第10卷 第3期 复合材料学报 Vol.10 No.3
1993年 9月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Sept 1993

碳化过程中PAN基碳纤维结构与力学性能变化的研究

刘 杰 李仍元 王平华 岳中仁

(安徽大学高分子材料研究所，合肥230039)

摘 要 本工作采用连续式实验装置与方法，借助热重分析、密度分析、气相色谱、X射线衍射、俄歇能谱、金相显微镜与力学性能测试等技术，系统地研究了PAN热氧稳定化纤维在连续碳化过程中纤维结构与力学性能的变化关系，并对提高碳纤维力学性能的途径进行了探讨。研究结果表明：在碳纤维的形成过程中，纤维结构的变化与力学性能的变化密切相关；纤维结构中存在的序态结构的规整性与截面结构的均匀性将对碳纤维力学性能产生重要影响。

关键词 碳纤维，PAN，结构与性能

1 引 言

用聚丙烯腈（PAN）共聚纤维制取碳纤维时，碳化过程是影响碳纤维力学性能的关键环节之一。该过程较热氧稳定化过程所需时间短，纤维的化学组成、序态结构、鞘芯结构与力学性能发生了一系列复杂的变化[1-4]。研究该过程中纤维结构与力学性能的变化关系可为制取高性能碳纤维提供理论依据与有益的信息。

迄今为止，有关碳化过程中纤维结构与力学性能变化关系的研究报道较少，且一般为间歇式实验结果[1-2]。对于纤维在连续、动态下碳化处理所做的系统研究，国内外报道更少。

本工作采用连续式实验装置与方法，借助热重分析、密度分析、气相色谱、X射线衍射、俄歇能谱、金相显微镜、扫描电镜与力学测试等技术，系统地研究了PAN热氧稳定化纤维在300～1250℃连续碳化过程中纤维结构与力学性能间的变化关系，并对提高碳纤维力学性能的途径进行了探讨。

2 实验与方法

2.1 材料

本研究采用的PAN共聚纤维为吉林化学工业公司产品。聚合体为丙烯腈（AN）、甲叉丁二酸（IA）、丙烯酸甲酯（MA）的三元共聚物。表1列出了PAN共聚纤维与热氧稳定化

本文1992年9月6日收到

后的基本物性。

表1 PAN共聚纤维与PAN热氧稳定化纤维的物性

试 样	直径 μ	密度 g·cm⁻³	断裂强度 GPa	杨氏模量 GPa	断裂伸长 %	X射线衍射分析	
						晶体尺寸(L_c) nm	取向指数 %
PAN纤维	11.6	1.182	0.524	8.62	15.2	4.2	85.0
热氧稳定化纤维	10.3	1.450	0.194	7.72	11.3	0.69	64.4

2.2 实验方法

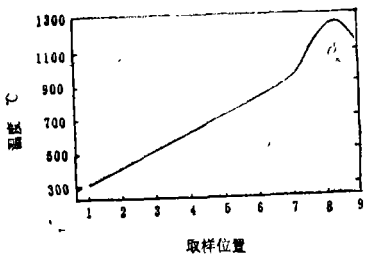


图1 碳化温度谱、取样位置与序号

实验在两只碳化炉中连续进行，保护介质为氩气，进出口处采用气封法与空气隔绝。碳化炉的温度分布见图1。横座标所列1～9各点与炉膛的实际尺寸成比例且分别为温度谱所对应取样位置的试样序号。纤维在碳化装置中连续稳定运行后，打开碳化装置迅速将样品由炉内取出，纤维按炉体尺寸与对应的炉温分布曲线依次剪取并标明试样序号。

2.3 力学性能测试

采用Instron 1122型电子拉力机。夹距20mm，拉伸速度2mm/min，纸速50mm/min。

2.4 热重分析

采用美国杜邦1090型热分析仪。升温速率模拟连续碳化选用100℃/min。样品经干燥，载气回流后分析，载气选用氩气。

2.5 密度测试

采用由四氯化碳与碘甲烷配制的密度梯度管测定。投入样品后在20℃±1℃下稳定24h，然后用高度仪测量标准密度小球和样品的高度。对比测量高度与密度的标准曲线求出密度值。

2.6 广角X射线衍射

采用日本理学2037型X射线衍射仪进行。CuKα射线，Ni滤波。采用粉末衍射法测定碳纤维微晶（002）晶面的层间距d（002）。采用纤维束衍射法测定碳纤维微晶取向指数及微晶尺寸L_c、L_a。晶区尺寸公式为[5]：

$$L_c=\frac{k\lambda}{\beta(002)\cos\theta};\quad L_a=\frac{k\lambda}{\beta(100)\cos\theta}$$

式中λ为入射X线波长，波长取0.154178nm。θ为衍射角，k为Scherrer常数，取0.89[6]。β为衍射峰的半高宽，L_c系根据（002）晶面衍射峰的半高宽计算，$L_{a,11}$和$L_{a,L}$则根据微晶中（100）晶面在子午线方向和赤道方向的衍射峰的半高宽求得。采用纤维束衍射法时Scherrer常数k值取1.84[5]。

X线取向指数公式为：

$$\pi=\frac{180^{\circ}-H^{\circ}}{180^{\circ}}$$

式中π为纤维晶区X线取向指数，H°为纤维样品的（100）晶面在赤道线上衍射环的方位衍射强度分布曲线的半高宽。

2.7 俄歇能谱分析（AES—SIMS）

采用美国PHI595扫描俄歇微探针与PHI3500二次离子质谱的联合谱仪。将一次电子束斑直接缩小至1微米左右，让一次电子束在纤维横截面上逐点扫描，同步收集碳元素的俄歇电子信号。

2.8 气相色谱分析

采用日立163型气相色谱仪。载气为氩气，采用5A分子筛色谱柱于130℃下对N_2、H_2分析；采用Porapak Q柱于96℃下对HCN、CH_4、CO_2、CO进行分析。

2.9 金相显微镜

采用美国Baush和Lamb光学部BaLplan显微镜。纤维经预固化，环氧树脂包埋，研磨，抛光后观察断面并摄像。

2.10 扫描电镜

采用日立S—430型扫描电镜，日立HUS—5GB型真空镀膜机。使用Instron 1122型电子拉力机按国标GB—3362将碳纤维拉断后，样品经真空、喷金于6000～6500倍观察断面形貌。

3 结果与讨论

3.1 纤维结构与力学性能的变化

图2为PAN基热氧稳定化纤维在连续碳化过程中的应力应变曲线。图3系模拟连续碳化升温速率所做的纤维失重曲线。热处理过程中纤维力学性能、直径、密度的变化列于表2。

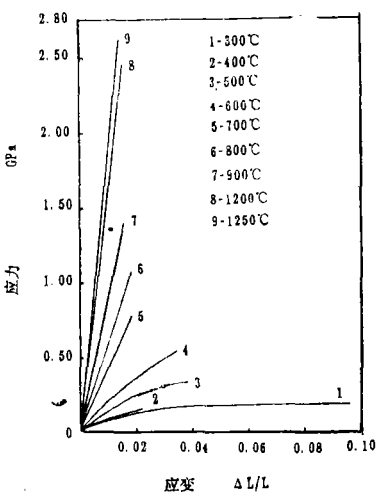


图2　碳化过程中纤维的应力-应变曲线

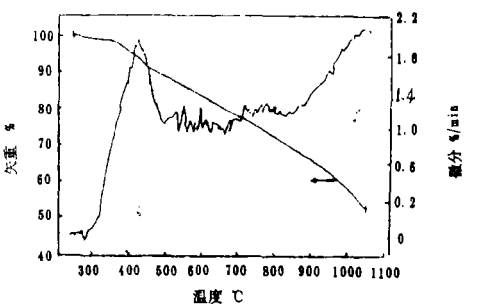


图3　碳化过程中纤维的TG图谱

表2 碳化过程中纤维力学性能、直径、L_c、密度的变化

试样	温度 °C	时间 min	抗张强度 GPa	杨氏模量 GPa	断裂伸长 %	直 径 μ	微晶尺寸L_c nm	密 度 g/cm³
1	300	0.35	0.178	7.66	9.55	9.85	1.01	1.483
2	400	0.85	0.147	9.55	2.33	9.18	1.01	1.544
3	500	1.88	0.330	15.39	3.87	8.30	1.23	1.558
4	600	3.38	0.550	21.0	3.60	8.51	1.29	1.572
5	700	4.13	0.772	42.4	1.82	8.23	1.14	1.635
6	800	4.88	1.068	61.0	1.75	8.21	1.23	1.697
7	900	6.00	1.368	89.4	1.53	7.88	1.28	1.766
8	1200	8.25	2.460	163.0	1.51	7.11	1.26	1.752
9	1250	9.40	2.610	189.0	1.38	6.79	1.39	1.752

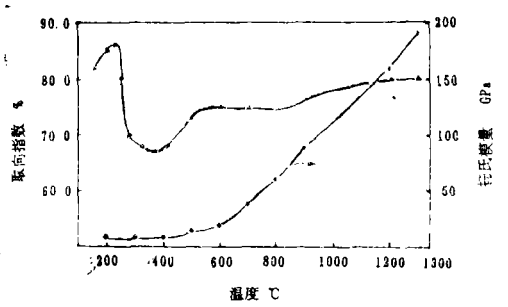


图4 热处理中纤维X线取向指数与模量的变化

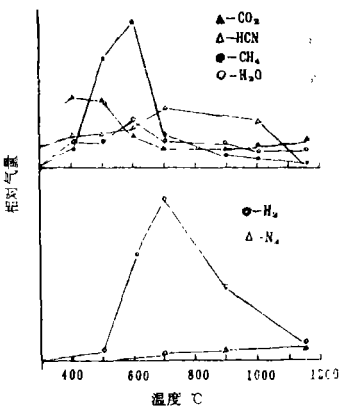


图5 碳化过程中纤维的气相色谱图

图4、5分别为纤维取向指数、气相色谱的变化曲线。综合上述实验结果进行分析，我们大致可将碳化过程中纤维力学性能的变化分为三个阶段。第一阶段（300～500℃），PAN基热氧稳定化纤维的抗张强度继热氧稳定化后直至400℃继续下降，500℃时开始增加；杨氏模量则在碳化过程的开始就有所增加。断烈伸长由9.55%迅速下降到3.87%，纤维的断裂形式由韧性断裂向脆性断裂过渡（图2）。同时，纤维的直径迅速减小，密度有明显的增加[8]（表2），热失重速率较快（图3），PAN大分子体系发生脱H_2O，CO_2，CO等变化（图5）[7]，取向指数与杨氏模量继热氧稳定化的下降后开始有所增加（图4）。这些现象表明该阶段热氧稳定化中未反应完全的PAN体系进一步环化[9]，分子链间脱水、脱氢交联以及主链、侧链和末端基发生分解[4,10]。

PAN基热氧稳定化纤维进入碳化过程的第二阶段（500～900℃）后，纤维的抗张强度有一明显，均速的提高（表2），杨氏模量则在600℃前后表现出不同的增长速率，后者较前

者有明显的提高。该阶段纤维热失重率变化的幅度较第一阶段平缓（图3）[10]，裂解物以H_2O，CH_4，HCN，H_2等为主(图5)[11]，纤维直径、微晶面层L_c与取向指数变化甚微[10]，密度变化则在600℃前上升缓慢而后迅速增加[10]。该阶段纤维的结构变化以分子链间的交联反应与环化分子的芳构化以及纤维轴向与分子链间的收缩、重排为主[10]。后者使得纤维结构进一步致密化[10]。此间热氧稳定化纤维分子间进一步脱水、脱氢、脱氮、交联、固相缩聚化及碳网平面的形成与扩大[4,7]。表现在力学性能上则是交联网络的形成阻碍了链段的运动，纤维的断裂形式进一步向脆性过渡[4]。

第三阶段（900～1250℃），纤维抗张强度、杨氏模量迅速增长，其中纤维的抗张强度增长了43.8%，杨氏模量增长了51%；纤维失重率较第二阶段有所增加（图3），密度增长缓慢，纤维直径明显下降[10]。这些现象主要可归因于纤维脱HCN、H_2（图5），六元芳环碳层面的规整化及层面增长[10,11]。

3.2 碳化过程中纤维结构与力学性能的关系

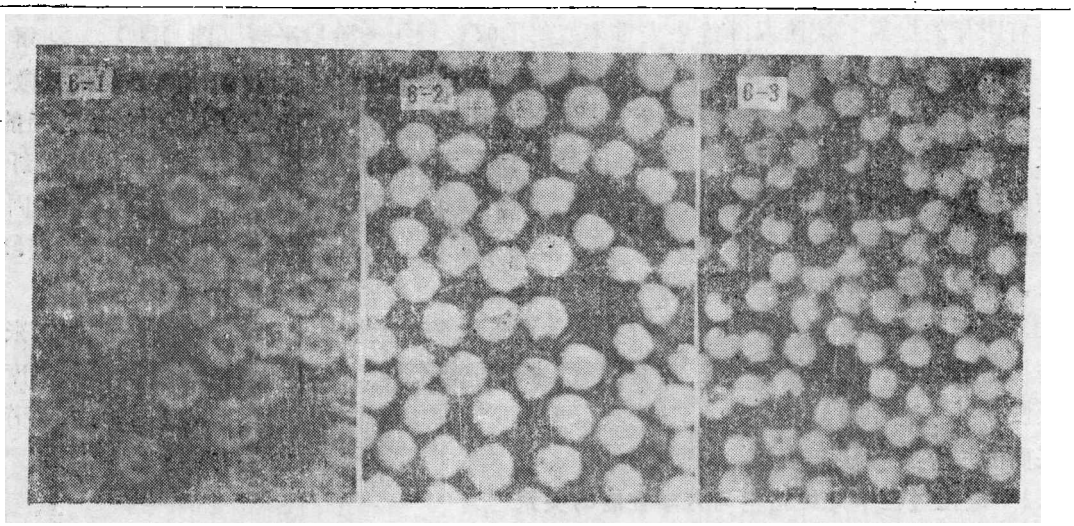
表3列举了PAN基热氧稳定化纤维连续碳化后最终碳纤维的力学性能和结构参数。结合

表3 碳纤维力学性能与X射线衍射分析

试样	抗张强度 GPa	杨氏模量 GPa	断裂伸长 %	X射线衍射				
				L_c nm	L_a // nm	L_a ⊥ nm	面间距 nm	取向指数 %
CF—a	3.40	219	1.55	1.41	2.85	2.64	0.353	80.0
CF—b	3.26	205	1.58	1.38	2.85	2.63	0.358	80.5
CF—c	2.61	189	1.38	1.39	3.02	2.66	0.358	79.1

表2、图2～4进行分析，可以得知，随着碳化温度的提高，纤维微晶的择优取向相应提高，纤维抗张强度、杨氏模量逐级增加，其断裂形式向脆性材料发展。当碳层面进一步平行于纤维轴时，微晶的表观平均直径L_a自然增加[10]，L_c也因取向而使空隙闭合得到增大[10]，其数值由热氧稳定化纤维的0.69nm增加到1250℃的1.39nm（表2）。这些数据的变化与纤维的失重、密度的增加以及力学性能的变化规律相吻合。

PAN纤维在热氧稳定化过程中其横截面极易形成结构上的不均匀性，即鞘芯结构。这种由于氧化反应受控于氧的扩散速率而引起的纤维截面上的结构差别在碳化过程中仍旧得到继承[12]。同时，纤维横截面结构上的差异亦与碳化过程中的升温速率相关[13]。图6为碳化过程中纤维横截面结构的金相检测变化。图7为碳化结束后碳纤维截面的俄歇能谱分析。由图6可见纤维在400℃时，其截面结构具有明显的不均匀性，此时纤维直径为9.18μ，随着温度的升高，550℃时纤维直径缩小到8.4μ，横截面结构的差别已不易分辨；1100℃由金相显微分析已分辨不出结构上的差异，但图7图谱中纤维芯部的碳含量却明显低于鞘[13]，这表明碳纤维截面结构上仍存在着明显的差异。图8为三种PAN基热氧稳定化纤维横截面的切片照片（8-1）以及上述三种纤维同时经连续碳化处理后最终碳纤维横截面的SEM照片（8-2），图中（8-1-a）热氧稳定化纤维对应（8-2-a）碳化后的碳纤维，b与c类推。表3样品a、b、c的力学性能及结构参数与图8中a，b，c相对应。由图8、表3不难看出热氧稳定



(1) 400°C，直径9.18μ (2) 550°C，直径8.4μ (3) 1100°C，直径7.54μ

图6 碳化过程中纤维横截面结构变化的金相显微照片

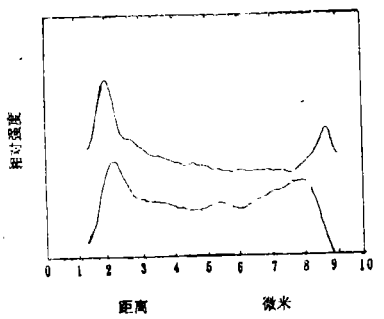
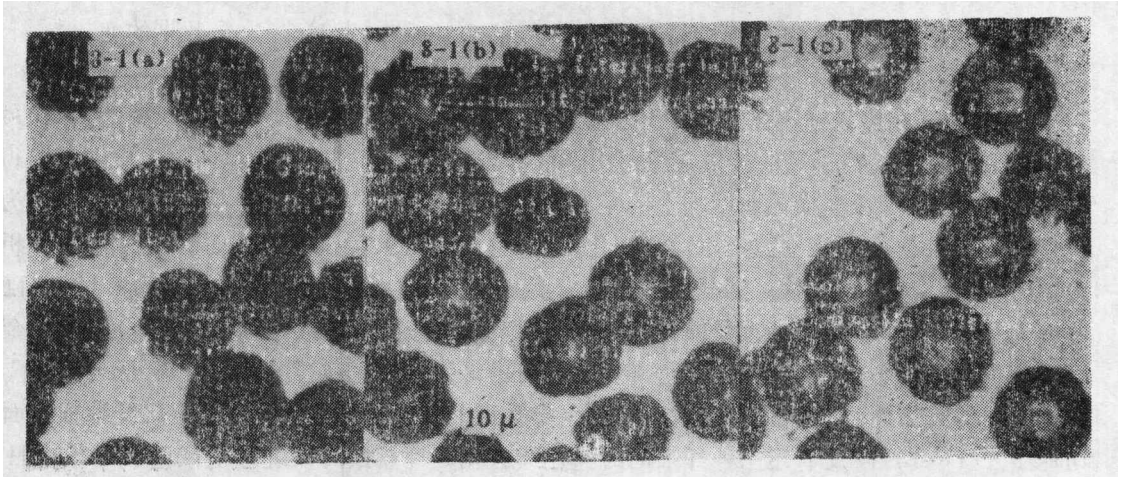
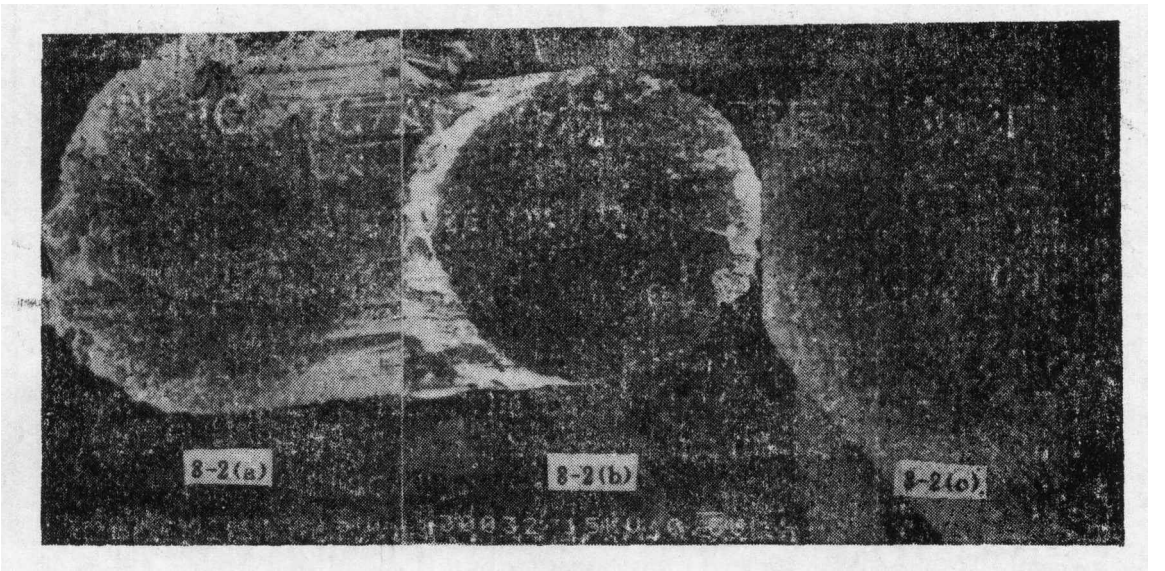


图7 碳纤维径向碳元素分布

化纤维横截面结构的不均匀性在碳纤维中得到继承[14]，且进而影响到碳纤维的力学性能[15,16]。对碳纤维力学性能而言，其贡献主要源于鞘[17,18]，纤维芯部微晶择优取向性差，密度、碳含量低，在高温碳化中易由于体积收缩的不均匀而产生径向应力与断面裂纹，进而影响碳纤维力学性能的提高[17]。因此，应避免这种现象的发生。



8-1 a b c



8-2 a b c

图8 PAN热氧稳定化纤维的横截面切片(8-1) 与PAN基碳纤维横截面结构的SEM照片(8-2)

4 结　论

1. PAN基热氧稳定化纤维在碳化过程中其结构与力学性能的变化大致可划分为三个阶段：300～500℃期间，纤维的杨氏模量与抗张强度开始有所增加，纤维的结构变化主要以PAN体系未反应完全的部分进一步环化 脱水 脱氢等所致，材料的断裂形式由韧性断裂向脆性材料过渡；500～900℃期间，纤维结构变化以分子链间的交联反应与芳构化为主，表现在力学性能上则为交联网络的形成阻碍了链段的运动，抗张强度、杨氏模量均有明显提高，纤维断裂形式进一步向脆性过渡；900～1250℃期间，力学性能急剧变化，抗张强度、杨氏模量迅速增加，纤维结构上以六元芳环碳层面的规整化与层面增长为主。

2. 碳纤维横截面结构的均匀性与规整性和PAN基热氧稳定化纤维的鞘芯结构相关，进而影响到碳纤维力学性能的优劣。

参 考 文 献

1 Deurbergue A. 3th Japan Intern Carbon Conf. Japan. 1989, 281
2 Morita K, et al. Pure Appl Chem. 1986, (3) : 58
3 刘杰,林宏云.纤维复合材料.1987,(3): 45～55
4 Fitzer E, et al. Carbon. 1986, 24 (4) : 387
5 Johnson D J. Recent Advances In Studies of Carbon Fiber Structure. Phil Trans R Soc Lond. A294. 1980 443
6 Cullity B D. Elements of X-Ray Diffraction. Addison Wesley. Reading Mass. 1956, 43
7 Ishitani A. Carbon. 1981, 19 (4) : 269～275
8 刘杰, 林宏云, 李仍元, 王平华. 合成纤维工业. 1993, 16 (3) : 37～42
9 Watt W, Johnson W. 3rd Conf. on Ind. Carcon and Graphise Soc Chem Ind. London.

1070. 417
10 刘杰，林宏云．中国化学会高分子学术论文预印集，北京．1985．379
11 岳中仁．CF工艺、结构与力学性能研究．安徽大学硕士论文．1987．7～25
12 Bennett S G, Johson D J. Carbon. 1979, 17: 25
13 Brewis D M, Comyn J. Fiber Science and Technology. 1979, (12) : 41
14 刘杰，王平华，李仍元．高分子材料科学与工程．1993，9(4)：1～6
15 Wicks B J, Coyle R A. JMater Sci. 1976, (11) : 376
16 李仍元，张俊，刘杰．中国化学会高分子学术论文预印集．武汉．1987，1275
17 Yue Zhongren, et al.Proceelings of Fourth Asian Chemical Congress. China. 1991. The Chinese Chemical Society. 1991, 651
18 Diefendorf R J, Tokarsky FW. Tech Report. AFML-TR. 1973. 72-133

PROGRESSION OF MORPHOLOGICAL STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PAN OXIDIZED FIBER IN CARBONIZATION STAGE

Liu Jie Li Rengyuan Wang Pinghua Yue Zhonren

(Institute of Polymer Materials, Anhui University)

Abstract The development of morphological structure and change of mechanical properities of Polyacrylonitrile oxidized fiber were systematically characterized in the continuous carbonization process by means of TG, density measurement, gas chromatography, WAXD, AES-SIMS, metallograph, SEM as well as mechanical testing. The effects of different ways on improving the properties of resulting carbon fibers were presented and compared on experimental basis. Results show the intimate relation between rearrangement of structural features and revolution of mechanical properties. The extent of perfection in morphological structure and uniformity of cross-section surface of PAN oxidized fiber exhibit a great influence on final carbon fiber properties.

Key words polyacrylonitrile (PAN) , carbon fiber, morphological structure, mechanical property