

热氧化对 PAN 基碳纤维结构与性能的影响

刘钟铃 靳玉伟 苏 华 徐樑华 童元建*

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 将 PAN 基碳纤维在于 400 ~ 700 °C 条件下空气中进行热氧化处理, 然后利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS)、密度梯度管和纤维强力仪研究了其表面化学组成、表面形貌与性能的变化。结果表明: 热氧化温度低于 600 °C 时, 纤维表面含氧量随热氧化温度升高不断增加, 到 600 °C 时氧含量增加了 7.11%, 主要增加的官能团为羟基、醚键以及羰基, 纤维体密度、线密度随热氧化温度变化不明显; 700 °C 时由于含氧官能团的裂解, 氧含量有所减少, 裂解部分主要为羰基, 纤维体密度明显增加, 线密度急剧减小; 纤维强度随热氧化温度升高不断减小, 600 °C 后减小趋势更加明显; 模量随热氧化温度变化不明显。

关键词: PAN 基碳纤维; 热氧化; X 射线光电子能谱; 扫描电子显微镜

中图分类号: TQ342.31

引 言

PAN 基碳纤维由于其高强度、高模量、质轻、耐烧蚀、导电、导热等优异性能, 作为功能材料、结构材料在航空航天等领域已得到广泛应用^[1-5]。PAN 基碳纤维的应用主要是以高性能碳纤维复合材料实现的, 其中以具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀等一系列优异特点的 C/C 复合材料性能最为优异。在惰性气氛或真空状态下, C/C 复合材料具有优良的力学性能和热稳定性, 然而在 500 °C 空气中其寿命会急剧下降^[6], 解决氧化问题是 C/C 复合材料用于高温长寿命结构材料的关键, 抗氧化性始终是 C/C 复合材料开发与应用所要解决的重要问题之一。

研究表明^[7], C/C 复合材料在中高温条件下, 碳纤维的类型、先驱体基体碳的微观结构以及碳纤维与基体之间的界面等对 C/C 复合材料的氧化行为有影响。目前对于 C/C 复合材料的抗氧化性能已有不少报道^[7-8], 但对于其增强体碳纤维在低温空气中的氧化过程, 及其结构与性能的变化则研究较少。

本文利用 SEM、XPS 以及性能测试, 着重考察了低温热氧化过程中热氧化温度对 PAN 基碳纤维

结构性能的影响, 从增强体碳纤维的抗氧化性出发, 以期能找到提高 C/C 复合材料抗氧化性的途径。

1 实验部分

1.1 原材料及设备

PAN 基碳纤维, 自制, 表面未上浆, 其拉伸强度为 4.11 GPa, 拉伸模量为 224 GPa, 断裂伸长率 1.88%, 相对密度 1.77 g/cm³, 含碳质量分数 86.05%。

连续化低温氧化炉, 自组装。

1.2 热氧化 PAN 基碳纤维样品的制备

采用自然对流对炉内气体进行置换, 在停留时间、牵伸倍率等其他工艺参数一定的条件下, 通过控制温度 (400 ~ 700 °C) 制备了不同氧化程度的 PAN 基碳纤维样品。

1.3 分析测试

1.3.1 XPS 分析

利用 Escalab 公司的 250 型 X 射线光电子能谱仪分析纤维表面各元素的结合状态。测试条件: X 射线激光光源, 双阳极, AlK_α/MgK_α; 真空度为 2 × 10⁻⁸ Pa。先对样品进行全谱扫描, 再对 C、O、N、Si 元素进行单扫描。

1.3.2 表面形貌分析

采用德国 Zeiss 公司的 SUPRA 55/55VP 型扫描电子显微镜 (SEM) 对纤维表面形貌进行观察。

1.3.3 体密度测定

利用悬浮法, 采用 DAVENPORT 型密度梯度管进行体密度测定。

收稿日期: 2009-12-02

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2006CB605302)

第一作者: 男, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: tongyuanjian@163.com

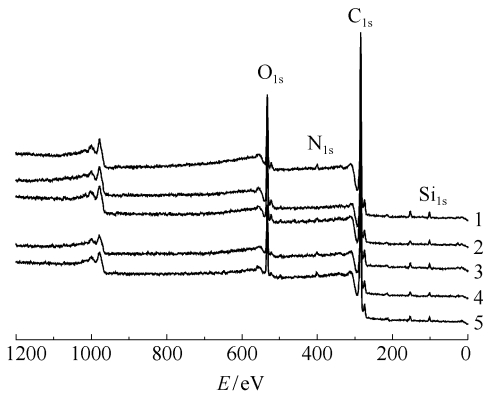
1.3.4 力学性能测试

采用日本岛津公司的 AG-I 型复丝强力仪测定纤维的力学性能。每个样品测 8 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 热氧化温度对 PAN 基碳纤维表面结合态的影响

图 1 是不同热氧化温度处理的 PAN 基碳纤维表面的全扫描 XPS 谱图。由图 1 可以看出,热氧化纤维表面主体元素组成为 C(284.6 eV)、O(≈533 eV)、N(≈400 eV)、Si(≈102 eV),表 1 列出了各样品的表面元素组成及其含量。



1—700 ℃；2—600 ℃；3—500 ℃；4—400 ℃；5—未处理

图 1 热氧化 PAN 基碳纤维表面的全扫描 XPS 谱图

Fig. 1 Full scan XPS patterns of the surface of thermally oxidized PAN-based carbon fiber

表 1 样品表面元素及含量

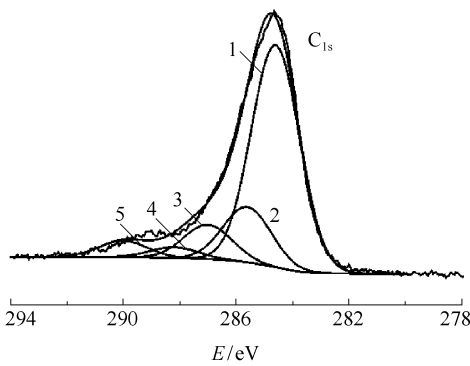
Table 1 Elemental composition on the surfaces of samples

热氧化样品	w/%			
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	Si _{2p}
未处理	86.05	9.54	1.33	3.07
400 ℃	84.44	10.63	1.46	3.47
500 ℃	84.44	12.00	0.71	2.85
600 ℃	80.15	16.65	0.76	2.45
700 ℃	82.74	12.05	1.45	3.76

从表 1 可以看出,热氧化纤维表面主要是 C 和 O 元素,N 和 Si 元素较少。C、N 和 O 元素是碳纤维的结构型元素,Si 元素主要来源于原丝制备阶段的油剂。600 ℃前随着热氧化温度的升高,C 含量不断减小,O 含量不断增加。这是因为热氧化过程中纤维表面与氧发生反应,表面被氧化,生成了许多含氧官能团,如羰基、羧基等^[9],使得 O 含量增加,C 相对含量减小。600 ℃以后可能由于纤维表面发生含

氧官能团的裂解,致使 O 含量有所减少。

对 C 元素进行单扫描,并对结果做分峰处理。图 2 为 500 ℃热氧化样品 C_{1s}分峰处理谱图,其中 284.6 eV 处是 PAN 基碳纤维中碳骨架的 C_{1s}峰;286.6 eV 左右处是与羟基(C—OH)或醚键(C—O—C)相连的碳原子的 C_{1s}峰;287.6 eV 左右处是羰基(C=O)中碳原子的 C_{1s}峰;288.8 eV 左右处是羧基或酯基中碳原子的 C_{1s}峰;290.6 eV 左右处可能是 CO₃⁻中碳原子的 C_{1s}峰,也可能是共轭体系中 π→π* 跃迁的吸收峰^[10-11]。表 2 为不同热处理温度下样品 C_{1s}分峰处理谱图解析结果。



1—碳骨架的 C_{1s}峰；2—羟基或醚键中的 C_{1s}峰；
3—羰基中的 C_{1s}峰；4—羧基或酯基中的 C_{1s}峰；
5—CO₃⁻ 中的 C_{1s}峰或 π→π* 跃迁的吸收峰

图 2 500 ℃热氧化 PAN 基纤维的 C_{1s}分峰处理 XPS 谱图

Fig. 2 XPS C_{1s} patterns of PAN-based carbon fiber after thermal oxidation at 500 ℃

表 2 不同温度热氧化 PAN 基碳纤维 C_{1s}谱图解析结果

Table 2 C_{1s} peak deconvolution results of thermally oxidized PAN-based carbon fibers at different temperatures

峰位/ eV	基团	w(C _{1s})/%				
		未处理	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃
284.6	C—C(H)	71.7	70.4	65.5	60.3	64.2
286.6	C—O	12.0	13.9	16.3	19.1	19.4
287.6	C=O	12.0	9.5	10.1	17.3	10.3
288.8	COOH(R)	1.2	2.9	3.2	0.8	2.5
290.6	CO ₃ ⁻ 或 π→π*	3.1	3.3	4.8	2.5	3.6

从表 2 可以看出,热氧化后纤维表面含氧官能团主要是羟基、醚键和羰基。600 ℃前随着热氧化温度的增加,碳纤维表面碳骨架(C—C)含量不断减小,含氧基团含量不断增加,主要是 286.6 eV 处 C—O 和 287.6 eV 处 C=O 含量的增加,这表明热氧化

处理后纤维表面的 O 元素主要以羟基、醚键或羰基的形式与 C 元素结合;600 °C 后由于含氧基团的裂解碳骨架相对含量有所增加,C—O 含量基本不变,C=O 含量明显减小,这说明裂解的部分主要是 287.6 eV 处的羰基(C=O)。

2.2 热氧化温度对 PAN 基碳纤维表面形貌的影响

图 3 是不同氧化程度 PAN 基碳纤维的表面形貌。从图 3 可以看出,未处理的纤维表面沟槽不是很明显,直径较粗;随着热氧化温度的增加,纤维表

面沟槽不断加深、表面粗糙程度明显增加;在较高温度的有氧环境下纤维表面发生了氧化,部分碳元素被氧化刻蚀掉,由 XPS 全谱解析结果可知,600 °C 前 C 元素含量随着氧化温度的增加不断减小,纤维表面的含氧官能团增加,氧元素含量不断增加,致使纤维表面沟槽不断加深,粗糙度增加。700 °C 时纤维表面的羰基(C=O)发生裂解,从 700 °C 时纤维表面局部放大图可以看出,此温度时纤维表面有明显烧蚀的痕迹,表面缺陷增加。

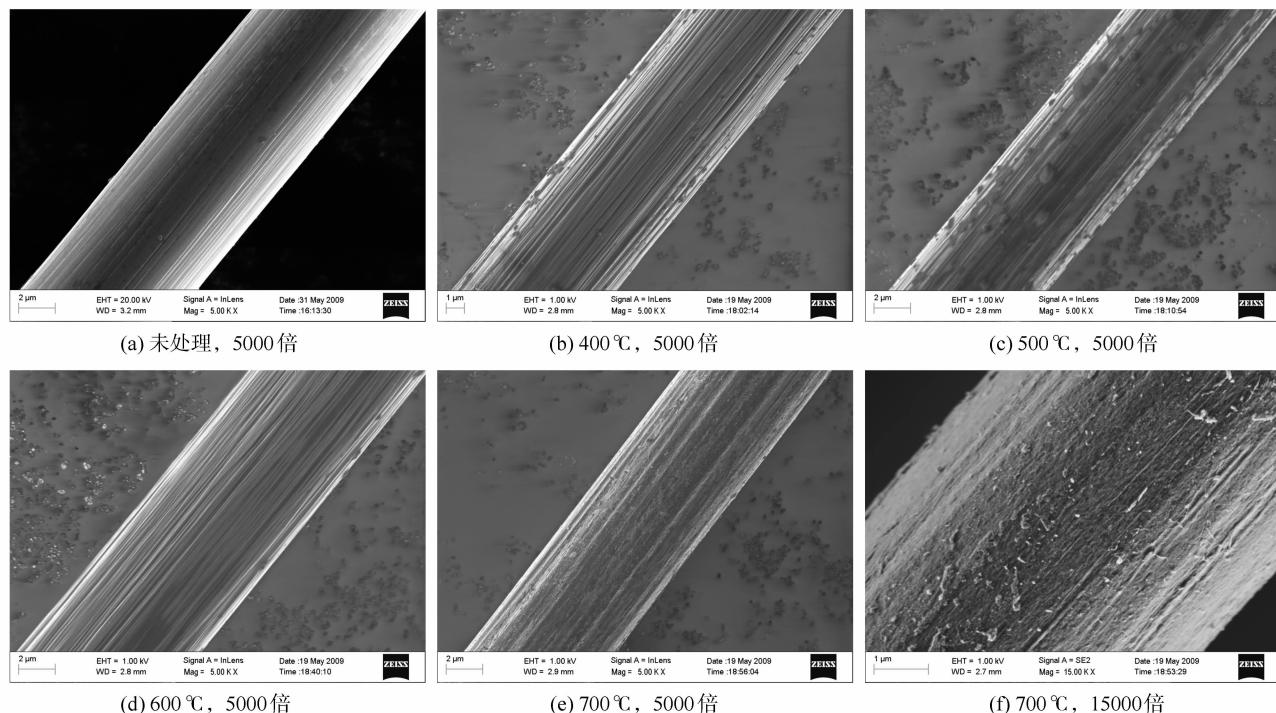


图 3 热氧化 PAN 基碳纤维的表面形貌

Fig. 3 Surfaces morphologies of thermally oxidized PAN-based carbon fibers

2.3 热氧化温度对 PAN 基碳纤维性能的影响

图 4 是 PAN 基碳纤维热氧化温度与密度关系图。从图 4 可以看出,600 °C 前纤维的体密度和线密度随热氧化温度变化不大,这时纤维主要进行的是表面的氧化反应,碳骨架结构向含氧官能团转变,纤维质量损失较少;600 °C 以后,纤维线密度急剧减小而体密度迅速增加,这是由于此温度下纤维的表面含氧官能团发生了裂解反应,纤维表面的羰基(C=O)裂解,使得纤维质量损失加剧,表面粗糙度增加,一些闭孔转变为开孔,因此表现为线密度的减小以及体密度的增加。

图 5 为 PAN 基碳纤维强度和模量与热氧化温度关系图。从图 5 可以看出,纤维强度随热氧化温

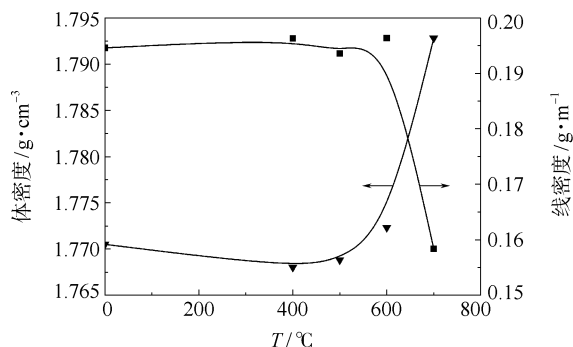


图 4 PAN 基碳纤维密度与热氧化温度关系

Fig. 4 The relationship between thermal oxidation temperature and the density of the PAN-based carbon fibers

度的增加不断减小,模量变化不大。纤维强度受缺陷控制,受表面缺陷影响较大,模量与石墨微晶尺寸相关,主要取决于纤维的本体结构。热氧化过程中纤维表面的沟槽不断加深,表面缺陷不断增加,从而使得纤维强度不断减小,其中 600 °C 后纤维表面羧基($\text{C}=\text{O}$)发生裂解,线密度急剧减小,质量损失严重,缺陷形成更多,因此强度减小明显;由于热氧化发生在纤维表面,对纤维本体结构影响不大,PAN 基碳纤维经炭化后,在低于炭化温度下进行热处理,其石墨微晶尺寸不会有明显变化,因此纤维模量在热氧化过程中基本不变。

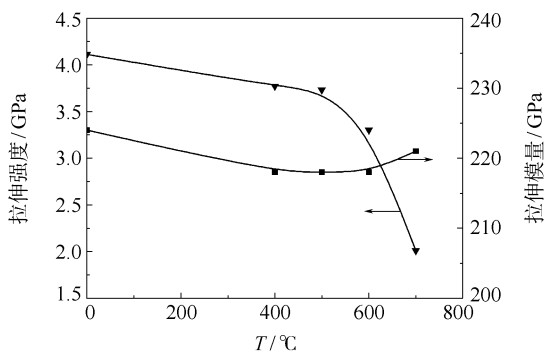


图5 PAN 基碳纤维强度和模量与热氧化温度关系

Fig. 5 The relationship between thermal oxidation temperature and the tensile strength and modulus of PAN-based carbon fibers

3 结论

(1) 热氧化过程中 600 °C 前,纤维表面含氧量不断增加,主要增加的官能团为羟基、醚键以及羧基;600 °C 以后由于含氧官能团的裂解,氧含量有所减少,裂解部分主要为羧基。

(2) 600 °C 前纤维体密度、线密度随热氧化温度变化不明显;600 °C 后体密度明显增加,线密度急剧减小。

(3) 纤维强度随热氧化温度升高不断减小,600 °C 后减小趋势更加明显;模量随热氧化温度变化不明显。

参考文献:

- [1] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 10-14.
He F. Carbon fiber and apply technique[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2004: 10-14. (in Chinese)
- [2] 郭玉明, 冯志海, 王金明. 高性能 PAN 基碳纤维及其

复合材料在航天领域的应用[J]. 高技术纤维与应用, 2007, 32(5): 1-7.

- Guo Y M, Feng Z H, Wang J M. Application of PAN-based carbon fiber and its composites on aerospace[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2007, 32(5): 1-7. (in Chinese)
- [3] 霍肖旭, 刘红林, 曾晓梅. 碳纤维复合材料在固体火箭上的应用[J]. 高科技纤维与应用, 2000, 25(3): 1-7.
Huo X X, Liu H L, Zeng X M. Applications of carbon fiber composites on SRM[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2000, 25(3): 1-7. (in Chinese)
- [4] 贺福, 李润民. 碳纤维在国防军工领域中的应用[J]. 高技术纤维与应用, 2007, 32(1): 8-13.
He F, Li R M. Application of carbon fiber in defence and military[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2007, 32(1): 8-13. (in Chinese)
- [5] 张旺玺. 聚丙烯腈基碳纤维[M]. 上海: 东华大学出版社, 2005: 172-180.
Zhang W X. PAN-based carbon fiber[M]. Shanghai: Donghua University Press, 2005: 172-180. (in Chinese)
- [6] Fitzer E. From silicon to carbon[J]. Carbon, 1978, 16(1): 3-16.
- [7] 吴书锋, 刘建军, 邹武, 等. 沥青基 C/C 复合材料氧化性能影响因素分析[J]. 炭素, 2008, 133(1): 20-25.
Wu S F, Liu J J, Zou W, et al. The factors analyzing of influence for anti-oxidation properties of coal-pitch based C/C composites[J]. Carbon, 2008, 133(1): 20-25. (in Chinese)
- [8] 廖寄乔, 石刚, 黄伯云, 等. 碳纤维物理性能对 C/C 复合材料氧化性能的影响[J]. 理化检验: 物理分册, 2002, 38(10): 415-419.
Liao J Q, Shi G, Huang B Y, et al. Effect of physical properties of carbon fibers on the oxidation of C/C composites[J]. PTCA, Part A: Physical Testing, 2002, 38(10): 415-419. (in Chinese)
- [9] 刘杰, 王平华. PAN 基 ACF 的结构表征—XPS 与元素分析[J]. 新型炭材料, 1999, 14(1): 48-52.
Liu J, Wang P H. Structural characteristics of PAN based ACF-XPS and element analysis[J]. New Carbon Materials, 1999, 14(1): 48-52. (in Chinese)
- [10] Wang S, Chen Z H, Ma W J, et al. Influence of heat treatment on physical-chemical properties of PAN-based carbon fiber[J]. Ceramics International, 2006, 32: 291-295.

- [11] 房宽峻. 碳纤维表面结构的 XPS 分析[J]. 青岛大学学报, 1995, 10(1): 38 - 44.
- Fang K J. XPS analysis of carbon fiber[J]. Journal of

Qingdao University, 1995, 10(1): 38 - 44. (in Chinese)

Effect of thermal oxidation on the structure and properties of PAN-based carbon fibers

LIU ZhongLing JIN YuWei SU Hua XU LiangHua TONG YuanJian

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A PAN-based carbon fiber was thermally oxidized in air at temperatures from 400 to 700 °C. The chemical composition at the surface, the surface morphology, and the tensile properties of the resulting carbon fibers were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), density measurements and fiber strength tests. The results showed that the oxygen content on the surface of the carbon fiber increased with increasing temperature of the treatment up to 600 °C, with the oxygen content increasing by 7.11% at 600 °C. The major functional groups on the surface of the thermally oxidized carbon fibers were hydroxyl, ether and carbonyl groups, and the density and line density of the carbon fiber showed a negligible change with increasing treatment temperature. On further heating to 700 °C, the oxygen content decreased due to pyrolysis of carbonyl groups, whilst the density of the carbon fiber increased and the line density decreased significantly. The tensile strength of the fibers decreased with increasing thermal oxidation temperature, and the decrease became more marked above 600 °C. The tensile modulus showed a negligible change with thermal oxidation temperature.

Key words: PAN-based carbon fiber; thermal oxidation; X-ray photoelectron spectroscopy; scanning electron microscopy