

研究论文

聚丙烯腈预氧化纤维碳化中的结构演变 与碳纤维微观结构

葛曷¹, 陈娟¹, 柳华实¹, 王成国²

(¹ 济南大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250022; ² 山东大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250061)

摘要: 利用 DSC/TG、FT-IR、XRD、元素分析、SEM、TEM 和 HRTEM 系统研究了聚丙烯腈预氧化纤维碳化中的结构演变与碳纤维微观结构。结果表明, 中温碳化时, 未环化的 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 基团继续反应。高温碳化进一步脱 H、脱 N 形成 C 六元环结构。T-700 碳纤维的 002 衍射峰强度明显高于自制碳纤维, 层面间距 d_{002} 小、石墨网堆叠厚度 L_c 大、结晶度高。碳纤维呈皮芯结构, 表皮由片层堆叠而成, 结构致密, 含大量纳米级微晶的石墨层结构沿纤维轴取向好, 而芯部结构疏松。碳纤维皮芯结构的非均质性由原丝和预氧化纤维的结构演变而来。碳纤维分子结构中存在条带结构和球形结构。条带结构的碳层与原丝分子链条带结构状态十分相似。球形结构的碳网面围绕球心排列, 与预氧化纤维的球形结构类似, 表明原丝至碳纤维的结构转化过程中纤维分子链结构的变化有密切相关性。

关键词: 碳纤维; 碳层; 皮芯结构; 相关性

中图分类号: TQ 342.31

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 01-0238-06

Structural evolvement of PAN oxidized fiber during carbonization and microstructure of carbon fiber

GE Heyi¹, CHEN Juan¹, LIU Huashi¹, WANG Chengguo²

(¹ School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, Shandong, China;

² School of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, Shandong, China)

Abstract: The structural evolvement of polyacrylonitrile (PAN) oxidized fiber during the carbonization process and the microstructure of carbon fiber were investigated by the combination of DSC/TG, FT-IR, XRD, elemental analysis, SEM, TEM and HRTEM. The results showed that remnant $\text{—C}\equiv\text{N}$ groups continued cyclization reaction in the pre-carbonization process. N hexahydric rings gradually dehydrogenized and denitrogenized. Then they formed C hexahydric rings during the carbonization process. T-700 carbon fiber had high tensile strength due to its smaller d_{002} , thicker L_c and higher crystallinity. The microstructure of carbon fiber was composed of 4 parts from skin to core. The high density of sheets packing in the outer skin and the loose structure in the core could be noted. The compact skin of carbon fiber containing lots of nano-crystallites consisted of stacked carbon sheets. The skin-core structure of carbon fiber was evolved from PAN precursor and oxidized fiber. There were strip microstructure and globular microstructure in carbon fiber. The strip microstructure of carbon layers resembled that of PAN molecular chains in precursor fiber. The globular microstructure of carbon layers

2008-07-07 收到初稿, 2008-08-13 收到修改稿。

联系人及第一作者: 葛曷一 (1971—), 男, 博士, 副教授。

基金项目: 济南大学博士基金项目 (XBS0812)。

Received date: 2008-07-07.

Corresponding author: GE Heyi, associate professor.

E-mail: mse_gehy@ujn.edu.cn

Foundation item: supported by Doctoral Foundation of University of Jinan (XBS0812).

encircled the center, which was similar to that of the oxidized fiber. It indicated that the microstructure of molecular chains had significant structural interrelationship.

Key words: carbon fiber; carbon layers; skin-core structure; interrelationship

引 言

使用聚丙烯腈（PAN）原丝生产高性能碳纤维是当前碳纤维工业的主流^[1]，是我国亟须解决的研究与产业化课题，它是直接影响国家经济与安全的关键材料。PAN 原丝经预氧化处理后转化为耐热梯形结构，再经中温碳化和高温碳化转化为具有乱层石墨结构的碳纤维^[2]。在这一结构转化过程中，纤维中的非碳元素 N、H、O 逐步被排除，最终生成含碳量在 90% 以上的碳纤维，其性能由其微观组织结构所决定^[3-5]。因此，研究碳化过程中纤维的化学组成及结构演变对于制备高性能碳纤维非常重要。本文对 PAN 预氧化纤维碳化过程的化学组成、结构演变及碳纤维微观组织形态进行了系统研究。

1 实验材料和方法

1.1 材料

将精馏过的丙烯腈、第二单体衣康酸和丙烯酸甲酯、引发剂偶氮二异丁腈按配比和溶剂二甲基亚砩 [DMSO, 80%（质量）] 进行溶液聚合制得 PAN。PAN 溶液在脱除残余单体后，配制 PAN 纺丝原液，经负压脱泡从喷丝口挤出，再经凝固浴（DMSO 水溶液）牵伸、水洗、沸水牵伸、上油、干燥致密化、蒸汽牵伸、蒸汽热定型、干燥得到 PAN 原丝。原丝预氧化在空气中进行，自制连续式预氧化炉共分 10 个温区，温度范围 190 ~ 275℃，纤维由低温向高温运行，纤维牵伸率 5%，时间 60 min。

1.2 碳化工工艺参数

相关碳化工工艺参数见表 1。

1.3 分析测试仪器

热分析 DSC/TG，德国耐驰公司 NETZSCH 型 404，氩气为保护介质，升温速率 20℃ · min⁻¹；傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR），德国 Bruker VECTOr 22 型；X 射线衍射仪（XRD），日本 Rigaku 公司 D/max-RC 型，Ni 滤波的 CuK_α 辐射源（λ=0.1541 nm），加速电压和电流强度分别为

表 1 碳化过程中相关工艺参数
Table 1 Involved parameters of carbonization process

Zone	Temperature /℃	Towing ratio/%	Carbonization
pre-carbonization zone			
I	365	1.0	N ₂
II	465		
III	530		
carbonization zone			
I	1280	—3.0	
II	1380		

40 kV 和 60 mA。设定扫描间隔为 0.02°，以 6（°）· min⁻¹ 的扫描速度，在 5°~50° 范围内扫描试样；元素分析仪，德国 VarioEL III 型；扫描电镜（SEM），日本 HITACHI S-2500 型；透射电镜（TEM），日本日立公司 H-800 型；高分辨透射电镜（HRTEM），荷兰飞利浦公司 TECNAI20 II-TWIN 型。

2 实验结果与讨论

2.1 PAN 预氧化纤维碳化阶段的热性能

预氧化纤维 DSC/TG 曲线如图 1 所示。

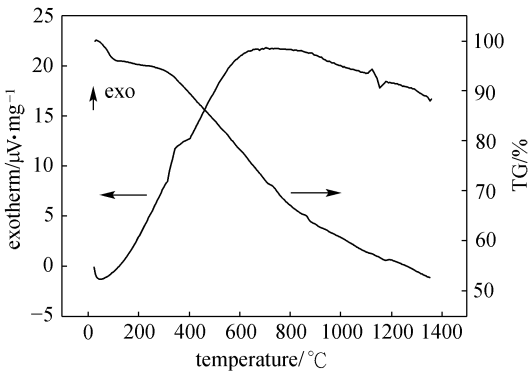


图 1 预氧化纤维 DSC/TG 曲线
Fig. 1 DSC/TG curves of oxidized fiber in argon

纤维在 70℃ 附近出现吸热峰是由于预氧化纤维在放置过程中吸收了空气中的水分所致。340℃ 左右的放热峰与原丝的放热曲线^[6]相比，显得小而宽，由预氧化阶段未环化交联的氰基基团继续反应引起^[7]。1121℃ 附近的缓和放热峰归因于杂环芳香结构在该温度区间剧烈交联反应释放的能量。在

1150 ℃ 附近的吸热峰产生的原因可能是复杂的碳化裂解反应加剧所致或因纤维中的杂质、惰性气体的不纯所引起, 具体原因还需要进一步研究, 但此温度区间的吸热有利于碳化, 它可以减轻纤维交联缩聚的反应热, 从而避免纤维的熔断。

TG 曲线上, 0~100 ℃ 区间的快速失重是预氧化纤维吸潮的水分蒸发所引起。100~340 ℃, 纤维失重曲线平缓, 说明预氧化纤维已经形成了耐热的梯形结构。340~1400 ℃ 区间, 随着反应小分子的脱出, 纤维几乎匀速失重, 失重曲线没有太大的起伏。

2.2 化学结构和元素的变化

2.2.1 化学结构的变化 预氧化纤维、中温碳化纤维和高温碳化纤维(碳纤维) FT-IR 图谱如图 2 所示。在 2244 cm^{-1} 处的吸收峰由预氧化阶段中未环化的 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动产生, 1590 cm^{-1} 处的吸收峰代表 $\text{—C}\equiv\text{N—}$ 特征谱带, 810 cm^{-1} 处的吸收峰代表 $\text{C}=\text{C—H}$ 特征谱带^[7]。随着碳化温度的升高, $\text{—C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{—C}\equiv\text{N—}$ 和 $\text{C}=\text{C—H}$ 的特征谱带

逐渐减弱, 到碳纤维时, 各吸收峰已基本消失。从预氧化纤维到中温碳化纤维的转变过程中, $\text{—C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{C—H}$ 特征谱带显著减弱, 而

$\text{—C}\equiv\text{N—}$ 特征谱带减弱得较缓。这说明预氧化阶段中未环化的 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 基团在中温碳化阶段已基本反应, 中温碳化脱 H 反应的比例大于脱 N 反应。N 原子在 PAN 预氧化阶段起到成环作用, 碳化时将以 HCN 、 NH_3 、 N_2 等形式放出, 使聚合物结构发生重组形成六元碳环的碳纤维基本结构^[8]。

$\text{—C}\equiv\text{N—}$ 特征谱带在最终的碳纤维中基本消失, 表明预氧化反应形成的 N 六元环基本结构经过中温碳化脱 H 后, 再在高温碳化下进一步脱 H、脱 N 形成 C 的六元环结构^[9]。

2.2.2 元素分析和密度变化 预氧化和碳化中复杂的化学反应使纤维的元素含量和密度发生了相应变化。表 2 显示了主要元素质量含量的变化趋势和纤维密度变化。预氧化纤维中 N、H 和 O 的质量分数在经过中温碳化后都有所减少, 说明中温碳化阶段产生了 NH_3 、 H_2O 、 HCN 、 CO_2 等小分子^[10-11]。在高温碳化阶段, N、H 和 O 的质量分数急剧减少, 随着这些非碳原子的脱出, C 含量显著增加, 最终的

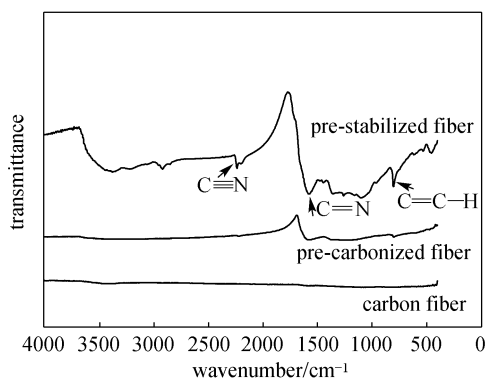


图 2 碳化各阶段纤维的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of fibers carbonized at various stages

表 2 不同阶段纤维的元素含量和密度

Table 2 Percentage of elements and density at various stages

Samples	C /%	N /%	H /%	O /%	Density /g · cm ⁻³
oxidized fiber	59.26	20.86	3.532	12.75	1.357
pre-carbonized fiber	68.48	19.10	2.494	9.916	1.534
carbonized fiber	94.54	3.426	0.352	1.132	1.776

C 含量为 94.54%, 密度为 $1.776\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2.3 XRD 分析

图 3 为自制预氧化纤维、中温碳化纤维、碳纤维和日本东丽 T-700 碳纤维的 XRD 图谱。预氧化纤维在 2θ 为 17° 和 29.5° 时仍有衍射峰, 说明预氧化纤维未完全转变成梯形结构, 还有部分 PAN 分子结构存在。预氧化纤维在 2θ 为 26° 左右已出现衍射峰, 对应为碳层的 (002) 晶面^[12]。随着碳化温度升高, 预氧化纤维中未环化的 PAN 结构在碳化的中温阶段继续进行环化和交联, 17° 和 29.5° 的衍射峰逐渐消失。同时, 含有共轭 π 键的 C 六元环结构和含有 N 的六元芳香环结构逐渐形成石墨碳环平面结构, 并不断增大, 表现为 26° 的 (002) 晶面衍射峰逐渐增强。从图中还可观察到 T-700 碳纤维 002 衍射峰的强度明显高于自制碳纤维, 但两者的 002 衍射峰都比较宽, 反映出碳层的乱层堆叠紊乱状态, 这与文献 [2, 13] 报道的过渡态碳的 XRD 特征峰基本一致。

自制碳纤维和 T-700 碳纤维的性能参数列于表 3。自制碳纤维和 T-700 碳纤维的层面间距 d_{002} 分别为 0.349 nm 和 0.342 nm 。 d_{002} 的大小和 002 衍射峰峰形的宽窄可以反映石墨化程度。标准石墨单晶的层面间距 d_{002} 为 0.3354 nm , 而碳纤维属于多晶乱层石墨结构, 其 d_{002} 值通常大于理想石墨晶体。将两种碳纤维的参数进行比较可知, T-700 碳

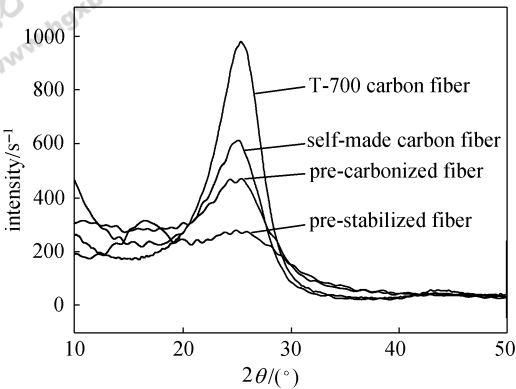


图 3 预氧化纤维、中温碳化纤维和碳纤维的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns of fibers at various stages

纤维的层面间距 d_{002} 小、石墨网堆叠厚度 L_c 大以及结晶度较高，表明其石墨化程度较高，该结构是碳纤维拉伸强度高的主要原因之一。

表 3 碳纤维的性能参数

Table 3 Some quality indices of carbon fibers

Samples	d_{002} /nm	L_c /nm	Crystallinity /%	Tensile strength /GPa	Elongation /%
self-made carbon fiber	0.349	1.26	31.02	3.0	1.6
T-700 carbon fiber	0.342	2.31	48.82	4.9	2.0

2.4 PAN 基碳纤维的皮芯结构

2.4.1 SEM 分析 图 4 为自制碳纤维横截面 SEM 照片，从形貌上看，与初生纤维横截面形貌^[14]非常相似，外层结构致密，芯部有裂纹和大的孔洞。

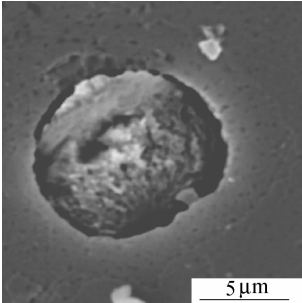
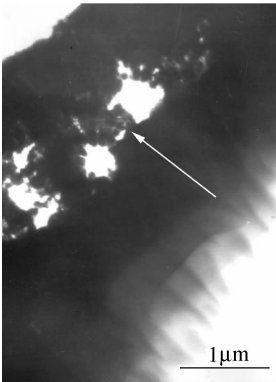


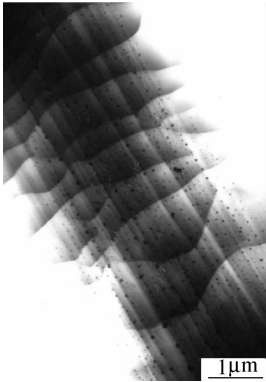
图 4 碳纤维横截面 SEM 照片

Fig. 4 Cross section SEM image of carbon fiber

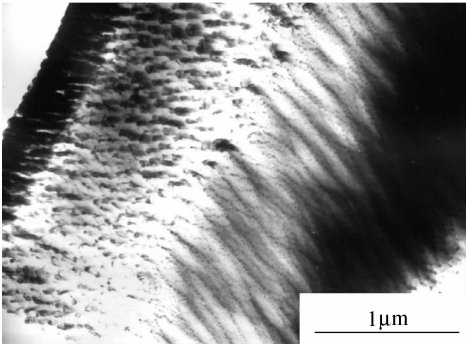
2.4.2 TEM 分析 图 5 是自制碳纤维和 T-700 碳纤维经离子减薄后的 TEM 照片。图 5 (a) 中，箭头垂直于纤维轴，由表皮指向芯部。碳纤维的微观结构是一个多层复合材料，与原丝的结构^[14]极其类似。表皮由薄的片层堆叠而成，几乎与纤维轴垂直，结构致密，而芯部结构疏松，含有孔洞。碳纤维这种皮芯微观结构的非均质性应是由原丝、预氧



(a) self-made carbon fiber



(b) skin



(c) T-700 carbon fiber

图 5 碳纤维 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of carbon fibers

化纤维结构演变而来。在湿纺凝固浴中，由于纤维表皮和芯部的双扩散速度存在差异，导致原丝表层和内部致密化程度不同，形成皮芯结构；具有皮芯结构的原丝在预氧化处理中，氧在表层的充分扩散使其预氧化较完全，而芯部却是氧化环化不充分的半熔堆垛状态，预氧化结束时形成了以环化分子链为主结构的皮芯结构；预氧化纤维经过碳化形成碳纤维，其表层的片层有序结构、芯部的疏松孔洞结构依然保留下来。这种结构与文献 [15] 所提出的模型相符。表皮 TEM 照片 [图 5 (b)] 显示，含

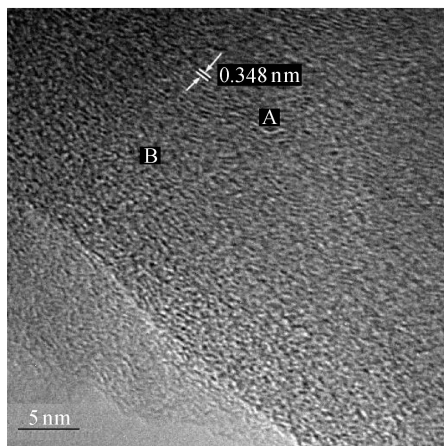
有许多纳米级微晶的石墨层平面在表皮沿纤维轴向排列有序,微晶沿纤维轴有序取向,这种微观结构可能很大程度上取决于 PAN 原液在纺丝凝固时的条件,推测原丝表皮与表层的微纤结构容易形成碳纤维的结晶取向部分,改变原丝的成形条件能够改善碳纤维的性能。

图 5 (c) 是 T-700 碳纤维 TEM 照片。尽管 T-700 碳纤维的微观构成与自制碳纤维很相似,同样由 4 部分(表皮、皮层、内层和芯部)组成。但其表皮和皮层厚,所占比例大;芯部薄,所占比例小且致密、孔洞少。这种结构特点使两种碳纤维的拉伸强度相差很大(表 3)。因此,提高碳纤维强度必须提高其结构的均质性,增加表皮和皮层厚度,降低芯部比例和缺陷。鉴于 PAN 碳纤维制备过程中皮芯结构极强的相关性,合理的控制原丝和预氧化纤维的皮部与芯部的比例可以提高碳纤维的力学性能。

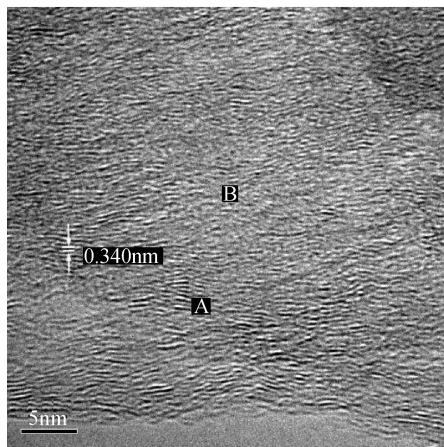
2.5 PAN 基碳纤维 HRTEM 分析

图 6 (a)、(b) 分别为自制碳纤维和日本东丽 T-700 碳纤维的 HRTEM 照片。由于两种碳纤维结构不同,石墨化程度也不同,碳化生成的石墨网平面尺寸和取向度有着显著差异。图 6 (a) 显示,自制碳纤维是由多晶相(A 区)和非晶相(B 区)组成的不均匀结构,整个石墨层排布紊乱,晶区结构较少,以散乱状态分布在非晶相的石墨乱层堆垛中,呈无规则取向,层面间隔较大。多晶相的石墨层晶格条纹层面间隔 0.35 nm 左右,与 XRD 所得的 d_{002} 值吻合。这种杂乱的微观组织形态是导致其力学性能差的直接原因。自制碳纤维的结构应与原丝结晶取向和非晶组织相关,结晶取向组织经过预氧化、碳化后能够形成有序堆叠的片层石墨结构;而非晶区由于其无序性,最后只能形成乱层石墨结构。图 6 (b) 显示, T-700 碳纤维的典型结构单元是平均宽度为几纳米、长为几十纳米的条带石墨层。条带石墨层的碳网层面间隔小,层面堆积大,多晶相所占比例大,石墨层呈良好的堆垛状并沿纤维轴向择优取向。一定数量的带状原子层堆砌成微纤,沿纤维轴平行延伸,从一个堆积区进入另一个区。这种结构与碳纤维的条带结构模型^[16]相一致,也是奠定其高强度的结构基础。

在自制 PAN 基碳纤维的分子结构中还发现了条带结构和球形结构,见图 7。图 7 (a) 中条带结构的碳层互相交叉或呈线形、螺旋形,这与白玉俊



(a) self-made carbon fiber



(b) T-700 carbon fiber

图 6 碳纤维 HRTEM 照片

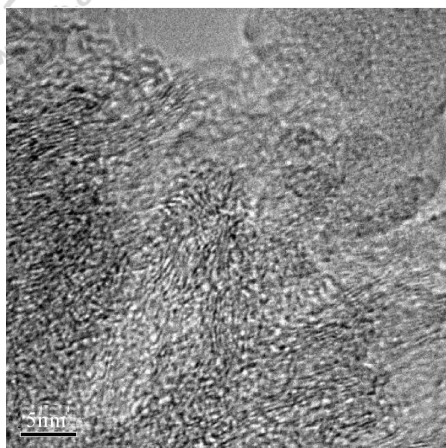
Fig. 6 HRTEM images of carbon fibers

等^[17]对 PAN 原丝研究中发现的 PAN 链条带结构十分相似。图 7 (b) 中球形结构中的碳网面围绕球心呈层状环形结构,此结构与 PAN 预氧化纤维的球形结构^[18]相同。这表明 PAN 原丝中最初的分子链结构形态和取向以及预氧化纤维中分子链排列与碳纤维的碳层结构有密切相关性。因此,优化 PAN 原丝和预氧化纤维的分子链结构,提高 PAN 分子链取向和有序性是制取高性能碳纤维的前提。

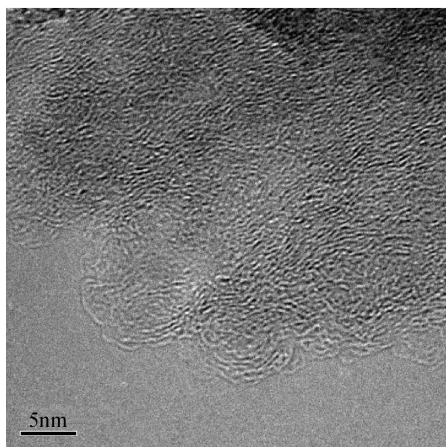
3 结 论

(1) 预氧化阶段中未环化的一 $C\equiv N$ 基团在中温碳化阶段已基本反应,在高温碳化区进一步脱 H、脱 N 形成 C 的六元环结构,最终 C 含量达 94.54%。

(2) T-700 碳纤维和自制碳纤维的 002 衍射峰都比较宽,但前者 002 衍射峰强度高、层面间距 d_{002} 小、石墨网堆叠厚度 L_c 大、结晶度高是其拉伸强度高的结构因素。



(a) stripe structure



(b) global structure

图7 碳纤维的条带结构与球形结构 HRTEM 照片

Fig. 7 HRTEM images of stripe structure and global structure of carbon fiber

(3) 碳纤维的皮芯结构与原丝的结构极其相似。表皮由片层堆叠而成, 几乎与纤维轴垂直, 结构致密, 含有许多纳米级的微晶沿纤维轴向排列有序、取向好。芯部结构疏松, 含有孔洞。

(4) PAN 基碳纤维的分子结构中存在条带结构和球形结构。原丝的分子链结构形态和取向以及预氧化纤维中分子链的排列与碳纤维碳层结构有密切相关性。

(5) 提高碳纤维结构均质性、增加表皮和皮层厚度、降低芯部比例和减少缺陷、提高结晶度、提高碳层取向和有序堆叠程度是获得高性能碳纤维的必要条件。

References

[1] Mathur R B, Bahl O P, Mittal J. Advances in the development of high-performance carbon fibres from PAN

- precursor. *Composites Science and Technology*, 1994, **51** (2): 223
- [2] Kobets L P, Deev I S. Carbon fibers: structure and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 1997, **57**: 1571
- [3] Balasubramanian M, Jain M K, Bhattacharya S K, Abhiraman A S. Conversion of acrylonitrile-based precursor fibers to carbon fibers (Ⅲ): Thermooxidative stabilization and continuous, low temperature carbonization. *Journal of Materials Science*, 1987, **22**: 3864
- [4] Paris O, Loidl D, Peterlik H. Texture of PAN- and pitch-based carbon fibers. *Carbon*, 2002, **40**: 551
- [5] Fitzer E, Frohs W, Heine M. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. *Carbon*, 1986, **24**: 387
- [6] Zhang W, Liu J, Wu G. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon*, 2003, **41**: 2805
- [7] Hideto K, Kohji T. Mechanism and kinetics of stabilization reaction of PAN and related copolymers. *Polymer Journal*, 1997, **29** (7): 557
- [8] Dalton S, Heatley F, Budd P M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers. *Polymer*, 1999, **40**: 5531
- [9] Watt W, Johnson W. Pyrolysis and structure development in the conversion of PAN fibres to carbon fibres. *Nature*, 1975, **257** (5323): 210
- [10] Watt W, Johnson W. A research on the carbonization process of PAN-based precursor fiber. *Polymer Preparation*, 1968, **9** (2): 1245
- [11] Bahrami S H, Bajaj P, Sen K. Thermal behavior of acrylonitrile carboxylic acid copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **88**: 685
- [12] Ko T H, Chin L, Ting H Y. Structural changes and molecular motion of polyacrylonitrile fibers during pyrolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, **37** (2): 553
- [13] He Fu (贺福). Carbon Fiber and Its Application Technology (碳纤维及其应用技术). Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 240
- [14] Ge H, Liu H, Chen J, Wang C. The skin-core structure of poly (acrylonitrile-itaconic acid) precursor fibers in wet-spinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **108**: 947
- [15] Bennett S C, Johnson D J. Electron-microscope studies of structural heterogeneity in PAN-based carbon fibres. *Carbon*, 1979, **17**: 25
- [16] Diefendorf R J, Tokarsky E. High performance carbon fibers. *Polymer Engineering & Science*, 1975, **15** (3): 150
- [17] Bai Y J, Wang C G, Lun N, Yu M J, Zhu B. HRTEM microstructures of PAN precursor fibers. *Carbon*, 2006, **44**: 1773
- [18] Wang Chengguo (王成国), Bai Yujun (白玉俊), Yu Meijie (于美杰), Zhu Bo (朱波). HRTEM microstructural evolution of polyacrylonitrile precursor fiber during thermal stabilization process. *World Sci-tech Research & Development* (世界科技研究与发展), 2006, **28**: 51