

含锆沥青热解缩聚行为研究

肖春^{1,2} 谷炎^{1,2} 张玲¹ 邹武¹ 程文¹

(1 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(2 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心,西安 710089)

文 摘 利用 TG/DTG 方法对含锆沥青热解缩聚行为进行研究,并与基础沥青进行对比。结果表明:含锆沥青与基础沥青热解反应特征相似,但比基础沥青热分解起始温度高,黏度大;随着升温速率的提高,含锆沥青起始和终止的分解温度升高,DTG 峰形变尖锐,峰位向高温方向移动;含锆沥青与基础沥青表观活化能相当,表明在现有锆含量下,含锆沥青的反应活性与基础沥青相比没有明显变化。

关键词 锆,沥青,热解缩聚

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.06.007

Characterization of Pyrolysis Condensation of Zirconium-Containing Pitch

XIAO Chun^{1,2} GU Yan^{1,2} ZHANG Ling¹ ZOU Wu¹ CHENG Wen¹

(1 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

(2 National and Local Union Engineering Research Center of High performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089)

Abstract The pyrolysis condensation of zirconium-containing pitch was studied by means of TG/DTG and was compared to pitch. Results show that the pyrogenation reaction of pitch contain zirconium was similar to baseline-pitch, but initial pyrolysis temperature of zirconium-containing pitch was higher than baseline-pitch and viscosity was greater. The initial pyrolysis temperature T_i and final pyrolysis temperature T_m increased with increasing the heating rate and the peak of DTG curve became acute and moves to the high temperature orientation. The activation energy of zirconium-containing pitch and based-pitch is close, which indicated that the reactive activity had no obvious change under the current content of zirconium.

Key words Zirconium, Pitch, Pyrolysis condensation

0 引言

碳基复合材料是目前新材料领域重点研究和开发的一种新型超高温热结构材料,密度小、比强度大、线胀系数低、热导率高,特别是碳基复合材料在 1 000 ~ 2 300℃ 内,强度随温度的升高而升高,是理想的航空航天及其他工业领域的高温材料^[1]。该材料是一种性能可设计的材料,其性能的可设计性除了体现在预制体及复合工艺的多样性外,也可通过采用不同的原材料得到性能各异的最终制品。沥青是碳材料的重要前驱体,通常作为浸渍剂或粘接剂进入碳基体,起到提高密度、性能和粘接的目的^[2]。由于煤沥青是一种成分复杂的多环芳香烃为主的高分子物质组合^[3],通过不同的工艺条件可得到性能各异的煤

青,从而改变 C/C 复合材料的性能。对煤沥青进行改性的方法很多,其中以煤沥青作为载体,添加具有特殊功能的异类元素,制备掺杂型沥青是沥青改性的工艺方法之一。

煤沥青中掺杂异类元素在提高自身功能的同时,对煤沥青本身的工艺特性也有所影响,煤沥青作为碳材料生产用浸渍剂,在材料热处理过程中,煤沥青发生热解缩聚反应而碳化,在骨料颗粒间形成粘结焦网络,把所有不同粒径的骨料牢固地结合在一起,使碳制品具有一定的强度和理化性能^[4]。煤沥青的热解缩聚行为直接影响着碳材料的性能指标,并且煤沥青的热解缩聚特征还是制定碳化升温曲线的依据,碳化曲线的优化选择必须在弄清煤沥青受热状态下热分

解和热缩聚反应规律基础上才能实现^[5]。掺杂型沥青作为一种新型浸渍剂,认识其掺杂异类元素后煤沥青的热解缩聚特征的变化情况不仅对了解沥青结构变化与性能的关系很重要,而且也是优化碳化反应工艺条件和产品质量的基础。

本文对含锆沥青进行 TG/DTG 性能测试分析,对其热解行为进行研究,同时用 Kissinger 法进行动力学分析,拟为含锆沥青用作基体前驱体的碳化工艺的设计提供理论依据。

1 实验

1.1 原料性能

选用的基础沥青、含锆沥青性能参数如表 1 所示,其中含锆沥青锆含量为 2.18%。

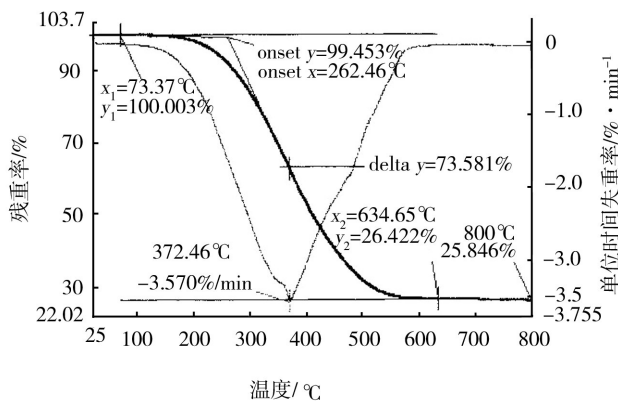
表 1 沥青性能

Tab. 1 Properties of pitch

样品	软化点 /°C	喹啉不溶 物/%	甲苯可溶 物/%	β 树脂 /%	结焦值 /%
基础沥青	79	0.87	83.89	15.24	45.84
含锆沥青	113	1.44	69.63	28.93	47.59

1.2 分析与测试

沥青软化点测定用环球法按 GB/T2294—1997



(a) 基础沥青

测定。

沥青的可溶组分和不溶组分采用热溶过滤法分离测定。

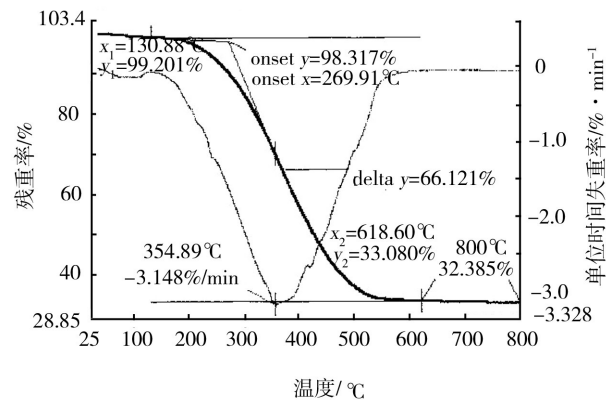
沥青黏度曲线测定在成都仪器厂生产的 NXS-31 型旋转黏度仪上完成。

采用 TG/DTG 方法分析基础沥青、含锆沥青的热解行为。沥青在氮气气氛中分别以 5、10、15、20、30°C/min 的升温速率升至 700°C。测试过程为:取试样放入小坩埚内,抬起炉体,将参比样和被测样至于热偶板上;放下炉体,开启冷却水,启动微机,进入热分析数据站,打开保护气体旋扭,选取量程。通氮气,使热失重基线稳定,开始进行温度采集,当失重结束,即失重曲线平缓下来时,停止采集。

2 结果与讨论

2.1 含锆沥青的热解缩聚行为

C/C 制品在碳化过程中最重要的变化是浸渍剂热解缩聚和形态的变化,因此,了解含锆沥青的热解缩聚过程决定了在 C/C 复合材料制备领域的应用可能性,有利于制订优化的碳化工艺曲线。基础沥青添加锆后其 RT ~ 800°C 热解行为与基础沥青的对比见图 1。



(b) 含锆沥青

图 1 基础沥青和含锆沥青 RT ~ 800°C TGA 曲线

Fig. 1 TGA curves of the zirconium-containing pitch and the baseline-pitch

由图 1 可见,在相同的测试条件下,含锆沥青与基础沥青热解缩聚行为特征相似,可能是因为含锆沥青中锆的总含量不多,为 2.18%,因此引起的热缩聚改变程度还不足以影响沥青的宏观性质。从 TG 曲线上看,温度低于 200°C,含锆沥青首先熔融,本身含有的轻质组分及杂质少量逸出,并伴随着轻微的热分解反应,因此,热失重曲线平缓,失重速率非常缓慢;200 ~ 500°C 温度段对应的 TGA 曲线有明显的失重,这是由于沥青重组分产生分解,成为蒸汽压高的低分子物从碳化体系中逸散出,同时被活化的分子产生环

化、芳构化而缩聚成高分子化合物,最终形成中间相^[6],400°C 后,失重速率降低;温度高于 500°C 含锆沥青碳化逐渐形成半焦,热分解反应逐渐趋于停止,只有少量残留的低分子挥发分在缓慢地逸出,此时热失重曲线较平缓。

以上含锆沥青的热失重曲线特征分析表明,含锆沥青开始分解比较平缓,中间存在一个沥青组分剧烈分解的温区,后期热分解速率减缓,该特征与煤沥青的热解缩聚特征相似^[7],表明其作为 C/C 复合材料碳化浸渍剂使用,其碳化工艺曲线也应采用两头快、

中间慢的碳化升温制度,以保证碳材料碳化的成品率和均质化。

比较图 1(a)和图 1(b)的热解特征温度,可以看到,添加锆后沥青的起始热解温度由 73.37℃ 提高至 130.88℃,增加了 57.71℃,而终止反应的温度也较基础沥青提前了 16.05℃,特征温度点变化较为明显。两类沥青热解特征温度点的差异,是其分子结构组成不同的表现^[8]。从表 1 两类沥青的性能指标看,基础沥青中添加锆后,所制备的含锆沥青的软化点较基础沥青上升了 34℃。沥青的软化点与其组分含量有密切的关系,一般来说,煤沥青 β 树脂含量增加是其软化点升高的主要原因。从表 1 数据中也可看到,添加锆后,基础沥青的 β 树脂含量提高了 89%。此外,锆的添加对沥青的热解过程也有一定影响。一般情况下,锆与碳原子很难形成稳定的化学键^[9],锆的有机化合物与碳主体结构主要以络合物的形式结合构成复杂的化合物,相关结构是碳的五元环结构,或通过氧、氮等元素连接在碳骨架上,并且多数不稳定。本实验所用的基础沥青中含有氧、氮和硫等杂原子,但含量较少,而沥青主要是六元苯环为基本结构的化合物,所以本实验所添加的锆元素主要以物理状态存在于沥青中,在升温过程中,沥青的热解行为会受到锆的影响。此外从图 1 两种沥青热解过程的对比也可看出,含锆沥青与基础沥青热解过程差异主要体现在升温初期,在实际应用中,此过程主要是沥青的浸渍过程,而浸渍工艺温度的确定依据是要保证浸渍剂有充分的流动性,为此在相同温度下测试了基础沥青和含锆沥青的黏度,见图 2。由图 2 测试结果可看出,两种沥青黏度随温度的变化趋势是一致的,均是随着测试温度的提高,黏度下降,但两类沥青的黏度有较大的差别。150℃时,基础沥青黏度为 0.425 Pa·s,

而含锆沥青黏度高达 19.2 Pa·s;170℃时,基础沥青黏度曲线趋于稳定,而含锆沥青在 200℃后处于与基础沥青相当的水平,两类沥青达到同样黏度所需温度相差近 80℃,因此采用含锆沥青对制品进行浸渍处理,需要提高浸渍温度,以保证沥青充分熔融。试验结果也显示沥青的流变性能影响着固体碳质物料的移位和定向排列,而通过对黏度的测定,直观地表达了沥青流变性能的变化和沥青流动状态的在位观察,从而寻找出含锆沥青流变特点,提出含锆沥青应用时应优化选择的温度参数,直接指导浸渍工艺参数的制定和浸渍生产过程的控制。

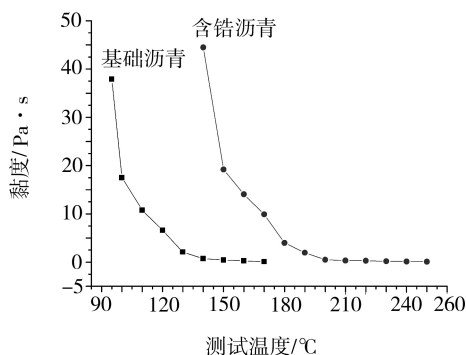
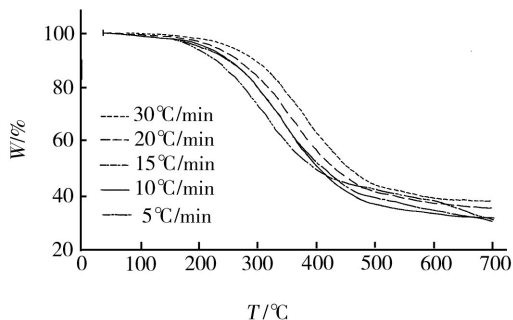


图 2 两种沥青黏度曲线

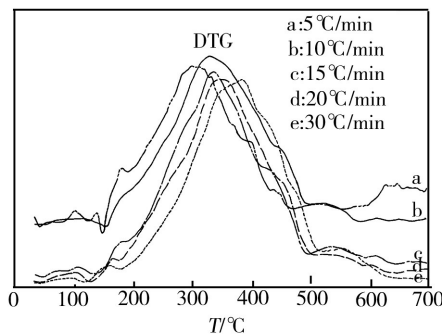
Fig.2 Viscosity curves of zirconium-containing pitch and the based-pitch

2.2 升温速率对含锆沥青热解缩聚过程的影响

碳化升温速率影响煤沥青的热解缩聚和碳化进程,也影响 C/C 材料内部结构的变化,从而影响到材料的理化性能指标。通过在积分失重曲线上确定一系列的关键性温度来考察升温速率对热解过程的影响。以积分失重曲线斜率最大点处的切线与试验起始和终止阶段的水平延伸线交点所对应的温度,作为反应起始温度和反应终止温度^[10]。在不同升温速率下含锆沥青的热解过程见图 3,热解过程中的特征参数见表 2。



(a) TG



(b) DTG

图 3 含锆沥青在不同升温速率下的 TG/DTG 曲线

Fig.3 TG/DTG of zirconium-containing pitch in different heating rate

从图 3 和表 2 可知,升温速率对含锆沥青的热解缩聚过程存在一定的影响作用。对图 3 加热速率为 5℃/min 的 TG/DTG 曲线进行分析,可以看出,TG 曲

线的外推起始热解温度 T_i 为 220.95℃,在 200 ~ 380℃ 这一温度段对应的 TG 曲线有明显的失重,热解终止温度为 411.78℃,这个过程的总失重率为

29.4%,其DTG曲线上峰值温度 T_m 为297.46℃,表明这时的热解速度最大。在430~620℃的TG曲线则没有明显的失重,这段温度主要进行中间相由液相向固相转变,形成比较稳定的半焦结构^[11]。此外,从DTG曲线还可看到,含锆沥青的DTG热解峰在主峰前后还出现了多个较弱的热解峰,说明其热解反应是一个复杂的过程。

表2 含锆沥青TG/DTG相关数据

Tab.2 Date of the zirconium-containing pitch

$\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	失重率/%
5	220.95	411.78	297.46	29.40
10	232.67	479.49	329.4	30.86
15	230.52	464.51	334.15	31.08
20	235.52	485.97	351.71	35.00
30	268.73	485.01	380.59	36.51

从图3中还可看到,在不同升温速率下,含锆沥青起始分解温度分别为220.95℃(5℃/min)、232.67℃(10℃/min)、230.52℃(15℃/min)、235.52℃(20℃/min)和268.73℃(30℃/min),即随着升温速率由5℃/min升高至30℃/min,含锆沥青的起始分解温度提高了47.78℃。热解终止温度与升温速率的关系也是随着升温速率的提高,终止温度向高温区域移动。这种现象是由于随着升温速率的

增大,本应在低温区域热分解的低分子量组分来不及逸出挥发,而延迟到高温区分解挥发逸出,从而导致热失重曲线上含锆沥青明显失重温度向高温区移动。测试结果还反映出,升温速率对热解过程的影响分为三个阶段,在本次实验中,在最小升温速率5℃/min和最大升温速率30℃/min下,升温速率对热解过程的影响较为显著,而升温速率由10℃/min上升为20℃/min,提高升温速率对反应的影响作用不明显。

2.3 含锆沥青分解动力学参数计算

Kissinger法是利用微分曲线的峰值值与升温速率的关系来进行动力学计算,它假设反应的最大速率发生在反应放热峰的峰值温度,反应级数在反应过程中保持不变。Kissinger方程如下^[12]:

$$-\ln(\beta/T_m^2) = -\ln(AR/E_a) + (1+T_m)E_a/R \quad (1)$$

若知道不同 β 下的峰顶温度 T_m ,则以 $\ln(\beta/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 作图并进行线性回归处理,从直线求得活化能 E_a ,从截距求得指前因子 A 。

根据Kissinger公式及含锆沥青的TG/DTG曲线测定结果,以 $\ln(\beta/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 作图,利用Minitab软件进行线性回归处理,即可得到含锆沥青 $\ln(\beta/T_m^2)$ 与 $1/T_m$ 线性曲线,表3列出了不同加热速率下DTG峰值测量结果,图4为含锆沥青的 $\ln(\beta/T_m^2)$ 与 $1/T_m$ 关系,并与基础沥青进行了比较。

表3 不同加热速率下含锆沥青分解DTG峰值测量结果

Tab.3 Date of Kissinger equation

β / $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$		$\ln(\beta/T_m^2)$		$1/T_m$	
	含锆沥青	基础沥青	含锆沥青	基础沥青	含锆沥青	基础沥青
5	297.46	302.08	-11.0834	-11.09958041	0.001753	0.001738889
10	329.4	328.57	-10.4993	-10.49650072	0.00166	0.001662317
15	334.15	333.42	-10.1095	-10.10709543	0.001647	0.001649022
20	351.71	360.38	-9.87884	-9.906408842	0.001601	0.001578831
30	380.59	379.71	-9.56376	-9.561068471	0.00153	0.001532074

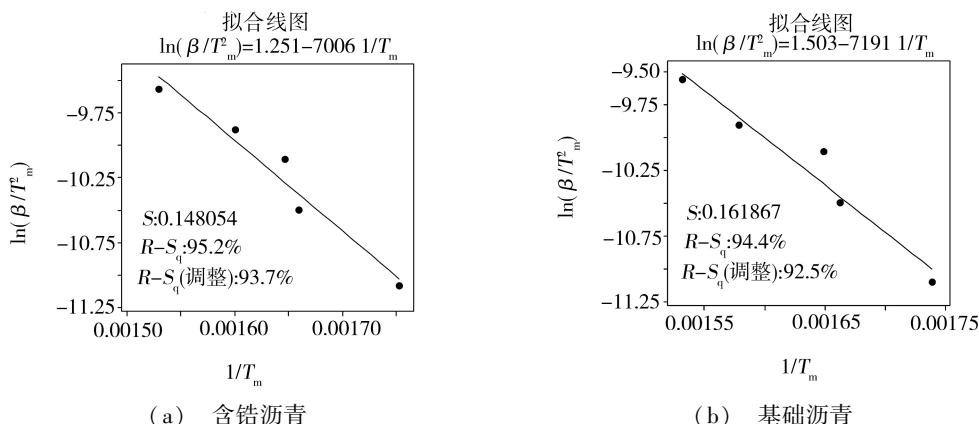


图4 两种沥青的 $\ln(\beta/T_m^2)$ 与 $1/T_m$ 关系

Fig.4 Relation between $\ln(\beta/T_m^2)$ and $1/T_m$ of the zirconium-containing pitch and the based-pitch

(下转第41页)