

氧化聚丙烯腈纤维径向异质光学显微分析

严 华^{1,2} 吕春祥² 常春报¹ 刘纳新¹ 雷爱民¹

(1 山西钢科碳材料有限公司, 太原 030100)

(2 中国科学院山西煤炭化学研究所, 碳纤维制备技术国家工程实验室, 太原 030001)

文 摘 为检测整束氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构发育情况,迫切需要开发一种评价聚丙烯腈纤维是否均质氧化的检测方法。本文通过树脂包埋和研磨抛光制备用于光学分析的纤维试样,应用光学显微方法对比分析了两种类型氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构演变过程,提出了氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构演变模型。结果表明,TG300氧化聚丙烯腈纤维呈典型的径向异质结构,TG800氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构不明显。随着氧化反应进行,纤维直径和碳含量逐渐降低,而氧含量逐渐上升。这说明光学显微分析可以用于氧化聚丙烯腈纤维是否均质氧化评价,可为得到均质氧化聚丙烯腈纤维提供分析检测手段。

关键词 聚丙烯腈纤维,氧化,径向异质,光学显微镜

中图分类号:TQ342+.31

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2020.06.011

Evaluation of the Radial Heterogeneity of Oxidative Polyacrylonitrile Fibers by Optical Microscope

YAN Hua^{1,2} LYU Chunxiang² CHANG Chunbao¹ LIU Naxin¹ LEI Aiming¹

(1 Shanxi Gangke Carbon Materials Co. Ltd., Taiyuan 030100)

(2 National Engineering Laboratory for Carbon Fiber Technology, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract In order to determine the development of the radial heterogeneity of oxidative polyacrylonitrile fibers, it is urgent to develop a detection method for the evaluation of homogeneous oxidation of polyacrylonitrile fiber. In this paper, fiber samples are prepared by resin embedding and polishing technique for optical analysis. The evolution process of the radial heterogeneity of two kinds of oxidative polyacrylonitrile fibers were compared and analyzed by optical microscope. The evolution model was proposed for the radial heterogeneity of oxidative polyacrylonitrile fibers. The results proved that typical radial heterogeneity is present in TG300 oxidative polyacrylonitrile fibers. However, no obvious radial heterogeneity is found in TG800 oxidative polyacrylonitrile fibers. When the oxidation reaction proceed, the diameter and carbon content of fiber decrease and the oxygen content increase gradually. Therefore, the optical microscope can be applied in the evaluation of homogeneous oxidation of polyacrylonitrile fiber. A new detection method is provided for the manufacture of homogeneous oxidative polyacrylonitrile fibers.

Key words Polyacrylonitrile fibers, Oxidation, Radial heterogeneity, Optical microscope

0 引言

碳纤维具有高比强度、高比模量、低热胀系数和低密度等优异性能,广泛应用于汽车、飞机、风能叶片等产品^[1-3]。其中,聚丙烯腈纤维热解速率快和碳

收率高,其氧化和碳化生产所得碳纤维占据绝大部分比例^[4]。聚丙烯腈纤维氧化过程是碳纤维生产过程中最耗能也是最重要的中间过程。聚丙烯腈纤维氧化过程发生环化、脱氢和氧化反应,整体表现为一

收稿日期:2020-03-19

基金项目:山西省自然科学基金(201701D121049);山西省揭榜招标项目(20191101004)

第一作者简介:严华,1979年出生,工学博士,工程师,主要从事碳纤维中间产品和成品分析检测方法开发工作。E-mail:yanhuapoly@163.com

个放热反应。经过氧化反应,聚丙烯腈纤维的线性分子结构转化为不熔、耐热的梯形结构,从而显著影响碳纤维的最终力学性能^[5]。

事实上,研究人员把氧化聚丙烯腈纤维径向物理或化学结构上的差异称为径向异质或皮芯结构^[6-7]。关于氧化聚丙烯腈纤维径向异质发育成因,主要有三种理论:氧含量径向梯度分布、环化反应程度径向梯度分布、聚丙烯腈纤维纺丝过程径向异质结构形成^[5]。瓦特^[8]使用含酸性官能团和不含酸性官能团的两种纤维,在真空和空气气氛中分别进行热处理,结果表明经真空和空气处理的两种聚丙烯腈纤维呈典型的径向异质结构。因此,形成聚丙烯腈环化结构是氧化反应前提条件,纤维皮层环化结构的进一步氧化形成了致密氧化层,阻碍了氧向纤维芯部扩散,从而形成氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构。进一步研究^[9-10]表明,氧化聚丙烯腈纤维氧含量从皮层至芯部依次降低,即氧含量沿径向呈梯度分布。

LAYDEN^[11]在氧化均聚聚丙烯腈纤维中观测到径向异质形貌,据此提出了纤维芯部向外发育的理论。在氧化处理阶段,纤维芯部放热量高于散热量,存在不平衡状态,随着芯部快速向外发育,纤维皮层厚度降低。当纤维中氧含量达到5%时,皮层厚度不再变化。KIKUMA^[12-13]利用俄歇电子能谱分析部分和完全氧化纤维径向氧含量分布,发现氧含量从皮层到芯部呈均匀分布,而纤维皮层氰基基团浓度比芯部高,即环化反应程度从芯部至皮层呈梯度递减。

王成国等^[14-15]研究表明,聚丙烯腈纤维早在湿法纺丝过程中即开始径向异质结构发育。随着凝固过程进行,纤维表层结构先于芯部形成,作为障碍层不利于溶剂从芯部扩散出来,也不利于凝固剂渗入纤维内部,所以纤维表层结构比芯部更致密。通过调整聚合物浓度和凝固浴温度可以改善纤维径向异质结构。

研究表明,纤维径向异质可以通过使用小直径聚丙烯腈纤维、高锰酸钾浸渍、凝胶纺丝等手段得到改善。徐樾华^[16]等使用小直径聚丙烯腈纤维时,从纤维皮层至芯部的氧扩散路径变短,氧扩散阻力降低,使环化、氧化、脱氢反应易于进行,充分的传质传热有利于小直径聚丙烯腈纤维均质化氧化。用高锰酸钾溶液浸渍聚丙烯腈纤维后,纤维表面附着的高锰酸钾受热分解产生氧气,氧浓度升高有利于氧化过程^[17]。刘耀东^[18]在凝胶纺丝时,通过降低凝固温度,改善湿纺过程中聚丙烯腈纤维径向异质结构。

综上所述,聚丙烯腈纤维氧化过程发生双扩散:

在浓差推动作用下,氧由纤维皮层向纤维芯部进行扩散;纤维芯部热解形成的小分子及降解反应副产物由纤维芯部向纤维皮层扩散。氧化反应使纤维皮层形成氧化层,阻止氧继续向纤维芯部扩散,使氧含量沿纤维径向呈梯度分布,从而形成了径向异质结构,在后续碳化过程中,氧化聚丙烯腈纤维结构进一步发育并遗传给碳纤维,从而制约了碳纤维拉伸强度的提高。因此,消除或降低氧化过程形成的径向异质结构,调控纤维均质氧化水平,是提高碳纤维拉伸强度和模量的重要技术途径。

传统的测量氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构方法具有局限性。虽然显微拉曼光谱仪能分析芯部比例,运用透射电镜观察超薄切片也能表征聚丙烯腈纤维氧化水平,但精密仪器的使用限制了这些方法的普及;用扫描电镜观察强酸处理的氧化聚丙烯腈纤维截面时,氧化纤维轴向呈蜷缩状态,很难找到与入射电子束垂直的纤维截面,不能监测一束纤维中每一根氧化聚丙烯腈纤维的情况。因此,为了监测聚丙烯腈纤维氧化生产过程,需要一种原位无损伤检测整束纤维中每一根氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构的方法。

本文通过树脂包埋氧化聚丙烯腈纤维样品,利用研磨抛光技术制备光学分析试样,根据纤维皮层和芯部对光学显微镜偏振光的响应差异,分析一束氧化聚丙烯腈碳纤维径向异质结构整体情况。

1 实验

根据 GB/T3362—2017 试样制备方法,将氧化聚丙烯腈纤维浸渍环氧树脂胶液并固化制备试样条,接着将该样条嵌入圆柱形树脂中并固化,经研磨和抛光得到适用于光学显微镜观察的样品,采用型号为 DM4M 的莱卡显微镜,调整起偏镜和检偏镜,利用反射偏振光观察样品截面形貌。将氧化聚丙烯腈纤维加入 50% 浓硫酸中,加热沸腾并回流 2 h,捞出样品水洗并烘干,用型号为 JSM-IT100 的 JEOL 电子显微镜观察截面形貌。计算纤维直径时,先利用纤维束的线密度除以体密度得到截面积,再根据纤维束根数和圆面积计算公式,最终得到纤维直径。采用型号为 Vario Cube 的 elementar 元素分析仪,在氧模式下测定样品氧含量,在碳氢氮模式下得到碳含量。

2 结果与讨论

2.1 TG300 氧化聚丙烯腈纤维光镜与刻蚀后电镜形貌对比

TG300 氧化聚丙烯腈纤维截面形貌如图 1 所示。由图 1 可看出,TG300 氧化聚丙烯腈纤维呈典型的径

向异质(皮芯)结构。氧化聚丙烯腈纤维皮层为亮白色,而纤维芯部呈暗灰色。根据纤维皮层同中心分界线与纤维外周轮廓线之间的距离可以确定皮层厚度,不同氧化聚丙烯腈纤维皮层厚度基本相同。

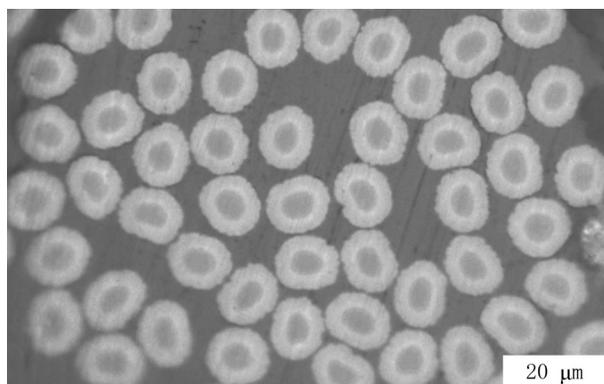


图1 TG300氧化聚丙烯腈纤维截面光学显微形貌

Fig. 1 Cross section optical micrograph of TG300 oxidative polyacrylonitrile fibers

为验证光学显微分析氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构方法的可行性,将TG300氧化聚丙烯腈纤维样品置于50%浓硫酸中进行热处理,处理后的样品用扫描电镜观察和测量,结果如图2所示。纤维皮层经过氧化反应,转变为能够耐受强酸刻蚀作用而不

被破坏的结构,其厚度介于3.2~3.4 μm,纤维中心有机高分子尚未被完全氧化,被强酸刻蚀除去,从而形成中心空洞。

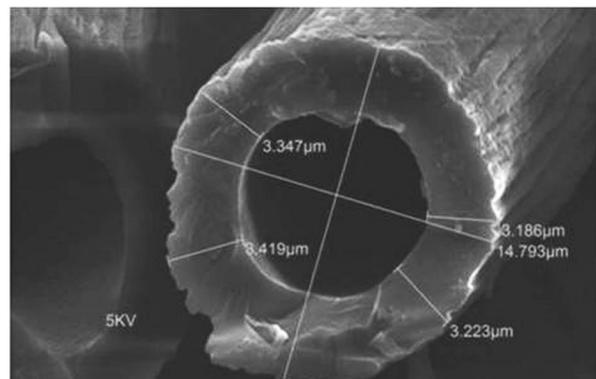
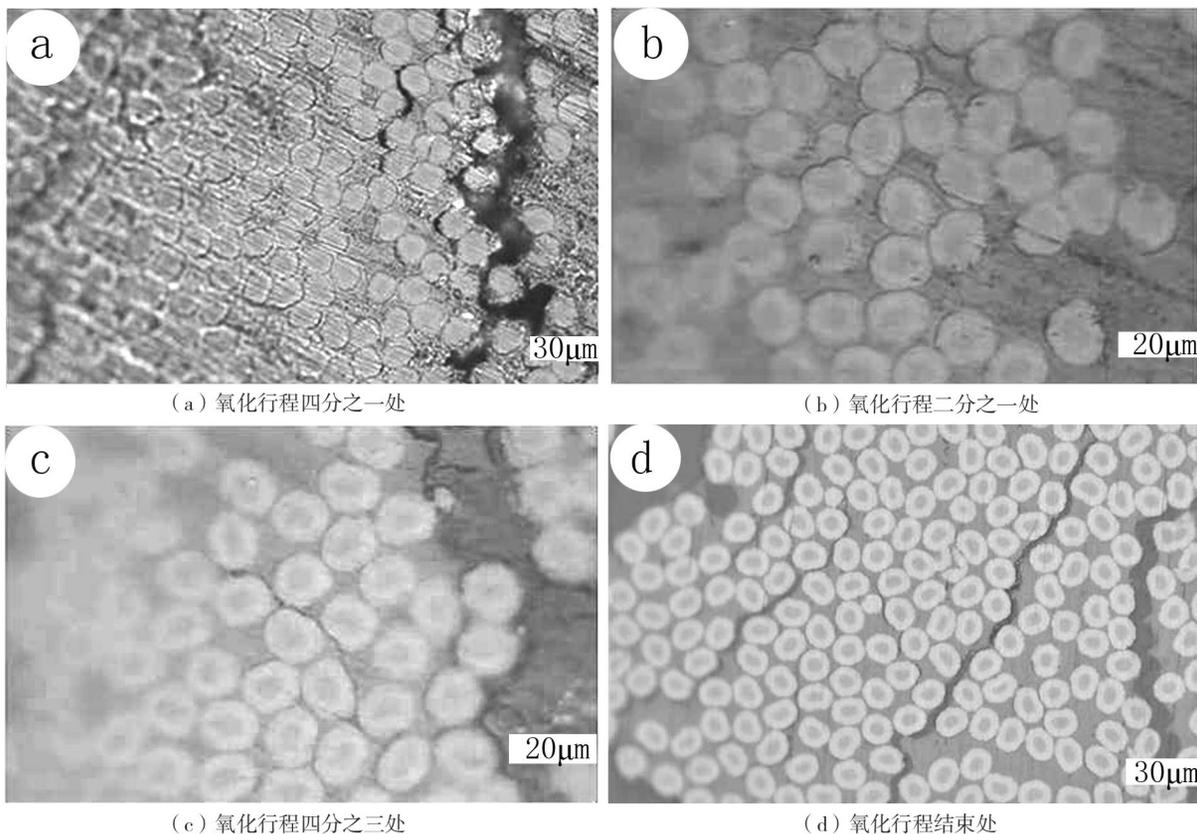


图2 酸溶处理后的TG300氧化聚丙烯腈纤维截面电镜形貌

Fig. 2 Cross section SEM morphology of TG300 oxidative polyacrylonitrile fibers after dissolution treatment in acid

2.2 TG300氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构演变

为研究聚丙烯腈纤维在氧化过程中径向异质结构演变情况,依照聚丙烯腈纤维在氧化行程中的先后顺序,选取不同位置TG300氧化聚丙烯腈纤维样品进行光学显微分析,结果如图3所示。



(a) 氧化行程四分之一处

(b) 氧化行程二分之一处

(c) 氧化行程四分之三处

(d) 氧化行程结束处

图3 不同氧化行程处TG300氧化聚丙烯腈纤维截面光学显微形貌

Fig. 3 Cross section optical micrographs of TG300 oxidative polyacrylonitrile fibers

可看出,在氧化行程四分之一处,TG300氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构不明显。在氧化行程二分之一处,开始出现氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构,在氧化行程四分之三和结束时,TG300氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构保留,皮层厚度变化不明显。TG300氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构的出现,主要原因是纤维直径大,氧扩散路径长,前期形成的氧化

皮层阻碍了氧向芯部的进一步传递。

2.3 TG800氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构演变

如前所述,降低聚丙烯腈纤维直径,可以显著改善氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构。TG800聚丙烯腈纤维直径比TG300小,选取不同位置TG800氧化聚丙烯腈纤维样品进行光学显微分析,结果如图4所示。

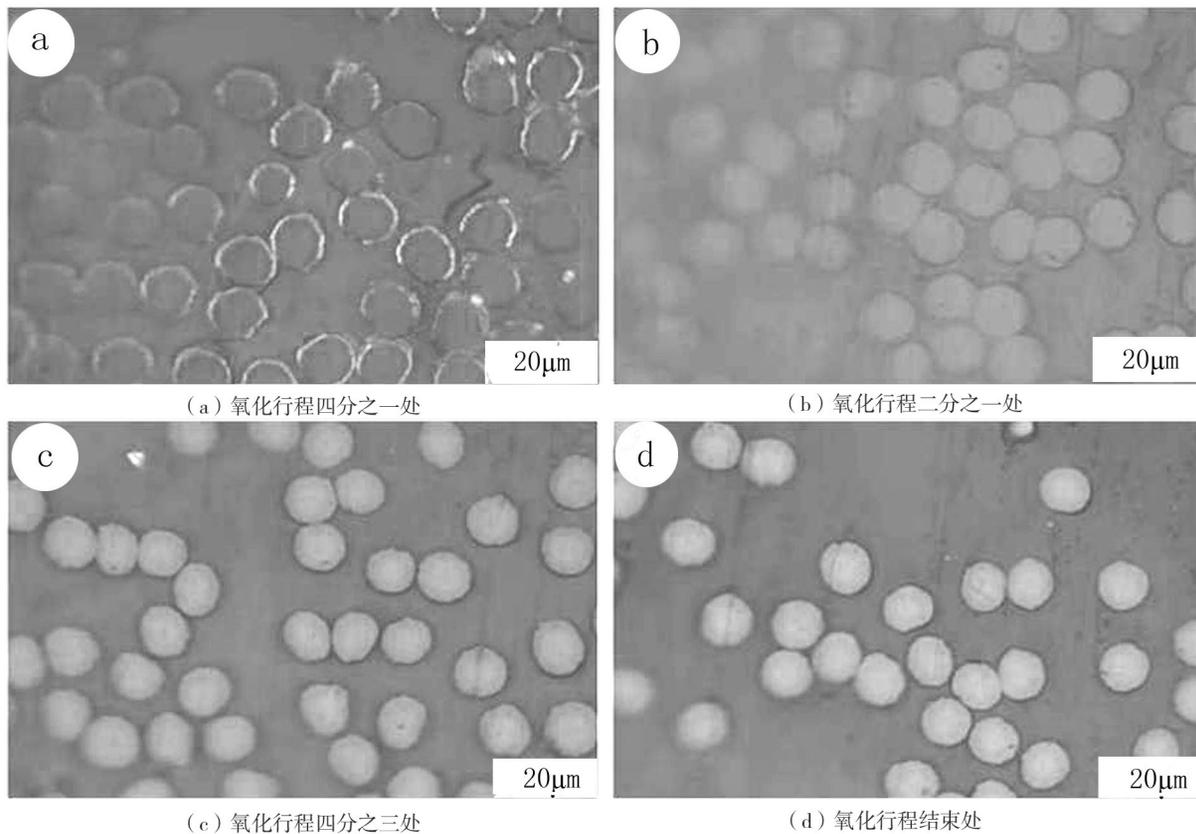


图4 不同氧化行程处TG800氧化聚丙烯腈纤维截面光学显微形貌:

Fig 4 Cross section optical micrographs of TG800 oxidative Polyacrylonitrile fibers

表1 不同氧化行程氧化聚丙烯腈纤维直径

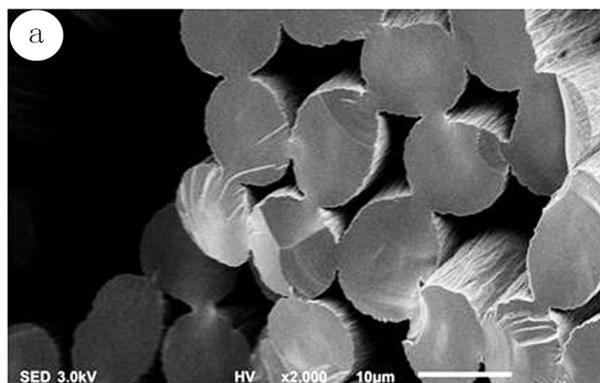
Tab. 1 Diameters of oxidative polyacrylonitrile fibers at different oxidation stages

纤维取样位置	TG800	TG300
初始	9.58	11.48
1/4处	9.45	11.28
1/2处	9.19	11.01
3/4处	9.05	10.93
结束	8.81	10.62

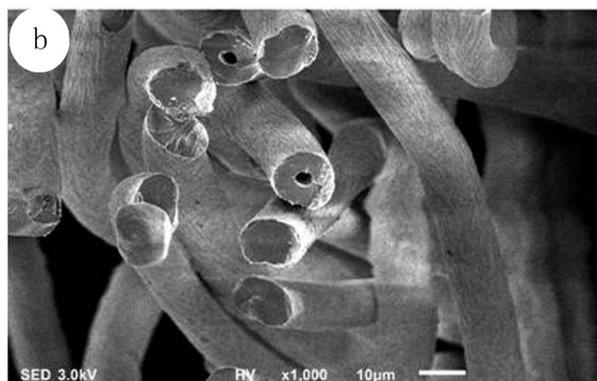
可以看出,在氧化行程范围内,TG800氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构均不明显。TG800氧化聚丙烯腈纤维没有明显径向异质结构的主要原因是氧化纤维直径小(表1),氧扩散路径短,聚丙烯腈纤维进行了均质化氧化。表1中,TG800和TG300型氧化聚

丙烯腈纤维直径分别为8.81、10.62 μm ,大于T800级碳纤维直径5~6 μm ,也大于T300级碳纤维直径7 μm 。由于氧化聚丙烯腈纤维是碳纤维生产过程中的中间产品,氧化聚丙烯腈纤维还要经过惰性气氛中低温碳化、高温碳化、表面处理等生产过程,H、O、N杂元素逸出,纤维径向收缩,纤维直径变小,所以氧化聚丙烯腈纤维直径大于碳纤维直径。为验证TG800聚丙烯腈纤维是否进行了均质化氧化,将TG800氧化聚丙烯腈纤维样品进行酸溶电镜观察,结果如图5所示。

纤维经过氧化反应,纤维整体转变为能够耐受强酸刻蚀作用的结构,未见中心空洞[图5(a)]。当变更氧化反应工艺条件时,纤维氧化不充分,纤维皮层转变为能够耐受强酸刻蚀作用的结构,而芯部易被强酸刻蚀除去,从而形成中心空洞[图5(b)]。



(a) 氧化充分



(b) 氧化不充分

图5 酸溶处理后的TG800氧化聚丙烯腈纤维截面电镜形貌

Fig. 5 Cross section SEM morphes of TG800 oxidative polyacrylonitrile fibers after dissolution treatment in acid

2.4 TG300 氧化聚丙烯腈纤维元素含量变化

基于上述氧化聚丙烯腈纤维径向异质形貌分析,利用碳和氧元素含量分析方法,定量区分了聚丙烯腈纤维氧化程度。选取不同行程处TG300氧化聚丙烯腈纤维样品进行碳含量和氧含量分析,结果如表2所示。可以看出,随着氧化反应进行,碳含量逐渐降低,氧含量逐渐上升。

表2 不同氧化行程TG300氧化聚丙烯腈纤维碳和氧含量
Tab. 2 Carbon and oxygen content of TG300 oxidative Polyacrylonitrile fibers at different oxidation stages

纤维取样位置	质量分数/%	
	碳	氧
初始	66.72	1.28
1/4处	65.64	4.65
1/2处	63.84	7.12
3/4处	62.36	9.93
结束	61.94	11.16

2.5 氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构演变模型

综合上述氧化聚丙烯腈纤维直径变小、皮芯结构变化和氧含量增加等情况,提出了氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构演变模型(图6)。

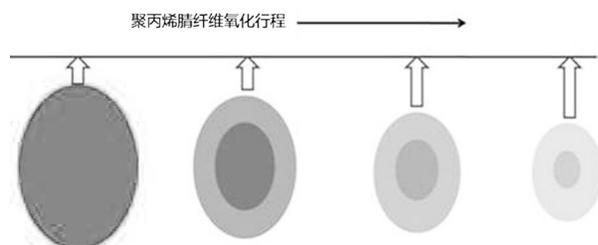


图6 氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构演变模型

Fig. 6 Evolution model for the radial heterogeneity of oxidative polyacrylonitrile fibers

在牵张力 and 氧化停留时间相同而温度梯度为最优条件时,聚丙烯腈纤维氧化结束时的氧化程度刚刚好,氧含量最高。根据时间温度等效原则,当实际温度梯度比最优温度梯度低时,氧化反应弱,氧含量低;当实际温度梯度比最优温度梯度高,聚丙烯腈纤维氧化结束前,氧化反应剧烈,氧化皮层阻碍氧向芯部扩散,氧含量低。

3 结论

光学显微分析方法简便易行,成像清晰,可以用于检测整束氧化聚丙烯腈碳纤维径向异质结构演变情况。光学显微分析表明,TG300氧化聚丙烯腈纤维呈典型的径向异质结构,TG800氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构不明显。纤维直径和元素含量变化情况表明,随着氧化反应进行,直径和碳含量逐渐降低,氧含量逐渐上升。结合氧化聚丙烯腈纤维直径变小、径向异质结构变化和氧含量增加等情况,提出了氧化聚丙烯腈纤维径向异质结构演变模型,为得到均质氧化聚丙烯腈纤维提供调控依据。

参考文献

- [1] 刘峰,代海亮,王坤,等. 十公斤级固定翼无人机全碳纤维机翼设计与应力分析[J]. 宇航材料工艺, 2019, 49(4): 50-55.
- LIU Feng, DAI Hailiang, WANG Kun, et al. Design and stress analysis of full carbon fiber wing of 10 kg fixed-wing UAV [J]. Aerospace Materials & Technology, 2019, 49(4): 50-55.
- [2] 朱苗,刘刚,党婧. 尾翼盒段主承力结构用高温固化碳纤维复合材料性能应用研究[J]. 宇航材料工艺, 2019, 49(2): 82-85.
- ZHU Miao, LIU Gang, DANG Jing. Properties of high temperature cured carbon fiber composite used for tail box main load structure [J]. Aerospace Materials & Technology, 2019, 49(2): 82-85.
- [3] 陈薇,李健芳,王树浩,等. TG800碳纤维/双马树脂基预

浸料等温固化动力学[J]. 宇航材料工艺, 2019, 49(1): 40-45.

CHEN Wei, LI Jianfang, WANG Shuhao, et al. Isothermal curing Kinetics of TG800 carbon fiber/bismaleimides resin based prepreg[J]. Aerospace Materials & Technology, 2019, 49(1): 40-45.

[4] 程卫平. 聚丙烯腈基碳纤维在航天领域应用及发展[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(6): 11-16.

CHENG Weiping. Development of PAN-based carbon fibers in aerospace[J]. Aerospace Materials & Technology, 2015, 45(6): 11-16.

[5] NUNNA Srinivas, NAEBE Minoo, HAMEED Nishar, et al. Evolution of radial heterogeneity in polyacrylonitrile fibres during thermal stabilization: An overview [J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 136: 20-30.

[6] YU Meijie, WANG Chengguo, BAI Yujun, et al. Effect of oxygen uptake and aromatization on the skin-core morphology during the oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107: 1939-1945.

[7] LYU Mingyun, GE Heyi, CHEN Juan. Study on the chemical structure and skin-core structure of polyacrylonitrile-based fibers during stabilization [J]. Journal of Polymer Research, 2009, 16: 513-517.

[8] WATT W, JOHNSON W. Mechanism of oxidation of polyacrylonitrile fibres [J]. Nature, 1975, 257: 210-212.

[9] LOVE G, COX M G C, SCOTT V D. Electron-probe microanalysis of oxygen in heat-treated orlon fibres [J]. Materials research bulletin, 1975, 10: 815-818.

[10] BLANCO C, LYU S, APPELYARD S P, et al. The stabilisation of carbon fibres studied by micro-thermal analysis [J]. Carbon, 2003, 41(1): 165-171.

[11] LAYDEN G K. Retrograde core formation during oxidation of polyacrylonitrile filaments [J]. Carbon, 1972, 10(1): 59-63.

[12] KIKUMA J, KONISHI T, SEKINE T. Polymer analysis by Auger electron spectroscopy using sectioning and cryogenic cooling [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1994, 69: 141-147.

[13] KIKUMA T W J, SHIN H J, ZHANG J, et al. Chemical state analysis of heat-treated polyacrylonitrile fiber using soft X-ray spectromicroscopy [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1998, 94: 271-278.

[14] GE H, LIU H, CHEN J, et al. The skin-core structure of poly (acrylonitrileitaconic acid) precursor fibers in wet-spinning [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(2): 947-952.

[15] BAI Y J, WANG C G, LUN N, et al. HRTEM microstructures of PAN precursor fibers [J]. Carbon, 2006, 44(9): 1773-1778.

[16] KONG L, LIU H, CAO W, et al. PAN fiber diameter effect on the structure of PAN-based carbon fibers [J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(12): 2480-2488.

[17] WANG Y, YIN W. Chemical modification for PAN fibers during heat-treatment process [J]. Physics Procedia, 2011, 18: 202-205.

[18] NEWCOMB B A, GIANNUZZI L A, LYONS K Met al. High resolution transmission electron microscopy study on polyacrylonitrile/carbon nanotube based carbon fibers and the effect of structure development on the thermal and electrical conductivities [J]. Carbon, 2015, 93: 502-514.