

聚丙烯腈原丝微结构的 X 射线衍射分析

唐春红 吴彤 刘杰 吴刚

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要: 通过 X 射线二维衍射图像和 ω 扫描法对四种不同的国内外聚丙烯腈原丝进行了结构表征,探讨了不同 PAN 纤维在微观结构上的差异,为深入分析 PAN 原丝的序态结构和了解其结构性能关系、进一步提高原丝的质量提供了依据。

关键词: 聚丙烯腈原丝; X 射线衍射; 结构分析

中图分类号: TQ342.74

聚丙烯腈(PAN)原丝是碳纤维的前驱体,其结构性能与最终碳纤维制品的质量直接相关。作为高性能碳纤维前驱体的 PAN 纤维一般具有独特的形态结构,对 PAN 原丝的微观结构进行剖析,研究 PAN 结晶取向以及形态结构的形成规律,有利于深入了解 PAN 纤维的内在本质和指导工业生产。本文拟通过 X 射线衍射中的二维衍射图像与 ω 扫描法,解析不同种类 PAN 纤维的微细结构。对于 X 射线衍射二维图像的数字化处理,能进一步定量分析原丝的内部结构,弥补了以前研究工作中的不足,为研究 PAN 原丝结构性能关系提供了依据。

1 实验

1.1 样品

实验所用四种样品均为 1K 的 PAN 原丝,其来源及其代号分别为:英国某厂家原丝 A、日本某厂家原丝 B、吉化原丝 C 和北京化工大学原丝 D。

1.2 X 射线衍射测定

用 Rigaku D/MAX-2500UBZ+/PC 型 X 射线衍射仪对四种原丝样品进行 X 射线衍射分析,试验条件为:管电压 40 kV,管电流 50 mA,采用 Cu 靶。其中二维衍射图通过图像板(Imaging Plate)技术获得,在室温下每个样品曝光时间为 80 min,得到不同原丝的二维衍射图形。原丝样品的粉末衍射也通过 ω 扫描加以记录,扫描区间为 $5 \sim 35^\circ$,扫描速度为

$4(^\circ)/\text{min}$,每隔 0.02 $^\circ$ 记录一个数据。

2 结果与讨论

2.1 二维衍射图像分析

图 1 为四种不同原丝的 X 射线衍射二维图像。从图中可以发现:各聚丙烯腈纤维的 X 射线衍射图中在赤道线方向某些特定区域都有强烈的并且非常集中的反射弧线,而在子午线方向则没有明显的反射点或弧线。这一结果说明各原丝的聚集态结构中存在着一定的有序结构^[1],这是由两方面原因形成的,一方面是由于加工过程中通过拉伸形成不同运动单元的分子取向,另一个原因是由于聚丙烯腈分子结构中存在极性很强的侧向基团——氰基,在拉伸过程中不仅有利于分子链段的规整排列,而且也有利于分子取向结构的稳定。在图 1 中所有衍射图在大范围的漫反射表明无序相以非离散方式遍布于整个结构^[2]。二维衍射图中赤道线方向分别对应 $2\theta = 16.6^\circ$ 和 $2\theta = 28.9^\circ$ 附近区域存在着两组长度不同的衍射弧,这一现象反映了原丝内部结构存在着由两种不同结构单元形成的有序排列,也就是由极性化学键决定的有序区分子间距离相等是 $2\theta = 16.6^\circ$ 处衍射的根源,分子片层结构单元以一定的距离相互平行排列是 $2\theta = 28.9^\circ$ 衍射的根源^[3]。若 X 射线衍射二维图像中显示的 $2\theta = 28.9^\circ$ 的衍射弧长比 $2\theta = 16.6^\circ$ 处的衍射弧短,则说明分子轴相对于纤维轴的倾角比片层结构与纤维轴的倾角更大。

根据上述分析,观察图 1 中四种不同原丝的二维图像可以发现:四种原丝在赤道方向 $2\theta = 16.6^\circ$ 处均有较明显的衍射弧,这一强衍射相当于横向重

收稿日期: 2003-11-14

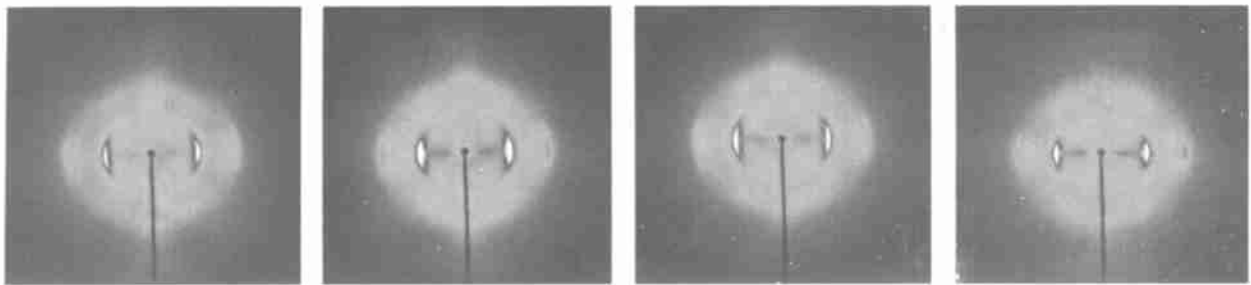
基金项目: 国家 863 计划资助(2002AA304042)

第一作者: 女,1975 年生,硕士生

E-mail: ch_tang153@sohu.com

复距离为 54 mm,这已被六方晶系(100)面衍射所证实^[2]。相比较而言,样品 D 的衍射弧长最短,C 的衍射弧长最大,A 与 B 的衍射弧长基本相似(见表 1)。这表明四种样品中样品 D 原纤片状结构单元排列得较为致密和整齐。在 $2\theta = 28.9^\circ$ 处另有一个衍射弧,比较四种样品可以发现,A 的衍射弧很弱,而

其它三种原丝衍射弧的大小顺序依次为: $D < B < C$ 。如图 2 显示的中心取向角 ϕ 来定性表征取向情况,并将各原丝的取向角数值列于表 1,则图 1 和表 1 的结果说明四种原丝中 D 的取向度最大,其次为 B,C 和 A 原丝。



(a) 样品 A (b) 样品 B (c) 样品 C (d) 样品 D

图 1 四种原丝的二维衍射图

Fig. 1 2D diffraction pattern of four PAN fibers

表 1 不同原丝的取向角 ϕ

Table 1 Orientation angle ϕ of various PAN fibers

原丝样品	2θ / (°)	取向角 ϕ / (°)	2θ / (°)	取向角 ϕ / (°)
A	16.5	46	-	-
B	16.7	47	29.3	14
C	16.6	59	28.9	18
D	16.7	41	29.1	13

2.2 角扫描结果

更为定量的分析可通过由二维衍射图形转化的在不同 2θ 角范围内沿 ϕ 角扫描的变化情况得到。如图 2 所示^[4],由于在 $\phi = 0 \sim 360^\circ$ 的范围内关于赤道线或子午线是呈对称分布的,本文只给出 $\phi = 0 \sim 180^\circ$,且 2θ 每隔 5° 积分一次的区间扫描结果。四种原丝的 ϕ 角扫描变化的情况如图 3 所示。它们均在 $\phi = 90^\circ$ 时(即沿赤道方向)出现衍射强度最大值,说明各样品内部发生了分子取向。所不同的是与其它样品相比,样品 D 的衍射峰明显较强且窄,显示出了特定方向上较高的取向度,而样品 A,B,C 衍射峰的变化相比较而言就比较缓和,这一结果与之后的 X 射线粉末衍射结果相一致。

2.3 扫描结果分析

图 4 为四种不同原丝的 X 射线粉末衍射图。四种原丝在 $2\theta = 16.6^\circ$ 和 28.9° 处均存在明显的(100)和(110)衍射峰,在这两个衍射峰之间还存在

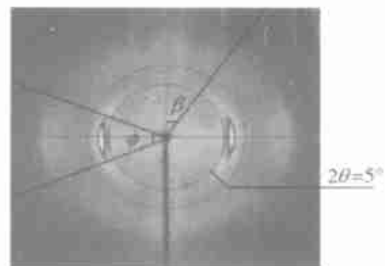


图 2 取向角 ϕ 和方位角 θ 的示意图

Fig. 2 Schematics of orientation angle ϕ and azimuthal angle

着一个较宽的漫反射区,表明无序相存在于整个结构之中^[5]。利用分峰软件对四条衍射曲线进行分峰计算,之后采用 Lorentz 峰面积法计算结晶度,用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸^[6]。分峰示意图和计算结果分别如图 5 和表 2 所示。图 5 为样品 B 的分峰示意图,样品 A,C,D 与其类似。由图 5 可见 PAN 原丝中的非晶散射约出现在 $2\theta = 24.5^\circ$ 附近。从计算结果上看,样品 D 的结晶度较高,说明在纺丝过程中所采用的工艺参数导致其分子结构紧凑,晶区排列紧密,其次为 B 和 C,而 A 的结晶度最低。对结晶尺寸数据来说,样品 D 的最大;其次是 A 原丝、B 原丝;而 C 具有最小的结晶尺寸。一般而言,高聚物的结晶结构与其性能有着非常密切的关系,其中高的结晶度有利于提高材料的力学性能,小的结晶尺寸对应着较高的强度,而大的结晶尺寸则表现出高的弹性模量^[7]。因此在本研究中,样品 D 因具有

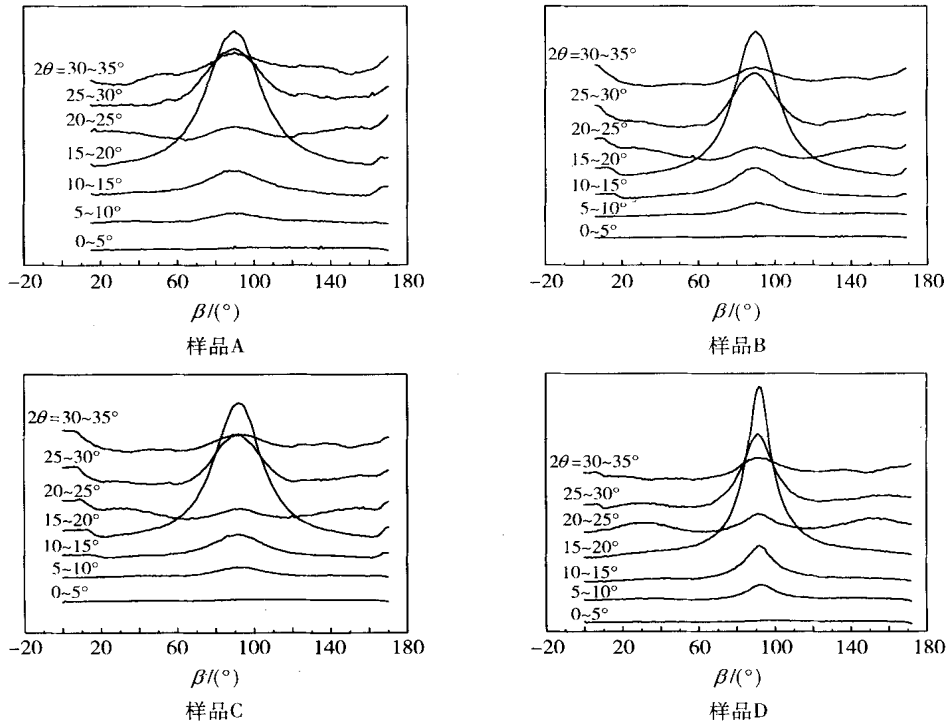


图 3 不同原丝 角变化 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction profiles along the angle for various fibers

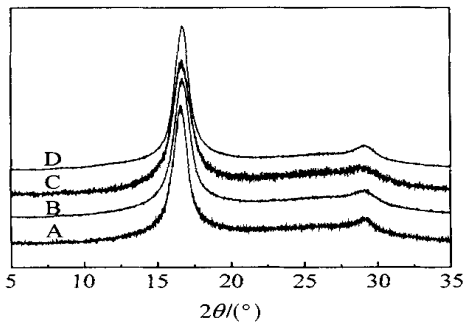


图 4 四种原丝的 X 射线粉末衍射图

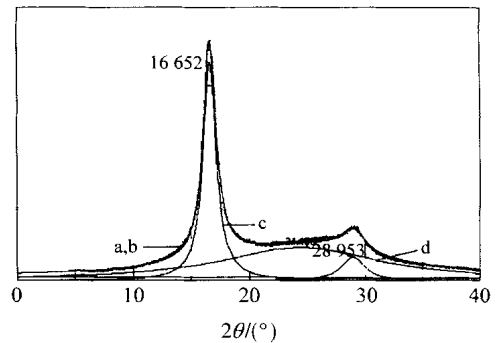
Fig. 4 X-ray powder diffraction of various fibers

表 2 X 射线粉末衍射数据

Table 2 Crystalline characters of various PAN fibers

样品	结晶度/ %	$L_{(100)}/\text{nm}$
A	32.3	6.6
B	34.7	6.0
C	33.9	5.3
D	35.0	6.9

性能测试以及经同样的预氧化和碳化工艺制备得到的碳纤维的性能表征结果来看, D 却均不及 B。这说明还有另外一些结构因素影响纤维材料的综合性能的提高。这些因素可能是由于加工成型过程中形成的皮芯结构、非晶区、取向非晶区的结构以及其在整体序态结构中所占比例等。由此看来, 研究非晶态结构, 掌握其变化规律, 对于提高碳纤维的性能还有较大的空间, 这也是今后碳纤维研究热点之一。



a. 样品的 X 射线衍射曲线(外); b. 计算机模拟曲线(内)
c. 结晶峰曲线; d. 非晶峰曲线

图 5 X 光衍射分峰示意图

Fig. 5 Peak-fitting result of X-ray diffraction pattern

较高的取向度、结晶度以及较大的结晶尺寸, 所以应该具有较好的性能。但是在实际使用和其他相关的

3 结 论

(1) 四种原丝样品均显示出择优取向,但又存在着一定差异。其中 D 原丝的取向度最大, B 其次,然后是 C 和 A。这反映了各种原丝在纺丝过程中的不同工艺条件下导致分子链不同的张紧程度。

(2) 四种原丝结晶度从大到小的顺序依次为: D, B, C, A; 而晶粒尺寸自大至小的顺序是 D, A, B, C。

(3) 微观结构的差异将导致材料性能的差异,在 PAN 原丝经预氧化、碳化过程制备碳纤维的过程中,要求在原丝制备时调节工艺条件得到最适合的取向度和结晶度来获取综合性能优异的原丝。综合比较得出: B 原丝具有更为优化的微观二次结构,从纤维在预氧化、碳化过程中聚集态结构演变和发展的角度来看,更有利于制备高性能碳纤维。

参 考 文 献

- [1] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1984, 25
- [2] 赵根祥, 王春荣. 硝酸法 PAN 纤维的宽角 X 射线衍射微结构分析[J]. 合成纤维工业, 1992(2): 43 - 46
- [3] 张桂水. 腈纶的结构模型[J]. 合成纤维工业, 1987(1): 23 - 26
- [4] 周贵恩. 聚合物 X 射线衍射[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1989, 147
- [5] Baker A M E, Windle A H. Evidence for a partially ordered component in polyethylene from wide-angle X-ray diffraction[J]. Polymer, 2001, 42: 672 - 678
- [6] 赵贞娥, 成晓旭, 顾文英, 等. 腈纶生产分析检验(第 1 版)[M]. 纺织工业出版社, 1983, 149 - 153
- [7] 徐梁华, 张巍, 童元建, 等. PAN 原丝工艺过程结晶行为的研究[J]. 新型碳材料, 1997, 12(3): 31

Microstructural features of pan fibers analysed by X-ray diffraction

Tang Chun-hong Liu Jie Wu Gang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Microstructural features of four PAN fibers were investigated by wide-angle X-ray diffraction (WAXD) including both two-dimensional and 2 scan examinations. The difference in the microstructure among such samples was studied. The results provide more details for understanding their morphological structure and finding out the relationship between the structure and the property of PAN precursor.

Key words: PAN precursors; X-ray diffraction; structure analysis

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 54 页)

Experimental study on the "fish-hook effect" in a turbo air classifier

Zhang Yu Liu Jia-xiang

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The "fish-hook effect" in a turbo air classifier was studied experimentally. In terms of the experimental results, the factors influencing the "fish-hook effect" during the process of classification, such as the rotating speeds of the rotor, velocity of air inlet, feeding rate and the dimension of the particles of raw material were analyzed. These analyses are of great values to the study and solving of "fish-hook effect", and give a direction to the operation of a turbo air classifier and the production of powders.

Key words: turbo air classifier; fish-hook effect; classification efficiency; partial classification efficiency

(责任编辑 朱晓群)