

纺丝温度对新型高导热碳材料性能的影响

马兆昆^{1,2} 史景利¹ 刘 朗¹ 郭全贵¹ 翟更太¹

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室,太原 030001)

(2 中国科学院研究生院,北京 100049)

文 摘 利用中间相沥青纤维的自粘结性和沥青大分子沿纤维轴高度择优取向的特点,通过热压方法制备高导热块体碳材料。在纺丝和氧化条件不变的情况下,主要考察了中间相沥青的熔融纺丝温度对纤维性能和目标材料性能的影响。结果显示:(1)熔融纺丝温度越高,中间相沥青纤维的直径越大;(2)在合适的纺丝温度下所得的纤维经氧化后热压制得材料具有较高的弯曲强度、密度、热导率以及较低的电阻率。选取纺丝温度为 308 ℃,所纺中间相纤维直径为 20 μm,氧化后经热压所得材料的密度、弯曲强度、热导率和电阻率分别为 2.02 g/cm³、128.7 MPa、597 W/(m·K)和 1.25 μΩ·m。

关键词 中间相沥青纤维,自粘结,熔融纺丝温度,高导热

Effect of Spinning Temperature on Carbon Materials With High Thermal Conductivity

Ma Zhaokun^{1,2} Shi Jingli¹ Liu Lang¹ Guo Quanguai¹ Zhai Gengtai¹

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract In this paper, block carbon materials with high thermal conductivity are formed directly from mesophase pitch fibers by means of hot-pressing methods. The technology uses the advantage of self-adhesion of mesophase pitch fibers and high preferred orientation created during melt spinning. When other spinning and oxidation conditions are not changed, the effect of spinning temperature of mesophase pitch on fibers diameter and properties of resulting materials is investigated. Results show: (1) the higher spinning temperature is, the larger diameter of pitch fibers and higher content of oxygen element are; (2) resulting materials prepared from pitch fibers at appropriate spinning temperature, have high bending strength, high conductivity and density. In the experiment, pitch fibers with the diameter of 20 μm at spinning temperature of 308 ℃ are hot-pressed to form the carbon materials with thermal conductivity of 597 W/(m·K), bending strength of 128.7 MPa, electrical resistivity of 1.25 μΩ·m and density of 2.02 g/cm³.

Key words Mesophase pitch fibers, Self-adhesion, Spinning temperature, High thermal conductivity

1 前言

航空航天、武器装备及高功率电子设备的高速发展要求仪器装备朝着尺寸小型化、结构轻量化及功能集成化的趋势发展。对于一些微小型航天飞行

器,由于电子器件大规模集成化和高功率密度化,使其热流密度已经达到数百甚至上千瓦每平方厘米。传统意义上的散热技术和散热材料已经不能满足需要。碳及石墨材料因具有高导热、低密度、高强度等

收稿日期:2005-10-23

作者简介:马兆昆,1976年出生,博士,主要从事新型碳材料方面的研究

优异性能,在上述领域具有广阔的应用前景^[1-5]。

影响石墨材料热导率的微观结构主要有石墨微晶的大小,晶格缺陷的多寡和石墨微晶沿纤维轴向的取向度。一般来说,石墨微晶越大,取向度越高,晶格缺陷越少,石墨材料的热导率越高。中间相沥青基碳纤维具有高度的择优取向和较少的晶格缺陷,因此热导率较高,达到了 $1\ 120\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[6],然而其成本较高,并且难以单独作为高导热材料使用。当其作为高导热复合材料的增强纤维时,因其他基体的引入,降低了材料的整体热导率,并且复合材料的制备工艺复杂、生产周期长、成本极高^[7]。

Huttinger^[8-10]和 Mochida^[11]等人开展了中间相沥青自粘结成型高强块体碳材料的研究工作,证明

经过一定处理的中间相沥青具有自粘结性。本实验将中间相沥青熔融纺丝得到沥青大分子高度择优取向的纤维,对中间相沥青纤维进行氧化处理后,利用其自粘结性成型制备高导热碳材料,省去了对中间相沥青纤维的高温石墨化(3 000)及与其他基体复合等步骤,直接由中间相纤维热压制备成高导热块体材料,制备工艺简单,周期短,成本较低。本文将就中间相沥青的纺丝温度对热压所得材料性能的影响进行讨论。

2 实验

2.1 原料

中间相沥青为日本 Mitsubishi Gas Chemical Company Inc 产萘基中间相沥青,其性能见表 1。

表 1 中间相沥青原料的性能

Tab 1 Properties of mesophase pitch

软化点 /	各向异性含量 /%	挥发分 /% (900 ,7 min)	H/C原子比	苯可溶物 /% (质量分数)	吡啶不溶物 /% (质量分数)
266	100	28.4	0.61	40	45

2.2 材料制备

首先,中间相沥青用气压式熔融纺丝装置纺丝,喷丝板微孔直径为 0.2 mm。纺丝压力为 1 MPa,牵伸速度为 400 m/s,改变纺丝温度分别为 293、298、303、308、313、320 。

然后,沥青纤维被放入玻璃不熔化炉中,将预热后的空气通入其中。不熔化炉的升温速率:在 0~150 ,为 2 /min; 150~280 ,为 0.5 /min; 在 280 恒温 2 h。对每克纤维的空气流量为 0.03 m³/h。不熔化纤维沿纤维轴向铺层于石墨模具内,放入热压炉内热压成型,压力为 20 MPa,温度升至 2 800 左右,并恒温 30 min,然后冷却至室温并降至常压,热压试样大小为 50 mm ×15 mm ×10 mm。取出样品后用酒精在超声波下清洗 20 min。

2.3 性能测试

材料的体密度通过测量样品的表观尺寸、称重,然后计算所得。纤维直径测试:在光学显微镜下测量 30根中间相沥青纤维直径,取平均值。氧化纤维的元素分析采用意大利 CARLO 公司生产的元素分析仪 1106测定。目标材料的弯曲强度采用三点法在深圳新三思公司产的 TMT4303 电子万能材料试验机上进行测试。电阻率在山西煤炭化学研究所产 GM - 型材料电阻率测定仪上进行测试。采用德国 NETZSCH instruments公司的 LFA447 nanoflashTM 测定材料的热导率。采用日本产 JSM - 35C型扫描宇航材料工艺 2006年 第 5期

电镜观察材料的断面特征。

3 结果与讨论

3.1 不同纺丝温度下中间相沥青纤维的性能

由于在一定温度范围内,纺丝温度、压力和牵伸速率对纤维直径的影响相互关联(例如增加纺丝温度、减少牵伸速率和增加纺丝压力可使纤维直径增加);因沥青是由许多大芳环组成的,属于温敏性物质,其流变性受温度的影响很大,中间相沥青尤其如此。因此本文固定纺丝压力、牵伸速率和纤维的氧化条件,研究纺丝温度对纤维直径及氧化后纤维内元素含量变化的影响。表 2是不同纺丝温度下所得纤维的直径及其氧化后的元素分析。

由表 2可看到通过调节纺丝温度从 293~320 ,中间相沥青纤维的直径可从 9 μm增加到 35 μm,可见温度对纤维直径的影响很大。这是因为在一定温度范围内和相同纺丝压力和牵伸速率下,随着温度的升高,沥青黏度下降,沥青分子在喷丝孔内流动时受到的剪切力也就相应增大。同时在低黏度和高流速的情况下单位时间内通过喷丝孔被挤出的中间相沥青分子在喷丝孔出口处的膨胀效应增加。即随着纺丝温度的升高,中间相沥青液滴在膨化区内向纤维截面直径增大的趋势发展。

此外,从表 2还可以看到,纺丝温度增加,氧化后纤维内的 H / C原子比逐渐增加,O元素含量逐渐减少。由于在纤维的氧化反应中,O₂是从纤维的

外部扩散进入纤维内部^[12], O₂先与纤维外部分子反应,逐渐与纤维内部分子发生反应。因此在相同的氧化条件下,纤维直径越细,氧气越能充分的向纤维

内部扩散,与纤维的氧化交联反应越充分;反之,纤维直径越粗,氧气不能充分的扩散进入纤维内部,纤维内部有一些芳香分子不能与氧发生反应。

表 2 纺丝温度对纤维直径和氧化后纤维元素含量的影响

Tab 2 Effect of spinning temperature on diameter and element content of mesophase fibers

材料 ¹⁾	纺丝温度 /	纤维直径 / μm	H / C (原子比)	氧元素质量分数 / %
RM - 9	293	9	0.41	15.37
RM - 13	298	13	0.42	13.01
RM - 16	303	16	0.46	10.33
RM - 20	308	20	0.49	8.82
RM - 28	313	28	0.52	6.21
RM - 35	320	35	0.62	4.04

注: 1) RM代表由各种纤维热压所得的材料, RM后面的数字代表在此纺丝温度下中间相沥青纤维的直径。

3.2 纺丝温度对目标材料最终性能的影响

中间相沥青大分子在熔融纺丝过程中获得了沿纤维轴的择优取向,这些纤维经过高温处理时,可能发生沥青小分子的挥发和大分子的解取向,从而破坏这种择优取向,因此需要对沥青纤维在氧化气氛中进行不熔化(氧化)处理,在此过程中,中间相沥青大分子通过氧化交联等反应,使其择优取向在高温处理过程中得以保持。一般制备高性能中间相沥青基碳纤维时不熔化最高温度在 330 左右。

本实验最主要的特色就是不添加粘结成分,利用中间相沥青纤维的自粘结性制备高导热块体碳材料。当纤维经过较高温度(330)氧化时,其氧化交联程度较高,纤维内部起粘结作用的热塑性成分大为减少。本文选择较低的氧化温度(280)作为不熔化最终温度并恒温 2 h,对这些纤维热压时,难以成型为块体碳材料。在氧化条件不变的情况下考察纺丝温度对最终材料性能的影响,表 3 列出了目标材料的基本性能数据。

表 3 不同纺丝温度下所得中间相纤维热压材料的基本性能¹⁾

Tab 3 Basic properties of resulting materials prepared from mesophase fibers at different spinning temperature

材料	纺丝温度 /	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	弯曲强度 /MPa	电阻率 / $\mu\cdot\text{m}$	热导率 / $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$
RM - 9	293	1.97	96.1	1.75	489
RM - 13	298	2.11	110.8	1.13	654
RM - 16	303	2.06	123.5	1.19	614
RM - 20	308	2.02	128.7	1.25	597
RM - 28	313	1.86	53.8	2.78	387
RM - 35	320	1.89	47.9	2.82	370

注: 1)弯曲强度、电阻率和热导率均为沿中间相纤维轴方向的测定值。

由表 3 可看出,随着纺丝温度的增加,热压所得材料的密度、弯曲强度和热导率先增加后逐渐减少,而电阻率先减小后逐渐增加。可以看到当纤维直径为 13 μm 时,即纺丝温度为 298 时,材料 RM - 13 的密度和热导率均最大。而当纺丝温度在 308 时材料 RM - 20 的弯曲强度达到了最大值(128.7 MPa)。

由于在相同的不熔化条件下,氧气向较细的纤维内部扩散较为深入,而较粗的纤维内部与氧接触反应的机会不多。从表 2 可看出,当纺丝温度在 293 时,纤维直径仅为 9 μm ,在本文的氧化条件下氧含量较多,中间相大分子获得较为充分的交联固化,而使纤维内部的起粘结作用的组分也变得较少。

对这些纤维进行热压时,由于纤维内部较少的粘结组分将使纤维在一定压力下发生断裂或劈裂,从而使材料 RM - 9 的弯曲强度较低。同时这些断裂或劈裂的纤维将使材料内部生成较多的界面和缺陷,使材料的热导率较低,电阻率较高。

当纺丝温度增加时,中间相沥青纤维直径增加,氧气与中间相沥青大分子并没有发生完全的交联固化,纤维内部的氧含量也逐渐减少(表 2),纤维内部具有一定的粘结组分。当对纤维进行热压时,这些具有自粘结的纤维将结合在一起,生成具有较高密度和强度的材料。如材料 RM - 13 的密度达到了 2.11 g/cm^3 (接近单晶石墨的密度 2.26 g/cm^3),弯曲强度也较高,达到 110.8 MPa。并且这时由于纤

维内部大部分中间相大分子与氧发生交联固化,因此沥青大分子自纺丝过程中获得的沿纤维轴向的择优取向在热压过程中基本得以保持,从而使材料具有较高的热导率和较低的电阻率。材料 RM - 13、RM - 16和 RM - 20的热导率分别达到 654、614和 597 W / (m · K),电阻率达到 1. 13、1. 19和 1. 25 μ · m。然而,本实验中,纺丝温度为 298 和 303 时,纺丝过程中断丝现象较多,中间相纤维的产率较小,因此尽管纺丝温度为 308 时,材料 RM - 20较 RM - 13和 RM - 16的热导率低。但从成本考虑,纺丝温度在 308 时,能获得较高性价比的高导热碳材料。

图 1是材料 RM - 20的截面扫描电镜图。可看出材料内部石墨微晶沿一定方向的取向程度较高,因此材料具有较高的热传导性。

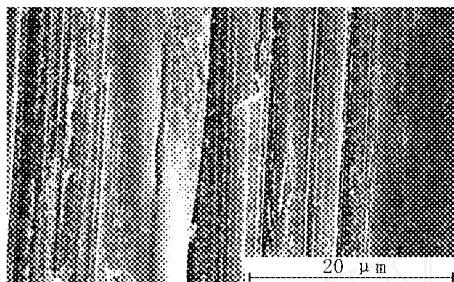


图 1 材料 RM - 20的截面扫描电镜图

Fig 1 Section photo of materials RM-20

当纤维直径继续增加时,氧气向纤维内部扩散距离较短,纤维内的氧含量变少(表 2),较多的中间相沥青大分子没有与氧气进行交联固化。所以纤维内部有较多的粘结组分,热压时这些没有交联固化的大分子将发生解取向,使其沿纤维轴的择优取向被破坏,从而导致材料具有较低的热导率和较高的电阻率。同时纤维内那些没有交联固化的大分子高温下将发生分解,产生较多的小分子。它们在高温下的挥发,导致材料内部具有较多的气孔和缺陷,使其具有较低的密度和弯曲强度。这是表 2中 RM - 28和 RM - 35的密度、弯曲强度及热导率均较 RM - 20等材料低的原因。

表 3中,当纺丝温度从 298 升到 308 ,热导率略有下降,电阻率略有升高,而弯曲强度却增加,这可能是由于由 298 纺出的纤维所制备的 RM - 13晶格取向度比 RM - 20较高,晶格尺寸也较大,从而使其传热较 RM - 20高。然而,较大的晶格和

较高的晶格取向度却使纤维表现出较大的脆性,从而使 RM - 13的弯曲强度较 RM - 20低。

4 结论

当纤维直径较小时,纤维内的氧含量较多,氧气与沥青大分子的氧化交联较为完全,粘结成分较少,热压条件下纤维之间缺陷较多,故材料性能较低。当纤维直径较大,氧气与沥青大分子的氧化交联程度较轻,纤维内氧含量较低,热压时未交联固化的沥青大分子将解取向,并分解成小分子挥发,造成材料热导率和力学性能较低。

当纺丝温度为 308 ,所纺中间相纤维直径为 20 μ m,氧化后经热压所得材料的密度、弯曲强度、热导率、电阻率分别为 2.02 g/cm³、128.7 MPa、597 W / (m · K)和 1.25 μ · m。

参考文献

- 1 孙乐民,李贺军,张守阳. 沥青基碳 碳复合材料的组织特性. 无机材料学报, 2000; 15(6): 1 111 ~ 1 116
- 2 Fitzer E. The future of carbon-carbon composites. Carbon, 1987; 25(2): 163 ~ 190
- 3 Hugh O. Pieson, handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes properties, processing and application. USA. Noyes Publication, 1993: 51 ~ 63
- 4 Blazewicz S, Błocki J, Chłopek J et al. Thin C/C composite shells for high energy physics: manufacture and properties. Carbon, 1996; 34(11): 1 393 ~ 1 399
- 5 邱海鹏,郭全贵. 粘结剂对石墨材料的物理性能及微观结构影响的研究. 宇航材料工艺, 2001; 31(6): 23 ~ 26
- 6 Adams PM, Katzman H A, Rellick G S et al. Characterization of high thermal conductivity carbon fibers and a self-reinforced graphite panel. Carbon, 1998; 36(3): 233 ~ 245
- 7 邱海鹏,宋永忠,郭全贵等. 高导热碳纤维及其碳基复合材料. 功能材料, 2002; 33(5): 473 ~ 476
- 8 Hoffman W R, Huttinger K J. Sintering of powders polyaromatic mesophase to high-strength isotropic carbons. Carbon, 1994; 32(6): 1 087 ~ 1 130
- 9 Gschwindt A, Huttinger K J. Sintering of powders polyaromatic mesophase to high-strength isotropic carbons. Carbon, 1994; 32(6): 1 105 ~ 1 118
- 10 Braun M, Huttinger K J. Sintering of powders polyaromatic mesophase to high-strength isotropic carbons. Carbon, 1996; 34(12): 1 473 ~ 1 491
- 11 Mochida I. Self-adhesive carbon grains oxidatively prepared from naphthalene-derived mesophase pitch for mould of high density. Carbon, 1994; 32(5): 961 ~ 9
- 12 凌力成,陈玉琴,吴东等. 中间相沥青纤维的氧化稳定化及碳化. 炭素技术, 1995; (6): 14 ~ 19

(编辑 任涛)