

热处理时间对 PAN 碳纤维性能影响的研究

李常清^{1,2} 贾龙飞^{1,2} 徐盼盼² 张 校² 徐樑华²

(1.北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029;

2.北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,北京 100029)

摘 要 聚丙烯腈(PAN)碳纤维由有机纤维经过高温处理得到,其结构和性能与热处理时间密切相关。采用固体核磁共振碳谱仪、热失重分析仪、X 射线衍射仪和力学性能分析等研究了热处理时间对预氧化纤维结构、碳纤维结构和性能的影响。结果表明:预氧化时间的延长使环化、脱氢和氧化反应形成的—C=N、C=C、C=CH、C=O 含量增加,使预氧纤维的稳定性增强,形成的碳纤维微晶尺寸较小、层间距较大,碳纤维拉伸强度和拉伸模量较大,但体密度较低;随着碳化时间的延长,纤维的热稳定性呈现先下降后增强的趋势,碳纤维的微晶尺寸增大,层间距减小,碳纤维的体密度、拉伸强度和拉伸模量增加。

关键词 聚丙烯腈纤维,热处理时间,预氧化纤维结构,碳纤维性能

Influence of heat treatment time on property of PAN-based carbon fiber

Li Changqing^{1,2} Jia Longfei^{1,2} Xu Panpan² Zhang Xiao² Xu Lianghua²

(1.State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029;2.Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer,Ministry of Education,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029)

Abstract Polyacrylonitrile (PAN) carbon fibers were obtained by high temperature heat treatment of organic fibers. Its structure and performance were closely related to the heat treatment time. Using solid-state ¹³C-NMR, TG, XRD and mechanical property analysis, the effects of heat treatment time on the structure of pre-oxidized fibers were studied by changing the pre-oxidation and carbonization treatment time. The structure and property of carbon fibers were studied by the same method. The results showed that the content of —C=N, C=C, C=CH and C=O formed during pre-oxidation and the stability of pre-oxidation fibers all increased with the increase of pre-oxidation time. The size of microcrystallite in carbon fibers was smaller and the interlayer spacing was larger. The tensile strength and modulus of carbon fibers were higher but the bulk density was relatively lower. With the increase of carbonization time, the thermal stability of fibers first decreased and then increased, the crystallite size of carbon fibers increased, and the interlayer spacing decreased. The bulk density, tensile strength and tensile modulus of carbon fibers all increased.

Key words PAN fiber, heat treatment time, structure of pre-oxidized fiber, property of carbon fiber

聚丙烯腈(PAN)原丝经过预氧化碳化处理,由线形分子经稳定梯形结构转变为乱层石墨微晶结构,赋予纤维材料优异的力学性能。在 PAN 原丝热处理过程中,借助预氧化碳化设备实现线形分子的结构转化。当设备安装完成后,只能通过调整其传动速度改变处理时间,但这种方式只能是同时改变预氧化和碳化处理时间。学者研究了预氧化、碳化处理时间对纤维结构和性能的影响^[1-6],但两个阶段的时间匹配对碳纤维结构和性能的影响未见报道。国产碳纤维性能指标与国外相应品级碳纤维指标并不完全吻合,除了工艺的问题,预氧化时间

与碳化时间的匹配是否是原因之一,为此研究了热处理时间不同时对 PAN 碳纤维结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

PAN 原丝,实验室自制。将自制 PAN 原丝依次经过预氧化炉的 6 个温区(220, 230, 240, 250, 260, 270℃),通过改变设备传动速度,在相同温度、不同时间条件下进行预氧化处理,得到 PAN 预氧化纤维;然后在氮气气氛、不同时间条件下,通过改变

设备传动速度对 PAN 预氧纤维进行碳化处理,得到 PAN 碳纤维。实验流程如图 1 所示。

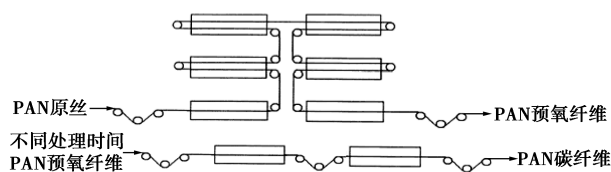


图 1 PAN 纤维样品制备流程

1.2 测试与表征

采用核磁共振碳谱仪 (^{13}C -NMR, AV-300 型, 德国 Bruker 公司) 测定 PAN 预氧纤维结构。将 PAN 预氧纤维剪成细粉末, CP/MAS 探头长度 4mm, 脉冲宽度 $6.6\mu\text{S}$, 核磁共振频率 73.5MHz, 转子旋转频率 12kHz, 累积扫描 10000 次。

采用热失重分析仪 (TG, SDTQ600, 美国 TA 公司) 表征 PAN 预氧纤维的热失重情况。测试条件: 氮气气氛、 80°C 恒温 30min, 然后分别以 40, 60, 80, 100, $120^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 300°C 升温到 1400°C 。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV 型, 日本 Rigaku 公司), 测定碳纤维微晶尺寸, 包括石墨微晶堆砌厚度 (L_c)、石墨网平面宽度 (L_a) 以及石墨层间距 (d_{002})^[7]。测试条件: $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射, 波长 $\lambda = 0.1541\text{nm}$, 衍射角 2θ 扫描范围为 $5 \sim 50^\circ$, 步幅 0.02, 电压 40kV, 电流 40mA。

将 PAN 碳纤维浸胶、压板制备长 20cm 的标准样条, 采用电子万能材料试验机 (AG-IS 型, 日本津岛公司) 对碳纤维的力学性能进行测试。

利用自动密度梯度仪 (RR/DGA1 型, 英国 RAY-RAN 公司) 测定 PAN 碳纤维的体密度。密度梯度液由四氯化碳及二溴乙烷按一定比例配制, 恒温 23°C 。

2 结果与讨论

2.1 预氧化时间对 PAN 预氧纤维结构的影响

PAN 原丝通过预氧化处理生成耐热的梯形结构, 使其能经受高温碳化处理从而制备碳纤维。预氧化过程中发生环化、脱氢、氧化反应, 通常认为这些反应和热处理的温度有关, 随着热处理温度的升高, 预氧化过程中各种反应相继发生^[8]。在相同的温度条件下, 随着预氧化时间的延长, 从 ^{13}C -NMR 谱图可以看出, 预氧化过程中发生相同的反应, 只是 PAN 纤维各相应结构发生变化, 如图 2(a) 所示。随着预氧化时间的延长, PAN 原丝中原有的官能团

CH 、 CH_2 (化学位移 30), $-\text{C}\equiv\text{N}$ (化学位移 122) 峰强度降低, 而预氧化过程中新生成的 $\text{C}=\text{C}$ (化学位移为 116、139)、 $-\text{C}=\text{N}$ (化学位移 153) 和 $\text{C}=\text{O}$ (化学位移 177) 峰强度逐渐增加, 各官能团结构相对含量的变化如图 2(b) 所示。随着预氧化时间的延长, CH 、 CH_2 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 含量减少, 而 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{CH}$ 、 $-\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 含量增加。

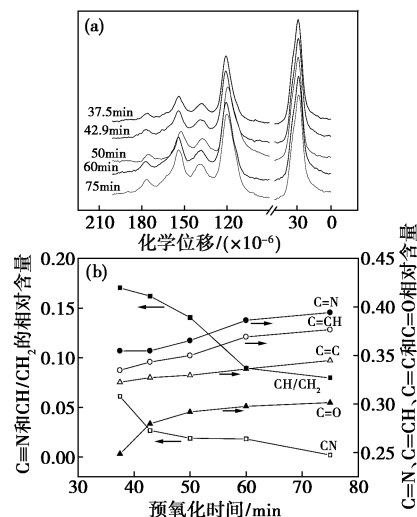


图 2 相同温度条件下预氧化时间对 PAN 预氧纤维结构的影响

[(a) 预氧化时间不同时 PAN 纤维的 ^{13}C -NMR 谱图;
(b) 预氧化时间不同时 PAN 纤维官能团的结构变化]

2.2 热处理时间对 PAN 预氧纤维热稳定性的影响

采用热重分析仪, 在不同升温速率下通过测试 PAN 预氧纤维的热失重变化情况, 可以模拟评价预氧化时间及碳化时间对 PAN 预氧纤维热稳定性

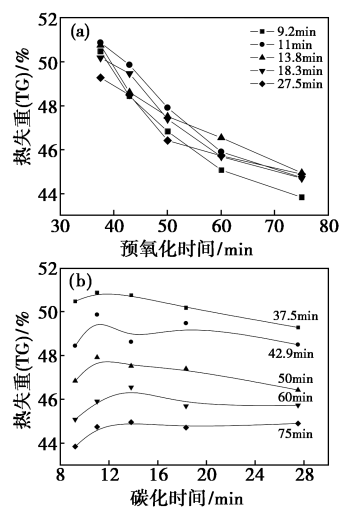


图 3 热处理时间对 PAN 预氧纤维热稳定性的影响

[(a) 预氧化时间对 PAN 预氧纤维热稳定性的影响;
(b) 碳化时间对 PAN 预氧纤维热稳定性的影响]

(或热分解)的影响。将温度从 300℃ 升至 1400℃, 升温速率分别为 40, 60, 80, 100, 120 °C/min, 则相应的碳化时间分别为 27.5, 18.3, 13.8, 11, 9.2min。不同处理条件下 PAN 预氧纤维热失重曲线如图 3 所示。

从预氧化时间不同的 PAN 预氧纤维热失重曲线[图 3(a)]可以看出, 预氧化时间越长, PAN 预氧纤维热失重越小, 说明预氧化程度越高, 则碳化热失重越小。改变碳化升温速率即碳化时间, 预氧纤维最终热失重存在差异, 热稳定性呈现先降低后升高的趋势[图 3(b)], 这可能与碳化过程除了发生热分解反应外, 还同时发生结构重组有关。从图 3(b)可以看出, 随着碳化时间的延长, 预氧化时间不同的 PAN 预氧纤维, 其碳化速率即碳化时间对热失重的影响不同。预氧化时间越长, 碳化时间对热失重的影响越小, 表明碳化速率不是影响碳化反应的主要因素。

2.3 热处理时间对 PAN 碳纤维结构和性能的影响

无论是预氧化时间还是碳化时间都会影响 PAN 预氧纤维的高温热裂解反应。通过在线抽取预氧化时间不同的 PAN 预氧纤维, 再分别经过不同碳化时间处理, 研究预氧化、碳化时间对碳纤维结构和性能的影响。

从图 4 可以看出, 预氧化时间越长, 形成的碳纤维石墨微晶宽度和厚度越小, 石墨微晶层间距越大; 而预氧化时间越短, 形成的碳纤维石墨微晶宽度和厚度较大, 石墨微晶层间距较小。PAN 碳纤维石墨微晶结构的差异, 应与预氧化过程形成的环化结构

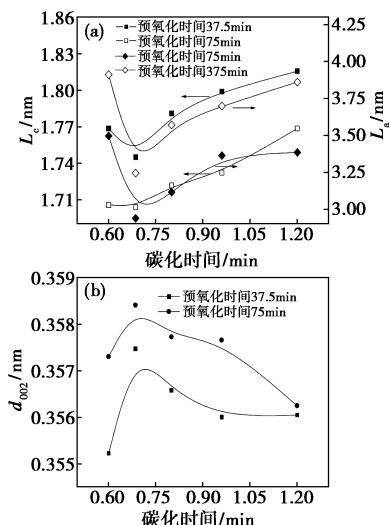


图4 热处理时间对 PAN 碳纤维石墨微晶结构的影响

[(a)PAN 碳纤维石墨微晶的宽度和厚度;
(b)PAN 碳纤维石墨微晶层间距]

和氧化结构有关。随着碳化时间的延长, 由预氧化时间不同的 PAN 预氧纤维形成的碳纤维石墨微晶宽度和厚度先减小然后增加, 而石墨层间距则先增大后降低, 这是因为碳化时间的延长有助于纤维石墨微晶结构的形成。

从图 5 可以看出: 随着预氧化时间的延长, PAN 碳纤维的线密度、拉伸强度和拉伸模量增加; 但预氧化时间过长, 碳纤维拉伸强度和拉伸模量减小, 碳纤维拉伸模量减小趋势比较明显; PAN 碳纤维的体密度随着预氧化时间的延长降低明显, 表明碳纤维缺陷结构增加; 随着碳化时间的延长, PAN 碳纤维的线密度先是降低然后增加, 碳纤维的拉伸强度、拉伸模量和体密度基本上随着碳化时间的延长而增加。

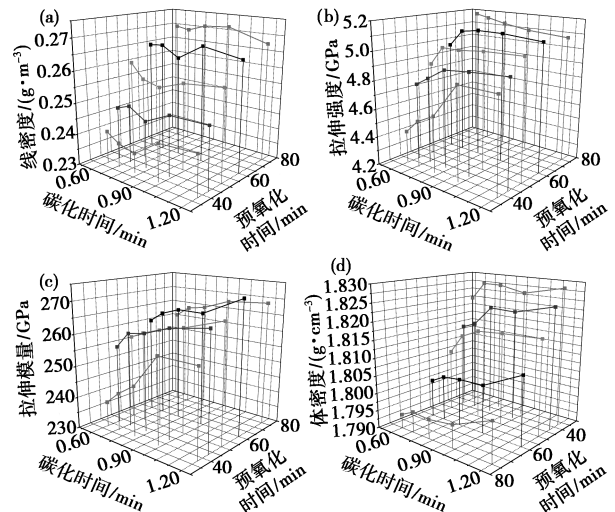


图5 热处理时间对 PAN 碳纤维性能的影响

[(a)热处理时间对线密度的影响;(b)热处理时间对拉伸强度的影响;(c)热处理时间对拉伸模量的影响;(d)热处理时间对体密度的影响]

3 结论

随着预氧化时间的延长, 预氧化过程的环化、脱氢和氧化反应更彻底, 形成更多环构化(—C=N 、 C=C 、 C=CH)结构和含氧(C=O)结构, PAN 预氧纤维热稳定性增强; 热稳定性较高的预氧纤维, 碳化后形成石墨微晶尺寸较小、层间距较大的碳纤维, 碳纤维拉伸强度和拉伸模量较大, 但体密度较低; 碳化时间的延长使碳纤维的微晶尺寸增大、层间距减小, 碳纤维线密度呈现先降低后增加的趋势, 碳纤维的体密度、拉伸强度和拉伸模量增加。

(下转第 186 页)