

碳纤维模量的结构相关性理论研究及验证

苏世州 何 焯 高益军 户晓媛 曹维宇

(北京化工大学, 有机无机复合材料国家重点实验室,
碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

文 摘 从模量的基本理论出发, 推导了碳纤维类石墨微晶模量与其结构参数所存在的函数关系。结果表明: 碳纤维微晶模量受形状因子和取向角的协同影响: 随着形状因子的增大, 碳纤维微晶模量先快速上升后缓慢下降, 而随着取向角的减小, 微晶模量增加。利用 X 射线衍射的方法, 测定了碳纤维的取向角和形状因子, 进而得到碳纤维的计算模量, 与实测的碳纤维模量基本接近, 验证了模量理论分析的适用性。

关键词 碳纤维, 模量, 取向角, 形状因子

中图分类号: TB33

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2015.03.002

Structural Dependence of the Modulus for Carbon Fibers

SU Shizhou HE Ye GAO Yijun HU Xiaoyuan CAO Weiyu

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, The Key Laboratory of Education Ministry on Carbon Fiber and Functional Polymer, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract On the basis of the theory of modulus, the mathematic function of the modulus with parameters of pseudo-graphite crystallite for carbon fiber was derived. The results indicated that the crystalline modulus of carbon fiber was affected by the shape factor and the orientation angle. With the increasing of shape factor, the crystalline modulus of carbon fiber was risen up firstly and then decreased. While the orientation angle was decreased, the modulus was increased. The calculated modulus of carbon fiber from crystalline parameters, which was obtained from X-ray diffraction analysis, was closed to the measured value. It means the equation was satisfied the structure dependence of the modulus for carbon fiber.

Key words Carbon fiber, Modulus, Orientation angle, Shape factor

0 引言

碳纤维的高模量特性, 使得复合材料具有良好的力学性能, 尤其是具有优异的尺寸稳定性, 可在复杂苛刻的外空间环境中作为结构材料使用^[1-3]。碳纤维的模量与其内部乱层石墨结构相关, 而作为碳纤维物理结构单元类石墨微晶, 则是其模量的主要贡献来源^[4-6]。理想的石墨微晶, 其石墨片层方向的理论拉伸模量是 1 051 GPa, 而碳纤维的模量与理论值之间则存在相当大的差距, 这是由于类石墨微晶结构特点以及排列方向存在一定的倾角造成的^[7-10]。本文从模量的基本理论出发, 推导碳纤维类石墨微晶模量的结构依赖性所存在的数学函数关系, 并从理论上分析碳纤维的结构参数对类石墨微晶模量的影响规律。同时, 通过 X-射线衍射的方法, 测定不同制备条件下获得碳纤维的取向角和形状因子, 将碳纤维的计算模

量与实测模量进行对比, 以验证所推导的函数关系的适用性。通过以上研究, 希望能进一步揭示影响碳纤维模量的结构因素及其规律, 为制备高性能碳纤维提供基础理论指导。

1 实验

1.1 样品制备

将国产 6K PAN 原丝经过预氧化、炭化阶段制得具有不同结构的碳纤维样品。保持预氧化条件不变, 根据需要设定不同的炭化温度和牵伸匹配, 共获得 8 个条件下的实验样品。

1.2 结构参数测定

采用日本理学公司的 D/max-2550PC 型多晶衍射仪, Cu、K α ($\lambda=0.154\ 098\ \text{nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 300 mA。对碳纤维样品进行赤道扫描, 并针对赤道扫描中 (002) 衍射峰进行方位角扫描。

收稿日期: 2015-05-14

基金项目: 国家“973”计划 (2011CB605603)

作者简介: 苏世州, 1987 年出生, 硕士研究生, 主要从事聚丙烯腈基碳纤维的研究。E-mail: 820362984@qq.com

通讯作者: 曹维宇, E-mail: caowu@mail.buct.edu.cn

1.3 力学性能测试

采用日本岛津生产的 SLBL 电子万能材料试验机测试碳纤维的束丝模量,按照 GB3362—82 的方法进行上胶、固化和制样后进行。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维模量的理论推导

材料的理论模量是原子间回弹力大小的反映^[11],根据公式

$$E_0 = \frac{R_1 r_0}{s} \quad (1)$$

按照图 1 所示的石墨微晶片层结构可以计算理想石墨的理论模量 E_0 为 1 051 GPa, R_1 为石墨碳原子之间的共价键伸缩力常数 74 mdyn/nm, r_0 为键的平衡间距 0.142 nm, S 为键的横截面积 0.1 nm^2 。

由以上计算结果可知,对于类石墨微晶而言,在不考虑缺陷的情况下,当类石墨微晶沿纤维轴完全取

向时[图 2(a)],根据虎克定律

$$E = \frac{\sigma}{\xi} = \frac{F}{L_{a\perp} L_c \varepsilon} = 1051 \text{ GPa} \quad (2)$$

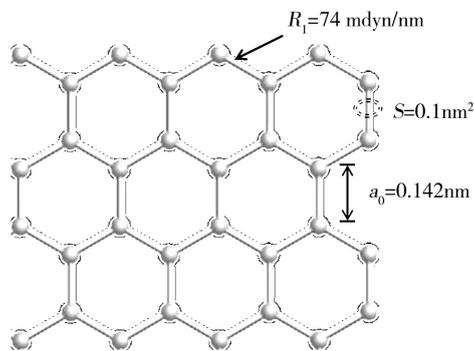
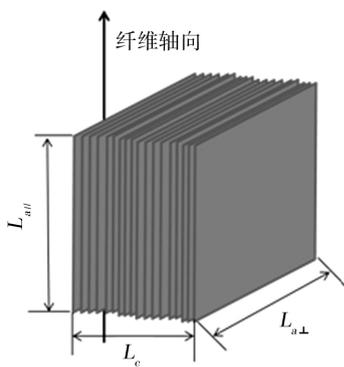
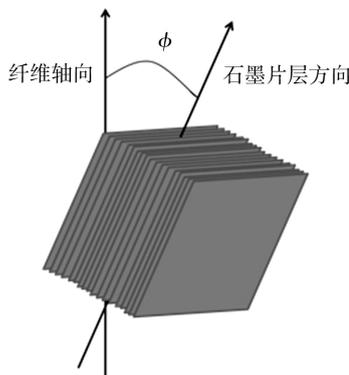


图 1 石墨晶体的共振结构

Fig.1 Resonance structure of graphite crystal



(a) 微晶沿纤维轴取向



(b) 微晶与纤维轴存在取向角 φ

图 2 类石墨微晶示意图

Fig.2 Schematic of pseudo-graphite crystallite

当类石墨微晶的片层与纤维轴夹角为 φ (定义为取向角)时[图 2(b)],同样根据虎克定律应有

$$E_z = \frac{F_z}{S_z \varepsilon_z} \quad (3)$$

式中, F_z 为纤维轴向的拉力, S_z 为类石墨微晶在纤维径向的投影面积, ε_z 为类石墨微晶在纤维轴向方向的应变。根据几何关系可得:

$$F_z = \frac{E_0 L_c L_{a\perp} \Delta L_{a//}}{\cos \varphi L_{a//}} \quad (4)$$

$$S_z = L_{a//} \sqrt{L_{a//}^2 + L_c^2 \sin^2 \left(\varphi + \arctan \frac{L_c}{L_{a//}} \right)} \quad (5)$$

$$\varepsilon_z = \frac{\Delta L_{a//} \cos \varphi + \Delta L_c \sin \varphi}{L_{a//} \cos \varphi + L_c \sin \varphi} \quad (6)$$

将(3)~(5)式代入公式(2)可得:

$$E_z =$$

$$E_0 \frac{L_c}{L_{a//}} \left(1 + \frac{L_c}{L_{a//}} \tan \varphi \right)$$

$$\frac{1}{\left(\cos \varphi + \frac{E_0}{E_1} \left(\frac{L_c}{L_{a//}} \right)^2 \tan \varphi \sin \varphi \right) \sqrt{1 + \left(\frac{L_c}{L_{a//}} \right)^2 \sin^2 \left(\varphi + \arctan \frac{L_c}{L_{a//}} \right)}} \quad (7)$$

式中, $E_0 = 105.1 \text{ GPa}$, 为石墨微晶片层方向的理论拉伸模量, $E_1 = 30 \text{ GPa}$ 为石墨片层法向拉伸模量。

由公式可以看出,碳纤维轴向拉伸模量与 φ 、 L_c 和 $L_{a//}$ 是相关的,可以定义 $L_c/L_{a//}$ 为形状因子,用 η 表示,因此上式可简化为:

$$E_z =$$

$$\frac{E_0 \eta (1 + \eta \tan \varphi)}{\left(\cos \varphi + \frac{E_0}{E_1} \eta^2 \tan \varphi \sin \varphi \right) \sqrt{1 + \eta^2 \sin^2 \left(\varphi + \arctan \eta \right)}} \quad (8)$$

即 $E_z = f(\eta, \varphi)$, 可以发现碳纤维中石墨微晶模量是取向角和形状因子的函数,其三维函数关系见图 3。

可以看出,微晶模量同时受取向角和形状因子的影响。微晶模量随着取向角的减小而增大,而随着形状因子的增大微晶模量先增大后减小。

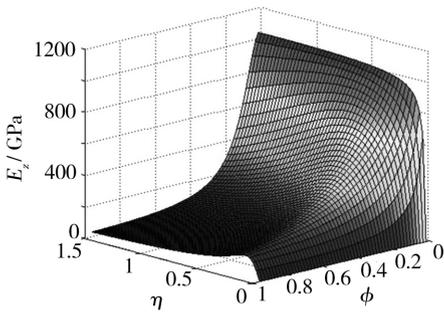


图3 碳纤维微晶模量与取向角 ϕ 和形状因子 η 的关系图

Fig. 3 Function of crystalline modulus against orientation angle and shape factor

2.2 形状因子对碳纤维微晶模量的影响

由图3中的三维函数关系可以推导出在某一固定取向角的条件下,微晶形状因子对其模量的影响,如图4所示。可以看出随着 η 的增大,碳纤维微晶模量呈现先快速上升而后缓慢下降的趋势,中间会出现模量最大值。 ϕ 越小,随着 η 的增大,微晶模量变化趋势越明显,而且所能达到的模量最大值也越大。定义模量处于最大值时的形状因子为最佳 η^* 。 ϕ 越小,所对应的最佳 η^* 就越大,而模量能达到的最大值越大,如图5所示。

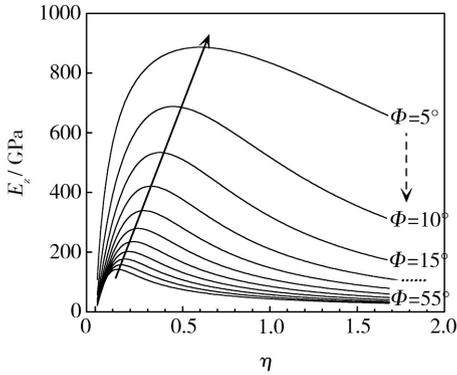


图4 碳纤维微晶模量与形状因子 η 的关系图

Fig. 4 Relationship between crystalline modulus and shape factor

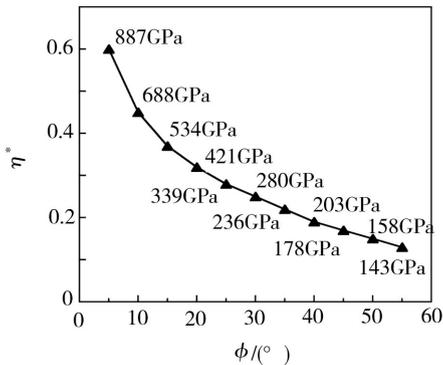


图5 最佳形状因子 η^* 与取向角 ϕ 的关系图

Fig. 5 Relationship between the optimized shape factor and orientation angle

在碳纤维制备过程中,若需要获得高模量特性,需要控制石墨微晶在不同方向上的生长速率,使其宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第3期

形状因子更加趋近于 η^* 。

2.3 取向角对碳纤维微晶模量的影响

图6是在某一固定 η 条件下, ϕ 对石墨微晶模量的影响规律。由图中可以看出随着 ϕ 的增大,碳纤维微晶模量减小,并呈现出类似负指数函数的关系,即 ϕ 较小时,随着 ϕ 的变大,模量下降明显,而 ϕ 较大时,随着 ϕ 的变大,模量下降趋于缓和。说明取向程度对于微晶模量是正贡献效应。当 η 增大时,模量下降趋势的转折点向低 ϕ 方向偏移。因此,在碳纤维制备过程中,若需要获得高模量特性,需要减小石墨微晶与纤维轴的夹角,以提高碳纤维的取向程度。

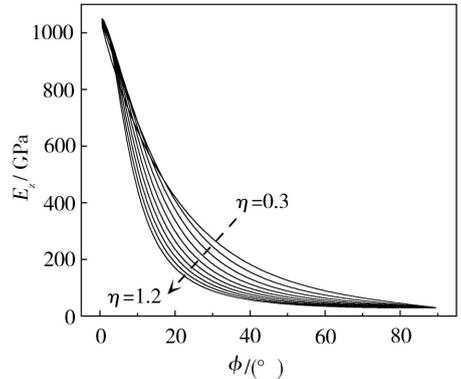


图6 碳纤维微晶模量与 ϕ 的关系图

Fig. 6 Dependence of orientation angle on crystalline modulus

2.4 碳纤维微晶模量与实测模量的比较

根据2.1节的推导结果可知,通过测定 L_c 、 $L_{a//}$ 和 ϕ 可以计算出碳纤维微晶模量,其中 L_c 和 $L_{a//}$ 可以通过 XRD 赤道扫描和子午扫描分析,利用 Scherrer 方程计算得到,即

$$L = \frac{K\lambda}{\beta} \cos\theta \quad (9)$$

式中, L 为微晶尺寸; K 为 Scherrer 几何因子; β 为对应衍射峰的半高宽 (FWHM); θ 为布拉格角。 L_c 由 (002) 晶面衍射求解, K 取 0.89, $L_{a//}$ 由 (10) 晶面衍射求解, K 取 1.84。

测定和计算石墨片层与纤维轴向的夹角即取向角 ϕ 需采用 Hermann 取向因子的计算方法通过方位角扫描分析得到。为计算方便,重新建立碳纤维中的石墨晶体晶胞的坐标系,石墨晶体的 (002) 晶面在纤维轴的坐标系中应为 (200) 晶面。图7为样品晶轴与纤维轴的相对空间坐标示意图,晶轴与纤维轴 z 方向的夹角分别为 $\phi_{a,z}$ 、 $\phi_{b,z}$ 、 $\phi_{c,z}$, 其中 c 轴为 (200) 晶面的法向方向,即 $\phi_{c,z}$ 为石墨片层与纤维轴的夹角。

$$\langle \cos^2 \phi_{a,z} \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (10)$$

根据空间几何关系 $\phi_{a,z}$ 、 $\phi_{b,z}$ 、 $\phi_{c,z}$ 关系如下式所示:

$$\cos^2 \phi_{a,z} + \cos^2 \phi_{b,z} + \cos^2 \phi_{c,z} = 1 \quad (11)$$

其中由于纤维径向具有各向同性,所以 $\langle \cos^2 \phi_{a,z} \rangle = \langle \cos^2 \phi_{b,z} \rangle$ 。由 (10)、(11) 式可得 $\phi_{c,z}$, 即石墨片

层与纤维轴向的夹角 φ 。

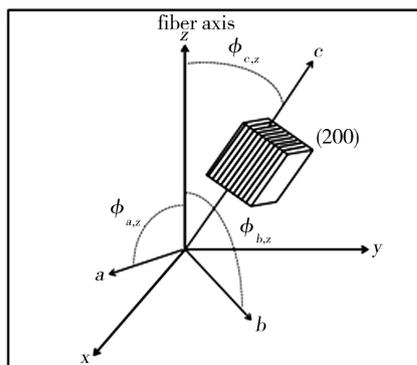
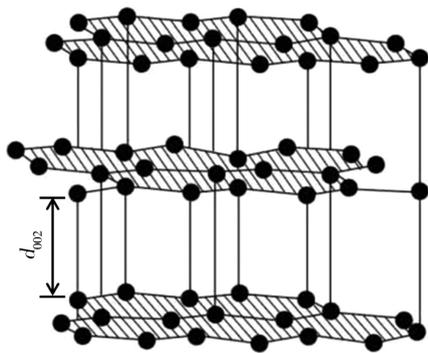


图7 纤维轴与晶轴夹角示意图

Fig. 7 Schematic of the angle between crystalline and fiber axis

对8个不同炭化温度和牵伸匹配条件下的碳纤维样品进行测试,得到 L_c 、 $L_{a//}$ 和 φ 如表1所示。

表1 各碳纤维样品的结构参数

Tab.1 Structure parameters of carbon fiber samples

样品编号	L_c /nm	$L_{a//}$ /nm	η	φ /($^\circ$)	实测模量 /GPa	计算模量 /GPa
1#	1.19	3.19	0.37	28.02	245	280
2#	1.20	3.07	0.39	28.54	246	267
3#	1.18	3.24	0.36	29.74	249	260
4#	1.38	3.99	0.35	28.31	275	284
5#	1.39	4.09	0.34	27.10	281	302
6#	1.41	3.94	0.36	28.55	281	278
7#	1.38	3.95	0.35	27.90	287	288
8#	1.40	3.87	0.36	26.77	299	300

将计算得出的模量与实测的模量进行比较,如图8所示。可以看出两者数值基本接近,这也验证了前述推导的合理性。

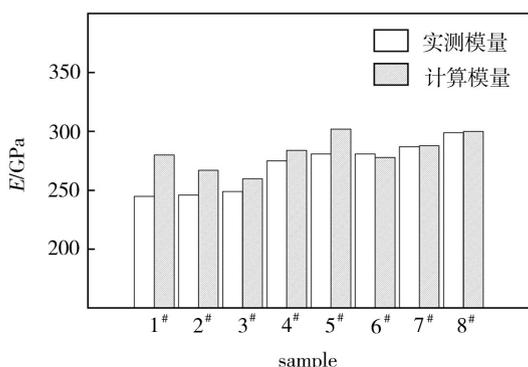


图8 计算模量与实测模量的比较

Fig. 8 Comparison of calculated and measured modulus

3 结论

(1)通过碳纤维石墨微晶的受力分析,推导出了微晶模量的结构依赖性函数关系:

$$E_z = \frac{E_0 \eta (1 + \eta \tan \varphi)}{\left(\cos \varphi + \frac{E_0}{E_1} \eta^2 \tan \varphi \sin \varphi \right) \sqrt{1 + \eta^2 \sin^2 (\varphi + \arctan \eta)}}$$

(编辑 李洪泉)

表明微晶模量受形状因子和取向角的协同影响。

(2)随着形状因子的增大,碳纤维微晶模量先快速上升后缓慢下降,且随着取向角的减小,对应的最佳形状因子 η^* 增大。

(3)碳纤维的微晶模量与取向角呈现负指数函数关系,随着取向角的减小,微晶模量增加。

(4)不同结构的碳纤维,由结构参数获得的计算模量与实测结果基本接近,验证了模量理论分析的适用性。

参考文献

- [1] 贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京:化学工业出版社,2010
- [2] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004
- [3] 张学军. PAN基高模量碳纤维[J]. 新材料产业, 2010(11):18-21
- [4] Perret R, Ruland W. The microstructure of PAN-base carbon fibers[J]. Journal of Applied Crystallography, 1970, 3(6): 525-532
- [5] Diefendorf R J, Tokarsky E W. High-performance carbon fibers[J]. Polymer Engineering and Science, 1975, 15:150-159
- [6] Johnson D J. Recent advances in studies of carbon fiber structure[J]. Phil Trans. R Soc. Lond A, 1980 (429):443-449
- [7] 李东风,王浩静,薛林兵,等. PAN基碳纤维连续石墨化过程中的取向性[J]. 化工进展, 2006(9):1101-1104, 1109
- [8] 韩赞. PAN基碳纤维的制备与表征[D]. 北京化工大学, 2011
- [9] 张新. PAN基碳纤维微结构特征的研究[D]. 北京化工大学, 2008
- [10] 陈晓. 高性能聚丙烯腈基碳纤维微观结构和形态结构研究[D]. 东华大学,2010
- [11] 贺福. 碳纤维的模量理论[J]. 炭素, 1986(2):1-9