

“相对高”碳化温度对 PAN 基碳纤维性能的影响

宋云飞¹ 冯克新² 乔楠林³ 王长宇¹

(1.吉林石化研究院碳纤维研究所,吉林 132021;2.吉林石化有机合成厂,吉林 132021;
3.吉林石化仓储中心,吉林 132021)

摘 要 采用低纤度湿法纺丝原丝,开展“相对高”碳化温度实验,借助元素分析考察了碳纤维 C、N 含量的变化,通过力学性能和体密度的测试研究了高碳温度对力学性能和体密度的影响。结果表明:在 1600℃ 前,碳含量、弹性模量的增长及氮元素的减少幅度较慢,1600~1900℃ 碳含量、弹性模量的增加和氮元素的减少大幅提高;在 1480℃ 时拉伸强度出现了峰值,在 1500~1700℃,随温度的提高拉伸强度小幅度降低,1900℃ 时,拉伸强度大幅下降;随碳化温度的提高,碳纤维的体密度逐步降低,1500℃ 前降低幅度小,之后快速增加。

关键词 PAN 基碳纤维,高温碳化,温度,C、N 含量

Influence of relatively high carbonization temperature on PAN-based carbon fiber

Song Yunfei¹ Feng Kexin² Qiao Nanlin³ Wang Changyu¹

(1. Carbon Fiber Research Center of Jilin Petrochemical Company Research Institute, Jilin 132021;
2. Organic Synthetic Company of Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021;
3. Warehouse Center of Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021)

Abstract The “relatively high” carbonization temperature experiment was carried out by using low fineness wet spinning precursors. The change of C and N contents of carbon fiber was investigated by element analysis. The influence of high carbon temperature on mechanical properties and fiber density was studied by testing mechanical properties and density. Results showed that: before 1600℃, the growth of the carbon element content, the modulus of elasticity and the reduction of nitrogen element were slow. Between 1600℃ and 1900℃, the increase of carbon content, the elastic modulus and the decrease of nitrogen increased quickly. At 1480℃ the tensile strength appeared peak value, between 1500 and 1700℃, tensile strength reduced slowly, at 1900℃ the tensile strength reduced sharply. With the increase of carbonization temperature, carbon fiber density gradually reduced, before 1500℃ reduced slowly, then rapidly.

Key words PAN based carbon fiber, high temperature carbonization, temperature, C and N contents

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维制备经历氧化、低高温碳化、表面处理、上胶及干燥工艺,最终收丝至成品,高温碳化是决定碳纤维结构和性能的关键步骤^[1-4],在高温碳化段主要发生小芳环的缩合反应,其中高温碳化温度是影响碳纤维性能的重要参数,有文献^[5-6]研究了高温碳化温度(1100~1600℃)下不同类型碳纤维的性能变化规律,本研究采用低纤度原丝,实验温度选择在 1400~1900℃ 的“相对高”温度,通过调节高碳温度制取不同工艺条件的碳纤维样品。在此温度范围,借助元素分析考察“相对高”温度对碳纤维 C、N 含量变化的影响,通过力学

性能和体密度的测试,研究其对碳纤维拉伸强度、弹性模量和体密度的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

聚丙烯腈(PAN)基原丝,吉林石化公司研究院自主生产的三元共聚湿法纺丝原丝,纤度为 0.75dtex,规格 24K。

碳化小试装置,北京化工大学碳纤维工程技术中心;万能材料机(5866 型),美国 Instron 公司;元素分析仪(VARIO Micro cube 型),德国 Elementar

公司;双柱密度梯度仪(密度梯度管由四氯化碳和 1,2-二溴乙烷配制),英国 LLOYD 公司。

1.2 样品处理

利用北京化工大学碳化小试装置,一定的走丝速度下,经过 6 温区预氧化,温度范围 200~270℃,低温碳化温度控制在 350~680℃,调节高温碳化温度,温度选取 1400℃、1450℃、1480℃、1500℃、1600℃、1700℃和 1900℃这 7 个温度进行实验,不同高碳温度下的,低、高碳牵伸率恒定,制备出不同条件的碳纤维样品。对不同高温碳化温度下的样品进行 C、N 元素分析,并测试碳纤维样品的力学性能和体密度。

2 结果与讨论

2.1 不同高温碳化温度下碳纤维元素的变化

表 1 列出了不同高碳温度下碳纤维样品主要结构性元素的相对含量。

表 1 不同高碳温度下碳纤维的元素含量分析

高碳温度/℃	1400	1450	1480	1500	1600	1700	1900
C 含量/%	96.1	96.4	96.5	96.7	97.6	98.4	99.5
N 含量/%	3.3	3.0	2.9	2.8	2.3	1.7	1.0

由表 1 可见,随着高温碳化温度的提高,C 元素含量逐渐增大,N 元素含量不断减小,在温度场的作用下,非碳元素随温度升高逐步脱除,C 元素逐步累积。在 1400~1500℃之间,C 含量的增长和 N 元素的减少幅度都较为缓慢,在 1500℃时 C 含量较 1400℃仅提高了 0.62%,N 元素含量仅降低 15.1%,此温度段所提供的能量不足以维持类石墨微晶片层结构的有效增长;在 1600~1900℃时,C 元素含量的增加和 N 元素含量的减少大幅提高,1600℃时 C 元素含量较 1400℃提高了 30%,N 元素含量降低了 1.64%,尤其在 1900℃时 C 元素含量达 99.5%,较 1400℃提高了 69.7%,氮含量达 1%,降低了 3.54%,在 1600℃后,温度升高所提供的能量有效支撑了类石墨微晶片层的有效增长,碳纤维的结构逐步更为有序,有研究者研究了 1500~1900℃之间微晶尺寸和取向度的变化情况,发现在 1600℃后碳纤维的取向度、微晶尺寸及层间距有了更为明显的变化,类石墨微晶网平面迅速长大^[7-8]。综上所述,1600℃可视为碳纤维结构转变的一个转变点。

2.2 碳纤维力学性能分析

高温碳化温度对碳纤维拉伸强度和弹性模量的影响见图 1。

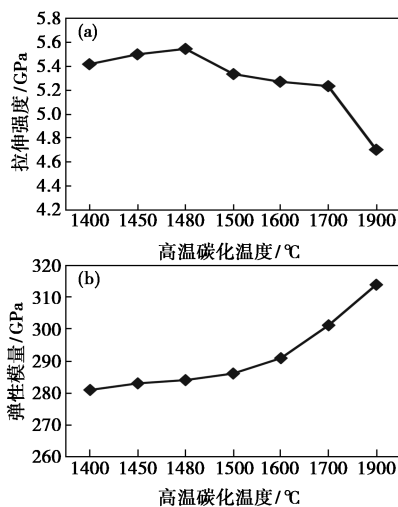


图 1 高温碳化温度对碳纤维拉伸强度(a)和弹性模量(b)的影响

由图 1(a)可知,随高温碳化温度的提高,碳纤维的拉伸强度呈现先增大后降低的趋势。在 1480℃时,拉伸强度出现了峰值,此温度称为碳化温度的最佳温度,在此温度点,纤维的乱层石墨结构的堆积密度与择优取向达到了一个最佳相互平衡,使得拉伸强度出现最大值^[9];在 1500~1700℃之间,随温度升高,拉伸强度小幅度降低,此温度段所提供的能量使类石墨微晶片层的碳网面进一步增长,在以 N 元素为主的杂元素逐步增量脱除逸走的过程中,碳纤维结构里形成了残留的孔洞,随温度升高孔洞量逐步小量增加,此温度段下类石墨结构可视为处于一个次平衡阶段,拉伸强度呈现小幅度降低;在 1900℃时,杂元素脱除量迅速增加,结构里的残留孔洞量达到最多,导致拉伸强度大幅下降。

由图 1(b)可知,随高温碳化温度的提高,碳纤维的弹性模量逐步增大。在 1600℃前,碳纤维弹性模量增加幅度较慢,碳纤维的微晶尺寸、堆叠厚度增长幅度小,取向度提高小;1600℃后弹性模量增加幅度迅速提高,温度所提供的能量使得碳纤维的微晶尺寸、堆叠厚度大幅度提高^[8],纤维的有序性即取向度有所增大,所以模量迅速提升。

2.3 碳纤维体密度测试

高温碳化温度对碳纤维体密度的影响见图 2。由图可知,随着高碳温度的提高,碳纤维的体密度逐步降低,在 1400~1500℃前,体密度下降幅度小,此温度段杂元素的减少幅度都较为缓慢,与前面元素分析中的 N 含量变化相符,纤维结构中孔洞即孔隙率增加幅度也相对较慢,则体密度下降幅度小;1500℃后体密度快速下降,杂元素的减少幅度迅速

增加,孔隙率的增加幅度加速导致,1900℃时体密度最低,此时纤维结构中存在的孔隙率最大。

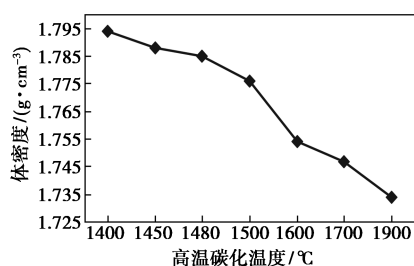


图2 高温碳化温度对碳纤维体密度的影响

3 结语

(1)随着“相对高”碳化温度的提高,C元素含量逐渐增大,N元素含量不断减小,在1600℃前,C含量的增长和N元素的减少幅度都较为缓慢,1600~1900℃之间C元素含量的增加和N元素含量的减少大幅提高,1600℃可视为碳纤维结构转变的一个转变点。

(2)碳纤维的拉伸强度随着“相对高”碳化温度的提高呈现先增大后降低的趋势,在1480℃时拉伸强度出现了峰值,在1500~1700℃之间,随温度的升高拉伸强度小幅度降低,1900℃时,拉伸强度大幅下降。碳纤维的弹性模量随着高温碳化温度的升高而增大,1600℃前,碳纤维弹性模量的增加幅度较

慢,1600℃后弹性模量增加幅度迅速提高。

(3)随“相对高”碳化温度的升高,碳纤维的体密度逐步降低,在1500℃前降低幅度小,之后快速增加。

(4)综合考虑“相对高”碳化温度对碳纤维性能的影响规律,可用于制备差别化的产品。

参考文献

- [1] 岳中仁,张克宇,余胜和.PAN基碳纤维连续炭化牵伸的初步探讨[J].炭素技术,1991(4):5-7.
- [2] 唐龙贵,赵书经.炭化温度对聚丙烯腈基碳纤维结构与性能的影响[J].西北纺织工学院学报,1992,23(3):58-62.
- [3] 李丽娅,黄启忠,张红波.聚丙烯腈PAN基预氧丝的炭化工艺研究[J].粉末冶金材料科学与工程,2000,5(1):69-74.
- [4] 高爱君,罗莎,张佐光,等.PAN纤维在特征碳化温度下的反应特性[J].化工新型材料,2015,43(9):110-112.
- [5] 王文胜,孙海英,张贵,等.高温碳化温度对碳纤维性能的影响[J].化工科技,2014,22(5):12-13.
- [6] 张国良,林康,杨瑞,等.高温炭化工艺与聚丙烯腈基碳纤维力学性能的关联性[J].合成纤维,2017,46(11):13-15.
- [7] 王海涛,王宇,雷帅,等.拉曼光谱法研究聚丙烯腈基碳纤维石墨结构取向[J].北京化工大学学报,2014,41(4):66-69.
- [8] 王宇,张博文,徐樑华.PAN基碳纤维高温环境下成分结构的温度场效应[J].化工新型材料,2015,43(10):101-103.
- [9] 贺福.碳纤维及石墨纤维[M].北京:化学工业出版社,2010,212-213.

收稿日期:2018-10-24

(上接第119页)

- [10] Jin L, He G, Xue J, et al. Cu/graphene with high catalytic activity prepared by glucose blowing for reduction of p-nitrophenol[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 161: 655-662.
- [11] Borah B J, Saikia H, Bharali P. Reductive conversion of Cr(VI) to Cr(III) over bimetallic CuNi nanocrystals at room temperature[J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38(7): 2748-2751.
- [12] Yang J, Yu C, Fan X, et al. Electroactive edge site-enriched nickel-cobalt sulfide into graphene frameworks for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(4): 1299-1307.
- [13] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [14] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and Polycations[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11(3): 771-778.

- [15] Wang X, Zhang Y, Zhi C, et al. Three-dimensional strutted graphene grown by substrate-free sugar blowing for high-power-density supercapacitors[J]. Nature Communications, 2013, 4: 2905-2913.
- [16] Liu L, Sun T, Zhang H, et al. Scalable and facile preparation of optical-magnetic dual function 3D Ni@graphene-ZnO for high efficiency removal of hexavalent chromium[J]. Ceramics International, 2016, 43(4): 3792-3796.
- [17] Yu X, Du R, Li B, et al. Biomolecule-assisted self-assembly of CdS/MoS₂/graphene hollow spheres as high-efficiency photocatalysts for hydrogen evolution without noble metals[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2016, 182: 504-512.
- [18] Li S, Tang L, Zeng G, et al. Catalytic reduction of hexavalent chromium by a novel nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon doped with Pd nanoparticles[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2016, 23(21): 22027-22036.

收稿日期:2018-03-31

修稿日期:2019-05-19