

纺丝工艺对带形中间相沥青基石墨纤维取向结构 及热导率的影响

马兆昆¹, 刘 朗², 刘 杰¹

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中国科学院 山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

摘 要: 中间相沥青经熔融纺丝、不熔化、炭化石墨化制备了带状高导热石墨纤维。鉴于纺丝工艺对中间相分子的轴向和截面取向度的重要影响, 研究了喷丝板结构和纺丝温度对中间相沥青基石墨纤维(MPGF)的取向结构和传导性能的影响。结果表明: 对矩形截面喷丝的微孔, 在最佳的纺丝温度下, 截面长宽比越大, 初生纤维内分子的取向度越高, MPGF 的传导性越好。当长宽比和纺丝温度分别为 9:1 和 305℃ 时, MPGF 的取向度较高(97.8%), 热导率达到 894 W/(m·K); 长宽比继续增大时, 更高的剪切作用致使纤维内应力较大, 纺丝稳定性变差。

关 键 词: 中间相沥青基石墨纤维; 取向结构; 热导率

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Effect of Spinning Process on the Oriented Structure and Thermal Conductivity of the Mesophase Pitch-based Graphite Fiber

MA Zhao-Kun¹, LIU Lang², LIU Jie¹

(1. Materials Science and Engineering College, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: High thermal conductive mesophase pitch-based graphite fiber was prepared through melt spinning, stabilization, carbonization and graphitization. It was proved that the spinning process was crucial for the degree of preferred orientation of mesophase molecular along the fiber axis. Effect of spinneret structure with rectangular section and spinning temperature on the preferred orientation degree and conductivity properties of MPGF were investigated. The experimental results demonstrate that larger aspect ratio of spinneret section facilitate higher preferred orientation degree of molecular and conductivity. At 9:1 of the aspect ratio and 305℃ of spinning temperature, the orientation degree of graphite crystal with respect to fiber axis and thermal conductivity of MPGF reached 97.8% and 894 W/(m·K), respectively. Furthermore, the mesophase pitch still exhibit good spinnability. With increasing the aspect ratio of rectangular section of spinneret, larger shear action leads to higher internal stress of fiber, and results in poor spinning stability.

Key words: mesophase pitch-based carbon fiber; oriented structure; thermal conductivity

中间相沥青基石墨纤维(MPGF)因具有超高的热导率(如 BP-Amoco 公司生产的 K1100 热导率高达 1120W/(m·K), 是铜的 3 倍)和较强的可设计性, 是制备高导热炭/炭复合材料的首选增强材料^[1-3],

在航空航天、军工、核工业及民用高端电子工业领域具有广阔的应用前景^[4-6]。MPGF 高的传导性源于石墨微晶在纤维轴和截面方向上的高取向结构。这种取向主要继承于中间相沥青(MP)初生纤维内芳

收稿日期: 2009-12-11; 收到修改稿日期: 2010-04-07

基金项目: 国家自然科学基金重点基金(50333070) National Nature Science Foundation of China (50333070)

作者简介: 马兆昆(1976-), 男, 博士. E-mail: mzkxyz@163.com

香大分子的取向结构,而分子取向除与原料有关外,主要在纺丝阶段产生,后处理工艺(不熔化、炭化和石墨化)仅是对它的修饰和完善^[7].因此,研究纺丝工艺与 MPGF 取向结构的相互关系对制备高导热纤维具有重要意义.

圆形截面的 MPGF 具有多种截面结构,如径向辐射状、同心圆洋葱皮状或二者兼有的截面结构.其中径向辐射结构的 MPGF 与其它类型的截面结构相比更易发展成线性结构(即轴向取向度较高),较易石墨化,可得到高导热、高模量的石墨纤维^[8].然而,径向辐射状结构的纤维高温处理时因圆心处收缩应力集中而产生楔形破坏,造成 MPGF 性能下降.因此商业化高导热 MPGF(如 K1100)并非径向辐射的截面结构,而是带有很多褶皱结构,而这种结构的 MP 纤维较难石墨化.换句话说,要想得到与径向辐射结构 MPGF 相同的石墨化程度,这种褶皱结构或其它结构的 MPGF 需要更高的石墨化温度和更长的时间,成本将大大增加.

由具有矩形截面的喷丝微孔纺丝获得的带状纤维,因相互大致平行的截面取向结构而使收缩应力在纤维内部充分释放^[9],可解决径向辐射截面结构圆形纤维的楔形破坏问题,使带状 MPGF 力学性能和传导性能较高.本工作将以带状 MPGF 为研究对象.在 MP 熔融纺丝的各个参数中,喷丝板结构和纺丝温度是影响纤维取向结构的两个最重要的因素^[10].本工作将详细考察它们对带状 MPGF 取向结构和传导性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

原料为 AR 蔡合成中间相沥青.其基本物理化学性能如表 1.

1.2 喷丝板结构

喷丝板的结构设计采用逐步缩流导孔结构.这种结构易使平面状芳香大分子沿轴向择优取向,其结构如图 1.

导孔(L_1)较长达 5mm,矩形微孔长度(L_2)仅为

1mm,矩形截面微孔宽度(H)为 0.1mm.喷丝微孔矩形截面长宽比不同,对中间相沥青的剪切作用必然不同.本实验固定喷丝微孔截面宽度为 0.1mm,改变其长度(W),分别为 0.3、0.9 和 5mm,探讨喷丝微孔长宽比对 MPGF 结构性能的影响.作为对比也用圆形截面的喷丝微孔($\phi 0.2\text{mm}$)进行纺丝.

1.3 MPGF 的制备

AR 中间相沥青在气压式纺丝釜内加热熔融后,经 400 目不锈钢筛过滤,分别通过圆形和矩形截面喷丝板获得圆形和带状 MP 初生纤维,然后通过不熔化、炭化和石墨化得到 MPGF.考察喷丝板结构时,纺丝温度 305℃;考察纺丝温度时,喷丝板截面长宽比为 9:1;其它工艺条件不变,见表 2.

1.4 性能测试

MPGF 电阻率由四点法测得:测定装置由四根细铜丝平行固定在绝缘基板上,内部两根铜丝距离 25mm,外部两根铜丝距离 35mm. MPGF 单丝垂直于铜丝放置并用导电银胶与四根铜丝连接.四根铜丝分别与 BlackstarBS405 微欧姆计的四个接点相连.单丝电阻率由微欧姆计测得的电阻值和纤维直径计算而得,文中数据为 10 根单丝的平均值.

MPGF 纤维热导率根据公式 $\lambda=1261/\rho^{[11]}$,式中: λ 的单位是 W/(m·K),电阻率(ρ)的单位是 $\mu\Omega\cdot\text{m}$.

用 LEO438VP 型扫描电镜(SEM)观察纤维截面形貌,并计算带形纤维截面积.

用纤维电子强力仪(YG001A,太仓纺织仪器厂)测定单丝强力:每个纤维样品测定 20 根纤维,拉断的圆形纤维标注号码后在光学显微镜下测定其直径,获得截面积;带形纤维的截面积取同批次 20 根纤维的平均值;最后根据截面积和强力计算拉伸强度.

采用日本产 Rigaku-D/max γ -A 型旋转阳极 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15418\text{nm}$)测试 MPGF 内石墨微晶的结构参数.石墨微晶沿纤维轴向的取向度测试方法可参考文献[12],晶格参数计算参考文献[13].

表 1 蔡合成中间相沥青的性能

Table 1 Properties of mesophase pitch synthesized from naphthalene

	Softening point/℃	Content of mesophase/%	Volatile constituent/%	$n(\text{H})/n(\text{C})$	Solvent of benzene/wt%	Insolubles of pyridine/wt%
Mesophase pitch	266	100	28.4	0.61	40	45

表 2 MPGF 的制备工艺参数
Table 2 Process parameters of MPGF preparation

Pressure	0.65MPa
Tension speed	400m/min
Stabilization condition	In air, heating from room temperature to 150℃ at 3℃/min and from 150 to 300℃ at 0.5℃/min, finally keeping for 2h
Carbonization condition	In nitrogen, heating from room temperature to 1000℃ at 5℃/min and keeping for 30min
Graphitization condition	In argon, heating from room temperature to 2800℃ at 10℃/min and keeping for 20min

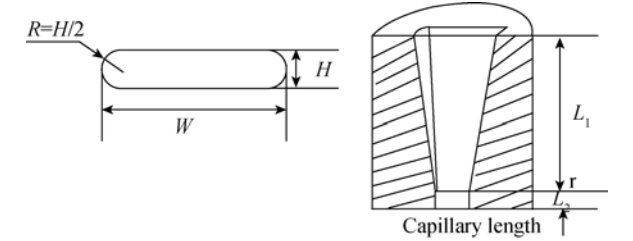


图 1 矩形截面微孔的喷丝板示意图
Fig. 1 Spinneret schematic with rectangular section, in which H is fixed at 0.1mm and W is 0.3mm, 0.9mm and 1.5mm, respectively

2 结果与讨论

MP 主要是由芳香分子组成的温敏型向列液晶材料, 它们通过喷丝微孔挤出时受到剪切作用而取向, 所以其取向结构与在喷丝微孔挤出期间的剪切场密切相关. 而喷丝板结构和温度是影响剪切场作用的主要因素.

2.1 喷丝板截面长宽比对 MPGF 截面的影响

图 2 是经圆形截面和不同长宽比矩形截面的喷丝微孔熔融纺丝后热处理得到的 MPGF 截面形态. 由图 2 可看出, 圆形 MPGF 截面呈明显的径向辐射状结构, 并形成了较多楔形破裂. 从带形 MPGF 截面图可看到, 随着喷丝板截面长宽比的增大, MPGF 截面的长宽比也逐渐增大. 但喷丝板长宽比从 9:1 增加到 50:1 时, 纤维的长宽比增加不明显. 这是因为喷丝板截面长宽比从 9:1~50:1 时, 其截面积急剧增加, 在其它纺丝条件相同的情况下, 熔体总流量也急剧增加, 其在喷丝孔内部所受剪切场作用加大. 一旦挤出喷丝孔, 剪切力突然消失, 出口膨胀效应较强, 表面张力较大, 在其作用下纤维的长宽比增加变缓; 并且此时纤维的内应力也较大, 纺丝过程中频频出现断丝情况, 纺丝稳定性较差.

2.2 喷丝板截面长宽比对 MPGF 结构性能的影响

表 3 是喷丝微孔截面的长宽比对 MPGF 结构及性能的影响. 由表 3 可看出, 圆形 MPGF 的强度远

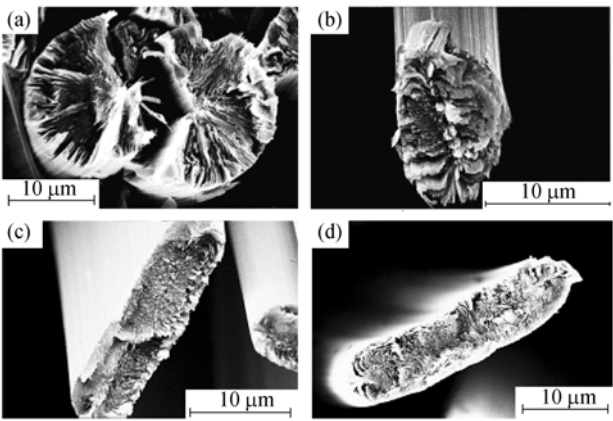


图 2 不同喷丝板结构下获得的 MPGF 形态
Fig. 2 Texture of MPGF obtained through different spinnerets
a, b, c and d signify the texture of MPGF obtained through the spinnerets with round and 3:1, 9:1 and 15:1 of aspect ratio of rectangular section, respectively. Aspect ratio of MPGF are (a) round fibers, (b)1.5, (c)4.5 and (d)5.4

低于带形纤维, 电阻率也较大, 这是由于径向辐射结构 MPGF 的楔形破裂(图 2)所致; 而带形纤维热处理时则不存在这个问题, 因为它们的微晶均起始于中心线部, 微晶片层在整个截面基本上相互平行, 热处理时不会因收缩应力集中使其结构破坏, 从而其强度较高. 并且从图 2 带形 MPGF 的侧表面可看出, 微晶沿纤维轴向排列较规整, 呈线性结构, 因此 MPGF 拥有较高的传导性. 并且随着喷丝板截面长宽比增大, 沥青分子在喷丝微孔内受到的剪切场的作用加大, 促进了分子的线性取向; 加上设计的逐步缩流的喷丝板和较长的喷丝微孔, 使 MP 分子的取向结构发育较为充分, 从而使热处理后带形纤维的导热性随喷丝板截面长宽比的增加而增大.

由表 3 可知, 随着喷丝孔矩形截面长宽比的增加, 纤维内石墨微晶沿纤维轴的取向度增加, 石墨层间距(d_{002})减小, 微晶片层尺寸(L_a)和石墨化度(g)增加. 当喷丝板微孔长宽比为 50:1 时, 石墨微晶沿纤维轴向的取向度可达 98.5%. 这说明在 MP 的可纺范围内, 其它条件不变时, 喷丝微孔的长宽比越大, MP 内的芳香大分子在纺丝过程中获得的轴向取向度越高, 制得的 MPGF 的石墨化性能越好. 即

表 3 喷丝微孔截面的长宽比对 MPGF 结构性能的影响

Table 3 Effect of aspect ratio of spinneret section on the properties and structure of MPGF

Aspect ratio of spinneret section	Section areas/ μm^2	Tensile strength /GPa	Electrical resistivity/ $(\mu\Omega\cdot\text{m})$	Thermal conductivity / $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	Orientation degree /%	d_{002}/nm	$g/\%$	L_a/nm
Round	123.1	1.2	2.36	534	94.0	0.3374	76.3	47.5
3:1	86.3	2.0	1.97	641	95.1	0.3373	77.9	50.0
9:1	119.1	2.1	1.42	894	97.8	0.3368	83.7	67.9
50:1	144.3	1.8	1.31	963	98.5	0.3367	84.9	70.4

在同样的石墨化条件下,由具有较大微孔截面长宽比的喷丝板得到的 MP 纤维石墨化后的微晶轴向取向度较高,并且发育较为完善,石墨化度较高。

2.3 纺丝温度对 MPGF 截面的影响

MP 的温敏性决定了其变化较小的温度流动性(粘度)就变化较大.而 MP 粘度的改变将使其在喷丝板内受到的剪切应力以及挤出喷丝板到固化期间的拉伸状况发生显著变化.这将对初生纤维内分子的取向结构产生重要影响,并最终影响 MPGF 的性能。

图 3 是在不同纺丝温度下 MPGF 的电镜照片.由图可知,石墨纤维的长宽比随纺丝温度升高而减

少.这是由于纺丝温度较低时,MP 的粘度较大,流动性较差,相对有较为充分的时间缓解受到的剪切变形能,使出口膨胀效应较弱;并且较高粘度的沥青熔体出喷丝板后固化也较快,因此低温下所纺丝条截面更接近于喷丝微孔截面的形状和尺寸.随纺丝温度升高,沥青熔体粘度下降,流动性增加,受到同样牵伸的熔体没有充分的时间缓解受到的剪切变形能,出口膨胀效应增加;同时较低粘度的熔体挤出喷丝孔后,固化相对较慢,在表面张力的作用下丝条截面将向圆形发展.因此,随纺丝温度从 298℃ 提高到 320℃,MPGF 截面长宽比从 6.0 减小到 2.1。

2.4 纺丝温度对 MPGF 结构性能的影响

表 4 是纺丝温度对带状 MPGF 微晶结构及性能的影响,可看出随纺丝温度的升高,MPGF 的拉伸强度及传导性均出现一个极值.纺丝温度为 298℃ 时,纤维壁较薄,比表面积较大(图 3 (a)),可降低不熔化时的温度或缩短时间.而在本实验的不熔化条件下进入(a)纤维内的氧含量则可能较高,在后续的高温处理中,过量的氧以 CO、CO₂ 等形式逸出,在纤维内部产生较多缺陷,从而影响石墨微晶的取向度和结构规整性,使 MPGF 强度和传导性降低.并且这时沥青熔体粘度大,难牵伸,实验中经常断丝,难以连续纺丝,因此并不是目标纤维最佳的纺丝温度。

当纺丝温度较高时,纤维壁较厚,不熔化时,氧扩散较为困难,纤维芯部分子可能未与氧发生交联固化反应或反应不完全,高温热处理时将分解或逸出,从而在纤维内部形成空洞(如图 3 中的(d));

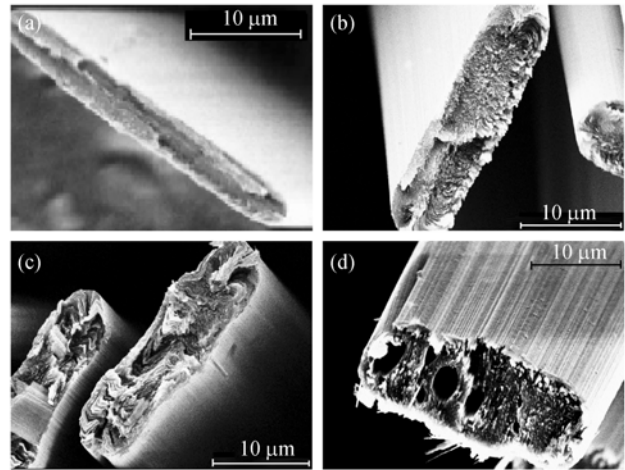


图 3 在不同纺丝温度下所得 MPGF 的形貌结构

Fig. 3 Texture of MPGF spun at different temperatures

(a) 298℃, aspect ratio:6.0; (b) 305℃, aspect ratio: 4.5; (c) 312℃, aspect ratio: 3.8:1; (d) 320℃, aspect ratio: 2.1

表 4 纺丝温度对 MPGF 微晶参数和性能的影响

Table 4 Effect of spinning temperature on the properties and graphite crystal parameters of MPGF

Spinning temperature /℃	Orientation degree/%	$g/\%$	d_{002}/nm	L_a/nm	Tensile strength /GPa	Electrical resistivity / $(\mu\Omega\cdot\text{m})$	Thermal conductivity / $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
298	95.9	80.6	0.3371	64.3	1.7	1.63	773
305	97.8	83.7	0.3368	67.9	2.1	1.42	894
312	94.0	79.7	0.3372	55.6	1.5	1.85	681
320	89.1	76.8	0.3374	49.7	1.1	2.73	462

并且纺丝温度过高, 沥青粘度太小, 易产生湍流, 也影响纺丝稳定性. 这将致使石墨微晶的取向度和结构规整性降低, 从而造成 MPGF 较低的力学和传导性能. 因此其它条件相同的情况下, MP 的纺丝温度只有在一定范围内才具有良好的成纤性, 然后经适度不熔化后获得较高取向度和传导性能的 MPGF.

本实验综合考察, 305℃时纺丝既稳定, 纤维的石墨化性也较好, MPGF 内微晶的取向度、石墨化度较高, 分别为 97.8%和 83.7%, 热导率达到 894 W/(m·K).

3 结论

1) 与具有径向辐射结构的圆形纤维相比, 带形纤维的截面结构可有效消除高温处理时收缩应力集中所致的楔性破坏, 使 MPGF 传导、力学性能较优异.

2) 喷丝微孔截面长宽比越大, 对中间相沥青熔体的剪切作用越强, 初生纤维中分子的取向度越高, MPGF 的传导性越好. 但微孔长宽比过大(如 50:1)时, 纺丝稳定性较差.

3) 305℃的纺丝温度下获得的 MPGF 的取向度较高(97.8%), 热导率也较高(894W/(m·K)), 并且中间相沥青的可纺性较佳. 较适宜作为制备高导热 MPGF 的前驱体纤维.

参考文献:

- [1] Snead L L, Balden M, Causey R A, *et al.* High thermal conductivity of graphite fiber silicon carbide composites for fusion reactor application. *J. Nucl. Mater.*, 2002, **307-311**: 1200–1204.
- [2] 李崇俊, 马伯信, 金志浩. 炭/炭复合材料的新进展. 材料科学与工程, 2000, **18(3)**: 135–138.
- [3] Enweani B N, Davis J, Haasz A A. Thermal diffusivity/ conductivity of doped graphite. *J. Nucl. Mater.*, 1995, **224(3)**: 245–253.
- [4] Wang Moran, Kang Qinjun, Pan Ning. Thermal conductivity enhancement of carbon fiber composites. *Applied Thermal Engineering*, 2009, **2(2/3)**: 418–421.
- [5] Li Tong-Qi, Xu Zheng-Hui, Hu Zi-Jun, *et al.* Application of a high thermal conductivity C/C composite in a heat-redistribution thermal protection system. *Carbon*, 2010, **48(3)**: 924–925.
- [6] 马兆昆, 史景利, 刘 朗, 等(MA Zhao-Kun, *et al.*). 中间相沥青纤维制备高导热炭材料的研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21(5)**: 1167–1172.
- [7] Edie D D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. *Carbon*, 1998, **36(4)**: 345–362.
- [8] Mochida I, Yoon S H, Takano N, *et al.* Microstructure of mesophase pitch-based carbon fiber and its control. *Carbon*, 1996, **34(8)**: 941–956.
- [9] Edie D D, Fain C C, Robinson K E, *et al.* Ribbon-shape carbon fibers for thermal management. *Carbon*, 1993, **31(6)**: 941–949.
- [10] Mchugh J J, Edie D D. The orientation of mesophase pitch during fully developed channel flow. *Carbon*, 1996, **34(11)**: 1315–1322.
- [11] Zhang X, Fujiwara S, Fujii M. Measurement of thermal conductivity and electrical resistivity of a single carbon fiber. *Inter. J. Thermophys*, 2000, **21(4)**: 965–980.
- [12] 王浩静, 王红飞, 李东风, 等. 石墨化温度对碳纤维微观结构及其力学性能的影响. 新型炭材料, 2005, **20(2)**: 157–163.
- [13] Qiu H, Song Y, Liu L, *et al.* Thermal conductivity and microstructure of Ti-doped graphite. *Carbon*, 2003, **41(5)**: 973–978.

[1] Snead L L, Balden M, Causey R A, *et al.* High thermal conductivity of graphite fiber silicon carbide composites for fusion reactor