

文章编号: 1000-3851(2008)05-0074-05

炭化条件对木材苯酚液化物碳纤维性能的影响

马晓军^{*1}, 赵广杰²

(1. 天津科技大学 包装与印刷工程学院, 天津 300222; 2. 北京林业大学 材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘 要: 以木材苯酚液化物为原料, 加入六次甲基四胺熔融纺丝后, 经甲醛和盐酸溶液固化处理、炭化后得到木材液化物碳纤维。通过纸框拉伸检测法研究了炭化工艺条件对碳纤维力学性能、炭化率等的影响。结果发现: 木材液化物碳纤维的力学性能随着炭化温度和炭化时间的增加而显著提高; 随着炭化升温速率的增加而逐渐下降。同时, 原料中木材/苯酚比越大, 其碳纤维的拉伸强度和拉伸模量增幅比例越大, 且直径收缩越小。木材液化物碳纤维在合适的炭化条件下拉伸强度、拉伸模量和炭化率可分别达到 1.7 GPa、159 GPa 和 60%。

关键词: 碳纤维; 木材液化物; 炭化条件; 拉伸强度

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Effects of carbonization conditions on properties of carbon fiber prepared from liquefied wood in phenol

MA Xiaojun^{*1}, ZHAO Guangjie²(1. College of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China;
2. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The carbon fiber precursors were prepared from liquefied wood in phenol by adding hexamethylenetetramine and soaking in the solution containing hydrochloric acid and formaldehyde as the main components. The carbon fibers were obtained from the precursors by the direct carbonization. The influence of the carbonization condition on the mechanical properties and yield of the carbon fibers was investigated by the paper frame method. The results show that the mechanical properties of the carbon fibers increase obviously with increasing carbonization temperature and time, but decrease with increasing the heating rate. It is also found that the higher the wood/phenol ratio, the higher the increasing amplitude of mechanical properties, and the smaller the dimension shrinkage. Carbon fibers from liquefied wood with tensile strength of 1.7 GPa, tensile modulus of 159 GPa and yield of 60% were reached under optimal carbonization conditions.

Keywords: carbon fibers; liquefied wood; carbonization conditions; tensile strength

通过液化可以将木材等生物质资源转变成可替代化石资源的化工原料, 其液化物已被成功地用于制备胶粘剂、酚醛模注塑料和聚氨脂塑料等高分子材料^[1-3], 从而缓解资源匮乏的难题, 提高森林资源的利用率。但由于制备这些高分子材料的产品附加值较低, 市场竞争力不强。目前北京林业大学赵广杰等人^[4-6]利用木材液化物制备出拉伸强度在 356 MPa 的木材液化物碳纤维原丝, 为进一步开拓木材液化物新的应用领域创造了条件。虽然木材液化物碳纤维前驱体的研究已取得了成功, 但炭化工

艺对其性能起着举足轻重的作用。由于炭化过程是碳纤维结构和性能转变的关键时期, 原丝在炭化过程中将发生一系列的交联、裂解、缩合等化学反应, 由此造成的结构转变既复杂又剧烈, 如果各工艺参数控制不当, 将会产生结构缺陷, 降低最终碳纤维性能^[7-9]。另外, 木材液化物原丝属新的碳纤维前驱体, 研究和探讨其炭化工艺参数, 选择适宜的工艺条件对制备高性能的木材液化物碳纤维及其 C/C 复合材料具有重要意义。

收稿日期: 2007-10-18; 收修改稿日期: 2008-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(30471351); 天津科技大学引进人才科研启动基金项目(20070447)

通讯作者: 马晓军, 博士, 研究方向为生物质碳材料 E-mail: mxj75@tust.edu.cn

1 实验方法

1.1 材 料

杉木 (*Cunninghamia Lanceolata*) 木粉; 苯酚 (分析纯), 北京笃信精细制剂厂; 磷酸 (分析纯), 北京化工厂; 六次甲基四胺 (分析纯), 长春市化学试剂厂; 盐酸, 北京化工厂; 甲醛, 广东汕头市西陇化工厂。

1.2 纺丝液合成及纺丝工艺

将木酚质量比为 1 : 6 的杉木木粉、苯酚和 8% 的磷酸 (按苯酚的质量比) 在 160℃ 液化 2.5 h 制备的木材液化物与 5% 的合成剂六次甲基四胺 (按液化产物的质量比) 加入反应管中, 在 40 min 内从室温加热到 115℃ 制成纺丝溶液。

制得的木材苯酚液化物的纺丝液加入本实验室设计研制的纺丝机中 (见图 1), 在一定的 N₂ 压下, 采用熔融纺丝工艺纺丝制备初始纤维。纺丝工艺条件: 喷丝孔径 1 mm (单孔), 收丝辊转速分别为 72 r/min, 喷丝孔到收丝辊距离为 50 mm。

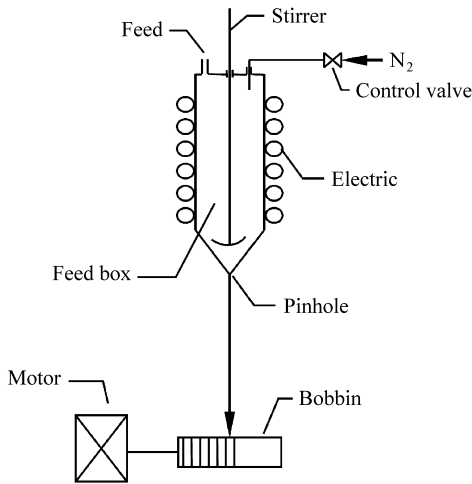


图 1 纺丝机结构示意图

Fig.1 Scheme of spinning equipment

1.3 原丝及碳纤维的制备

将通过熔融纺丝工艺制得的初始纤维立即浸入浓度分别为 18.5% 的盐酸和 18.5% 的甲醛的混合溶液中^[10], 以 10℃/h 的升温速度加热到 95℃ 固化处理 4 h 后, 取出纤维水洗并放入干燥箱中于 85℃ 干燥 40 min, 即可得到原丝 (见图 2(a))。

将原丝放入炭化炉中, 在 N₂ 保护下 (N₂ 流量为 100 mL/min) 以设定的升温速度 (2~8℃/min) 均匀加热到炭化温度 (800~1100℃), 炭化一定的时间

(30~120 min) 后自然冷却到室温, 最终得到碳纤维 (见图 2(b))。

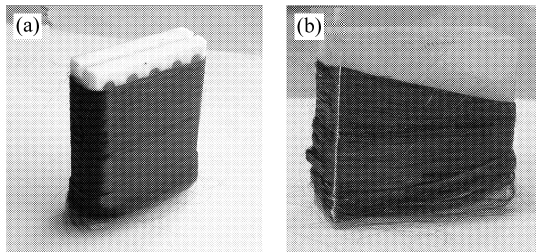


图 2 木材苯酚液化物纤维(a)及碳纤维(b)

Fig.2 Fibers (a) and carbon fiber (b) prepared from liquefied wood in phenol

1.4 碳纤维性能检测

1.4.1 力学性能

将纸框法制备的样品, 用 YG004N 型电子单纤维强力仪 (江苏宏大实验仪器公司) 测定其力学性能, 拉伸条件为夹距 10 mm, 拉伸速率 2 mm/min。每种原丝样品测量 20 根单丝的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率, 取其算术平均值。

1.4.2 炭化率

木材液化物碳纤维炭化率用下式计算:

$$\text{炭化率} = \frac{\text{碳丝质量}}{\text{原丝质量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 炭化温度的影响

图 3 反映的是炭化温度对木材液化物碳纤维拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和炭化率的影响。从图 3(a) 可以看出, 木材液化物碳纤维的拉伸强度和拉伸模量随炭化温度的升高几乎呈线性增加。炭化温度从 800℃ 增加到 1100℃, 碳纤维的拉伸强度和拉伸模量分别增加了 19% 和 24%。其中拉伸强度在炭化温度从 900℃ 增加到 1000℃ 时, 数值增加的幅度较明显。这表明木材液化物原丝在经过炭化后, 其分子间通过脱除 H、O、N 等非 C 原子以及放出 CO、CO₂、CH₄、水分等物质, 形成了主要由碳元素组成的芳环二维平面网状乱层类石墨结构, 导致纤维的强度发生了明显改变; 在炭化温度 1000℃ 以后获得的木材液化物碳纤维其内部形成了较稳定的碳网结构, 且取向度较好, 石墨化程度较高, 碳纤维强度明显提高。

从图 3(b) 可以看出, 木材液化物碳纤维的断裂伸长率随炭化温度的增加呈线性下降, 同时碳纤

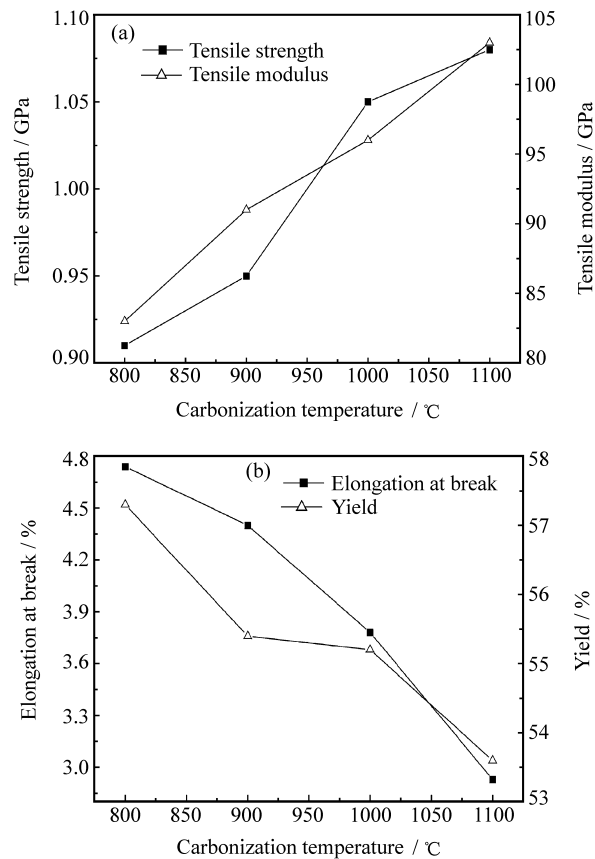


图3 炭化温度对碳纤维性能的影响

(炭化升温速率: 4 °C/min; 炭化时间: 60 min)

fig. 3 Effect of carbonization temperature on properties of carbon fiber

(Heating rate: 4 °C/min; time: 60 min)

维的炭化率也逐渐降低。炭化温度从 800 °C 增加到 1100 °C 时, 碳纤维的断裂伸长率从 4.74% 下降到 2.93%。但木材液化物制备的碳纤维其断裂伸长率明显高于其他种类的碳纤维, 说明木材液化物碳纤维的耐冲击性较好。另外, 木材液化物碳纤维的炭化率的降低是由于炭化温度越高, 碳纤维的含碳量越高, 在炭化过程中从原丝中脱除的非碳元素的数量增加, 从而使碳纤维的炭化率下降。从数值上来看, 木材液化物碳纤维的炭化率平均在 55% 左右, 远远高于传统纤维素和木素碳纤维的炭化率(约 45%)^[11-13]。

2.2 升温速率的影响

图 4 为炭化升温速率对木材液化物碳纤维拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和炭化率的影响。从图 4(a)中可以看出, 碳纤维的拉伸强度和拉伸模量随着炭化升温速率的增加而逐渐降低。其影响变化主要分为两个阶段: 第一阶段为炭化升温速率从 2 °C/min 增加到 4 °C/min 时, 拉伸强度和拉伸模量

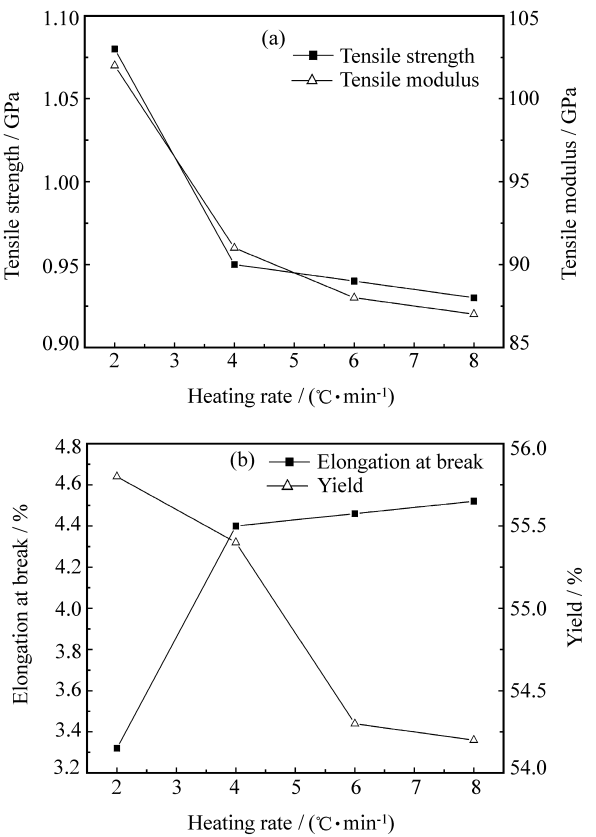


图4 炭化升温速率对碳纤维性能的影响

(炭化温度: 900 °C; 炭化时间: 60 min)

Fig. 4 Effect of carbonization heating rate on properties of carbon fiber (Carbonization temperature: 900 °C; time: 60 min)

下降较快, 其中碳纤维拉伸强度从 1.08 GPa 降到 0.95 GPa, 拉伸模量从 102 GPa 降为 91 GPa, 分别下降了 12% 和 11%; 第二阶段为炭化升温速率从 4 °C/min 增加到 8 °C/min 时, 虽然升温速率增加了 4 °C/min, 但对碳丝的拉伸强度和拉伸模量影响较小, 其拉伸强度和拉伸模量仅分别下降了 2% 和 4%。这说明炭化升温速率在 4 °C/min 以下时, 升温速率的变化对碳纤维的力学性能影响较明显, 超过 4 °C/min 以后, 升温速率的增加对碳丝的拉伸强度和拉伸模量的改变较小。这主要是由于升温速率越大, 会导致低温炭化区脱氢、脱水等反应速度加快, 造成碳丝中有空隙、裂缝等缺陷产生(见图 5), 降低了碳丝的拉伸强度和拉伸模量。因此, 低炭化升温速率可以获得高强度、高模量的碳丝。

从图 4(b)中可以看出, 炭化升温速率的增加导致木材液化物碳纤维断裂伸长率的增大, 但其炭化率却降低。炭化升温速率从 2 °C/min 增加为 4 °C/min 时, 断裂伸长率增幅达 33%; 后再增加炭化升温速率, 碳纤维断裂伸长率的平均增幅仅为

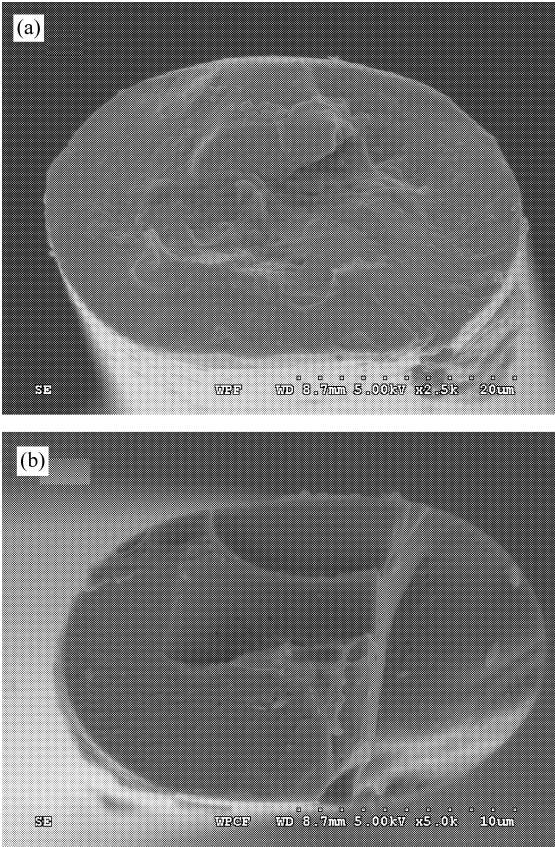


图 5 木材液化物原丝(a)及其碳纤维(b)的扫描电镜照片
Fig.5 SEM photographs of the precursors (a) and carbon fiber (b)

1.5%。相比较而言,炭化升温速率从 4℃/min 增加为 6℃/min 时,炭化率比其他阶段降低得更明显。

2.3 炭化时间的影响

图 6 显示的是炭化时间对木材液化物碳纤维拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和炭化率的影响。从图 6(a)可以看出,拉伸强度和拉伸模量随炭化时间的增加而明显增加。拉伸强度的最大增幅出现在炭化时间从 1.5 h 增加为 2 h 时,增幅为 20%;而拉伸模量的最大增幅却出现在炭化时间从 1 h 增加为 1.5 h 时,增幅为 57%。实验发现,在炭化温度为 900℃时,炭化时间对木材液化物碳纤维的拉伸强度和拉伸模量的影响较炭化温度和升温速率明显。这可能是由于较长的炭化时间有利于碳纤维内部形成稳定的碳网结构,以及有利于形成的芳环平面增大,同时也使其排列更加规整,提高了其择优取向度,从而使碳纤维的拉伸强度和拉伸模量增加较明显。

从图 6(b)可以看出,随着炭化时间的增加,木材液化物碳纤维的断裂伸长率和炭化率呈下降趋

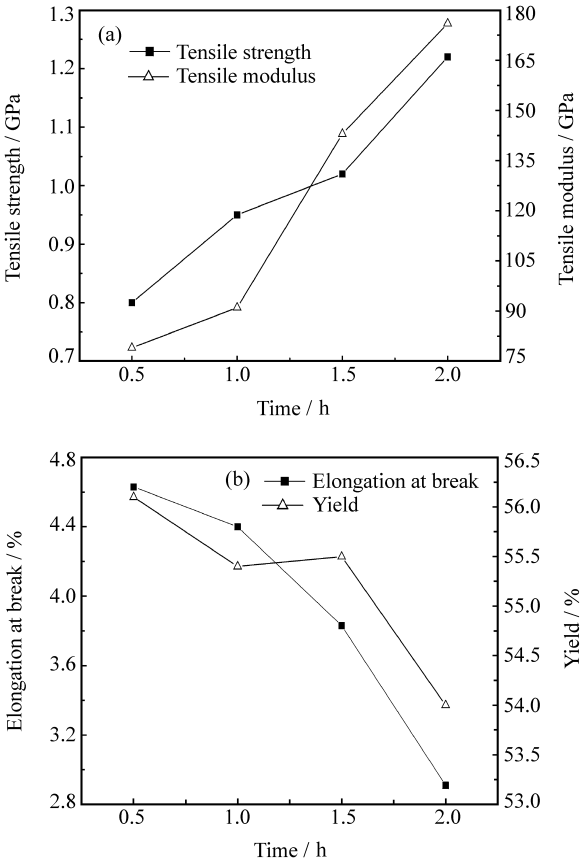


图 6 炭化时间对碳纤维性能的影响
(炭化温度: 900℃; 炭化升温速率: 4℃/min)

ig. 6 Effect of carbonization time on properties of carbon fiber
(Carbonization temperature: 900℃; heating rate: 4℃/min)

势,断裂伸长率较炭化率下降显著。炭化时间从 0.5 h 增加到 2 h 时,断裂伸长率从 4.63% 下降到 2.91%。其中炭化时间从 1.5 h 增加为 2 h 时断裂伸长率出现较大的减幅,降幅达 24%;炭化率也在此阶段出现了较大的降幅。这可能是由于炭化时间的延长而在形成稳定碳网结构的过程中,非碳元素进一步以各种方式逸出的同时,碳元素也可能受到了损失,使得碳丝的炭化率下降。

2.4 原丝与碳丝性能比较

表 1 是不同木材/苯酚比液化物原丝及其碳纤维拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率、直径的变化情况。从表 1 可以看出,碳纤维与其原丝在拉伸强度和拉伸模量上发生了非常大的变化。木材/苯酚比为 1:4、1:5、1:6 制备的碳纤维拉伸强度分别是其原丝拉伸强度的 7.0 倍、7.5 倍、6.35 倍,而拉伸模量也分别是其原丝拉伸模量的 5.2 倍、4.4 倍、4.1 倍。从数据上看,虽然木材/苯酚比越大,其碳纤维与原丝相比拉伸强度和拉伸模量增幅比例较

大,但由于高的木材/苯酚比制备的原丝机械性能较差,导致其炭化后的拉伸强度和拉伸模量值偏低。

表 1 木材苯酚液化物原丝与碳丝的性能
Table 1 Properties of precursors and carbon fiber prepared by liquefied wood in phenol

Mass ratio of wood/phenol		Tensile strength/ GPa	Tensile modulus/ GPa	Dimension/ μm
1 : 4	Precursor	0.12	20	29
	Carbon fiber	0.84	104	24
1 : 5	Precursor	0.13	26	33
	Carbon fiber	0.97	115	28
1 : 6	Precursor	0.20	30	29
	Carbon fiber	1.27	122	22

另外,不同木材/苯酚比液化物原丝炭化后其直径都发生了收缩,木材/苯酚比越大碳纤维直径收缩较小。木材/苯酚比为 1:4、1:5、1:6 的碳纤维直径比其原丝直径分别减小了 17%、15%、24%。这可能是由于原料中苯酚含量越少,木材液化不完全,原丝中含有的未液化的木材组分较多,从而导致炭化的原丝直径收缩变化较小。

3 结 论

(1) 随着炭化温度和炭化时间的增加,木材液化物碳纤维拉伸强度和拉伸模量增加明显;而其断裂伸长率和炭化率却逐渐下降。随着炭化升温速率的增加,碳纤维的拉伸强度、拉伸模量和炭化率逐渐降低,而断裂伸长率逐渐增大。

(2) 原料中木材/苯酚比越大,其碳纤维与原丝相比拉伸强度和拉伸模量增幅比例较大,而其碳丝的直径收缩较小。

(3) 在炭化温度为 1100℃、升温速率为 2℃/min、炭化时间为 2 h 的条件下可制备出最高拉伸强度为 1.7 GPa、拉伸模量为 159 GPa、炭化率为 60% 的木材液化物碳纤维。

参考文献:

[1] 张求慧,赵广杰. 木材的苯酚及多羟基醇液化 [J]. 北京林业大学学报, 2003, 25(6): 71-76.
Zhang Qiuhui, Zhao Guangjie. Liquefaction of wood by using phenol or polyhydric alcohols [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2003, 25(6): 71-76.
[2] Alma M H, Yoshioka M, Yao Y, et al. Some characteriza-

tions of hydrochloric acid catalyzed phenolated wood - based materials [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1995, 41(8): 741-748.
[3] Lin L, Yoshioka M, Yao Y, et al. Physical properties of moldings from liquefied wood resins [J]. J Applied Polymer Sci, 1995, 55(1): 1563-1571.
[4] 马晓军,赵广杰. 木材苯酚液化产物制备碳纤维的初步探讨 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27(2): 29-32.
Ma Xiaojun, Zhao Guangjie. Preliminary study on preparation of carbon fiber from wood - phenol liquefaction products [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2007, 27(2): 29-32.
[5] 马晓军,赵广杰. 纺丝液合成因素对木材液化物碳纤维原丝性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(5): 119-124.
Ma Xiaojun, Zhao Guangjie. Effect of spinning solution factors on properties of carbon fiber precursors prepared with liquefied wood [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(5): 119-124.
[6] 马晓军. 木材苯酚液化物碳素纤维化材料的制备及结构性能表征 [D]. 北京: 北京林业大学, 2007: 62-70.
Ma Xiaojun. Preparation and characterization of carbon fibrous material from liquefied wood in phenol [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2007: 62-70.
[7] 黄彪,高尚愚. 功能性木质炭素新材料的研究与开发 [J]. 新型炭材料, 2004, 19(2): 151-158.
Huang Biao, Gao Shangyu. Progress in advanced carbon materials from wood charcoals [J]. New Carbon Materials, 2004, 19(2): 151-158.
[8] 李丽娅,黄启忠,张红波. 聚丙烯腈(PAN)基预氧丝的炭化工艺研究 [J]. 炭素, 2000, 23(2): 1-5.
Li Liya, Huang Qizhong, Zhang Hongbo. Study on carbonization technology of PAN preoxidized fiber [J]. Carbon, 2000, 23(2): 1-5.
[9] 张为芹,田艳红,杨延风,等. 高温热处理对碳纤维性能的影响 [J]. 新型炭材料, 2001, 16(3): 52-55.
Zhang Weiqin, Tian Yanhong, Yang Yanfeng, et al. Study on the surface morphology of the HTT carbon fibers by SEM [J]. New Carbon Materials, 2001, 16(3): 52-55.
[10] 刘春玲,郭全贵,史景利,等. 用固化反应法制备酚醛纤维 [J]. 材料研究学报, 2005, 19(1): 28-34.
Liu Chunling, Guo Quanguai, Shi Jingli, et al. The curing reaction of phenolic fibers [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2005, 19(1): 28-34.
[11] Kadla J F, Kubo S, Venditti R A, et al. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications [J]. Carbon, 2002, 40(15): 2913-2920.
[12] Sudo K, Shimizu K, Nakashima N, Yokoyama A. A new modification method of exploded lignin for the preparation of a carbon - fiber precursor [J]. J Applied Polymer Sci, 1993, 48(8): 1485-1491.
[13] Uraki Y, Kubo S, Nigo N, et al. Preparation of carbon fibers from organosolv lignin obtained by aqueous acetic-acid pulping [J]. Holzforschung, 1995, 49(4): 343-350.