

细旦粘胶基碳纤维及原丝结构的研究

胡 扬 陈惠芳 潘 鼎

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室,上海 200051)

文 摘 对细旦与常规两种粘胶原丝进行了碳化试验,所制得的碳纤维强度细旦原丝的比常规原丝的高出 34.9%。对两种原丝的形态结构及超分子结构也进行了研究。光学及扫描电子显微镜观察结果表明,细旦原丝比常规原丝截面圆整、表面光洁;广角 X 射线衍射分析的结果表明,两者结晶结构相同,细旦原丝结晶度高于常规原丝;小角 X 散射结果显示,细旦原丝 10 nm 以上孔径的孔洞体积分数比较常规原丝低。

关键词 细旦纤维,粘胶基碳纤维,结构,性能

A Study on Fine Rayon Based Carbon Fibers and its Precursor Structure

Hu Yang Chen Huifang Pan Ding

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051)

Abstract Fine rayon precursors were successfully carbonized under same process conditions for manufacturing general rayon based carbon fibers. The average strength of fine carbon fibers was about 35 percent higher than that of general rayon based carbon fibers. The morphological structure and super-molecular structure of two kinds of precursors were compared. It was proved by optical microscopy that fine precursors were rounder in shape of section than general precursors. The result of WAXA curves showed that they both had the same crystal structure, while fine fibers had higher degree of crystallization. Volume fraction of fine precursors above 10 nm void diameter was lower than general precursors by SAX-A.

Key words Fine fiber, Rayon based carbon fiber, Structure, Property

1 前言

粘胶基碳纤维(RCF)是最早开发并实现工业化生产的一种碳纤维。它具有热传导性能优良、密度小、纯度高、柔软性好、断裂伸长率大、易于活化、碱金属含量低等特点,在耐烧蚀材料的应用上,RCF 一直是最合适的增强材料,迄今为止仍起着其他材料难以取代的作用^[1]。本文首次尝试对国产细旦粘胶基原丝的碳化条件进行了系统地摸索,并对两种原丝的结构性能进行了分析比较。

2 实验

2.1 纤维原料

湖北化纤总公司生产的常规原丝和细旦原丝。

2.2 碳纤维制备

不同试样在自制低温热处理小试验线上进行水洗、酸洗、催化剂浸渍和四道不同温度低温热处理工序处理后,再在碳化小试验线上经过低温(600)和高温(1 400)碳化处理制得碳纤维。

2.3 纤维强力测试

最终碳纤维束丝强力测试采用英国 Testometric Micro 350 型强力仪,测试夹距为 200 mm,拉伸速率为 10 mm/min。每个样品取 20 根测定后取平均值。原丝和低温热解丝进行单丝强力测试,使用国

收稿日期:2003-10-24

胡扬,1979 年出生,硕士研究生,主要从事高强新型粘胶基碳纤维的研究工作

产 XQ - 1 型强伸度仪,夹距 10 mm,拉伸速度 20 mm/min。每个样品取 20 根测定后取平均值。

2.4 直径测定和纤维截面观察

直径测定用 OL YMPUS 2B25408 型光学显微镜,测定 100 个数据后取平均值。

截面观察先用哈氏切片机获得纤维截面切片,再在同一光学显微镜下观察。

2.5 纤维表面形貌观察

将试样喷涂黄金,用日本 JSM - 5600LV 型扫描电子显微镜观察表面形貌。

2.6 纤维结晶和孔洞分析

纤维结晶分析采用日本 RIGAKU RMAX - RB 型衍射仪,进行粉末法广角 X 射线衍射测定。主要测试条件:Cu 靶,管流 40 mA,管压 40 kV,扫描速度 8°/min,扫描范围 5°~40°。

孔洞分析采用德国 D8 GADDS 型二维衍射仪,进行小角 X 射线散射分析,主要测试条件:Cr 靶,管流 20 mA,管压 30 kV,扫描范围 0.3°~3.0°。

3 结果与讨论

3.1 纤维强度变化

表 1 是细旦原丝和常规原丝在不同温度处理后的强度变化情况。可以看出:细旦原丝要比常规原丝强度低 9.0%,经过低温(400)热处理后两种丝的强度都大幅度的下降,细旦原丝强度仍低于常规原丝;但经过适度张力下的高温碳化处理后,所得常规碳纤维的强度只比原丝提高 15.1%,而细旦原丝碳纤维则提高 70.5%,强度比常规碳纤维高出 34.9%。

表 1 不同温度处理后纤维的强度变化

Tab.1 Change of strength after different treatment temperatures c/N dtex

原丝种类	原丝	低温热解丝(400)	碳纤维(1 400)
细旦原丝	4.65	1.03	5.62(较小张力) 7.93(适度张力)
常规原丝	5.11	1.10	4.68(较小张力) 5.88(适度张力)

两种低温热解丝在碳化后强度都提高了好几倍,这主要与碳化过程中所施加的一定张力有关。从表 1 中可看出在较小张力下,由细旦原丝所制得的碳纤维,强度仅比原丝高出 20.9%,低于在适度张力下的常规碳纤维强度,不能体现细旦原丝的优势。而施加适度张力后,所得碳纤维强度却远远高

于原丝,强度提高超过 50%,且明显高于由常规原丝所得到的碳纤维,充分显示出了细旦原丝作为碳纤维原丝的优越性;也说明了实验过程中所采用的针对细旦原丝的低温热解、碳化工艺及所对应参数是正确的。另外,施加适度张力后两种丝的碳纤维强度都有明显的提高,体现了碳化张力对提高碳纤维强度的重要性。

3.2 纤维直径和截面分析

表 2 列出了两种原丝的束丝纤度以及纤维单丝直径在碳化后的变化情况。

表 2 碳化后纤维直径变化

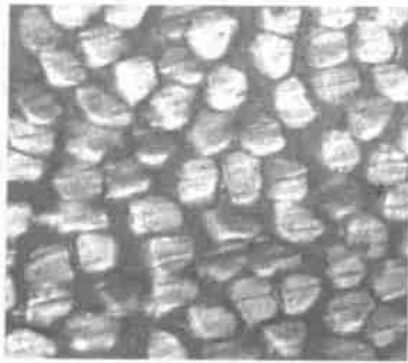
Tab.2 Change of diameters after carbonization

原丝	原丝纤度 / dtex	原丝平均直径/μm	原丝短径长径比	纤维平均直径/μm	纤维横向收缩/%
细旦原丝	1 080	10.1	0.88	6.0	40.6
常规原丝	1 840	14.5	0.78	7.3	49.7

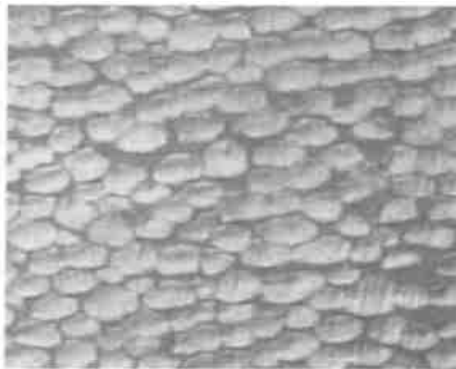
可以发现,常规原丝的平均直径比细旦原丝高出 44.0%,而碳化后平均直径仅比细旦原丝高出 21.7%,即常规原丝的横向收缩要比细旦原丝明显。两者的横向收缩率与碳四残链向石墨层状结构转化的纤维横向理论收缩率比较接近^[2],说明两种纤维在纤维横向都有较高的石墨化转变,这对提高碳纤维的强度有利。另外,细旦原丝的横向收缩相对较小,有利于提高碳纤维的产率,降低其生产成本;同时也说明细旦原丝纤维还有较大的强度提高空间。

图 1(a)、(b)是两种原丝在光学显微镜下放大同样倍数后得到的截面形状图。可以看到细旦原丝的截面形状较接近圆形,但粗细不太均匀;而常规原丝的截面却很不规则,呈腰果形或土豆形,有些还有较明显的凹槽或尖角。显然,细旦原丝具有较好的截面圆整度,从表 2 短径和长径比数据也说明了这一点。由于粘胶原丝具有一定的皮芯结构,而截面不规则的纤维内部存在内应力,使纤维在热处理过程中内外层的收缩有所差异,从而产生更多的缺陷,导致最终所制得的碳纤维强度下降。另外,由于原丝的截面形状具有一定的“遗传”性,不规则形状的原丝所得到的碳纤维截面圆整度也较差,这样的碳纤维在拉伸过程中,尤其在形状突变处(如凹槽或尖角等)会产生应力集中,导致碳纤维强度下降。由细旦原丝所制得的碳纤维有较高的拉伸强度,与其原

丝自身较好的截面圆整度是分不开的。



(a) 常规原丝



(b) 细旦原丝

图1 原丝截面照片 400 ×

Fig. 1 Cross-section optical photos of precursor

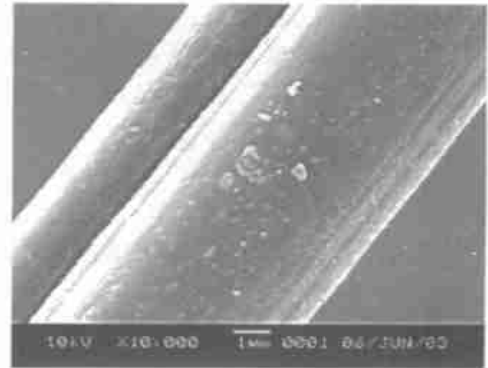
3.3 纤维的表面形貌分析

图2(a)、(b)是在相同放大倍数下,用SEM观察得到的单根丝的表面形貌图像。从图2(a)可以看到,在常规原丝表面上有大小不一的多条沟槽,其中有一条沟槽非常深,以致于其截面形状并不是圆形,而是如图1(a)上所看到的腰果形或土豆形。另外,在原丝的表面上还附着一些杂质,表面缺陷较为明显。但相对于常规原丝,细旦原丝的表面要更加光滑一些,沟槽并不明显,形状相对规则一些,较接近圆形。

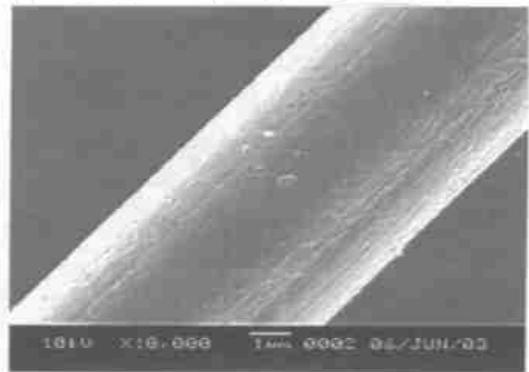
原丝的表面缺陷主要是在纺丝过程中形成的。在纺丝时,粘胶原丝刚从喷丝头出来,仍是粘性的,纤维束中可能有许多纤维粘结在一起,同时也可能有小的粘胶液滴或杂质沉积在丝的表面上[(在图2(a)、(b)上所看到的杂质很有可能属于这一类)],这样粘胶原丝在碳化时,在粘结处和有表面沉积物的地方,很容易产生表面裂纹。纤维在热处理过程中,其上的杂质会分解挥发出去而在纤维内部或表面留

宇航材料工艺 2004年 第2期

下孔穴,不能分解的杂质则成为纤维缺陷中的夹杂物。而具有皮芯结构的纤维在高温碳化时也会因收缩不均匀而产生径向应力,为使集中的应力消除,会迫使纤维产生新的裂纹。



(a) 常规原丝



(b) 细旦原丝

图2 原丝 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of precursor

D. M. Brewis 等人认为^[3],纤维经过 1 200 的高温处理后,其表面的裂纹和内部缺陷是控制强度的主要因素,内部缺陷是强度不高的原因所在,但纤维断裂往往开始于表面裂纹。根据 Griffith 理论^[4],即:

$$\sigma_t = \sqrt{2E / C}$$

式中, σ_t 为拉伸强度, E 为杨氏模量, σ_s 为表面能, C 为裂纹大小。日本和前苏联的研究结果均表明^[5]:在原丝的纺丝过程中,对原丝溶液进行仔细的过滤并在无尘环境中纺丝是制造高强碳纤维的关键。常规原丝上的多条沟槽和众多杂质以及其他缺陷是所制得的最终碳纤维上裂纹的主要来源,也是导致碳纤维强度下降的主要因素。而表面相对光洁、缺陷相对较少的细旦原丝,却为制造较高强度的碳纤维

创造了极其有利的“原始”条件。

3.4 原丝的结晶和孔洞分析

图3是两种原丝的广角X衍射图。由图3可知,细旦原丝和常规原丝的衍射曲线形状很相似,两者都在22附近出现衍射峰,说明具有相同的晶系结构即单斜晶系,属纤维素纤维型。但从衍射强度和半高宽来看,细旦原丝的结晶度要高于常规原丝。结晶度愈高,即密度愈高,意味着纤维素大分子链排列有序化程度也愈好,孔隙、孔洞等也愈少,这对碳纤维强度的提高有利。表3是用Guinier作图法^[6]得到的两种纤维的内部孔洞尺寸及其体积分数。

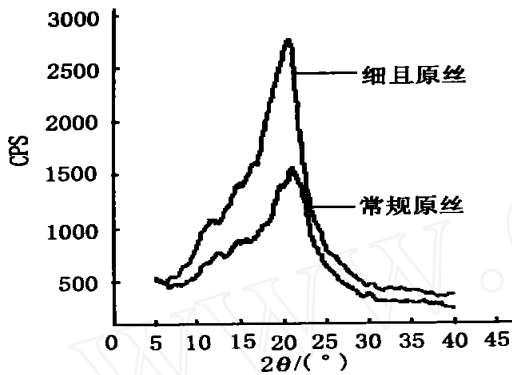


图3 两种原丝的WAXD曲线

Fig.3 WAXD curves of precursor

表3 两种原丝的SAXS参数

Tab.3 SAXS parameters of precursor

细旦原丝		常规原丝	
孔直径/nm	体积分数/%	孔直径/nm	体积分数/%
2.03	82.5	2.18	87.9
9.39	11.0	12.75	6.6
15.37	5.0	18.13	3.9
27.95	1.5	28.83	1.6

根据小角散射典型胶体粒子体系理论基础模型,含有孔洞的纤维试样可以当作粒子形状相同、大小不均一的稀薄体系来处理。这样孔洞的回旋半径 R_0 、散射角 θ 和对应的散射强度 I ,有如下关系:

$$I = K_0 \exp \left[- \frac{4}{3} \frac{R_0^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta \right]$$

式中, K_0 是与粒子分布有关的常数, λ 是X射线波长,在这里为 2.0897×10^{-10} m。将上等式两边取对数,可得 $\lg I$ 和 $\sin^2 \theta$ 存在线性关系,斜率为:

$$= - \frac{4}{3} \frac{R_0^2}{\lambda^2} \lg e$$

可得回旋半径 $R_0 = 0.4183 \sqrt{\frac{I_0}{I}}$,而球半径 $r = \frac{R_0}{0.7746}$,从而可以得到纤维的孔直径数据。

由表3可以发现,两种丝的孔洞都集中在2 nm附近,即都是以小孔占主导地位,体积分数都在80%以上。另外,两种丝的平均孔径也很相近,细旦原丝为1.95 nm,常规原丝为1.97 nm。但10 nm以上的孔洞,细旦原丝只占6.5%,而常规原丝却有12.1%,是前者的2倍。根据体积效应和最弱连接理论,纤维直径越细,单位长度上所包含的大缺陷越少,单位长度上所包含较大孔洞的几率也就越小。这与以上所得到的结果是一致的。

最终碳纤维上的孔洞其中有一部分是来源于原丝本身。根据Griffith理论,对脆性材料强度起决定作用的是大孔洞,这些大孔洞“遗传”到碳纤维上,必定会影响碳纤维的强度;因此要制取高强碳纤维减少原丝的内部孔洞是十分必要。细旦原丝上较少的大孔洞(10 nm以上)对制取较高强度的碳纤维是有利的。

4 结论

(1)采用细旦纤维作为碳化原丝,比常规碳纤维强度高出34.9%。

(2)在碳化过程中施加适当的张力可使碳纤维强度明显提高。

(3)细旦原丝具有较好的截面圆整度,纤维表面相当光洁,结晶度高于常规原丝,较大尺寸(10 nm以上)孔洞的体积分数较低,原丝的“遗传”基因(杂质、沟槽和其它缺陷)比常规原丝相对较少。

参考文献

- 1 王茂章,贺福.碳纤维的制造、性质及其应用.科学出版社,1984:192~195
- 2 贺福,赵建国,王润娥.粘胶基碳纤维.化工新型材料,1999;27(1):3~10
- 3 Brewis D M, Comyn J, Fowler J R. Surface treatment of carbon fibers studied by X-ray photoelectron spectroscopy. Fiber Science and Technology, 1979;12:41~52
- 4 季向山等.碳纤维微观结构研究现状与未来的浅见.新型碳材料,1997;12(2):1~3
- 5 贺福.碳纤维的理论强度.碳素,1985;(4):1~9
- 6 吴人洁.现代分析技术——在高聚物中的应用.上海科学技术出版社,1987:335~363

(编辑 李洪泉)