

# PAN 预氧化纤维皮芯结构的形成机制

刘杰, 李佳, 梁节英

(北京化工大学 新型高分子材料的制备与加工北京市重点实验室, 北京, 100029)

**摘要:** 碳纤维的抗张强度由纤维缺陷结构所控制。在现行预氧化条件下, 聚丙烯腈纤维径向会产生皮芯结构, 导致碳纤维结构缺陷的增加, 进而影响力学性能的提高。在通常预氧化温度条件下, 聚丙烯腈 (PAN) 纤维径向会产生结构不均匀的皮芯结构, 从而影响最终碳纤维的力学性能。值得注意的是, 氰基环化反应为一级反应, 温度效应对其反应速度具有决定影响。本文借助元素分析 (EA)、差热分析 (DSC) 等表征手段和纤维皮芯结构等相关测试方法, 系统研究了国内外五种 PAN 纤维在预氧化过程中生成皮芯结构与预氧化温度之间的关联性及其纤维结构性能间的制约机制。研究结果表明, 1) 210~240 °C 间纤维的皮芯结构不明显; 在 240~260 °C 间预氧化反应剧烈, 纤维皮芯比迅速增大; 260~300 °C 范围内纤维皮芯比增长变慢。2) 预氧化过程中 PAN 纤维皮芯结构的变化, 与密度、及化学反应速率等变化密切相联。因此可采用皮芯结构来表征 PAN 纤维在预氧化阶段的热化学反应与结构转化的程度。

**关键词:** 碳纤维; 聚丙烯腈 (PAN); 预氧化; 皮芯结构

## 1 实验

### 1.1 试样制备

实验采用 PAN 原丝: 英国 Courtaulds 公司的 Y-C、日本 R-X 株式会社的 R-X、日本 S-L 株式会社的 S-L、吉林化学工业有限公司的 J-H、北京化工大学的 B-H。保持纤维长度恒定, 以 5 °C/min 的升温速率, 在以空气为氧化介质 (流量为 1 L/min) 的三段加热式热处理炉中进行。

### 1.2 皮芯结构

采用环氧树脂包埋切片法, 在光学显微镜下放大 1000 倍进行观察并测量皮芯结构 (见图 1)。

皮芯比 (%) 测量公式:

$$FS (\%) = \frac{\pi RS^2 - \pi RC^2}{\pi RS^2} \times 100$$



图 1 皮芯结构示意图

Fig. 1 The schematic diagram of determining the core/shell ratio of a fiber

**基金项目:** 国家自然科学基金重点基金 (50333070) 和国家自然科学基金 (50172004)

**作者简介:** 刘杰 (1952-), 男, 北京市人, 教授, 博士生导师, 碳纤维工程与技术研究室主任, 主要从事高性能碳纤维与功能碳纤维的基础理论与应用研发。E-mail: liuj@mail.buct.edu.cn

### 1.3 性能测试

采用美国 Perkin - Elmer 公司生产的 DSC-2 型差热分析仪进行差热分析。采用英国 Hitachi 公司生产的 8010 型扫描电子显微镜进行表面形貌的分析。采用英国 INSTRON-1121 万能材料试验机，进行抗拉强度的测试。25℃ 下，在四氯化碳与正庚烷的混合溶液中用比重计测定溶液密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 五种纤维的热化学反应特征

表 1 PAN 纤维 DSC 测试结果  
Table.1 The DSC data of B-H, Y-C, R-X, S-L and J-H precursors

Fiber	Peak temperature/	Start temperature/	End temperature /	$\Delta t$ /
B-H	272.8	200.9	308.2	71.9
Y-C	267.4	200.3	300.5	67.1
R-X	282.4	230.9	309.9	51.5
J-H	266.6	200.9	300.5	65.7
S-L	259.3	225.6	304.0	33.7

解析表 1 可获知，五种 PAN 纤维的起始环化温度都低于已报道的相同升温速率下均聚 PAN 纤维的起始环化温度（233.1℃）<sup>[1]</sup>。这是由于 PAN 纤维的共聚物中含有少量甲叉丁二酸(IA)<sup>[1]</sup>。热化学反应一旦引发，PAN 大分子会经过异构化形成亚胺结构，使整个反应速度变慢，降低了共聚纤维的初始环化温度<sup>[2]</sup>，从而减缓了共聚 PAN 纤维初始反应的剧烈程度。R-X 和 S-L 两种纤维起始环化反应的放热温度（分别为 230.9℃、225.6℃）高于 Y-C、B-H 和 J-H 三种纤维（200.3℃、200.9℃ 和 200.9℃），说明 R-X 和 S-L 两种纤维的化学组成或含量有别于另外三种纤维。纤维放热峰峰值温度与放热起始温度的差值( $\Delta t$ )，反映了纤维预氧化反应的剧烈程度， $\Delta t$  值越大说明预氧化反应越缓和，反之，说明预氧化反应越剧烈。表 1 中，大多数纤维的  $\Delta t$  值均大于均聚纤维的  $\Delta t$  值（47.6℃）<sup>[3]</sup>。五种纤维的  $\Delta t$  值大小依次为 B-H、Y-C、J-H、R-X 和 S-L 纤维。

### 2.2 纤维皮芯比和预氧化温度之间的关系

图 2 较直观地表明了纤维截面皮芯结构的变化。

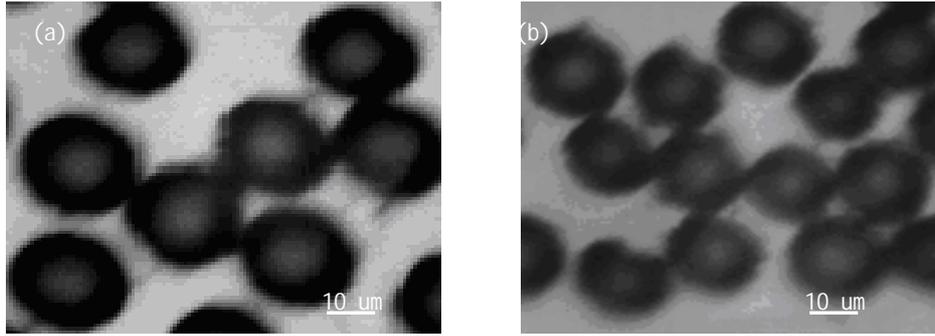


图 2 Y-C 纤维不同预氧化温度下皮芯结构照片

Fig.2 Skin/core morphology of fibers developed from Y-C fibers after temperature (a) at 240 and (b) at 280

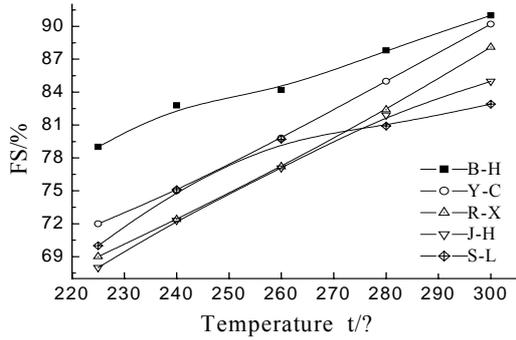


图 3 纤维 FS%与预氧化温度之间的关系

Fig.3 Relationship between FS% and temperature

较大，有利于纤维径相结构的均一化。在 240~260 之间，纤维 FS%增加率不同，且 FS%顺序与 t 值大小相一致。在 260~280 范围内，其它四种纤维皮芯比增长率较 S-L 纤维快，表明其均质化过程优于 S-L 纤维。纤维的氧化反应速率被通过氧化外层的扩散所控制。预氧化不充分时，预氧化纤维的皮芯结构在炭化过程中形成碳纤维的两相结构（图 4）。芯部产生的微晶排列的规整程度比皮层低，择优取向亦较差，这样就使碳纤维的力学性能变差<sup>[4-6]</sup>。

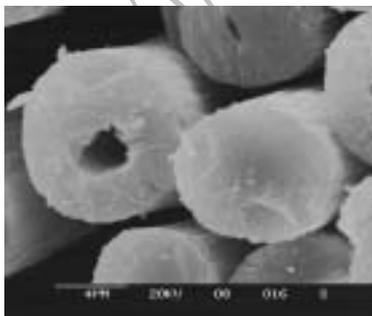


图 4 PAN 基碳纤维截面的皮芯形态结构

Fig.4 The SEM image of a carbon fiber

图 3 五种预氧化纤维皮芯比的变化趋势，量化了 FS%与温度的对应关系。由此看出，五种预氧化纤维 FS%增长快慢所对应温度区间为 240~280、280~300 和 210~240。210 下，Y-C、J-H、B-H 三种纤维的皮芯结构出现早于 S-L 和 R-X 两种纤维。这是因为 210 下，S-L 和 R-X 两种纤维尚未较快地在其表皮上形成含氧梯形聚合物。

在 225~240 范围内，B-H 纤维的 FS 较大，有利于纤维径相结构的均一化。在 240~260 之间，纤维 FS%增加率不同，且 FS%顺序与 t 值大小相一致。在 260~280 范围内，其它四种纤维皮芯比增长率较 S-L 纤维快，表明其均质化过程优于 S-L 纤维。纤维的氧化反应速率被通过氧化外层的扩散所控制。预氧化不充分时，预氧化纤维的皮芯结构在炭化过程中形成碳纤维的两相结构（图 4）。芯部产生的微晶排列的规整程度比皮层低，择优取向亦较差，这样就使碳纤维的力学性能变差<sup>[4-6]</sup>。

### 3 结论

(1) 210~240 间纤维皮芯结构不明显；240~260 之间预氧化反应剧烈，纤维 FS%迅速增大；260~300 内纤维 FS%增长变慢。

(2) 五种纤维热性能变化规律不同，导致产生皮芯结构时对应的温度不同，且与 FS%变化规律一致。

表明，纤维的皮芯结构可作为评价纤维预氧化程度的一个标志。

---

## 参 考 文 献

- [1] Wangxi, Zhang; Jie, Liu; Gang, Wu . Carbon,2003,14(41):2805.
- [2] ZHANG Shou chun, WEN Yue fang, YANG Yong gang, ZHENG Jing tang,  
LING Li cheng. New Carbon Materials , 2003 , 18 ( 4 ) : 315.
- [3] Peebles,L.H.,Encycl.Polym.Sci.Techol.Suppl.No.1.1(1976).AD-A007388(  
1975).
- [4] S.Hajir, Bahrami, P.Bajaj, K.Sen. Journal of Applied Polymer Science, 2003,88: 685.
- [5] S.C.Martin, J.J.Liggat, C.E.Snape. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 407.
- [6] P.Bajaj, T.V.Sreekumar, Kushal Sen, Rajeev Kumar, A.S.Brar.  
Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88: 1211.

### **The effect of temperature on core/shell structure during the preoxidation procession of PAN fibers**

LIU Jie, LI Jia, LIANG Jieying

*(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer  
Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)*

#### **Abstract:**

The formation and evolution of core/shell morphological structure, and the relationship between core/shell morphological structure and preoxidation temperature, thermo-chemical reaction and changes of structure during the preoxidation procession of different PAN precursors were studied by the combination of DSC, EA, SEM measurements and some traditional ones, such as density and optical microscope of various fibers. The formation and evolution of core/shell morphological structure are highly relevant to changes of physical and chemical properties and structural transformations of PAN fibers, which form perfectly corresponding connection with evolutions of density during the preoxidation. So, we can evaluate the pre-oxidation extent and physical and chemical properties of different PAN fibers by evolution of core/shell morphological structure .

**Keywords:** A. Carbon fibers, B. polyacrylonitrile ( PAN ) , C. Preoxidation,  
D core/shell structure



2006年全国高分子材料年会

**基金项目：**国家自然科学基金重点基金（50333070）和国家自然科学基金（50172004）

**作者简介：**刘杰（1952-），男，北京市人，教授，博士生导师，碳纤维工程与技术研究室主任，主要从事高性能碳纤维与功能碳纤维的基础理论与应用研发。E-mail: liuj@mail.buct.edu.cn