

声速仪在 PAN 基碳纤维制备过程中的应用

刘岳新, 徐樾华, 赵志娟, 张均

(北京化工大学 碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029)

摘要 采用声速仪及 X 射线衍射仪对不同牵伸倍数和不同预氧化程度的 PAN 纤维进行取向度和预氧化程度的测试, 并将其结果进行对比。实验结果表明, 在对 PAN 纤维取向度和预氧化程度表征中声速仪是一种操作简单、使用方便、结果可靠的仪器, 配合 X 射线衍射仪, 可以用来研究 PAN 纤维非晶区的取向结构, 与 X 射线衍射仪所测芳构化指数 (A_I) 来表征预氧化程度具有相同的效果。

关键词 PAN 纤维; 声速仪; 取向度; 预氧化程度

中图分类号: TS 101.08 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)04-0007-03

Application of sound velocimeter during the preparation of PAN based carbon fibers

LIU Yue-xin, XU Liang-hua, ZHAO Zhi-juan, ZHANG Jun

(Institute of Carbon Fibers and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract PAN fibers with different drawing ratio and different preoxidation degree were investigated by means of sound velocimeter and X-ray diffraction meter. The experimental results show that the sound velocimeter is a very convenient and applied instrument for measuring overall orientation degree and preoxidation degree of PAN fibers, and can be used to study the orientation degree in a morphous region of PAN fiber associating with X-ray diffraction meter, and has the same effect on measuring preoxidation degree of PAN fiber with X-ray diffraction meter.

Key words PAN fibers; sound velocimeter; orientation degree; preoxidation degree

PAN 纤维的取向态结构和预氧化程度是 PAN 基碳纤维制备过程中两个非常重要的方面, 它对碳纤维的使用性能尤其是力学性能起决定性作用。要想制备出高性能的碳纤维就需要有高取向的 PAN 原丝和合适的预氧化程度, 因此, 对于 PAN 原丝取向度和预氧化程度的表征一直是国内外学者密切关注的问题。测定取向度的方法有声速法、光学双折射法、X 射线衍射法及红外二向色性法。原则上, 非晶态链的取向分布能够通过分析广角 X 衍射图上的非晶区衍射环的强度分布来测定^[1], 但区分非晶区和晶区对衍射图的贡献是比较困难和不太精确的。同样, 红外测量在试样制备上也是比较繁琐和困难的^[2-4], 谱图质量受纤维线密度的限制, 并且研究中所采用频率的跃迁角必须是已知的^[1]。光学双折射法通常采用萨那蒙补偿法测定双折射, 这种方法要求待测纤维颜色为白色, 且横截面为圆形。而用声速法测定纤维取向度是较为简便的一种方法, 对纤维要求不高。预氧化程度的表征方法有: 芳构

化指数、极限氧指数、密度、含水率、含氧量、红外光谱法、点燃法、声速法等。不同的表征方法对 PAN 纤维取向度和预氧化程度进行表征时分别具有不同的物理意义。本文主要采用声速仪对 PAN 纤维取向度和预氧化程度进行表征, 并与 X 射线衍射仪所测结果进行对比, 为声速仪在 PAN 基碳纤维制备过程中的应用提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 试样

实验室自制不同牵伸倍数和预氧化程度的 PAN 纤维, 具体参数见表 1、2。

1.2 取向度和预氧化程度的表征

1.2.1 声速仪 采用东华大学生产的 SCY-III 型声速取向测量仪。取一束纤维施加合适张力测出声速值 C 。分子链总取向因子 $f_s = 1 - C_u^2 / C^2$ (C_u 为纤维试样在无规取向时的声速值, C 为纤维试样的实测声速值)。

表 1 不同牵伸倍数 PAN 纤维试样特性

试样编号	牵伸倍数	单丝线密度/ dtex	断裂强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长 率/ %	断裂功/ μJ
F1	4	2.99	3.13	17.38	209.24
F2	6	1.97	4.02	9.81	93.69
F3	8	1.44	5.09	8.30	71.28
F4	10	1.19	5.84	7.86	62.35
F5	12	1.00	5.96	6.84	45.41
F6	14	0.78	6.55	6.55	37.21

表 2 不同预氧化程度 PAN 纤维试样特性

试样编号	预氧温 度/ °C	预氧时 间/ min	单丝线 密度/ dtex	断裂强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长 率/ %	断裂功/ μJ
0F1	180	12	1.18	5.52	10.57	81.03
0F2	195	12	1.21	5.34	10.50	75.96
0F3	210	12	1.30	4.59	10.49	74.00
0F4	225	12	1.32	4.42	9.70	63.33

1.2.2 X射线衍射仪 采用日本理学公司生产的 D_{max}2500 VB + PC 衍射仪,用宽角衍射法记录试样的衍射图形。芳构化指数 $AI = I_{25.5^\circ} / (I_{16^\circ} + I_{25.5^\circ})$, 其中 $I_{25.5^\circ}$ 表示赤道衍射峰的 bragg 角在 25.5° 处的衍射峰强度, I_{16° 表示在 16° 处的衍射峰强度。

晶区取向因子的计算是在宽角衍射法记录试样的衍射图形中,找出最高峰(100)的衍射强度值 2θ 等于 16° ,将测角计的计数管固定在 2θ 为 16° 处,将纤维样品架转到刻度为 0° 处,使纤维轴平行于样品台的底面,固紧样品台的齿轮,以 $5^\circ/\text{min}$ 的速度转动样品架,当样品架从 0° 转到 180° 时,得到记录图形,得出 $I - \alpha I$ 为衍射强度, ϕ 为样品架转动角度的关系。由式(1) ~ (3)可计算出 c 轴方向晶区取向因子 f_c 。

$$\overline{\cos^2 \phi_{100}} = \int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi \div \int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi \quad (1)$$

$$f_a = (3 \overline{\cos^2 \phi_{100}} - 1) / 2 \quad (2)$$

$$f_a + f_b + f_c = 0 \quad (3)$$

式中, f_a, f_b, f_c 分别为晶胞中 a, b, c 轴方向上晶区取向因子。

2 结果与讨论

2.1 声速仪在 PAN 原丝制备过程中的应用

声速法测纤维取向度的原理是基于声波在纤维大分子链中传播的各向异性。当声波沿纤维轴向传播,传播方向与纤维大分子链平行时声速最大。声波传播方向与纤维大分子链垂直时声速最小。而实际上因为大分子链总不是沿纤维轴成理想取向状态,所以各种纤维的实际声速值总小于理想声速值。

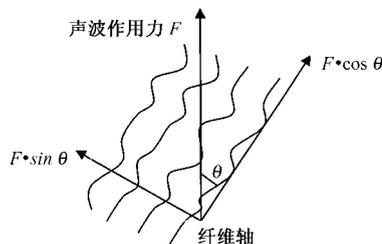


图 1 声波在纤维中的传播

图 1 为声波在纤维中的传播示意图。由图 1 可知,当声波以纵波形式在纤维中传播时,若声波作用在纤维轴的作用力为 F ,则大分子链方向可分解为 2 个力:一个力为 $F \cdot \cos \theta$,另一力为 $F \cdot \sin \theta$ 。

对于结晶性高聚物而言,高分子链同时通过晶区和非晶区,因此,声速仪所测定的聚合物的取向度是聚合物中分子链的总体取向情况。

对于结晶性高聚物而言,高分子链同时通过晶区和非晶区,因此,声速仪所测定的聚合物的取向度是聚合物中分子链的总体取向情况。

图 2 为 PAN 纤维的全取向因子和晶区取向因子与牵伸倍数的关系。

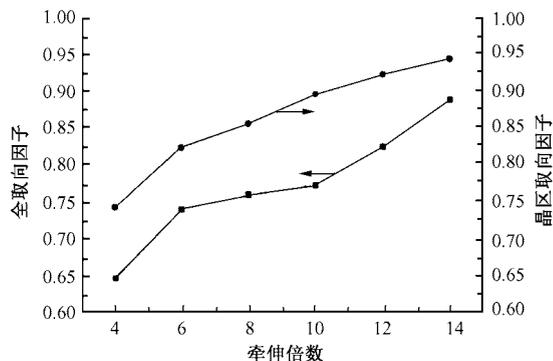


图 2 PAN 纤维的全取向因子和晶区取向因子与牵伸倍数的关系

由图 2 看出,随着牵伸倍数的增加,纤维分子链的全取向因子和晶区取向因子都呈增加的趋势,这与牵伸能增加纤维的取向度这一规律相符。同时,从它们的增长曲线形状可知,二者之间还是有所区别,纤维分子链的全取向因子呈反“S”型曲线增加,即先较快增加,然后增加趋缓,最后又以较快速度增加,晶区取向因子随牵伸倍数的增大一直增加,但牵伸倍数越大,晶区取向因子增加越小。PAN 纤维属多晶高聚物,取向结构包括 3 方面的内容:分子链总取向因子 f_{av} (平均取向因子)、晶区取向因子 f_c 、非晶区取向因子 f_a 。三者之间并非完全独立,服从 $f_{av} = \beta f_c + (1 - \beta) f_a$ (其中 β 为结晶相分数)。结晶相分数 β 和晶区取向因子 f_c 可以通过 X 射线衍射的方法得到,全取向因子 f_{av} 可用声速仪测出,由关系式可以算出非晶区分子链的取向 f_a 。因此,用声速仪结合 X 射线衍射仪是一种用来研究 PAN 纤维中分子链总取向、晶区取向和非晶区取向情况的很好方法,尤其是解决了非晶区取向因子不能用直接测定的方法进行表征的难题。

2.2 声速仪在 PAN 纤维预氧化过程中的应用

PAN 纤维的预氧化处理,主要是促使分子内发生环化反应生成耐热的梯形聚合物结构,以利于进一步的炭化处理。环化反应发生的结果是分子内形成了六元环结构,使得分子内作用力增加;分子间腈基与腈基相互偶极作用力随着环化程度的增加而下降,使得分子间作用力下降。当声波沿纤维轴方向传播时,平行分子链方向上的传播速度增加,垂直分子链方向的传播速度则减小,但因为分子链是沿着纤维轴方向上择优排列,平行分子链方向上传播速度的增加占主要作用,随着预氧化程度的增加,声波的传播速度也随之增加。因此,可以通过测量声波在纤维轴向上的传播速度来测评纤维的预氧化程度。

图 3 为声速值与预氧化温度之间的关系图。由图 3 可知,随着预氧化温度的提高,声速值增大,同时也可以看到预氧化温度在 195 ℃ 以下和 210 ℃ 以上时声速值增加幅度较小,而在 195 ~ 210 ℃ 范围内,声速值增加迅速,表明环化反应在此温度区发生剧烈。采用 X 射线衍射测得纤维的芳构化指数 AI ,也得到了同样的变化规律(见图 4),这就充分说明用声速值评价 PAN 纤维的预氧化程度和用 X 射线衍射所得芳构化指数 AI 来表征预氧化程度具有相同的效果。

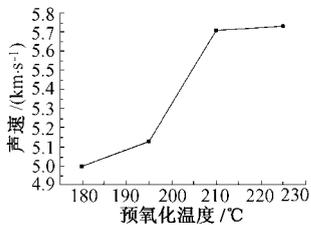


图 3 声速值与预氧化温度之间的关系

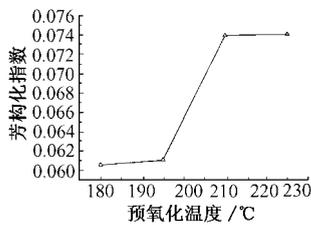


图 4 芳构化指数与预氧化温度之间的关系

2.3 声速仪使用过程中应注意的事项

在使用声速仪测定纤维声速时,需要对纤维施加一定的张力,但是,如果张力过大,会造成试样的拉伸,较大地改变待测试样原有的结构状态;如果张力过小,纤维呈弯曲状,声波传播途径非直线,纤维与仪器中的晶体换能器接触不良,会造成声速测定不准。对于张力大小的取值,文献[5]指出取 100 cN,文献[6~8]则指出,应根据束纤维线密度来计算(取 1 cN/dtex)。图 5、6 分别是声速值和分子链全取向值随张力的变化关系。由图 5、6 看出,在给 PAN 束纤维(束纤维线密度约为 13 dtex)所施加的张力小于 10 cN 或大于 40 cN 时,声速值随张力变化较

大,在 10 ~ 30 cN 区间内,声速值随施加张力的变化较小,分子链全取向因子也较稳定。因此,对于束纤维线密度一定的 PAN 纤维,所施加的张力存在一个最佳范围(这个范围更适合采用 1 cN/dtex 来计算),在此范围内所得声速值和纤维分子链全取向因子都较稳定。

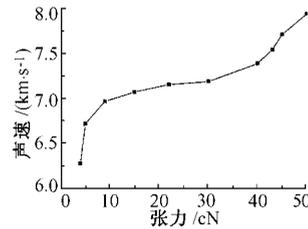


图 5 声速值与张力之间的关系

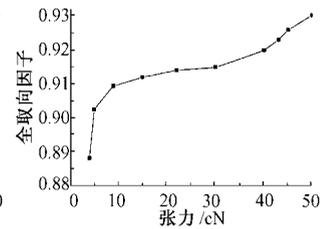


图 6 全取向因子与张力之间的关系

3 结 论

1) 声速仪是一种操作简单、使用方便的测量 PAN 纤维分子链总取向的仪器,配合 X 射线衍射仪,可以用来研究 PAN 纤维非晶区的取向结构。

2) 声速仪也可以用来表征 PAN 纤维的预氧化程度,与 X 射线衍射仪所得芳构化指数 (AI) 来表征预氧化程度具有相同的变化规律。

3) 声速测定过程中应施加合适的张力,通常根据束纤维线密度来计算(取 1 cN/dtex),并保持恒定不变。

参考文献:

- [1] Millberg M E. A simplified cylindrical distribution function[J]. J Appl Phys, 1962, (33): 1766 - 1769.
- [2] Yazdaniyan M Y, Ward I M, Brody H. An infra-red study of the structure of oriented poly(ethyleneterephthalate) fibers[J]. Polymer, 1985, (26): 17793 - 17796.
- [3] Heuvel H M, Huisman R. Infrared spectra of poly(ethyleneterephthalate) yarns-fitting of spectra, evaluation of parameters and applications[J]. J Appl Polym Sci, 1985, (30): 30 694 - 30 695.
- [4] C J M, Ven DenHeuvel, Heuvel H M, et al. Molecular changes of PET yarns during stretching measured with rheo optical infrared spectroscopy and other techniques[J]. J Appl Polym Sci, 1993, (49): 9 255 - 6 256.
- [5] Samuels S J. Structured Polymer Properties[M]. New York: John Wiley & Sons, 1974. 516 - 518.
- [6] 陈稀, 黄象安. 化学纤维试验教程[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1998. 201 - 211.
- [7] 宋青, 徐翔. 张力对涤纶纤维声速测定结果的影响[J]. 纺织科学研究, 1998, (4): 1 - 5.
- [8] 徐静波, 肖建造. 声速法高分子纤维模量测定的智能仪器[J]. 上海工程技术大学学报, 1996, (1): 18 - 22.