

# 合成条件对木质碳纤维纺丝液结构的影响

马晓军,袁 澄,杨红梅,于丽丽

(天津科技大学 包装与印刷工程学院, 天津 300222)

**摘 要:**以木材苯酚液化物为原料,加入六次甲基四胺合成可用于制备木质碳纤维的纺丝液。利用 FTIR 考察了合成条件对纺丝液分子结构的影响。结果表明,液固比及升温时间的增加,木材液化物纺丝液红外光谱 3 425~3 406  $\text{cm}^{-1}$  羟基、1 595~1 512  $\text{cm}^{-1}$  苯环骨架振动特征吸收峰都逐渐减弱,纺丝液分子内形成亚甲基键桥,分子结构初步形成交联结构,但液固比相比升温时间对纺丝液结构的影响要明显。另外,上述区域的吸收峰在合成温度为 120℃ 时减弱达到最大,超过 120℃ 时,木材液化物纺丝液红外光谱随温度的增加变化不大。

**关键词:**FTIR;木质碳纤维;纺丝液;化学基团;合成条件

**中图分类号:**S781.7      **文献标志码:**A      **文章编号:**1001-7461(2012)05-0194-03

## Effect of Synthesis Conditions on the Structure of Spinning Solutions for Preparing Wood-based Carbon Fibers

MA Xiao-jun, YUAN Cheng, YANG Hong-mei, YU Li-li

(College of Packaging & Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

**Abstract:** The spinning solution for preparing wood-based carbon fiber was synthesized from liquefied wood in phenol by adding hexamethylenetetramine (HMTA) as a synthetic agent. The changes of chemical groups of the spinning solutions obtained under the various synthetic conditions were investigated by FTIR spectroscopy. The results showed that the intensity of absorption peaks at 3 425—3 406  $\text{cm}^{-1}$  assigned to O-H stretching band and at 1 632 and 1 454  $\text{cm}^{-1}$  assigned to the characteristic vibrations of aromatic ring gradually weaken with increasing the phenol/wood ratio and heating time, which were attributed to the formation of methylene bridge and the crosslinkage of spinning solution. Effect of the phenol/wood ratio on the structure of spinning solution was more significant than heating time. It was also found that these absorption peaks of spinning solution decreased maximally at the synthetic temperature of 120℃, but the changes of chemical groups of the spinning solution was not obvious above 120℃.

**Key words:** FTIR; wood-based carbon fiber; spinning solution; chemical group; synthetic condition

作为先进复合材料最重要的增强材料碳纤维,以其良好的机械性能、抗腐蚀性能、导电和导热性能而被广泛应用于各个领域。随着化石资源的短缺以及环境问题的日益严峻,以木质资源为主要原料的碳纤维研究而被广泛关注<sup>[1]</sup>。K. Sudo<sup>[2]</sup>等利用蒸汽爆破法获得桦木木素,加氢处理后制成抗拉强度高 890 MPa 的木素基碳纤维。S. Kubo<sup>[3]</sup>等通过

先去除针叶材醋酸木素(SAL)中的不溶性高分子大基团,并将剩余挥发性物质进行热处理,再进行熔融纺丝并炭化获得碳纤维。J. F. Kadla<sup>[4]</sup>等将木素与聚乙烯混合后纺丝,制备出抗拉强度为 400~550 MPa 的碳纤维。本文作者提出了以木材液化物为原料制备碳纤维的设想和思路,并获得了成功,制备出木材液化物碳纤维性能远高于上述木质碳纤维。

合成具有纺丝能力的纺丝液是制备木材液化物碳纤维的关键<sup>[5-7]</sup>。在木材液化物纺丝液的合成过程中,其合成条件的改变对纺丝液化学结构的改变不但影响纺丝液的成纤工艺,也影响到后期的纤维以及碳纤维的质量<sup>[8-9]</sup>。为此,利用 FTIR 考察了苯酚、木材比(液固比)、升温时间、合成温度等合成条件对木材液化物纺丝液结构变化的影响,分析木材液化物的成纤机理,为进一步提高木材液化物碳纤维的性能提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

杉木(*Cunninghamia lanceolata*)木粉;苯酚(分析纯),北京市笃信精细制剂厂;磷酸(分析纯),北京化工厂;六次甲基四胺(分析纯),汕头市西陇化工厂有限公司;盐酸,北京化工厂;甲醛,汕头市西陇化工厂有限公司。

### 1.2 纺丝液的制备

将一定比例配置的苯酚/木材质量比(液固比)的杉木、苯酚和 10% 的磷酸(按苯酚的质量比)在 160℃ 液化 2.5 h 制备木材液化物,将木材液化物与 5% 的合成剂六次甲基四胺(按液化产物的质量比)加入反应管中,按照设定的升温时间从室温加热到合成温度反应后制成纺丝液。

### 1.3 方法

采用法国 BRUKER 公司生产的 Tensor27 型傅立叶红外光谱仪测定不同条件下制备的木材液化物碳纤维纺丝液,获得其红外光谱图谱。将不同条件下的纺丝液真空干燥后研磨成粉末,采用 1:300 KBr 压片法制备成样品,扫描次数 32,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,扫描范围 500~4 000 cm<sup>-1</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 液固比对纺丝液结构的影响

从图 1 可以看出,随着液固比的增加,纺丝液 3 396~3 417 cm<sup>-1</sup>、1 595~1 512 cm<sup>-1</sup>、1 454 cm<sup>-1</sup>、1 359 cm<sup>-1</sup>、1 228 cm<sup>-1</sup> 处酚羟基以及苯环骨架振动特征吸收峰逐渐减弱;1 039 cm<sup>-1</sup> 处羟甲基的吸收峰强度也逐渐减小,而 1 172 cm<sup>-1</sup>、1 101 cm<sup>-1</sup> 处次甲基醚键的吸收峰变化不大;代表芳环单 H 取代的 692 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰几乎消失,代表芳环邻位、对位取代 831 cm<sup>-1</sup>、754 cm<sup>-1</sup> 的 2 个吸收峰强度也明显减弱,说明苯酚/木材比例越高,木材液化越完全,液化物中酚化物含量越多,在随后的纺丝液合成过程中,合成剂六次甲基四胺能够充分地

之发生反应,因此也消耗了体系中较多的酚羟基以及苯环上的活性氢,形成了足够多的亚甲基键桥,致使纺丝液内部结构交联程度增强,木材液化物纺丝液的纺丝能力提高<sup>[10-13]</sup>。这与实际纺丝过程相吻合,即苯酚/木材比越高,纺丝液越容易纺丝,且连续纺丝能力越好。

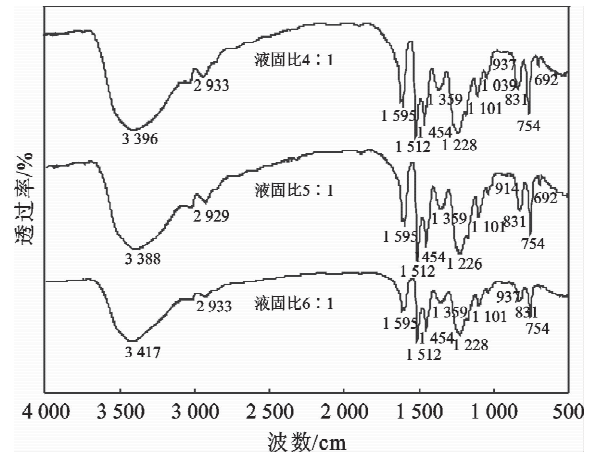


图 1 不同液固比下纺丝液的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of spinning solution at various phenol/wood ratios

### 2.2 升温时间对纺丝液结构的影响

从图 2 可以看出,随升温时间的延长,纺丝液 3 423~3 419 cm<sup>-1</sup>、1 610~1 512 cm<sup>-1</sup>、1 454 cm<sup>-1</sup>、1 363 cm<sup>-1</sup>、1 228 cm<sup>-1</sup> 处酚羟基以及苯环骨架振动特征吸收峰逐渐减弱;而 1 101 cm<sup>-1</sup> 处次甲基醚键的吸收峰变化不大;代表芳环邻位、对位取代的 832 cm<sup>-1</sup>、754 cm<sup>-1</sup> 的 2 个吸收峰强度减弱。这说明随着升温时间的增加,合成剂六次甲基四胺分解的较缓慢,纺丝液体系中主要消耗了数量较多的酚化物以及苯环上的活性氢。但总的来看,纺丝液的官能基团变化的程度不是很明显,这是由于木材液化物在合成纺丝液时对温度的要求极其苛刻,而且合成的温度范围较窄;在升温过程分解的六次甲基四胺在低温下很难与液化物发生合成反应,导致大量的六次甲基四胺分解物以气体的形式散失掉,从而在后期的高温合成时无法再提供较多的反应物,因此也就对木材液化物纺丝液结构的影响较小。

### 2.3 合成温度对纺丝液结构的影响

从图 3 可以看出,在合成温度为 120℃ 以下时,纺丝液 3 425~3 406 cm<sup>-1</sup>、1 610~1 512 cm<sup>-1</sup>、1 454 cm<sup>-1</sup>、1 362 cm<sup>-1</sup>、1 227 cm<sup>-1</sup> 处酚羟基以及苯环骨架振动特征吸收峰随温度的升高而逐渐减弱;1 040 cm<sup>-1</sup> 处羟甲基的吸收峰强度也逐渐减小,而 1 172 cm<sup>-1</sup>、1 101 cm<sup>-1</sup> 处次甲基醚键的吸收峰变化不大;代表芳环单 H 取代的 692 cm<sup>-1</sup> 处的吸收

峰几乎消失,代表芳环邻位、对位取代的  $832\text{ cm}^{-1}$ 、 $754\text{ cm}^{-1}$  的 2 个吸收峰强度减弱,说明合成温度越高,合成剂六次甲基四胺分解的越完全,与苯环发生加成反应的甲醛数量越多;反应生成的部分羟甲基又可以与苯环上未反应的活性氢原子失水缩合,形成亚甲基键桥;纺丝液中的部分酚羟基之间随温度的升高也发生了脱水缩合反应,纺丝液体系的交联程度提高,初始纤维力学性能增加<sup>[14-15]</sup>。合成温度超过  $120^{\circ}\text{C}$  时,上述区域的吸收峰变化不大,说明合成温度继续升高,合成剂六次甲基四胺已经完全分解,合成体系中不再有甲醛产生,导致纺丝液各官能基团变化不大,同时也证明纺丝液合成过程中主要以加成反应为主,缩合反应为副,生成的亚甲基数量较少,导致初始纤维的力学强度较低,这与其力学实验所得结果一致<sup>[8]</sup>。

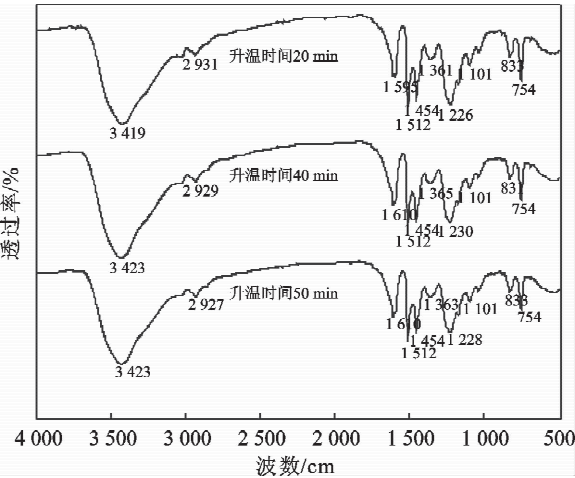


图 2 不同升温时间下纺丝液的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of precursors at various heating time

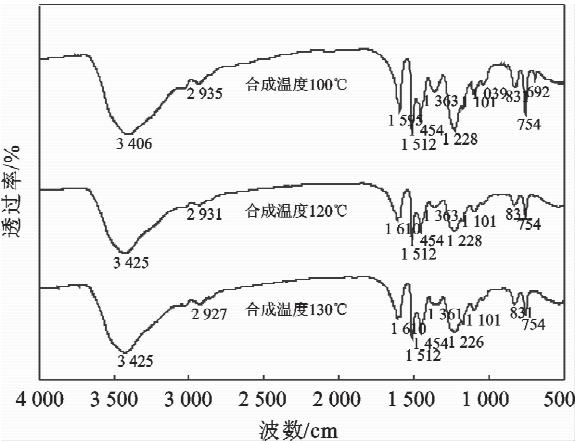


图 3 不同合成温度下纺丝液的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra of precursors at various synthetic temperatures

3 结论与讨论

利用木材液化物制备碳纤维材料是提高木材等生物质材料附加值的重要方法,但其纺丝液的合成

及其结构变化对后续的工艺影响较大。利用红外光谱技术考察了合成条件对木材液化物纺丝液分子结构的影响。结果表明,液固比及升温时间的增加,木材液化物纺丝液红外光谱在  $3\,396\sim3\,417\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,595\sim1\,512\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,359\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,228\text{ cm}^{-1}$ 、 $832\text{ cm}^{-1}$ 、 $754\text{ cm}^{-1}$  等处都发生了改变,说明合成纺丝液的过程中液化物中的酚羟基之间发生了脱水缩合反应,纺丝液的聚合度增加,分子量增大;同时液化物中有部分羟甲基之间进行缩合反应,形成了热稳定性较差的次甲基醚键;同时部分羟甲基也可以与芳环上未反应的活性点的氢原子失水缩合,形成亚甲基键桥。合成温度为  $120^{\circ}\text{C}$  以下时,木材液化物纺丝液  $3\,425\sim3\,406\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,610\sim1\,512\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,362\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,227\text{ cm}^{-1}$  处酚羟基以及苯环骨架振动特征吸收峰随温度的升高而逐渐减弱,而  $1\,172\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,101\text{ cm}^{-1}$  处次甲基醚键的吸收峰变化不大;合成温度超过  $120^{\circ}\text{C}$  时,上述区域的吸收峰随温度的增加变化不大。综合考虑,液固比比升温时间、合成温度对纺丝液结构的影响要明显,因此,合适的液固比对木材液化物纺丝液的合成至关重要。

参考文献:

[1] BYRNE C E, NAGLE D C. Carbonization of wood for advanced materials applications[J]. Carbon, 1997, 35(2): 259-266.

[2] SUDO K, SHIMIZU K, NAKASHIMA N, *et al.* A new modification method of exploded lignin for the preparation of a carbon-fiber precursor[J]. J. Applied Polymer Sci., 1993, 48(8): 1485-1491.

[3] KUBO S, URAKI Y, SANO Y, *et al.* Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping [J]. Carbon, 1998, 36(7): 1119-1124.

[4] KADLA J F, KUBO S, VENDITTI R A, *et al.* Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications [J]. Carbon, 2002, 40(15): 2913-2920.

[5] 马晓军, 赵广杰. 木材苯酚液化物纳米纤维的制备工艺研究 [J]. 西北林学院学报, 2007, 22(5): 155-158.

MA X J, ZHAO G J. Study on the technology of nanofiber prepared wood liquefaction products in phenol [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2007, 22(5): 155-158. (in Chinese)

[6] MA X J, ZHAO G J. Structure and performance of spinning solution prepared from liquefied wood in phenol [J]. Wood and Fiber Science, 2008, 40(3): 470-475.

[7] MA X J, ZHAO G J. Preparation of carbon fibers from liquefied wood [J]. Wood Science and Technology, 2010, 44(1): 3-11.

[8] LIU R G, SHEN Y Y, SHAO H L, *et al.* Analysis of lyocell fibers formation as a melt-spinning process [J]. Cellulose, 2001, 8(1): 13-21.