

硅油/煤沥青乳液制备中间相炭微球

Preparation of Mesocarbon Microbeads with Silicone Oil/Pitch Emulsion

程有亮, 李铁虎, 李凤娟, 庄 强, 经德齐, 赵廷凯

(西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

CHENG You-liang, LI Tie-hu, LI Feng-juan,

ZHUANG Qiang, JING De-qi, ZHAO Ting-kai

(School of Materials Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 以中温煤沥青为原料, 耐高温硅油为分散剂和导热介质, 通过在反应釜中混合形成硅油/煤沥青乳液来制备中间相炭微球(Mesocarbon Microbeads, MCMB)。利用 SEM、激光粒度仪和 XRD 分析等, 研究了硅油用量对 MCMB 形成的影响。结果表明: 硅油添加量对 MCMB 的形成有重要影响, 当加入少量硅油后, MCMB 粒径显著减小, 分布均匀, 小球表面较光滑, 粘结现象减少, 微晶结构得到改善, 但四氢呋喃不溶物(THFI)收率降低。增加硅油用量, MCMB 的粒径大小和微晶结构变化不大, 小球之间粘结少, THFI 收率增加, 但小球表面附着小颗粒。当硅油/煤沥青的质量比为 3:1 时, 可得到粒径分布窄, D_{50} 为 $0.82\mu\text{m}$, 表面比较光滑, 收率为 8.2% 的 MCMB。

关键词: 煤沥青; 热聚合; 中间相炭微球; 硅油/煤沥青乳液

中图分类号: TQ127.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)03-0056-04

Abstract: Mesocarbon Microbeads (MCMB) were prepared by heat condensation in the retort with coal tar pitch and silicone oil as the dispersion and heat exchange medium. The influence of silicone oil on the preparation of MCMB was studied by SEM, laser particle size analyzer and XRD. The results showed that silicone oil content had an important influence on the formation of MCMB. After the addition of silicone oil, the spheres with uniform distribution and smooth surface had smaller diameter and better crystallite structure. At the same time, the yield of THFI and surface adhesion between spheres decreased. With increasing silicone oil content, the diameter and crystallite structure of the spheres were hardly changed. The spheres presented better dispersion and the yield increased, while some small particles attached to the surface of MCMB. When the ration of silicon oil/pitch was 3:1, MCMB with uniform size distribution and smooth surface were obtained. D_{50} of MCMB was $0.82\mu\text{m}$, and the yield of THFI was 8.2%.

Key words: coal tar pitch; heat condensation; MCMB; silicone oil/pitch emulsion

1973 年 Honda 和 Yamada 首先通过沥青聚合得到中间相炭微球, 自此对 MCMB 的研究有了很大的进步^[1]。含有稠环芳烃的化合物(如煤沥青、石油沥青、萘等)在热处理时, 通过热缩聚反应发生中间相转变, 形成一种向列液晶结构, 由于表面张力作用聚合物呈球形, 把这些各向异性的小球体从各向同性的母体中分离出来得到的产物就称为 MCMB^[2,3]。MCMB 具有良好的化学稳定性, 热稳定性, 导电和导热性等^[4], 被认为是制备高性能炭材料的优质先驱体^[5], 广泛应用于制备高强高密 C/C 复合材料、锂离子二次电池负极材料、高性能液相色谱柱填料、催化剂载体和高比表面积活性炭等领域。

MCMB 通常采用的制备方法有缩聚法^[4]、乳化法^[6]和悬浮法^[7]。其中缩聚法制备 MCMB, 产率低、球径分布宽、球形度不理想、小球表面常附着不溶物, 限制了 MCMB 的应用; 乳化法生产工艺复杂, 在制备过程中存在困难; 悬浮法使用了表面活性剂, 虽能改善 MCMB 的分散性, 但同乳化法一样, 工艺条件控制难度大, 这也不利于 MCMB 的制备; 而且乳化法和悬浮法首先要生成中间相沥青, 然后以中间相沥青为原料来形成乳液或悬浮液来得到 MCMB。

本工作用高温硅油与原料煤沥青先形成悬浮液, 然后在高于煤沥青软化点的温度下, 通过搅拌使悬浮液形成硅油/煤沥青乳液, 再经过热聚合得到 MCMB。在此

工艺过程中,采用高温硅油作为分散剂和导热剂,而且中间相沥青和 MCMB 同时形成,简化了制备工艺,可望得到较理想的 MCMB,也为中间相炭微球的制备提供了新思路。

1 实验

1.1 原材料

武钢中温煤沥青, C/H 原子比: 1.56; 煤沥青软化点(SP): 82.0℃; 甲苯可溶物(TS): 77% (质量分数,下同); 甲苯可溶吡啶不溶物(TFPS): 13%; 吡啶不溶物(PI): 10%。255 苯甲基硅油,上海西利康高新技术合作公司。四氢呋喃,分析纯,天津河东区红岩试剂厂。无水乙醇,分析纯,西安三浦精细化工厂。

1.2 MCMB 的制备

将中温煤沥青研磨成粉,过 100 目的筛,称取 20g,注入一定量的硅油,按质量比(硅油/煤沥青)0:1,1:1,3:1,5:1(对应样品编号:S1, S2, S3, S4),用超声波震荡,使沥青颗粒分散在硅油中形成悬浮液,将此悬浮液倒入不锈钢反应釜中。在氮气保护下,搅拌速率为 1000r/min,采用两段升温方法,先以一定速率升至 150℃,保温 30min,在此温度下,沥青处于液态,在搅拌作用下,悬浮液形成乳液,保持 3MPa 的压力,升至 350℃,保温 2h 后,经自然冷却至室温。体系冷却后,得到含有 MCMB 的悬浮液。取出此悬浮液,离心分离得到 MCMB,用乙醇清洗表面残余硅油,再用四氢呋喃热抽提至无色,120℃真空干燥 1h,得到中间相炭微球样品。在制备 S1 过程中,不存在硅油,由煤沥青直接热聚合,需要将反应产物用乙醇清洗,然后研磨,再通过四氢呋喃热抽提才能得到。

1.3 表征

采用 JSM-5800 扫描电子显微镜观察 MCMB 的形貌;采用 LS-POP(6) 型激光粒度分析仪进行粒度分析,分散介质为无水乙醇;利用 X'Pert High Score 型衍射仪表征样品的微晶结构(CuK α 射线)。

2 结果与讨论

2.1 硅油用量对 MCMB 形貌和粒径的影响

图 1 为不同硅油/煤沥青质量比制备的 MCMB 扫描照片。从图 1(a) 中可观察到,样品 S1 中存在着 D (D 为小球的直径) $> 10\mu\text{m}$ 和 $D < 500\text{nm}$ 的球体,其粒径大小不均匀,还可观察到块状物。图 1(b), (c) 和图(d) 中,小球粒径小,大部分球的球径在 800nm 左右,且粒径比较均匀。MCMB 形成后,在其表面常常

存在着 β 树脂(β 树脂是煤沥青中的中组分,其分子量约为 1000~1800, C/H 约为 1.25~2.00), 图 1(a) 中,样品 S1 的小球体之间粘结现象正是由 β 树脂造成的,但控制 β 树脂的含量,可以得到自烧结性能良好的 MCMB 制品^[8]。当硅油/煤沥青质量比不同时,其乳液结构可能有所变化,这导致小球的形貌和粒径产生差异。当硅油用量较少时,由图 1(b) 知, S2 中小球之间仍互相粘结。随着硅油用量的增加,小球粘结减弱,由图 1(c) 和图 1(d) 知, S3 和 S4 中小球之间分散良好。原料煤沥青中喹啉不溶物(QI) 在 MCMB 形成过程中,部分 QI 被包覆在小球中^[9],部分堆积在小球的外层,使得小球表面不光滑。因此, S1 中小球的外层常附着许多形状不规则的 QI 颗粒,造成其表面粗糙。加入硅油后, QI 在反应停止后,滞留在硅油中,随后续处理, QI 仍附着在 MCMB 表面。当硅油用量较少时, QI 在反应结束后,部分可能沉在反应釜底部,这和悬浮在硅油中的 MCMB 分离,因此 S2 中 MCMB 表面光滑。硅油用量增加,随着搅拌作用, QI 停滞在硅油中的可能性增加,因此, S3 和 S4 中 MCMB 的表面仍会出现小颗粒。

图 2a 为 S1 的粒径分布图,说明 S1 的粒径分布范围宽,球径分布在 0.54~11.41 μm 。图 2(b), (c) 和 (d) 说明 S2, S3 和 S4 中 MCMB 的球径分布窄,其分别集中分布在 0.77~1.51 μm , 0.65~1.28 μm 和 0.55~1.18 μm 。表 1 中, S1 的 D_{50} 为 4.57 μm ,说明 S1 中球径较大的球占大部分。加入硅油后,小球的 D_{50} 由 4.57 μm 锐减到 0.85 μm 。加大硅油用量对小球的粒径大小影响不大,小球的 D_{50} 由 S2 的 0.85 μm 减小到 S4 的 0.81 μm 。煤沥青在加热过程中发生脱氢缩聚、脱烷基化、芳香化、环化等反应,形成具有中间相性质的大分子^[10],这些大分子部分由均相成核形成球晶,部分由非均相成核形成球晶^[11]。在 S1 制备过程中,不存在硅油,只依靠煤沥青软化后自身的流动性和搅拌来达到分散和导热作用,但随着温度的升高,聚合反应进行到一定程度时,煤沥青的黏度增大,流动性变差,其自身的分散性差,在母液中形成的小球融并形成粒径较大的 MCMB。在加热过程中,由于煤沥青中各组分分子量分布较宽,生成中间相分子的分子量分布在一定范围,在开始形成小球体的初期,小球的分子量就存在差异,导致融并后形成的小球粒径大小也不均匀。在煤沥青中加入硅油后,由于其良好的分散性和导热性,通过搅拌等手段在 150℃ 形成了乳液,随着温度的升高,煤沥青的热聚合在乳液中进行。这种方法将聚合反应分成很多细小单元,在表面张力的作用下,聚合物会形成小球体^[12],反应终止后,生成的 MCMB 悬浮在硅油中,硅油在小球体表面可形成保护膜,阻止

了小球体之间的融并。硅油/煤沥青乳液中反应单元小,生成的中间相大分子分子量相近,其形成小球体的

分子量也相近,硅油好的分散性使得生成的小球发生融并机率小,得到的 MCMB 粒径小,分布窄。

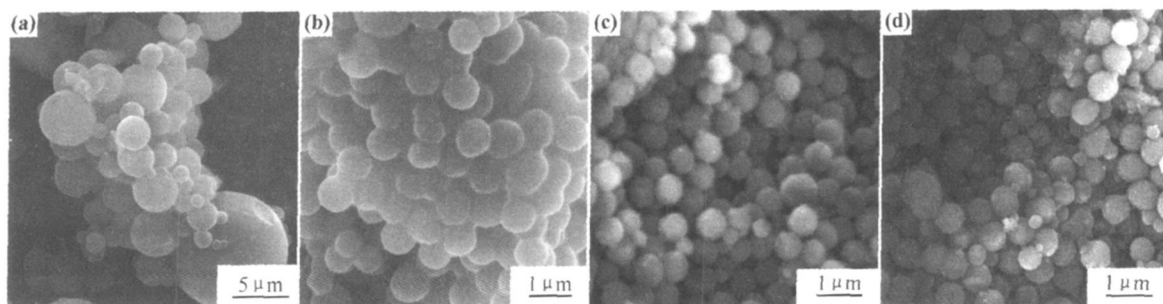


图1 不同硅油/煤沥青质量比制备的 MCMB 扫描电镜照片 (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

Fig. 1 SEM photographs of MCMB with different silicon oil/pitch ratios (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

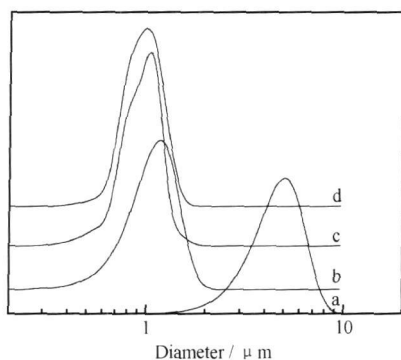


图2 不同硅油/煤沥青质量比制备的 MCMB 粒径分布图

(a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

Fig. 2 Particle size distributions of MCMB with different silicon oil/pitch ratios (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

表1 不同硅油/煤沥青质量比制备的 MCMB 的 D_{50}

Table 1 D_{50} of MCMB with different silicon oil/pitch ratios

Sample	S1	S2	S3	S4
$D_{50}/\mu\text{m}$	4.57	0.85	0.82	0.81

2.2 硅油用量对 MCMB 微晶结构的影响

图3为不同硅油用量下 MCMB 的 XRD 图谱,根据这些图谱计算出了样品的微晶结构参数,结果列于表3中。

由图3可知,样品的(002)和(100)晶面所对应的衍射峰明显,其它杂峰少。当加入硅油后,图3(b),(c),(d)的(002)所对应的 2θ 角微弱地向高角度移动,MCMB 的微晶层间距 d_{002} 减小,由S1的0.3478nm减小到S4的0.3445nm。微晶的存在及微晶层间距较小,说明硅油/煤沥青乳液中制备的小球体为较规整的层状结构,这不同于乱层结构,说明硅油/煤沥青乳液中制备的小球体为中间相炭微球。加入硅油后,微晶层间距减小,微晶高度和微晶宽度增大。由于350℃的反应温度较低,不加硅油时,煤沥青的聚合反应进行不充分,而硅油/煤沥青乳液中的聚合反应较充分,分子间的相互作用

力较强,易于形成平行取向,使微晶的高度和宽度增大。由表2中的结果知,当硅油/煤沥青质量比达到3:1后,再增加硅油用量,对生成的 MCMB 的微晶结构影响不大。

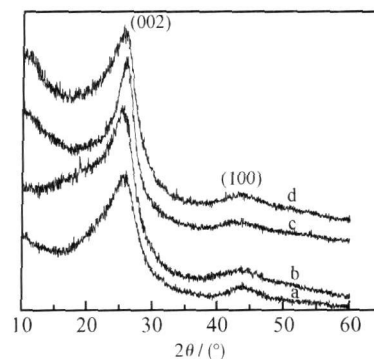


图3 不同硅油/煤沥青质量比制备的 MCMB 的 XRD 图谱

(a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

Fig. 3 XRD patterns of MCMB with different silicon oil/pitch ratios (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

2.3 硅油用量对产物收率的影响

为进一步研究硅油用量对小球体形成的影响,计算了四种配比下四氢呋喃不溶物(THFI)收率。四氢呋喃不溶物收率为四氢呋喃不溶物的质量(即反应釜中取出的产物,经四氢呋喃抽提后剩下的物质的质量)与入釜原料质量之比,将 THFI 视为产物收率。结果如图4所示。

表2 不同硅油/煤沥青质量比制备的 MCMB 微晶结构参数

Table 2 Crystallite parameters of MCMB with different silicon oil/pitch ratios

Sample	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm
S1	0.3478	2.82	2.87
S2	0.3462	2.92	2.93
S3	0.3446	3.01	2.96
S4	0.3445	3.01	2.96

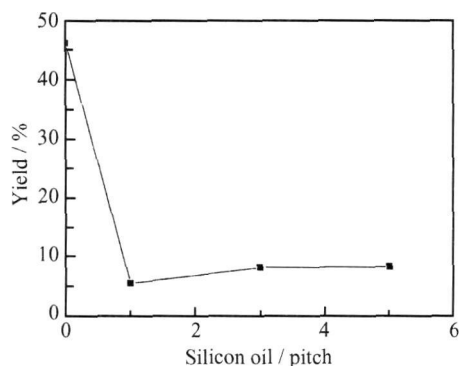


图4 硅油/煤沥青质量比对产物收率的影响

Fig. 4 The effect of silicon oil/pitch ratio on the yield

从图4中可看出,加入硅油会使THFI收率大幅度减小,S1的46.2%减小到S2的5.5%。随硅油用量增加,THFI收率增大到S3的8.2%,再增加硅油,THFI收率增加缓慢,为S4的8.3%。因此,采用硅油/煤沥青质量比为3:1较理想,再增加硅油用量,对产物收率影响不大。在热聚合过程中,当温度较高时,导热不均匀,局部炭化温度过高,MCMB易融并为域结构的中间相,随之焦化形成光学各向异性焦炭,这些生成物虽然属于THFI,却不会生成球状物。S1中包含MCMB、域结构中间相和各向异性焦炭,因而其THFI收率高。而在硅油和煤沥青形成乳液的体系中,乳液中聚合反应单元小,可把煤沥青中发生的聚合反应控制在所需要的程度,生成分子量适中的大分子,这些分子量适中的大分子含量越多,生成MCMB的机率越大^[13],同时,域结构的中间相含量减少。但反应结束后,抽提后为THFI,而密度较大的物质大部分沉积在反应釜底部,S2中不包括这些物质,造成S2的收率锐减。硅油用量增加,通过搅拌作用,粒度较小的THFI悬浮在硅油中的数量增加,S3和S4的收率会随之增加。

3 结论

(1)在煤沥青中加入适量硅油,使硅油和煤沥青形成乳液,在乳液中发生聚合反应,可得到MCMB。硅油用量较少时,MCMB粒径小,分布均匀,小球表面较光滑,粘结现象少。随着硅油用量增加,MCMB的粒径变化不大,分布均匀,小球之间黏结减少,但小球表面附着小颗粒。

(2)加入硅油后,生成的MCMB微晶结构得到改善,但THFI收率降低为5.5%。随着硅油用量增加,

微晶结构变化不大,但收率增加。

(3)硅油/煤沥青的质量比为3:1时,可得到粒径分布在0.65~1.28 μm , D_{50} 为0.82 μm ,表面较光滑,收率为8.2%的MCMB。

参考文献

- [1] 杨俊和,金鸣林. 中间相炭微球(MCMB)的制备与应用[J]. 材料导报, 2001, 15(8): 51-53.
- [2] LI F, NI H J, WANG J. Gelcasting of aqueous mesocarbon microbead suspension [J]. Carbon, 2004, 42(14): 2989-2995.
- [3] 吕永根,凌立成,刘朗,等. 原生吡啶不溶物在煤焦油聚合制备中间相炭微球过程中的作用[J]. 新型碳材料, 1998, 13(1): 38-42.
- [4] 沈曾民. 新型碳材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 241-275.
- [5] CHRISTOPHER N, ALEXANDER M, DANIEL H, et al. Processing of mesocarbon microbeads to high performance materials: Part I. studies towards the sintering mechanism [J]. Carbon, 2004, 42(1): 11-19.
- [6] 李伏虎, 沈曾民, 薛锐生, 等. 乳液法制备中间相炭微球的研究[J]. 新型炭材料, 2004, 19(1): 21-27.
- [7] SEONG H Y, YANG D P, MOCHIDA I. Preparation of carbonaceous spheres from suspensions of pitch materials [J]. Carbon, 1992, 30(5): 781-786.
- [8] MARTINEZ E M, CANEIRA P, RODRIGUEZ V M A, et al. Self sintering of carbon mesophase powders: effect of extraction washing with solvents [J]. Carbon, 1999, 37(10): 1662-1665.
- [9] TAYLOR G H, PENNOCK G M, FITZ G J D, et al. Influence of QI on mesophases structure [J]. Carbon, 1993, 31(2): 341-354.
- [10] MOCHIDA I, FUJIMOTO K, OYAMA T. Chemistry in the production and utilization of needle coke [A]. Throrer P A. Chemistry and Physics of Carbon [C]. New York: Marcel Dekker, 1994, 24: 172.
- [11] LU Y G, LING L C, WU D, et al. Preparation of mesocarbon microbeads from coal tar [J]. Journal of Material Science, 1999, 34(16): 4043-4050.
- [12] LANDFESTER K, BECHTHOLD N, TIARKS F, et al. Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions [J]. Macromolecules, 1999, 32: 5222-5228.
- [13] ROBERT H H, HU Y. Thermodynamics of carbonaceous mesophase [J]. Carbon, 1999, 37(2): 281-292.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50472081); 西北工业大学研究生创新基金资助项目(W016130)

收稿日期: 2009-04-27; 修订日期: 2009-10-15

作者简介: 程有亮(1982—), 男, 在读博士, 从事复合材料的研究, 联系地址: 西北工业大学材料学院(710072), E-mail: chengyouliang@mail.nwpu.edu.cn