

# 表面活性剂对煤沥青浸渍性能的影响

宋发举, 李铁虎, 王大为, 周振中

(西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

**摘要:** 研究了表面活性剂对煤沥青浸渍性能的影响。实验结果表明: 加入少量的表面活性剂后, 煤沥青的软化点、粘度等流变性能都得到较大幅度的改善, 而残炭率影响不大。对表面活性剂改性煤沥青的机理进行了比较深入地探讨。

**关键词:** 煤沥青; 表面活性剂; 粘度; 软化点; 残炭率

**中图分类号:** TB322

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-5053(2006)05-0073-04

C/C 复合材料由于具有密度低、强度高、热膨胀系数小、抗热冲击性能好、抗疲劳、抗蠕变、耐腐蚀、耐磨损等优异的性能, 不仅在航空航天领域得到广泛应用, 而且在机械、冶金、化工和生物医学等许多方面具有巨大的应用潜力<sup>[1,2]</sup>。C/C 复合材料, 一般多采用碳纤维多相编织制成预制坯体。由于坯体的密度小, 性能低而不能满足实际应用的需要, 为此需进一步提高密度。通常采用的方法有化学气相沉积 (CVD)、液相浸渍炭化 (IC)。就常用的两种制备工艺来讲, 化学气相沉积法的周期长、成本高、性能好, 而浸渍炭化法的周期短、成本低, 但性能差。由于煤沥青具有资源丰富、价格低廉、含碳量高、流动性好、易石墨化等优点<sup>[3]</sup>, 并对纤维有很好的浸润性, 炭化后残留的炭沿孔壁收缩, 它在流动和变形时不会破坏碳纤维的排列结构, 同时也很容易渗入碳纤维织物中, 因此它被作为一种浸渍剂而广泛应用<sup>[4]</sup>。

用煤沥青浸渍制备 C/C 复合材料, 沥青的性能是决定 C/C 复合材料性能的主要因素。为提高煤沥青的浸渍效率, 国内外许多学者对煤沥青的改性进行了深入的研究, 其目的主要有两个: 一是提高炭化后的残炭率<sup>[5]</sup>; 二是降低浸渍时的粘度<sup>[6]</sup>、提高熔融煤沥青的流动性。浸渍剂进入碳纤维预制件孔隙中主要靠煤沥青的流动, 故使用低粘度的浸渍剂在达到同样增重时所需要的浸渍压力和浸渍时间可适当减少, 使生产设备和工艺得以简化, 降低制造成本。目前我国炭素生产企业多使用添加一定量的煤

焦油或葱油, 通过稀释来降低软化点和粘度, 但由于加入比例相对较高 (一般 5% ~ 10%), 致使浸渍剂的残炭率明显下降, 又产生了不利的一面, 因此也存在一定的局限性<sup>[7,8]</sup>。本文对在沥青中加入表面活性剂, 以达到降低沥青的粘度、改善沥青的浸渍性能进行了初步探讨。

## 1 实验

### 1.1 原料及试剂

中温煤沥青: 工业品, 武钢焦化厂生产, 其性能指标如表 1 所示;

表 1 煤沥青的性能指标

Table 1 Some properties of coal tar pitch

C/H	SP	QI	BI	CY
	t/C	wt%	wt%	%
1.56	82.0	6.82	20	52.6

单硬脂酸甘油酯 (简称单甘酯): 工业品, 沈阳三威油脂化工有限公司生产;

脂肪醇聚氧乙烯醚 (商品名: 平平加): 工业品, 陕西西安石油化工厂生产;

### 1.2 性能测试

沥青黏度测定采用 NDJ-79 型旋转式黏度计, 电炉加热, 传热介质为甘油, 将待测沥青试样磨细放入 10mL 烧杯中, 然后将烧杯移至甘油浴中, 缓慢升温至 200℃ 左右, 再逐渐降低温度。先对黏度计进行零点校正, 待沥青处于流动性很好的液体状态时, 将转筒插入液态沥青中直到完全浸没为止, 再将转筒挂钩通过延伸杆悬挂于减速器的挂钩上, 启动电机, 转筒旋转并从开始晃动到对准中心, 当指针稳定后即可读数, 由此测得不同温度下的沥青黏度, 测试剪

收稿日期: 2005-08-22 修订日期: 2005-11-07

基金项目: 航空技术支撑项目 (No. 41801060501)

作者简介: 宋发举 (1966—), 男, 博士研究生, 研究方向: 特种碳材料, (E-mail): sfj661266@sina.com。

切速率为 36 s, 当沥青黏度增大使转筒转动出现异常时即停止测试。

软化点 (SP) 按 GB2294—80《煤沥青软化点测定方法》测定; 残炭率 (CY, 亦即结焦值) 按 GB82727—88《煤沥青结焦值测定方法》测定; 红外光谱 (FT-IR) 采用 Bmver 公司 EQU NOX-55 型傅立叶变换红外光谱分析仪分析得到, 分辨率为  $0.2\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 16 次 / s

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性剂对煤沥青软化点的影响

单甘酯和平平加对煤沥青软化点的影响如图 1 所示, 未改性沥青的软化点为  $82.0^\circ\text{C}$ , 加入 3% 单甘酯改性煤沥青的软化点为  $69.1^\circ\text{C}$ , 加入 3% 平平加改性煤沥青的软化点为  $71.9^\circ\text{C}$ 。由此可见, 加入表面活性剂后煤沥青的软化点有较大幅度的下降, 说明表面活性剂对煤沥青具有增塑作用。同时, 从图中还可以看出, 表面活性剂加入量小于 3% 时, 软化点下降较快, 当超过 3% 时, 随着表面活性剂用量增加, 软化点变化不大。这说明表面活性剂的用量已达到饱和状态。因此, 在降低煤沥青软化点的过程中, 少量的表面活性剂就能够达到改性目的。

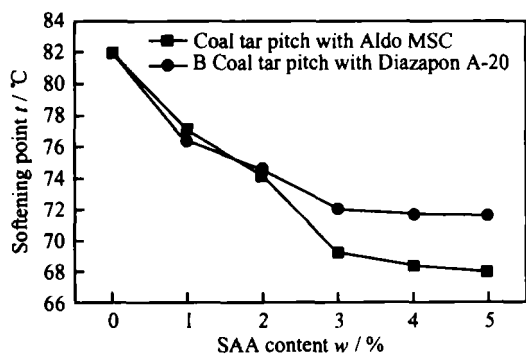


图 1 表面活性剂对煤沥青软化点的影响

Fig 1 Influence of SAA on the softening point of coal tar pitch

### 2.2 表面活性剂对煤沥青粘度的影响

单甘酯和平平加对煤沥青粘度的影响如图 2 所示。在较低温度下 ( $150^\circ\text{C}$  左右), 表面活性剂降低煤沥青粘度的幅度较大, 其中单甘酯的作用更明显。但在较高温度下, 未改性煤沥青和表面活性剂改性煤沥青的粘度相差不大, 其原因是较高温度下煤沥青的粘度已经很小, 表面活性剂的降粘空间有限, 所以改性前后粘度的差别不明显。其次, 由图 2 还可以看出, 在温度变化过程中, 用单甘酯改性煤沥青粘度的变化趋势相对比较平缓, 这是由于在较低温度下单甘酯已经将煤沥青粘度降低到较小值。

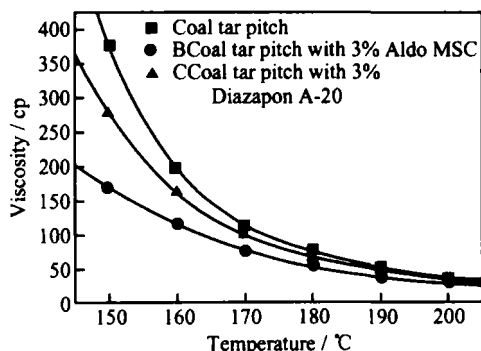


图 2 表面活性剂对煤沥青粘度的影响

Fig 2 Influence of SAA on the viscosity of coal tar pitch

### 2.3 表面活性剂对煤沥青残炭率的影响

单甘酯和平平加对煤沥青残炭率的影响如图 3 所示。未改性沥青的残炭率为 52.63%, 用 3% 单甘酯改性煤沥青的残炭率为 51.13%, 用 3% 平平加改性煤沥青的残炭率为 52.11%。这说明表面活性剂用量在 3% 时, 在较大幅度降低煤沥青软化点的同时, 对残炭率影响不大。从图 3 还可以看出, 随着表面活性剂用量的增加, 改性煤沥青的残炭率经过了降低—升高—降低的过程。这是由于在部分表面活性剂挥发的同时, 部分表面活性剂可能在高温下与煤沥青发生了共聚或缩聚反应<sup>[8]</sup>, 这两种反应都可在一定程度上可提高煤沥青的残炭率。当表面活性剂的用量较小时 (1% ~ 2% 之间), 挥发作用占主导地位, 所以改性煤沥青的残炭率下降。随着用量的增加 (3% 左右), 共聚或缩聚反应造成的影响占主导地位, 所以煤沥青的残炭率显示出上升趋势。当表面活性剂用量进一步增加时, 挥发作用重新占据主导地位, 改性煤沥青的残炭率又开始下降。

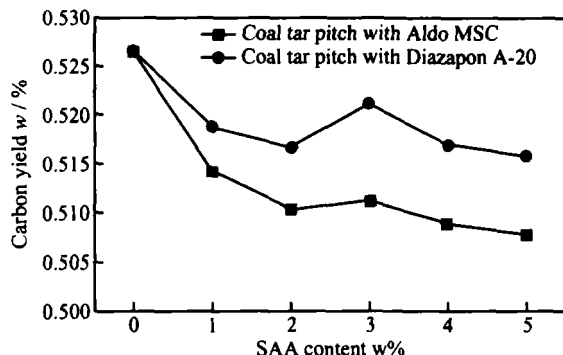


图 3 表面活性剂对煤沥青残炭率的影响

Fig 3 Influence of SAA on the carbon yield of coal tar pitch

### 2.4 红外光谱分析 (FT-IR)

煤沥青改性前后的红外光谱如图 4 所示, 其中 a b c 分别为未改性煤沥青、单甘酯改性煤沥青、平

平加改性煤沥青的红外谱线。由图可见, 改性前后, 各主要峰的位置基本相同, 说明表面活性剂的加入并没有改变煤沥青的化学结构, 即表面活性剂降低煤沥青的软化点、粘度的过程属于物理改性过程。这是由于煤沥青的化学性质比较稳定, 在实验温度 ( $\leq 200^{\circ}\text{C}$ ) 下, 不会与上述两种表面活性剂发生化学反应。

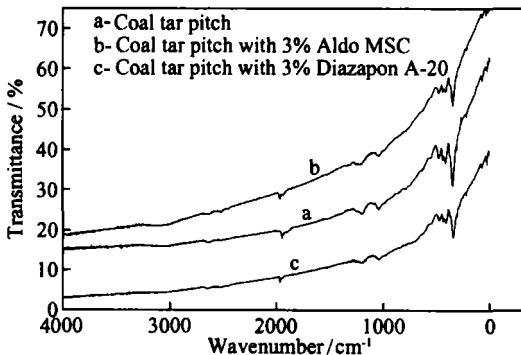


图 4 煤沥青和改性煤沥青的 FT-IR

Fig 4 FT-IR obtained from coal tar pitch and coal tar pitch with SAA

### 3 煤沥青改性机理分析

DM Riggs 等人<sup>[9]</sup>认为煤沥青是由组成它的有机物自身形成的一种“固有溶液”, 各溶解度参数不同的组分相互溶解趋向于形成一种胶束结构, 组成三维梯度溶液; 在胶束中, 烷烃溶解环烷烃, 环烷烃溶解小芳烃, 小芳烃溶解大芳烃等等, 相互间混合热下降到很小, 从而形成稳定的固有溶液。而表面活性剂则是能显著降低溶剂表面张力、液-液界面张力以及具有一定特征结构和吸附性能的物质。向煤沥青中加入上述两种表面活性后, 表面活性剂对煤沥青具有一定的增塑作用。基于 Barry<sup>[10]</sup>, Sears<sup>[11]</sup>等人对增塑过程的研究, 表面活性剂对煤沥青的改性可能经历了如下系列过程:

(1) 表面活性剂润湿煤沥青表面, 并进入煤沥青的孔隙。

(2) 极性的表面活性剂先溶解煤沥青表面的极性分子。

(3) 表面活性剂分子由外部向内部缓慢溶解, 形成很大的内应力, 这一过程需要一定的活化能。

(4) 在吸收作用结束时, 表面活性剂使煤沥青的结构破坏, 一簇簇的表面活性剂分子存在于成堆的煤沥青分子之间, 与煤沥青定向排列的效果相似, 此时, 当给系统施以较高的能量, 煤沥青原有的胶束状态被破坏, 分子间摩擦力减小, 分子的流动变好,

从而起到了改善煤沥青流变性能的作用。

### 4 两种表面活性剂改性效果综合评价

对于浸渍剂煤沥青而言, 软化点、粘度和残炭率是三个重要的性能指标, 它们与浸渍效果直接相关。从实验数据来看, 单甘酯在降低煤沥青的软化点、粘度方面, 改性幅度都明显大于平平加, 说明单甘酯对煤沥青的增塑作用更好。在残炭率方面, 3% 单甘酯改性煤沥青的残炭率为 51.12%, 3% 平平加改性煤沥青的残炭率为 52.09%, 说明二者对煤沥青残炭率的影响相差不大。综合比较表面活性剂对浸渍剂煤沥青的流变性能和残炭率的影响, 可以得出结论: 单甘酯是性能更好的表面活性剂。

### 5 结 论

(1) 在沥青中加入少量的表面活性剂 (如单甘酯, 平平加等), 可以显著改善浸渍效果, 达到提高浸渍质量的目的。

(2) 单甘酯和平平加都能较大幅度地改善煤沥青的流变性能, 同时, 对残炭率的影响不大。其中, 单甘酯的综合改性效果更好。

(3) 在工业生产中, 应用表面活性剂提高浸渍效果, 技术简单, 仅需确保表面活性剂与沥青混合均匀, 而不需改变生产装置和工艺流程, 经济效益显著, 具有广泛的应用前景。

### 参考文献:

- [1] JAE Chun Lee, M N Jin Park. Effect of hold time on reaction of silicon monoxide with activated carbon fiber composites [J]. Carbon, 1999, 37(7): 1075-1080
- [2] NAKAGAWA H, KIBI S, TAGAWA M, *et al*. microtribological properties of ultrathin C60 films grown by molecular beam epitaxy [J]. Wear, 2000, 238(1): 45-47
- [3] 李晔, 黄启忠, 朱东波, 等. 液相浸渍法制备 C/C 复合材料 [J]. 炭素, 2001(4): 14-18
- [4] 宋永忠, 史景利, 朗冬生, 等. 炭/炭复合材料浸渍-炭化工艺的研究 [J]. 炭素技术, 2000(3): 18-21
- [5] LN Q ilang, LIT iehu, ZHENG Changzheng. Carbonization behavior of coal-tar pitch modified with divinylbenzene and optical texture of resultant semi-coke [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(3): 817-826
- [6] 许斌, 欧阳春发, 李铁虎, 等. 硬脂酸改性沥青流变性能的研究 [J]. 煤炭转化, 2002, 25(4): 82-86
- [7] 刘炳强, 李忠强. 活性剂对浸渍效果的影响 [J]. 炭素技术, 2002(1): 25-27
- [8] 胡博. 表面活性剂对沥青性能的影响及其在电极生产中的应用 [J]. 炭素技术, 1998(1): 35-38

- [ 9 ] REGGS D M. Polymer for fibers and elastomers[ J]. ACS symposium series 1984, 260 688
- [ 10 ] BARRY, PAUL, ERNST A. Hauser. Researches on the Structure of Rubber[ J]. Rubbex Age NY: 1928, 23 685-
- [ 11 ] SEARS J Kem, DARBY Joseph R. The technology of Plasticizers 59 [ M ]. New York John Wiley & Sons 1982

## Influence of Surfactants on Impregnation Performance of Coal Tar Pitch

SONG Fa-ju LIT ie-hu WANG Da-w ei ZHOU Zhen-zhong

( School of Materials Science and Engineering, Northwestem Polytechnical University, Xi'an 710072 China)

**Abstract** The effects of the surfactants on the impregnation performance of coal tar pitch are studied in this paper. The results show that the softening point and viscosity of the pitch are significantly decreased by modified with surfactants. These characters are helpful for the impregnation, although the carbon yield decreases slightly. The modifying mechanisms of surfactants on coal tar pitch are also discussed.

**Key words** coal tar pitch surfactant viscosity soft point carbon yield