

PAN 纤维中 Fe 的高温演变研究

刘 晖^{1,2} 李常清^{1*} 靳玉伟¹ 郭雅明¹ 徐樑华¹

(1. 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;

2. 吉林石化公司研究院 碳纤维研究所, 吉林 吉林 132021)

摘 要: 为了考察 Fe 对 PAN 基碳纤维的影响,在凝固成型阶段将 Fe 引入聚丙烯腈(PAN)初生纤维中,通过后续过程制备含 Fe 的原丝,经过预氧化、碳化处理后,收取不同阶段的纤维。借助电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)、电子探针(EPMA)、力学性能测试、热重分析等手段,表征不同热处理阶段 PAN 纤维中 Fe 的含量、微区分布的变化及对碳纤维性能的影响。结果表明,含 Fe 的 PAN 原丝经预氧化、低温碳化过程,PAN 纤维中 Fe 的质量未发生改变,当热处理温度达到 1450 °C 后 Fe 开始损失,经 1550 °C 高温处理后 Fe 的质量大幅度降低;热处理温度高于 1350 °C 后,Fe 在 PAN 纤维的径向逐渐呈现外缘多、内部少的特点,Fe 有向纤维外部迁移的趋势;Fe 的存在及高温迁移,降低了碳纤维的拉伸强度,影响了碳纤维的热稳定性能。

关键词: PAN 纤维; 热处理; Fe; 微区分布; 性能

中图分类号: TQ342.31

引 言

碳纤维的耐高温性能特别是耐烧蚀性能在航空、航天、国防军事等领域得到了广泛的应用,碳纤维的加入可以明显改善复合材料的耐烧蚀性^[1]。在碳纤维制备过程中引入纤维内的金属离子,在高温处理过程中,由于受热环境的影响,一方面在高温过程迁移溢出,在纤维中残留下孔洞,从而产生缺陷,使其力学性能下降;另一方面某些金属有催化石墨化作用,使得碳纤维在较低的温度下发生石墨化,使碳纤维的模量升高,而强度降低^[2-4]。由成分的变化导致碳纤维结构的变化,进而影响碳纤维的性能以及使用性能。而碳纤维中的 Fe 元素,在高温热处理过程中其含量变化及分布特点尚无此方面的文献报道。为此,本文研究了 PAN 纤维中 Fe 的高温演变规律及对碳纤维性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$),分析纯,北京北化精细化

学品有限责任公司;二甲基亚砷(DMSO),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;丙烯腈(AN),质量分数 98%,沈阳化学试剂厂;衣康酸(IA),分析纯,兰州化学品公司;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,上海试四赫维化工有限公司。

1.2 样品制备

PAN 共聚溶液,以偶氮二异丁腈为引发剂,在二甲基亚砷中进行丙烯腈-衣康酸二元溶液聚合,聚合后的溶液进行脱单、脱泡处理。

向 DMSO 和水组成的凝固浴中加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,控制 Fe 的质量分数为 5%。PAN 共聚溶液在含 Fe 的凝固浴中凝固成型,凝固丝条经再凝固、牵伸、水洗、上油干燥致密化后收取含 Fe 的 PAN 原丝(PF)。

PAN 原丝经预氧化(最高温度 261 °C)、低温碳化(最高温度 680 °C),分别在 1250、1350、1450 和 1550 °C 温度下进行高温碳化处理,收集各热处理阶段的 PAN 预氧纤维(OF)、低碳纤维(LC)和高碳纤维(CF)。

1.3 样品测试

日本 Shimadzu 公司 ICPS-7500 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定 PAN 纤维中 Fe 的含量^[5]。称取 1 g 左右含 Fe 的 PAN 纤维,在 700 °C 灰化处理 12 h 后进行酸溶,将溶液移入容量瓶,用去离子水淋洗并定容到 50 mL。测定溶液中 Fe 的浓

收稿日期: 2009-12-21

基金项目: 国家“973”计划(2006CB605302/2006CB605303)

第一作者: 女,1983 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: licq@mail.buct.edu.cn

度,再换算成 PAN 纤维中 Fe 的质量分数。

日本 Shimadzu 公司 EPMA-1600 型电子探针测定 PAN 纤维中 Fe 的微区分布。将 PAN 纤维束穿入硅胶管充实固定后,用刀沿径向切下,露出 PAN 纤维的横向截面,进行喷碳处理后测定。

日本 Shimadzu 公司 AG-1S(1kN)型电子纤维强力仪测定 PAN 碳纤维的拉伸强度。将 PAN 基碳纤维制成标距为 20 cm 的束丝样条,每个样品测 8 束,取平均值。

德国 Netzsch 公司 STA449C 型测试仪, TG-DSC 连用测定 PAN 基碳纤维热稳定性。将碳纤维剪碎,在 O_2 气氛下以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,从室温升高至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,测定 PAN 基碳纤维的 TG-DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 热处理过程 PAN 纤维中铁的含量变化

通过 ICP-AES 测定 PAN 原丝、预氧纤维、低碳纤维和高碳纤维中铁的含量,并根据热处理过程 PAN 纤维的质量,研究了 PAN 纤维中 Fe 的质量变化情况,如图 1 所示。

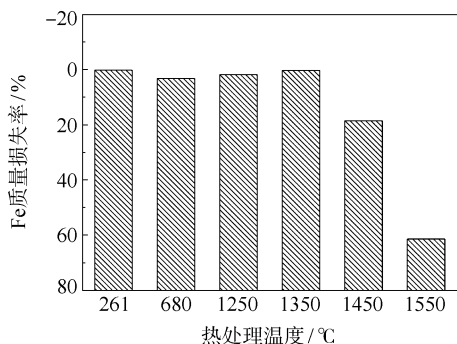


图 1 PAN 纤维中 Fe 的质量变化曲线

Fig. 1 Plot of the mass loss of Fe from the PAN fiber

从图 1 中可以看出,原丝经预氧化、低温碳化、 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 高温碳化处理后,Fe 的质量未发生明显变化,Fe 没有损失。但当温度达到 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 时,Fe 的质量开始明显降低,降低幅度达 18%, $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 时降低幅度达到 61%,说明在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 时 PAN 纤维中 Fe 已经开始损失,随着温度的继续升高,损失的质量急剧增多。

2.2 热处理过程 PAN 纤维中铁的微区分布变化

2.2.1 低温阶段

PAN 纤维截面放大照片如图 2 所示,以纤维中心为起点沿着纤维的半径方向利用电子探针 (EPMA) 进行定点定量扫描。不同位置 PAN 纤维中 Fe

的质量分数如图 3 所示,原丝与预氧化纤维中 Fe 的含量相差不多,而低碳纤维和经 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的高碳纤维的相对含量逐渐增加,这是由于在碳化过程 N、H 元素逸出, PAN 纤维质量减少则 Fe 的相对含量增加。PAN 原丝中,从纤维中心到边缘 Fe 的质量分数变化很小,在 $0.1\% \sim 0.13\%$ 之间变化, PAN 预氧纤维中,从纤维中心到边缘 Fe 的含量在 $0.09\% \sim 0.13\%$ 之间, PAN 低碳纤维中, Fe 的含量有了明显的提高,从中心到外部含量在 $0.2\% \sim 0.23\%$ 之间, $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的碳纤维中, Fe 含量又有所升高,在 $0.27\% \sim 0.34\%$ 之间波动。以上几种 PAN 纤维中 Fe 的分布较均匀。

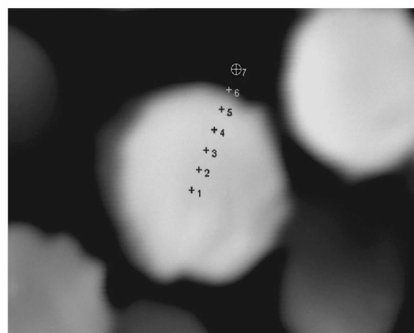


图 2 PAN 纤维截面及电子探针选区照片

Fig. 2 Views of a section of the PAN fiber and elemental composition by electron microprobe analysis

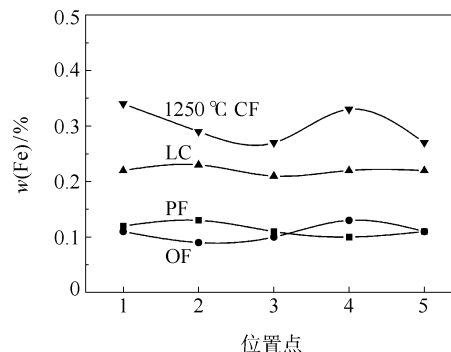


图 3 较低热处理温度 PAN 纤维中 Fe 的分布

Fig. 3 Distribution of Fe in PAN fibers at low temperature

2.2.2 高温阶段

图 4 为 PAN 纤维在较高热处理温度下 Fe 的微区分布情况,从图 4 可以看出,当热处理温度升高到 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Fe 质量分数的分布呈现出从中心到边缘依次升高的趋势。与 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的碳纤维比较,纤维中心铁质量分数由 0.34% 降低到 0.22% ,外部铁质量分数由 0.27% 升高到 0.35% ,分布发生了明显的变化, $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 下,纤维中心部位的 Fe 向外部迁

移,这可能是 1350 °C 时纤维中心部位含 Fe 化合物或单质开始熔融,沿着纤维晶隙或微孔向纤维外部迁移,导致纤维中心 Fe 的含量降低,但是由于温度不是太高,Fe 没有足够的动力从纤维中逸出。当热处理温度升高到 1450 °C 时,PAN 纤维中 Fe 含量由内而外逐渐增多的趋势更加明显,PAN 纤维中心 Fe 含量较 1350 °C 时有所下降,边缘 Fe 含量较 1350 °C 时有所升高,Fe 有从中心向边缘继续迁移的趋势。在 1450 °C 时,单质 Fe 及其氧化物通过碳纤维内部的微孔通道逸出,持续进行导致 PAN 纤维内部的铁不断向外迁移,铁的含量不断减少,所以出现由纤维中心到纤维边缘含量由少变多的趋势。在 1550 °C 时,Fe 由纤维内部继续向外部迁移,并且 PAN 纤维从中心到边缘铁的含量都较 1350 °C 和 1450 °C 时的降低,说明此温度下,PAN 纤维中 Fe 大量损失,将留下许多微孔对碳纤维的性能产生影响。

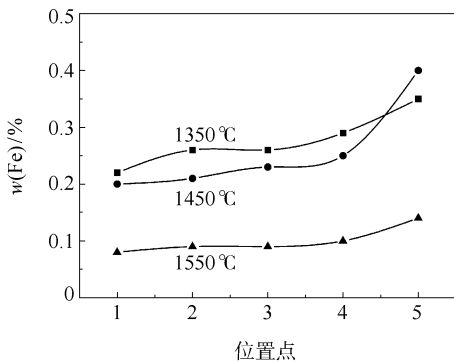
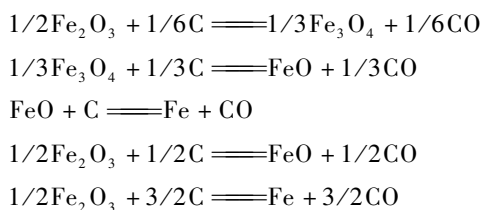


图 4 较高热处理温度 PAN 纤维中 Fe 的分布
Fig. 4 Distribution of Fe in PAN fibers at high temperature

原丝中均匀分布的铁在经过预氧化、低温碳化及低于 1350 °C 的高温碳化处理后,其分布没有明显变化,但是温度高于 1350 °C 后 PAN 纤维中铁的分布出现从芯部到外部依次增多的趋势。

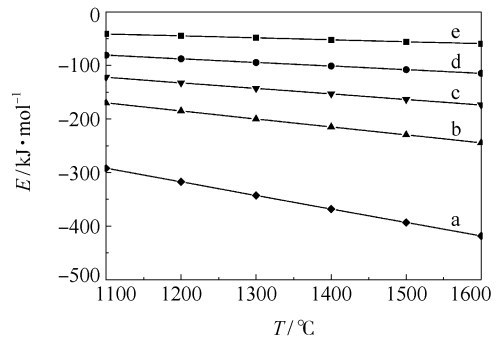
2.3 Fe 的高温演变规律

在凝固阶段 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶于二甲基亚砷水溶液, Fe^{3+} 通过双扩散过程随沉淀剂水引入 PAN 纤维中,在预氧化过程形成 Fe_2O_3 ,在碳化过程与碳纤维基体的主碳元素可能存在如下的反应式^[6]:



结合化学热力学平衡分析方法推测高温热处理

过程中 Fe 元素的化学形态,是基于 Gibbs 最小自由能法:在等温等压条件下以体系的 Gibbs 自由能最小作为平衡的判据,计算高温处理过程各温度下的自由能,结果见图 5,在碳化过程,Fe 元素以单质存在的可能性较大。



a— $1/2Fe_2O_3 + 3/2C = Fe + 3/2CO$; b— $FeO + C = Fe + CO$; c— $1/2Fe_2O_3 + 1/2C = FeO + 1/2CO$; d— $1/3Fe_3O_4 + 1/3C = FeO + 1/3CO$; e— $1/2Fe_2O_3 + 1/6C = 1/3Fe_3O_4 + 1/6CO$

图 5 高温处理过程 PAN 纤维化学反应自由能的变化

Fig. 5 Change of ΔG in heat-treated PAN fibers

在高温处理过程中,PAN 纤维中 Fe 的化学结合能(见表 1)逐渐降低。这是因为随着还原反应的进行,Fe 的化学价态逐渐降低,所以 Fe 的结合能不断降低。Fe 的单质及化合物存在于碳纤维基体时,其熔点可能降低^[6]。随着碳化温度升高,纤维中铁及其氧化物逐渐熔融,伴随着气体小分子的释放,通过纤维中的微孔向纤维表面迁移,使得纤维中铁的含量降低。

表 1 高温处理阶段 PAN 纤维的 Fe 2p_{3/2} 结合能
Table 1 Binding energies of Fe 2p_{3/2} in PAN fibers at high temperature

T/°C	结合能/eV	T/°C	结合能/eV
1250	710.04	1450	709.97
1350	709.90	1550	709.40

2.4 Fe 对碳纤维性能的影响

在热处理过程中,PAN 碳纤维中 Fe 的分布和含量发生变化,必然导致其性能的变化。图 6 为碳纤维高温处理过程其拉伸强度在 Fe 的作用下变化曲线,从图 6 可以看出,外加 Fe 的碳纤维的拉伸强度大大降低,因为 Fe 在高温下发生迁移逸出,在纤维中产生孔洞缺陷,从而使碳纤维拉伸强度降低。

图 7、图 8 分别为 O₂ 气氛下碳纤维的 TG、DSC 曲线,从图 7 中可以看出,外加 Fe 的碳纤维质量开

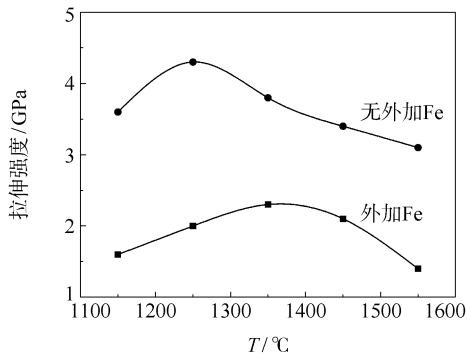


图 6 Fe 对碳纤维拉伸强度的影响

Fig. 6 Effect of Fe on the tensile strength of carbon fibers

始损失的温度较无外加 Fe 碳纤维的低。从图 8 中可以看出,外加 Fe 碳纤维在 O_2 气氛中热反应放热峰的峰值温度较低。说明加 Fe 碳纤维在 O_2 气氛中可以在较低的温度下发生热化学反应,Fe 的存在影响了碳纤维的耐热性。

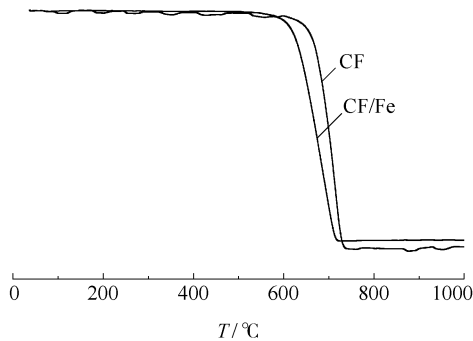


图 7 TG 分析 Fe 对碳纤维热稳定性的影响

Fig. 7 Effect of Fe on thermal stability of carbon fibers by TG

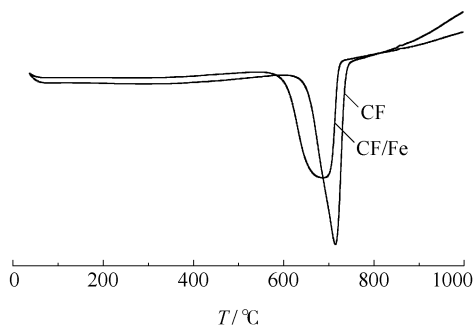


图 8 DSC 分析 Fe 对碳纤维热稳定性的影响

Fig. 8 Effect of Fe on thermal stability of PAN CF by DSC

3 结论

(1) PAN 原丝在预氧化、低温碳化处理过程中, PAN 纤维中 Fe 的含量未发生改变,当碳化温度达

到 1450 °C 时 Fe 开始明显有质量损失,在 1550 °C 高温处理后 Fe 的质量大幅降低,降幅达 61% ;

(2) 热处理温度高于 1350 °C 后, PAN 碳纤维中的 Fe 有向外部迁移的趋势,呈现外多内少的分布特点,随着温度的继续升高,内外分布差异更加明显;

(3) Fe 的存在,降低了碳纤维的拉伸强度,影响了碳纤维的热稳定性,在碳纤维的制备过程中应尽量减少 Fe 的引入。

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: 363 - 379.
He F. Carbon fiber and its applied technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 363 - 379. (in Chinese)
- [2] 沈曾民, 田艳红, 常维璞, 等. 用 STM 研究渗硼改性碳纤维结构与力学性能的相关性[J]. 复合材料学报, 2004, 21(1): 7 - 11.
Shen Z M, Tian Y H, Chang W P, et al. Study on the relation between the microstructure and properties of boron modified CF by STM[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(1): 7 - 11. (in Chinese)
- [3] 李常清, 袁姗, 刘晖, 等. 金属离子对 PAN 基碳纤维结构和性能的影响[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(1): 40 - 43.
Li C Q, Yuan S, Liu H, et al. Influences of metal ions on the microstructure and mechanical properties of PAN-based carbon fibers[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2009, 36(1): 40 - 43. (in Chinese)
- [4] Dhakate S R, Mathur P B, Bahl O P. Catalytic effect of iron oxide on carbon/carbon composites during graphitization[J]. Carbon, 1997, 35(12): 1753 - 1756.
- [5] 程栋, 陈海峰. 电感耦合等离子体发射光谱在金属材料分析中的应用[J]. 电站辅机, 2007, 100(1): 34 - 36.
Cheng D, Chen H F. Application of ICP-OES in metallic material analysis [J]. Power Station Auxiliary Equipment, 2007, 100(1): 34 - 36. (in Chinese)
- [6] 格林伍德 N N, 厄恩肖 A. 元素化学: 上[M]. 李学同, 孙玲, 单辉, 等, 译. 北京: 高等教育出版社, 1996.
Greenwood N N, Earnshaw A. Chemistry of the Elements [M]. Li X T, Sun L, Shan H, et al, trans. Beijing: Higher Education Press, 1996. (in Chinese)

Evolution of Fe in PAN fibers during heat treatment

LIU Hui^{1,2} LI ChangQing¹ JIN YuWei¹ GUO YaMing¹ Xu LiangHua¹

(1. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Carbon Fiber Department of the Research Institute of Jilin Petrochemical Company, Jilin Jilin 132021, China)

Abstract: Polyacrylonitrile (PAN) solutions were coagulated in DMSO/H₂O/Fe₂(SO₄)₃ solutions to form a PAN precursor containing Fe. PAN fibers were obtained by preoxidation and carbonization from this precursor. The content and distribution of Fe in the PAN fibers were studied by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) and electron probe microanalysis (EPMA). The properties of the carbon fibers were investigated, including their mechanical properties and thermogravimetric analysis. The results showed that the mass of Fe in the PAN fibers did not change during preoxidation and low temperature carbonization. Fe began to be lost from the PAN fibers when the temperature reached 1450 °C, and the rate of loss increased sharply at 1550 °C. The loading of Fe in the exterior of the PAN fiber was higher than that in the interior when the carbonization temperature exceeded 1350 °C. The tendency of Fe to move from the interior to the exterior of the PAN fiber increased with increasing temperature. The presence of Fe resulted in a decrease in the tensile strength of the carbon fiber, and a decrease in the ablation of the carbon fiber.

Key words: polyacrylonitrile fiber; heat treatment; Fe; micro-distribution; properties