

文章编号: 1000-3851(2007)05-0119-06

纺丝液合成因素对木材液化物炭纤维原丝性能的影响

马晓军^{1,2}, 赵广杰^{*1}

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

摘要: 利用木材苯酚液化物合成纺丝液, 熔融纺丝制成新的炭纤维原丝, 研究了纺丝液合成因素对原丝性能的影响。试验结果表明: 增加合成纺丝液时液化原料中的苯酚/木材比(液固比), 则原丝的力学性能提高明显, 其中液固比由3增加至4时, 原丝拉伸强度增加了近9倍; 合成剂用量的增加却导致原丝力学性能的降低, 当合成剂用量为6%时, 原丝的拉伸强度和拉伸模量降幅较明显, 而断裂伸长率的最大降幅却出现在合成剂用量为4%时; 原丝的拉伸强度和拉伸模量随合成温度的升高而增加, 但增幅较小, 断裂伸长率随合成温度的升高却呈下降趋势, 且从110升高到115时断裂伸长率降幅较大; 原丝的力学性能随合成纺丝液升温时间的增加而先升高后降低, 升温时间为40 min时制备的炭纤维原丝的力学性能最优。

关键词: 木材液化物; 炭纤维原丝; 拉伸强度; 模量; 断裂伸长率

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Effect of spinning solution factors on properties of carbon fiber precursors prepared with liquefied wood

MA Xiaojun^{1,2}, ZHAO Guangjie^{*1}

(1. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2. College of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: A new carbon fiber precursor was prepared from liquefied wood in phenol, which was used to synthesize the spinning solution by melt-spinning. The effect factors of spinning solution on the properties of carbon fiber precursors were studied. The results show that the tensile strength/modulus and the elongation at break of carbon fiber precursors increase obviously with increasing the phenol/wood ratio in the wood liquefaction. Moreover, the tensile strength increases nearly 9 times when the phenol/wood ratio increases from 3 to 4. The mechanical properties of carbon fiber precursors drop with increasing the synthetics content. The peak decreasing amplitude of the tensile strength and modulus of precursors occurs at adding 6% synthetics content, but the elongation at break reaches the maximum at 4% synthetics content. The tensile strength and modulus have no obvious increase with increasing the synthesis temperature, while the elongation at break decreases and shows obvious decreasing amplitude from 110 to 115. The mechanical properties of precursors are improved with increasing the temperature rise time and then drop, and carbon fiber precursors show optimum mechanical properties at the temperature rise time of 40 min.

Keywords: wood liquefaction; carbon fiber precursors; tensile strength; modulus; elongation

炭纤维具有高的比强度和比模量、耐热、耐腐蚀、导电等特点, 是复合材料中很好的增强体。优质的原丝是制备高性能炭纤维的前提与基础, 以木质资源为原料制备炭纤维及其原丝的研究较早。1850年英国人Swon等就用棉、竹等天然纤维制造炭丝, 纤维素、木质素等也随后成为制备炭纤维的

原料。但由于传统的木质原料制备炭纤维原丝需要先进行化学分离, 其工艺复杂且对原料浪费严重, 生产成本较高, 分解中对环境产生污染, 制备的炭纤维得碳率和抗拉强度较低, 不利于被广泛利用, 寻求新的木质炭纤维原丝生产工艺显得意义重大^[1-6]。木质材料液化技术的发展, 能够将木质原

料全部变成具有一定反应活性的溶液, 为木质资源重新成为炭纤维原丝原料创造了条件^[7,8]。利用木材液化物制备炭纤维属于新的研究方向, 国内外研究较少。由于木材液化后的产物组分较复杂, 合成理想的木材液化物纺丝液就成为制备优质炭纤维原丝的关键。本文作者通过考察不同木材液化物纺丝液合成因素条件下制备的炭纤维原丝力学性能的变化, 旨在为探寻木材液化物合成可用于制备炭纤维原丝的纺丝液提供科学依据。

1 材料及实验

1.1 材料

杉木木粉(20~80目, 105 干燥12 h 以上); 萍粉(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 实验方法

1.2.1 木材液化物制备

将20 g 杉木木粉、设定量的萍粉(按木材/萍粉质量比分别为1.3、1.4、1.5、1.6 加入)和8%的磷酸(按萍粉的质量分数)加入到500 mL 三口瓶中, 置于设定温度为160 的油浴中; 安装好冷凝器, 开动搅拌装置(搅拌速度1000 r/min)进行液化反应; 反应2.5 h 撤去油浴, 冷却后将液化产物倒入烧杯中备用。

1.2.2 纺丝液合成

取5 g 液化产物按设定量的合成剂六次甲基四胺(按液化产物的质量分数)加入反应管中, 开动搅拌装置, 按设定的升温时间从室温加热到设定的合成温度(110、115、120、125), 反应5 min后可获得纺丝液。

1.2.3 原丝制备

制得的木材萍粉液化物的纺丝液加入本实验室设计研制的纺丝机中, 在一定的N₂压下, 采用熔融纺丝工艺制备初生纤维。纺丝工艺条件: 喷丝孔径1 mm(单孔), 收丝辊转速36 r/min, 喷丝孔到收丝辊距离为50 mm。

将制备的初生纤维立即浸入浓度为12%的盐酸和浓度为18.5%的甲醛固化液中, 95 保温2 h 进行固化处理后, 水洗、干燥即可得到炭纤维原丝。

1.3 原丝性能检测

原丝性能的检测用YG004N型电子单纤维强

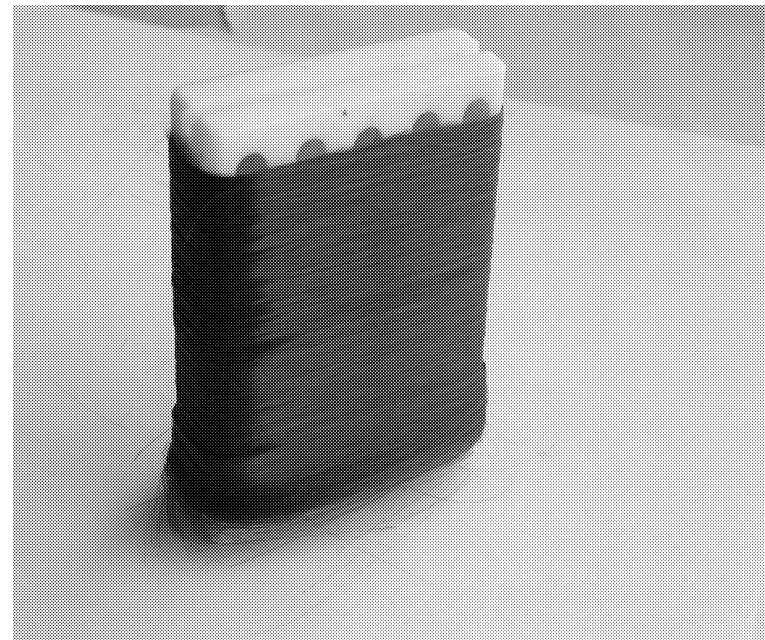


图1 木材液化物炭纤维原丝

Hg.1 Carbon fiber precursors prepared with liquefied wood

力仪(江苏宏大实验仪器公司)测定, 拉伸条件为夹具间距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。

2 结果与讨论

2.1 萍粉/木材的影响

萍粉/木材液固比对原丝性能的影响见图2。从图2中可以看出, 随着液化时萍粉/木材比的增加, 原丝的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率都逐渐增大, 几乎呈线性增加。这主要是由于在相同的液化条件下, 随着萍粉用量的增加, 木材得到了较充分的液化, 同时木材化学组分中的分子结构产生了较多的酚化效应, 液化物体系活性较强^[9]。另外, 液化产物中未反应完全的游离萍粉的含量也大大增加, 这些都将导致随后合成纺丝液时, 反应剂与液化物的反应数量增加, 从而使制备的纤维能够在固化液中得到较完全的反应, 这有利于提高纤维的强度和模量。

从拉伸强度和拉伸模量的数值变化可以看出, 液固比从3增加到4时, 原丝的拉伸强度和拉伸模量都增加显著, 拉伸强度增加近9倍, 拉伸模量也增加近2倍; 液固比超过4后, 拉伸强度和拉伸模量的增加放慢, 液固比每增加1, 原丝的拉伸强度增加50%, 拉伸模量相对平均增加17%。这主要是由于在相同的纺丝工艺下, 用低的液固比制备的液化物合成纺丝液的黏度很大, 在熔融纺丝时, 其纺丝液很难从喷丝孔中挤出, 也很难在喷丝孔口形成理想的锥形结构, 主要依靠N₂压从喷丝孔中挤

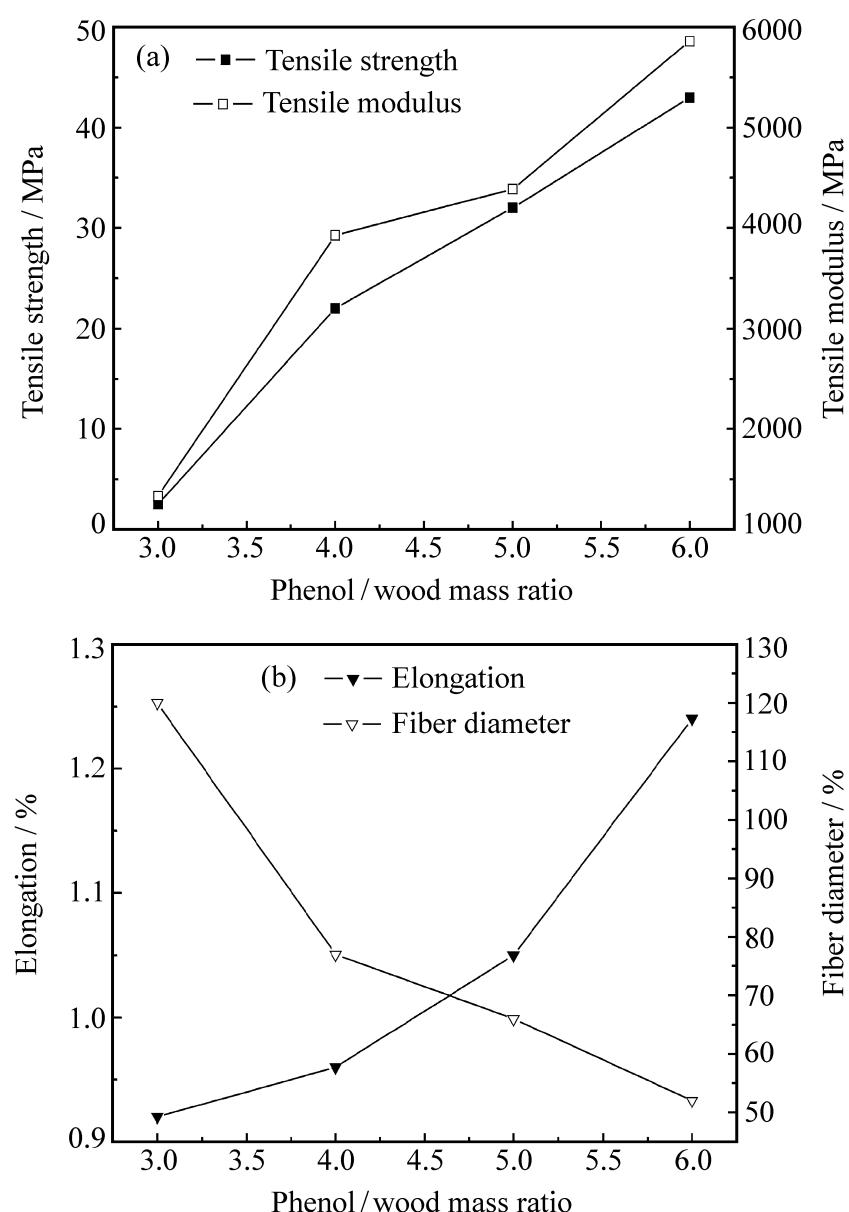


图2 液固比(苯酚/木材)对原丝性能的影响

Fig.2 Effect of the phenol/wood ratio on properties of precursors
出, 因此其直径较大。从图2 的纤维直径分布数据可以看出, 液固比为3 时纺制的纤维平均直径为120 μm , 而液固比为6 时纤维平均直径只有52 μm 。在后期的固化处理过程中, 固化液很难进入到直径较大纤维的内部, 致使纤维内外固化程度不均匀, 纤维强度较低, 从而导致低液固比合成的纺丝液纺制的原丝强度较低。图3 是不同直径的原丝固化后的显微照片。可以清楚地看到直径小的原丝内外已经形成了高度均匀交联的体型结构^[10]。

用木材苯酚液化产物合成的纺丝液纺制的初生

纤维脆性较大, 纤维的断裂伸长率都较小, 很难用仪器测量出其断裂伸长率。经过固化处理后, 纤维的断裂伸长率有了较大改善。从原丝的断裂伸长率变化可以看出: 液固比由3 增加到4 时, 原丝的断裂伸长率仅增加了4 %; 液固比增加到5 时, 原丝的断裂伸长率增加了9 %; 液固比增加到6 时, 原丝的断裂伸长率增加了18 %。这说明随着液固比的增加, 原丝的断裂伸长率的增加率成倍增加。

2.2 合成剂用量的影响

木材苯酚液化物在一定的反应条件下加入合成剂可以将液化物中的小分子链连接起来, 初步形成具有一定强度的纤丝。但是合成剂的用量对合成的纺丝液以及形成的纤维的结构和性能影响较大。实验发现, 合成剂用量较小, 纺丝液中没有形成长分子链, 不能用于纺丝; 合成剂用量过大, 合成的纺丝液分子链产生了大量的交联, 纺丝液未纺丝就已经结块。因此合成剂用量的选择对合成纺丝液至关重要。

由图4 可以看出, 随着合成剂用量的增加, 原丝的拉伸强度和拉伸模量都逐渐变小。拉伸强度的平均减幅为21 %, 拉伸模量的平均减幅为10 %。二者减小的最大幅度都出现在反应剂用量由5 % 增加到6 % 时, 其中, 拉伸强度从20 MPa 减小到13 MPa, 减幅达到35 %; 拉伸模量从3627 MPa 降低到2917 MPa, 降低幅度达到20 %。这可能是由于合成纺丝液时, 随着合成剂用量的增加, 木材苯酚液化物与合成剂的反应变得剧烈, 也就是说反应生成的纺丝液中交联的成分越来越多, 使得制备的纤维在后期的固化处理过程中能够与固化液充分发生反应的基团数量变少, 从而导致了原丝固化不充分而降低了原丝强度。

随着合成剂用量的增加, 原丝的断裂伸长率呈降低趋势。合成剂用量从3 % 增加到4 % 时, 断裂伸长率的降低幅度较大, 从1.97 % 降为0.96 %, 降

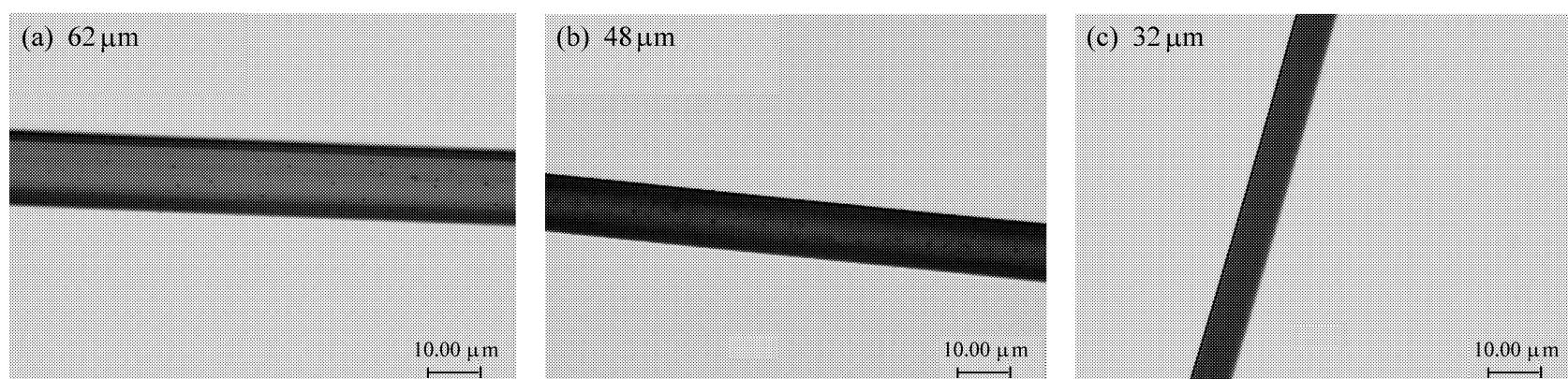


图3 不同直径纤维固化后的显微照片

Fig.3 The images of fibers different in diameter after curing reaction

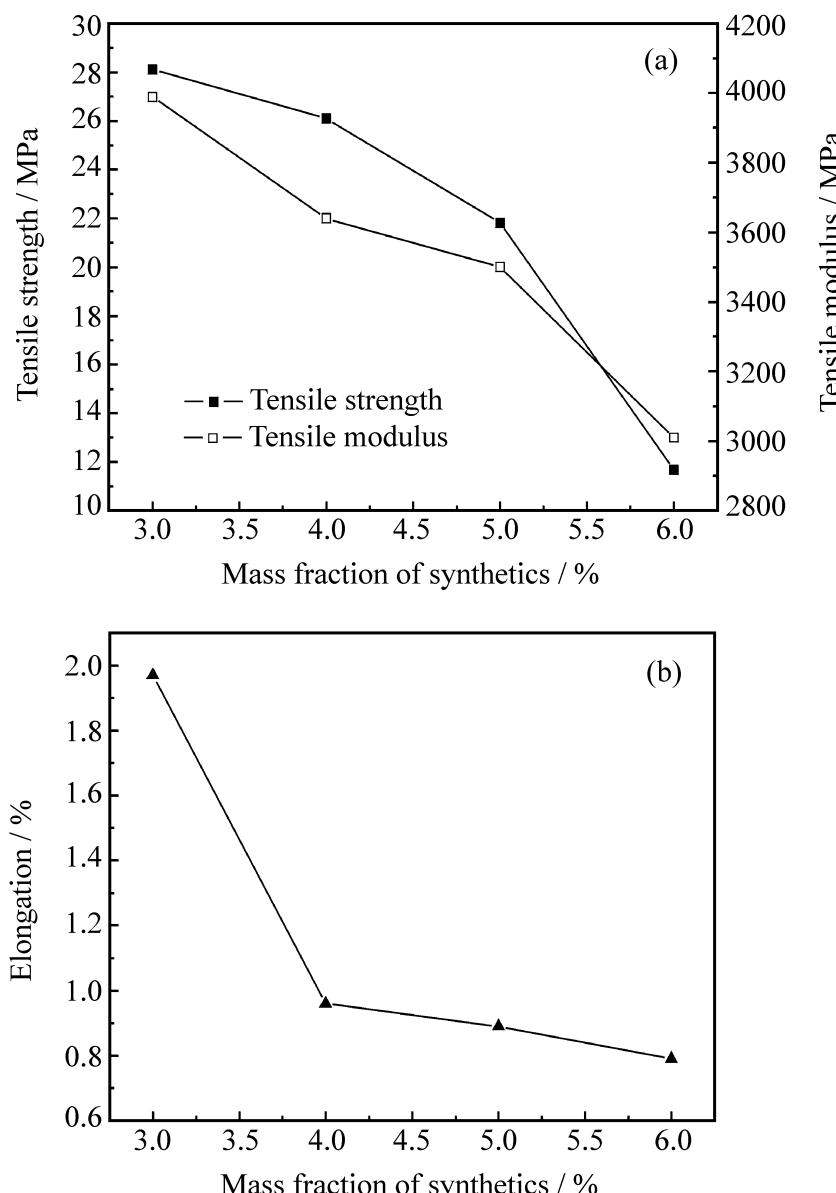


图4 合成剂用量对原丝性能的影响

Fig.4 Effect of synthetics content on properties of precursors

低了51%；合成剂用量超过4%时，断裂伸长率的降低幅度几乎没有变化。这表明低的合成剂用量合成的纺丝液制备的纤维具有较高的断裂伸长率。

2.3 合成温度的影响

用木材苯酚液化产物合成的纺丝液对温度的变化非常敏感。在常温状态下，合成的纺丝液一般为固体；当温度超过85℃时，纺丝液会变成液体，并且随着温度的上升，纺丝液的黏度也越来越稀。由图5可见，随着合成温度的升高，原丝的拉伸强度和拉伸模量逐渐增加，但原丝的断裂伸长率逐渐下降。

从纺丝液合成温度对原丝的拉伸强度数值变化上看，随着合成温度的升高，原丝的拉伸强度增加的幅度不是很大，合成温度每增加5℃，原丝的拉伸强度仅增加2 MPa。这可能与合成温度的取值范围较小有关。实验发现，合成温度低于100℃时，纺丝液合成反应难以进行；合成温度高于130℃时，纺丝液合成反应比较剧烈，最终形成的纺丝液因结块而难以形成纤丝。

纺丝液合成温度从110℃升高到115℃时，原

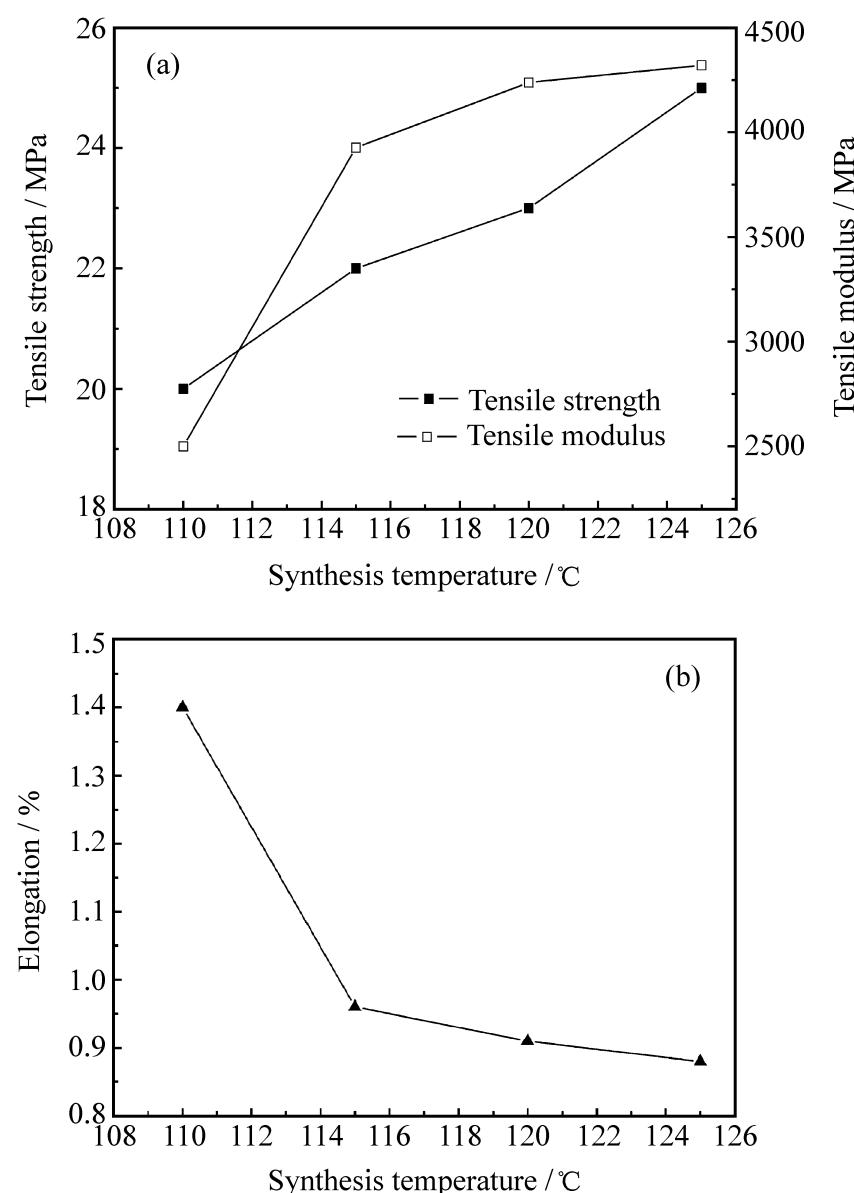


图5 合成温度对原丝性能的影响

Fig.5 Effect of synthesis temperature on properties of precursors

丝的拉伸模量增加了57%；合成温度继续增加5℃，原丝的拉伸模量仅增加了7%；合成温度再增加5℃，原丝的拉伸模量仅增加了1%，几乎没有变化。这表明随着纺丝液合成温度的增加，原丝的拉伸模量增加量逐渐趋于平缓；当温度达到一定值后，纺丝液合成温度的增加将对原丝的拉伸模量增加贡献不大。

随着合成温度的增加，原丝的断裂伸长率呈逐渐下降。合成温度在115℃以下时，断裂伸长率下降较大，下降了31%；合成温度超过115℃以上时，断裂伸长率的下降较少，仅平均下降了4%。这表明纺丝液在反应温度高于115℃时，已经形成了较稳定的体系。

2.4 升温时间的影响

木材苯酚液化物合成纺丝液时温度上升的速度，即从室温达到合成温度所需要的时间，对合成的纺丝液性能及结构有很大的影响。从升温时间对原丝拉伸强度和拉伸模量变化图6可以看出，升温时间为40 min时，原丝拉伸强度和拉伸模量的数值达到最大值；升温时间从40 min降为30 min时，

原丝拉伸强度数值急剧下降, 下降幅度达到 55%; 升温时间低于 40 min 和高于 40 min 时, 拉伸强度和拉伸模量都降低, 但升温时间高于 40 min 时降低的程度相对要小。试验发现, 在相同的合成条件下, 随着升温时间的增加, 纺丝液的合成反应程度越缓和, 合成的纺丝液纺制的纤维中气泡较少(见图 7(a)), 同时合成的纺丝液较稀。也就是说由于升温时间越短, 则升温速率越快, 合成反应也越剧烈, 除导致合成的纺丝液体系部分发生交联外, 剧烈的合成反应在短时间内产生的气体来不及释放, 导致纺丝过程中形成的纤维产生部分缺陷, 如纤维内部存在气泡、纤维表面出现裂缝等(见图 7(b)), 这些都会造成原丝拉伸强度的降低。

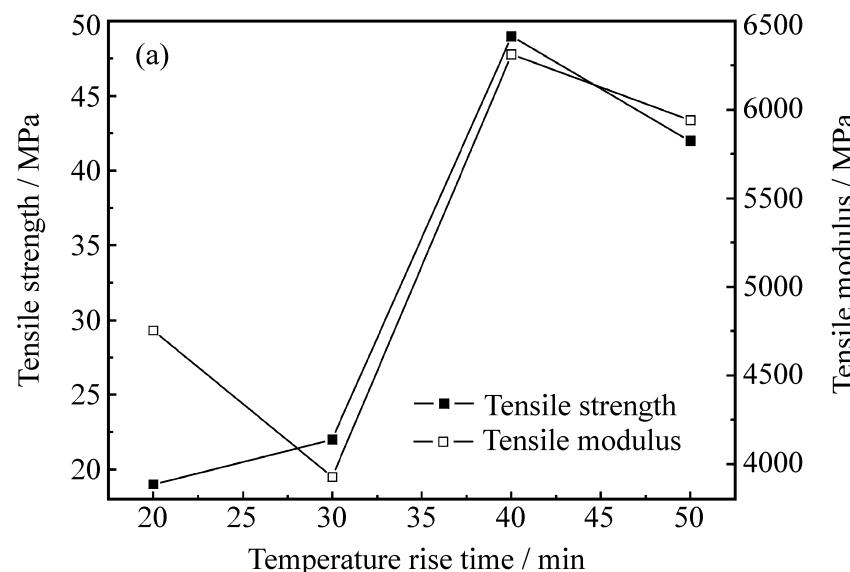


图6 升温时间对原丝性能的影响

Fig.6 Effect of temperature rise time on properties of precursors

纺丝液合成的升温时间在 30 min 以上对原丝断裂伸长率影响不大, 断裂伸长率在升温时间为 40 min 时数值最大; 升温时间从 30 min 降低为 20 min 时, 断裂伸长率下降较快, 降低了 31%, 这可能与拉伸强度和拉伸模量变化原因相同。

3 结 论

(1) 纺丝液原料液化时苯酚/木材比的增加,

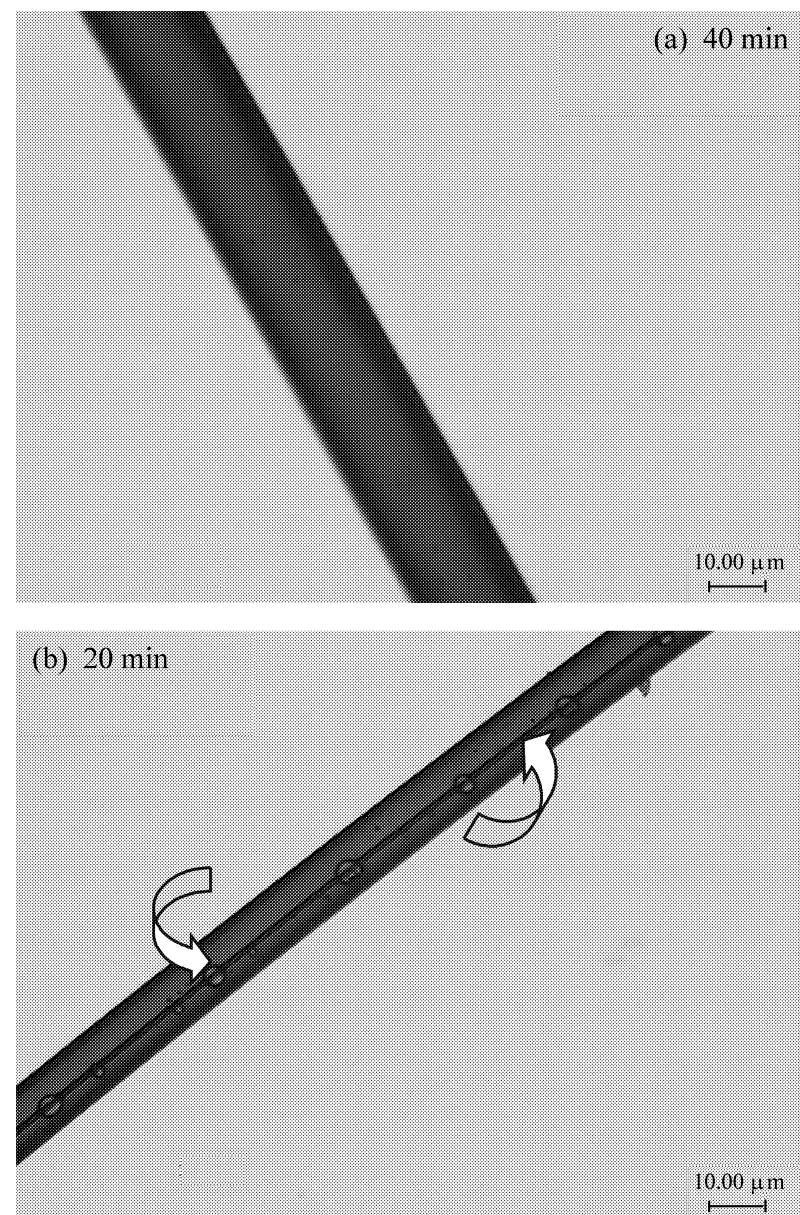


图7 不同升温时间下纺丝液制备的原丝显微照片

Fig.7 The image of precursors prepared with spinning solution in the different temperature rise times

对原丝的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率增加影响显著, 几乎呈线性增加。其中液固比从 3 增加到 4 时, 原丝的拉伸强度增加近 9 倍, 拉伸模量增加了 2 倍多。

(2) 随着合成剂用量的增加, 原丝的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率都逐渐变小。拉伸强度的平均减幅为 21%; 拉伸模量的平均减幅为 10%; 合成剂用量超过 4% 时, 断裂伸长率的降幅几乎没有变化。

(3) 原丝的拉伸强度和拉伸模量随纺丝液合成温度的升高而增加, 但增幅较小; 而原丝的断裂伸长率却随之逐渐下降, 且最大降幅出现在 115℃ 时。

(4) 随着纺丝液合成时升温时间的增加, 原丝的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率先增加后减小, 当升温时间为 40 min 时其值都达到最大值。

参考文献:

[1] Kazakov M E, Volkova N S, Bunareva Z S. Fibrous carbon materials based on hydrocellulose fibers [J]. Fiber Chemistry,

1992, 23(4): 241-245.

[2] Wu Q, Pan D. A new cellulose based carbon fiber from a lyocell precursor [J]. *Textile RES J*, 2002, 72(5): 405-410.

[3] Kubo S, Uraki Y, Sano Y. Preparation of carbon fibers from soft wood lignin by atmospheric acetic acid pulping [J]. *Carbon*, 1998, 36(7): 1119-1124.

[4] Sudo K, Shimizu K. New carbon fiber from lignin [J]. *J Applied Polymer Science*, 1992, 42(1): 127-134.

[5] Yoshida C, Okabe K, Yao T, et al. Preparation of carbon fibers from biomass-based phenol-formaldehyde resin [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(2): 335-339.

[6] 王明存, 魏柳荷, 赵彤. 新型酚醛树脂 MPN 作为复合材料基体的评价 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(2): 36-41.
Wang Mingcun, Wei Liuhe, Zhao Tong. Evaluation of novel phenolic resin MPN as the matrices of composite materials [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(2): 36-41.

[7] Al ma M H, Yoshioka M, Yao Y, et al. Some characterizations of hydrochloric acid catalyzed phenolated wood-based materials [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1995, 41(8): 741-748.

[8] Lin L, Yoshioka M, Yao Y, et al. Physical properties of moldings from liquefied wood resins [J]. *Applied Polymer Science*, 1995, 55(11): 1563-1571.

[9] 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 Quhui, Zhao Guangjie. Liquefaction of wood by using phenol or polyhydric alcohols [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2003, 25(6): 71-76.

[10] Liu Churiling, Guo Quangui, Shi Jingdi, et al. A study on crosslinking of phenolic fibers [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 90(23): 315-321.