

## 木材苯酚液化产物制备碳纤维的初步探讨



MA Xiao-jun

马晓军<sup>1,2</sup>, 赵广杰<sup>2</sup>

(1. 天津科技大学 包装与印刷工程学院, 天津 300222;

2. 北京林业大学 材料科学与技术学院, 北京 100083)

**摘 要:** 为拓宽木材液化产物的应用领域,提高木材产品的附加值,实现木材的高效利用,在研究木材苯酚液化产物特性的基础上,提出了木材苯酚液化产物碳纤维材料的制备构思和工艺路线。利用木材苯酚液化产物为前驱体,通过加入反应剂如六次甲基四胺等调制纺丝液,熔融纺丝后将纤维在甲醛和盐酸混合溶液中加热固化形成网状交联结构,然后在惰性气体保护下高温炭化制备成碳纤维,同时对制备过程中可能存在的影响因素进行了分析。

**关键词:** 木材苯酚液化;木材纤维;碳纤维

中图分类号:TQ35

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)02-0029-04

## Preliminary Study on Preparation of Carbon Fiber from Wood-phenol Liquefaction Products

MA Xiao-jun<sup>1,2</sup>, ZHAO Guang-jie<sup>2</sup>

(1. College of Packaging & Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China;

2. College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to widen the application of wood liquefaction products, to improve the added value of wood products, and to realize the highly effective uses of wood, on the basis of studying the characteristics of phenolated wood, the ideas of preparing carbon fiber from wood-phenol liquefaction products and its technical route were proposed. Wood liquefaction products in phenol was used as precursor to prepare spinning solution by mixing with reactant such as HMTA. The filaments prepared by melt-spinning was heated and solidified by soaking in an acid solution containing HCl and HCHO as main components to form the network crosslinking structure. Finally the filaments were carbonized into carbon fibers at high temperature under a stream of inert gas. Besides, some influencing factors in the course of preparation were analyzed.

**Key words:** wood-phenol liquefaction; wood fiber; carbon fiber

碳纤维材料具有高拉伸强度、高拉伸模量、耐高温、耐腐蚀、低热膨胀、自润滑和生体相容性好等特殊性能,是理想的耐烧蚀、结构和功能性复合材料组元,已成为开发各种复合材料不可缺少的原料<sup>[1]</sup>。目前,世界碳纤维材料的原料主要依赖聚丙烯腈(PAN)和石油精制残渣沥青以及煤焦油。但是,随着化石资源的日趋枯竭,以及能耗大和环境污染严重等因素,新的碳纤维原材料的开发已迫不及待<sup>[2]</sup>。木材资源丰富,且可实现持续性利用,其中含有丰富的纤维素和木质素<sup>[3]</sup>,两者都是碳纤维良好的原始原料,而且大量废弃的木材和木材加工剩余物都可成为碳纤维原料来源,从而降低了生产成本。同时利用木材制备碳纤维可以提高木材的使用价值,拓宽木材应用领域。但由于木材是天然高分子聚合物,且难熔难溶,以前纤维素基碳纤维和木质素基碳纤维都是通过化学方法将纤维素和木质素从木材中分解出来,再纺丝、炭化制备成碳素纤维材料<sup>[4]</sup>。这种制备工序复杂,生产成本低,分解中对环境产生污染,碳纤维的得碳率和抗拉强度低,而且也使得木材中的其他大量含碳分子被遗弃,限制了此类碳纤维材料的发展。要降低木材前驱体碳纤维的生产成本,提高产品的性能,必须首先使木材具有可纺性,而只有

收稿日期:2005-10-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(30471351);国家林业局木材科学与技术重点实验室开放研究基金资助项目(CRIWI 2006-04)

作者简介:马晓军(1975-),男,陕西周至人,讲师,博士生,主要研究方向为木材液化产物的利用。

把木材变成液体才能使木材具有可纺性。木材液化技术正好解决了这个难题。通过液化, 固态木材被分离成具有活性的液态小分子, 并且具有一定的流动性, 这就使木材的可纺性得以实现, 为木材的全面制备碳纤维材料奠定了基础。

## 1 木材液化产物以及碳纤维材料制备构想

### 1.1 木材液化

木材液化技术始于 1925 年, 主要是指在某些有机物或催化剂的存在, 以及加压或常压条件下, 将木材转化为液体的热化学过程。通过液化方式可以将固态木材大分子降解成具有反应活性的液态小分子, 从而使木材转化为醇类、可燃性油或其他带有特定官能团的化合物, 成为燃料或化工原料被使用。

当前木材液化方法主要分为两种, 一种为酚存在下, 以酸为催化剂的中温反应, 或无催化剂的升温液化; 另一种为多元醇存在下, 以碱为催化剂的木材液化。根据木材液化方法的不同, 产物结构与用途也不同。木材酚解产物可用于制备酚醛树脂和环氧树脂, 醇解产物可用于制备聚氨酯材料<sup>[5]</sup>。

### 1.2 木材苯酚液化及其产物特性

木材苯酚液化分有催化剂和无催化剂两种。无催化剂下的木材苯酚液化要求的温度较高, 能源消耗大, 因此当前较为常用的方法是在酸性催化剂条件下的木材苯酚液化<sup>[6]</sup>。在苯酚液化木材体系中, 以木质素最容易液化, 其次为半纤维素, 而纤维素是最难液化的。由于酚化木材的结合酚量越大, 则反应生成物的物理力学性能越好, 因此液化产物中结合酚和残渣率被作为液化程度和效果好坏的重要指标<sup>[7-8]</sup>。

研究发现, 纤维素的苯酚液化产物为 5-羟甲基糠醛 (HMF)、低聚糖和葡萄糖等; 木质素的苯酚液化产物主要是松柏醇和愈创木酚以及酚化物<sup>[9]</sup>。这样苯酚液化木材中含有大量的酚化物和未反应的少量苯酚, 只要加入甲醛或六次甲基四胺等就可以生成线型酚醛树脂 (Novolak)。在酸性催化剂下苯酚中液化木材制取的 Novolak 树脂, 黏度比常规合成的 Novolak 树脂高一个数量级, 其表观热流动温度也高于 Novolak 的热流动温度。对生成的木材基线型酚醛树脂的剪切应力 ( $\tau$ ) 与剪切速率 ( $v$ ) 的关系研究表明, 苯酚化木材树脂熔体是剪切稀化流体。酚化木材的固化行为依赖于结合苯酚的数量, 结合苯酚在 80% 以上时与常规树脂相似, 其机械性能也随着结合苯酚的数量增加而提高; 结合苯酚高于 100% 时, 其弹性模量 (MOE) 与常规树脂相当<sup>[10-11]</sup>。同时, 由于 Novolak 树脂在熔融状态具有一定的拉丝性, 可用于纺制酚醛纤维, 因此木材苯酚液化产物生成的线型酚醛树脂完全可以用于制备纺丝液。

### 1.3 木材苯酚液化产物制备碳纤维材料的思路

从木材苯酚液化及其产物的特性分析说明, 木材苯酚液化产物可以用于制备碳纤维。基于这样的考虑, 首先通过木材或化学修饰木材的苯酚液化物得到单离状态的细胞壁主成分纤维素、半纤维素和木质素, 然后加入硬化剂如六次甲基四胺, 进行缩聚反应制备纺丝液, 熔融纺丝后对纤维进行硬化和固化, 再通过炭化最终得到木材液化产物的碳纤维材料。

通过上述方法制备木材前驱体碳纤维时无须分离出木材的主成分, 缩短了木材前驱体碳纤维制备工艺, 降低生产成本, 同时解决了以前制备碳纤维中只利用部分木材成分的问题, 提高了木材的利用效率。

## 2 主要工艺路线

一般的碳纤维制备主要由纺丝、稳定化、炭化 3 部分组成<sup>[12-14]</sup>, 因此木材苯酚液化产物的碳纤维制备过程大体可分为以下几部分。

### 2.1 纺丝液的制备

在酸性催化剂条件下, 将木材与苯酚混合加热进行液化, 液化产物由木材主成分的小分子和少量未反应的苯酚构成, 具有一定的反应活性和流动性。但这种液化产物不能直接用于纺丝, 主要由于木材液化后其主要成分已被分解成小分子, 分子链已被打断, 分子间的线性长链结构难以形成。须在液化物中加入少量反应剂如六次甲基四胺、甲醛等通过加热使液化产物调制成能够用于纺丝的纺丝液, 该纺丝液具有一定的黏度和拉丝性, 溶液中分子初步形成线性结构, 可进行纺丝<sup>[15]</sup>。但注意在调制纺丝液时一

定要控制好反应剂的量和加热温度,反应剂投入过多或加热温度过高都会使纺丝液中的分子结构由线型向体型转变,造成溶液玻璃化转变温度升高,纤维固化加快,脆性较大而不易缠绕;同时溶液黏度增加,纺丝液的流动性变差,增加了纺丝难度<sup>[16-17]</sup>。理想的纺丝原液应该是具有一定相对分子质量( $M_r$ ),但黏度不能太高,即 $M_r$ 增加阶段的产物,这样,不仅可以保证纺丝的顺利进行,而且可以使生成的纤维在后处理过程中交联,保证了强度的需要。

## 2.2 熔融纺丝

木材苯酚液化产物制备的纺丝液通过 $N_2$ 压在熔融状态供给纺丝设备,控制 $N_2$ 压的大小调节纺丝液的流量,纺丝液在压力作用下从喷丝板毛细孔挤出。在喷丝板和卷绕装置之间,丝条必须拉伸至需要的细度并充分冷却固化。丝条的冷却固化通常是在喷丝孔至卷绕装置之间的空气中完成的,为加强冷却效果和冷却条件,可在丝条运行的垂直或平行方向吹风。丝条被收集在卷绕装置上,最终形成具有一定强度的初始纤维<sup>[18-19]</sup>。

在纺丝过程中,纺丝液流体将经历两种变化,即通过喷丝孔挤出和拉长而成为长径比无限大的连续细丝的几何形状变化以及由液态变为固态的物理状态的变化。同时流体在纺丝过程中受到喷丝孔中的剪切应力和出喷丝孔后自由丝条的单轴拉伸应力的影响,从而形成纤维。由于一般喷丝孔径在0.1~0.5 mm范围,而形成的丝条的直径不过20~30  $\mu\text{m}$ ,因此丝条的拉伸应在喷丝孔口至丝条固化之间进行。形成的初始纤维的结构是在分子取向和拉伸应力作用下非等温过程的产物,主要受纺丝过程中熔体的拉伸,运动丝线上的传热和丝条的结晶动力学的影响。

## 2.3 纤维固化

由于初始纤维内部没有完全形成体型网状结构,纤维抗拉强度较低,因此需要对初始纤维进行固化交联,增加其强度。将初始纤维浸入主成分为HCl和HCHO的溶液中进行固化,使得纤维原丝在酸催化作用下进一步同甲醛发生加成缩合反应,生成亚甲基桥键 $-\text{CH}_2-$ 和亚甲基醚 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 键化合物。由于纺出的纤维和甲醛的反应为固液反应, $\text{HOH}_2\text{C}^+$ 碳正离子需扩散到纤维内部才能与芳环反应<sup>[20-21]</sup>。因此,调变固化反应过程中的酸浓度、交联剂浓度、反应温度和时间等参数,有效控制 $\text{HOH}_2\text{C}^+$ 碳正离子的扩散和与芳环的反应,是最终形成外表及内部高度均匀交联的不熔纤维的关键。溶液升温速度不超过 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,否则初始纤维由于来不及固化而被熔融。加热到 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 保持数小时,使纤维充分固化,然后将纤维水洗烘干。

## 2.4 炭化

将固化后的纤维在惰性气体(一般用 $N_2$ )保护下加热到 $800\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右使其炭化,最终得到含碳量在90%以上的碳纤维材料。在炭化过程中,炭化温度升温速度不能太快,一般控制在 $2\sim 5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。由于在 $200\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,纤维材料在高温下要发生裂解,会产生大量的气体,升温速度过快,大量的裂解气体从纤维内部冲出,使得碳纤维的微结构产生许多缺陷,会降低碳纤维强度<sup>[22-23]</sup>。

## 3 国内外研究概要

利用液化木材制备碳纤维属新兴的研究领域,国内外报道很少,目前只有日本的Tsujiimoto和Yoshida小组做过研究。1984年Tsujiimoto等<sup>[6,15,17]</sup>人将乙酰化木材溶于苯酚,加入固化剂,加热可生成具有较好拉丝性的溶液,拉丝后并以一定速率加热使其硬化,这些纤维在电加热炉中以 $5.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热直至最高为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ ,完成炭化,可获得满意的碳纤维。按日本工业标准JIS-R7601测定其抗拉强度为1 GPa,与通用的沥青碳纤维相当。用同样的方法,也可由未经改性的木材制备出抗拉强度达1.2 GPa的碳纤维。

Yoshida等<sup>[24]</sup>为研究液化木材制备碳纤维,以淀粉作为木材的替代模型,用淀粉与苯酚的质量比1:3的混合物在硫酸催化剂下于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 液化30 min,液化物被加入甲醛后制备成纺丝液,纺丝后纤维浸泡在HCHO的酸性溶液中进行纤维固化,然后中和、水洗后烘干,在 $N_2$ 气中 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 炭化1 h得到生物质基碳纤维。但是由于在制备中加入了MgO中和剂而影响了其纺丝性和生成的碳纤维的机械性能。

随后 Yoshida 等<sup>[25]</sup>人用咪唑代替 MgO 与废旧木材用上述方法生成木材酚醛树脂,该树脂被溶解在甲醇中然后在 105 ℃ 喷射成几百纳米到 7 μm 的小颗粒,利用“聚合物混合方法”将这些颗粒分散到高浓度聚乙烯的甲苯溶液中,蒸馏出甲苯后将混合体在 165 ~ 185 ℃ 条件下熔融纺成纤丝,在 HCHO 的酸溶液中稳定化处理,在 N<sub>2</sub> 中 1 000 ℃ 炭化 1 h 成功制备出碳纤维。该碳纤维在 800 ℃ 用水蒸气活化可以进一步被制成活性碳纤维。

## 4 总结与展望

木材液化产物的碳纤维制备工艺简单,原料资源丰富,生产成本较低,具有广阔的市场前景。同时也提升了木材产品的价值,实现了木材产业的高效、高值的奋斗目标。但是由于木材液化物制备碳纤维的研究还处在起步阶段,尚有大量的研究工作需要去探索,如木材液化产物的降解程度对碳纤维强度的影响;液化产物的残渣尺度对碳纤维结构的影响等等,因此今后木材科研人员应在此方面加大研究力度,尽早实现木材液化产物碳纤维的产业化生产。

### 参考文献:

- [1]王茂章,贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用[M]. 北京:科学出版社,1984.
- [2]沈曾民. 新型碳材料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [3]尹思慈. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社,1996.
- [4]杨之礼,蒋听培. 纤维素与粘胶纤维(中)[M]. 北京:纺织工业出版社,1981.
- [5]何江,吴书泓. 木材的液化及其在材料中的应用[J]. 木材工业,2002,16(2):9-11.
- [6]木质新素材ハンドブック編集委員会. 木质新素材ハンドブック[M]. 日本:技报堂出版,1996.
- [7]张求慧,赵广杰. 木材的苯酚及多羟基醇液化[J]. 北京林业大学学报,2003,25(6):71-76.
- [8]MORITA M, YAMAWAKI Y, SHIGEMATSU M, et al. Preparation and properties of a cyanoethylated wood latex[J]. Mokuai Gakkaishi, 1990,36(8):659-664.
- [9]ALMA M H, YOSHIOKA M, YAO Y, et al. Some characterizations of hydrochloric acid catalyzed phenolated wood-based materials[J]. Mokuai Gakkaishi, 1995,41(8):741-748.
- [10]LIN L, YOSHIOKA M, YAO Y, et al. Physical properties of moldings from liquefied wood resins[J]. J Applied polymer science, 1995,55:1563-1571.
- [11]ALMA M K, YOSHIOKA M, YAO Y, et al. Preparation and characterization of the phenolated wood using hydrochloric acid as catalyst[J]. Wood Science and Technology, 1995,30:39-47.
- [12]吴长路. 木质基碳纤维[J]. 玻璃钢/复合材料,2002,6:34-35.
- [13]KUBO S, URAK S, SANO Y. Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping[J]. Carbon, 1998,36:1119-1124.
- [14]KADLA J, KUBO S, VENDITTI R, et al. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications[J]. Carbon, 2002,40:2913-2920.
- [15]白石信夫. 木材のプラスチック化[J]. 木材学会,1986,32(10):755-762.
- [16]TSUJIMOTO N. In Preprints for 14th Symposium on Chemical Processing of Wood[C]. Kyoto: [s. n.],1984:17.
- [17]TSUJIMOTO N. Recent research on wood and wood-based materials[C]//The Society of Materials Science. Japan; Elsevier Applied Science, 1993:169-183.
- [18]吴大诚,杨忠和,古大治,等. 合成纤维熔体纺丝[M]. 北京:纺织工业出版社,1980.
- [19]SUDO K, SHIMIZU K. New carbon fiber from lignin[J]. J Applied Polymer Science, 1992,42(1):127-134.
- [20]刘春玲,郭全贵,史景利,等. 用固化反应法制备酚醛纤维[J]. 材料研究学报,2005,19(1):28-34.
- [21]黄发荣,焦扬声. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [22]TSUJIMOTO N, NAOHJIK O. Study on wood-phenol resin fiber[C]//International Symposium on Wood and Pulp Chemistry. [s. l.]: [s. n.],1985:19-20.
- [23]LIU Qing-feng, LV Yong-gang, HE Fu, et al. Study on the pyrolysis of wood-derived rayon fiber by thermogravimetry-mass spectrometry[J]. Journal of Molecular Structure, 2005,733:193-202.
- [24]OKABE k, YAO T, SHIRAIISHI N, et al. Preparation of thin carbon fibers from waste wood-derived phenolic resin[J]. Journal of Materials Science, 2005,40(5):3847-3848.
- [25]YOSHIDA C, OKABE K, YAO T, et al. Preparation of carbon fibers from biomass-based phenol-formaldehyde resin[J]. Journal of Materials Science, 2005,40(1):335-339.