

预氧化过程中 PAN 基高强中模型纤维 微晶结构分析及力学性能研究

刘肖光 张月义 马全胜*

(威海拓展纤维有限公司,威海 264200)

摘 要 以国产聚丙烯腈基高强中模型原丝为研究对象,采用广角 X 射线衍射仪和万能材料试验机,考察了其在预氧化过程中微晶结构演变规律以及所制碳纤维的结构和性能。结果表明:随着预氧化温度的升高,预氧化纤维的微晶尺寸先增大再减小;在 210℃ 条件下,纤维微晶长度由 5.50nm 增大至 7.60nm,增加了 38.2%;当温度达到 260℃ 时,纤维微晶长度降至 2.60nm,降低了 52.7%。预氧化纤维芳构化指数由 210℃ 时的 22.1% 提高至 260℃ 时的 67.2%,提高了 2.4 倍。所得碳纤维的微晶堆砌尺寸和微晶长度分别为 2.5nm 和 3.1nm,微晶层间距为 0.3487nm,孔含量为 15.85%(体积分数),拉伸强度为 5.75GPa,拉伸模量为 294GPa。

关键词 高强中模型纤维,微晶尺寸,孔含量

Study on the microcrystalline structure and mechanical property of PAN-based fiber with high strength and middle modulus during preoxidation

Liu Xiaoguang Zhang Yueyi Ma Quansheng

(Weihai Tuo-zhan Fiber Co., Ltd., Weihai 264200)

Abstract Polyacrylonitrile (PAN) based fiber with high strength and middle modulus was studied. Microcrystalline structure transformation during preoxidation, the structure and properties of carbon fiber were investigated by universal material testing machine and wide angle X-ray diffraction (WXR). It was found that crystallite size increased first and then decreased with increasing of preoxidation temperature. Under 210℃, the crystallite size increased from 5.50nm to 7.60nm, increased by 38.2%. When the temperature reached 260℃, the crystallite size reduced to 2.60nm, was reduced by 52.7%. Aromatization index (AI) rose from 22.1% at 210℃ to 67.2% at 260℃, increased by 2.4 times. The crystallite size of L_c and L_a of carbon fiber were 3.1nm and 2.5nm, microcrystalline d_{002} layer spacing 0.3487nm, hole content 15.85%, the tensile strength 5.75GPa, tensile modulus 294GPa.

Key words fiber with high strength and middle modulus, crystallite size, hole content

高性能聚丙烯腈(PAN)基碳纤维复合材料作为结构材料,具有高比强度、高比模量等优异的力学性能;作为功能材料,具有耐高温、耐烧蚀等物理化学特性^[1-3],在航空航天领域得到广泛应用,是航空航天装备系统向轻质化、高性能和高可靠性发展的重要物质保障和技术推动力。

与 T300 级碳纤维相比, T800H 级高强中模型碳纤维具有更高的拉伸强度(5.49GPa)和拉伸弹性模量(294GPa),可赋予复合材料更优异的力学性能,为此国内外学者对高性能(T300 级、T700 级) PAN 基纤维的聚合、纺丝、预氧化碳化等工艺过程

进行了深入研究^[4-6]。目前,国产 PAN 基高强中模型碳纤维的研制正处于起步阶段,有关其预氧化碳化过程中的反应机理仍处于探索研究阶段。

本研究以国产 PAN 基高强中模型原丝为研究对象,考察了预氧化过程中纤维微晶结构的变化规律及预氧化碳化过程对碳纤维微晶结构和力学性能的影响,为国产高强中模型碳纤维的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PAN 基高强中模型原丝(规格 12K),威海拓展

作者简介:刘肖光(1987-),男,工程师,主要从事高性能碳纤维工程技术开发研究工作。

联系人:马全胜(1983-),男,博士,工程师,主要从事高性能碳纤维工程技术开发研究工作。

纤维有限公司生产,主要性能指标如下:体密度 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$ 、强度 635.6MPa 、模量 5.3GPa 、伸长率 12% 。

万能材料试验机(INSTRON-3365 型),美国英斯特朗公司;广角 X 射线衍射仪(WXRD, RIGAKUD/max 2550 型),日本理学公司。

1.2 PAN 基高强中模型碳纤维的制备

将 PAN 基高强中模型原丝经退丝机退丝,通过预氧化处理得到预氧化纤维。其中,氧化炉 1—6 温区温度分别为 210°C 、 220°C 、 220°C 、 240°C 、 240°C 、 260°C ,氧化炉 1—6 温区的处理时间分别为 9、12、12、9、9、12min,氧化炉 1—6 温区的牵伸比分别为 2% 、 2% 、 1% 、 0% 、 0% 、 0% 。预氧化纤维经过低温碳化处理(温度 $300\sim 700^\circ\text{C}$,牵伸比 3% ,处理时间 2min)和高温碳化处理(温度 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$,牵伸比 -3% ,处理时间 2min),得到 PAN 基高强中模型碳纤维。PAN 基高强中模型碳纤维生产工艺流程见图 1。

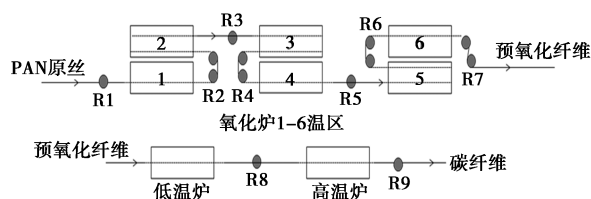


图 1 PAN 基高强中模型碳纤维生产工艺流程图

(注:R1—R7 为氧化炉 1—6 温区进出口的驱动站;R8 为低温炉出口驱动站;R9 为高温炉出口驱动站。通过调整 R1—R9 之间的速度差,来调整各处理段的牵伸比)

对 PAN 基高强中模型原丝、预氧化过程中不同温区处理的纤维以及碳纤维进行取样分析,样品分别记作 S0(PAN 原丝)、S1(预氧化 1 温区出口纤维)、S2(预氧化 3 温区出口纤维)、S3(预氧化 5 温区出口纤维)、S4(预氧化纤维)、S5(碳纤维)。

1.3 分析测试

1.3.1 拉伸性能测试

丙酮、环氧树脂、三乙烯四胺按质量比 $15:10:1$ 配成溶液,将 PAN 基高强中模型碳纤维在溶液中浸泡 $3\sim 6\text{min}$,取出后缠绕于不锈钢成型框架上,于 120°C 固化 2h ,样条测试长度 $\geq 250\text{mm}$,剔除具有明显折弯点或悬挂有胶液珠的残品样条。测试前将样条两端分别固定在纸质夹片中,采用 INSTRON-3365 型万能材料试验机,按照 GB/T 3362—2005 测试样品拉伸性能,拉伸速度为 $10\text{mm}/\text{min}$,测试 6 次取平均值。

1.3.2 WXRD 分析

把 PAN 基高强中模型原丝、预氧化纤维剪成粉末,将碳纤维平整均匀地缠绕在圆环上,制成厚度约 0.5mm 的待测样品。采用 RIGAKUD/max2550 型广角 X 射线衍射仪对样品进行测试,测试条件为:CuK α 辐射($\lambda=0.15418\text{nm}$),石墨晶体单色器,管压 40kV ,管电流 350mA ,步长 0.02° ,停留时间 40s ,测试范围 $10^\circ\sim 60^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 PAN 基高强中模型原丝微晶结构分析

图 2 为 PAN 基高强中模型原丝 WXRD 谱图。从图可以看出,在衍射角 $2\theta=17^\circ$ 、 25° 、 29° 处出现衍射峰,表明 PAN 基高强中模型原丝存在晶区和无定形区的“两相”结构,晶区是以“准晶”结构存在^[7]。其中, $2\theta=17^\circ$ 和 $2\theta=29^\circ$ 分别对应微晶结构中的 (100) 和 (300) 晶面,为晶体特征峰; $2\theta=25^\circ$ 处为宽而弥散的非晶漫射峰。

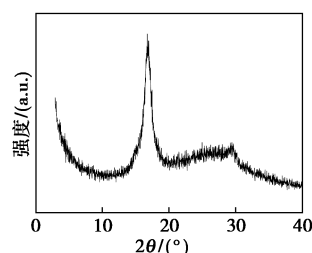


图 2 PAN 基高强中模型原丝 WXRD 谱图

根据 P.Scherrer 经验公式计算纤维微晶尺寸:

$$L = k\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \quad (2)$$

式中, L 为纤维微晶尺寸, nm ; k 为 Scherrer 常数,计算纤维微晶在 (002) 晶面方向堆砌尺寸 (L_c) 时 k 取 0.89 ,计算纤维微晶在 (100) 晶面方向微晶长度 (L_a)^[8] 时 k 取 1.84 ; θ 为布拉格角, ($^\circ$); λ 为 X 射线波长, nm , 取 0.15418 ; β 为半高宽, ($^\circ$); B 为实测表观半高宽, ($^\circ$); b 为仪器宽化常数。

通过计算得到实验用 PAN 基高强中模型原丝的 L_a 为 5.5nm ,结晶度为 60.55% 。

2.2 预氧化过程中 PAN 基高强中模型原丝微晶结构分析

为考察预氧化过程中 PAN 基高强中模型原丝微晶结构的变化规律,对 S1、S2、S3、S4 样品进行 WXRD 表征,结果如图 3 所示。从图可以看出:随着预氧化温度的升高,衍射角 $2\theta=17^\circ$ 和 $2\theta=29^\circ$ 处的特征衍射峰强度减弱,预氧化温度为 260°C 时特

征衍射峰基本消失;而衍射角 $2\theta=25^\circ$ 处的特征衍射峰强度逐渐增强,表明由 PAN 大分子环化而形成的耐热梯形结构逐渐完善。

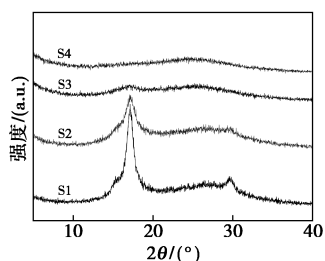


图 3 预氧化纤维样品 WAXRD 谱图

根据 P.Scherrer 经验公式,得到预氧化样品纤维微晶在(100)晶面方向微晶长度(L_a)(见表 1)。由表 1 可知:随着预氧化温度的升高,预氧化纤维样品的 L_a 先增大再减小。这是因为预氧化温度为 210°C 时,环化反应程度较低,在热牵伸作用下,纤维的结晶度和取向度增加, L_a 从 5.5nm 增加到 7.6nm,增加了 38.2%。预氧化温度超过 220°C 时,由于发生了氰基环化反应、脱氢环化反应以及氧化反应,导致纤维结构发生变化,晶区逐渐非晶化,衍射角 $2\theta=17^\circ$ 和 $2\theta=29^\circ$ 处的特征衍射峰强度减弱,峰宽增加,纤维 L_a 缩小;当预氧化温度达到 260°C 时,预氧化纤维样品 L_a 从 5.5nm 缩小到 2.60nm,缩小了 52.7%。

预氧化纤维的芳构化指数(AI)^[9]计算公式见式(3):

$$AI = [S_2 / (S_1 + S_2)] \times 100\% \quad (3)$$

式中, S_1 、 S_2 分别为衍射角 17° 、 25° 附近的衍射峰强度。

预氧化纤维样品的 AI 计算结果见表 1。随着预氧化温度的升高,衍射角 $2\theta=25^\circ$ 处的特征衍射峰强度逐渐增强,预氧化纤维样品的 AI 增大;样品 AI 由 210°C 时的 22.1% 提高至 260°C 时的 67.2%,提高了 2.4 倍。

表 1 预氧化纤维样品的 L_a 及 AI

样品编号	预氧化温度/ $^\circ\text{C}$	L_a/nm	AI/%
S1	210	7.60	22.1
S2	220	5.40	36.4
S3	240	4.00	60.5
S4	260	2.60	67.2

2.3 PAN 基高强中模型碳纤维微晶结构与性能分析

PAN 基高强中模型碳纤维赤道扫描和子午扫

描 WAXRD 谱图分别见图 4、图 5。从图可知,在衍射角 $2\theta=25^\circ$ 和 $2\theta=43^\circ$ 附近出现明显衍射峰,且峰宽较窄,表明纤维无定型区的类石墨结构完整。

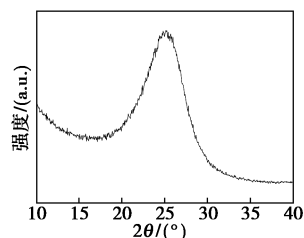


图 4 PAN 基高强中模型碳纤维的赤道扫描 WAXRD 谱图

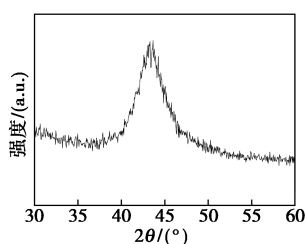


图 5 PAN 基高强中模型碳纤维的子午扫描 WAXRD 谱图

根据布拉格公式计算晶面间距:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

式中, d 为晶面间距,nm; θ 为布拉格角, $^\circ$; λ 为 X 射线波长,nm,取 0.15418; n 为衍射级数, $n=1$ 。

碳纤维孔含量计算公式见式(5):

$$V_p = 1 - \rho d_{002} / \rho_g d_g^{[10-11]} \quad (5)$$

式中, V_p 为碳纤维孔含量,%; ρ 为纤维密度, g/cm^3 ; ρ_g 为石墨晶体密度, g/cm^3 ,取 2.266; d_g 为理想石墨晶体的层间距,nm,取 0.3354; d_{002} 为纤维微晶(002)晶面层间距,nm。

通过计算得到制备的 PAN 基高强中模型碳纤维 L_c 和 L_a 分别为 2.5、3.1nm,微晶晶面层间距 d_{002} 为 0.3487nm,堆砌层数(L_c/d_{002})为 7.17,碳纤维孔含量为 15.85%(体积分)。

对 PAN 基高强中模型碳纤维的拉伸强度和拉伸模量进行测试,其拉伸强度为 5.75GPa,拉伸模量为 294GPa,优于东丽 T800H 碳纤维性能(拉伸强度为 5.49GPa,拉伸模量为 294GPa)。

3 结论

采用 WAXRD 对国产 PAN 基高强中模型原丝及其预氧化过程中微晶结构演变和所制碳纤维的微晶结构进行了分析表征,通过预氧化处理制备了 L_a 为 2.60nm,AI 为 67.2%的预氧化纤维。预氧化纤

维经低温和高温碳化处理得到结构和性能优异的碳纤维,其拉伸强度为 5.75GPa,拉伸模量为 294GPa,性能优于东丽 T800H 碳纤维。

参考文献

- [1] Mohamed S, Aly H, Hatta H. Comparison of 2D and 3D carbon/carbon composites with respect to damage and fracture resistance[J]. Carbon, 2003, 41(6): 1069-1078.
- [2] Dhakates R, Bahl O P. Effect of carbon fiber surface function groups on the mechanical properties of carbon/carbon composites with HTT[J]. Carbon, 2003, 41(7): 1193-1203.
- [3] Lanicic M, Marhic C. TEM study of carbon fiber reinforced Aluminium matrix composites; influence of brittle phase and interface on mechanical properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 20(10): 1493-1503.
- [4] 李常清, 肖阳, 赵洪江, 等. 氧化结构对聚丙烯腈预氧纤维热稳定性的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(5): 35-38.
- [5] 王梦梵, 陈旺, 苏世州, 等. PAN 纤维炭化过程中缺陷结构的

温度效应[J]. 材料工程, 2015, 43(6): 66-70.

- [6] 刘杰, 牛鹏飞, 薛岩, 等. 炭化气场压力对 PAN 基碳纤维聚集态结构和力学性能的关联性研究[J]. 复合材料学报, 2015, 30(S1): 7-14.
- [7] Tsehao Ko, Wenshyong Kuo, Chang Yinghuang. Raman study of the microstructure changes of phenolic resin during pyrolysis[J]. Polymer Composites, 2000, 21(5): 745-750.
- [8] 温月芳, 郭建强, 高忠民. 不同 PAN-CF 的微晶及孔结构对比[J]. 新型炭材料, 2009, 2(17): 153-158.
- [9] Yu M J. A new method for the evaluation of stabilization index of polyacrylonitrile fibers[J]. Materials Letters, 2007, 61(11/12): 2292-2294.
- [10] Sauder C, Lamon J, Pailler R. The tensile behavior of carbon fibers at high temperatures up to 2400°C[J]. Carbon, 2004, 42(4): 715-725.
- [11] 井敏, 王成国, 朱波. PAN 原丝热氧稳定化工艺与氧元素含量相关性研究[J]. 航空材料学报, 2006, 5(12): 74-78.

收稿日期: 2017-06-08

修稿日期: 2018-07-08

(上接第 87 页)

- [7] Yana Kholod, Sergiy, Okovytyy, et al. An analysis of stable forms of CL-20: A DFT study of conformational transitions, infrared and Raman spectra[J]. Journal of Molecular Structure, 2007, 843(1/2/3): 14-25.
- [8] Tartakovsky V A, Ermakov A S, Sigai N V, et al. Synthesis of N, N' -dialkylmethylenbis (nitramines) from N -alkylsulfamates[J]. Russian Chemical Bulletin, 2000, 49(6): 1079-1081.
- [9] 肖继军, 朱卫华, 朱伟, 等. 高能材料分子动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 10-34.
- [10] Goncharov T K, Aliev Z G, Aldoshin S M, et al. Preparation, structure, and main properties of bimolecular crystals CL-20-DNP and CL-20-DNG[J]. Russian Chemical Bulletin, 2015(2): 367.
- [11] 陶俊, 王晓峰, 赵省向, 等. CL-20/HMX 无规作用及共晶作用的理论计算[J]. 火炸药学报, 2017, 40(4): 50-54.

(上接第 91 页)

- [4] 丁开翔, 孙保民, 郭永红, 等. 催化剂焙烧温度和乙炔焰温度对火焰法催化裂解乙烯制备碳纳米管的影响[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(1): 41-46.
- [5] Zhong Huayu, Louis E. Brus. (n, m) Structural assignments and chirality dependence in single-wall carbon nanotube Raman scattering[J]. J Phys Chem B, 2001, 105(29): 6831.
- [6] Dressel, Haus M S, Dresselhaus G, et al. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes[J]. Carbon, 2002, 40(12): 2043-2061.
- [7] Milner M, Kurti J, Hulman M, et al. Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes[J]. Phys Rev Lett, 2000, 84(6): 1324-1327.
- [8] Kuzmany H, Plank W, Hulman M, et al. Determination of SWCNT diameters from the Raman response of the radial

breathing mode[J]. Eur Phys J B, 2001, 22(3): 307-320.

- [9] Ren W C, Li F, Chen J, et al. Morphology, diameter distribution and Raman scattering measurements of double-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane[J]. Chem Phys Lett, 2002, 359(3/4): 196-202.
- [10] Jorio A, Souza F, Dresselhaus G, et al. Joint density of electronic states for one isolated single-wall carbon nanotube studied by resonant Raman scattering[J]. Phys Rev B, 2001, 63(24): 245416.
- [11] Osswald S, Flahaut E, Gogotsi Y. In situ Raman spectroscopy study of oxidation of double- and single-wall carbon nanotubes[J]. Chem Mater, 2006, 18(6): 1525-1533.
- [12] Strano M S, Dyke C A, Usrey M L, et al. Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization[J]. Science, 2003, 301(5639): 1519-1522.

收稿日期: 2017-07-20

修稿日期: 2018-07-19