

# 黏胶纤维在热解过程中微孔结构的演变

陈淙洁 邓李慧 陈 师 夏少旭 吴琪琳

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室,上海 201620)

**文 摘** 利用同步辐射 X 射线小角散射(SAXS)研究了黏胶基碳纤维原丝裂解过程中微孔的变化。结果表明:裂解过程中微孔沿轴向的半径由 3.88 nm 逐渐增大到 7.04 nm,而垂直于轴向的半径则由 3.86 nm 减小至 3.15 nm。因而,孔形由椭圆逐渐演变成针形,且取向趋向于纤维轴方向。分形研究表明:垂直于轴向的微孔分形维数由 2.40 增大到 2.61,而沿轴向的微孔分形维数则在 2.00~2.23 波动,说明随着裂解的进行,微孔结构逐渐趋于复杂化。微孔是影响纤维的力学性能主要因素,对纤维中的微孔结构的研究有着重要意义。

**关键词** 黏胶基碳纤维,热解,显微结构,分布,分形

中图分类号:TB32

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.03.006

## Evolution of Microporosities in Rayon Fibers During Pyrolysis

CHEN Congjie DENG Lihui CHEN Shi XIA Shaoxu WU Qilin

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620)

**Abstract** The micropores of the rayon based carbon fiber precursors were studied during the pyrolysis process. Results indicated that the longitudinal radius of the micropores increased gradually from 3.88 nm to 7.04 nm while the evolution trend of transversal radius was inverse which decreased to 3.15 nm from 3.86 nm, thus the shape of the micropores became needle. Meanwhile, the fractal dimension of transversal micropores increased from 2.40 to 2.61 and the fractal dimension of longitudinal micropores fluctuated in the process from 2.00 to 2.23, which indicated the roughness of the micropores increased gradually. The micropore is a major factor in controlling the mechanical property of fibers, therefore it's important to study the micropores.

**Key words** Rayon-based carbon fiber, Pyrolysis, Microstructure, Distributions, Fractals

### 0 引言

碳纤维主要由聚丙烯腈纤维、沥青纤维和黏胶纤维经过预氧化、炭化和石墨化制得,以其具有高比强度、高比模量、耐磨、耐烧蚀等优异性能,在航空、航天、体育用品、医疗器械等领域得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。其中,黏胶基碳纤维是最早工业化生产的碳纤维<sup>[4]</sup>。然而,大量微孔缺陷的存在使得这类纤维在力学性能上无法与聚丙烯腈基碳纤维和沥青基碳纤维相竞争。黏胶基碳纤维微孔缺陷产生主要有两点原因:其一是由黏胶纤维遗传给碳纤维的;其二是由于黏胶纤维在热解和炭化等过程中分子间反应造成的。尤其是热解过程,这是一个包括脱水、聚合交联、原子重排等复杂的化学变化过程<sup>[5-6]</sup>。纤维在这一过程中产生了大量的缺陷结构。而提高碳纤维力学性能的过程就是控制缺陷尺寸和数目的过程。

小角 X 射线散射技术(SAXS)是在纳米尺度(1~100 nm)上研究材料内部微孔结构的重要方法之一。通过对小角散射图样或者散射曲线的分析可以获得微孔的形状、尺寸和分布等信息<sup>[7-9]</sup>。特别是高强度、高准直性的同步辐射光源的应用,可以提高 SAXS 实验的效率和分辨率<sup>[10]</sup>。因此,采用同步辐射 SAXS 研究碳纤维的微孔结构有着显著的优点。

目前,国内外学者已采用 SAXS 对聚丙烯腈基碳纤维的微孔结构做了一定的研究<sup>[11-12]</sup>。Perret 等人<sup>[13]</sup>很早便通过 SAXS 和广角 X 射线衍射(WXRD)技术初步研究了 PAN 基碳纤维的微孔结构,发现孔隙存在于碳纤维的带状结构之间并平行于带状结构,孔隙的长度大于碳带结构平直部分的平均长度。其后,A. F. Thunemann 等<sup>[14]</sup>向前更进了一步,用 SAXS 研究了这种孔隙结构在热处理过程中的演变情况,发

收稿日期:2015-04-28

基金项目:国家自然科学基金(No. 60975059)和上海市教育委员会科研创新项目(No. 14ZZ069)

作者简介:陈淙洁,1989 年出生,硕士,主要从事黏胶基碳纤维微观结构研究。E-mail: anhuichencongjie@163.com

通讯作者:吴琪琳,1970 年出生,研究员,主要从事高性能纤维及其复合材料的研究。E-mail: wql@dhu.edu.cn

现微孔结构与碳纤维的环化和芳构化反应有关。朱才镇等人<sup>[15]</sup>采用 SAXS 和分子动态模拟法研究了应力状态下碳纤维的微孔演变。认为在拉应力作用下,微孔的体积会逐渐增加而微孔的长度和轴向夹角则逐渐减小,此外随着 C—C 键长的增加,纤维的短程结构基本不发生变化,但中长程结构会变得更加无序。然而,对于黏胶基碳纤维原丝在裂解过程中的微孔结构却鲜有报道。本文主要研究了黏胶纤维在热解过程中微孔结构的演变。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备与测试

选取黏胶基碳纤维制备过程中 150℃ (POCF-150)、200℃ (POCF-200)、220℃ (POCF-220) 和 250℃ (POCF-250) 等四个阶段产品作为样品。

X 射线小角散射实验在上海同步辐射装置 BL16B1 小角散射站进行。储存环能量为 20 keV, 采用长狭缝准直系统, 样品到探测器距离 1.9 m, X 射线波长为 0.124 nm, 曝光时间为 10 s, 使用的探测器是 Mar165 CCD。实验时, 将纤维垂直均匀的粘贴在样品架上, 样品信号采集时间为 10 s。

### 1.2 微孔尺寸计算

通常认为碳纤维中的微孔呈针形结构, 且有一定取向性。X 射线经过微孔时, 由于纤维内电子密度发生变化而产生散射。图 1 为纤维中沿着纤维轴向的微孔及其二维 SAXS 示意图。平行于纤维轴向的微孔的结构信息反映在 SAXS 图样的赤道方向上, 垂直纤维轴向的微孔信息反映在 SAXS 图样的子午线方向上。

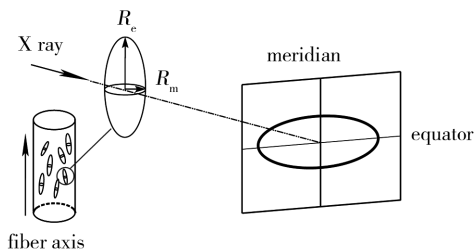


图 1 纤维中的微孔及其 SAXS 图像示意图

Fig. 1 Diagram of the microporosities in fiber

纤维的微孔半径可以通过 Guinier 公式以  $\ln(I)$  对  $q^2$  作图获得<sup>[12]</sup>:

$$\ln(I) = \ln(I_0) - q^2 R_g^2 / 3 \quad (1)$$

式中,  $I_0$  是在零度角处的散射强度;  $R_g$  为随机取向的任意形状散射体的回转半径,  $q$  为散射矢量大小。由公式(1)可知, 当实际体系服从 Guinier 定律时,  $\ln I(q) \sim q^2$  在接近零度角处, 对任何形状散射体的单散系都呈现直线关系, 由直线斜率可求得  $R_g$ 。对于多分散体系,  $\ln I(q) \sim q^2$  图已不再是一条直线, 而是一条上凹的曲线。此时可用逐级切线法求得  $R_g$  的分布<sup>[16]</sup>。对于圆形散射粒子旋转半径  $R_g$  和粒子半径  $R$  之间关系为:

$$R_g = \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} R \quad (2)$$

若  $\omega_i$  为半径为  $R$  的圆形粒子的体积分数, 则有

$$\omega_{(R_i)} = \frac{K_i / R_i^3}{\sum_i (K_i / R_i^3)} \quad (3)$$

式中,  $K$  是由逐级切线法得到的每一级切线的截距。

### 1.3 分形理论及维数

在材料科学的研究领域中, 许多具有自相似性质的研究对象, 如微孔结构, 可采用分形几何定量进行研究。所谓自相似性即是指某种结构或过程的特征从不同的空间或时间尺度来看都是相似的<sup>[17]</sup>。

分形维数  $D$  是描述分形结构的一个重要参数。通常情况下,  $D$  在 1 ~ 2 之间表示不规则的线或带孔的面;  $D$  在 2 ~ 3 之间表示粗糙的面或带孔的体积, 且  $D$  越大, 则越粗糙。

测定材料分形维数的方法有很多, 但真正适用于碳纤维微的孔分形方法极为有限。对于 SAXS 法, 其分形维数体现在 SAXS 曲线之中。由  $\ln I$  对  $\ln q$  作图, 若图中有线性范围存在, 则表明体系内具备分型特征, 结合(4)式从其斜率中便可求得分形维数  $D$ <sup>[17]</sup>。

$$\ln I = - (5 - D) \ln q + C \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解过程中纤维 SAXS 的演变

图 2 为四个阶段预氧丝的 SAXS 图像(中心黑色部分为直通光阻挡片造成的阴影)。

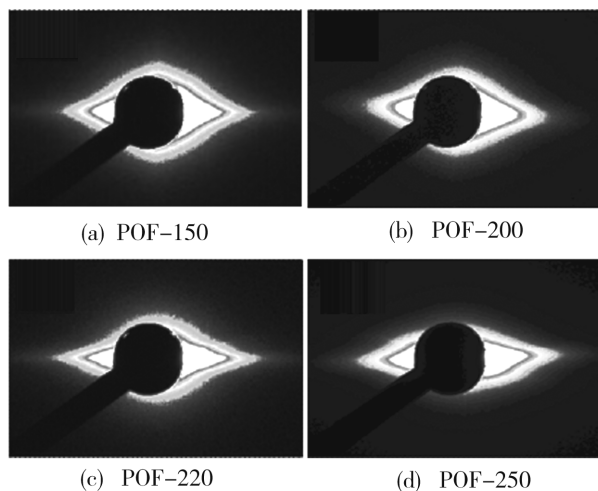


图 2 不同热解阶段预氧丝的 SAXS 图像

Fig. 2 SAXS images of pre-oxidized rayon fibers in pyrolysis

各阶段图样均呈现菱形花纹, 且赤道方向的散射图样长度大于子午方向上的长度。根据倒易空间的数量关系可推知, 各阶段预氧丝内部均存在沿纤维轴向取向的针状微孔。根据取向粒子的散射原理, 竖直方向上的散射花纹给出了纤维微孔短轴方向上的信息, 而水平方向的花纹则包含了微孔长轴方向上的信息。为了表征散射图样的各向异性, 引入参数  $S$ <sup>[16]</sup>。它是散射图样赤道方向上的长度和子午线方向长度

的比值。图3是由各阶段预氧丝的 SAXS 图像得到的  $S$  变化趋势图。 $S$  在整个热解过程中随着温度的增加而不断增大, $S$  的增大说明了纤维中微孔的长径比增加,沿纤维轴向的取向度也在增大。

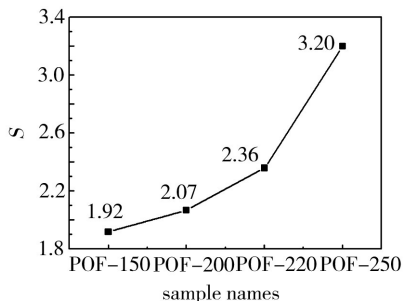
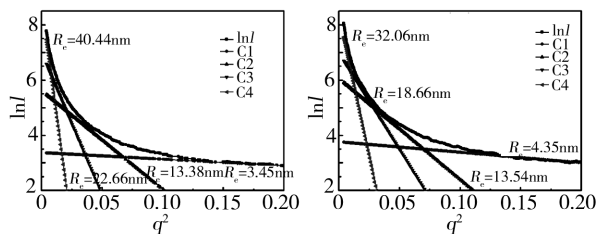


图3 参数  $S$  变化趋势图

Fig. 3 Changes of  $S$  during pyrolysis process

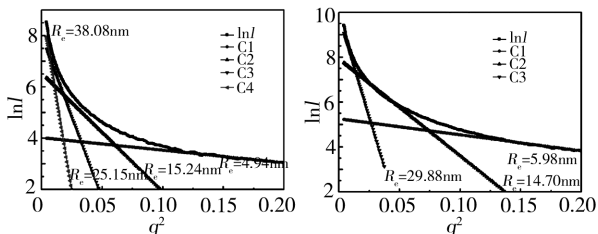
## 2.2 微孔的尺寸及分布

图4和图5为裂解过程中不同温度下黏胶纤维 SAXS 赤道方向和子午线方向的 Guinier 曲线。



(a) POF-150

(b) POF-200

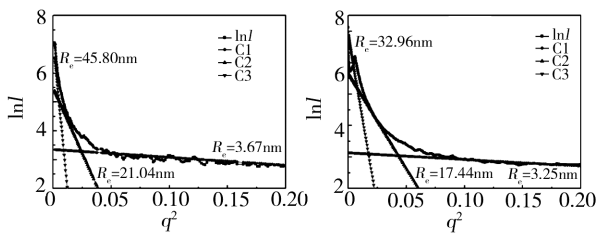


(c) POF-220

(d) POF-250

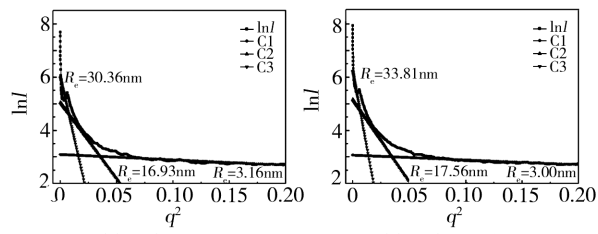
图4 赤道方向上散射强度的 Guinier 曲线

Fig. 4 Guinier plot in the equator direction



(a) POF-150

(b) POF-200



(c) POF-220

(d) POF-250

图5 子午线方向上散射强度的 Guinier 曲线

Fig. 5 Guinier plot in the meridian direction

可以发现,各阶段的纤维中微孔呈典型的多级分

布,且由于赤道方向的散射强度强于子午线方向,因而级分数较多。利用切线法并根据公式计算了各阶段纤维微孔的长短半径及其分布,列于表1中。

表1 预氧丝中微孔的尺寸及分布

Tab. 1 Pore size and the size distribution of the pre-oxidized fibers

sample names	gyration radius /nm	radius /nm	distribution /%	average radius/nm
POF-150 (equator)	2.67	3.45	96.67	3.88
	10.37	13.38	2.51	
	17.55	22.66	0.66	
POF-150 (meridian)	31.32	40.44	0.16	3.86
	2.85	3.67	99.13	
	16.58	21.40	0.80	
POF-200 (equator)	35.47	45.79	0.11	5.17
	3.37	4.35	93.17	
	10.48	13.54	4.42	
POF-200 (meridian)	14.45	18.66	1.88	3.46
	24.83	32.06	0.52	
	2.52	3.25	98.74	
POF-220 (equator)	13.51	17.44	1.05	5.87
	25.53	32.96	0.21	
	3.83	4.94	93.20	
POF-220 (meridian)	11.80	15.24	5.03	3.34
	19.48	25.15	1.27	
	29.50	38.08	0.46	
POF-250 (equator)	2.45	3.16	98.86	7.04
	13.12	16.93	0.89	
	23.52	30.36	0.22	
POF-250 (meridian)	4.63	5.97	90.01	3.15
	11.39	14.70	8.66	
	23.15	29.88	1.31	
POF-250 (meridian)	2.32	3.00	99.14	3.15
	13.61	17.56	0.75	
	26.19	33.81	0.14	

由赤道方向的散射曲线求出 150℃ 的预氧丝 POF-150 沿轴向的平均孔径为 3.88 nm,约 96.67vol% 孔集中在半径为 2.67 nm 这一级分中;由于子午方向散射求出垂直轴向孔的平均半径为 3.86 nm,其中有 99.13% 孔集中在半径为 2.85 nm 这一级分中。这说明这一阶段纤维中孔呈近圆形,沿轴向尺寸略大于垂直轴向尺寸,已略有取向趋势。图6显示了,随着裂解的进行,轴向孔径尺寸逐渐增大,而垂直轴向的孔径尺寸则逐渐减小。最终在 250℃ 下形成了沿轴向孔径为 7.04 nm 而垂直轴向孔径为 3.15 nm 的针状微孔。由表1可以看出,沿轴向的孔径的逐渐增大,主要是由于 10~20 nm 中孔的占比逐渐增多引起;而垂直轴向的孔径逐渐减小是由于 20 nm 以上的大孔的直径逐渐减小以及 2 nm 左右的小孔占比逐渐增多共同引起。

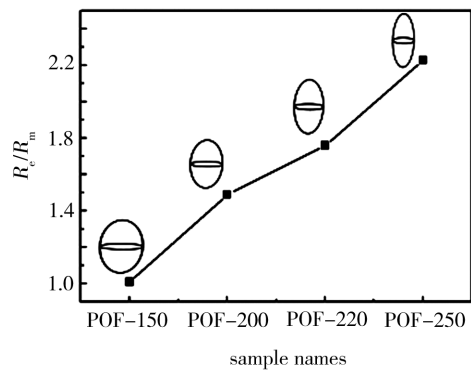
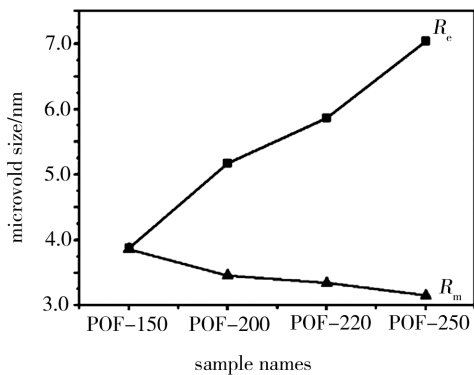


图6 不同热解阶段纤维微孔半径变化趋势

Fig.6 Changes of radius during the pyrolysis process

### 2.3 微孔的分形维数

图7是各阶段纤维样品中沿轴向和垂直轴向的微孔分形维数。可以看出,对于垂直沿轴向的微孔,其分形维数介于2.40~2.61,且随着裂解进行,分形维数呈逐渐增大趋势,说明纤维内微孔具有自相似性且表面较为粗糙。对于轴向的微孔,其分形维数在2.00~2.23波动,小于垂直轴向的微孔分形维数,表明轴向微孔粗糙程度较小,这可能是牵伸使得微孔沿轴向取向较好较规整。在整个裂解过程中,纤维内发生脱水、聚合交联以及原子重排等大量复杂的变化,使得纤维的整体微观结构趋于复杂,微孔表面结构也更加复杂,反映在分形维数上是 $D$ 呈逐渐增大趋势。

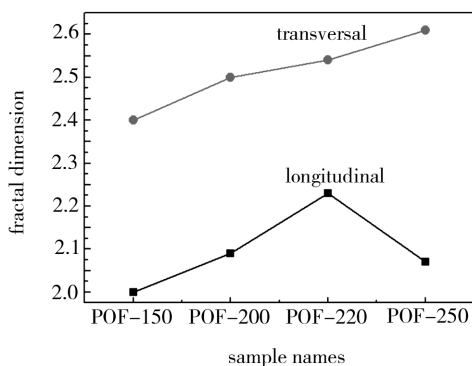


图7 微孔的分形维数

Fig.7 Fractal dimension of microporosities

### 3 结论

纤维在裂解过程中长径比由1.01增长到2.23,微孔的形状由椭圆逐渐演变成针形;各阶段纤维均有分形特征,且随着裂解的进行分形维数呈逐渐增大趋势,说明各阶段纤维的微孔结构越来越复杂。

#### 参考文献

[1] Ruland W. Carbon fibers[J]. *Advanced Materials*, 1990, 2(11): 528-536

[2] Ge Heyi, Chen Juan, Liu Huashi, et al. Structural evolution of PAN oxidized fiber during carbonization and micro-structure of carbon fiber[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(1): 238-243

[3] Minus M, Kumar S. The processing, properties, and structure of carbon fibers[J]. *Jom*, 2005, 57(2): 52-58

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第3期

[4] He Fu. Carbon fiber and its application technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004

[5] Tang M, Bacon R. Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis[J]. *Carbon*, 1964, 2(3): 211-220

[6] Bacon R, Tang M. Carbonization of cellulose fibers—II. Physical property study[J]. *Carbon*, 1964, 2(3): 221-225

[7] Kaburagi M, Bin Y, Zhu D, et al. Small angle X-ray scattering from voids within fibers during the stabilization and carbonization stages[J]. *Carbon*, 2003, 41(5): 915-926

[8] Thünemann A F, Ruland W. Lamellar mesophases in polyacrylonitrile: a synchrotron small-angle X-ray scattering study [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(7): 2626-2631

[9] Ruland W. Small-angle scattering studies on carbonized cellulose fibers[C]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1969: 143-151

[10] Kobayashi T, Sumiya K, Fukuba Y, et al. Structural heterogeneity and stress distribution in carbon fiber monofilament as revealed by synchrotron micro-beam X-ray scattering and micro-Raman spectral measurements[J]. *Carbon*, 2011, 49(5): 1646-1652

[11] Li Denghua, Wu Gangping, Lv Chunxiang, et al. Evolution of microvoids in PAN-based carbon fiber[J]. *New Carbon Materials*, 2010, 25(1): 41-47

[12] Jiang G, Huang W, Li L, et al. Structure and properties of regenerated cellulose fibers from different technology processes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(3): 2012-2018

[13] Perret R, Ruland W. Single and multiple X-ray small-angle scattering of carbon fibres[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, 2(5): 209-218

[14] Thünemann A F, Ruland W. Microvoids in polyacrylonitrile fibers: a small-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(5): 1848-1852

[15] Zhu C, Liu X, Yu X, et al. A small-angle X-ray scattering study and molecular dynamics simulation of microvoid evolution during the tensile deformation of carbon fibers[J]. *Carbon*, 2012, 50(1): 235-243

[16] Wang Qifen. Structure and structure formation process of polyacrylonitrile fibers[D]. Shandong University, 2010

[17] Chen Yuhan, Wu Qilin, Pan Ding. Fractional features of different cellulose precursors and their carbon fibers[J]. *Carbon*, 2006, 3(127): 19-23

(编辑 李洪泉)