

# 预氧结构对聚丙烯腈基碳纤维致密结构的影响

赵震 张琨 史晓健 徐樑华\*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 国家碳纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

**摘要:** 利用 TG, Raman, EA, XRD, NMR 等分析手段, 研究了预氧纤维在碳化过程中的结构转变。研究表明: 碳纤维体密度随预氧纤维体密度的升高呈下降趋势; 预氧纤维中的含氧量会影响碳纤维的致密结构, 氧元素的脱除影响碳纤维非晶区结构的交缠程度进而影响碳纤维体密度, 碳纤维体密度随预氧纤维的含氧量增加而降低。通过碳纤维致密结构与预氧纤维结构的相关性分析, 初步建立了两者之间的关联关系。

**关键词:** 致密结构; 体密度; 预氧结构; 预氧化

**中图分类号:** TQ342.31

## 引言

聚丙烯腈(PAN)碳纤维因其密度小、比强度高、耐高温、导热导电性好、热膨胀系数小等优异的性能,而被广泛应用于航空航天、国防军工以及民用工业领域<sup>[1-3]</sup>。从结构的角度来看,碳纤维的致密结构是影响碳纤维性能的重要因素之一。而预氧纤维结构的转变在极大程度上决定着最终碳纤维的结构。因此,研究预氧纤维结构对碳纤维致密结构的影响有着非常重要的意义。

国内外学者针对预氧纤维结构的变化做了大量研究,并提出了相关的结构模型<sup>[4-7]</sup>,但关于预氧纤维结构对碳纤维致密结构影响的研究还有待深入。预氧结构在碳化过程中通过裂解重排演变成与之对应的碳纤维致密结构,而氧元素是影响预氧纤维结构的主要因素之一<sup>[4-8]</sup>。本文从预氧纤维含氧量的角度入手,对不同氧含量的预氧纤维结构和性能之间的差异以及不同预氧纤维结构与碳纤维致密结构之间的关联关系进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚丙烯腈三元共聚纤维,6K,中国石油天然气集团公司吉林分公司。

收稿日期: 2012-08-29

基金项目: 国家“973”计划(2011CB605602)

第一作者: 女,1987年生,硕士生

\* 通讯联系人

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

### 1.2 碳纤维的制备

采用梯度升温方式,原丝经过若干温区进行预氧化,制备不同预氧温度处理的预氧纤维。将不同温度处理的预氧纤维经相同碳化过程处理后得到不同致密度的碳纤维。

### 1.3 测试与表征

纤维体密度 利用密度梯度管(自制)测试纤维体密度,密度梯度管安装在恒温槽中。

核磁共振谱(NMR) 利用德国 Bruker 公司 AV-300 型<sup>13</sup>C-NMR 分析仪对预氧化纤维进行结构表征,并对相关谱峰进行分峰解析。

元素分析(EA) 采用美国 Thermo Electron SPA 公司的 Flash EA1112 全自动元素分析仪,测试表征纤维中的 C、O 和 N 含量。

拉曼光谱(Raman) 采用英国雷尼绍公司的 inVia RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪研究纤维的化学结构。激光器波长 532 nm(氩离子),显微尺寸  $\geq 1 \mu\text{m}$ ,光谱分辨率  $1 \text{ cm}^{-1}$ ,物镜 100X,光斑直径  $5 \mu\text{m}$ ,曝光时间 10 s,累计次数 10 次,功率 4.7 mW。

热稳定性(TG) 采用美国 TA 公司的 SDTQ600 热重分析仪,分析纤维的热失重。

微晶尺寸 采用荷兰 PANalytical 公司的 X 射线衍射仪 X'Pert PRO 对碳纤维的晶区结构进行表征,扫描范围  $5^\circ \sim 85^\circ$ ,步长  $0.0167^\circ$ ,扫描速度  $0.0356(^\circ)/\text{s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纤维致密化的结构基础

图 1 为具有不同体密度聚丙烯腈预氧纤维经相

同碳化条件处理后的碳纤维体密度  $\rho_{v,CF}$  变化图。结果显示,碳纤维体密度  $\rho_{v,CF}$  随预氧纤维体密度  $\rho_{v,OF}$  的升高而下降。

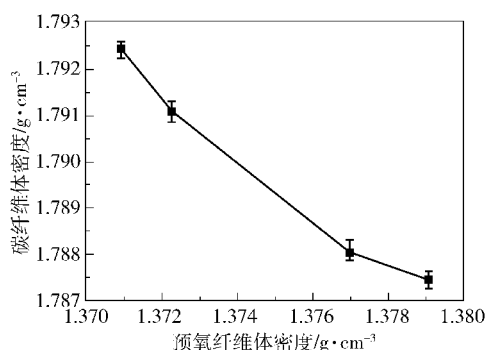


图 1 PAN 碳纤维体密度与预氧纤维体密度的关联关系

Fig. 1 Relationship between the densities of PAN-based carbon fibers and stabilized fibers

对于体密度不同的碳纤维,利用拉曼光谱仪对其进行分析<sup>[9-10]</sup>,得到图 2。对图 2 中数据进行解析得到图 3。

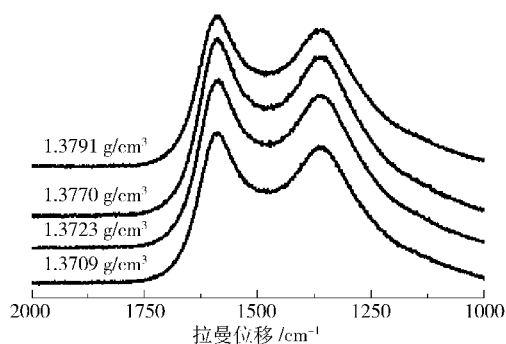


图 2 预氧纤维体密度不同的 PAN 碳纤维的拉曼图谱

Fig. 2 Raman spectra of PAN-based carbon fibers

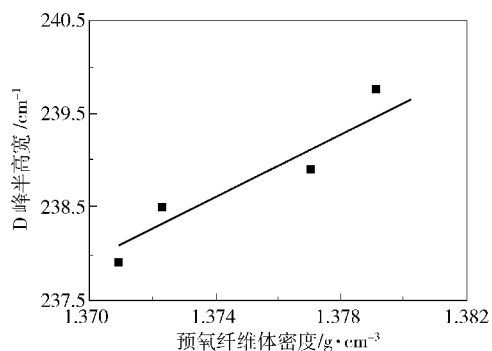


图 3 PAN 碳纤维 D 峰半高宽随预氧纤维体密度的变化关系

Fig. 3 Full width at half-maximum intensity of D-line bands as a function of stabilization fiber bulk density

从图 3 可以发现,随着  $\rho_{v,OF}$  的升高,拉曼光谱 D

峰半高宽呈增大的趋势,表明碳纤维中碳原子排列的无序度增大,规整度下降。其原因可能是由于较高密度的预氧纤维会有较多的氧元素。对预氧纤维进行氧模式元素分析测试,得到预氧纤维的氧含量(氧原子占有所有原子的质量分数),结合  $\rho_{v,OF}$  结果见表 1。氧元素的不断溢出导致了碳纤维的规整度下降,使碳纤维体密度下降。

表 1  $\rho_{v,OF}$  与氧含量之间的关系

Table 1 Relationship between the PAN-based stabilized fiber bulk density and the oxygen content

| $\rho_{v,OF} / g \cdot cm^{-3}$ | 预氧纤维氧含量 / % |
|---------------------------------|-------------|
| 1.371                           | 7.78        |
| 1.372                           | 7.86        |
| 1.377                           | 8.13        |
| 1.379                           | 8.27        |

## 2.2 预氧纤维氧含量对其热稳定性的影响

利用固体<sup>13</sup>C-NMR 对氧含量不同预氧纤维进行分析,得到图 4。谱图中 a 处代表 CH 的吸收峰, b 处代表 CH<sub>2</sub> 的吸收峰, c 处代表共轭的 C=C 吸收峰, d 处代表共振峰 C≡N, e 处代表含氢的 C=C 的吸收峰, g 处代表 C=O 的吸收峰。谱图中  $\delta = 120$  处共振峰是由 c 处共振峰 C=C ( $\delta = 115$ ) 与 d 处共振峰 C≡N ( $\delta = 122$ ) 两峰合成一峰所成<sup>[11]</sup>。对图 4 中的相关共振峰进行分峰处理,计算其相对于  $\delta = 30$  (CH、CH<sub>2</sub>) 处共振峰的峰强 I, 具体结果见表 2。随着预氧纤维中氧含量不断增加, C=O 含量(C=O 基团占有所有基团的质量分数)不断增加。表明预氧纤维中的氧元素主要以 C=O 结构形式存在。

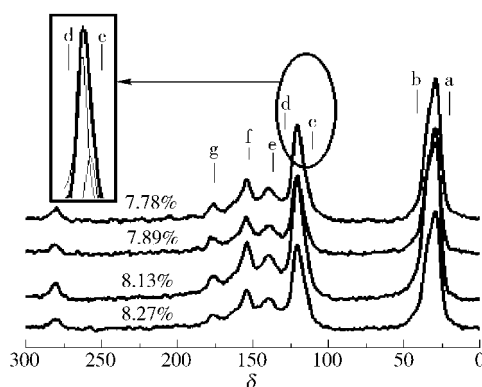


图 4 不同氧含量 PAN 预氧纤维的<sup>13</sup>C-NMR 谱图

Fig. 4 <sup>13</sup>C-NMR spectra of stabilized PAN fibers

图 5 是预氧纤维在氮气气氛下的热失重曲线,

解析图 5 得到图 6。可以看出,相同条件下, C=O 含量越多的预氧纤维在高温热处理过程中失重越大,预氧纤维的热稳定性越差。这是因为 C=O 结构不稳定。在高温热处理过程中随温度不断升高, C=O 等含氧基团不断发生裂解脱除,预氧纤维的原有结构发生改变,纤维失重不断增大。

表 2 不同氧含量预氧纤维试样的固体<sup>13</sup>C-NMR 谱图中相关特征峰的相对强度

Table 2 Relative peak intensities in solid-state <sup>13</sup>C-NMR spectra of stabilized PAN fiber samples with different oxygen contents

| 预氧纤维氧含量/% | $I(c+e)^*/I(a+b)$ | $I(g)/I(a+b)$ |
|-----------|-------------------|---------------|
| 7.78      | 0.521             | 0.0062        |
| 7.86      | 0.547             | 0.0113        |
| 8.13      | 0.553             | 0.0117        |
| 8.27      | 0.569             | 0.0133        |

\* 为  $\delta = 115$  和  $\delta = 122$  两处 C=C 共振峰的相对强度之和

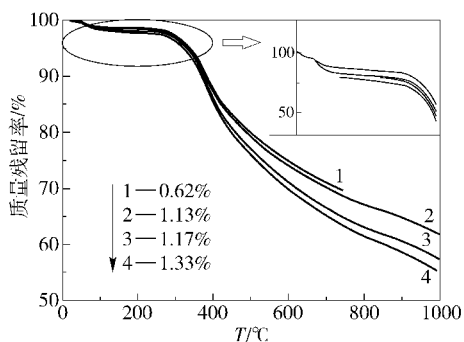


图 5 C=O 含量不同 PAN 预氧纤维的 TG 图谱  
Fig. 5 TG patterns of different PAN-based stabilization fibers

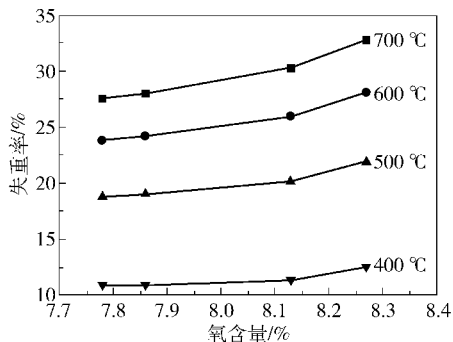


图 6 不同热稳定温度处理下预氧纤维氧含量与纤维失重率之间的关联关系  
Fig. 6 Effect of the oxygen content on the weight loss ratio of stabilized fibers at different temperatures

### 2.3 预氧纤维氧含量对碳纤维致密结构的影响

图 7 是碳纤维体密度与预氧纤维氧含量之间的

关系。随着预氧纤维氧含量的增加,  $\rho_{v,CF}$  降低。

为进一步揭示氧元素对纤维致密结构影响的内在机制,本文利用 XRD 研究不同氧含量纤维的晶态结构,见图 8,分析图 8 得到表 3。

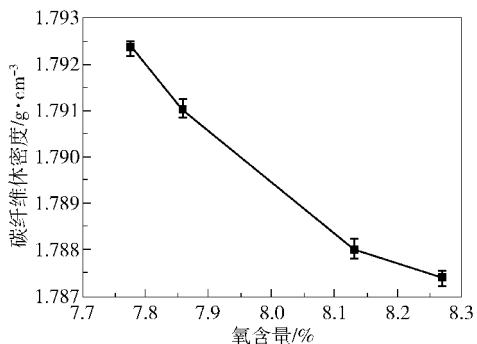


图 7  $\rho_{v,CF}$  与预氧纤维氧含量之间的关联关系  
Fig. 7 Relationship between the PAN-based carbonized fiber body density and the oxygen content of the stabilized fibers

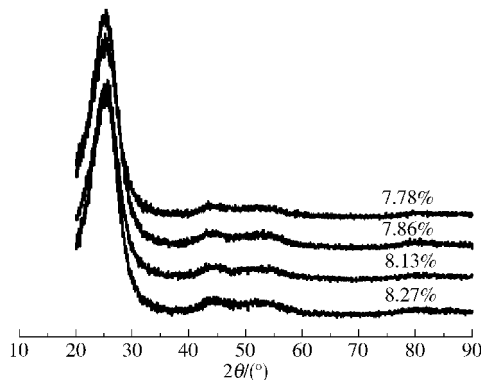


图 8 预氧纤维氧含量不同的碳纤维 XRD 图谱  
Fig. 8 XRD patterns of PAN-based carbon fibers with the stabilized fibers having different oxygen contents

表 3 预氧纤维氧含量与碳纤维微晶尺寸之间的关系  
Table 3 Relationship between the PAN-based carbon fiber crystallite size and the oxygen contents in stabilized fibers

| 预氧纤维中氧含量/% | $L_c/nm$ | $L_a/nm$ | $d_{002}/nm$ |
|------------|----------|----------|--------------|
| 7.78       | 1.447    | 4.536    | 0.358        |
| 7.86       | 1.495    | 4.951    | 0.352        |
| 8.13       | 1.497    | 5.784    | 0.351        |
| 8.27       | 1.550    | 5.857    | 0.350        |

从图表中可以看出,随着预氧纤维氧含量的升高,碳纤维微晶尺寸 ( $L_a$ 、 $L_c$ ) 增大,晶面间距 ( $d_{002}$ ) 减小。表明碳纤维晶区结构堆砌得更为致密,有利

于碳纤维体密度的提高。因此,导致碳纤维的体密度随氧含量的上升而下降的原因是碳纤维非晶区结构的疏密程度。在高温热处理过程中,主要由于非晶区中的氧元素不断脱除,非晶区结构中的缺陷增多,结构变疏松,从而导致 $\rho_{v,CF}$ 降低。不同致密度碳纤维结构模型见图 9。

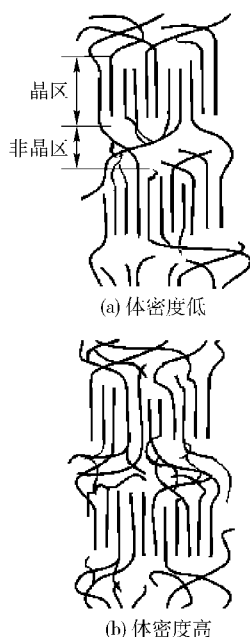


图 9 PAN 碳纤维的两种致密结构模型图

Fig. 9 Structural model diagrams of PAN-based carbon fibers

### 3 结论

(1) 碳纤维体密度随预氧纤维体密度的升高而下降,碳纤维中碳原子排列的无序度增大,规整度下降。

(2) 预氧纤维的氧含量越多其 C=O 含量就越多,热稳定性越差。

(3) 氧元素的脱除影响碳纤维非晶区结构的交缠程度进而会影响碳纤维体密度。

#### 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: 84.  
He F. Carbon fibers and applied technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 84. (in Chinese)
- [2] 张利珍, 吕春祥, 吕永根, 等. 聚丙烯腈纤维在预氧化过程中的结构和热性能转变[J]. 新型碳材料, 2005, 20(2): 144-150.  
Zhang L Z, Lu C X, Lu Y G, et al. The structure and thermal performance of PAN fibers during oxidative stabi-

lization[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(2): 144-150. (in Chinese)

- [3] 温月芳, 曹霞, 杨永岗, 等. PAN 预氧化纤维的炭化过程[J]. 新型炭材料, 2008, 23(2): 121-126.  
Wen Y F, Cao X, Yang Y G, et al. Carbonization of pre-oxidized polyacrylonitrile fibers[J]. New Carbon Materials, 2008, 23(2): 121-126. (in Chinese)
- [4] 门海泉, 赵华民, 杨建恒, 等. 聚丙烯腈基碳纤维预氧化过程中结构转变研究进展[C]//第 21 届炭-石墨材料学术会论文集, 西安, 2008: 56-59.  
Men H Q, Zhao H M, Yang J H, et al. Progress of structural transformation study in PAN based carbon fiber pre-oxidation process[C]//Proceeding of the 21st academic symposium on carbon-graphite materials, Xi'an, 2008: 56-59. (in Chinese)
- [5] Watt W, Johnson D J, Parker E. Pyrolysis and structure development in the conversion of PAN [polyacrylonitrile]. fibers to carbon fibers[J]. Nature, 1975, 257(5323): 210-212.
- [6] 肖建文, 方静, 孙立, 等. PANF 氧化反应机理综述[J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(1): 37-40.  
Xiao J W, Fang J, Sun L, et al. PAN fiber carbonized reaction mechanism [J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2004, 29(1): 37-40. (in Chinese)
- [7] 昌志龙. 低温热处理过程中环境介质对 PAN 纤维化学结构影响规律的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.  
Chang Z L. The effect of atmosphere medium on polyacrylonitrile fiber's chemical structure during thermal stabilization[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011. (in Chinese)
- [8] 刘焕章. 碳纤维制备过程中元素含量变化与结构性能相关性研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.  
Liu H Z. Study on the relationship between element content and structure properties in the preparation of carbon fiber[D]. Jinan: Shandong University, 2007. (in Chinese)
- [9] 李东风, 王浩静, 王心葵. PAN 基碳纤维在石墨化过程中的拉曼光谱[J]. 光谱与光谱学分析, 2007, 27(11): 2249-2253.  
Li D F, Wang H J, Wang X K. Raman spectra of PAN-based carbon fibers during graphitization[J]. Spectroscopy and Spectra Analysis, 2007, 27(11): 2249-2253. (in Chinese)
- [10] 王延相, 王成国, 朱波, 等. 聚丙烯腈基纤维的结构设计及其演变性研究[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(1): 10-15.

Wang Y X, Wang C G, Zhu B, et al. Study of structure design and evolution feature for wet-spinning polyacrylonitrile based fiber [J]. *Hi-Tech Fiber & Application*, 2005, 30(1): 10–15. (in Chinese)

[11] 王凯. 聚丙烯腈基高模量碳纤维的结构特征及其影响

因素[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.

Wang K. Characteristic structure and influencing factors on the production of PAN-based high modulus carbon fiber[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010. (in Chinese)

## The relationship between the structures of polyacrylonitrile carbon fibers and the stabilized fiber precursors

ZHAO Zhen ZHANG Kun SHI XiaoJian XU LiangHua

(National Research Center of Carbon Fiber Technology, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** In the carbonization of polyacrylonitrile (PAN) fibers, the stabilized structure evolves into the compact structure of PAN-based carbonized fibers by pyrolysis and rearrangement. The compact structure of the carbon fiber is one of the factors affecting its performance. TG analysis, Raman spectroscopy, NMR spectroscopy, elemental analysis and other methods have been used to explore the evolution of the stabilized structure during the carbonization process. The results show that the bulk density of the carbon fiber decreases with increasing bulk density of the stabilized fiber. Further studies reveal that the structure of the oxygen-containing material has an effect on the compact structure of the carbon fiber. The removal of oxygen has an effect on the degree of entanglement in the non-crystalline structure and thus affects the bulk density of the carbon fiber. The bulk density of the carbon fiber decreases with increasing oxygen content of the stabilization fiber. Preliminary details of the relationship between the compact structure of the stabilized structure and that of the carbon fiber have thus been established.

**Key words:** density structure; bulk density; stabilized structure; stabilization