analysis	57
5.3.5 Mechanical Properties Analysis.....	59
5.4 A Summary of the Findings.....	60
Chapter 6 Conclusion and Prospects	61
6.1 Conclusion.....	61
6.2 Prospects.....	62
References	63
Published Papers During Learning Terms	71
Acknowledgements	73

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

高性能沥青基碳纤维因其具有高强高模、高热导率和低密度等优点,在航空航天和民用领域具有重要的用途。可纺中间相沥青(Mesophase Pitch, MP)是制备高性能沥青基碳纤维的基本原料,MP的性质对高性能沥青基碳纤维的结构与性能有着非常重要的影响。我国是煤沥青的生产大国,因此,研究利用煤沥青制备可纺MP,并进一步制备高性能沥青基碳纤维是一个重要的课题。

本文以东岛碳素公司生产的浸渍煤沥青(Coal Tar Pitch, CTP)为原料,四氢萘(Tetrahydronaphthalene, THN)为氢化剂,通过同步氢化/热缩聚反应,制备出MP。系统研究了THN用量对MP性质的影响,通过对反应温度、反应时间等工艺条件的探索,制得了具有一定可纺性的MP,并以此为原料,经过熔融纺丝等工艺最终制备出沥青基碳纤维,并系统研究了碳纤维的结构与性能。

研究表明,随着加氢量的增加,MP的软化点(Softening Point, SP)降低,H/C变大,族组分分布更加均匀。中间相分子的部分稠环结构转变为脂环结构,同时保持了MP芳香度较高的特点。这说明THN的加入,降低了反应体系中自由基的浓度,抑制了过度缩聚,使热缩聚反应能比较平稳地进行。当THN小于8%时,所制得MP为各向同性沥青与各向异性沥青分布不均匀的混合物,当THN达到32%时,产物32H-MP为均匀分布在各向同性基质中的中间相小球,但由于其在高温下发生分相,造成不能连续纺丝。

进一步的研究表明,32H-MP在430℃保温1h可以促使其已经形成的多核芳烃平面大分子或聚集体,转变为中间相小球,并且继续生长、融并,形成连续中间相。通过对工艺条件研究发现,在410℃反应时,产物(MP-410℃)为SP适中,H/C达到最大值的连续中间相;420℃反应所得中间相(MP-420℃)缩聚程度增加,分子量变大。MP-410℃和MP-420℃的可纺性得到改善,其它MP样品纺丝温度偏高或可纺性较差。

本文还系统研究了以MP-410℃和MP-420℃为原料制备的沥青基碳纤维CF-410及CF-420的结构与性能。研究发现,CF-410的横截面呈现轻微放射状,其石墨化程度较低,具有较大的拉伸强度和断裂伸长率。而CF-420显示典型的

放射状截面甚至部分纤维出现劈裂，其石墨化程度较高，拉伸强度低，而拉伸模量高。并分析了碳纤维的结构和性能，与 MP 性质及其制备工艺之间的联系。

关键词：中间相沥青；氢化；热缩聚；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 for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库