

## 中间相沥青基泡沫炭发泡过程及其动力学研究

陈石林<sup>†</sup>, 卢梦哲, 郭建光, 段桂英, 陈林  
(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

**摘要:**以AR中间相沥青为原料,结合TG、黏度分析、MS及IR等表征方法研究了中间相沥青基泡沫炭的发泡过程及其动力学特征.结果表明:中间相沥青在发泡过程中主要发生脂肪碳链的热解反应并释放出H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O和CO等气体,导致熔融沥青中的分子组成产生变化,进而引起其黏度变化.在此基础上采用TG分析模拟不同升温速率及发泡温度下中间相沥青的失重过程,并通过拟合中间相沥青恒温阶段的TG曲线,发现中间相沥青的恒温失重率 $\Delta w$ 与发泡时间 $t^b$ 成较好的线性关系,结合Arrhenius方程计算得到不同升温速率下恒温发泡过程的动力学参数.此研究工作对于中间相沥青基泡沫炭的可控制备具有较好的理论指导作用.

**关键词:**中间相沥青;发泡过程;动力学;数学模型

**中图分类号:**TB322

**文献标志码:**A

## Foaming Process of Mesophase Pitch-derived Carbon Foam and Its Kinetic Research

CHEN Shilin<sup>†</sup>, LU Mengzhe, GUO Jianguang, DUAN Guiying, CHEN Lin  
(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** Using AR mesophase pitch as precursor, the foaming process and its kinetic characteristic of mesophase pitch-derived carbon foam were studied by thermogravimetry, viscosity analysis, mass spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy. The results suggest that the aliphatic chains of pitch decomposed during foaming process, thus gases such as H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O and CO were released, and the chemical structures of the pitch were changed, which led to the change of viscosity. In addition, the effect of heating rate and foaming temperature on foaming process of mesophase pitch was investigated based on thermogravimetric analysis, and it was found that mass loss ( $\Delta w$ ) at a constant foaming temperature was proportional to a simple fractional exponent of foaming time ( $t^b$ ). A simple mathematical model was proposed to describe the kinetics of isothermal foaming process for mesophase pitch with respect to heating rate effect by the Arrhenius equation, this research has a theoretical guidance for the controllable preparation of mesophase pitch-derived carbon foams.

**Key words:** mesophase pitch; foaming process; kinetic; mathematical model

\* 收稿日期:2018-05-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51472082), National Natural Science Foundation of China(51472082)

作者简介:陈石林(1967—),男,湖南隆回人,湖南大学副教授,博士

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: chenshilinhuda@sina.com

泡沫炭是一种具有大尺寸孔径的网状碳质多孔材料。1964年, Ford<sup>[1]</sup>首次报道了采用热固性树脂泡沫高温炭化制备得到泡沫炭的工艺。该树脂基泡沫炭具有很大的开孔, 其炭形态为难石墨化的玻态炭, 又被称作网状玻璃质泡沫炭。到20世纪90年代出现了新一代的炭泡沫, 即用煤、石油和中间相沥青<sup>[2]</sup>等作为前驱体替代树脂制备炭泡沫。美国橡树岭国家实验室的 Klett 等人<sup>[3-4]</sup>以中间相沥青为原料, 采用“自发泡”技术制得生料泡沫, 即经炭化、石墨化后得到孔径分布均匀的泡沫炭。这种中间相沥青基泡沫炭具有热导率高、机械强度较高、耐热应力和抗冲击性好等特点, 因此引起了人们的广泛关注和研究<sup>[5-7]</sup>。

有关中间相沥青基泡沫炭发泡机理的研究报道相当多<sup>[8-9]</sup>。Klett 等<sup>[10]</sup>研究了不同沥青前驱体与气泡生长过程中液晶在气泡表面排列有序度的关系, 以及对制备的石墨泡沫热导率的影响; 张志金等<sup>[11]</sup>研究了发泡过程中形核温度、初始压力以及固化温度对孔泡结构的影响规律; Beechem 等<sup>[12]</sup>研究了发泡过程中气泡形状的变化。但中间相沥青的发泡过程及动力学分析鲜有文献报道。

本文以 AR 中间相沥青为原料, 通过分析 TG-DTG 曲线、黏温曲线、质谱图以及不同温度热处理的红外光谱研究了中间相沥青基泡沫炭的发泡机理。在此基础上采用 TG 分析模拟不同升温速率及发泡温度下中间相沥青的发泡过程, 并通过拟合中间相沥青恒温阶段的 TG 曲线, 建立了中间相沥青发泡过程的数学模型, 结合 Arrhenius 方程计算得到不同升温速率下恒温发泡过程的动力学参数。

## 1 实验

### 1.1 原料

本实验以日本三菱化学公司生产的 AR 中间相沥青为原料, 其物理性能参数如表 1 所示。

表 1 AR 中间相沥青的物理性能

Tab.1 Physical properties of AR mesophase pitch

体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	比重(25℃)	软化点/℃	中间相含量/%
>0.65	1.23	275	100
氢/碳比(atom/atom)	甲苯可溶物(TS)/%	吡啶不溶物(PI)/%	
0.58~0.64	35~44	40~50	

### 1.2 分析与表征

采用德国 NETZSCH 公司的 STA449F5 同步热

分析仪对中间相沥青粉末进行 TG 测试, 测试过程中以高纯氮气保护, 气体流量为 20 mL/min, 样品质量为 5~10 mg; 对中间相沥青在高纯氮气保护下升温产生的热解气体进行质谱分析, 测试设备为英国 Hiden 公司的 DECRA 气体分析质谱仪; 采用溴化钾压片法(样品: KBr = 1:100)测定样品的红外光谱, 测试设备为美国 TFS 公司的 Nicolet iS10 红外光谱分析仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 中间相沥青的 TG 分析

中间相沥青的 TG-DTG 曲线如图 1 所示。测试过程升温速率为 5 °C/min, 温度范围为 35~1 000 °C。

由图 1 可以看出, 中间相沥青在 300~550 °C 区间内有较明显的热失重, 最大热失重速率温度为 480 °C, 总失重率为 30.2%。这主要是因为 200~400 °C, 中间相沥青中的轻质组分优先发生热解挥发, 且热解反应速率随温度的升高而加快; 在 400~480 °C, 中间相沥青轻组分以较快的断键速度进入强烈热分解阶段, 单位时间内气体释放量达到最大, 同时伴随着缩聚反应; 480~550 °C, 中间相沥青分子的热解反应逐渐减弱, 而缩聚反应增强, 导致失重速率减慢。

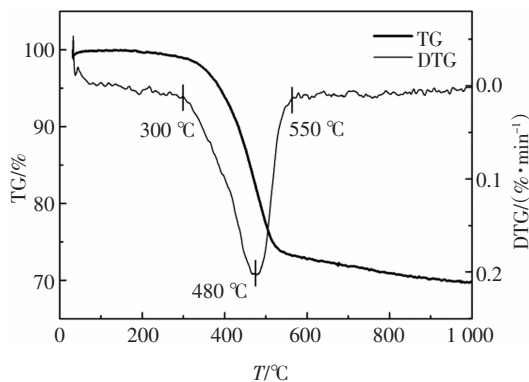


图 1 中间相沥青的 TG-DTG 曲线

Fig.1 TG-DTG curves of mesophase pitch

### 2.2 熔融中间相沥青的黏度分析

图 2 为熔融中间相沥青的黏温曲线。由图 2 可以看出, 在升温至中间相沥青的软化点(275 °C)之后, 熔融沥青的黏度急剧降低, 在 360~430 °C 范围内达到稳定状态。此温度范围内, 中间相沥青的碟状向

列型液晶分子的活动能力增强,体积膨胀,分子规则的平面结构遭到破坏,分子间的相互作用力减弱,流动性随之增大,因而黏度较低.超过 430 °C后,其黏度开始缓慢增大.这主要是因为温度进一步升高时,中间相沥青中的轻组分发生热解反应生成小分子的挥发性物质,同时沥青分子发生交联、缩聚等反应<sup>[14-15]</sup>,导致熔融沥青中的分子组成发生变化,进而引起其黏度变化.

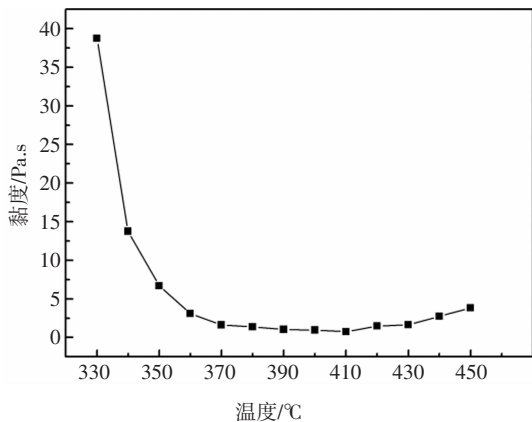


图 2 熔融沥青的黏温曲线<sup>[13]</sup>

Fig.2 Viscosity of molten pitch as a function of temperature

### 2.3 中间相沥青的质谱分析

图 3 所示为中间相沥青在高纯氩气保护下以 5 °C/min 的升温速率升温至 450 °C过程中产生的热解气体的气相质谱图.由图 3 可以看出,中间相沥青在发泡过程中热解反应的气体产物主要有 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O 和 CO 等.

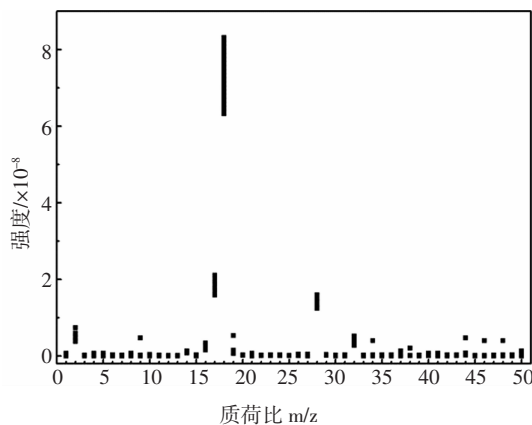


图 3 中间相沥青的质谱图

Fig.3 MS spectrum of mesophase pitch

### 2.4 中间相沥青的红外光谱分析

图 4 所示为经不同温度热处理的中间相沥青

的红外光谱图.中间相沥青中芳香环上不同取代位置的 C-H 的面外弯曲振动峰对应 700~900 cm<sup>-1</sup> 范围内 3 个高强度的吸收峰<sup>[16]</sup>.3 050 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰代表芳香环上 C-H 的伸缩振动峰.1 600 cm<sup>-1</sup> 为多环芳烃 C=C 的伸缩振动峰.1 300~1 450 cm<sup>-1</sup>、2 800~2 920 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰分别代表饱和甲基、亚甲基的弯曲振动和伸缩振动峰.

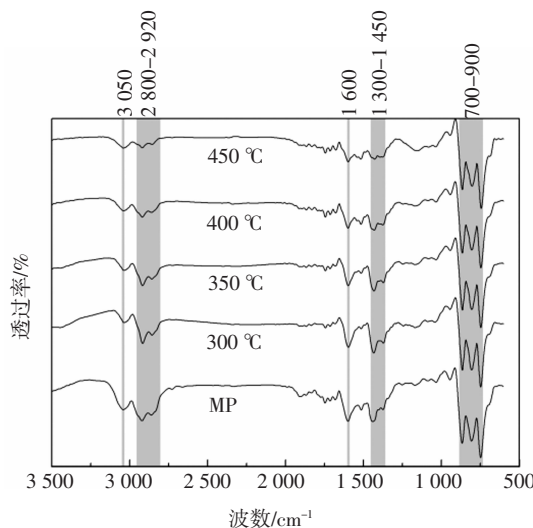


图 4 不同温度热处理的中间相沥青的红外光谱

Fig.4 IR spectra of mesophase pitch under different heat treatment

由图 4 可以看出,随着热处理温度的升高,中间相沥青在 3 050 cm<sup>-1</sup>、700~900 cm<sup>-1</sup> 和 1 600 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰强度基本没有变化,表明中间相沥青中含有大量多核稠环芳烃且到 450 °C 时苯环结构基本未被破坏.在 1 300~1 450 cm<sup>-1</sup> 和 2 800~2 920 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰强度出现了明显的降低,表明热处理过程中的热解反应主要是中间相沥青分子内的脂肪族碳链结构发生断裂,导致熔融沥青的分子组成发生变化.

### 2.5 中间相沥青发泡过程的动力学特征

为了深入研究升温速率及发泡温度对中间相沥青基泡沫炭发泡过程的影响,在不同升温速率(*v*)和发泡温度(*T*)下对中间相沥青的发泡过程进行模拟 TG 分析,对应的样品记为 *v-T*.

图 5 所示为中间相沥青从室温以不同升温速率 (1 °C/min、5 °C/min、10 °C/min) 升温至发泡温度 (420 °C、450 °C、480 °C),并恒温 2 h 的 TG 曲线.图 6 所示为升温至发泡温度后恒温 2 h 阶段的 TG 曲线.

由图5、图6可知,升温速率为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,由于升温阶段耗时较长,对恒温阶段失重率的影响也较大,其中1-480样品由于升温速率较慢且发泡温度较高,导致其在升温阶段的失重率较大,而恒温阶段失重不明显,仅为1.4%。可以认为,以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,中间相沥青的热解反应基本完成,随着升温速率的加快,不同发泡温度下恒温阶段的热失重率明显提高且热失重加快,达到恒定失重状态所需时间减少。

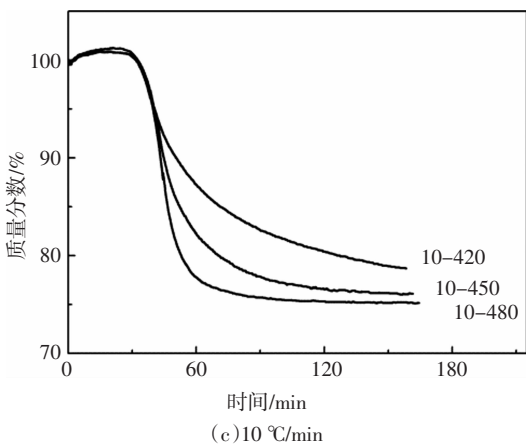
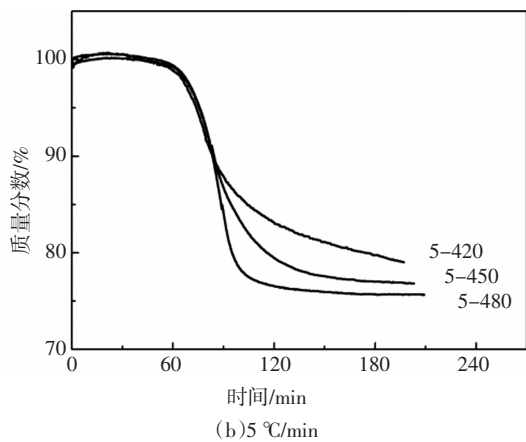
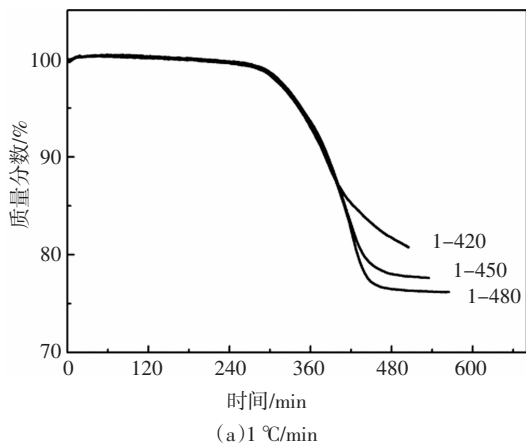


图5 中间相沥青的TG曲线

Fig.5 TG curves of mesophase pitch

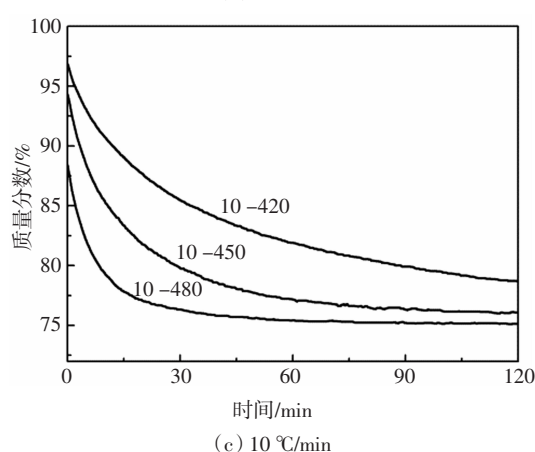
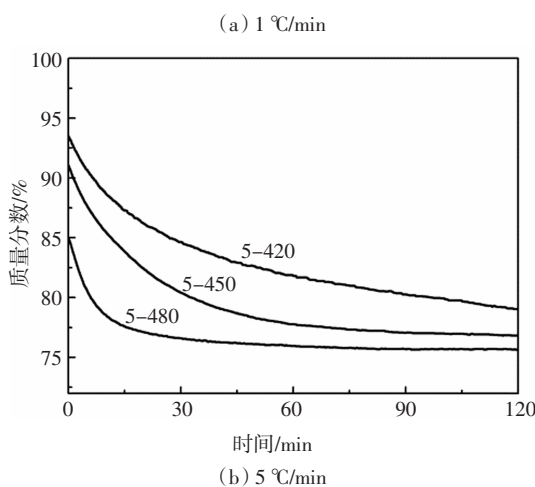
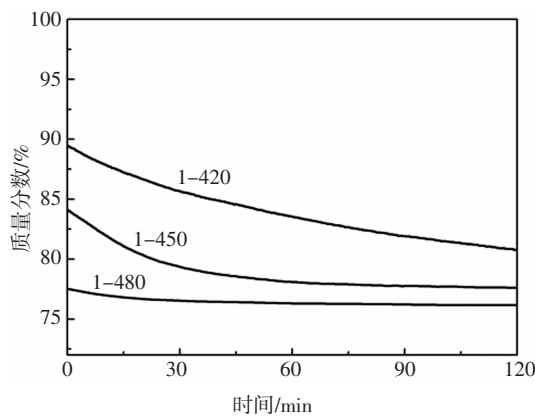


图6 中间相沥青的恒温TG曲线

Fig.6 TG curves of mesophase pitch at constant temperatures

表2为中间相沥青升温阶段和恒温阶段的失重率。由表2可以看出,随着发泡温度的升高,中间相沥青的总失重率增大,这是因为发泡温度越高,中间相沥青中的轻组分热解得越彻底。另外,在相同发泡温度条件下,随着升温速率的增加,中间相沥青的总失重率略有增大。这可能是因为,在升温阶段沥青分子间的缩聚、交联反应进行得较慢,所以较慢的升温速率有利于提高沥青分子间缩聚和交联反应的程序,而缩聚和交联反应的结果是将沥青中



的轻组分转变成更难裂解的大分子,导致热解反应更难进行.

表 2 中间相沥青各个阶段的失重率

Tab.2 Mass loss of mesophase pitch at different phases

样品	升温阶段 $\Delta w/\%$	恒温阶段 $\Delta w/\%$	总 $\Delta w/\%$
1-420	10.5	8.7	19.2
1-450	15.9	6.5	22.4
1-480	22.4	1.4	23.8
5-420	6.8	14.2	21.0
5-450	8.7	14.5	23.2
5-480	15.0	9.3	24.3
10-420	3.1	18.2	21.3
10-450	5.6	18.3	23.9
10-480	11.6	13.3	24.9

### 2.6 中间相沥青恒温发泡数学模型的建立

为了进一步分析恒温阶段中间相沥青的热失重过程的动力学特征,通过尝试拟合<sup>[17]</sup>发现恒温阶段失重率  $\Delta w$  与恒温时间  $t$  在一定程度上满足幂函数关系.拟合结果如图 7 所示.

选取的拟合通用方程为<sup>[18]</sup>:

$$\Delta w = -C \cdot t^b \quad (1)$$

式中: $\Delta w$  为中间相沥青恒温发泡阶段的失重率; $C$  为拟合直线的斜率; $b$  为拟合因子的指数; $t$  为恒温时间.

由图 7 可以看出,恒温阶段中间相沥青的失重率与发泡时间  $t^b$  满足较好的线性关系,尤其当发泡温度较低(420 °C)时,发泡温度升高后,其线性关系有所变形.这可能是因为中间相沥青发泡过程中同时发生热解、缩聚、交联等反应.发泡温度较低时,中间相沥青以热解反应为主,且此时中间相沥青的黏度较低,产生的气体能以稳定的速度逸出;而发泡温度较高时,中间相沥青分子既发生热解反应产生小分子气体,同时发生交联、缩聚等更复杂的反应<sup>[19]</sup>,从而破坏了其线性关系.

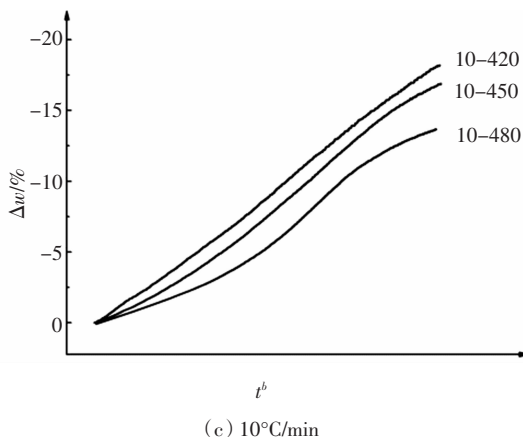
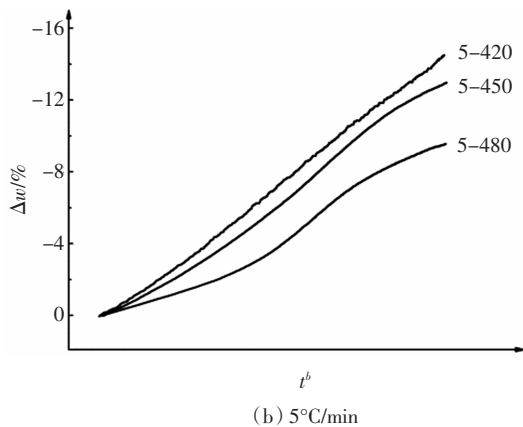
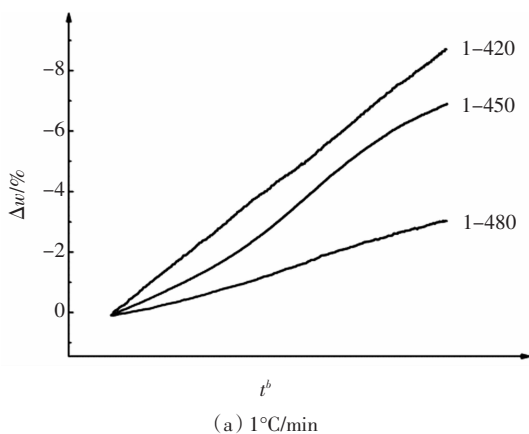


图 7 恒温发泡失重率与发泡时间的函数关系

Fig.7 Mass loss as a function of foaming time

由图 7(a)可见,1 °C/min 升温速率下,发泡温度为 420 °C、450 °C、480 °C 时对应拟合曲线的  $C$  值分别为:1.252、3.693、6.981, $b$  值分别为:0.489 7、0.364 5、0.274 0,式(1)两边同时对  $t$  求导,可得:

$$\frac{d\Delta w}{dt} = -bC \cdot t^{b-1} \quad (2)$$

定义速率常数  $k$  为

$$k = bC \quad (3)$$

则 420 °C、450 °C、480 °C 对应的  $k$  值分别为:

0.613 3、1.346、1.913,而根据 Arrhenius 公式

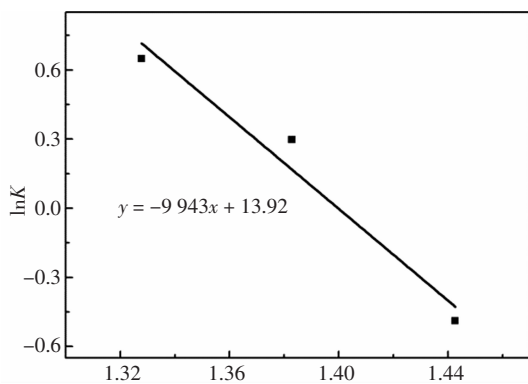
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

对式(4)两边同时取对数可得:

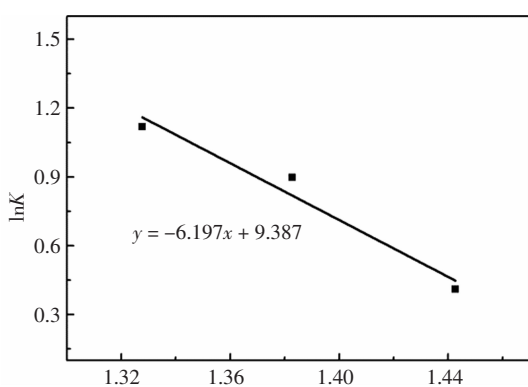
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

以  $\ln k$  的值为纵坐标,  $1/T$  的值为横坐标作图,斜率即为  $-E_a/R$  的值,截距即为  $\ln A$  的值,如图 8 所示.由图 8(a)可知,升温速率为 1 °C/min 时反应速率常数随温度变化的关系满足 Arrhenius 公式,由  $-E_a/R = -9 943$ , 可得活化能  $E_a$  的值为 82.66 kJ/mol,同

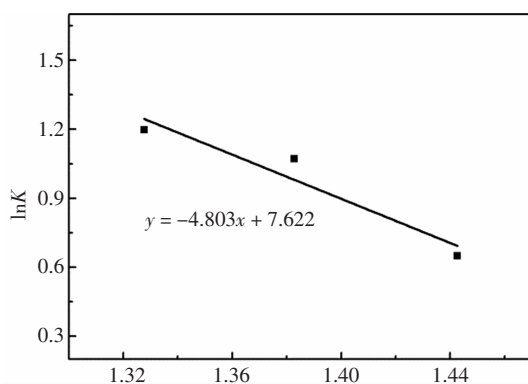
时  $\ln A$  的值为 13.92.



(a) 1°C/min



(b) 5°C/min



(c) 10°C/min

图8 反应速率与温度的关系

Fig.8 Relationship between reaction temperature and rate constant

同理,由图 7(b)(c)可得:5 °C/min 对应拟合曲线的  $C$  值分别为:5.865、13.62 和 25.43, $b$  值分别为:0.256 8、0.180 1 和 0.120 3, 则把  $C$ 、 $b$  的值代入式 (3) 可知速率常数  $k$  的值分别为:1.506、2.454、3.060;10 °C/min 对应拟合曲线的  $C$  值分别为:

7.467、20.70 和 32.96, $b$  值分别为:0.256 3、0.141 1 和 0.100 5,把  $C$ 、 $b$  的值代入式(3)可知速率常数  $k$  的值分别为:1.914、2.920、3.311.

由图 8(b)(c)可知,升温速率为 5 °C/min、10 °C/min 时反应速率常数随温度变化的关系也满足 Arrhenius 公式. 当升温速率为 5 °C/min 时,  $-E_a/R = -6197$ , 可得活化能  $E_a$  的值为 51.52 kJ/mol, 同时  $\ln A$  的值为 9.387;当升温速率为 10 °C/min 时,  $-E_a/R = -4803$ , 可得活化能  $E_a$  的值为 39.93 kJ/mol, 同时  $\ln A$  的值为 7.622.

综上,升温速率为 1 °C/min、5 °C/min、10 °C/min 时, 中间相沥青热解反应的活化能分别为 82.66 kJ/mol、51.52 kJ/mol、39.93 kJ/mol;反应速率常数随发泡温度的升高而增大.

由此可以看出,升温速率越慢,恒温发泡阶段所需的活化能越高,即此时失重过程更难进行,这是因为中间相沥青的失重量主要来源于热解反应产生并释放出的小分子气体.当升温速率较慢时,升温阶段裂解挥发的轻组分较多,同时沥青分子缩聚、交联反应的程度相对较高,故在恒温发泡阶段热解反应难以发生,活化能较高,这与之前的分析一致.

### 3 结论

1)中间相沥青在发泡过程中主要发生脂肪碳链的热解反应, 释放出  $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $H_2O$  和  $CO$  等气体, 导致熔融沥青中的分子组成产生变化,进而引起其黏度变化.

2)中间相沥青发泡过程的总失重率随发泡温度的升高而增大,这是因为发泡温度越高,中间相沥青中的轻组分热解得越彻底; 升温速率较快时,抑制了缩聚、交联反应的进行,有利于提高中间相沥青发泡过程的总失重率.

3)对不同升温速率和发泡温度下中间相沥青的 TG 曲线进行拟合,发现恒温阶段的失重率  $\Delta w$  与发泡时间  $t^b$  成线性关系,结合 Arrhenius 方程,得到了 1 °C/min、5 °C/min、10 °C/min 升温速率下恒温发泡阶段热解反应的活化能分别为 82.66 kJ/mol、51.52 kJ/mol、39.93 kJ/mol, 反应速率常数随发泡温度的升高而增大.

## 参考文献

- [1] FORD W D. Method of making cellular refractory thermal insulating material: US3121050[P].1964-02-11.
- [2] 陈石林,郭建光,周婉红,等.催化聚合工艺对萘沥青结构和性能的影响[J].湖南大学学报(自然科学版),2017,44(6):81-86.  
CHEN S L, GUO J G, ZHOU M H, *et al.* Effect of the catalytic polymerization parameters on structure and properties of naphthalene pitch [J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2017, 44(6): 81-86. (In Chinese)
- [3] KLETT J W. Process for making carbon foam: US6033506A [P]. 2000-03-07.
- [4] KLETT J W, MCMILLAN A D, GALLEGRO N C, *et al.* Effects of heat treatment conditions on the thermal properties of mesophase pitch-derived graphitic foams [J]. Carbon, 2004, 42(8/9): 1849-1852.
- [5] 安秉学,李同起,王成扬.发泡条件对中间相沥青基泡沫炭形成的影响[J].炭素技术,2005,24(6):1-4.  
AN B X, LI T Q, WANG C Y. Effect of foaming conditions on formation of mesophase pitch-based carbon foams [J]. Carbon Techniques, 2005, 24(6): 1-4. (In Chinese)
- [6] 肖锋,张红波,熊翔,等.发泡压力对中间相沥青基泡沫炭结构及性能的影响[J].中国有色金属学报,2010,20(7):1346-1352.  
XIAO F, ZHANG H B, XIONG X, *et al.* Effects of foaming pressure on microstructures and properties of mesophase-pitch-derived carbon foams [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(7): 1346-1352. (In Chinese)
- [7] 王小军,杨俊和,詹亮,等.中间相沥青基泡沫炭的制备、结构及性能[J].材料科学与工程学报,2008,26(3):390-394.  
WANG X J, YANG J H, ZHAN L, *et al.* Preparation and performance of mesophase pitch based carbon foam [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2008, 26(3): 390-394. (In Chinese)
- [8] GONZÁLEZ R, LUDWIKOWSKI B M. Study of the growth and motion of graphitic foam bubbles [J]. Carbon, 2005, 43(15): 3075-3087.
- [9] SIHN S, ROY A K. Modeling and prediction of bulk properties of open-cell carbon foam [J]. Journal of the Mechanics & Physics of Solids, 2004, 52(1): 167-191.
- [10] KLETT J, HARDY R, ROMINE E, *et al.* High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties [J]. Carbon, 2000, 38(7): 953-973.
- [11] 张志金,于晓东,王扬卫,等.发泡条件对炭泡沫孔泡结构的影响[J].北京理工大学学报,2012,32(6):641-644.  
ZHANG Z J, YU X D, WANG Y W, *et al.* Effect of foaming technology on pore structure of carbon foams [J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2012, 32(6): 641-644. (In Chinese)
- [12] BEECHEM T, LAFDI K, ELGAFY A. Bubble growth mechanism in carbon foams [J]. Carbon, 2005, 43(5): 1055-1064.
- [13] LI S, TIAN Y, ZHONG Y, *et al.* Formation mechanism of carbon foams derived from mesophase pitch [J]. Carbon, 2011, 49(2): 618-624.
- [14] LIEDTKE V, HUTTINGER K J. Mesophase pitches as matrix precursor of carbon fiber reinforced carbon: II. Stabilization of mesophase pitch matrix by oxygen treatment [J]. Carbon, 1996, 34(9): 1067-1079.
- [15] KUNDU S, OGALE A A. Rheostructural studies on a synthetic mesophase pitch during transient shear flow [J]. Carbon, 2006, 44(11): 2224-2235.
- [16] MOCHIDA I, SHIMIZU K, KORAI Y, *et al.* Mesophase pitch catalytically prepared from anthracene with HF/BF<sub>3</sub> [J]. Carbon, 1992, 30(1): 55-61.
- [17] 叶崇,陈石林,李维维,等.中间相沥青纤维氧化增重过程[J].硅酸盐学报,2012,40(8):1158-1162.  
YE C, CHEN S L, LI W W, *et al.* Mass increase during oxidative stabilization of mesophase pitch fiber [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(8): 1158-1162. (In Chinese)
- [18] MIYAJIMA N, AKATSU T, ITO O, *et al.* The rheological behavior during carbonization of iodine-treated coal tar pitch [J]. Carbon, 2001, 39(5): 647-653.
- [19] 闫志巧,陈峰,张红波,等.发泡温度对炭泡沫结构及性能的影响[J].功能材料,2010,41(9):1552-1555.  
YAN Z Q, CHEN F, ZHANG H B, *et al.* Effect of foaming temperature on structures and performance of carbon foams [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(9): 1552-1555. (In Chinese)