

摘要

本文利用 X 射线衍射、DSC、红外、元素分析以及密度、张力等测量技术对原丝的预氧化和碳化过程中的物理化学变化进行了分析,测定了整个制备过程中元素含量的变化,明晰各阶段工艺参数、纤维组织结构与元素含量的变化的关系。主要包括以下内容:第一,研究了碳纤维制备过程中各元素含量的变化规律,探讨制备工艺各阶段元素含量变化与各阶段纤维结构性能的关系;第二,研究了原丝、预氧丝、碳纤维在制备过程中的结构转变过程,进而探讨了结构转变与纤维强度、线密度、体密度以及张力等结构性能改变的关系;第三,研究了预氧化工艺参数对预氧丝氧含量以及最终碳纤维性能的影响;第四,系统研究了纤维在不同预氧化阶段及中温碳化阶段结构性能的改变,综合探讨了影响各阶段纤维结构性能的主要因素。

对碳纤维制备过程中不同阶段纤维进行元素表征,结果表明:在原丝制备过程中 S 元素含量呈下降趋势,在凝固浴、水洗、沸水牵伸阶段下降尤为明显;在预氧化阶段 O 含量升高, C、N、H 含量略有下降;中温高温碳化阶段, C 含量逐步升高,最终达 90%以上, O、N、H 含量则明显降低。S 元素含量的变化反映了丝条中残余溶剂 DMSO 的变化趋势, DMSO 残留过多会降低最终碳纤维强度,并可因产生焦油而引起纤维粘连毛丝斑点及碳纤维机械强度下降。纺丝溶剂的残留量应严格控制在 0.1%以下。氧元素含量在预氧化碳化阶段先增加后减少,起桥梁作用,预氧化时纤维结合氧形成耐热梯形结构,在碳化时氧结合纤维中的杂质元素,以小分子物质或气体形式释放出去。C 元素在碳化阶段逐步富集,含碳量将直接影响最终碳纤维的结构性能。

通过对不同阶段纤维的结构分析发现,在预氧化过程中原丝中的 PAN 线性大分子结构向耐热梯形结构转化;预氧化后的纤维几乎全部转化成非晶结构;经过高温碳化后得到具有乱层石墨结构的碳纤维。在这一转变过程中,纤维的线密度在预氧化阶段变化不大,总体趋势减小,但在中温、高温碳化阶段

下降较快,最终碳纤维的线密度是原丝的一半;纤维的体密度一直增加,表明纤维的致密性越来越好;预氧化后期,即使不施加牵伸纤维也有较大张力,说明此阶段化学反应剧烈;纤维强度在预氧化阶段减小,在碳化阶段增加,预氧化阶段是纤维强度最薄弱的环节。

各阶段工艺参数对纤维的元素含量以及结构性能均有重要影响。预氧化阶段氧元素的含量受到预氧化温度,时间以及原丝本身特性如共聚组分和纤度的影响,而对预氧丝氧含量的分析过程中又易受到纤维吸水性的影响。

通过对不同共聚组分的原丝进行预氧化,研究共聚组分对预氧化纤维氧含量和纤维性能的影响,结果表明不合适的预氧化参数导致 PAN 纤维不能充分预氧化,从而使得最终碳纤维的性能不高。采用不同温度不同预氧化时间进行分段预氧化研究,结合实验室预氧化工艺的研究,探讨预氧化温度、时间(走丝速度)对氧含量和纤维性能的影响,并研究原丝纤度对氧含量和纤维性能的影响,研究发现预氧化温度、时间及 PAN 纤维纤度都影响预氧丝的氧含量,温度愈高,时间愈长,纤度愈细愈有利于预氧化氧含量的提高。预氧丝的吸水性使得所测定的氧含量偏高。

预氧化阶段氧元素的含量,可在一定程度上反映 PAN 纤维预氧化程度,并可通过影响分子链由热稳定性差的线性结构向热稳定性较好的梯形结构转变,进而影响最终碳纤维的性能和质量。通过大量的实验数据分析看,氧含量在 9%~12%时,生产出的碳纤维强度较高。氧含量过低,预氧化不充分,得不到高强度的碳纤维;氧含量过高,一些氧以 CO 或 CO₂ 形式释放,残留分子级空隙,最终导致碳纤维强度的下降。

对十个温区的不同预氧化程度的纤维进行系统研究,通过对其线密度、体密度、氧含量、力学性能变化、交联度、化学结构变化以及热性能进行分析,研究纤维在不同预氧化阶段结构性能的改变,综合探讨影响各阶段纤维结构性能的主要因素。研究发现,随着预氧化工艺的进行,密度、氧含量、交联度升高,拉伸强度下降;PAN纤维在 $2\theta=17^\circ$ 和 29° 处两个衍射峰逐渐减弱最后消失,在 $2\theta=25.5^\circ$ 处出现了较宽的新衍射峰;不同预氧化程度的纤维热分析发现放热峰型由尖锐逐渐变得平缓,放热峰移向更高温度值。

本文通过两个实验研究中温碳化过程温度和牵伸倍数对纤维性能的影响。

研究发现中温碳化过程随着温度的升高,张力先迅速变小而后小幅度增加;纤维线密度减小,体密度增大;纤维中杂质元素N、H、O的含量随温度增大而逐渐减小,C的含量逐渐增大。而中温碳化过程牵伸倍数对纤维体密度、线密度影响并不大,在一定范围内张力随牵伸倍数增大而增大,对应碳纤维的强度也增大,但过度牵伸导致碳纤维强度的降低。

关键词: 元素含量 聚丙烯腈纤维 预氧化 碳化 工艺参数

ABSTRACT

The physical and chemical changes of fibers during preoxidation and carbonization were analyzed by means of different measurement methods including X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier infrared spectra (FT-IR), elemental analysis, density and tension testing. The changes of element content were analyzed in the whole process, and the relationship were explored between processing parameter in each stage, fiber structure and the changes of element content.

It includes four main parts. First, study the element content changes in the whole process and approach the relationship of the changes and the performance of fibers in each process. Second, study the structural conversion of precursor fiber, preoxidated fiber and carbon fiber and explore the relationship of the structural change and the fiber performance, such as fiber tensile strength, linear density, bulk density, tension and so on. Third, study the effect of the main processing parameters of preoxidation on oxygen element content of preoxidated fibers as well as the structure and performance of the final carbon fibers. Fourth, systematically study the changes of fibers performance during preoxidation and carbonization and discuss the main influential factors of fiber performance.

The test results of element content in each stage indicated that the content of S element showed a tendency to descend, especially during the coagulation bath, washing bath, boil stretch bath. Oxygen content was increasing while carbon, nitrogen, hydrogen content decreasing during preoxidation. The carbon content increasing while other elements (O, H, N) contents decreasing during pre-carbonization and carbonization.

The change of S element content reflects the change tendency of remnant solvent (DMSO). When DMSO remains too much, the tensile strength of carbon fiber would be impacted. DMSO's residual content of spinning must be controlled under 0.1%. During the stabilization and carbonization, oxygen content increases

first and then decreases, which plays an important role just like a bridge. At first oxygen element is combined into fiber to form a thermoresistance-ladder structure during preoxidation, and then released out during carbonization. C content is increasing gradually and up to more than 90% at the end during carbonization. Carbon content of final product is the mainest factor that affects the performance of the final carbon fiber.

PAN's linear macromolecular structure converted to a thermoresistance ladder structure in the preoxidation process and fiber structures were almost noncrystal after preoxidation. After carbonization process, fibers with turbostratic structure were obtained. In this conversion process, linear density of fibers had few change during preoxidation, showing a total tendency to descend. But it descended quickly during pre-carbonization and carbonization. The bulk density increased constantly, which meant that fibers compaction get better and better. Fibers still had fairly large tension even without stretch, which said that chemical reaction was severe and fibers contracted constantly in this process. Fiber tensile strength decreased during preoxidation and increased during pre-carbonization and carbonization. It was weakest during preoxidation.

Processing parameters of each process have quite important effect on the elment content, structure and performance of fibers. Oxygen content can be influenced by the temperature and time of the preoxidation, and also by precursor's native characteristics such as copolymer component and titre. It also can be impacted easily by fiber's water absorbability. The precursor fibers with different copolymer component were preoxidized and the result showed that improper parameter of preoxidation induced PAN fiber not to be preoxidized thoroughly and impacted the performance of the final carbon fibers. Both the temperature, the time of preoxidation and the titre of PAN fiber could impact the oxygen content of the preoxidation fiber: the higher the temperature, the longer the time and the thinner the fiber, the higher the oxygen content of preoxidation fiber. At the end, we approached the effect of preoxidation fiber's water absorption on the oxygen content.

In the preoxidation process, oxygen content can reflect the preoxidation level

ABSTRACT

of PAN fibers in some degree. Improper oxygen content can affect the structure as well as the performance and quality of final carbon fibers. When the oxygen content is too low, preoxidation cannot be carried out thoroughly and no high-strength carbon fibers will be produced. But if it's too high, some oxygen will be released by means of CO or CO₂ remaining molecular-degree space, which will decrease the tensile strength of carbon fiber.

To observe the change of fiber's structure and performance in different preoxidation phase and approach the main influential factors, fibers of 10 temperature zone at different preoxidation level have been studied. The main performances of fiber during preoxidation were analyzed, including the linear density, bulk density, oxygen content, the change of mechanical property, degree of crosslinking and also the change of chemical structure and thermal property. During preoxidation, density, oxygen content, degree of crosslinking were increasing while fiber strength decreasing. Two diffraction peaks of PAN fiber at $2\theta=17^\circ$ and 29° get decreasing gradually to disappear at the end, and a new, identical but wider diffraction peak appeared at $2\theta=25.5^\circ$. Exothermic peak changed from sharper to milder gradually, and the peak move to the higher temperature.

Finally, two experiments were designed to study the effect of temperature and stretch multiple on the fiber performance in the pre-carbonization process. In this process, as the temperature was getting higher, fiber became shrinking, the linear density decreasing and the bulk density increasing. There were also changes of element content that nitrogen, hydrogen and oxygen contents get decreasing gradually while carbon content increasing. Stretch multiple had little effect on the linear and bulk density of fiber in this process. In some extent, tension increased with the stretch multiple and the carbon fiber's tensile strength also increased correspondingly. But over stretch would decrease carbon fiber's tensile strength.

Key words:

Element contents; Polyacrylonitrile fiber; Preoxidation; Carbonization;
Processing parameter

原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：刘屹 日期：2017.4.20

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名：刘屹 导师签名：姜明 日期：2017.4.20

第 1 章 绪论

1.1 前言

碳纤维是在 20 世纪 60 年代迅速发展起来的高科技纤维材料,是纤维状的碳材料,其化学组成中碳元素占总质量的 90%以上。它具有高比强度、高比模量、耐高温、耐化学腐蚀、耐疲劳、耐热冲击、抗辐射、导电、传热和比重小等一系列优异性能,属于典型的高性能纤维^[1]。碳纤维的主要用途是作为增强材料与树脂、金属、陶瓷及碳素等基体进行复合,组成复合材料。现在不仅广泛应用于宇宙飞船、人造卫星、导弹等航空航天领域,并已广泛应用于一般工业部门,如体育器材、建筑、运输车辆、机械工业等^[2,3,4]。碳纤维产业在发达国家支柱产业升级乃至国民经济整体素质提高方面,发挥着非常重要的作用,对我国产业结构的调整和传统材料的更新换代也有重要意义,对国防军工和国民经济也有举足轻重的影响。

碳纤维一般以力学性能和制造原材料进行分类,按力学性能一般可分为六类:通用型 GP 碳纤维、高性线型 HP 碳纤维、高强度 HS 碳纤维、高模量 HM 碳纤维、超高强度 UHS 碳纤维和超高模量 UHM 碳纤维;按原材料可分为:聚丙烯腈(PAN)碳纤维、沥青碳纤维和粘胶(纤维素)碳纤维,由于聚丙烯腈(PAN)碳纤维经烧蚀后得到的碳纤维综合性能最好^[5,6,7],因此得到了大力发展,产量占碳纤维生产总量的 90%以上,成为当前研究的热点。大丝束和小丝束碳纤维之间并无严格的界限和定义,一般把 1K、3K、6K、12K 和 24K 碳纤维叫做小丝束,48K-480K 叫做大丝束^[8,9]。

1.2 碳纤维的发展概况

日本是生产高性能碳纤维的大国,美国是消费碳纤维的大国。目前碳纤维工业化产品是聚丙烯腈(PAN)基和沥青基两种,1961 年日本大阪工业研究所进藤博士用美国聚丙烯腈奥纶为原料研究开发 PAN 基碳纤维,日本群馬大学太谷教授在 1963 年利用煤焦、石油炼制的副产品沥青成功研究开发沥青基碳纤维。1965 年至 1967 年美国的 UCC 公司曾以粘胶纤维为原料研究开发了粘胶

基碳纤维，但未推广。碳纤维的生产始于 60 年代末 70 年代初，当时以粘胶纤维为原料，经预氧化、碳化、石墨化制成碳纤维，主要在火箭喷嘴防止热气流传导使用。

1971 年至 1983 年日本东丽公司、东邦人造丝公司、三菱人造丝公司利用本国的研究成果建厂，进行了碳纤维的工业化生产，其后又与美国、德国、英国合作建立了子公司生产碳纤维。日本碳纤维主要用于体育器具，如高尔夫球杆、钓鱼竿、网球拍框，欧美则主要用于航空、航天工业。

1980 年前波音公司将碳纤维用于 757 飞机作部件，1985 年至 1990 年欧美航空、航天业碳纤维用量不多，但对其复合材料产品性能的提高和加工技术都进行了深入的研究。1995 年后波音公司民航客机 767、777 的机体机翼、翼尾都应用了碳纤维，另外在航天通信卫星上也开始应用。

在 70 代末，英国 Courtaulds 公司进行大丝束碳纤维的研究，1985 年开发出了 48K 以上大丝束碳纤维，其性能可达到 T300 的水平，但其价格仅为 6K 小丝束碳纤维的一半，大幅度降低了通用级碳纤维的成本，使其进入一般工业领域成为可能。进入 90 年代，大丝束碳纤维的发展获得重大突破，大丝束碳纤维的抗拉强度已达 3200Mpa-3800Mpa，欧美等国在建筑业等多个领域取代小丝束碳纤维取得成功，又由于大丝束碳纤维的价格也比一般小丝束碳纤维低的多，因此近年来，大丝束碳纤维发展迅速，年生产能力从 1996 年的 2300 吨增长到 2000 年的 8500 吨。美国的 AKZO、ZOLTWK 和 ALDILA 这三大公司的产量已占全球大丝束碳纤维总量的 73.3%。近年来，超高模量的沥青碳纤维长丝发展也很快，世界总产能已达 950 吨 / 年，美国 Amoco 公司产能为 230 吨 / 年、日本三菱化学公司和日本石墨纤维公司产能分别为 600 吨 / 年、120 吨 / 年。

我国七十年代就开始了碳纤维的研究开发，1975 年碳纤维的研究开发被列入国家攻关项目，国家的重视、市场的潜力使得我国碳纤维的开发研究进入了快速发展时期。

“十五”期间，国家已批准安徽建立 500 吨 / 年 PAN 原丝和 200 吨 / 年碳纤维生产线，总投资过亿元。PAN 原丝采用亚矾一步法，技术由国外引进，产品以 12K 的 T300 级碳纤维为主。华皖集团二期建设规模将使碳纤维产量翻

一翻达到 400 吨 / 年, 下游产品的开发也列入了发展规划。浙江中宝碳纤维责任有限公司在浙江嘉兴拟建 400 吨 / 年大丝束碳纤维生产线, 该项目已获国家批准, 并展开了前期论证工作。同时还成立了浙江省碳纤维工程技术研究中心。上海石化公司最近召开了碳纤维原丝发展研讨会, 准备投资亿元, 采用 NaSCN 一步法生产 PAN 原丝, 真正形成工业规模。上海合纤所采用亚砷两步法研制和小批量生产 PAN 原丝以及碳纤维。上海星楼实业有限公司也制定了一套碳纤维产业发展计划, 拟建 400 吨 / 年大丝束碳纤维生产线。中科院山西煤化所研制碳纤维已有 30 多年的历史, 在 70 年代中期, 建成我国第一条纤维中试生产线; 在 90 年代末期, 又建成我国第一条吨级粘胶基碳纤维生产线。目前该研究所与扬州聚酯责任有限公司共建碳纤维联合实验室。研制高性能 PAN 基碳纤维, 并准备在扬州建立产业化基地。山西榆次化纤厂是用亚砷一步法生产 PAN 原丝的厂家。北京化工大学与吉化公司将依靠自己的技术建立 500 吨 / 年原丝和 200 吨 / 年碳纤维生产线, 采用亚砷一步法技术路线生产原丝。吉林碳素厂是我国小丝束碳纤维生产基地, 已向用户提供 50 多吨小丝束碳纤维。目前该厂正在建立新的小丝束碳纤维生产线, 扩大产量, 以满足市场。

台塑集团在 80 年代从美国 Hiteo 公司引进百吨级碳纤维生产线, 经消化吸收和配套后得到了迅速发展。1995 年翻了一翻, 达到 200 吨 / 年; 1997 年达到 750 吨 / 年; 1999 年在 1995 年的基础上翻了三番多达到 1750 吨 / 年; 目前计划生产能力要达到 4750 吨 / 年。台塑集团有 2 个碳纤维生产厂, 一个在高雄市, 生产能力为 750 吨 / 年; 另一个在麦寮, 总体规模为 4000 吨 / 年, 现已投产 1000 吨 / 年。虽然台塑集团的产量增长较快, 但碳纤维的质量并没有很大的提高。台塑集团所用的原料丙烯腈由台塑炼油厂提供, PAN 基原丝采用的是 DMF 一步法工艺。

1.3 聚丙烯腈原丝制备

聚丙烯腈基碳纤维的制备主要分为两步, 第一步为原丝的生产, 第二步为原丝的预氧化、碳化。聚丙烯腈原丝的制备工艺过程 (如图 1-1) 主要包括聚合、过滤、脱泡、计量、过滤、喷丝、凝固成型、水洗、牵伸、上油、烘干定型、卷绕等。

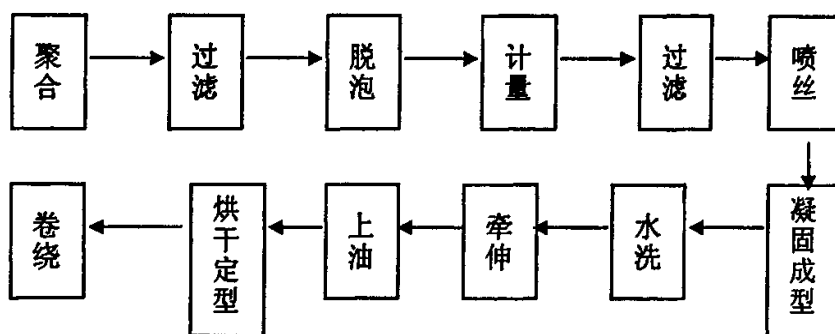


图 1-1 聚丙烯腈原丝的制备工艺过程

1.3.1 原丝中的氧元素

对于 AN 与 IA 在 DMSO 溶液中共聚合制备聚丙烯腈原液，聚丙烯腈纤维条中氧的引入是由于第二单体或者第三单体的加入，如衣康酸，丙烯酸甲酯。加入第二单体的作用是降低 PAN 的结晶性，增加纤维的柔软性，提高纤维的机械强度，缓和纤维在预氧化时激烈放热效应，使反应易于控制，同时还使均聚 PAN 自由基型环化反应转变为离子型环化反应。共聚单体含量一般在 2% 以下，量太多不易获得高聚合率，且所得到的纤维不够致密，预氧化时会产生更大的收缩，从而使预氧化和碳化时挥发物增多，碳收率低，产品发脆，力学性能下降。共聚组分选择的要求是：与丙烯腈有相似的竞聚率，容易聚合，聚合后能形成稳定的纺丝原液，可纺性能好；能促进预氧化反应，预氧化后纤维结构均匀；碳化时结构中缺陷尽可能少，且碳收率高^[10,11,12]。共聚单体多数为丙烯酸类和丙烯酸类衍生物，如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯等。

1.3.2 原丝中的硫元素

根据纺丝工艺不同，在聚合中所使用的溶剂有二甲基亚砷(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、硫氰酸钠(NaSCN)、氯化锌(ZnCl₂)、硝酸(HNO₃)等。目前，以 DMSO 为溶剂得到的原丝产量最大，碳化后碳纤维的性能最稳定^[13]。硫元素是由于残留溶剂亚砷造成的，随着原丝工艺步骤的进行，硫含量逐步降低，尤其在凝固阶段和水洗阶段降低更为明显。

原丝中过多的残留溶剂可充当增塑剂，但在 200℃ 以上的预氧化过程中，致使纤维性能降低，制得的碳纤维强度低。同时，预氧化过程放热积累而产生焦油，粘附于纤维表面，引起纤维粘连，毛疵点及碳纤维机械强度下降，因

此纺丝溶剂的残留量应严格控制在 0.1% 以下。在 PAN / DMSO 湿法纺丝体系中，改变水洗条件，得到不同 DMSO 含量的聚丙烯腈原丝，通过光学显微镜、X 射线衍射、DSC 和 TG 等分析测试手段，研究了残余溶剂二甲基亚砜(DMSO)对 PAN 纤维结构及热性能的影响。在纤维低温热处理过程中，原丝中少量 DMSO 的存在，可以改变纤维的截面形状、破坏纤维的晶态结构，并使纤维的热稳定性降低^[14]。

水洗是碳纤维用聚丙烯腈(PAN)原丝生产过程中的重要环节，其效果好坏直接影响硫含量的高低，进而影响碳纤维强度的高低。实验结果表明：在选择共聚单体组分时，要充分考虑共聚单体对聚合物亲水性的影响，使之有利于提高水洗效果；聚合物相对分子质量过高，会影响水洗效果；纺丝液中总固含量过大会增加水洗难度；采用梯度水温，外加浸洗与喷淋相结合方式对碳纤维用 PAN 原丝的洗涤效果较好，水的用量不会太大；对 PAN 纤维多段牵伸后水洗效果较好^[15]。

1.4 聚丙烯腈原丝预氧化处理

PAN 原丝预氧化的主要目的是使原丝中链状聚丙烯腈分子环化、交联、脱氢转化为耐热的梯形结构，以承受更高的碳化温度和提高碳收率及改善其力学性能。PAN 原丝的预氧化对制备高性能碳纤维有着重大的影响，同时也是一项系统工程，这不仅涉及到预氧化装备和预氧化方式，也涉及到预氧化工艺参数（如温度、时间、牵伸、介质、介质的流量和流向等）、PAN 纤维在预氧化过程中的反应和变化、预氧化纤维的结构和预氧化程度的评价指标等。

预氧化实验装置分多个炉区，采用多段逐步处理，以便对每个阶段的温度和牵伸率等控制参数进行调整。试验采用的预氧化炉示意图如图 1-2 所示，它由两部分组成，共分 10 个温度区，中央控制系统控制预氧化温度和电机运行参数，温度变化范围在 180-300℃ 之间，每个炉区的温度设定为一个恒定值，炉区温度呈阶梯增加，纤维由低温炉区向高温炉区运行，纤维运行速度由电机（图 1-2 中有 × 标记的圆表示电机驱动辊）运行参数决定。预氧化炉采用外热循环式加热方式，介质采用净化的流动热空气。

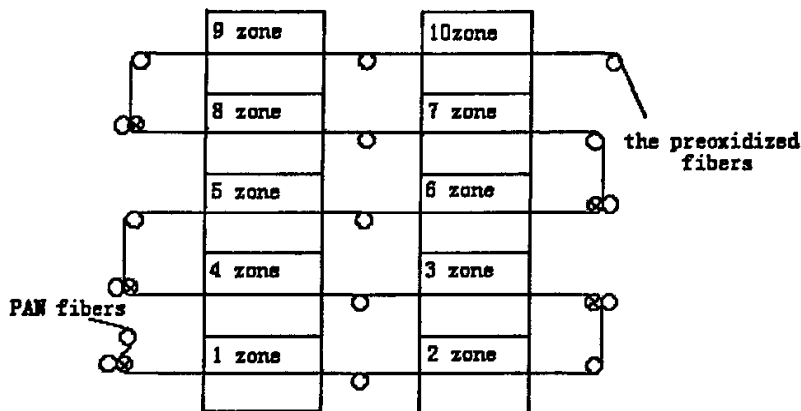


图 1-2 预氧化炉示意图（注：有×标记的圆表示电机驱动辊）

预氧化工艺参数对碳纤维的性能有着决定性的影响，如预氧化温度^[16]、加热速率、加热时间^[17]和纤维牵伸等影响着聚丙烯腈预氧化程度及链段转变。其中预氧化温度和时间决定着纤维的预氧化程度，氰基环化为一级反应，提高预氧化温度可显著提高预氧化生产能力，但 PAN 在 230~260℃ 时分子运动激烈，易导致分子链的解取向和热裂解，所以生产多采用图 1-2 所示的多段梯度温区预氧化处理，既能使丝束在低温区形成耐热稳定结构以防止链段的热裂解，又能提升预氧化温度提高预氧化能力。预氧化时间与许多因素有关，纤维中有适当的共聚组分及降低单丝的纤度均可缩短预氧化时间，若要达到较佳的预氧化效果，对于共聚纤维的恒温预氧化处理，Bahl 及 Layden 等人对时间 t 、温度 T （绝对温度）及纤维的纤度 d 推导的经验公式为：

$$\log t = 5900 / TK - 10.6 + \log \left(\frac{d}{4.34} \right)^{[18]}$$

在 PAN 原丝预氧化过程中，由于聚合物的环化，纤维将产生 24% 的收缩，为保持 PAN 分子链对纤维轴的取向和一定的纤维模量，对纤维要施加一定的牵伸。最佳牵伸量与原丝的性质、氧化和碳化条件、环境介质等许多因素相关。

1.4.1 预氧化过程的物理化学反应机理

预氧化过程中由于氧的作用，未环化和环化链段发生脱氢反应，一般认为参与预氧化反应的氧有 2/3 用于脱氢，使丝束具有耐燃的共轭结构，分子内氧化脱氢反应如图 1-3 所示：



图 1-3 分子内氧化脱氢反应

在聚丙烯腈预氧化过程中另外 1/3 的氧则主要被结合到 PAN 结构中，充分预氧化 PAN 纤维的元素分析证实：氧含量的重量百分数为 16~23%^[19,20]，对于氧结合到 PAN 分子链的形式有下述四种情况。

1、氧作为氮氧化物化合物结合



图 1-4 氧以氮氧化物化合物形式在纤维上的结合

2、氧形成分子内醚式交联的环氧结构

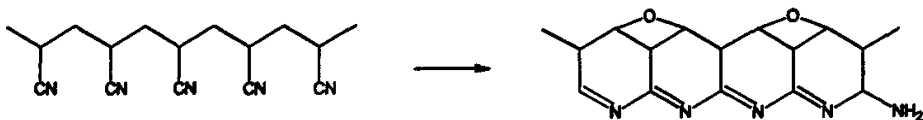


图 1-5 氧以内醚形式在纤维上的结合

3、氧以羰基形式取代 β -碳原子上的氢



图 1-6 氧以羰基的形式在纤维上的结合

4、氧主要在 β -碳原子上形成羟基



图 1-7 氧以羟基形式在纤维上的结合

此结构也可以看作是形式 3 结构中双键的互变作用转化而成的，但此结构中氧主要以羟基的形式结合在纤维上。

在预氧化中后期，由于空间阻碍、链段扭转等作用未能环化的氰基可发生链间交联环化，使得纤维具有梯形分子结构，链间交联形成的结构如图 1-8 所

示。

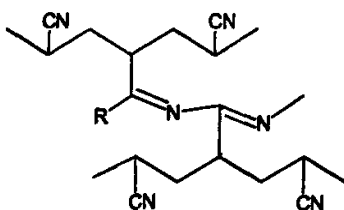


图 1-8 PAN 分子的链间交联

在预氧化过程中，除大分子结构转变外，还有许多分解反应及气态组分的放出，形成的主要气体组分有 H_2O 、 HCN 、 NH_3 、 H_2 等，其中 H_2O 是氧化脱氢的主要产物， HCN 、 NH_3 、 H_2 等主要是聚合物主链形成双键时释放出的，其形成反应过程如图 1-9、1-10 所示。

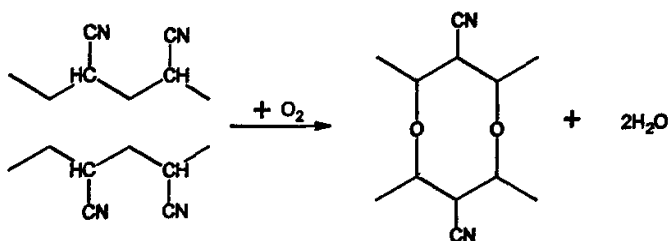


图 1-9 氧化脱氢 H_2O 的形成

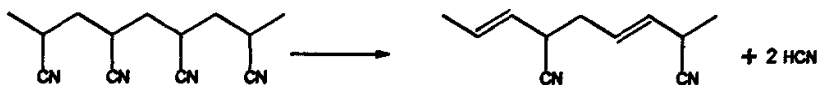


图 1-10 主链形成双键时释放出 HCN

PAN 纤维经过预氧化处理其空间螺旋状线形分子结构即转变成含有环状和不饱和键结构的梯形分子结构，其结构式如图 1-11 所示

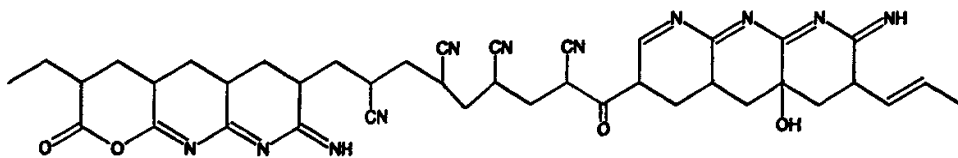


图 1-11 PAN 经预氧化后的分子结构式

PAN 纤维预氧化后由线形链段和环状交联链段交替连接而成，若除去分子链上微量含氧基团，仅考虑分子链段的构成，PAN 预氧化纤维的结构式可简化成如图 1-12 所示的结构。其中环化链段的平均程度约为 4~15 个单体单元，长度为 1.0~3.6nm。

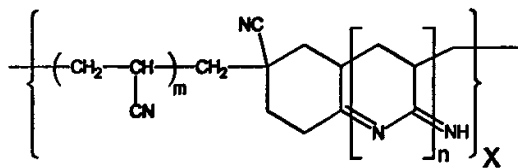


图 1-12 PAN 预氧化纤维的分子结构式

1.4.2 预氧化 PAN 纤维的密度

预氧化过程有三方面因素导致纤维密度增加^[21]：纤维单元分子量增大；形成环化梯形结构引起显微结构致密化；PAN 分子内的氰基环化脱氢作用使得大分子环化密度增加；体积收缩，纤维的收缩受到限制，促使纤维体积上的充填堆砌。密度主要受预氧化温度、预氧化时间和预氧化气氛中的氧含量等因素的影响。随预氧化温度的递增，温度效应逐渐明显，温度上升至一定范围，或在同样温度下，延长预氧化时间或加入环化催化剂以降低分子内氰基环化活化能，密度上升趋于平缓。加入丙烯酸甲酯后，大分子链上的侧基增多，影响到分子间的相互作用，有益于大分子中氧的结合，加快预氧化反应的进行，使密度递增加快。

密度是表征 PAN 纤维预氧化程度的最有效和最简单指示器，PAN 纤维的密度在预氧化过程中不断增加^[22]，其密度变化与化学反应进程和形貌结构转变直接相关。调整每个炉区的温度和各个预氧化阶段的加热速率可得到不同密度值，预氧化温度高和加热速率较慢会使预氧化纤维的密度变高。

预氧化纤维的密度测试方法有多种。Ko 等人^[23]用密度梯度管法在 23℃ 环境条件下进行测试，所选试剂为正庚烷和四氯化碳，管中密度梯度自顶部到底部的分布大约为 1.2-1.5g/cm³。Pandey 和 Kumar^[24]用红外光谱法测试密度，关系式为： $\rho = 0.123X + 1.282$ ，其中 ρ (g/cm³) 是预氧化纤维的密度，X ($X = A_{2195}/A_{2240}$) 是吸收率。为制备出高强度碳纤维，预氧化纤维的密度必须控制在一定范围内^[25]。Takaku 等人^[26]的试验结果是：预氧化纤维的密度范围在 1.34-1.39g/cm³ 时，碳纤维的拉伸强度显示最大值。

1.4.3 预氧化 PAN 纤维的元素含量

预氧化过程中，随着预氧化的进行，氧含量增加，碳、氮、氢降低。Wang 等人^[25]对不同预氧化阶段的纤维进行了元素分析测试，结果是：氢/碳比率逐

渐减少,氧/碳比率增加,氮/碳比率大致保持一个恒定值,表明脱氢和引入氧元素大大增加了分子链的单元重量。氧含量是预氧化过程的一个重要参数,预氧化纤维的含氧量与预氧化时间的平方根成线性关系^[27]。氧含量一般直接用元素分析仪测定。对优质预氧化纤维的氧含量范围,报道不一:8-10%^[28]、10-12%、12-16%^[29]、8-12%^[18]、对于氧含量高低的不同判断可能是由于预氧丝严重吸水,造成测定的氧含量不同。一般来说预氧丝的吸水率在4%左右。

1.4.4 预氧化 PAN 纤维的热机械性能

预氧化过程中,纤维的热机械性能也发生变化。主要表现在两个方面:(1)较低负荷下预氧化时,纤维会产生一定的物理收缩和化学收缩。物理收缩是由于取向的分子链解取向,引起熵变所致,化学收缩是由于环化反应产生梯形聚合物所致;(2)保持纤维长度不变,纤维内部应力会发生一系列变化。收缩为 PAN 原丝在热效应下产生的物理收缩,而伸长是由于在负荷作用下产生的热塑性形变。抑制热收缩时,会导致收缩应力的产生。纤维截面形成鞘芯两层结构,预氧化过程中,随氧向纤维内部扩散,鞘层稳定化及致密化程度提高,氧含量亦增大,即产生化学收缩。抑制收缩发生时,则产生明显的收缩应力。预氧化超过一定温度,纤维密度和氧含量的增加趋于缓慢。纤维环化指数增加较小,基本保持在50%左右时,纤维内预氧化反应趋于缓和,同时纤维环化结构已形成一定的堆积序态。在此温度区,不宜对纤维施加较大的拉伸。

1.4.5 预氧化程度的其他判断参数

预氧化的判断参数很多,除了经常用到的密度和氧含量外,还有以下参数:环化度(CD%)、相对环化率(η)、芳构化指数(AI)、交联度(%)、稳定化指数(SI)、吸湿量、预氧化纤维横截面的皮-芯形貌结构特征等。

环化度(CD%): Wu等人用DSC测试环化度: $CD\% = 100(1 - \Delta H_{PF} / \Delta H_F)$, 其中CD%是预氧化纤维的环化度, ΔH_{PF} 是氮气中预氧化纤维的环化热, ΔH_F 是初始纤维在氮气中的环化热。相对环化率(η): 于晓强等人利用红外光谱法对预氧化纤维的 η 进行测试: $\eta = I_{C=N} / (I_{C=N} + I_{C=N})$, 其中 $I_{C=N}$ 为 1630cm^{-1} 处吸收峰强度, $I_{C=N}$ 为 2240cm^{-1} 处吸收峰强度。芳构化指数(AI): Ko等人用X射线衍射技术测定AI的计算公式为: $AI = I_A / (I_A + I_P)$, 其中 I_A 是 $2\theta = 25^\circ$ 时由芳构化结构产生的衍射强度, I_P 是 $2\theta = 17^\circ$ 时的衍射强度。交联度(%): 将预氧丝在DMSO

中90℃溶解2小时，测定不溶物比例，即为交联度^[30]。稳定化指数(SI)：在评估预氧化纤维的预氧化程度时，SI值是有效的。Ogawa和Saito^[31]等人用张力测试方法得到稳定化指数，计算公式为：试样冷却到180℃时的收缩应力/试样被加热到高温开始冷却时的收缩应力。吸湿量：Cates等人选用一定量的PAN/VA纤维试样，在110℃的炉内干燥至恒重，然后在室温为21℃、相对湿度为65%的环境中调节到恒重，结果表明PAN纤维的吸湿性与某种成分几乎成线性关系。贺福认为预氧化纤维的吸湿性与纤维中的含氧基团密切相关，其含水量一般在6-8%。预氧化纤维横截面的皮-芯形貌结构特征：ZHANG等人用预氧化纤维横截面的皮/芯所占面积比表示预氧化程度。

1.5 预氧丝的碳化

碳化是碳纤维制备的又一个主要阶段。碳化一般由低温碳化(通常称为中温碳化)和高温碳化两个部分实现，低温区域温度一般在300~600℃，高温区域温度一般在900~1600℃。碳化的目的除去其中的非碳原子(H、O、N等)，生成含碳量约为90%左右的碳纤维。碳化过程中，PAN预氧丝中直链状分子和预氧化所形成的环状分子进一步交联、环化及缩聚，使形成的环化和芳香结构向二维芳香族稠环层面结构转变，分子间发生脱水、脱氢以及主链、侧链和末端基分解，释放出NH₃、CO、CO₂、H₂、N₂和H₂O等^[32,33]。使得梯形聚合物进行交联和芳香化，环化单元形成的平面相互连接进而构成六元环结构的共轭平面层^[34]，使得聚丙烯腈最终具有类石墨结构，在该过程中主要发生以下几种反应。

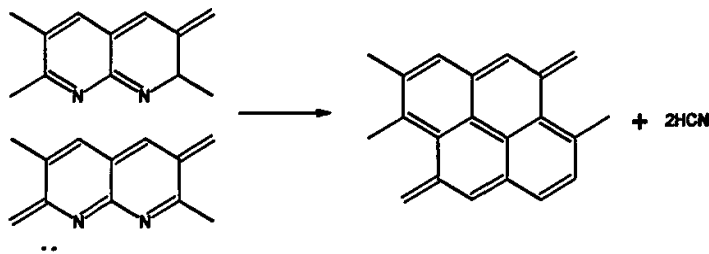
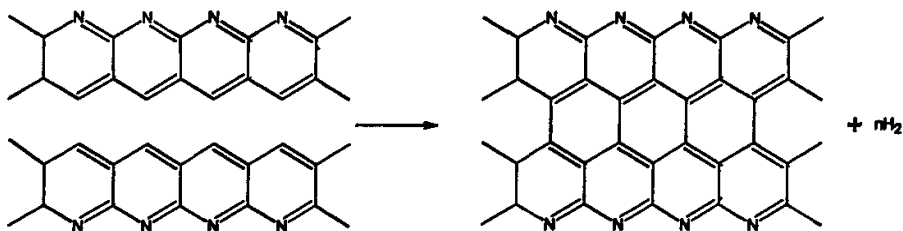
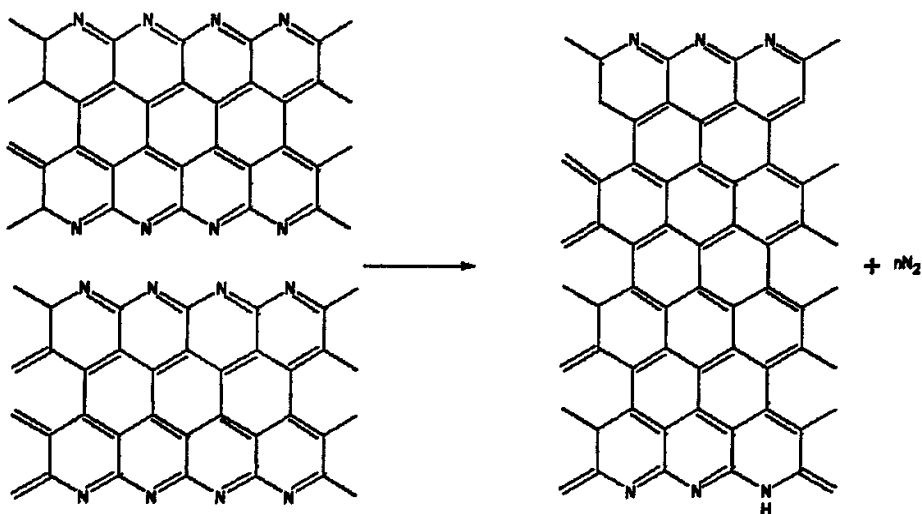


图 1-13 共轭单元交联释放出 HCN

图 1-14 共轭单元交联形成 H_2 图 1-15 共轭单元交联释放出 N_2

1.6 本课题研究的意义和内容

碳纤维的生产过程中,从初始的聚丙烯腈纺丝原液到最终的高碳含量的连续长纤维产品,无论是表现形态还是内部结构都发生了质的突变,在聚合、预氧化、碳化阶段伴随着一系列化学变化,从而使各阶段元素含量有很大差异。其中 S 元素在聚合和纺丝阶段变化明显。C、H、O、N 元素是制备 PAN 基碳纤维过程中各阶段中间产品的四种主导元素,它们之间的此消彼长体现了纤维内部组织结构的变化,从一定程度上反映了所采取的工艺路线,影响了碳纤维最终的性能和质量。元素含量变化是碳纤维制备过程中一个重要的量化数据。本课题通过对各阶段中间产品的元素含量的测定,找出元素含量变化的规律,并从工艺参数、纤维结构,组织结构性能等角度深入分析导致各阶段元素含量变化的原因,揭示工艺参数的变化对碳纤维性能的影响是如何反映于元素含量

变化上的,明晰各阶段工艺参数、纤维组织结构与元素含量的关系,对进一步改善制备工艺参数,提高碳纤维的生产质量和性能,促进碳纤维工业的规模化生产有着重要的作用。

本论文主要研究以下几点内容:

1) 研究碳纤维制备过程中各元素含量的变化规律,探讨制备工艺各阶段元素含量变化与各阶段纤维结构性能的关系;

2) 研究原丝、预氧丝、碳纤维在制备过程中的结构转变过程,进而探讨结构转变与纤维强度、线密度、体密度以及张力等结构性能改变的关系;

3) 研究预氧化工艺参数对预氧丝氧含量以及最终碳纤维性能的影响;

4) 研究纤维在不同预氧化阶段及中温碳化阶段结构性能的改变,探讨影响各阶段纤维结构性能的主要因素。

第 2 章 实验材料和实验方法

2.1 原材料

丙烯腈 (AN): 常压蒸馏除去阻聚剂, 取二次蒸馏 76–78℃ 馏分;

衣康酸 (IA): 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司生产;

偶氮二异丁腈 (AIBN): 工业品, 甲醇重结晶提纯, 山东雪银化纤公司提供;

二甲基亚砜 (DMSO): 工业品, 减压蒸馏后使用, 辽宁盘锦化工厂生产;

去离子水: 自制。

2.2 PAN 纤维制备

将一定配比的 AN、IA 单体及相应定量的 DMSO、AIBN 加入到聚合釜中进行溶液聚合, 并严格控制聚合温度和聚合时间, 聚合液经脱单体和脱泡处理后得到聚丙烯腈纺丝原液。将聚丙烯腈原液进行过滤处理, 并通过计量泵将原液压入浸在凝固浴中的喷丝孔数为 1K 的喷丝板, 按设定纺丝工艺参数在三个不同浓度和温度的 DMSO 水溶液浴槽中进行牵伸处理, 此后沸水牵伸、进行上油剂 (采用耐热的胺基硅油)、致密化、蒸汽牵伸和热定型, 缠绕后得 PAN 纤维。

2.3 PAN 纤维的预氧化和碳化

预氧化实验装置分多个炉区, 采用多段逐步处理, 主要基于如下考虑: (1) 充分发挥初始 PAN 纤维的形貌结构潜能; (2) 根据不同温区的反应速率控制处理条件, 以便生产出优质预氧化纤维; (3) 平衡生产成本和最终碳纤维的力学性能。预氧化分为若干个步骤, 每步对应一个管式炉。炉子的控制参数可调, 尤其是温度和牵伸率。前面的炉区进行前期处理, 温度相对较低, 目的是在预氧化反应开始前, 通过牵伸改善 PAN 纤维的序态结构。后面的炉区用于预氧化, 重要的化学反应在此进行。将每个炉区的温度设定为一个恒定值, 炉区温度呈阶梯增加, 纤维由低温炉区向高温炉区运行。选择温度的原则是用尽可能少的时间使 PAN 纤维充分预氧化, 避免皮芯结构产生。

预氧化碳化炉示意图如图 2-1 所示, 预氧化炉共分 10 个温度区。中央控

制系统控制预氧化温度和电机运行参数，温度变化范围在 180-300℃之间，纤维运行速度由电机(图 2-1 中有×标记的圆表示电机驱动辊)运行参数决定。预氧化介质采用净化的流动热空气。PAN 纤维按设定的预氧化工艺处理后得到预氧化纤维，预氧化纤维的碳化分为中温碳化和高温碳化，碳化温度和电机运行参数仍由中央控制系统控制，碳化时的温度范围控制在 350-1400℃之间，碳化时间由电机运行参数决定。碳化介质采用含氮量高达 99.99%的高纯氮气，预氧化纤维按设定工艺碳化后得碳纤维。

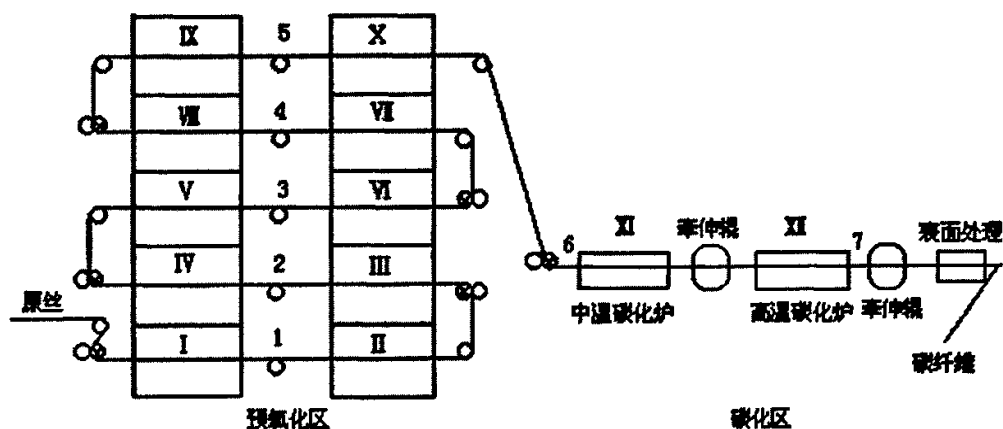


图 2-1 PAN 基碳纤维的制备流程图

2.4 测试方法和测试设备

2.4.1 傅立叶变换红外光谱测试

将 PAN 纤维和不同预氧化阶段的纤维制成粉末状短纤，采用 KBr 压片法（0.5mg 样品用 200mg KBr）测定。扫描范围在 400-4000 cm^{-1} 之间。

2.4.2 X 射线衍射测试

对 PAN 纤维和不同预氧化阶段纤维的粉末进行 X 射线衍射测试。测试条件如下：Ni 滤波的 $\text{CuK}\alpha$ 辐射源（ $\lambda=0.1542\text{nm}$ ），加速电压和电流强度分别为 40kV 和 60mA。设定扫描间隔为 0.02°，以 6°/min 的扫描速度，在 5-60°范

围内扫描试样。

2.4.3 热分析测试

用 NETZSCH 404 高温差示扫描量热分析仪对短切纤维样品进行热分析研究。样品称量选用精密天平，剪碎样品 10mg 左右；流量为 $30\text{cm}^3/\text{min}$ 的氮气作保护介质，温度范围为室温~ 1400°C ，升温速率的设定值是 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.4.4 元素分析测试

将 PAN 纤维和不同预氧化阶段的纤维制成粉末状短纤，用量在 2-3mg 之间。选用 GmbH VarioELIII 型元素分析仪的 CHNS 模式测定元素碳、氢、氮、硫的原子百分比含量，选用 O 模式测定元素氧的百分比含量。

2.4.5 力学性能测试

测试复丝碳纤维力学性能的样品制备方法和测试依据是 GB3362~3366—82。

2.4.6 体密度测试

参照国标 GB3362-82，使用沉浮法测定纤维的体密度。纤维被剪成 0.5~1mm 长茸状的短纤维后放入用正庚烷和四氯化碳配成的混合液中，用玻璃棒搅拌，静置。观察、调节混合液，直至纤维末在混合液内均匀分布。在恒温环境下静置 4h，如纤维末在混合液仍均匀分布，就认为混合液的密度与丝条的密度已经相同。用密度管测量该温度下混合液的密度，测得的混合液密度值即为纤维的密度值。

2.4.7 原丝纤度、强度和延伸率测定

原丝纤度、强度和延伸率分别用东华大学生产的 XD-1 纤度细度仪和 XQ-1 纤度强伸度仪测试。

2.4.8 线密度测试

使用国产 FA-1004N 型分析天平测量预氧丝的线密度。对不同温区的预氧丝取样，测量长度为 1m，分析天平精确度为万分之一克。

第3章 碳纤维制备过程中元素含量变化及结构性能转变研究

3.1 前言

对于 AN 与 IA 在 DMSO 中溶液共聚合制备聚丙烯腈原液，硫元素是由于残留溶剂亚砷造成的，随着纺丝工艺步骤的进行，硫含量逐步降低，尤其在凝固浴、水洗和沸水牵伸阶段降低明显。原丝中过多的残留溶剂可充当增塑剂，但在 200℃ 以上的预氧化过程中，致使纤维性能降低，制得的碳纤维强度低。同时，在中温碳化过程放热积累而产生焦油，粘附于纤维表面，引起纤维粘连，毛丝斑点及碳纤维机械强度下降，因此纺丝溶剂的残留量应严格控制在 0.1% 以下。

PAN 基碳纤维的制备过程中包含着许多复杂的物理化学变化^[35]，从 PAN 原丝到碳纤维主要经历了预氧化，碳化两个阶段。PAN 原丝主要是线形大分子结构，其耐热性能较差，为了能够承受更高的碳化温度、提高碳收率，需要在碳化之前将原丝先在低温(180~300℃)含氧气氛中进行预氧化处理。气氛中的氧使 PAN 线形分子结构发生变化，生成带有共轭环的耐热梯形结构，提高了原丝的热稳定性。在预氧化过程中主要发生了四种类型的化学反应，环化反应、脱氢反应、氧化反应及裂解反应。

热稳定性较好的预氧化纤维再经过两个温区的碳化处理生成碳纤维。在中温碳化区主要是预氧化纤维中未环化完全的 PAN 分子链进一步进行环化反应，分子链间脱水、脱氢交联以及主链、侧链和末端基发生分解，开始生成碳的网状结构。经高温碳化，纤维中的聚合物结构逐渐向多晶结构转变，梯形结构之间进行交联、聚合物发生芳构化反应及分子链间收缩、重排，碳网平面形成；形成的碳的网状结构阻碍链段的运动^[36]，非碳元素排出，碳网结构的平面进一步扩大，形成等规则碳网平面的堆积体，即乱层石墨结构。

3.2 原丝制备阶段残留溶剂研究

高性能的原丝是制取高性能碳纤维的前提，这是国内外学者公认的结论^[37]。影响原丝性能的因素是多方面的，缺陷的存在是影响碳纤维原丝质量的

根本原因^[12,38]。在PAN / DMSO 湿法纺丝过程中，若水洗工艺不完善，势必在纤维中有残余过多的DMSO，作为纤维中的有机杂质，在热处理过程中，会在纤维中形成一定的结构缺陷，影响PAN基碳纤维的性能。

3.2.1 水洗工艺

初生纤维中含有部分溶剂，原丝中残留溶剂含量过高，如不将其洗掉，不仅会导致纤维手感粗硬、色泽灰暗、发粘，干燥和热定型时纤维容易发黄，而且在后期预氧化处理过程中作为增塑剂，负面影响较大，严重降低所得碳纤维的强度。为了保证纤维质量和满足预氧化需要，因此必须将原丝中残余的DMSO尽可能的洗净，要求水洗后纤维中的溶剂含量极少，控制在0.1%以下。水洗工序所用的水必须是去离子水，这样才能保证水洗后纤维中不引入其他杂质，满足水洗要求。

影响水洗效果的因素主要是水洗温度、用水量和停留时间，随着水洗温度的提高，纤维溶胀加剧，有利于丝束上DMSO向水中扩散和水向丝束渗透，达到洗净的目的。但随着水温的增加，热耗及DMSO的损失上升，而且还会恶化生产环境，因而水温不宜过高，一般控制在70~80℃。随着用水量的增加，洗净效果变好，停留时间越长，纤维中残余溶剂越少。国外一般采用温度梯度的方式进行(如55~85℃)。水洗的方式一般有浸洗和浸洗加喷淋两种，实践表明，采用梯度水温，浸洗与喷淋相结合的方式对碳纤维用PAN原丝的洗涤效果良好。为了改进工艺，制得品质优良的碳纤维，东丽公司采用丝束在拉伸浴中强制振动的技术，频率1~1000Hz，振幅0.1~50mm，加振器为电磁式，这样可以避免单丝间粘连，纤维品质得以改善^[35,39]。

3.2.2 原丝制备阶段的元素变化

原丝的制备过程中一般经历以下步骤：一级凝固浴、二级凝固浴、三级凝固浴、四浴、水洗、沸水牵伸、干燥致密化、蒸汽牵伸、干燥热定型、收丝。表3-1是原丝制备各阶段的元素含量，从表3-1中可以看出主要是硫元素含量降低，从而导致其他元素相对含量的升高。

表 3-1 不同纺丝工艺阶段纤维的 N、C、S、H 元素含量

不同阶段纤维	N/%	C/%	S/%	H/%
1	23.52	63.51	4.617	6.430
2	24.11	64.10	2.250	6.443
3	24.65	65.00	1.741	6.447
4	25.39	66.13	0.717	6.558
5	25.65	66.59	0.413	6.603
6	25.67	66.61	0.203	6.605
7	25.80	66.71	0.129	6.611
8	25.75	66.55	0.090	6.609
9	25.69	66.65	0.074	6.614
10	25.63	66.61	0.057	6.612

3.2.3 原丝制备阶段的 S 元素变化

S 元素含量的变化曲线反映了丝条中 DMSO 的变化趋势，如下图所示：

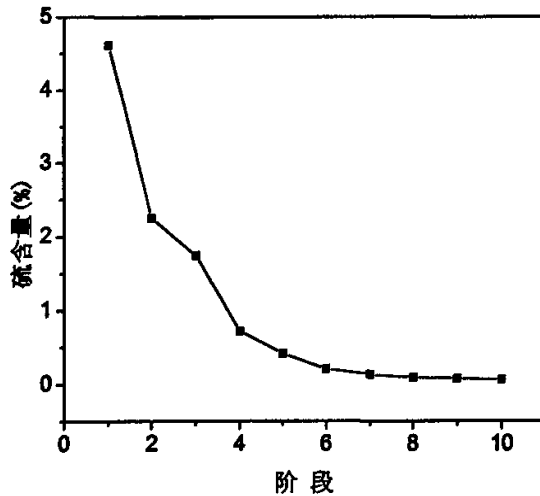


图 3-1 不同纺丝工艺阶段 S 含量变化图

从图3-1中可以看出沸水牵伸阶段前S元素含量变化比较大，之后变化很小，这是因为在凝固浴阶段，凝固的过程是沉淀剂分子（ H_2O ）向丝条内扩散和纺丝液中溶剂分子由丝条向凝固浴扩散的双扩散过程，这一过程导致S含量的快速降低，如果凝固浴浓度过低或凝固浴温度过高，均可造成纤维急剧凝固，

即在纤维中形成皮芯结构，这样使芯层残留溶剂过多。四浴，水洗，沸水牵伸丝条都在水中，起到浸洗作用，使得丝条内的S含量降低。原丝中残留溶剂过多，在纤维的预氧化和碳化过程中，形成缺陷，最终导致碳纤维丝束断丝多，拉伸强度明显下降。

3.2.4 水洗前后PAN 纤维的DSC曲线分析

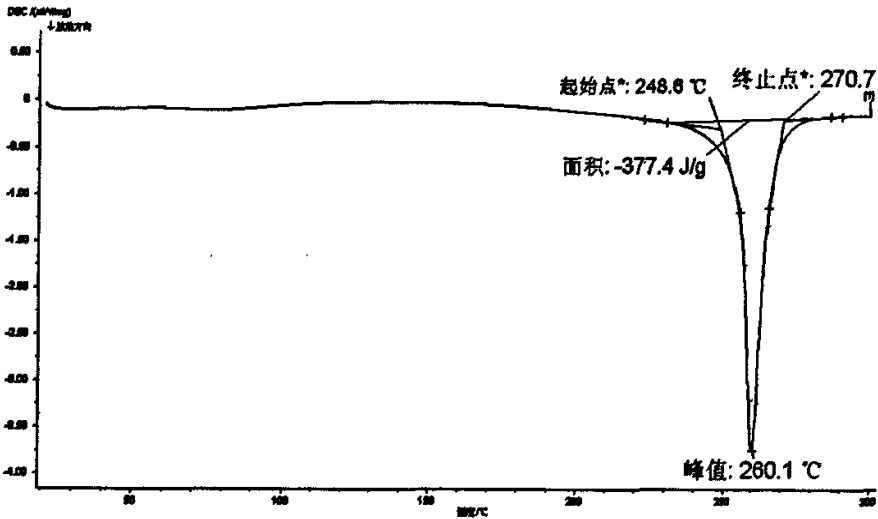


图3-2 水洗前PAN纤维的DSC曲线图

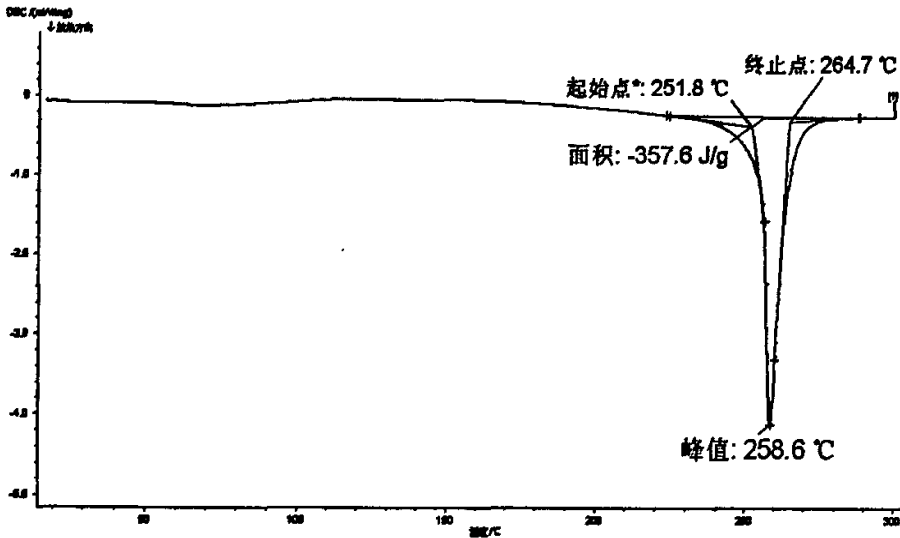


图3-3 水洗后PAN纤维的DSC曲线图

通过DSC测试，研究残余溶剂DMSO在PAN纤维低温热处理过程中对纤维

结构及热性能的影响。

从图3-2、图3-3水洗前后PAN 纤维的DSC曲线可以得到纤维的特征放热峰起始温度、放热峰值温度和放热值(ΔH)，可以看出DMSO含量高，纤维放热峰起始温度提前，放热峰值温度滞后，放热值增加。纤维在含氧的气氛中热处理时，发生氧化与环化反应。PAN由于带有反应活性很高的 $-C\equiv N$ 官能团，同时DMSO受热分解形成活化点，以及亚砷官能团 $-S=O$ 上的带负电性O原子可与 $-C\equiv N$ 上的 $C^{\delta+}$ 原子发起进攻，从而引发不饱和三键打开，发生成环反应，引起交联。纤维中DMSO含量越高，活化点越多，催化纤维环化的程度也就越高，水洗前的PAN纤维由于DMSO含量高，所以先发生反应，水洗后的PAN纤维后发生反应。另外，DMSO在分解时会产生含硫化合物，而含硫化合物的存在，会在一定程度上延缓PAN分子的氧化反应，导致DSC谱图中的放热峰值温度的滞后。DMSO的存在，引起放热值(ΔH)增加，在聚丙烯腈基原丝预氧化、碳化过程中，环化梯形结构有可能由于瞬间的放热，发生断裂。DMSO的存在，虽能引发环化反应，但使氧化反应滞后，且使放热反应过于剧烈^[14]。所以原丝制备阶段，残留溶剂要尽可能的少，水洗工艺是非常重要的。

3.3 预氧化和碳化阶段纤维元素含量及结构性能研究

对取定的一组原丝进行预氧化和碳化实验，研究预氧化和碳化过程中元素含量及结构性能的变化。

预氧化和碳化过程平均走丝速度为 0.4m/min。预氧化和碳化工艺参数具体参数如表 3-2、表 3-3 所示。

表 3-2 预氧化工艺设定

炉层	第一炉层		第二炉层		第三炉层		第四炉层		第五炉层	
温区	1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区	9区	10区
温度(°C)	195	205	220	230	245	255	265	275	275	255
牵伸倍数	3.10%		1.97%		0%		0%		0%	

表 3-3 碳化工艺设定

碳化炉	中温				高温	
	1 区	2 区	3 区	4 区	1 区	2 区
温度	100℃	350℃	500℃	600℃	1280℃	1400℃
牵伸倍数	1.5%				-4%	

3.3.1 预氧化阶段元素含量变化

在预氧化过程中原丝的链状 PAN 分子环化脱氢转化为热稳定性较好的梯形结构，元素 C、N、H、O 含量发生了变化，尤以氧含量的变化显著，如表 3-4 及图 3-4 所示。

表 3-4 不同温区的预氧化纤维元素含量

不同温区纤维	C/%	N/%	H/%	O/%
1 温区	67.60	25.93	5.718	3.573
2 温区	67.16	25.78	5.648	3.581
3 温区	66.72	25.51	5.527	3.592
4 温区	66.47	25.31	5.438	4.045
5 温区	66.18	25.09	5.345	4.461
6 温区	65.58	24.66	5.129	5.248
7 温区	64.94	24.39	4.943	6.121
8 温区	63.48	23.56	4.647	7.101
9 温区	63.04	23.31	4.511	8.180
10 温区	61.80	22.67	4.111	9.890

在前三个温区，温度较低时，元素碳（C）、氮（N）和氢（H）的质量百分含量略有降低，而元素氧（O）的含量则有所增加，但增加幅度不大。第四温区以后，温度较高时，随加热温度提高和加热时间延长，元素 C、H 和 N 的质量百分含量降低，降低幅度较前明显，而 O 含量快速增加，表明大分子梯形结构正迅速形成。在加热温度较高的条件下，氧参与了脱氢反应和氧化反应。纤维中的氧含量增加速率越快，表明氧化反应速率越快。

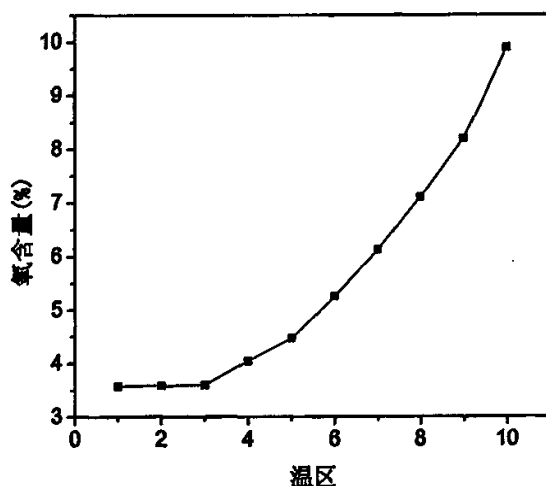


图 3-4 不同温区 O 元素含量变化图

3.3.2 中温高温碳化阶段元素变化

表 3-5 碳化前后 PAN 预氧化纤维元素含量

	C/%	N/%	H/%	O/%
预氧化纤维	61.80	22.67	4.111	9.890
中温碳化纤维 (600℃)	68.18	19.09	2.451	8.513
高温碳化纤维 (1400℃)	94.37	3.293	0.309	1.137

PAN 预氧化纤维碳化处理前后元素变化如表 3-5 所示，碳化后纤维中碳元素增加明显，其他元素有较大的减少。预氧丝的碳化过程是使热稳定较好的梯形结构转变成热稳定更好的交联和共轭结构的过程，PAN 预氧丝中直链状分子和预氧化所形成的环状分子进一步交联、环化及缩聚，使形成的环化和芳香结构向二维芳香族稠环层面结构转变，分子间发生脱水、脱氢，致使相应的元素含量降低。分子链中不能参与交联、共轭反应及含空间阻碍结构的残留线形链段一般为含氧及其它杂质元素的端基，具有这些结构的链段及聚合物中残留的部分线形链段由于不能承受高温热作用，随着聚合物的热裂解反应的发生而脱离纤维，致使相应的元素含量降低。如表 3-5 所示，元素 H、O、N 的含量显著降低，而元素碳的含量显著增加。高温碳化时，温度高，反应剧烈，也

导致聚合物在热处理过程中形成失重。非碳元素大量排出，形成主要以碳元素为主的碳纤维，其中碳的含量达90%以上，同时也残留少量的氮元素（约3%左右）和微量的氢、氧元素。

3.3.3 预氧化和碳化阶段纤维的张力变化规律

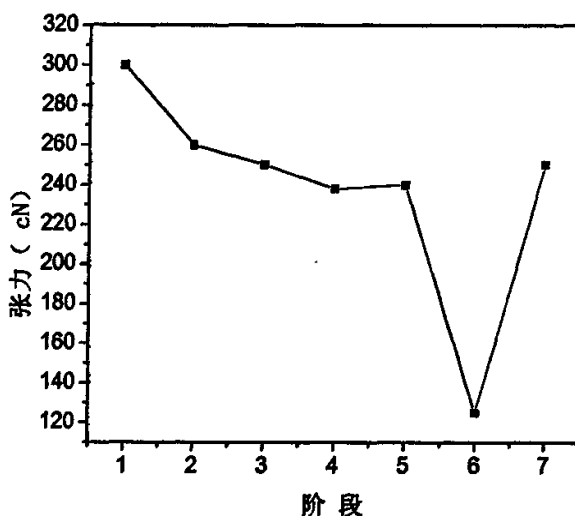


图 3-5 碳纤维制备过程中张力变化图

纤维在轴向上发生收缩表现在纤维制备过程中张力的变化。图 3-5 表示了这一变化。

图中 1~5 阶段反映了预氧化时的张力变化，此时张力值较大，一是因为纤维制备过程中对其施加了外部牵伸；二说明了纤维化学反应比较剧烈，在轴向上产生了较大收缩。6 为中温碳化阶段，此时碳化温度低于 600℃且在惰性气氛中进行。从图中可以看出张力在中温碳化阶段逐渐变小，说明纤维的轴向收缩在不断减小。到高温碳化时（如图阶段 7），由于温度升至 1200℃以上，反应剧烈，即使外界施加了 4% 负牵伸，纤维内部的张力值也很高，说明此时纤维收缩最剧烈。

径向上的收缩表现为纤维直径上的变化。经过预氧化碳化后，纤维直径由原丝的 10~12μm 变成了碳纤维的 6~7μm。

3.3.4 预氧化和碳化阶段线密度和体密度变化

从图 3-6 中可以看出在碳纤维制备过程中纤维的线密度变化的总体趋势是逐渐减小的。PAN 原丝进行预氧化的处理过程中，纤维不断地发生化学反应，释放小分子产物。这一过程中主要进行了环化、脱氢、氧化和分解反应，其中环化、脱氢都是释放小分子产物，引起纤维重量的减少；氧化反应中的氧化脱氢、氧化裂解等都会使纤维的重量减少，但是纤维结合氧的反应会使纤维的重量增加；分解反应也会放出一些小分子物质引起纤维的质量减少；为了保持 PAN 分子链沿纤维轴向取向，在预氧化过程中需要对纤维进行牵伸，也会引起纤维单位长度上重量的减小。图 3-6 是这些质量变化的综合结果，可以看出纤维在预氧化阶段线密度变化不大。在碳化过程中，纤维主要是进行分子间的交联反应以及高温裂解反应，非碳原子以挥发物（如 HCN、NH₃、CO₂、CO、H₂O、N₂ 等）方式除去，纤维中的分子结构逐渐转变成类似石墨的网状结构。非碳元素的释放，使碳纤维的含碳量达到 90% 以上，纤维线密度则下降较快。从图 3-6 中可以看出，最终碳纤维的线密度是原丝线密度的 1/2 左右。

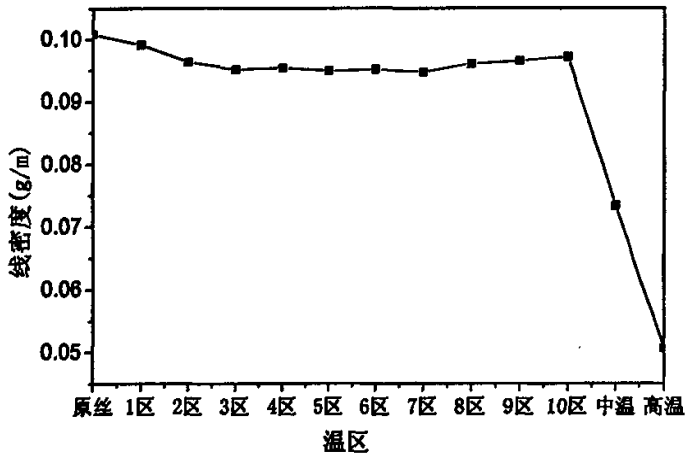


图 3-6 碳纤维制备过程中各阶段线密度变化图

体密度反映了纤维的致密化程度。从图 3-7 中可以看出，在整个碳纤维制备过程中纤维体密度呈增加趋势，在预氧化过程中增加较缓慢而在中温、高温碳化阶段中体密度增加较快，表明纤维的致密性越来越好，尤以中温碳纤维

和碳纤维为著。预氧化阶段体密度增加是由于温度的升高使得环化反应加快，结构的转换和重排，特别是环化交联使密度增加，另一个原因是脱氢反应使原子量小的氢原子减少，使原子量大的氧结合到结构中。中温、高温碳化阶段体密度的增加是由于N、H、O杂质元素的减少和碳元素的增加，形成乱层石墨结构，纤维结构更加致密。

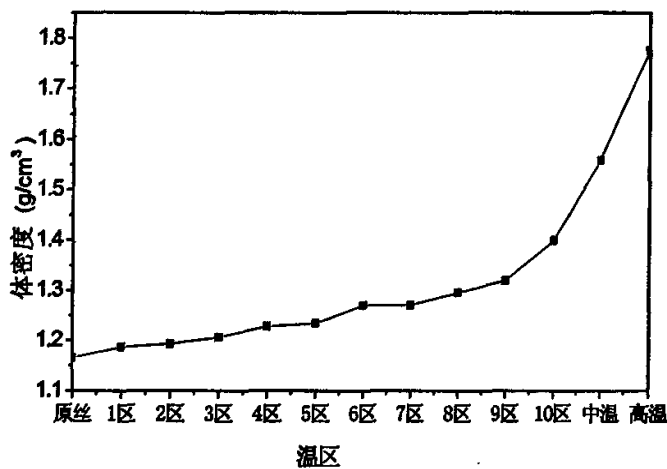


图 3-7 碳纤维制备过程中各阶段体密度变化图

3.3.5 预氧化和碳化阶段拉伸强度的变化

从图3-8可以看出PAN纤维的拉伸强度在预氧化阶段是逐渐降低的，预氧化纤维是碳纤维制备过程中纤维强度最低的，之后在中温碳化区，高温碳化区纤维强度迅速上升。分析原因是由于PAN大分子中的 $-C\equiv N$ 转化为 $-C=N$ 后，使大分子链间内聚能大大降低，所以对预氧化后的纤维，使用更小负荷就能克服其内聚能，其拉伸强度明显降低。随着反应的进行，预氧化纤维进入碳化阶段，预氧化过程未环化的链段继续进行环化、交联，少量碳的网状结构初始生成，加大了分子链间的内聚能，从而使中温碳化纤维的拉伸强度大于预氧化纤维的拉伸强度；到高温碳化，纤维中形成的碳的网状结构进一步增多，网平面面积变大，由于C-C键的键能明显大于氰基形成的分子链间的内聚能，所以碳纤维的强度远远高于PAN原丝的强度。纤维强度的变化由最初原丝

的6 cN /dtex左右，到预氧化纤维的2 cN /dtex左右，中温碳化纤维的5 cN /dtex左右，最后到碳纤维的强度约为70cN/dtex，发生了质的变化。

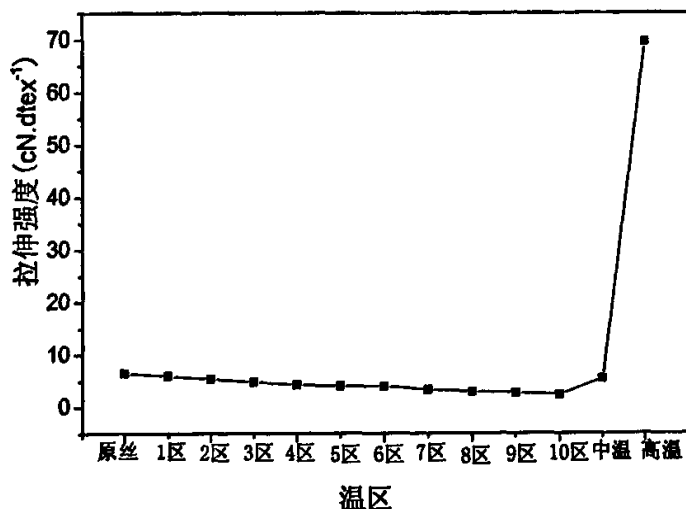


图 3-8 碳纤维制备过程中拉伸强度变化图

3.3.6 碳纤维制备过程中的化学结构变化

PAN 原丝是丙烯腈聚合物，主要含的 $-C\equiv N$ 、 CH_2 基团，红外光谱图见图 3-9 曲线 1 所示。曲线中 2240 cm^{-1} 吸收峰为 $-C\equiv N$ 腈基拉伸振动而形成的特征吸收峰^[40]， 2939 cm^{-1} 附近的吸收峰归因于 CH 、 CH_2 中的 $C-H$ 的伸缩振动^[41]。 1456 cm^{-1} ， 1356 cm^{-1} ， 1255 cm^{-1} 附近域内的吸收峰是由于 $C-H$ 的变角振动造成的， 1070 cm^{-1} 则为 $C-CN$ 基团伸缩振动特征峰^[42]。

在预氧化过程中，发生环化、脱氢、氧化和分解反应， $-C\equiv N$ 转化为 $-C=N$ ，氧化反应生成 $C=O$ 基团，如图 3-9 曲线 2 所示，PAN 原丝 $C\equiv N$ 、 CH_2 基团吸收峰消失，而在 $1500\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 出现了一个宽而矮的峰包，这个峰包的形成是共轭的 $C=C$ 、 $C=N$ 、 $C=O$ 键以及 NH 基团频率交叠的结果。

到中温碳化结束后，红外图谱中仅有少量的吸收峰存在，如图 3-9 曲线 3 所示，说明此时的纤维中仅含有少量的化学基团。而高温碳化后，碳纤维形成乱层石墨结构，由于碳的强吸收性，所以碳纤维的红外光谱图上没有吸收峰出

现。

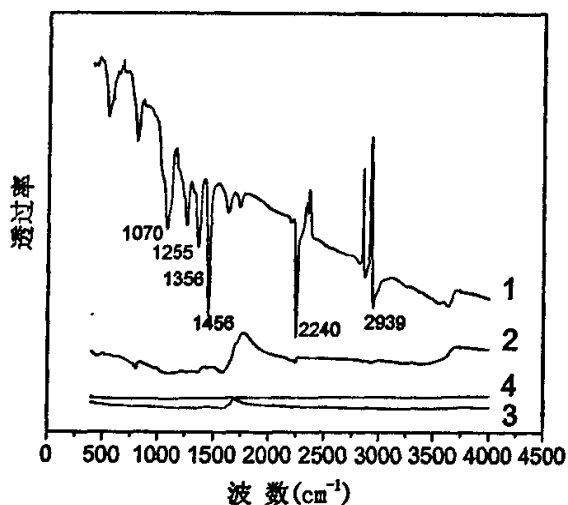
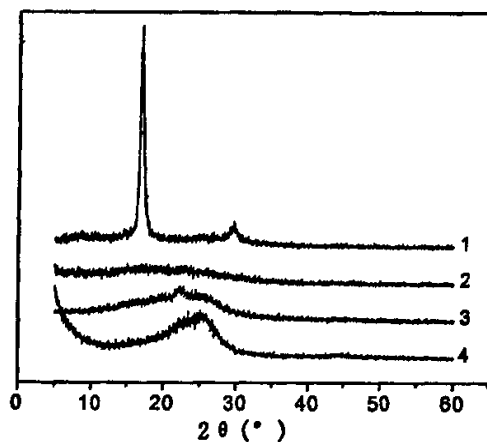


图 3-9 碳纤维制备过程中各阶段红外分析图谱
(1-原丝 2-预氧丝 3-中温丝 4-碳纤维)

3.3.7 碳纤维制备过程中不同阶段纤维的 X 射线衍射分析



1-原丝 2-预氧丝 3-中温丝 4-碳纤维

图 3-10 碳纤维制备不同阶段纤维的 X 射线衍射图

图 3-10 是碳纤维制备中各阶段产物的 X 射线衍射图，从曲线 1 中可以看出原丝在 $2\theta=17^\circ$ 和 $2\theta=29^\circ$ 附近时，对应衍射峰值较强，这说明原丝的结晶很好，原丝中存在 PAN 结晶区。曲线 2 中 $2\theta=17^\circ$ 衍射峰，在预氧丝的 X 射线衍射谱图中完全消失，而在 $2\theta=25.5^\circ$ 处隐约出现新的衍射峰包。但是峰强很弱，说明预氧化纤维几乎转化为非晶结构，这两个图谱曲线表明了预氧化过程中，原丝中的 PAN 线性大分子结构向耐热梯形结构转化。从中温碳纤维的衍射图谱(曲线 3)中可以看出中温碳化后的纤维在 $2\theta=23^\circ$ 附近出现衍射峰。经过高温碳化后得到的碳纤维，在 $2\theta=25^\circ$ 左右开始出现碳的特征衍射峰，此处是石墨碳的特征衍射峰，说明碳纤维中乱层石墨的形成。

3.3.8 碳纤维制备过程中不同阶段纤维的 DSC 分析

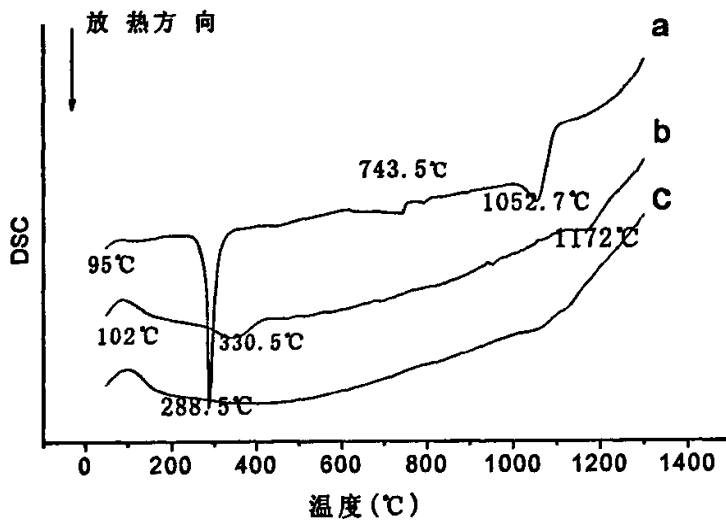


图 3-11 高温 DSC 曲线 a 原丝, b 预氧丝, c 中温碳纤维

在空气介质中，以一定温度梯度在 $180\sim 270^\circ\text{C}$ 范围内对其进行多段连续预氧化处理，在预氧化的相对低温区施加牵伸，得到预氧化纤维。预氧化纤维的连续碳化分两个阶段，前阶段在普通氮气介质中于 $350\sim 600^\circ\text{C}$ 间进行，得到中温碳纤维，后阶段在高达 1300°C 的高纯氮气介质中进行，得到碳纤维。我们对实验得到的 PAN 纤维、预氧化纤维和中温碳纤维进行高温 DSC 测试。

结果如图 3-11 所示。PAN 纤维在空气中预氧化，随着温度的提高氧从纤维表面向内部扩散，与纤维反应生成含氧基团，如羧基(-COOH)、羟基(-OH)、羰基(C=O)等，这些基团提高了预氧化纤维和中温碳纤维的吸水性，因此，预氧化纤维和中温碳纤维 100℃左右的强吸热峰是水分挥发造成的。图 3-11b 在 330℃有一放热峰，这表明预氧化纤维中未环化交联的链结构继续环化发生放热反应。因此，中温碳化过程是必要的，这一过程使未发生环化交联的链结构继续发生环化反应，所以与预氧化纤维对应的中温碳纤维在 330℃附近没有发现相同的放热反应。

PAN 原丝在 743℃附近，产生缓和吸热是因芳香环结构遭到破坏所致。1052℃处的放热是侧链、未交联的端基团、氰基团等在得到足够能量时进一步剧烈反应的结果，释放出挥发性气体。预氧丝在 1172℃处的放热也是侧链、未交联的端基团、氰基团等继续反应造成的。

3.4 本章小结

残留溶剂是影响原丝性能的重要因素，在 PAN / DMSO 湿法纺丝过程中，若水洗工艺不完善，势必在纤维中有残余过多的 DMSO，DMSO 的存在，引起放热值(ΔH)增加，在聚丙烯腈原丝预氧化、碳化过程中，环化梯形结构有可能由于瞬间的放热，在纤维中形成一定的结构缺陷，影响 PAN 基碳纤维的性能。所以在原丝的制备中要优化水洗工艺，控制残留溶剂。

预氧化过程中，原丝中的 PAN 线性大分子结构向耐热梯形结构转化，预氧化纤维几乎全部转化成非晶结构。经过中温高温碳化后得到乱层石墨结构的碳纤维，在这一转变过程中，氧元素含量先增加后减少，起桥梁作用，预氧化时纤维结合氧形成耐热梯形结构，在碳化时氧结合纤维中的杂质元素释放出去。纤维的线密度在预氧化后几个阶段变化不大，总体趋势减小，纤维的体密度一直增加，表明纤维的致密性越来越好。在预氧化后期，即使不施加牵伸，纤维仍有较大张力，说明此阶段纤维化学反应比较剧烈，纤维一直在收缩。纤维强度预氧化阶段减小，后在碳化阶段增加，预氧化阶段是纤维强度最薄弱的环节。

第4章 工艺参数对元素含量和纤维性能变化的研究

4.1 前言

预氧化工艺参数对碳纤维的性能有着决定性的影响,预氧化温度、加热速率、加热时间和纤维牵伸等影响着聚丙烯腈预氧化程度及链段转变。预氧化度和时间决定着纤维的预氧化程度,氰基环化为一级反应,提高预氧化温度可显著提高碳纤维生产能力,但 PAN 在 230~260℃时分子运动激烈,易导致分子链的解取向和热裂解,所以生产采用多段梯度温区预氧化处理,既能使丝束在低温区形成耐热稳定结构以防止链段的热裂解,又能提升预氧化温度提高预氧化能力。预氧化时间与许多因素有关,纤维中含适当的共聚组分及降低单丝的纤度均可缩短预氧化时间。

预氧化阶段氧元素的含量,可在一定程度上反映 PAN 纤维预氧化程度,并可通过影响分子链由热稳定性差的线性结构向热稳定性较好的梯形结构转变,进而影响碳纤维最终的性能和质量。通过实验室大量的实验数据分析看,氧含量在 9%~12%时,生产出的碳纤维强度较高。如果预氧化不足,即环化程度低,在碳化过程中释放出的分解产物多,易使纤维产生空洞等缺陷;预氧化过分,预氧丝梯形结构中结合的氧较多,在高温碳化时,释放出的热解产物多,且影响纤维结构的重排,致使碳纤维的强度下降,碳收率也降低。

氧含量可能受到预氧化温度,时间以及原丝本身特性如共聚组分和纤度的影响,而对预氧丝氧含量的分析过程中又易受到纤维吸水性的影响。该节通过对不同共聚组分的原丝进行预氧化,研究共聚组分对预氧化纤维氧含量和纤维性能的影响,通过采用不同温度不同预氧化时间进行分段预氧化研究,结合实验室预氧化工艺的研究,探讨预氧化温度、时间(走丝速度)对氧含量和纤维性能的影响,研究原丝纤度对氧含量和纤维性能的影响,最后又探讨了预氧丝吸水性对氧含量的影响。

4.2 预氧化工艺参数设定依据

原丝在预氧化过程中随温度的升高发生环化反应,由初始的热稳定性差的

大分子链状结构逐渐转变为热稳定性较好的环状梯形结构。这一化学反应是放热反应。图 4-1 是原丝的 DSC 曲线，从中我们可以看到一个明显的放热峰，

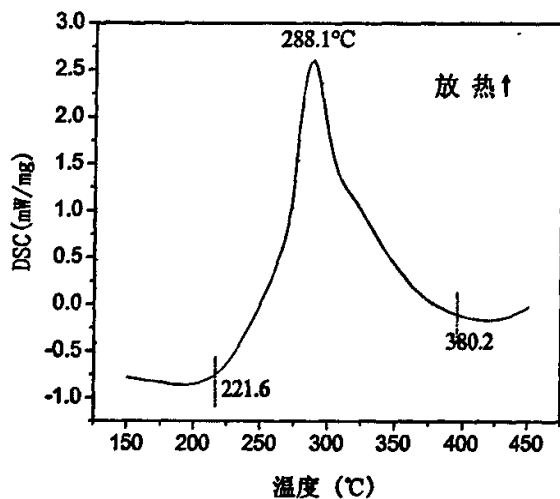


图 4-1 原丝的 DSC 曲线

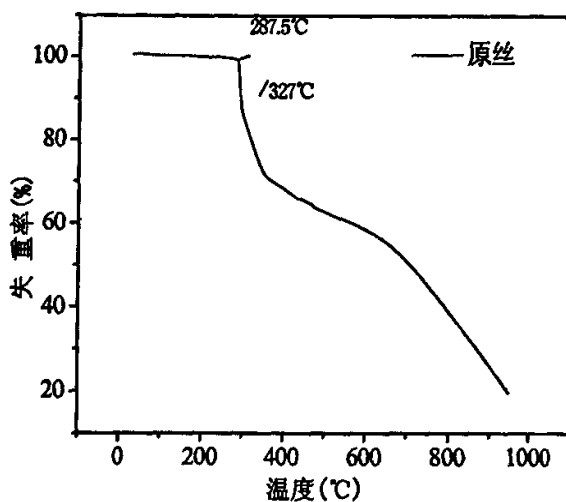


图 4-2 原丝的 TG 曲线

放热峰表明 PAN 纤维发生了剧烈的环化反应，放出大量的热。环化反应发生

的初始温度是 221.6℃，终止温度是 380.2℃，反应的最高峰在 288.1℃，这是我们制定预氧化工艺温度的一个强有力依据。图 4-2 为原丝的 TG 曲线，从图中可以看出原丝在 287℃~350℃ 的温度范围内失重的斜率最大。这与 DSC 曲线所体现的化学反应是一致的。鉴于热分析的结果，我们将预氧化的起始温度设定在放热反应开始温度 220℃ 之前，而为了避免过度预氧化，结束温度则设定在放热峰值温度同时也是剧烈失重开始温度 280℃ 之前，相邻温区间相差 5~15℃ 间隔升温。

4.3 共聚组分对氧含量和纤维性能的影响

从结构的均一性和碳收率来看，均聚 PAN 似乎是最理想的。然而均聚 PAN 预氧化时放热峰窄，放热集中，峰值温度为 282℃ 左右，极易烧断纤维^[43]。因此，需要向聚合物中加入一定的共聚组分，在预氧化中引发氰基环化，使均聚 PAN 自由基型环化反应转变为离子型环化反应，从而降低了环化反应放热速度，放热峰向低温侧移动，使反应易于控制。此外，均聚的 PAN 内聚能大，溶解性差，纤维僵硬，引入共聚单体会改善性能。所以，第二单体的引入实际上是引入链调节剂。

综合考虑碳收率及对预氧丝性能的影响，共聚单体含量一般在 2% 以下，最好在 1% 以下。量太多不易获得高聚合率，而且所得到的纤维亦不够致密，预氧化时会产生更大的收缩，从而使预氧化和碳化时挥发物增多，碳收率低，产品脆性大，力学性能下降。

共聚组分的选择要求为^[12]：与丙烯腈有相似的竞聚率；容易聚合，聚合速度快；聚合后能形成稳定的纺丝原液；可纺丝性好，可得到致密和结构均匀的纤维；同时，还能促进预氧化反应，预氧化后纤维结构均匀；碳化时结构中的缺陷尽可能少，且碳收率高。

一般而言，加速氰基环化，促进预氧化的共聚单体多为丙烯酸类和丙烯类的衍生物，如衣康酸(IA)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸甲酯(MA)等^[44,45]。国内研制 PAN 原丝所用共聚单体大都是用丙烯酸甲酯(MA)、衣康酸(IA)，与丙烯腈进行三元溶液共聚。其中衣康酸(IA)是国内外采用最为广泛的共聚单体之一，国内外关于这方面的研究很多，主要考虑到 IA 在 PAN 原丝

预氧化阶段可明显降低环化温度，同时使放热峰变宽等优点。围绕 IA 做了以下四种溶液共聚合。配比如下表：

表 4-1 不同共聚组分的样品

样品	共聚原料	单体浓度/%	单体配比/质量百分比
A	AN/AIA/IA	21.5	99/0.6/0.4
B	AN/AIA	21.5	99.4/0.6
C	AN/IA	21.5	99/1
D	AN/IA 氨化处理	21.5	99/1

注：AN—丙烯腈，AIA—衣康酸胺，IA—衣康酸

对不同共聚组分的原丝进行相同温度梯度的预氧化工艺实验，取每个温区的样品，对其进行氧模式元素分析，分析结果如表 4-2。氧含量是判断预氧化程度的一个重要参数，从实验室大量的实验分析看，氧含量在 9%~12% 时，生产出的碳纤维强度较高。从表 4-2 可以看出，IA 作为第二单体，经聚合，纺丝，预氧化得到的预氧丝的氧含量远远没有达到预氧丝的标准氧含量，说明预氧化不充分。PAN 线型结构没有完全转化为耐热的梯形结构，从表 4-3 可以看出，预氧化不充分的预氧丝经碳化很难得到高性能碳纤维。

表 4-2 不同共聚组分纤维预氧化阶段的氧元素含量

	A/%	B/%	C/%	D/%
1 温区	2.464	3.573	2.961	2.732
2 温区	2.717	3.581	2.965	2.806
3 温区	3.093	3.592	3.036	3.091
4 温区	3.432	4.045	3.171	3.745
5 温区	3.950	4.461	3.372	4.139
6 温区	4.815	5.248	3.771	5.247
7 温区	5.257	6.121	4.049	6.739
8 温区	6.169	7.101	4.870	7.972
9 温区	7.760	8.180	5.551	9.071
10 温区	11.38	9.890	6.444	11.91

表 4-3 不同共聚组分碳纤维的强度

样品	A	B	C	D
强度/GPa	3.15	3.54	2.67	3.76

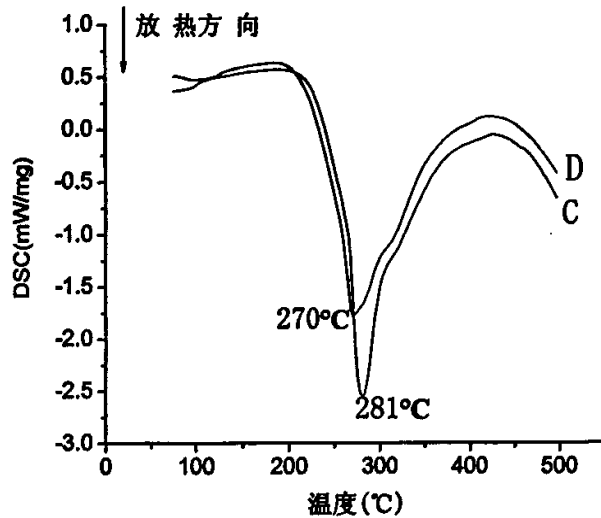


图 4-3 C、D 原丝的热分析图

为分析 IA 作为第二单体的 PAN 纤维预氧化不充分的原因，我们对 C、D 原丝进行热分析，DSC 曲线如图 4-3 所示。由聚合物样品的 DSC 放热曲线可得到聚合物的特征放热峰的起始温度(T_i)、终止温度(T_f)、放热峰宽($\Delta T=T_f-T_i$)、放热峰值温度(T_p)和放热量(ΔH)。由图可以看出，AN/IA 氨化处理共聚物的放热峰宽明显比 AN/IA 共聚物的放热峰宽，起始温度 T_i 低。热分析结果表明：AN/IA 氨化处理共聚物能在较低的温度下，通过离子机理形式引发环化放热反应，降低高聚物的环化活化能，使共聚物 DSC 放热峰的起始温度提前，放热峰变宽。AN/IA 氨化处理共聚物放热峰起始温度 200°C 左右，而没有氨化处理的放热峰起始温度在 220°C 左右。当采用 $195^{\circ}\text{C}-205^{\circ}\text{C}-220^{\circ}\text{C}-230^{\circ}\text{C}-245^{\circ}\text{C}-255^{\circ}\text{C}-265^{\circ}\text{C}-275^{\circ}\text{C}-275^{\circ}\text{C}-255^{\circ}\text{C}$ 设定温度梯度工艺预氧化，AN/IA 氨化处理的原丝预氧化充分，氧含量为 11.91%，而未氨化处理的预氧丝氧含量为 6.444%，未充分预氧化，所以要根据原丝的热性能设定合适的预氧化工艺参数，这样才能得到合适的预氧丝氧含量，才能碳化出

性能优越的碳纤维。

4.4 预氧化温度对元素含量的影响

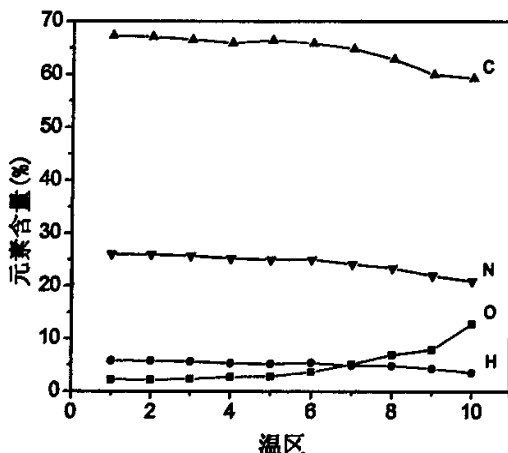


图 4-4 预氧化过程中 C、N、H、O 四种元素变化图

采用实验室预氧化工艺得到的不同阶段的纤维中的 C、N、H、O 元素含量的变化趋势如图 4-4 所示。从图中可以看出不同预氧化阶段纤维中的氧元素含量随预氧化的进行而增加，而元素碳 (C)、氢 (H) 和氮 (N) 的百分含量则随预氧化的进行而降低。其中碳元素在第六、七、八、九温区降低明显，氮、氢元素在第六温区以后平稳下降，氧元素含量则在第六温区以后增加明显，表明预氧化温度对化学反应剧烈程度起重要作用，元素含量变化剧烈的温区正是大分子梯形结构迅速形成。

以上元素的变化是因为在预氧化过程中原丝的链状 PAN 分子环化脱氢转化为热稳定性较好的梯形结构，氰基大部分转化到梯形结构里，有一小部分以挥发产物逸出，也有极少部分残存。因此在此过程中纤维中元素 C、N、H、O 的含量发生了变化，C、N、H 的含量有所降低而氧的含量则有较为显著的增加。

4.5 预氧化温度和时间对氧含量的影响

由于氧元素含量在预氧化阶段变化较明显，所以进行模拟预氧化实验，在预氧化炉中做不同温度，不同预氧化时间的预氧化实验，测定不同温度不同时间下丝条的氧含量，如图 4-5 所示。丝条的氧含量随温度的升高和时间的延长而呈增加趋势，但增加的速度和幅度却不尽相同。温度在 210℃ 时，氧含量的增加并不十分明显；当温度在 230℃ 时，预氧丝的氧含量增加幅度则有较明显的提高；而当处理温度在 250℃ 时，试样的氧含量的增加速度和幅度更为显著。在较高的温度下，PAN 与氧的反应非常剧烈，缩短了原丝预氧化时间。过高的温度也会导致氧含量较高，从而影响预氧丝的性能，最终也导致碳纤维性能的降低。

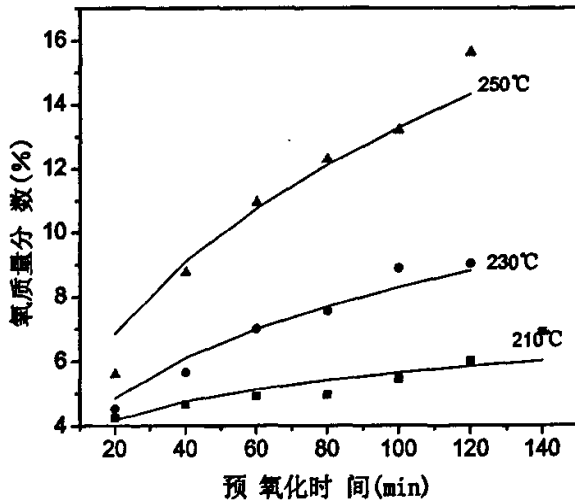


图 4-5 不同预氧化温度和时间对应的氧含量

4.6 预氧化时间对氧含量和纤维性能的影响

预氧化时间是预氧化工艺中一个相当重要的参数，它影响着预氧丝中各种元素含量，特别是氧元素含量。通过对不同预氧化条件下的预氧丝做元素分析，我们研究了预氧化时间对预氧丝氧含量的影响。图 4-6 是采用实验室预氧化工艺得到的不同阶段纤维的氧含量，此处时间是指预氧丝在整个预氧化系统所有

温区停留的时间和，测定 60min、80min、120min 三种预氧化时间下各温区样品的氧元素百分含量，并作出氧含量对温区的分布图。

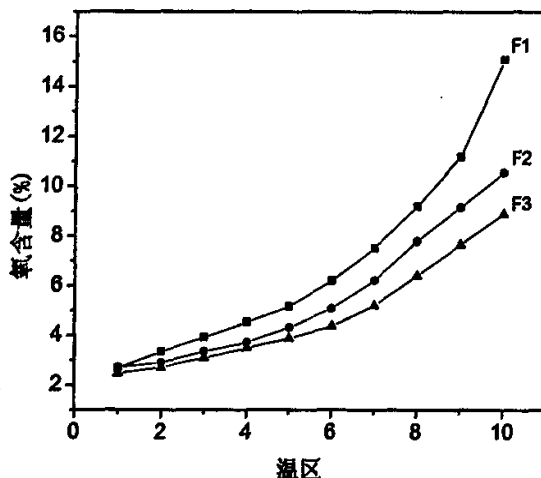


图 4-6 温区总停留时间对氧含量的影响

曲线 F1—120min 曲线 F2—80min 曲线 F3—60min

由图 4-6 可以看出，在第四温区之前的较低温度时，氧含量值变化很小，这种较小的变化由环化和热裂解反应较慢所致。表皮发生化学物理反应可由纤维颜色的变化判断，到第四温区，纤维颜色已经变成了深褐色。在第四温区之前的低温区不同预氧化时间下的预氧化纤维的氧含量差别不大。在一定的氧含量范围内，随着温度的升高，氧含量以较快的速率增加，而且氧含量随预氧化时间增加明显增加。这是因为高温区环化反应剧烈，预氧化时间对氧含量的影响较大^[47]。

我们采用芳构化指数来对最终预氧丝进行表征。芳构化指数(AI)指在预氧化过程，链状 PAN 分子逐渐演变成为梯形环状分子结构的程度。其计算公式为：

$$AI = I_{25.5} / (I_{17} + I_{25.5})$$

式中， $I_{25.5}$ 表示赤道衍射峰的布拉格角在 25.5° 处的衍射峰强度，代表在预氧化过程中生成的新的环化结构； I_{17} 表示赤道衍射峰的布拉格角在 17° 处的衍射峰强度，PAN 聚合物中有序区(100)晶面的特征峰。对不同预氧化时间纤

维测定其芳构化指数，数据如下表。

表 4-5 F1、F2 和 F3 的预氧丝参数及制得碳纤维强度

Fibers	预氧丝氧含量/%	芳构化指数/%	碳纤维强度/GPa
F1(120min)	15.10	61	3.1
F2(80min)	10.57	46	3.6
F3(60min)	8.88	29	3.2

表 4-5 可以看出预氧化时间对最终碳纤维强度的影响，我们发现芳构化指数随着预氧化时间的增加而增大，氧含量也随着预氧化时间的增加而提高，随着芳构化指数和氧含量提高，纤维的强度提高，但芳构化指数和氧含量过高，反而导致碳纤维强度的下降^[46]。预氧化过程中，氧的作用是双重的，它既有利于增加碳纤维的强度，也同时减小碳纤维的强度。在碳化过程中，这两个竞争因素同时发生，以 C=O 双键存在的氧与相邻链发生交联，氧以水蒸汽的形式释放，导致碳纤维强度的提高。还有一些氧以 CO 或 CO₂ 释放，残留分子级空隙，导致碳纤维强度的下降。在刚开始阶段，第一个因素起主导作用，因此碳纤维的强度随着氧含量的增加而增加，但超过某一最佳氧含量值，过多的 C=O 双键基团形成，在碳化过程中，第二个因素起主要作用，碳纤维的强度下降。因此在碳纤维制备过程中，要控制预氧化程度，制得合适氧含量的预氧丝。

4.7 纤度对预氧丝氧含量的影响

图 4-7 比较了不同纤度的预氧丝氧含量，纤度较小的原丝（如曲线 1）在相同的预氧化工艺过程中其氧含量的增加速度比原丝纤度较大的原丝（如曲线 2）明显增快。这是因为原丝的纤度愈细，比表面积愈大，在预氧化过程中，反应热容易分散，热分解产物也容易挥发逸出，双扩散越容易进行。

PAN 原丝纤度应在 1.7dtex 以下，多数在 1.1dtex 以下，优质的原丝纤度在 1.1~0.9dtex^[47]。纤度愈小，在碳纤维中存在的缺陷也少，所以纤维的强度

愈高。

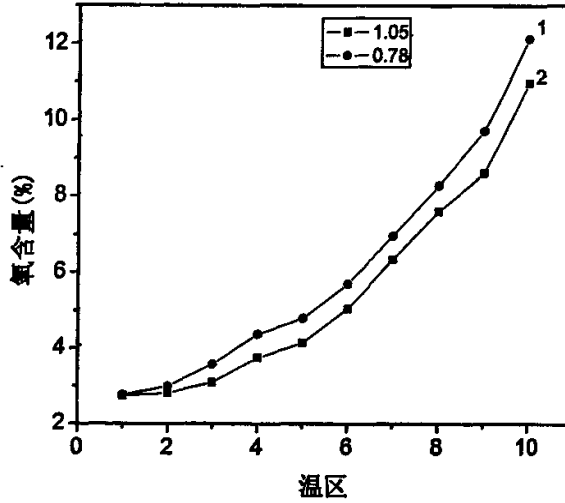


图 4-7 纤度对预氧化纤维的氧含量值的影响

4.8 吸水性对预氧丝氧元素分析结果的影响

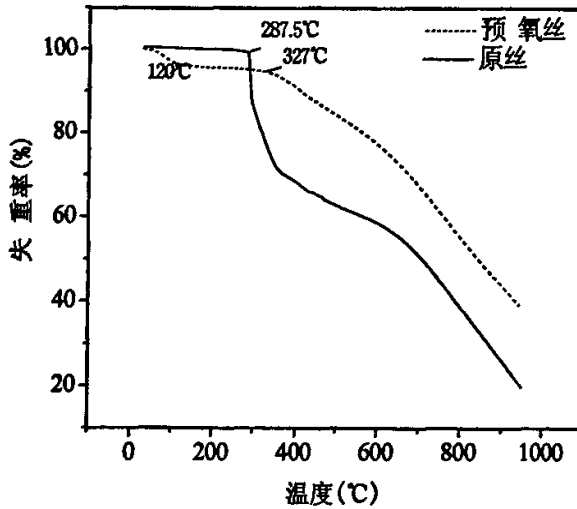


图 4-8 原丝及预氧丝的热重分析 (TG) 图谱

预氧丝含有 10% 左右的氧，存在含氧基团，如羧基(-COOH)、羟基(-OH)、羰基(-C=O)等，它们吸附水，其吸水量与含氧量密切相关^[28]。含氧量高的预氧丝比原丝更易吸收水分，原丝和预氧丝的热重分析(TG)图谱说明了这一点，从图 4-8 中可以看出，从室温到 287.5℃，原丝曲线较为平直，有不到 1% 的质量损失；而预氧丝曲线在 120℃ 处有一台阶，质量损失约 3%~4%，这说明预氧丝比原丝更易吸收水。

预氧化过程中，不同预氧化程度的纤维的吸湿能力也是不同的，对氧元素含量分析结果的影响也是不同的。图 4-9 比较了不同预氧化程度的纤维干燥前后的氧含量值。

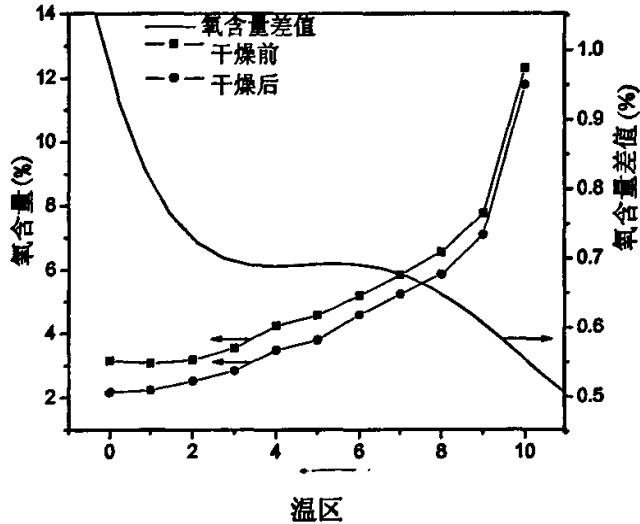


图 4-9 不同预氧化程度纤维干燥前后氧含量比较

图 4-9 中实曲线表示干燥前后纤维的氧含量差随温度变化趋势。预氧化各阶段纤维干燥后的氧含量值虽然比干燥前都有所减少，但不同的预氧化程度纤维氧含量的减少值是不同的。原丝的吸水量最少，但干燥对它的氧含量值影响最大；预氧丝吸水量最大，但由于本身含氧量较多，少量水分的散失对其氧含量值的影响并不如原丝显著。干燥前后的两条氧含量曲线基本上是平行的。

4.9 本章小结

鉴于原丝 DSC、TG 热分析结果，我们将预氧化的起始温度设定在放热反应开始温度之前，而为了避免过度预氧化，结束温度则设定在放热峰值温度同时也是剧烈失重开始温度之前，相邻温区间相差 5~15℃间隔升温。对不同共聚组分的原丝进行相同工艺参数的预氧化，发现不合适的预氧化参数导致 PAN 纤维不能充分预氧化，从而使得最终碳纤维的性能不高。PAN 纤维纤度及预氧化温度、时间都影响预氧丝的氧含量，温度愈高，时间愈长，纤度愈细愈有利于预氧丝氧含量的提高。氧含量过低预氧化不充分，得不到高强度的碳纤维，氧含量过高，一些氧以 CO 或 CO₂ 释放，残留分子级空隙，导致碳纤维强度的下降。所以要摸索合适的预氧化参数，得到合适的氧含量，这样才能制得优异性能的碳纤维。

第5章 不同预氧化程度纤维的结构性能研究

5.1 前言

预氧化过程在很大程度上决定了制得的碳纤维的结构和性能,如果说优质PAN原丝是制取高性能碳纤维的前提,那么预氧化工序则是承前(原丝)启后(碳纤维)的桥梁^[28]。预氧化阶段是元素变化最明显的阶段,是最耗用时间的工艺过程,并且PAN纤维在此阶段的反应又相当复杂^[48],对最终碳纤维的结构与性能有决定性作用,因此研究意义重大。通过对十个温区的不同预氧化程度的纤维的系统分析,探讨线密度、体密度、力学性能、交联度以及化学结构的变化。

5.2 预氧化实验

表 5-1 PAN 纤维原丝的性能

指标	纤度 / dtex	断裂伸长率 / %	强力 / cN	密度 / g.cm ⁻³
平均数值	1.00	10.6	6.53	1.165

对表 5-1 性能的原丝在自制预氧化实验线进行预氧化实验,得到不同预氧化程度的预氧化纤维。设定原丝为 P1,其余各温区的预氧纤维分别为 A1,A2,A3,A4,A5,A6,A7,A8,A9,A10,对其进行系统研究,数据结果如表 5-2 所示。预氧化炉布置简图如图 5-1 所示。

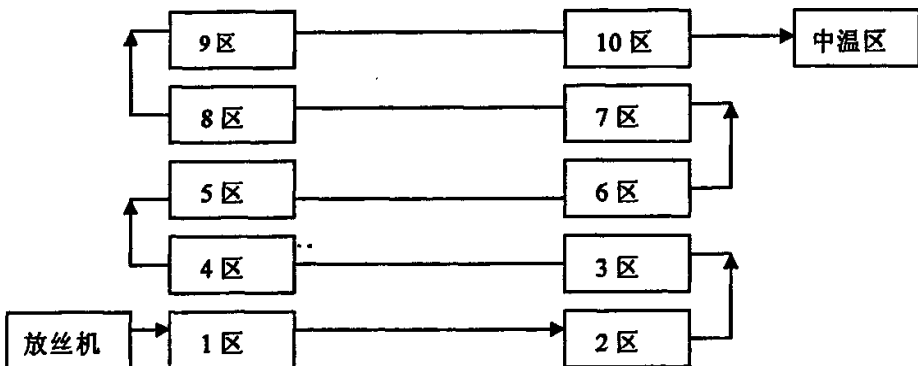


图 5-1 预氧化炉分布简图

表 5-2 PAN 纤维原丝和各阶段预氧丝元素含量及性能

各阶段 丝条	氧含量 /%	碳含量 /%	氮含量 /%	氢含量 /%	线密度 /g.m ⁻¹	体密度 /g.cm ⁻³	拉伸强度 /cN.dtex ⁻¹	断裂延伸 率/%
P1	3.758	66.43	25.52	5.644	0.1058	1.183	6.53	10.6
A1	3.573	67.60	25.93	5.718	0.1054	1.182	5.94	10.6
A2	3.581	67.16	25.78	5.648	0.1027	1.186	5.41	11.1
A3	3.592	66.72	25.51	5.527	0.0999	1.192	4.84	11.6
A4	4.045	66.47	25.31	5.438	0.0996	1.203	4.32	11.7
A5	4.461	66.18	25.09	5.345	0.0996	1.214	4.05	11.5
A6	5.248	65.58	24.66	5.129	0.0997	1.227	4.01	11.7
A7	6.121	64.94	24.39	4.943	0.0988	1.239	3.34	12.4
A8	7.101	63.48	23.56	4.647	0.0993	1.264	2.97	12.8
A9	8.180	63.04	23.31	4.511	0.0999	1.297	2.75	13.4
A10	9.890	61.80	22.67	4.111	0.0973	1.382	2.36	15.8

5.3 不同预氧化程度纤维线密度的变化

从图 5-2 可以看出在第四温区之前, 虽然纤维的预氧化反应缓慢, 氧的渗入及小分子产物的产生较少, 纤维重量变化很小, 但由于外加牵伸的影响, 纤维被拉长, 线密度呈快速下降趋势; 第四温区以后, 随着温度的升高, 环化反应及脱氢氧化反应加剧, 此时虽有大量小分子产生, 但由于纤维结合了部分氧元素, 其失重不大, 且由于此时纤维环化度较低, 张力较低, 纤维自由收缩, 线密度小幅度下降后甚至有所升高; 第七温区以后, 纤维的环化度迅速变大, 且由于氧含量的增加, 线密度呈上升之势, 但在十温区纤维的线密度又减小, 这是由于在此时的温度下, 化学反应剧烈, 大量的小分子放出, 使得线密度减

小。

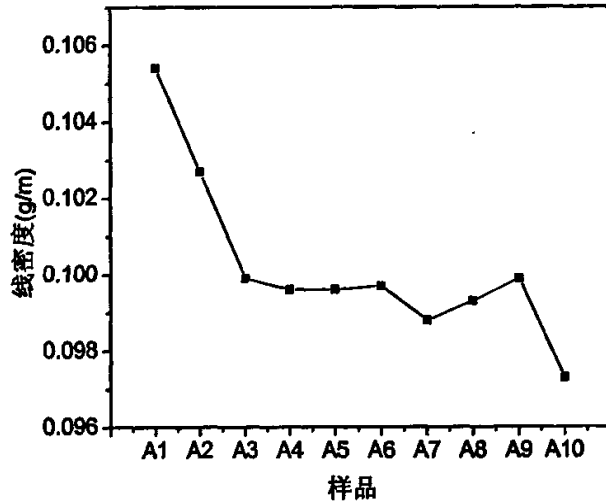


图 5-2 线密度变化图

5.4 不同预氧化程度纤维体密度和氧含量的变化

不同预氧化阶段的纤维体密度和氧含量随温度升高而增加,但增加幅度不同:低温温区,增加幅度较小;高温温区,增加幅度较大。从图 5-3 可以看出起始温度较低时,密度和氧含量递增较慢,增加幅度较小。由于氰基环化为一级反应,温度对其反应速度有很大影响,故随着温度的递增,温度效应逐渐明显。第五温区以后,体密度和氧含量均较大幅度增加。氧含量的迅速增加有以下两个原因,一是由于温度的升高,导致氧扩散速度增加;二是由于温度的增加使得氧化反应速度加快,氧迅速结合到分子链中。体密度迅速增加主要原因是由于温度的升高使得环化反应加快,结构的转换和重排,特别是环化交联使密度增加;另一个原因是脱氢反应使原子量小的氢原子减少,氧化反应使原子量大的氧结合到结构中,温度升高使脱氢和氧化反应加快,所以体密度增加幅度大。

最终预氧丝的体密度和氧含量是衡量预氧化程度的一个重要质量指标。过高体密度的预氧化纤维意味着高交联密度和高含氧量,碳化后会造成碳纤维的

密度下降和拉伸强度降低,这是由于高密度预氧化纤维在碳化过程中热解产物多,并且这些氧在碳化过程中以 CO、CO₂ 和 H₂O 等含氧小分子形式逸走,导致最终碳纤维的晶区减少、非晶区和孔隙率增加。实际生产中采用的预氧化纤维密度一般在 $1.40 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以下,氧含量一般在 8~10%^[28]。氧含量过低,预氧化不充分,不利于碳化的进行,因此我们要摸索合适的氧含量。

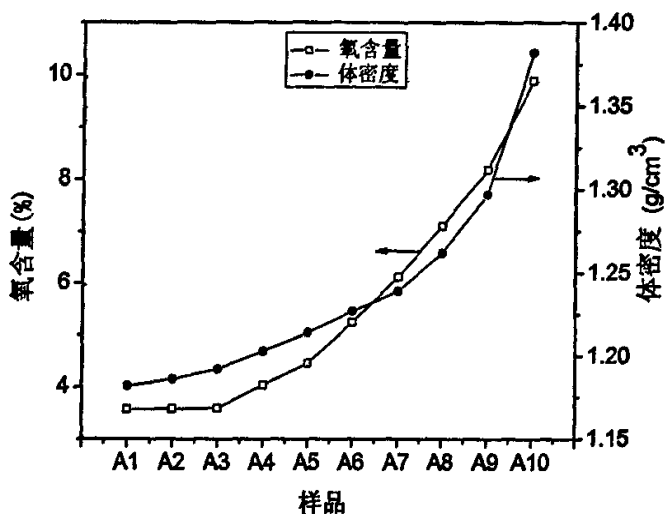


图 5-3 氧含量和体密度的变化图

5.5 不同预氧化程度纤维体密度和线密度的变化

图 5-4 是一组不同温区预氧化纤维的线密度和体密度关系示意图。从图中可以看出,纤维的体密度和线密度的发展趋势是不相同的,也就是说,随预氧化程度的深入,氧含量逐渐增加,体密度也随之增长。但因在预氧化过程中施加牵伸,各阶段纤维横截面直径不同,因此线密度变化规律不同于体密度。

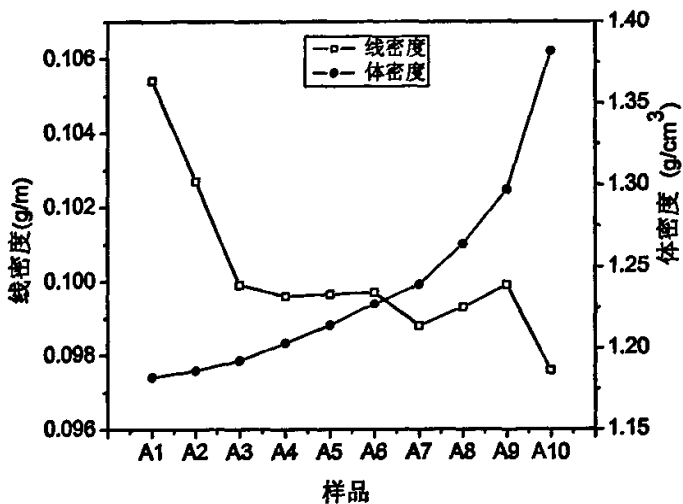


图 5-4 线密度和体密度的变化图

5.6 不同预氧化程度纤维体密度和元素含量的关系

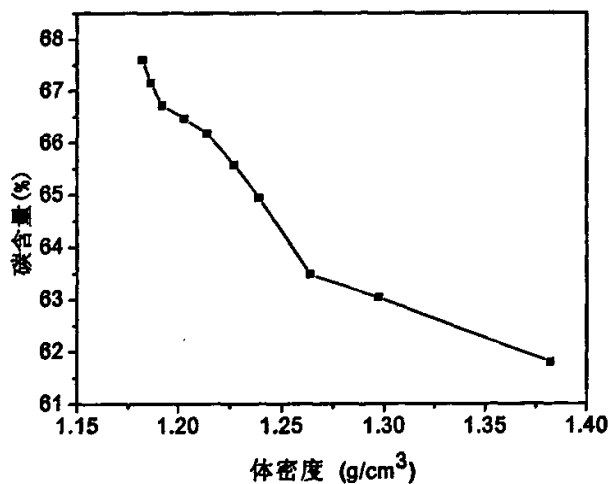


图 5-5 碳含量-体密度关系

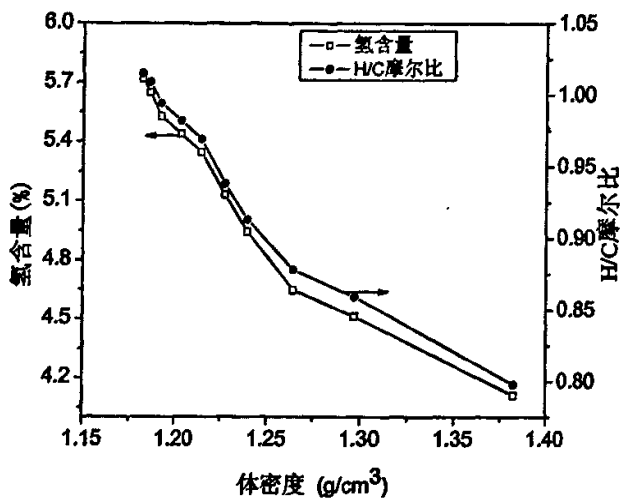


图 5-6 氢含量-体密度关系

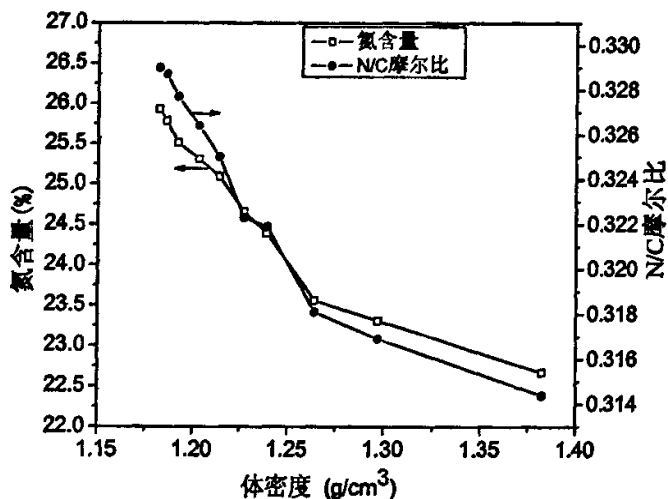


图 5-7 氮含量-体密度关系

图5-5、图5-6、图5-7是体密度与N、C、H、H/C、N/C的关系图，从图中可以看出随着预氧丝体密度的增加，纤维氧化程度加深，C、H、N元素含量及H/C、N/C比例逐步降低。这主要是由于氧化过程中氧的结合降低了其他分子的相对比例。

5.7 不同预氧化程度纤维力学性能的变化

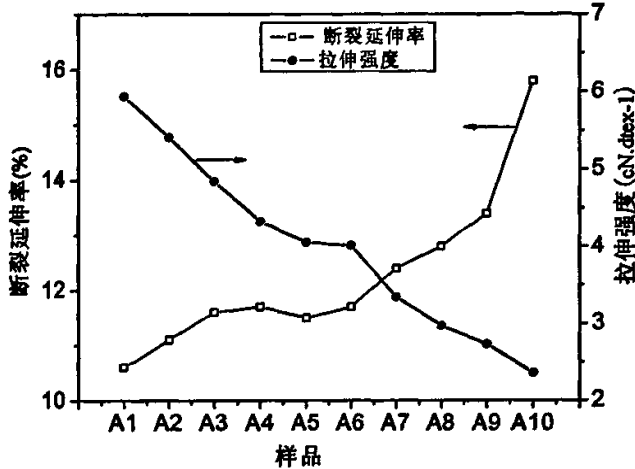


图 5-8 不同预氧化程度纤维的拉伸强度和断裂伸长率

不同的预氧化程度可以从纤维力学性能的变化来反映，如图5-8所示，在聚丙烯腈原丝连续预氧化过程中，随着预氧化温度的升高，氧化程度的加深，纤维的拉伸强度呈下降趋势，以预氧丝的拉伸强度为最低，而断裂伸长率在第三到第六温区变化不大，总体呈上升趋势，以预氧丝的断裂伸长率为最大。

这是因为聚丙烯腈纤维的氧化反应主要是氰基的引发和氰基聚合反应，形成梯形的亚胺聚合物，同时这些反应产物与氧结合生成含氧化合物。随着氧化反应的进行，原丝中具有较强内聚能的 $-C\equiv N$ 基团逐渐转变为内聚能较弱 $-C=N$ 基团，分子间的作用力减弱，所以对预氧化后的纤维，使用更小负荷就能克服其内聚能，其拉伸强度明显降低。同时由于生成的梯形聚合物分子之间的滑移能力和分子链的舒展能力增强，因此断裂伸长亦增大。

5.8 不同预氧化程度纤维交联程度的变化

将预氧丝在 DMSO 溶液下溶解 2 小时，测定不溶物比例；即为交联度。

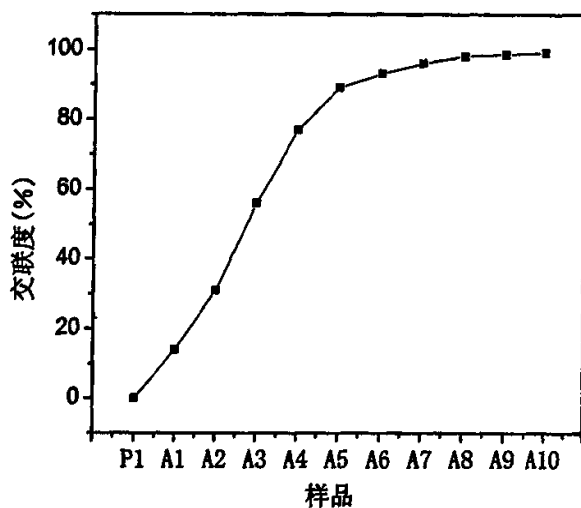


图 5-9 不同预氧化程度纤维的交联度

图5-9为原丝氧化过程中交联度的变化曲线，反映了不同阶段预氧化纤维的交联度。由图可见，原丝的交联主要发生在预氧化前期，此时原丝由可溶的PAN变为不溶不燃的预氧丝。当然，此时预氧丝的环化结构仍然不完善。

5.9 不同预氧化程度纤维的X射线衍射分析

PAN纤维不同预氧化阶段纤维的X射线衍射谱如图5-10所示，可以看出，PAN纤维在 $2\theta=17^\circ$ 和 $2\theta=29^\circ$ 处有两个衍射峰，在前三个温区，这两个峰的没有减弱甚至有些增强。这是因为在较低温度时，大部分的化学反应还没有进行。在受热后结晶区域开始生成晶粒，随着进一步升温，化学反应的进行使得纤维内部的结构发生变化，这两个衍射峰开始减弱并且在 $2\theta=25.5^\circ$ 处出现了较宽的新衍射峰。这个结论同样也可以从表5-3中的半高宽和晶粒尺寸的变化中看出。平均晶粒尺寸 L_c 先增加而后减小，这说明原先存在于PAN原丝里的晶粒几乎消失了。当样品在第10温区，在 $2\theta=17.0^\circ$ 处的衍射峰基本消失，但同时，在 $2\theta=25.5^\circ$ 处伴随着晶体结构的改变出现了新的衍射峰。

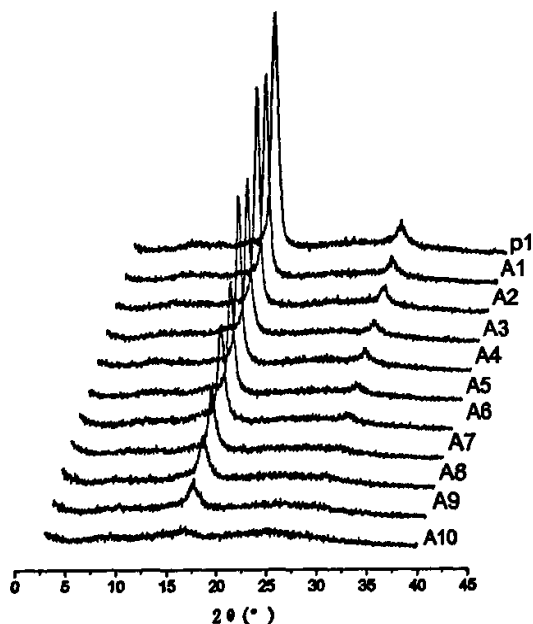


图 5-10 X 射线衍射谱: (p1)PAN 纤维; (A1-A10)不同预氧化阶段纤维

表 5-3 不同预氧化纤维的半高宽和晶粒尺寸

	P1	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
半高宽 ($^{\circ}$)	0.873	0.787	0.767	0.576	0.552	0.595	0.621	0.707	0.729	0.748	0.767
晶粒尺 寸(nm)	9.13	10.09	12.69	13.35	14.36	13.32	12.79	11.24	10.90	10.62	10.33

5.10 不同预氧化程度纤维的红外分析

通过观察不同预氧化温区的样品在红外光谱图上吸收峰的吸收位置和强度, 可以分析PAN纤维内部发生的化学变化^[49,50,51]。 ..

图5-11中P1样品的红外光谱图上2939 cm^{-1} 附近的吸收峰归因于CH, CH_2 中的C-H的伸缩振动^[41], 1456 cm^{-1} 、1356 cm^{-1} 、1255 cm^{-1} 附近域内的吸收峰是由于C-H的变角振动造成的, 1070 cm^{-1} 则为C-CN 基团伸缩振动特征峰^[42], 2240

cm^{-1} 吸收峰是线性腈基的吸收峰。随着预氧化的进行,上述吸收峰强度减小,说明环化反应和脱氢反应的进行,PAN线性大分子结构减少。到A6样品,红外谱图中开始在 1596 cm^{-1} 出现吸收峰,到A10样品,该波段处的峰强度逐渐增加,峰形逐渐变宽,并且出现了两个新峰, 1645 cm^{-1} 和 1543 cm^{-1} 两个吸收峰。他们是氧原子扩散进入纤维并参加反应形成的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 以及 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ 等基团振动吸收峰叠加作用的结果。

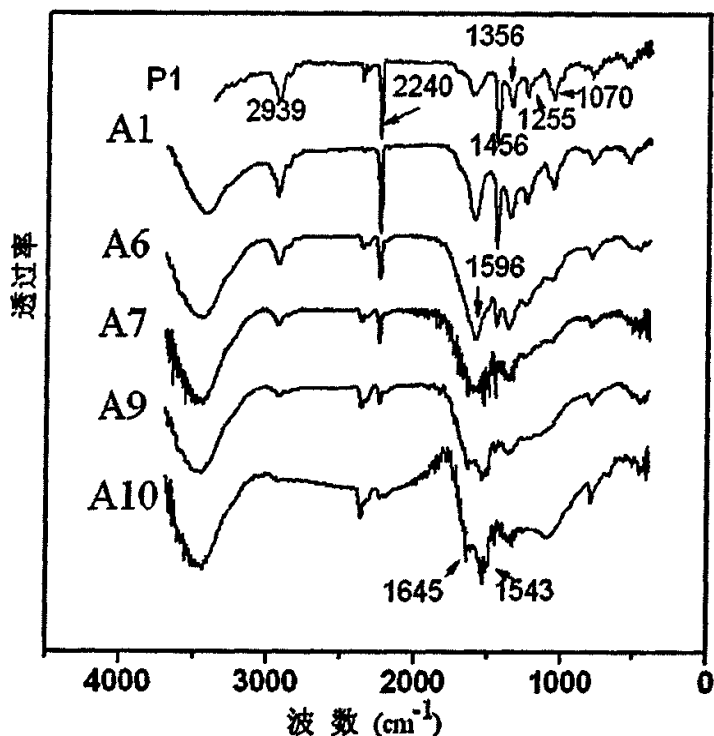


图 5-11 不同预氧化程度纤维的红外图谱

从红外光谱图中可以总结出预氧化过程中纤维化学结构的变化情况。原丝中的 PAN 基线性大分子在外界加热的作用下,逐渐发生环化反应和脱氢反应,使自由腈基转化为 $-\text{C}=\text{N}-$ 基,并与 $-\text{C}=\text{C}-$ 双键共轭,形成了耐热的梯形结构。随着温度的继续升高,氧原子扩散进入纤维中并参与反应,一方面促进了环化和脱氢反应的进行,另一方面也使纤维中分子间发生交联。

5.11 不同预氧化程度纤维的 DSC 研究

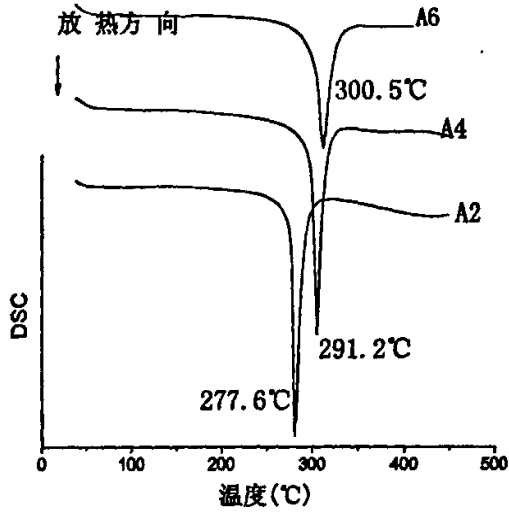


图 5-12 A2、A4、A6 预氧化纤维的 DSC 曲线

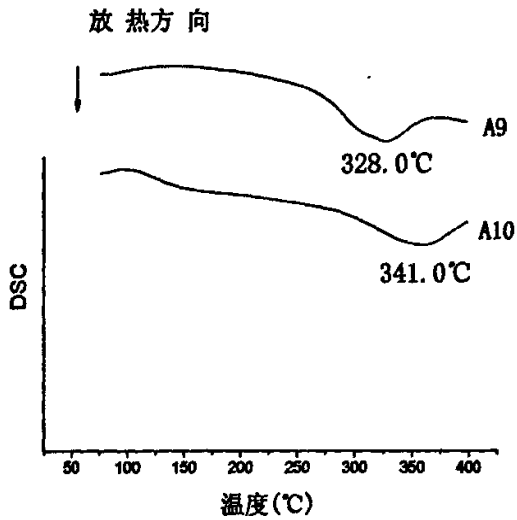


图 5-13 A9、A10 预氧化纤维的 DSC 曲线

用热分析仪测得不同预氧化程度纤维的 DSC 曲线如图 5-12 和图 5-13 所示。显而易见, A2、A4、A6 的 DSC 曲线上的放热峰形状尖锐, 表明放热剧烈。随温度提高和加热时间延长, 预氧化程度的提高, 放热范围逐渐变宽, 放热峰移向更高温度值。加热温度越高, 加热时间越长, 则放热范围越宽, 放热峰温度越高。样品 A9、A10 的放热反应峰型与 A2、A4、A6 的峰型大不同。

放热范围变宽和放热峰温度提高的原因是预氧化纤维中的大分子链结构发生转变, 氰基团数减少且随温度增加和停留时间延长进一步减少。到预氧化后期, 环化反应趋于缓和, 随着氰基团的逐渐消失, 预氧化趋于完全, 并形成一种稳定的梯形结构, 所以 A9、A10 的放热峰平缓。可以看出预氧化分多段进行可使 PAN 纤维的单一剧烈放热峰宽化, 防止纤维因放热集中而烧断。

样品 A10 在 DSC 曲线上的吸热峰位于 100℃ 附近, 其余样品则未观察到。表明样品 A10 已发生过剧烈化学反应, 导致氧含量明显增加, 从而提高样品的亲水性。样品 A10 在 100℃ 之间吸热峰是水分挥发造成的。

5.12 本章小结

用热分析仪、强纤度仪、元素分析仪和 FT-IR、X 射线等多种测试方法对不同预氧化程度的纤维进行综合分析, 可得如下结论:

(1) 由于氰基环化为一级反应, 温度对其反应速度有很大影响, 故随着温度的递增, 温度效应逐渐明显。预氧化前期氧含量和体密度变化小, 预氧化后期变化较大。

(2) 随着预氧丝体密度的增加, 纤维氧化程度加深, C、H、N 元素含量及 H/C、N/C 比例逐步降低。这主要是由于氧化过程中氧的结合降低了其他分子的相对比例。

(3) 在预氧化过程中, 随 PAN 纤维结构的转化, 原丝在 $2\theta=17^\circ$ 和 $2\theta=29^\circ$ 衍射强度逐渐减弱, 而在 $2\theta=25.5^\circ$ 处出现新衍射峰。

(4) 预氧化过程中 $-C\equiv N$ 逐渐转变成 $-C=N-$ 基, 分子链的内聚能降低, 引起预氧丝拉伸强度的降低, 在聚丙烯腈原丝连续预氧化过程中, 随着预氧化温度的升高, 氧化程度的加深, 纤维的拉伸强度呈下降趋势, 以预氧丝的拉伸强度为最低。

(5) 原丝中的 PAN 基线性大分子在外界加热的作用下, 逐渐发生环化反应和脱氢反应, 使自由氰基转化为 $-C=N-$ 基, 并与 $-C=C-$ 双键共轭, 形成了耐热的梯形结构。

(6) 预氧化分多阶段进行可使 PAN 纤维的单一剧烈放热峰宽化, 防止纤维因放热集中而烧断。

第 6 章 PAN 纤维的碳化研究

6.1 前言

碳化是碳纤维制备过程中的又一个重要阶段，PAN 原丝经预氧化处理后转化为耐热梯形结构，再经中温碳化和高温碳化转化为具有乱层石墨结构的碳纤维。在这一结构转化过程中，较小的梯形结构单元进一步进行交联、缩聚，并且伴随热解，释放出许多小分子副产物。同时非碳元素 O、N、H 逐步被驱除，碳元素逐步富集，最终生成含碳量在 90% 以上的碳纤维。

碳化一般由中温碳化炉和高温碳化炉两个部分实现的，中温区域温度一般在 $300^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，高温区域温度一般在 $900^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 。预氧丝在惰性气体（一般为氮气，含氧量小于 10ppm）保护下先通过中温碳化炉再通过高温碳化炉，N、H、O 等非碳元素在炉内发生反应释放出来。在中温区主要是预氧化反应过程中未环化的链段部分在此继续环化，进行分子间的交联，聚合物发生深度裂解，释放出 HCN 气体；也有一部分未环化的链段发生碎片化，导致产生大量的高分子量的化合物，由于这些高分子量化合物的放出，使得纤维分子链重排，长度改变；同时分子间产生脱氢、脱水而交联，形成网状结构，分子链末端分解释放出 NH_3 。高温区主要是环开裂，梯形聚合物结构之间进行交联，纤维中聚合物的结构逐步向多晶碳的结构转变，非碳元素由纤维中排除，碳的网状结构面积变大^[52]。

在碳化的初始阶段（温度范围 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ ），预氧化 PAN 纤维中的羟基开始进行交联的缩合反应，这有助于环化结构的重组合聚结^[15]。这些交联可能固定住聚合物的结构，而剩下的线型链段或成为环状结构，或进行断链释放出小分子气体产物。这些环状结构进行脱氢并开始侧向联合，产生在侧向上有三个芳香环并以氮原子为边界的石墨微状结构。Watt 认为分子在侧向的生长是靠缩合反应来实现的，缩合时在一个环化序列中的碳原子进入到另一个环化序列中由氮原子遗留下来的位置上。可是 Goodhew 等的观点是，尽管在立体结构上是可能的，但是它不是使氮原子除去的唯一体系。

在碳化过程中一般来讲，随着热处理温度的升高，碳纤维的拉伸强度增加，

达到最高值后开始下降，碳纤维模量随着处理温度的升高而增加。

6.2 碳化实验工艺参数设定

碳化工艺中影响碳纤维结构性能的因素很多，如走丝速度、温度、各阶段的牵伸比等。在研究中需要分析其中的主要影响因素，探求其作用的规律性。中温碳化工艺中，温度和牵伸倍数是两个很重要的工艺参数。本节通过以下两个实验来分析温度、牵伸倍数工艺参数对预氧丝在碳化过程中物理化学变化的影响。

实验 1 和实验 2，分别研究中温碳化过程中温度和牵伸倍数对中温碳丝元素含量和结构性能的影响。具体工艺参数见表 6-1 和表 6-2。

表 6-1 实验 1 工艺参数

样品号	中温牵伸倍数	1 区	2 区	3 区	4 区
M1	1.5%	80℃	135℃	150℃	350℃
M2	1.5%	129℃	150℃	350℃	500℃
M3	1.5%	182℃	350℃	500℃	500℃
M4	1.5%	228℃	350℃	500℃	600℃

表 6-2 实验 2 工艺参数

样品号	中温牵伸倍数	1 区	2 区	3 区	4 区
M4-1	0%	228℃	350℃	500℃	600℃
M4-2	1%	228℃	350℃	500℃	600℃
M4-4	2%	228℃	350℃	500℃	600℃
M4-5	3%	228℃	350℃	500℃	600℃

6.3 温度对中温碳纤维元素含量及结构性能的影响

6.3.1 中温碳化过程温度对元素含量的影响

PAN 预氧化纤维经过预氧化阶段的环化反应后，在碳化阶段进行链段整合，发生分子间交联和高温裂解反应^[53]。在高聚物发生热降解的过程中，耐

热性不好的线形链段及部分受官能团影响的链段发生大分子主链的热裂解,形成碳化焦油及部分裂解气体,在 300~600℃中温碳化区间纤维约有 17%的失重^[54]。预氧化纤维在中温碳化时, PAN 预氧丝中直链状分子和预氧化所形成的环状分子进一步交联、环化及缩聚,使形成的环化和芳香结构向二维芳香族稠环层面结构转变,分子间发生脱水、脱氢以及主链、侧链和末端基分解,释放出 NH₃、CO、CO₂、H₂ 和 H₂O 等。从图 6-1 中可看出中温碳化过程中纤维 N、O、H 的含量随温度增大逐渐减小, C 的含量增大。因为中温碳化过程中温度越高,化学反应越剧烈,小分子物质或气体从纤维中逸出越多。

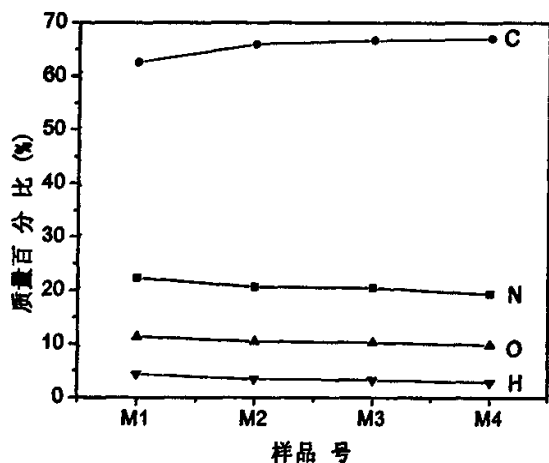


图 6-1 中温碳化过程中元素成分随温度变化图

6.3.2 中温碳化过程温度对张力的影响

从图 6-2 可以看出 M1 样品的张力最大,这是由于纤维在此阶段交联反应最剧烈;从图 6-3 预氧化纤维的高温 DSC 曲线可以看出,预氧化纤维在 330℃有一放热峰,说明预氧化中有未环化交联的链结构,在中温碳化温度比较低时,纤维继续进行分子间交联反应,轴向收缩增大,导致张力很大。当中温碳化温度到 500℃以上时,张力值相对都很小,因为此温度下,纤维非碳元素逸出,收缩不如交联开始阶段明显。但此时张力随着中温碳化温度的增加仍有小幅度

增加。

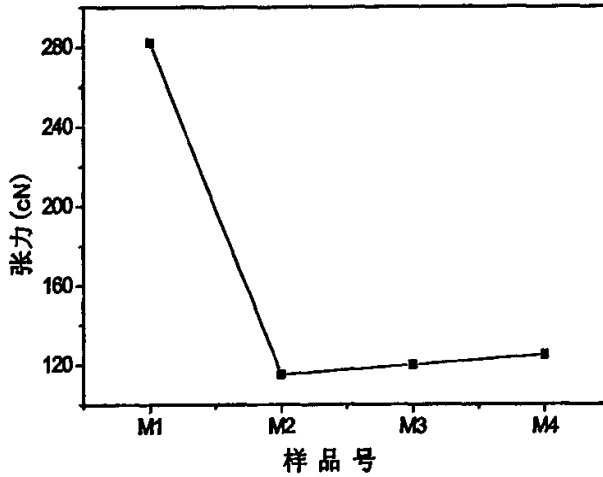


图 6-2 中温碳化过程张力随温度变化图

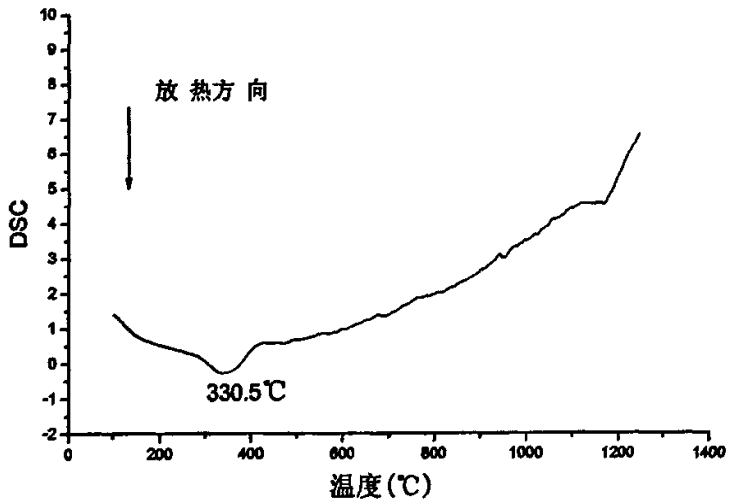


图 6-3 预氧化纤维的高温 DSC 曲线

6.3.3 中温碳化过程温度对体密度和线密度的影响

如图 6-4 所示中温碳化过程中线密度随温度升高逐渐减小, 因为中温碳化

过程中非碳元素 N、H、O 等以小分子物质或气体如 CO_2 、 NH_3 、 N_2 、 H_2 、 H_2O 、 CO 等形式从纤维中逸出，纤维单位长度质量减小，从而线密度减小。但是此过程中纤维连续进行交联、环化及缩聚反应，使纤维致密度提高，致密化提高的程度大于纤维质量减小的程度，进而导致体密度的增加。

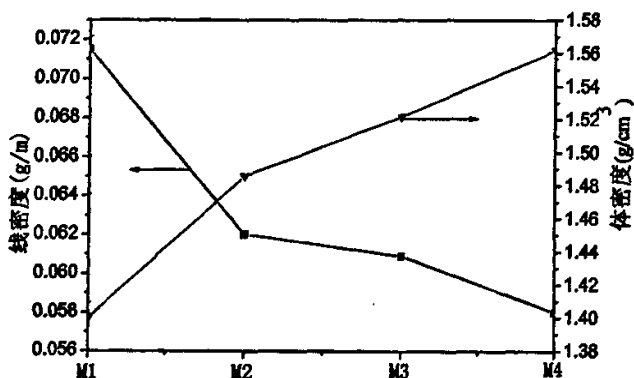


图 6-4 中温碳化过程中体密度、线密度随温度变化图

6.4 牵伸倍数对中温碳纤维结构性能的影响

6.4.1 中温碳化过程牵伸倍数对张力的影响

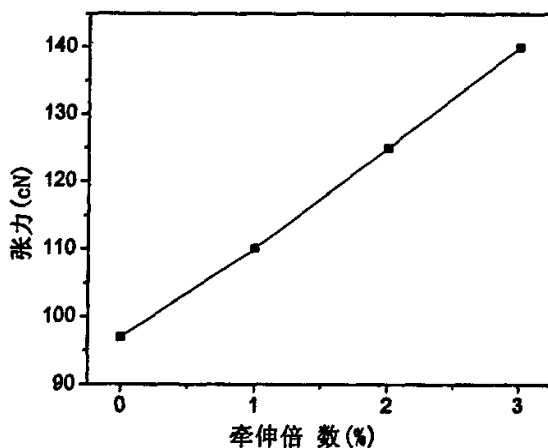


图 6-5 中温碳化过程牵伸倍数对张力影响图

牵伸有利于纤维沿轴向取向，从而使强度提高^[55,56]。如图 6-5 所示，中温碳化过程中纤维的张力随牵伸倍数的增大而增大，这主要是因为在中温碳化刚开始形成乱层石墨结构时，施加的牵伸使纤维轴向取向，纤维张力增大。

6.4.2 中温碳化过程牵伸倍数对体密度和线密度的影响

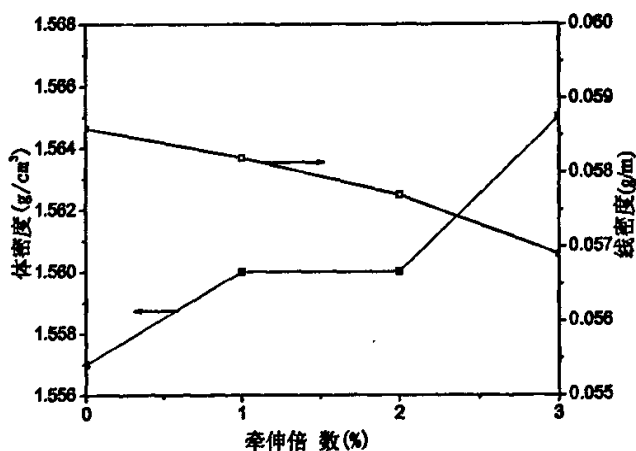


图 6-6 中温碳化过程牵伸倍数对体密度、线密度影响图

从图 6-6 中可以看出，中温碳化过程牵伸倍数对纤维体密度、线密度影响不是很大。线密度随牵伸倍数的增大略有减小，这是因为随着牵伸倍数增大，纤维被拉长，导致纤维单位长度质量减小，从而线密度减小。但随牵伸倍数增大，纤维的径向收缩变大，导致纤维单位体积质量增大，从而体密度稍有增加。

6.4.3 中温碳化过程牵伸倍数对纤维强度的影响

如图 6-7 所示，中温碳化过程中纤维的强度和最终碳纤维的强度均先随牵伸倍数增大而增大，而后变小，因为在中温碳化形成碳网结构时，牵伸使纤维轴向取向，从而使纤维的强度提高。但过度牵伸，造成纤维更多的内部缺陷，强度反而降低。

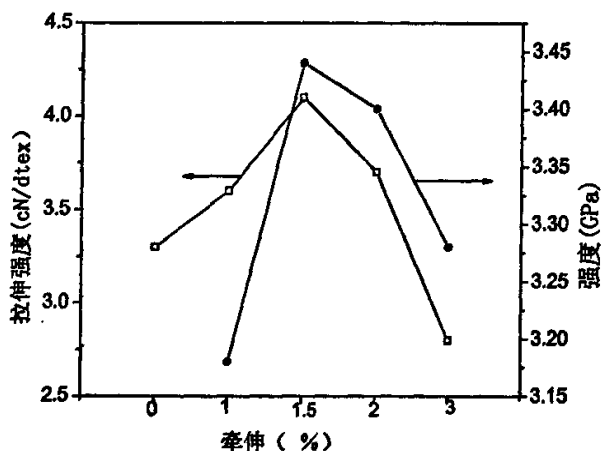


图 6-7 中温碳化过程牵伸倍数对中温纤维强度和最终碳纤维强度影响图

6.5 高温碳化

中温碳纤维只有经过1200~1400℃高温碳化处理才能进一步排除杂质元素H、N、O等，提高C元素的含量，改善微观结构，从而提高碳纤维强度。高温碳化工艺中碳化温度和时间以及牵伸倍数等工艺参数对最终碳纤维的结构性能均有较大影响。实验室采用1280℃和1400℃双温区高温碳化设备，走丝速度设定0.4m/min，牵伸设定-4%。

表 6-3 中温碳纤维和高温碳纤维的元素含量和物理性能

	中温碳纤维 (600℃)	高温碳纤维 (1400℃)
C 含量/%	66.79	94.54
N 含量/%	18.86	3.232
H 含量/%	3.038	0.264
O 含量/%	8.015	1.053
线密度/g·m ⁻¹	0.0733	0.0506
体密度/g·cm ⁻³	1.558	1.776
张力/cN	126	252

高温碳化时温度高，反应剧烈，导致聚合物在热处理过程中形成失重。非

碳元素大量排出,形成主要以碳元素为主的碳纤维,其中碳的含量最终达 90% 以上,同时也残留少量的氮元素(约 3%左右)和微量的氢、氧元素,如表 6-3 所示。

高温碳化时温度升至 1200℃以上,反应剧烈,即使外界施加了 4%负牵伸,纤维内部的张力值也很高,说明此阶段纤维收缩最剧烈。随着杂质元素的进一步减少,纤维线密度下降,最终碳纤维的线密度是原丝线密度的 1/2 左右。乱层石墨结构的形成使得纤维结构更加致密,碳纤维体密度增加。

6.6 本章小结

碳化过程是影响最终碳纤维结构性能的一个重要环节。在该过程中纤维结构由耐热梯形结构逐渐转化为乱层石墨结构;同时伴有元素含量的变化,非碳元素(N、H、O)以小分子物质或气体的形式释放,碳元素含量逐渐富集,最终生成碳含量在 90%以上的碳纤维。

碳化工艺分中温碳化和高温碳化。碳化温度和牵伸倍数是碳化工艺中影响最终碳纤维元素含量以及结构性能的两个主要因素,其作用规律如下所述:

(1)中温碳化过程随着温度的升高,张力先迅速变小,而后小幅度增加;纤维线密度减小,体密度增大。纤维 N、H、O 的含量随温度增大逐渐减小,C 的含量增大。

(2)中温碳化过程牵伸倍数对纤维体密度、线密度影响不大。在一定范围内张力随牵伸倍数增大而增大,对应碳纤维的强度也增大,但过度牵伸导致碳纤维强度的降低。

第7章 结论

根据前面各章的研究内容，得出如下结论：

(1) 原丝制备工艺中，溶剂残留量是影响原丝性能的重要因素。在PAN / DMSO 湿法纺丝过程中，若水洗工艺不完善，纤维中DMSO残留过多，会降低最终碳纤维强度。纺丝溶剂的残留量应严格控制在0.1%以下。

(2) 预氧化阶段，氧元素含量可在一定程度上反映 PAN 纤维预氧化程度，氧含量在 9%~12%时，生产出的碳纤维强度较高。氧含量过低，预氧化不充分，得不到高强度的碳纤维；氧含量过高，一些氧以 CO 或 CO₂ 释放，残留分子级空隙，最终导致碳纤维强度的下降，收率也降低。

(3) 原丝中的 PAN 线性大分子结构在预氧化过程向耐热梯形结构转化；预氧化后几乎全部转化成非晶结构；经过高温碳化后得到乱层石墨结构的碳纤维。纤维的线密度在预氧化阶段略有下降，在碳化阶段下降较快；体密度一直在增加；预氧化后期化学反应剧烈，即使不施加牵伸纤维也有较大张力；纤维强度预氧化阶段减小碳化阶段增加，预氧化纤维是纤维强度最薄弱的环节。

(4) PAN纤维的本身的共聚组分和纤度以及预氧化温度和时间都影响预氧化纤维的氧含量，要根据 PAN 纤维的性质，合理设定预氧化工艺参数，得到合适的氧含量，以保证合适的预氧化程度。

(5) 随着预氧化工艺的进行，纤维的体密度、氧含量、交联度升高，拉伸强度下降；预氧化分多阶段进行可使PAN纤维的单一剧烈放热峰宽化，防止纤维因放热集中而烧断。

(6) 最终碳纤维碳含量越高，强度越高。中温碳化过程随温度升高，N、H、O 的含量逐渐减小，C 的含量增大，张力先迅速变小而后缓慢增大，纤维线密度减小，体密度增大。中温碳化过程牵伸倍数对纤维体密度、线密度影响不大。

参 考 文 献

1. 许鹤鸣. 碳纤维. 北京: 科学出版社, 1979
2. J.B. Dennet, R.C. Bansal 著. 李仍元, 过梅丽(译). 碳纤维. 科学出版社, 1989
3. 罗益锋. 新世纪初世界碳纤维透视. 高科技纤维与应用, 2000, 25(1):1-7
4. 罗益锋. 碳纤维的新形势与新技术. 新型炭材料, 1995, 10:13-25
5. 王德诚. PAN基及沥青基碳纤维生产现状与展望. 合成纤维工业, 1998, 21(2): 45-48
6. 罗益锋. 世纪末国内外高性能纤维及其展望. 高科技纤维与应用, 1999, 24(1):1-5
7. 赵稼祥. 世界碳纤维的现状与发展(一)—美国阿莫柯(AMOCO)公司. 炭素技术, 1995, 6: 36-40
8. 赵稼祥. 碳纤维发展新方向-美国卓尔泰克(Zoltek)公司的碳纤维. 纤维复合材料, 1997, 4:59-64
9. 张旺玺. 聚丙烯腈基碳纤维的新进展. 高科技纤维与应用, 2001, 26(5):12-15
10. D C Gupta, J P Agrawal. Effect of comonomers on thermal degradation of polyacrylonitrile. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 38(2):265-270
11. M. Balasubramanian, Mukesh K. Jain, S. K. Bhattacharya.etc. Conversion of acrylonitrile-based precursor fibers to carbon fibers: Part 3: Thermooxidative stabilization and continuous, low temperature carbonization. Journal of Materials Science, 1987, 22:3864-3872
12. 吴雪平, 杨永岗, 郑经堂等. 高性能聚丙烯腈基碳纤维的原丝. 高科技纤维与应用, 2001, 6:6-10
13. 乔福牛. 二甲基亚砷一步法碳纤维用聚丙烯腈原丝生产工艺. 合成纤维工业, 1995, 8:19-23
14. 李常清, 徐梁华, 王晓玲等. 残留溶剂 DMSO 对 PAN 纤维结构及热性能的

- 影响. 高分子材料科学与工程. 2003, 19(4):89-91
15. 邵洪芳, 方静, 林树波等. 影响碳纤维用聚丙烯腈原丝水洗效果因素的探讨. 高科技纤维与应用. 2005, 10:31-33
16. V.Raskovic, S.Marinkovic. Temperature dependence of processes during oxidation of PAN fibers. Carbon, 1975, 13: 535-538
17. Thomas J. Xue, Michael A. Mckinney, Charles A. Wilkie. The thermal degradation of polyacrylonitrile. Polymer Degradation and Stability, 1997, 58:193-202
18. 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用. 北京: 科学出版社, 1984
19. Nakorn W., Shin H., Hiroyuki N.etc. Effect of oxidation pre-treatment at 220 to 270 on the carbonization and activation behavior of phenolic resin fiber. Carbon, 2003, 41:933-944
20. Ferguson, J.Manapatro, B. Pyrolysis studies on polyacrylonitrile fibres: Physical property/chemical structure changes during the initial stages of pyrolysis. Fibre Science and Technology, 1976, 9:161-175
21. 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料: 科学出版社, 1995.50
22. Wangxi Zhang, Jie liu, Gang Wu. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to Carbon fibers. Carbon, 2003, 41(14):2805-2812
23. Tse-Hao Ko, Chung-Hua Lin, Hsing-Yie Ting. Structural changes and molecular motion of polyacrylonitrile fibers during pyrolysis. Journal of Applied Polymer Science. 1989, 37(2): 553-566
24. G C Pandey, A Kumar. Determination of density of oxidized fiber by IR spectroscopy. Polymer Testing, 2002, 21(4): 397-401
25. P H Wang, Z R Yue, R Y Li, J Liu. Aspects on interaction between multistage stabilization of polyacrylonitrile precursor and mechanical properties of carbon fibers. Journal of Applied Polymer Science; 1995, 56 (2): 289-300
26. A Takaku, T Hashimoto, T Miyoshi. Tensile properties of carbon fibers from acrylic fibers stabilized under isothermal conditions. Journal of Applied

- Polymer Science, 1985, 30 (4): 1565-1571
27. Tse-Hao Ko, Hsing-Yie Ting, Chung-Hua Lin. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, 35 (3): 631-640
28. 贺福. 碳纤维及其应用技术. 北京: 化学工业出版社, 2004.9
29. K E Perepelkin. Chemistry and technology of chemical fibers, Oxidized (cyclized) polyacrylonitrile fibers-OXYPAN. A review. *Fibre Chemistry*, 2003, 35(6):409-416
30. 吕春祥, 吴刚平, 吕永根等. 聚丙烯腈原丝氧化工艺的研究. *新型炭材料*. 2003, 9:186-190
31. Ogawa H, Saito K. Oxidation Behavior of Polyacrylonitrile Fibers Evaluated by New Stabilization Index. *Carbon*, 1995, 33(6):783-788
32. 赵根祥, 金允正, 王健. 硝酸法 PAN 基预氧丝在碳化期间分子结构的变化. *高分子材料科学与工程*, 1995, 11:46-49
33. Tse-Hao Ko, Ching-Chyuan Yang, Wen-Tong Chang. The effect of stabilization on the properties of PAN-based carbon films. *Carbon*, 1993, 31(4): 583-590
34. Ying Liu, Werner Hodek, Karl H. van Heek. Characterization of tar, char and gas from pyrolysis of coal asphaltenes. *Fuel*, 1998, 77:1099-1105
35. E. Fitzer, W. Frohs, M. Heine. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibers and structural characterization of the resulting carbon fibers. *Carbon*, 1986, 24(4): 387-395
36. 江绍群, 陈九妹. 纺丝、预氧化和碳化条件与 PAN 基碳纤维性能的关系. *合成纤维*, 1992, 21(5):14-18
37. 赵稼祥. 我国高性能碳纤维的研究为何一直徘徊不前. *材料导报*, 2000, 14(11):4-5
38. 宋育梅, 王刚. 二甲基亚砷法碳纤维用聚丙烯腈原丝的技术发展. *化工科技*, 2001, 9(3):60-63
39. 刘世昌, 陈惠芳, 潘鼎. 碳纤维用 PAN 原丝超声波水洗新技术. *宇航材料工艺*, 2006, 增刊:46-47

40. Masatomo Minagawa, Kazuyuki Miyano, Masahiko Takahashi, Fumio Yoshii. Infrared characteristic absorption bands of highly isotactic poly(acrylonitrile). *Macromolecules*, 1988, 21:2387-2391
41. J. Mittal, O. P. Bahl, R. B. Mathur, N. K. Sandle. IR studies of PAN fibers thermally stabilized at elevated temperatures. *Carbon*, 1994, 32:1133-1136
42. S. P. Varma, B. B. Lal, N. K. Srivastava. IR studies on preoxidized PAN fibers, *Carbon*, 1976, 14:207-209
43. 陈厚. 高性能聚丙烯腈原丝纺丝原液的制备及纤维成形机理研究. 山东大学博士学位论文:2004.4
44. K M Asaduzzaman, H Raval, S Devi. Studies on the grafting of methyl methacrylate onto polyacrylonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 47(6):981-989
45. P Bajaj, T V Sreekumar, K Sen. Thermal behavior of acrylonitrile copolymers having methacrylic and itaconic acid comonomers. *Polymer*, 2001, 42(4):1707-1718
46. O.P.Bahl and L.M.Manocha, Characterization of oxidized PAN fibers. *Carbon*, 1974,12:417-423
47. 许登堡, 吴叙健. 聚丙烯腈基碳纤维原丝. *广西化纤通讯*, 2000,2:19-25
48. Dale A, Grove, A.S, Abhiraman. A mathematical model of solid-state thermo-oxidative stabilization of acrylic fibers. *Carbon*, 1992, 30(3): 451-457
49. G.T.Sivy, M.M, Coleman. Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers- II . *Carbon*, 1981, 19: 127-131
50. M.M, Coleman, G.T.Sivy. Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers-III. *Carbon*, 1981, 19: 133-135
51. G.T.Sivy, M.M, Coleman. Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers-IV. *Carbon*, 1981, 19: 137-139
52. Tse-Hao Ko, Tzy-Chin, Jeng-An. The characterization of PAN-based carbon fibers developed by two-stage continuous carbonization. *Carbon*, 1993, 31(5): 765-771

53. Stephen Dalton, Frank Heatley, Peter M. Budd. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers. *Polymer*, 1999, 40:5531-5543
54. 王强. PAN 预氧化纤维碳化焦油消除及控制的研究. 山东大学硕士学位论文:2006.4
55. L Sarvaranta. Shrinkage of short PP and PAN fibers under hot-stage microscope. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 56 (9): 1085-1091
56. 荣浩鸣,王培华,杨小平. PAN 纤维在预氧化过程中的热机械行为—收缩应力变化的研究. *北京化工大学学报*, 1999, 26(2):33-36

致 谢

致 谢

本论文是在尊敬的导师王成国教授的悉心指导下完成的,论文的成稿凝聚着导师无私的关怀和辛勤的汗水。王老师渊博的知识、严谨的治学态度、敏锐的洞察力、高度的责任感以及崇尚创新的科学理念深深地感染了我,使我受益终生。同时为我们提供良好的学习、生活环境,使我顺利完成了课题与学业,值此论文完成之际,对王老师多年来的培养、教诲和关心表示衷心的感谢和崇高的敬意。

山东大学碳纤维中心融洽和谐的气氛和积极向上的氛围使我终身难忘。在论文的选题和课题的进行过程中,还得到中心朱波教授、白玉俊教授、蔡华甦教授、刘建军高工、王延相副教授等给予的指导和帮助,谨向各位老师表示衷心的感谢。

感谢碳纤维中心的崔传生、季保华、葛曷一、陈娟、于美杰、季敏霞、井敏、曹伟伟、董兴广等博士研究生以及高学平、王强、丁海燕、杨茂伟、王启芬、赵亚奇、张敏、郭鹏宗、庞琳琳、武吉伟、卢文博、闫亮等硕士研究生的关心、支持和帮助,与他(她)们的交流和讨论使我受益匪浅。

感谢我挚爱的父母的养育之恩,哥弟多年来对我学业的支持和关心。感谢所有关心和帮助过我的老师、同学及朋友们!

刘焕章

2007年4月

附 录

附录 1: 攻读硕士学位期间发表及录用的学术论文

1. 刘焕章, 王成国, 王延相. 聚丙烯腈纤维预氧化工艺条件对其结构和性能的影响. 高科技纤维与应用, 2006, 31(1): 31-35
2. 王延相, 季保华, 刘焕章. 湿法纺丝聚丙烯腈原丝凝固过程的研究. 功能材料, 2005, 36(9): 1438-1441
3. 杨茂伟, 王成国, 王延相, 王启芬, 刘焕章, 蔡相军. PAN 湿法纺丝工艺与纤维性能相关性研究. 材料导报, 2006, 20(10): 156-158
4. Meijie Yu, Chengguo Wang, Yujun Bai, Yanxiang Wang, Qifen Wang, Huangzhang Liu. Combined Effect of Processing Parameters on Thermal Stabilization of PAN Fibers. Polymer Bulletin, 2006, 57: 525-533
5. Chen Juan, Chen-guo Wang, Xing-guang Dong, Huan-zhang Liu. Study on the Coagulation Mechanism of Wet-Spinning PAN fibers. Journal of Polymer Research, 2006, 13: 515-519

附录 2: 攻读硕士学位期间参与课题情况

1. CCF-3 型碳纤维用原丝工艺与性能相关性研究 (“863” 计划项目), 2002
2. PAN 原丝预氧化节能温度控制及碳化焦油消除控制技术研究 (“863” 计划项目), 2002