

中间相沥青组分分离及其碳纤维性能研究

刘均庆 段春婷 郑冬芳 梁 朋 王秋实

(北京低碳清洁能源研究所,北京 102211)

摘 要 采用热沉降工艺将中间相沥青中的各向同性组分与各向异性组分相分离,从而提高中间相含量,可以得到 100% 光学各向异性组分,同时对不同组分进行分子量、XRD、流变性等表征分析,研究了中间相沥青的各向同性组分与各向异性组分的差异,并利用分离出的各向同性组分与各向异性组分沥青分别纺制沥青碳纤维,研究不同组分制备沥青碳纤维的性能差异。结果表明,以各向异性组分制备的沥青碳纤维拉伸强度可达 1500~1800MPa,明显高于各向同性组分沥青碳纤维 300~500MPa 的拉伸强度。

关键词 中间相沥青,相分离,碳纤维

Research on phase separation of mesophase pitch and its carbon fiber

Liu Junqing Duan Chunting Zheng Dongfang Liang Peng Wang Qiushi

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211)

Abstract The synthesis of mesophase pitch from coal pitch can effectively reduce production costs and promote large-scale use of mesophase pitches. However, mesophase pitch synthesized from coal pitch is usually a mixture of isotropic and anisotropic components, which decreases the performance of mesophase pitch based carbon products. Therefore, it is important to develop effective separation methods to enhance the content of anisotropic phase and hence improve the performance of the final product. The isotropic and anisotropic phases of synthesized mesophase pitch were separated through thermal precipitation process. Molecular weight analysis, XRD diffraction and rheology characterization of different fractions were studied. Meanwhile, different fractions of synthesized pitch were spun into carbon fiber, and the mechanical properties of carbon fiber were tested. The results showed that thermal precipitation can effectively separate the isotropic and anisotropic phases of synthesized pitch. The tensile strength of carbon fiber prepared from anisotropic phase pitch was 1500~1800MPa which was significantly higher than tensile strength of 300~500MPa of carbon fiber prepared from isotropic phase pitch.

Key words mesophase pitch, phase separation, carbon fiber

以中间相沥青为原料制备的碳材料具有非常优异的力学、导电和导热性能,如碳纤维、泡沫碳和导热炭块等产品已应用于航天、航空、体育器材和机械加工等领域^[1-3]。但是中间相沥青的大规模应用还受到诸多限制,一是生产成本低,以萘为原料合成中间相沥青,由于使用了腐蚀性的氟化氢/三氟化硼(HF/BF₃)作为催化剂,对设备的要求极为严苛,且原料精萘的价格高,导致中间相沥青生产成本低,应用受限;二是中间相沥青的聚合控制难度大,以煤沥青或石油沥青为原料制备中间相沥青,虽然原料成本降低,但由于原料沥青由芳烃混合物组成,结构复杂,随着热缩聚反应的进行,不同组分的聚合程度各异,导致合成的中间相沥青不均匀,出现中间相组分与各向同性组分共存的问题,难以制备 100% 含量

的中间相沥青,或制备的中间相沥青软化点较高,加工性能较差^[4-7]。

针对以上问题,以低成本原料合成中间相沥青,再借助于有效的分离手段提高中间相沥青的性能,是实现中间相沥青规模化利用的有效途径。液化沥青作为一种新的中间相沥青合成原料,与煤沥青和石油沥青相比,具有更高的氢含量、更高的收率,并且此方面的研究已经取得了一定的进展^[8-9]。同时,由于液化沥青来源于煤直接液化工程副产品,具有显著的低成本优势。此外,各向同性组分和各向异性组分存在一定的结构和性质差异,使组分分离成为可能。Blanco 等^[10-11]尝试利用热沉降和过滤分离的手段对中间相沥青进行分离,得到了高中间相含量的沥青,验证了分离的可行性,但没有对不同组

分的性质差异进行详细分析。

本研究以液化沥青为原料合成中间相沥青,并利用热沉降工艺分离不同组分,验证了以液化沥青为原料合成高性能中间相沥青的可行性。同时,对分离的不同组分进行元素、分子量、微晶参数、流变性分析,进一步阐明各向同性组分与各向异性组分的性质差异,并研究了不同组分纺制的碳纤维的结构和性能差别,为低成本中间相沥青的合成及不同组分的有效分离提供参考,同时为中间相沥青的大规模应用提供理论依据和技术路径。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

液化沥青(软化点 160℃,甲苯不溶物 27.0%,喹啉可溶物 97.1%),神华煤制油化工公司。

高压反应釜(4575A 型,500mL),美国 PARR 公司;单孔气压式纺丝机(非标定制,北京驰骋华星公司);正立万能材料显微镜(Axio Scope A1 型),德国 ZEISS 公司;滴点仪(DP90 型),Mettler 公司;分子量测定仪(Mmicroflex TM 型),德国布鲁克公司;X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国布鲁克公司;元素分析仪(IR,Vario Micro cube 型),德国艾力蒙特公司;旋转流变仪(AR2000ex 型),TA 公司;真密度仪(AccuPyc II 1340 型),美国麦克仪器公司。

1.2 样品的制备

称取液化沥青,采用高压反应釜(4575A 型,500mL,美国 PARR 公司)进行聚合,通过控制反应条件制备具有一定中间相含量的沥青。采用热沉降工艺将中间相沥青中的各向同性组分与各向异性组分进行分离,热沉降工艺步骤为:将沥青颗粒加入玻璃管中,氮气保护气氛下加热至软化点之上的 50~80℃,恒温超过 2h,氮气气氛中冷却至室温。待沥青降温凝固后将中间相沥青按照玻璃管中的位置分为上部、中部和底部三部分物料,对上部 and 底部的沥青物料进行相关的表征分析,并进行纺丝实验。纺丝采用单孔气压式纺丝机(非标定制、北京驰骋华星公司),纺丝温度在软化点之上 50℃,所得纤维进行稳定化处理。稳定化处理在空气气氛条件下 260~280℃进行,得到的稳定化纤维进一步在 1200℃、氮气气氛条件下炭化,即制得碳纤维。

1.3 样品的表征

采用正立万能材料显微镜(Axio Scope A1 型,德国 ZEISS 公司)对沥青样品进行中间相含量观

察,用环氧树脂包埋样品,并进行抛光处理,通过计算偏光图像中明场所占的比例确定中间相含量。采用滴点仪(DP90 型,Mettler 公司)根据 ASTM D3104 标准方法对样品的软化点进行测试。采用分子量测定仪(Mmicroflex TM 型,德国布鲁克公司)对样品的分子量进行测试。采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品进行微晶参数测试,Cu 靶, $\lambda=0.154\text{nm}$ 。采用元素分析仪(IR,Vario Micro cube 型,德国艾力蒙特公司)对样品进行元素分析。采用旋转流变仪(AR2000ex 型,TA 公司)对样品进行流变性能测试。采用真密度仪(AccuPyc II 1340 型,美国麦克仪器公司)对样品进行密度测试。

2 结果与讨论

中间相含量决定中间相沥青碳材料的性能,中间相含量越高则制得的碳材料的强度、导电性和导热性能越优异^[12-13]。以煤液化沥青或者煤焦油沥青为原料制备的中间相沥青而言,由于原料沥青组成复杂,在同样的反应条件下,原料沥青中的各组分反应程度不同,导致聚合的沥青分子量分布宽,呈现各向同性组分与各向异性组分共存的状态。如果单方面为提高中间相含量而提高反应温度,当合成的沥青中间相含量接近 100% 时,其软化点往往高于 350℃,则中间相沥青熔体加工性能较差,难以满足使用要求。而各向同性组分与各向异性组分共存的沥青,由于不同组分的性质不同,在作为前躯体加工成碳材料时,会导致碳材料产品性质不均一,品质较差。如在纺制碳纤维过程中,由于各向同性组分与各向异性组分流动性存在差异而导致断丝,无法连续纺丝。因此,有必要对合成的中间相沥青进行组分分离。由于各向同性组分与各向异性组分存在显著的性质差异,可以通过热沉降工艺将两种组分进行分离。

2.1 热沉降分析

热沉降不同位置中间相沥青的偏光显微镜图见图 1。从图 1(a)可以看出,中间相沥青中既有各向异性组分又有各向同性组分,其中各向异性组分以微球的形式存在,小球的尺寸不均匀,从几十到几百微米,其各向异性组分占比约为 40%,在超过软化点 50~80℃ 温度条件下,中间相沥青呈液体状态,原料中的各向同性组分与各向异性组分具有密度差异,密度较大的各向异性组分沉积到底部,而密度较小的各向同性组分存在于上部。从图 1(b)可以看

出,处于玻璃管上部的物料没有明显的偏光效应,可以认为是各向同性组分。从图 1(c)可以看出,处于中部的沥青由中间相小球构成,但是与原料沥青相比,小球的尺寸明显减小,各向异性组分的含量也明显降低。从图 1(d)可以看出,处于底部的沥青呈现出广域结构的中间相状态,底部的沥青中间相含量接近 100%。在热沉降玻璃管中沥青组分呈现自上而下由各向同性到各向异性的分布。经过热沉降,底部的各向异性组分真密度为 $1.34\text{g}/\text{cm}^3$,而上部各向同性组分沥青的真密度为 $1.29\text{g}/\text{cm}^3$ 。

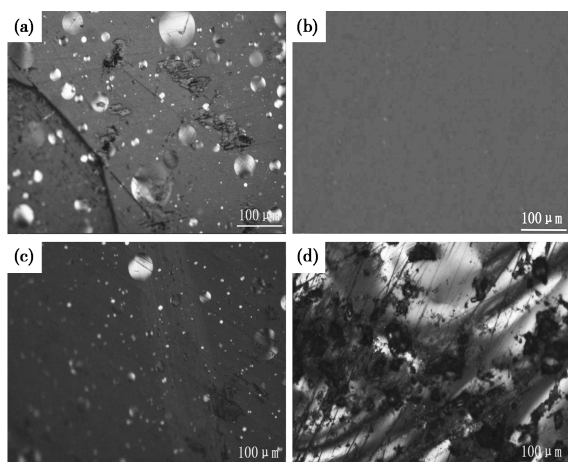


图 1 热沉降不同位置中间相沥青的偏光显微镜图
[(a)原料;(b)上部;(c)中部;(d)底部]

2.2 各向同性组分与各向异性组分分析

对热沉降分离得到中间相沥青的各向同性组分与各向异性组分进行元素分析,确定各向同性组分的氢/碳(H/C)比为 0.63,各向异性组分的 H/C 比为 0.58。各向异性组分含碳量高,说明其芳香度高;而各向同性组分中含有更多的烷基基团。在制备碳材料的过程中,含碳量更高的各向异性组分更易生成稳定的碳结构。而氢含量较高的各向同性组分,在后续炭化、石墨化过程中,残碳率较低,产生缺陷较多,最终所得碳材料力学性能较差。因此,含碳量更高的各向异性组分制备的碳材料力学性能更优异。

将中间相沥青的分子量范围分为 300~600 和 600~1000 两段,分别定义为低分子量段和高分子量段。中间相沥青不同组分的分子量分布图见图 2。从图可以看出,各向同性组分大部分处于低分子量段,高分子量段含量很少,各向异性组分与各向同性组分相比,其高分子量段的相对含量增加。说明在热沉降过程中,分子量较大的组分沉降到底部。

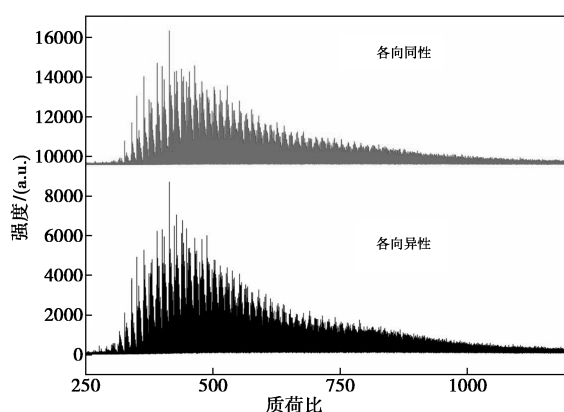


图 2 中间相沥青不同组分的分子量分布图

中间相沥青不同组分的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出,各向异性组分除分子量较大外,其有序度也明显高于各向同性组分,各向异性组分的 XRD 衍射峰更加尖锐。通过布拉格公式 $2d \sin \theta = n\lambda$ 计算,各向异性组分的 d_{002} 为 0.347nm,微晶厚度 (L_c) 为 4.5nm;各向同性组分的 d_{002} 为 0.356nm, L_c 为 2nm。各向异性组分的芳香分子片层堆积厚度明显高于各向同性组分。各向异性组分的分子结构更加趋向于有序排列,这种有序度的差别也导致后续碳材料产品的性能差异。

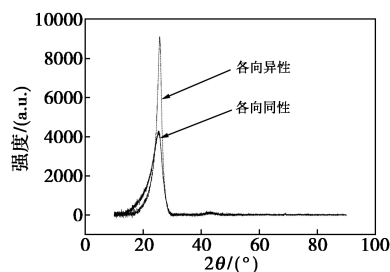


图 3 中间相沥青不同组分的 XRD 谱图

热沉降过程中的各向同性组分与各向异性组分具有明显的流动性差异。中间相沥青不同组分的流变曲线见图 4。从图可以看出,各向同性组分黏度更低,更易于向上部流动,最终得到的各向同性组分的软化点为 270°C ,而各向异性组分的软化点为 290°C ,各向同性组分的软化点低于各向异性组分,原因一方面是各向同性组分的分子量低于各向异性组分,另一方面是各向同性组分的氢含量更高,流动性更强,导致各向同性组分黏度更低;同时,高 H/C 导致芳香分子具有较低的平面度和取向堆积,也导致各向同性沥青的软化点较低。对各向同性组分与各向异性组分进行流变分析,可知两种组分的粘弹性变化趋势相异,对各向异性组分,随温度升高储能模量与损耗模量同时下降,但储能模量始终高于损

耗模量;而对于各向同性组分,随温度升高损耗模量逐渐高于储能模量;为了考察两种组分的粘弹性对加工性能的影响,取纺丝温度即软化点之上 50℃ 条件下的流变性质进行研究,发现在纺丝温度为 50℃ 条件下各向异性组分的储能模量高于损耗模量,而各向同性组分的损耗模量高于储能模量,各向异性组分有序度更高,其中芳香分子片层堆积更有序,尺寸更大,使得各向异性组分的刚性较强,在纺丝温度为 50℃ 条件下,各向异性组分沥青的弹性更大,呈现出储能模量高于损耗模量的特性;而各向同性组分分子量较小,芳香度低,分子有序程度低,呈现出粘性更强,其分子随运动变形后难以回复,呈现出损耗模量高于储能模量的特性。也就是说对于取向度较高的分子组分在流动时,显示出弹性变形,而分子量较低各向同性组分则显示出粘性变形

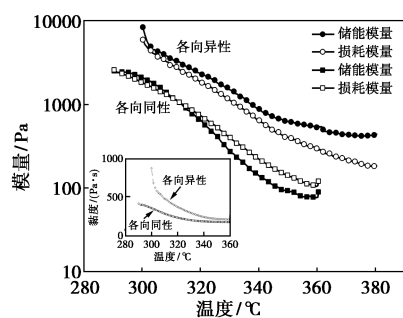


图 4 中间相沥青不同组分的流变曲线图

中间相沥青各向同性组分与各向异性组分性质参数对比见表 1。从表 1 可知,热沉降分离得到的中间相沥青各向同性组分密度低、软化点低、氢碳比高,分子结构更加无序,且在加工温度下呈现出粘性,损耗模量大于储能模量。这些参数的差别也将导致制备的碳纤维性能存在差异。

表 1 中间相沥青各向同性组分与各向异性组分性质参数对比

参数	各向同性	各向异性
密度/(g·cm ⁻³)	1.29	1.34
软化点/℃	270	290
H/C	0.63	0.58
微晶厚度(L_c)/nm	2	4.5
Δ 模量 ^① /Pa	-87	240
数均分子量(M_n)	641	692
重均分子量(M_w)	729	808

注:①软化点之上温度为 50℃,储能模量值与损耗模量的差值。

2.3 不同组分制得的碳纤维的力学性能分析

分离得到的中间相沥青各向同性组分与各向异

性组分,都可以通过单孔纺丝机纺制纤维,但各向异性组分的软化点高、氢含量低,导致各向异性组分的流动性较各向同性组分差;并且在纺丝温度条件下,各向异性组分的储能模量高于损耗模量,显示弹性,而各向同性组分的损耗模量高于储能模量,显示粘性;导致在纺制纤维过程中,各向异性组分的纺丝温度窗口窄,且连续性不如各向同性组分。

将纺制的沥青纤维,进行稳定化和炭化处理,得到的沥青碳纤维径向 SEM 图见图 5。从图可以看出,各向同性组分制得的沥青碳纤维明显类似于各向同性沥青碳纤维,没有明显的结构特征;各向异性组分制得的沥青碳纤维更类似于中间相沥青碳纤维,呈明显的径向辐射结构,沥青中的分子片层在纺丝过程中由于强的取向作用将定向排列,最终制得的沥青碳纤维也呈现一定的取向结构,各向异性组分的 L_c 高于各向同性组分(见表 1),排列规整的分子片层经过一系列工艺过程更容易形成径向辐射结构;而各向同性组分的微晶参数较小,在制备的碳纤维中不足以表现出一定的结构特征,同时在相同的稳定化时间下,各向同性组分的碳纤维在芯部呈现融并状态,说明各向同性组分与各向异性组分相比更难稳定化。

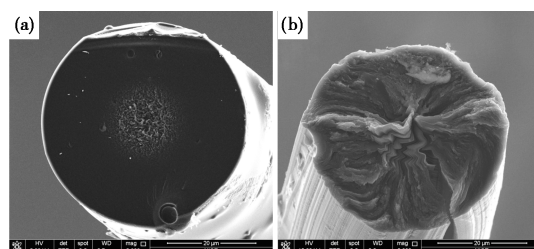


图 5 以热沉降方法制备中间相沥青纺制碳纤维的

径向 SEM 图

[(a)热沉降实验上部沥青制备的碳纤维;

(b)热沉降实验底部沥青制备的碳纤维]

力学性能测试结果显示中间相沥青各向同性组分制得的沥青碳纤维拉伸强度仅为 300~500MPa,而以中间相沥青各向异性组分制得的沥青碳纤维的拉伸强度可达到 1500~1800MPa。各向异性组分与各向同性组分相比,前者结晶程度高、分子量大,纺制的沥青碳纤维取向程度高,且沥青碳纤维收率较高约 87%,而各向同性组分制得的沥青碳纤维的收率约 72%。由于各向异性组分碳收率高,因此拉伸强度大。

以上碳纤维性能测试结果证实了可以通过热沉降工艺有效分离中间相沥青各向同性组分与各向异

性组分,制备出高力学性能的沥青碳纤维。

3 结论

热沉降工艺可以有效地将中间相沥青的各向同性组分与各向异性组分分离,分离得到的各向同性组分与各向异性组分的性质存在较大差异。中间相沥青的各向同性组分的分子量更低、软化点也较低,但氢含量高、流动性强,分子结构有序度低。在纺制纤维时,各向同性组分损耗模量更低,更容易呈现粘性变形,而各向异性组分分子结构有序度高,更容易呈现弹性变形。以热沉降分离制得的中间相沥青各向异性组分为原料,制得的沥青碳纤维拉伸强度达到 1500~1800MPa,证明热沉降是一种非常有应用价值的分离工艺,可实现以低成本液化沥青为原料合成高性能中间相沥青,进一步拓展沥青碳材料产品的应用。

参考文献

- [1] 袁观明,李轩科,董志军,等.中间相沥青的应用研究进展[J].材料导报,2008,22(11):83-86.
- [2] 李建韬,王德慧,杨占旭,等.煤沥青的应用研究进展[J].化工新型材料,2017,45(1):248-250.
- [3] 马兆昆,史景利,刘朗,等.中间相沥青纤维制备高导热炭材料的研究[J].无机材料学报,2006,21(5):1167-1172.

- [4] 周颖,安光,王六平,等.中间相沥青及其应用进展[J].化工进展,2011,30(11):2456-2460.
- [5] 李春霞,徐泽进,乔曼,等.催化裂化油浆超临界萃取组分热缩聚生成中间相沥青的定量研究[J].石油学报(石油加工),2015,31(1):145-152.
- [6] 庞守德,樊小华,陈雷,等.用热重分析仪研究沥青中间相的形成[J].化工新型材料,2015,43(9):213-215.
- [7] Machnikowski J, Machnikowska H, Brzozowska T, et al. Mesophase development in coal-tar pitch modified with various polymers[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 65(2): 147-160.
- [8] 刘均庆,宫晓颐,郑冬芳,等.煤直接液化残渣制备中间相沥青碳纤维[J].功能材料,2015,46(S2):176-180.
- [9] 盛英,李克健,李文博,等.煤直接液化残留物制备中间相沥青[J].煤炭学报,2009,34(8):1125-1128.
- [10] Blanco C, Santamaría R, Bermejo J, et al. Separation and characterization of the isotropic phase and coexisting mesophase in thermally treated coal-tar pitches[J]. Carbon, 2000, 38(8): 1169-1176.
- [11] Mora E, Santamaría R, Blanco C, et al. Mesophase development in petroleum and coal tar pitches and their blends[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 68(3): 409-424.
- [12] 曲凤娇,刘东,郑凯元,等.中间相沥青的研究进展[J].材料导报,2014,28(1):100-105.
- [13] Dauché F M, Bolaños G, Blasig A, et al. Control of mesophase pitch properties by supercritical fluid extraction[J]. Carbon, 1998, 36(7/8): 953-961.

收稿日期:2017-06-14

修稿日期:2018-07-04

(上接第 164 页)

- [4] Zou T, Zhao N, Shi C, et al. Microwave absorbing properties of activated carbon fibre polymer composites[J]. Bulletin of Materials Science, 2011, 34(1): 75-79.
- [5] 闫丽丽,乔妙杰,雷忆三,等.化学镀镍碳纤维/环氧树脂复合材料电磁屏蔽性能[J].复合材料学报,2013,30(2):44-49.
- [6] 林润惠,骆雪萍,沈志成,等.扬声器纸盆材料的研究与改进[J].造纸科学与技术,2004,23(1):8-11.
- [7] 杨小平,荣浩鸣.碳纤维面状发热材料的性能研究[J].高科技纤维与应用,2000,25(3):39-42.
- [8] 肖勇,黄启忠,常新,等.CVD 法制备质子交换膜燃料电池用碳纤维纸[J].中南大学学报(自然科学版),2008,39(6):1219-1223.
- [9] 严和平.干法造纸技术及其产品应用[J].非织造布,2000,8(3):18-24.
- [10] 谢志勇,张敏,金谷英,等.质子交换膜燃料电池用碳纤维纸的制备和表征[J].中国有色金属学报,2010,20(7):1390-1395.
- [11] Mathur R B, Maheshwari P H, Dharmi T L, et al. Processing of carbon composite paper as electrode for fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 790-798.
- [12] Zhang X, Shen Z. Carbon fiber paper for fuel cell electrode[J]. Fuel, 2002, 81(17): 2199-2201.
- [13] 郭领军,李贺军,李克智.短碳纤维复合材料中纤维均匀化技术的研究现状[J].兵器材料科学与工程,2003,26(6):50-53.
- [14] Hu Z, Liu B, Lin J, et al. Interfacial modification and disper-

sion of short carbon fiber and the properties of composite papers as gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) [J]. Bio Resources, 2014, 10(1): 145-154.

- [15] 邵友林,王伯羲.碳纤维的表面除胶及表征[J].复合材料学报,2002,19(4):29-32.
- [16] Hung C H, Chiu C H, Wang S P, et al. Ultra thin gas diffusion layer development for PEMFC [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 12805-12812.
- [17] Prasanna M, Ha H Y, Cho E A, et al. Influence of cathode gas diffusion media on the performance of the PEMFCs [J]. Journal of Power Sources, 2004, 131(1): 147-154.
- [18] Chu H S, Yeh C, Chen F. Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2003, 123(1): 1-9.
- [19] Maheshwari P H, Singh R, Mathur R B. Effect of the thickness of carbon electrode support on the performance of PEMFC [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, 673: 32-37.
- [20] 张福勤,黄伯云,黄启忠,等.炭/炭复合材料石墨化度的研究进展[J].矿冶工程,2000,20(4):10-13.
- [21] 杨玉蓉,仲亚娟,华中,等. PAN 基碳纤维的石墨化度表征及与电阻率的关系[J].吉林师范大学学报:自然科学版,2008,29(3):138-140.

收稿日期:2017-06-06

修稿日期:2018-07-14