

文章编号: 1001-8719(2001)04-0024-08

化学气相沉淀法 SiC 连续纤维用炭芯的研究

III. 大直径中间相沥青纤维的氧化

查庆芳¹, 张玉贞¹, 吴明铂¹, 朱星明²

(1. 石油大学 重质油加工国家重点实验室, 山东 东营 257062; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘要: 为获得热固性大直径中间相沥青纤维, 在高于软化点 20 和不同恒温时间的条件下, 对纺制的大直径中间相沥青纤维进行氧化(不熔化)处理。由于稠环芳烃的次甲基发生氧化而形成 C=O 键合的大分子, 以及氧化构成的酰型交联键 C—O—C 的大分子的存在, 使中间相沥青纤维不熔化。笔者初步考察了化学反应速率控制和扩散控制在常压和加压齐聚反应所得大直径中间相沥青纤维氧化过程中的作用, O、C、H 在氧化过程中的变化, 使用原子力显微镜得到的表面结构。结果表明, 常压齐聚反应后中间相沥青纤维的化学反应速度低于加压齐聚反应后中间相沥青纤维的, 即加压齐聚反应的中间相沥青的反应活性高于常压齐聚反应的中间相沥青。

关键词: 中间相沥青纤维; 氧化; 扩散

中图分类号: TQ 342 **文献标识码:** A

中间相沥青的熔融纺丝可制得分子沿轴定向的中间相沥青纤维^[1], 这些纤维虽然由芳烃大分子层片组成, 有较高的软化点, 但仍具有热塑性, 因此在炭化前必须进行氧化(不熔化)处理, 使之具有热固性。对大直径中间相沥青纤维氧化的作用有两点: 一是防止炭化时纤维的熔融和融并, 保持单根连续长丝, 以获得丝径均匀的大直径中间相沥青炭单丝; 二是不熔化过程实质上是氧固定到大直径中间相沥青纤维中, 使形成网状交联结构, 从而保持在纺丝过程中所形成的轴向择优取向和径向结构^[2]。

由于中间相沥青软化点的限制, 中间相沥青纤维的氧化是一个长时间的缓慢过程。它通常在高于软化点 20 左右的温度下进行, 严格控制最终大直径中间相沥青炭单丝的均匀连续, 并使其直径为 $30 \pm 2 \mu\text{m}$ 。

对于中间相沥青纤维的氧化过程, 至今仍有不同看法。有的认为氧化剂与纤维的化学反应为控制步骤^[3, 4], 有的则提出氧化剂对纤维内部的扩散是控制步骤^[5, 6]; 在进行氧化反应时, 有的认为反应只是在纤维表面充分进行, 有的则认为反应可渗透到纤维中心^[7]。但氧化时, 由于中间相沥青的致密结构, 氧不易深入到中间相沥青纤维的内部这一观点是统一的。笔者通过对常压和加压反应后两种中间相沥青纤维的氧化处理, 比较化学反应和扩散过程在氧化反应中的地位, 并通过最佳工艺条件的选择, 获得了结构、性能优良的不熔化中间相沥青纤维。

1 实验部分

1.1 原料

实验用原料的基本性质如表 1 所示。

在表 1 中, No. 1 样品是常压齐聚反应后缩聚所得的中间相沥青; No. 2 样品是经 5.0 MPa 加压齐聚反应后缩聚所得的中间相沥青, 几乎无灰、无不溶物, $n(\text{H})/n(\text{C})$ 高, 杂原子含量低, 为 100% 低相对分子质量可溶性中间相沥青。

收稿日期: 2000-09-25

通讯联系人: 查庆芳

表 1 两种中间相沥青的基本性质

Table 1 Basic properties of two mesophase pitches

No.	Softening point/	w (C)/ %	w (H)/ %	w (N + S + O) /%	n(H)/ n(C)	w (B I ¹⁾) /%	w (P I ²⁾) /%	Anisotropic region/%	m (A sh) /%
1	309	95.03	4.62	0.35	0.58	90.6	49.4	60	< 0.01
2	287	94.75	5.06	0.19	0.64	81.4	39.6	100	< 0.01

1) Benzene insoluble; 2) Pyridine insoluble

1.2 中间相沥青纤维的熔纺

在柱塞式熔融纺丝机中^[8], 中间相沥青的收丝采用同向卷绕加轴向推进的设计, 使中间相沥青纤维均匀、整齐、薄层铺绕在收丝筒上。表 2 列出了 No. 1、2 样品熔纺的条件及所得中间相沥青的纤维长度和直径。

表 2 中间相沥青的熔纺

Table 2 Melt spinning of mesophase pitches

No.	Softening point/	$l^1)$ /	μ /Pa · s	Extruding flow /mm ³ · s ⁻¹	Axial speed /mm · min ⁻¹	$l^2)$ /m	d / μ m
1	309	370~ 430	210 ³⁾	5.32	5	> 5000	33 ± 3
2	298	330~ 450	210 ⁴⁾	5.32	5	> 5000	33 ± 3

1) Temperature range of low viscosity and smooth flow; 2) Continual length of mesophase pitch filament; 3) Temperature is 380 ± 2 ; 4) Temperature is 330 ± 2

1.3 中间相沥青纤维的氧化

氧化炉为卧式圆筒状, 由圆周加热, 炉体内恒温区域长, 覆盖着薄层中间相沥青纤维的收丝筒整体悬挂在氧化炉中心, 空气从炉体四周通入, 分布均匀, 解决了中间相沥青纤维连续长丝整体氧化的难题。以 2 /m in 的速率升温至高于中间相沥青软化点 20 的温度, 分别停留 0、4、6、8 h, 获得不同条件下的中间相沥青氧化纤维。

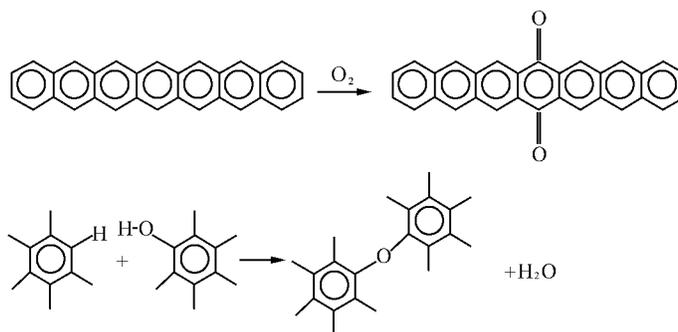
1.4 中间相沥青氧化纤维结构性质的表征

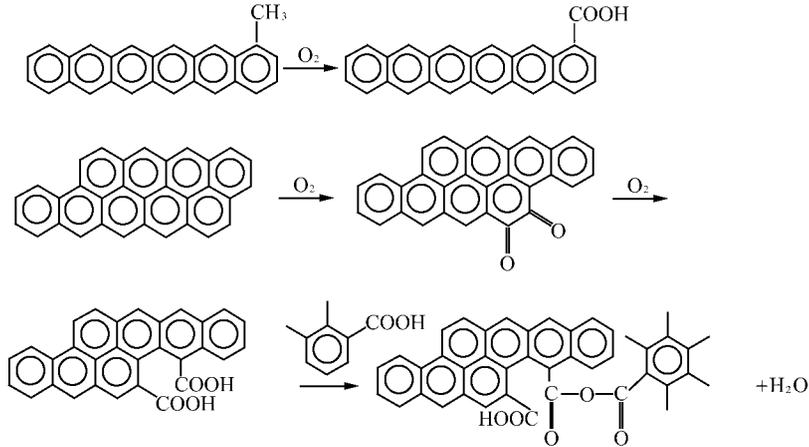
用 CARLO ERBA STRUMENA Z10N -1106 型微量元素分析仪分析不同条件下氧化的大直径中间相沥青纤维, 用差减法求出含氧量。用美国 Diglet FTS-V arlan 15 红外光谱仪测定氧化纤维, 分辨率 4 cm⁻¹。用中国科学院研制的 CSPM -930 型原子力显微镜观察氧化纤维的表面性状。

2 结果与讨论

2.1 中间相沥青纤维的氧化

中间相沥青纤维氧化过程可表示为:





以气固反应通式表示为:



式中, P 表示中间相沥青, G 代表反应产生的气体如水蒸气、二氧化碳等, OP 代表氧化中间相沥青, g 表示气相, s 表示固相。b、c、d 为化学反应计量系数。O₂ 与产生的气体 G 为等分子反应, 故 c=1。中间相沥青纤维的氧化模式如图 1 所示。

忽略气相传质中的压差, 则 $P_{O_2}^o = P_{O_2}^i$ 。反应速率取决于氧在界面上的化学反应速率和透过纤维层的扩散速率。在化学反应速率很慢的情况下, 扩散影响可忽略不计。反应速率用中间相沥青转化速率 R_p 表示:

$$R_p = - 2\pi r_i \cdot \rho_s \cdot \frac{dr_i}{dt} \quad (2)$$

式中 ρ_s 为中间相沥青的密度, t 表示时间。化学反应速率 R_c 与界面上的氧分压、界面表面积成正比, 因而

$$R_c = kb \cdot 2\pi r_i \cdot \frac{P_{O_2}^i}{RT} \quad (3)$$

式中, $k = A \cdot e^{E_a/RT}$ 为化学反应速率常数, A 为指前因子, E_a 为活化能, R 为标准气体常数, T 为反应温度。由于假定反应不受扩散控制, 所以 $P_{O_2}^o = P_{O_2}^i = P_{O_2}$, 于是:

$$- 2\pi r_i \cdot \rho_s \cdot \frac{dr_i}{dt} = kb \cdot 2\pi r_i \cdot \frac{P_{O_2}}{RT} \quad (4)$$

边界条件为: $t=0$ 时 $r_i = r_o$, 将(4)式积分得:

$$\rho_s(r_o - r_i) = kbt \cdot P_{O_2}/RT \quad (5)$$

可将式(5)写为:

$$\frac{kb}{\rho_s} \cdot \frac{P_{O_2}}{RT} \cdot \frac{t}{r_o} = 1 - \frac{r_i}{r_o} \quad (6)$$

已反应的体积百分数作为反应转化率 X, 则

$$X = (r_o^2 - r_i^2)/r_o^2 \quad r_i/r_o = (1 - X)^{1/2}$$

代入(6)式得:

$$\left(\frac{Ab}{R \cdot \rho_s} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \right) \cdot P_{O_2} \cdot \frac{1}{r_o} \cdot t = 1 - (1 - X)^{1/2} \quad (7)$$

(7)式表示通过测定中间相沥青的指前因子 A、活化能 E_a 、密度 ρ_s , 可计算在适当的反应条件下达到一定

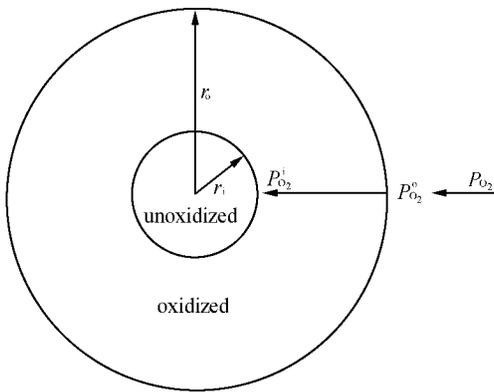


图 1 中间相沥青纤维的氧化模式图

Fig. 1 Oxidation model of mesophase pitch filament

P_{O_2} —Differential oxygen pressure of air;

$P_{O_2}^o$ —Differential oxygen pressure

at surface of filament; $P_{O_2}^i$ —Differential

oxygen pressure in interface between oxidized and

unoxidized filament; r_o —Filament diameter;

r_i —Unoxidized filament diameter

转化率所需要的反应时间; 反之, 定下反应时间, 可以计算转化率。

假定反应速率很快, 氧化反应由扩散过程控制, 则 O_2 通过中间相沥青层的扩散速率 R_d 可表示为:

$$R_d = 2\pi D e \frac{dC_{O_2}^i}{dr_i} \quad (8)$$

其中 $C_{O_2}^i$ 为界面氧的浓度, 扩散系数 $D e = C_o T^{1/2}$, C_o 是与氧化中间相沥青孔隙率、孔形状分布以及扩散气体有关的常数^[9]。

在边界条件 r_o 处, $C_{O_2}^i = P_{O_2}/RT$, 在 r_i 处由于反应速率很快, $C_{O_2}^i = 0$, 将式(8)积分得:

$$R_d \cdot \ln(r_o/r_i) = 2\pi \cdot P_{O_2}/RT$$

$$R_d = 2\pi \cdot D e \cdot (P_{O_2}/RT) / \ln(r_o/r_i) \quad (9)$$

此时中间相沥青转化率 $R_p = b \cdot R_d$, 则

$$- 2\pi r_i \cdot \rho_s dr_i/dt = b \cdot 2\pi \cdot (P_{O_2}/RT) / \ln(r_o/r_i) \quad (10)$$

将(10)式积分, $t = 0$ 时, $r_i = r_o$, 仍以 $X = (r_o^2 - r_i^2)/r_o^2$ 得:

$$\frac{4b \cdot D e}{\rho_s} \cdot \frac{P_{O_2}}{RT} \cdot \frac{t}{r_o^2} = X + (1 - X) \ln(1 - X) \quad (11)$$

根据(11)式可计算反应完全被扩散控制时达到一定转化率所需的时间。

在实际反应中, 化学反应和扩散总是相互作用的, 不会存在两种理想的情况, 只是以哪一种为主的问题, 达到一定转化率所需的时间是无扩散阻力和纯扩散控制所需时间的总和, t_1 表示纯化学反应控制所需时间, t_2 表示纯扩散控制所需时间, 那么实际反应时间 $t = t_1 + t_2$, t_1 和 t_2 哪一个在实际反应时间中所占的比例大, 反应就属于哪种控制。在实际反应中, 总是尽量排除扩散的影响, 即减小 t_2/t_1 。

2.2 氧化过程中中间相沥青纤维化学组成的变化

将 No. 1、2 中间相沥青纤维以 $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率各升温至 329 和 307 (高于软化点 20)后, 恒温 0、4、6、8 h, O、C、H、N 的含量变化如图 2~ 5 所示。

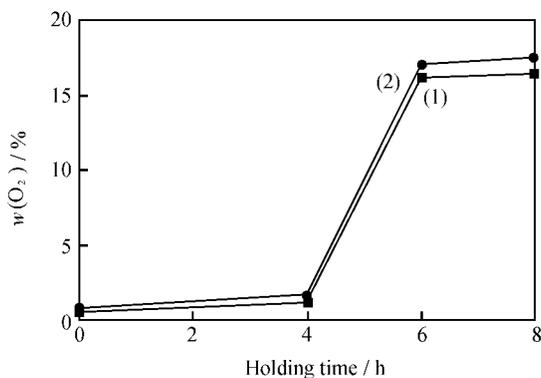


图 2 氧化过程中 O 含量的变化

Fig. 2 The changes of oxygen content in oxidation

(1) No. 1 mesophase pitch filament;

(2) No. 2 mesophase pitch filament

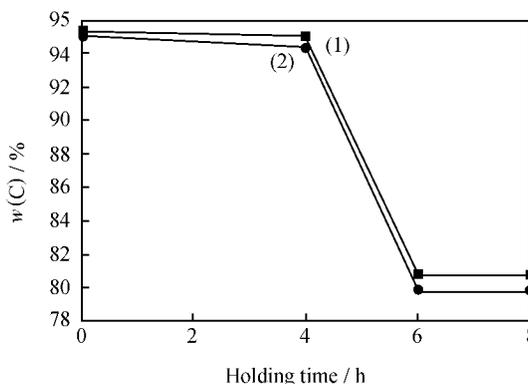


图 3 氧化过程中 C 含量的变化

Fig. 3 The changes of carbon content in oxidation

(1) No. 1 mesophase pitch filament;

(2) No. 2 mesophase pitch filament

在氧化反应时, 氧被固定到中间相沥青纤维中, 其中的部分碳、氢则被脱除。从图 2 可见, 随着氧化处理恒温时间的加长, 被固定到中间相沥青纤维中的氧含量增大; 在相同氧化条件下, No. 1 纤维样品固定的氧含量小于 No. 2。从图 3、4 可见, C、H 含量则随恒温时间的加长而下降, No. 1 纤维样品的 C 含量的降幅小于 No. 2; No. 1 纤维样品 H 含量的降幅小于 No. 2。从图 5 可见, 氮含量随恒温时间的加长几乎无变化。

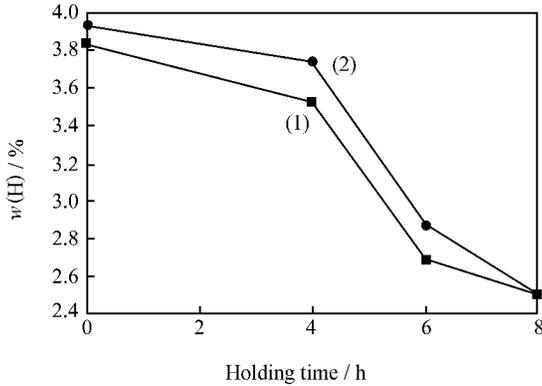


图 4 氧化过程中 H 含量的变化

Fig. 4 The changes of hydrogen content in oxidation

- (1) No. 1 mesophase pitch filament;
(2) No. 2 mesophase pitch filament

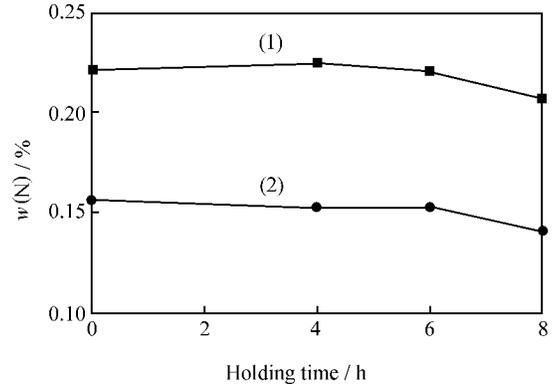


图 5 氧化过程中 N 含量的变化

Fig. 5 The changes of nitrogen content in oxidation

- (1) No. 1 mesophase pitch filament;
(2) No. 2 mesophase pitch filament

在相同恒温时间内, O、C、H 含量的不同反映了 No. 1、2 纤维样品氧化时反应速率的差异。显然 No. 2 纤维样品的氧化速率要高于 No. 1。在恒温 6 h 后, 各元素的变化量逐渐平缓(如图 2~4), 这是由于当纤维直径超过某一定值时, 氧很难深入到纤维内部之故^[10]。对于大直径中间相沥青纤维的氧化, Mochida^[11]认为反应只在表面附近进行, 然后表面分子再与内层分子反应, 使氧深入到纤维内部, 因而氧化处理的关键是加快表面化学反应速率。有 3 个途径可加快表面化学反应速率: (1) 改善中间相沥青原料的反应活性; (2) 使用更强的氧化剂; (3) 提高反应温度。在相同氧化剂(空气)、相同恒温时间、同样高出软化点 20 的温度条件下, 从 O、C、H 在中间相沥青纤维中的含量的变化可以看出, No. 2 纤维样品的氧化

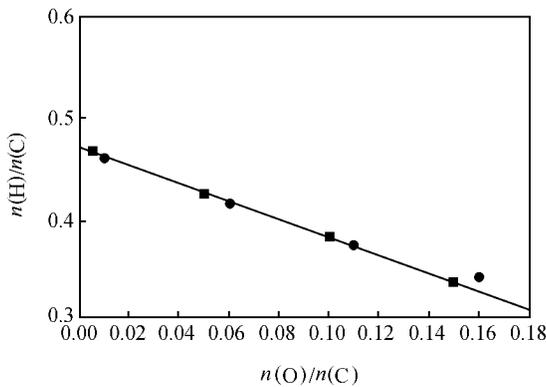


图 6 No. 1、2 中间相沥青纤维氧化图

Fig. 6 Oxidation diagram of No. 1, 2 mesophase pitch filaments

- No. 1 mesophase pitch filament surface;
—No. 2 mesophase pitch filament surface

化反应速率高于 No. 1, 说明前者的反应活性高于后者。这种氧化反应活性的差异, 可由常压与加压齐聚反应后活化能 E_a 的差异反映出来。加压齐聚反应后中间相沥青的活化能显著低于常压齐聚反应的中间相沥青^[12]。

从(7)式可得出, 当反应转化率 X 一定时, No. 1 中间相沥青的 t_1 大于 No. 2 中间相沥青的 t_1 。在中间相沥青中 O、C、H 含量的变化, 导致样品重量的变化。大直径中间相沥青纤维的氧化示于图 6。由图 6 可见, 不同恒温时间下的 No. 1、2 纤维样品所有的测定点都排列在一条线上, 也就是说二种中间相沥青纤维的 C、H、O 相对含量的变化是一致的, 仅仅是反应速率的不同而已。

No. 1、2 纤维样品在高于软化点 20 的温度下, 恒温氧化 6 h 后的红外光谱图如图 7 所示。两者谱图基本相似, 只是吸收峰强度不同。3030 cm^{-1} 处为稠环芳烃的碳氢伸缩振动吸收峰, 750 cm^{-1} 处为四邻氢的剪切振动吸收峰, 815 cm^{-1} 处为二邻氢的剪切振动吸收峰。No. 1、2 中间相沥青氧化纤维振动吸收峰谱图也基本相似, 只是强度不同, 与中间相沥青纤维相比, 氧化中间相沥青纤维不饱和碳上的氢减少, 1700 cm^{-1} 处出现羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 1280 cm^{-1} 、1150 cm^{-1} 处为醚的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动。以上结果表明, 由稠环芳烃的次甲基发生氧化而形成的 $\text{C}=\text{O}$ 键合的大分子以及由氧化构成的醚型交联剂的大分

子的存在,使中间相沥青纤维达到了不熔化的目的。

2.3 原子力显微镜(AFM)表面分析

图8为中间相沥青纤维、氧化中间相沥青纤维的表面结构。从图8可以看出,中间相沥青纤维表面平滑、有裂纹;在高于软化点20、恒温6h反应后的氧化中间相沥青纤维,表面呈波浪状皱折,表现了氧化中间相沥青纤维的原纤^[13]。很明显, No.1中间相沥青氧化纤维的原纤(直径约20nm)小于No.2中间相沥青氧化纤维的原纤(直径约40nm)。这与氧化反应快慢直接有关,反应速率慢,形成氧交联的大的层片分子,相应的原纤直径就大。说明No.1中间相沥青纤维氧化时的 t_1 大于No.2中间相沥青纤维氧化时的 t_1 ,与常压和加压齐聚反应后中间相沥青反应活性的判断相一致。

3 结论

(1) 中间相沥青纤维的氧化由化学反应和扩散两个过程控制,达到一定转化率所需的时间是无扩散阻力和纯扩散控制所需时间的总和。

(2) 氧化过程中, No.1、2中间相沥青纤维中O、C、H含量的变化以及原子力显微镜表面结构的分析说明, No.1中间相沥青的氧化反应活性小于No.2中间相沥青的氧化反应活性。

(3) 红外分析与化学反应式的推断相一致,由稠环芳烃的次甲基发生氧化而形成的C=O键合的大分子以及由氧化构成的醚型交联键的大分子的存在,

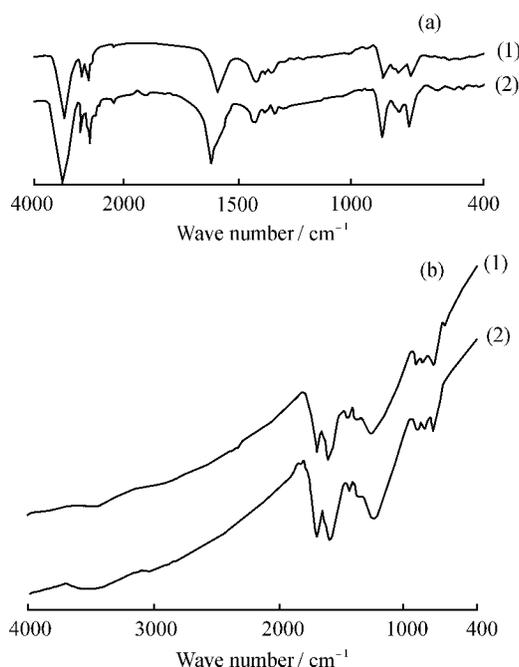


图7 氧化中间相沥青纤维和其氧化物的红外谱图(恒温6h)

Fig. 7 FT-IR spectra of mesophase pitch filament surface and mesophase pitch oxidized filament surface (holding time 6 h)

(a) Mesophase pitch filament surface;
(b) Mesophase pitch oxidized filament surface
(1) No. 1; (2) No. 2

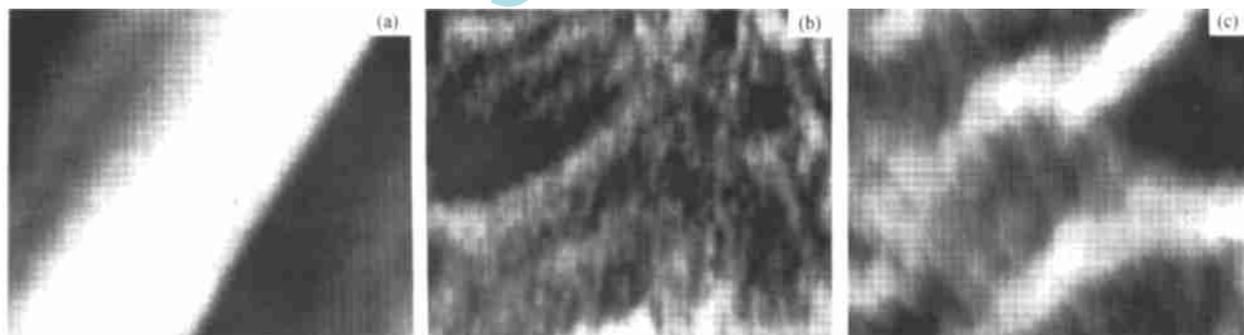


图8 中间相沥青纤维以及氧化后中间相沥青纤维表面结构AFM (15kV, $\times 120000$, -10 nm)

Fig. 8 AFM photographs of mesophase pitch filament surface and mesophase pitch oxidized filament surface

(a) Mesophase pitch filament surface; (b) No. 1 mesophase pitch oxidized filament surface (holding time 6 h);
(c) No. 2 mesophase pitch oxidized filament surface (holding time 6 h)

使中间相沥青纤维达到了不熔化的目的。

参考文献:

- [1] Edie D D, Dunham M G. Melt spinning pitch-based carbon fibers[J]. Carbon, 1989, 27(5): 647- 658.
- [2] Matsumoto T, Mochida I. A structural study on oxidative stabilization of mesophase pitch fibers derived from coal tar [J]. Carbon, 1992, 30(7): 1041- 1050.
- [3] Matsumoto T, Mochida I. Oxygen distribution in oxidatively stabilized mesophase pitch fiber[J]. Carbon, 1993, 31(1): 143- 151.
- [4] Mochida I, Zeng SM, Korai Y. The introduction of a skin-core structure in mesophase pitch fibers by oxidative stabilization[J]. Carbon, 1990, 28(1): 193- 199.
- [5] Yang C Q, Simms J R. Infrared spectroscopy studies of the petroleum pitch carbon fiber I. The raw materials, the stabilization and carbonization processes[J]. Carbon, 1993, 31(3): 451- 460.
- [6] Singer L S, Mitchell S. Diffusion of oxygen into pitch[J]. Carbon, 1997, 35(5): 599- 602.
- [7] 光来要三, 持田勋. 中间相沥青的不融化过程[J]. 新型炭材料, 1987, (2): 5.
- [8] 朱星明, 查庆芳. 柱塞式熔融纺丝机[P]. 中国专利: 47288.5, 1997.
- [9] 胡道和. 气固反应[M]. 中国建筑工业出版社, 1976.
- [10] Mochida I, Toshiba H, Korai Y, et al. Oxygen distribution in the mesophase pitch fiber after oxidative stabilization [J]. J Mater Sci, 1989, 24(2): 389- 399.
- [11] Mochida I, Korai Y. Structure and stabilization reactivity of mesophase pitch derived from FCC-decant oils[J]. J Mater Sci, 1991, 26(18): 4836- 4847.
- [12] 吴玉祥, 李源弘. 煤焦油沥青液晶介相形成之压力影响研究[J]. Bulletin of the college of Engineering, N. T. U., 1992 (56): 109- 122.
- [13] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质和应用[M]. 科学出版社, 1989.

作者简介:

- 查庆芳 (1944-), 男, 教授, 长期从事新型炭材料的研究和开发;
- 张玉贞 (1959-), 女, 教授级高级工程师, 博士, 从事有机化工及重油加工的研究和开发;
- 吴明铂 (1972-), 男, 工程师, 硕士, 从事新型炭材料的研究和开发;
- 朱星明 (1959-), 男, 高级工程师, 从事化工及自动化研究.

THE STUDY OF CARBON CORE FOR SIC CONTINUED FLAMENT BY CVD

III. The Oxidation of Large Diameter Mesophase Pitch Filament

ZHA Qing-fang¹, ZHANG Yu-zhen¹, WU Ming-bo¹, ZHU Xing-ming²

(1. The National Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Dongying 257062, China; 2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstracts: In order to obtain infusible large diameter mesophase pitch filament, the oxidization (stabilization) process was studied under the conditions of 20 higher than the softening point of mesophase pitch at different holding times. Oxidative reaction through by methane of condensed aromatics cross-linking oxygen forming C=O and C—O—C bonds to coalescing molecular makes mesophase pitch filament to be infusible.

The role of chemical reaction rate and diffusion control in large diameter mesophase pitch filaments played in oligomerization under different pressures and subsequent melt spinning was investigated.

The changes of O, C, H in oxidative process and the analysis of surface structure of mesophase pitch oxidative filaments by atomic force microscope indicated that chemical reaction rate of mesophase pitch

filaments derived from oligomerization under atmospheric pressure was lower than that of under higher pressures, it means that the oxidative reactivity of the mesophase pitch derived from oligomerization under higher pressures is higher than that of under atmospheric pressure.

Key words: mesophase pitch filament; oxidation; diffusion

2001 '中国润滑油国际研讨会征文(第一轮通知)

中国石油学会定于 2001 年 11 月 26—27 日在北京召开 2001 '中国润滑油国际研讨会。会议同期还将召开“第二届中国国际润滑油脂及调和技术设备展览会”。届时国内外润滑油脂研究、开发、生产和应用领域专业人士将共同探讨润滑油脂的最新技术、行业动态和发展趋势。现在特向国内外征集论文。

征文范围

- 润滑油的规格标准及质量监测
- 最新的润滑油基础油的生产技术及加工工艺
- 润滑油添加剂的最新发展水平
- 润滑新材料
- 可生物降解的润滑油、脂的发展现状
- 润滑油的台架评定技术与新发展
- 润滑油生产、使用中的节能与环保
- 润滑油品的研究
- 内燃机油的发展现状
- 润滑油公司经营、管理与发展战略
- 加入 WTO 与中国润滑油市场的发展
- 电子商务与润滑油产业发展
- 汽车工业的发展对润滑油的需求
- OEM 的发展对润滑油的要求

征文要求

应征论文在内容上应符合上述主题范围,且未在国内外正式刊物上发表过;论文符合国家和各单位保密规定,文责自负。论文篇幅在 5000 字以内(包括图、表和 300 字英文摘要在内,A4 纸 3 页),含 50 字以内第一作者简介。提交的论文应包括纸件和无病毒的软盘(WORD97 以上版)。论文截止日期 2001 年 9 月 30 日<以邮戳为准>。论文经过会议学术委员会评审合格后发录用通知。

文稿及软盘请寄如下地址:

中国石油学会石油炼制学会
北京 914 信箱 30 分箱(100083)
电话: + 86 010-62327551-8761
传真: + 86 010-62311290
E-mail: 914@ripp-sinopec.com.cn
联系人: 张青

参会会务联络:

上海博慧商务展览有限公司(200042)
上海市万航渡路 888 号开开广场 21 楼 G 座
电话: + 86 021-62251975
传真: + 86 021-62251976
联系人: 黄健

会议重要时间

2001 年 9 月 30 日论文截止日
2001 年 11 月 25 日参会注册截止日
2001 年 11 月 26—27 日会议