

# 国外纤维增强复合材料

第 二 辑

上海科学技术情报研究所



国外纤维增强复合材料

第二辑

\*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

\*

开本: 787×1092 1/16 印张: 7 字数: 173,000

1974年5月第1版 1974年5月第1次印刷

印数: 1—3,300

代号: 151634·179 定价: 1.05元

(只限国内发行)

# 前 言

纤维增强复合材料具有高的比刚度和比强度,抗疲劳性能也很好。它是一类很有前途的航空和空间技术用的新型材料。几年来,很多国家都在大力研究和发 展这种材料,并且已在飞机和火箭上实际试用。

为了配合我国科研、试制和应用的需 要,我们根据毛主席“洋为中用”的教导,在中国科学院上海硅酸盐研究所、上海碳素厂、中国科学院吉林应用化学研究所、上海新江机器厂、第三机械工业部六院六二五研究所、上海材料研究所以及上海纺织工学院等单位的共同协作下,选择了国外有关碳纤维及其复合材料方面的资料,编成本专辑出版,供有关人员参考。

由于我们水平有限,在编辑过程中定有不少错误和不妥之处,希读者指出。

# 目 录

## 原料

碳化聚丙烯腈纤维的制造方法..... 1

## 碳纤维

高模量碳纤维的生产和性能..... 4

用沥青制造高度取向的碳纤维.....13

高模量增强剂——碳纤维.....15

碳纤维的强度.....28

碳纤维的固有强度与非虎克特性.....35

碳素纤维上的表面裂纹.....46

内部缺陷对碳纤维强度的影响.....49

用电子显微镜研究人造丝制备的碳纤维和石墨纤维的微观结构.....55

高压电子显微镜对碳纤维内部缺陷的观察.....64

## 复合材料

用复合材料制造航空发动机导向叶片的发展.....70

石墨纤维增强的聚酰亚胺复合材料.....77

玻璃纤维、石墨纤维和硼纤维复合材料的飞机结构件的无损检验技术.....87

碳纤维增强层压材料的强度分析 .....100

## 消息

会议消息 .....107

简讯 .....109

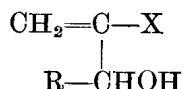
# 碳化聚丙烯腈纤维的制造方法

本专利是关于碳纤维，特别是作为高强度高模量碳纤维的聚丙烯腈原纤维的新而详细的制造方法。

众所周知，把丙烯腈聚合体加热时，易起闭环反应，变成碳纤维。为了得到优质碳纤维，关于具有良好共聚组成的丙烯腈纤维制造法及其合适的碳化方法，已有几个方案发表，但是关于碳纤维原料丙烯腈共聚体纤维在碳化前的工艺条件的讨论报告发表较少。

本专利是对具有高强度高模量碳纤维的聚丙烯腈原纤维进行积极研究的结果。将含有烃基丙烯腈的聚丙烯腈纤维经过特定处理后可得到良好的 X 射线特性，从而成功地得到容易碳化的聚丙烯腈原纤维。这就是，在制造含有下面通式表示的羟烷基丙烯系化合物的聚丙烯腈纤维时，在纺丝后即致密化，在加压蒸汽中拉伸，然后干热处理得到结晶化的聚丙烯腈纤维，即可碳化。此即为碳化聚丙烯腈纤维的制造方法。

通式：



(这里 X 为 CN 基或羟基，或者是羧基的酯；R 为氢或烃基)。

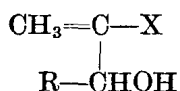
含有用上述通式表示的羟烷基丙烯腈化合物并用本专利制造的聚丙烯腈原纤维具有高的结晶取向度及生长良好的结晶粒子。具体的特征是有 85% 以上的 X 射线结晶取向度及在  $2\theta=17^\circ$  附近的主干涉峰的半宽值在  $1.60^\circ$  以下。

一般情况下，在制造本专利使用的、由丙烯腈和羟烷基丙烯腈化合物形成的共聚体时，采用自由基聚合或者阴离子聚合就容易进行。所用引发剂可采用通常的自由基引发剂，如：氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化氢等过氧化物，偶氮二异丁腈、 $\alpha, \alpha'$ -偶氮-( $\alpha, \alpha'$ -甲基戊腈)等偶氮化合物，过氧化钾——亚硫酸氢钠、过氧化氢——氯化亚铁、过硫酸铵——亚硫酸氢钠、过硫酸钾——磷酸氢钠等氧化还原体系引发剂以及能生成自由基的金属有机化合物。另外，还可以用放射线照射等方法，而且也不限于这些方法。同时，在这种情况下，引发剂的用量及其他条件也可按照一般的自由基聚合法来决定。

对丙烯腈而言，含羟烷基丙烯腈化合物的共聚比是 0.05~20% (克分子)，特别是 0.1~5% (克分子)为宜。如果含羟烷基丙烯腈的共聚比超过 20% (克分子)，热处理温度就要降低，使生成的耐热性高分子的强度下降。相反，含羟烷基丙烯腈的共聚比小于 0.05% (克分子)，则不可能收到本专利的效果。同时，其他如丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯、丙烯酸、衣康酸、丁烯二碳酸等具有共晶性的单体进行共聚是可能的。

关于聚合方法，溶液聚合、乳液聚合、本体聚合及悬浮聚合等方法都是好的。但是，溶液聚合、乳液聚合和悬浮聚合特别好。作为溶液聚合的溶剂，可以采用通常丙烯腈聚合用溶剂，例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷等都很好。

本专利所用共聚体的成份之一是上述的含羟烷基丙烯腈化合物,其通式如下:



对于 R, 氢或甲基、乙基、丙基、丁基、苯基等脂肪基以及脂环基或芳香基等都是好的。X 是氰基、羰基或羧酸酯,而且此种酯基团最好使用与 R 同样的烃基。

如果要把使用良好的含羟烷基丙烯腈化合物更具体地列出来,则通常是:2-羟甲基丙烯腈,2-羟甲基丙烯酸甲酯,2-羟甲基丙烯酸乙酯,2-羟甲基丙烯酸丁酯,2-羟甲基丙烯酸-2-乙基己酯,2-(1-羟乙基)丙烯腈,2-(1-羟乙基)丙烯酸甲酯,2-(1-羟乙基)丙烯酸乙酯,2-(1-羟乙基)丙烯酸丁酯,2-(1-羟丙基)丙烯腈,2-(1-羟丙基)丙烯酸酯类,2-(1-羟丁基)丙烯腈,2-(1-羟丁基)丙烯酸酯类,2-(1-羟基-2-甲丙基)丙烯腈,2-(1-羟基-2-甲丙基)丙烯酸酯类,2-(1-羟己基)丙烯腈,2-(1-羟己基)丙烯酸酯类,2-(1-羟辛基)丙烯腈,2-( $\alpha$ -羟苄基)丙烯腈,2-( $\alpha$ -羟苄基)丙烯酸甲酯,2-( $\alpha$ -羟基- $\rho$ -甲苄基)丙烯腈,2-羟甲基丙烯酸,2-[(羟基)(环己基)甲基]丙烯酸甲酯,2-(1-羟乙基)丙烯酸,2-(1-羟丙基)丙烯酸,2-(1-羟丁基)丙烯酸,2-( $\alpha$ -羟苄基)丙烯酸等。

关于本专利从共聚体的纺丝到致密的工艺,原来大家知道的方法都适用。纺丝后,拉伸也可以,不拉伸也可以,一般进行2~6倍前拉伸的纤维容易致密化,而且可以得到好的物性。本专利的致密化温度以80~200°C为好,然而这种致密化纤维的分子取向并不完全,再在加压水蒸汽中于100~140°C下拉伸,分子取向度即飞跃提高。这是由于水分子侵入纤维,使分子链间结合松弛,拉伸时分子链的进一步取向得以非常顺利地进行。因此,这是非常有效的方法。

以加压饱和水蒸汽作为媒体进行拉伸时,由于考虑到水的增塑作用或拉伸性能,特别是考虑到水蒸汽的单耗,温度为100~140°C是好的,此时所用压力一般是1.03~4.85公斤/厘米<sup>2</sup>。另外,这时的拉伸比根据致密化前的一次拉伸比而变化,它与一次拉伸比的乘积是6~20倍,较好的情况是8~15倍,这可得到适当的物性。对这时的处理状态没有其他限制,认为较好的是使纤维通过在两端有狭缝的容器,此容器中充满饱和加压水蒸汽。

如果继之进行热处理,那么在由于水的增塑作用而松弛的结构致密化的同时,可以看到结晶化现象和结晶粒子的长大。这是聚丙烯腈纤维形成过程的一大特征,也是本专利的有效特征。

这种热处理可以用箱式、滚筒式或者热流动床或者高温空气来进行,干热处理是必要的。热处理温度是100~300°C,最好是在140~250°C,紧张状态和松弛状态均可以进行,伸缩率保持在+3%~-5%时,可得到最佳结果。

把所得聚丙烯腈原纤维经过碳化即可得碳纤维。关于碳化方法,已有几个大家都知道的方法。例如首先在200~300°C预氧化处理后,在1,000°C附近碳化,再在2,000~3,000°C下石墨化,这种方法就可以采用,而且也不限于此。

根据上面的介绍,本专利不仅能使碳化和石墨化顺利进行,而且高温碳化后可制得高强度和高模量的碳纤维。

下面通过实例来具体说明本专利。

#### 实例 1.

把含有丙烯腈 98.5% (克分子)。2-羟乙基丙烯腈 1.0% (克分子)和丙烯磺酸钠 0.5% (克

分子)的共聚体溶解于二甲基砒亚砷中,并且调制成浓厚的纺丝原液,再把该原液在由二甲基砒亚砷与水组成的凝固浴中纺丝成形,水洗后拉伸3.5倍。然后,通过干燥使其致密化,再使纤维通过两端有狭缝的、充满加压饱和水蒸汽的容器在120°C下拉伸2.5倍。之后,用170°C的热滚筒处理3秒钟,使其结晶化,测定所得纤维的X射线特性。为了对碳纤维进行鉴定,先在200°C下热处理5小时,在氮气中以12小时升温到1300°C,再2小时升温到2,800°C进行加热处理。测定所得石墨纤维的物性,并把它示于下表。与此相对照的是,用同样的方法纺出纤维,把纤维一次拉伸8.9倍,然后只进行干燥致密化(比较试样A),对它进行同样的鉴定。

	聚丙烯腈原纤维			石墨化纤维	
	结晶取向度 (%)	半宽值 (度)	干涉强度 (c/s)	强度 (kg/mm <sup>2</sup> )	模量 (吨/mm <sup>2</sup> )
本专利试样	87.2	1.50	785	315	59
比较试样A	85.5	1.71	700	240	34

对照的结果是,本专利得到的聚丙烯腈纤维的结晶粒子比较大,而且从这种纤维得到的石墨纤维的物性比对照试样优良,这一点已经得到证实。

### 实例 2

以偶氮二异丁腈为引发剂,以二甲基砒亚砷为溶剂,把含有丙烯腈98.0%(克分子)、2-羟丁基丙烯腈1.5%(克分子)、丙烯磺酸钠0.5%(克分子)的丙烯腈共聚物用溶液聚合法进行调制。将该共聚体的二甲基砒亚砷浓溶液在由50%水和50%二甲基砒亚砷组成的凝固浴中进行纺丝、水洗,拉伸3倍、进行干燥致密化。

然后,在130°C下,于加压饱和水蒸汽中拉伸3.2倍,再直接用热滚筒在220°C中进行紧张热处理并以X射线测定所得纤维的特性,用与实例1同样的碳化条件制成石墨纤维,并进行鉴定。把用与此同样的方法纺丝的纤维拉伸9.5倍(比较试样B)并进行同样的鉴定。

	聚丙烯腈原纤维			石墨化纤维	
	结晶取向度 (%)	半宽值 (度)	干涉强度 (c/s)	强度 (kg/mm <sup>2</sup> )	模量 (吨/mm <sup>2</sup> )
本专利样品	92.1	1.55	890	352	62.1
比较试样B	87.4	1.78	780	184	24.3

从此表可知,本专利可得到优良的X射线特性以及石墨纤维的强度、模量。

### 实例 3

把用实例2的方法得到的干燥致密纤维在125°C的加压饱和水蒸汽中拉伸3.2倍,再用190°C的热滚筒直接进行紧张热处理(C)或用120°C的饱和水蒸汽进行热处理(D),用X射线测定所得纤维的特性,再用与实例1相同的碳化条件下石墨化,并对石墨纤维进行鉴定。

热 处 理	聚丙烯腈原纤维			石墨化纤维	
	结晶取向度 (%)	半宽值 (度)	干涉强度 (c/s)	强度 (kg/mm <sup>2</sup> )	模量 (吨/mm <sup>2</sup> )
(C) 干 热	93.2	1.51	875	346	54.1
(D) 湿 热	85.4	1.75	640	158	23.6

在加压饱和水蒸汽中拉伸后的热处理,必须采用干热处理才能得到本专利的效果。

# 高模量碳纤维的生产和性能

杨氏模量为  $410\text{GNm}^{-2}$  ( $60 \times 10^6 \text{ lbf in}^{-2}$ ) 的碳纤维是由石墨微晶(La 约为  $9\text{nm}$ ) 所组成, 这些石墨微晶的底面对纤维轴的择优取向在  $10^\circ$  以内。这种碳纤维是以聚丙烯腈纺织纤维经过热裂而制成。在聚合物链之间发生了分子间的反应, 而且在热裂的早期用张力使分子链保持平行于纤维轴而形成了一种原始的取向结构, 在较高温度时就成为取向的石墨结构。立体化学的因素是重要的, 同时因为这种纺织纤维含有宽度为  $15\text{nm}$ , 边缘清晰的原始小纤维, 热裂反应是限制在原始小纤维之内, 因而所制得的碳纤维也有一种纤维状结构, 取向的石墨微晶是包含在小纤维之中。

这种碳纤维的平均强度为  $2.0\text{GNm}^{-2}$  ( $300 \times 10^3 \text{ lbf in}^{-2}$ ), 是为纤维的缺陷所限制; 例如, 平均强度随试样测试长度的减短而增加。某些缺陷是由于原丝中含有杂质或空隙而来。若将碳纤维在  $2,700^\circ\text{C}$  拉伸, 微晶的取向度增加, 杨氏模量升至约  $689\text{GNm}^{-2}$  ( $100 \times 10^6 \text{ lbf in}^{-2}$ )。

## 一、引言

因为轻而且纤维轴向的杨氏模量和强度都高, 碳纤维在工艺中正在越来越为有用。这些性能在一种材料中的独特的结合, 使碳纤维成为一种引人感兴趣的而又有用的材料<sup>[15]</sup>。玻璃纤维具有同样高的强度, 但其刚性仅为高模量碳纤维的六分之一, 虽然钨丝的强度和刚性均与碳纤维相似, 但其密度则大十倍。

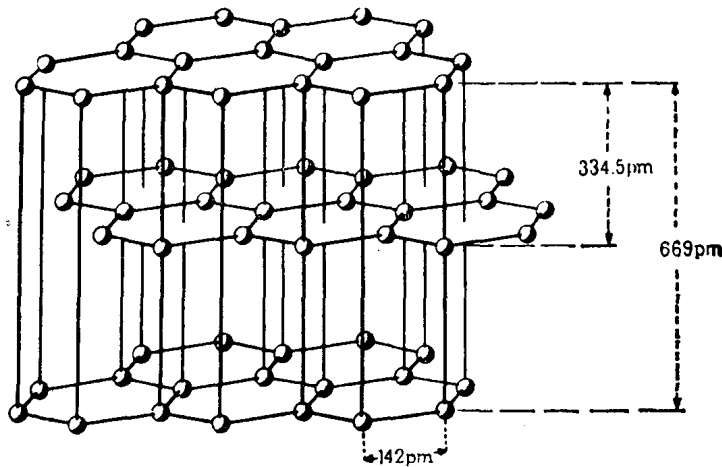


图1 石墨晶格

译者注: (1) GN 为 GigaNewton 之缩写,  $1\text{GN}=10^9\text{N}$ ,  $1\text{N}=10^5$  达因=102 克(力)

(2)  $\text{nm}=10^{-9}\text{m}$

图1中  $\text{pm}=10^{-12}\text{m}$



密度低 ( $2.26 \text{ gcm}^{-3}$ ) 与模量高均为石墨晶体的特性, 但只是沿层面的模量是高的<sup>[11]</sup>。图 1 所示为石墨晶体的各向异性很强的层状晶格, 它的平行于层面的弹性常数为

$$1,015 \text{ GNm}^{-2} (145 \times 10^9 \text{ lbf in}^{-2})$$

但沿 C 轴的杨氏模量仅为

$$35 \text{ GNm}^{-2} (5 \times 10^9 \text{ lbf in}^{-2})$$

因而任何多晶碳纤维必须具有平行于纤维轴的层面的高度择优取向, 这就是问题所在, 即要寻找一种制备具有所需的择优取向的多晶碳纤维的方法。

## 二、最初的考虑

对碳纤维来说, 它的明显的起点是一种纺织纤维, 这种纤维能被碳化, 但不熔融, 而生成一个原纤维的收缩的碳的复制品。这种纺织纤维含有长的链分子的聚集体, 这些链分子, 当完全伸直时, 其长度为  $0.1$  至  $1.0 \mu\text{m}$ , 而且又没有庞大的侧基, 因而能互相紧密堆积。在湿法纺丝中, 纤维先是这样形成的, 即将聚合物的溶液喷入一凝固浴中, 聚合物以纤维的形式在其中沉淀下来。这时纤维的力学性能很差, 即伸度很大强度很低, 因为聚合物分子是无序的, 然后将此纤维在高温拉伸  $4$  至  $8$  倍以使其链分子沿纤维轴向有序排列, 在此以后链间的引力大大增加, 然而纤维轴向的强度和杨氏模量有显著的提高, 例如抗张强度可增加一个数量级。典型的高强纤维的抗张强度约为  $0.5 \text{ GNm}^{-2}$ , 断裂伸长度为  $25\%$ , 起始杨氏模量约为  $10 \text{ GNm}^{-2}$ 。

图 2 所示为一幅将以碳-碳主链聚合物所制成的有序纤维转变成有序碳纤维的十分简单的二维的理想化的示意图, 其中: (a) 代表纺出后未经任何处理的纤维, 无序结构; (b) 代表拉伸后的纤维, 有序结构; (c) 代表用除去侧基但无主链链断所形成的在链间有交联的有序碳纤维。

十分重要的是, 在试从  $2b$  转变至  $2c$  的过程中, 不能容许其结构返回  $2a$ , 因为当其被加热至高于其拉伸温度时, 将有试欲返回的可能。曾进行了一些聚丙烯腈纤维纺丝拉伸比与所成的碳纤维的杨氏模量间的关系的工作, 结果表明纺丝时拉伸比的增加将提高碳纤维的杨氏模量<sup>[9]</sup>。

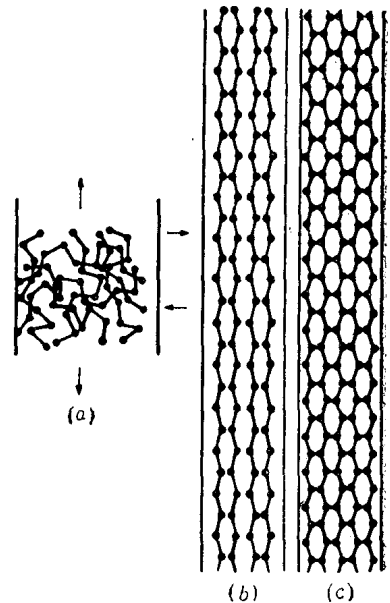


图 2 聚合物纤维转变成取向的碳纤维的理想化示意图

## 三、碳纤维的制备

不同模量的碳纤维是以如下所述比较简单的英国皇家原子能委员会的方法制成。将聚丙烯腈纤维的丝条绕在框上, 以阻止其收缩。然后将其置于一通空气的烘箱中在  $220^\circ\text{C}$  加热数小时直到变成黑色。然后将框上的纤维剪下, 在惰性气氛下碳化至  $1,000^\circ$ , 继续加热至  $1,500 \sim 2,500^\circ\text{C}$  之间的任一温度。在这一过程中纤维的收缩在纵横两个方向是十分不同的, 长度仅为  $13\%$  而直径达  $42\%$ 。这一各相异性的收缩表明纤维中的聚合物链是被排得更紧密了。

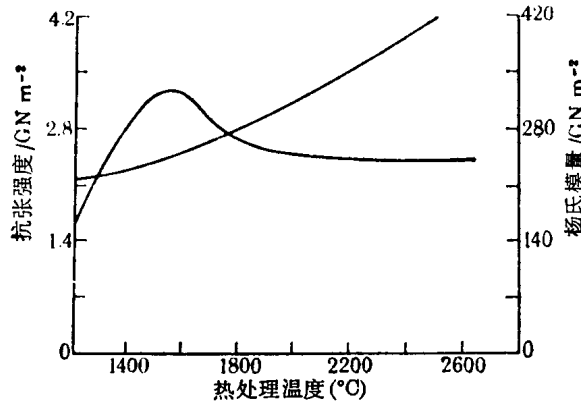


图3 以聚丙烯腈纤维制成的碳纤维的杨氏模量和抗张强度与热处理温度的关系

如图3所示,随热处理的最后温度的不同,可制得一系列具有不同杨氏模量的碳纤维,但涌现出两种主要的类型:(a)在高温端的高模量纤维,和(b)在中间处理温度(即1,500°C)的高强度纤维<sup>[10]</sup>。

#### 四、碳化过程的化学

聚丙烯腈纤维首先被选作为原纤维来进行研究,是因为这种聚合物有一全碳主链。同时,在所有一般纤维中它具有一种独特的性能,即当在200~220°C加热时能形成梯形聚合物。

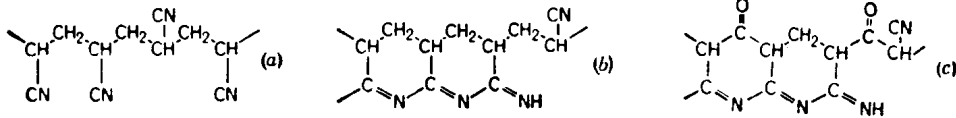


图4

(a) 聚丙烯腈的结构 (b) 聚丙烯腈梯形聚合物的结构 (c) 氧化聚丙烯腈梯形聚合物的结构

图4a所示为聚丙烯腈链的一部分;它可被看作为在每第二个碳原子上有一个极性很强的腈基(CN)的聚乙烯。它是无规立构的,因而所生成的纤维只有二维有序,即垂直于纤维轴。由于这一无规性阻止了真正的结晶,所以沿纤维轴是无序的。在真空中在200至220°C加热生成一种铜色的梯形聚合物,它是由自共轭的—C=N—C—链的形成而生成的氢化萘啶稠环所组成,见图4b<sup>[3]</sup>。

但是形成这种结构的程度,即形成的共轭链的长度,将明显地依赖于其无规性。这一梯形聚合物的形成十分有利于作为碳纤维的原材料,因为它提高聚合物的热稳定性。例如,若要将链断裂成二段,在同一环中必有两个键断裂;要得到小的挥发性片段,必须有四个键断裂,在相近的两个环中各断二键。

当聚丙烯腈纤维在空气中在220°C加热,氧被吸收而纤维变黑,仍然形成梯形聚合物加上在碳主链上由CH<sub>2</sub>基的氧化而生成的酮基,见图4c<sup>[18]</sup>。聚乙烯在同样情况下氧化也生成酮基,但不象聚丙烯腈那样快<sup>[2]</sup>。

在这氧化过程中也有其他反应进行着,但是酮基的形成可能是主要的一种反应。当这种氧化聚合物在惰性气氛中再加热至更高的温度,就发生了如下的分子间的反应而生成交联,导致模量上升。

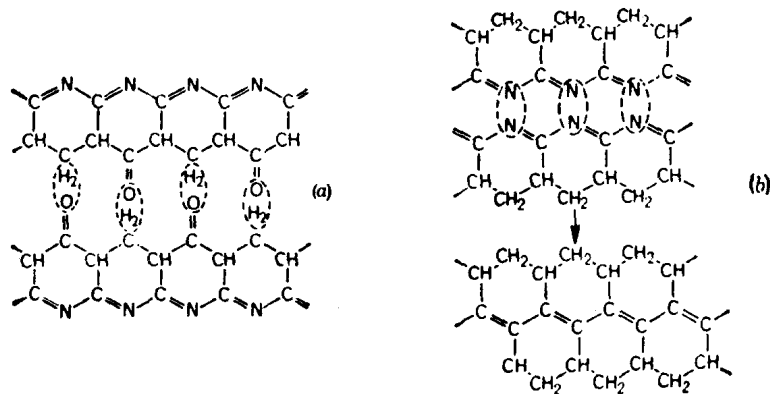


图 5

(a) 由分子间去水反应的交联 (b) 由分子间去氮反应的交联

图 5a 所示为链间的去水反应,这一反应在  $300\sim 400^{\circ}\text{C}$  之间开始。氮能被如图 5b 所示的反应所除去而形成链间的交联,而且因为它是不依赖于聚合物中氧的存在,这说明由未经氧化处理的聚丙烯腈纤维是如何形成碳纤维的。

能想象到一些其他分子间的反应,诸如去  $\text{HCN}$  和  $(\text{CH}_2)$ 。以前曾一时考虑到在氧化反应的过程中有交联的生成,但对氧化前后的纤维的力学性能作一仔细的观察就可看出这并非如此。

图 6a 为未经处理的聚丙烯腈原丝的应力-应变曲线。在起始模量之后为塑性形变,随着逐渐增加的正切模量而至断裂。图 6b 为氧化聚丙烯腈纤维的曲线,具有同样的起始模量,接着为一段易于产生的塑性形变而至断裂。这一段表明没有交联存在,以及次级模量低是由于梯形结构的形成而造成的极性腈基的损失,因为这些腈基在很大程度上是对链间的引力起着作用,因而影响纤维的强度。图 6c 所示,由于模量大大增高,表明由链间去水反应而引起的交联已经开始。

所有分子间反应都有一共同点:它们将十分依赖于空间因素,即立体化学。曾经指出在一固定的热裂温度大约需要 10 小时所有的反应才能完成。在温度升高时反应再次开始,若温度的增量为  $100^{\circ}\text{C}$ ,则另需 10 小时所有反应才再次完成<sup>[17]</sup>。

图 7 所示为纤维模量随热裂温度的发展,在此图上的每一点代表在这一温度点下所有反

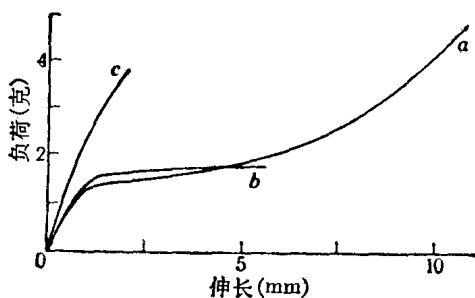


图 6 负荷-伸长曲线(试样有效长度 50 毫米)

- (a) 聚丙烯腈纤维
- (b) 氧化聚丙烯腈纤维
- (c) 热裂至  $400^{\circ}\text{C}$  后的氧化聚丙烯腈纤维

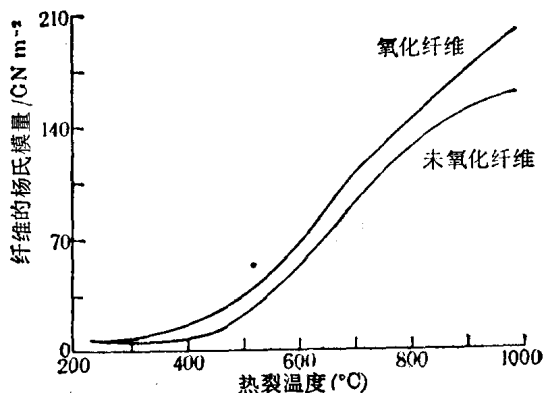


图 7 氧化和未氧化聚丙烯腈纤维的杨氏模量与热裂温度的关系

应已全部完成。在任一固定温度下反应全部完成后,使纤维冷却下来,取出一点试样进行性能测定,然后再开始加热热裂,再升高 100°C。

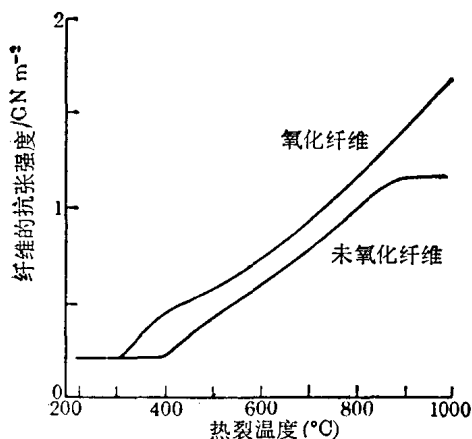


图 8 氧化和未氧化聚丙烯腈纤维的抗张强度与热裂温度的关系

图 8 表明纤维强度随热裂温度的发展行为与模量相似。

预氧化纤维在 300~400°C 之间开始交联,即模量增加,但是未经预氧化的纤维直到 400°C 以上未见这一现象。这一差别是由于预氧化聚合物的去水交联。未经氧化的纤维在此热裂过程的早期是被绕在玻璃框上,否则将产生巨大的纵向收缩,以致使纤维弯曲起来不宜于测试。

在 220 与 400°C 之间未经氧化的纤维失重约为 50%,在 1,000°C 的碳纤维的收率约为 30%。由于交联较早,预氧化纤维在此同一温度范围内失重为 16%,而在 1,000°C 碳纤维收率将近 50%。因而预氧化聚合物的较早交联减少了链断的量。

## 五、聚合物链取向的重要性

Watt 和 Johnson 曾进行了一个十分简单但是说明问题的实验,他们将聚丙烯腈丝条挂在 220°C 的空气烘箱中,丝条下端悬以不同重量的负荷<sup>[10]</sup>。按负荷的不同,有些丝条伸长了,而另一些却收缩了。在数小时后,将这些丝条取出并剪成适当的长度,然后将其热裂至 1,000, 1,500 和 2,500°C; 在热处理后对每种试样进行了杨氏模量的测定。所得结果示于图 9,结果表明,在预氧化时收缩的纤维的模量是相对地低,而那些伸长的纤维的模量则较高,这就以例证明了在预氧化时保持以及甚至增加聚合物链的取向度的重要性,以使所生成的交联具有较好的取向度而获得高的模量。

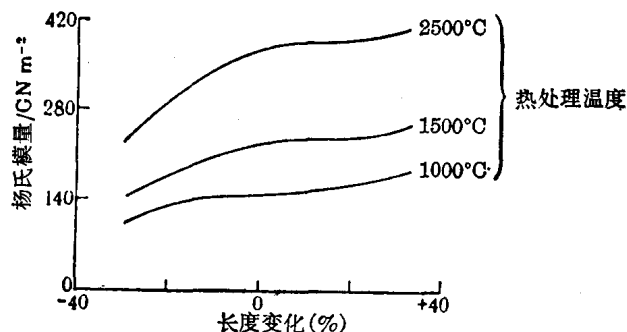


图 9 聚丙烯腈纤维在 220°C 预氧化后长度的变化与碳纤维模量间的关系

## 六、碳纤维的热拉伸

若将碳纤维加热至能产生塑性流动的温度,即约 2,700°C,拉伸亦能应用于碳纤维。图 10 所示为将结晶度很高的粘胶丝纤维经热裂所制得的、模量为 70 GNm<sup>-2</sup> 的碳纤维拉伸后的一些数据。所加负荷为每根纤维 1 克。为获得模量有显著的增加,需使其伸长较大,但在伸长为 300% 时就能得到模量为 630 GNm<sup>-2</sup> 的碳纤维<sup>[1]</sup>。用以聚丙烯腈制得的,模量为 420 GNm<sup>-2</sup> 的碳纤维给以拉伸,亦可得到类似的结果。每根纤维所受负荷相同,伸长仅为 27%,所得纤维的模量为 670 GNm<sup>-2</sup><sup>[6]</sup>。拉伸增加了微晶的取向度,但是似乎只有那些具有内部纤维状结构

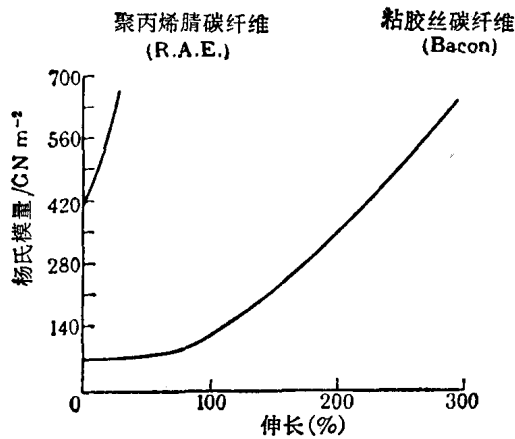


图 10 碳纤维在 2,750°C 拉伸后伸长长度与模量的关系

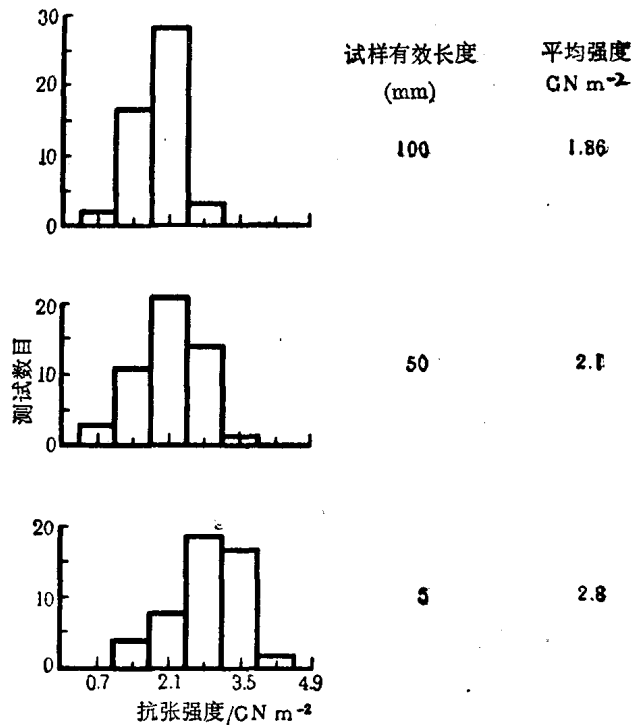


图 11 方块图表明碳纤维的试样有效长度对其强度的影响

的碳纤维才能被拉伸, 因为以沥青制得的碳纤维不能用热拉伸将其拉得太长。

## 七、纤维强度

杨氏模量是一种与方向有关但与尺寸无关的特性。强度对缺陷是十分敏感的, 因而纤维测试的有效长度将影响所观察到的强度。

图 11 所示为对同一批高模量碳纤维测试的结果, 测试有效长度为 10, 5 及 0.5 厘米三种; 分别测试 50 根纤维。平均强度随试样长度的缩短而增高, 这指明使强度下降的缺陷是无规分布的; 外推至长度 1 毫米, 其强度则为  $3.5 \text{ GNm}^{-2}$  [8]。曾被指出这些缺陷是原纤维中的空隙或杂质而一直被带到碳纤维中去的, 见图 12 [5]。曾经用光学显微镜对原纤维中可以见到的各种缺陷进行了鉴别和计数, 并得出了这样的结论, 即增进原纤维的洁净程度将会提高碳纤维的强度 [13, 14]。

如果我们看一下原纤维在室温的强度的标准偏差为平均值的 10%, 伸度约为 26%, 但这同一种纤维在液氮温度测试, 则其标准偏差为 26%, 伸度范围极广。这可能意味着, 在原纤维中具有结构上的缺陷, 当在塑性流动较为困难时, 这种缺陷对降低强度变得更为有效。

## 八、纤维结构

如所预料, X-光衍射指出: 杨氏模量是依赖于底面的取向度; 微晶是很小的, 面宽 ( $L_a$ ) 约为  $8 \text{ nm}$ , 层高 ( $L_c$ ) 约为  $6 \text{ nm}$  [4]。微晶似乎是一条一条地存在于从原纤维衍生出来的内部纤维状结构之中。所有的纺织用纤维都有这些长而细的小纤维, 宽  $10 \sim 20 \text{ nm}$ , 而且 X-光的

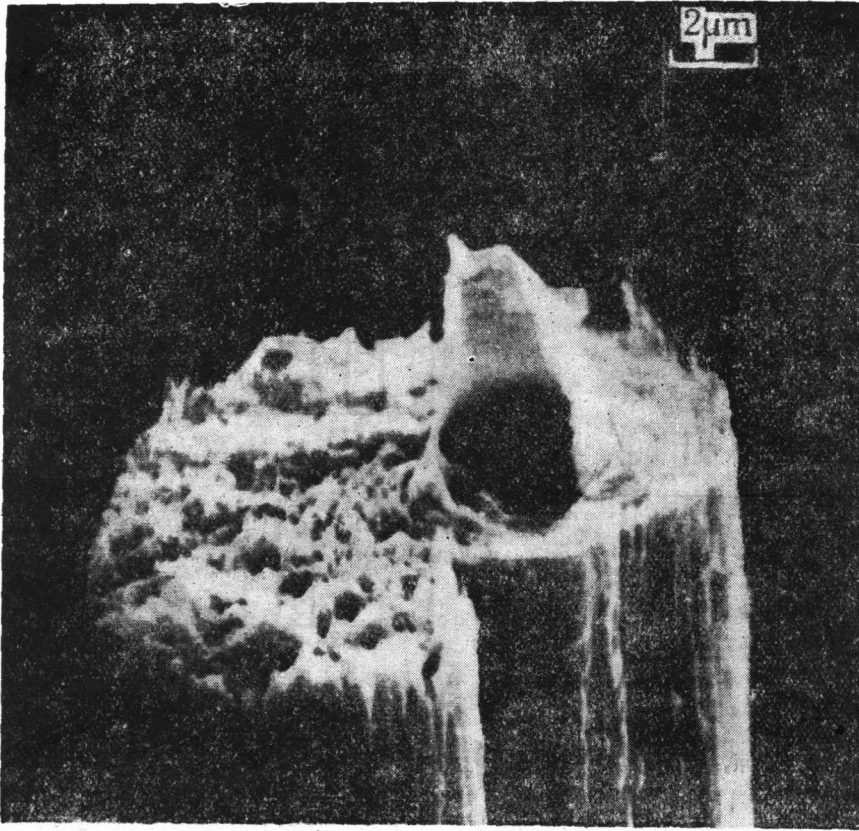


图 12 碳纤维中的内部缺陷

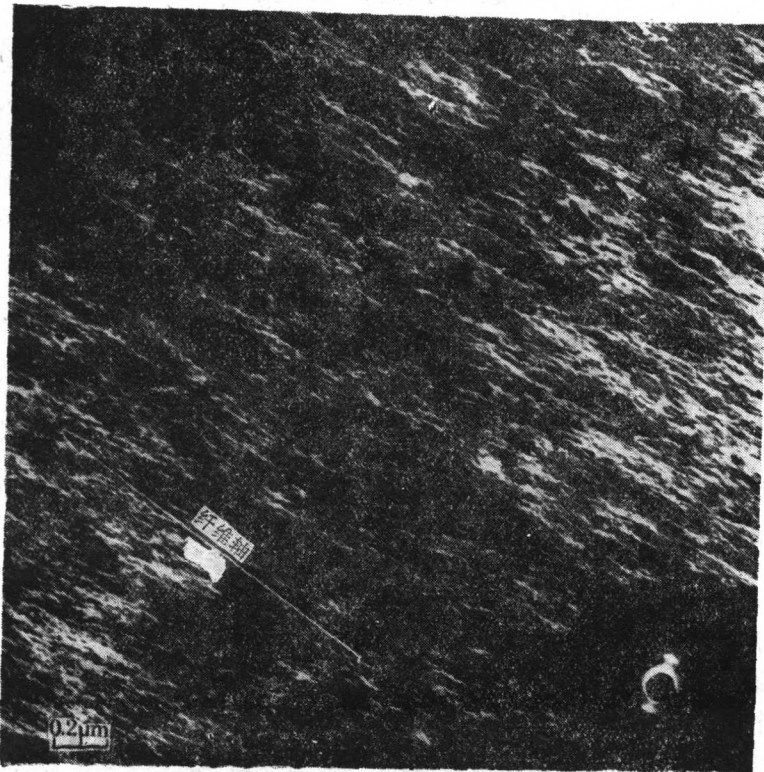


图 13 杨氏模量为  $400 \text{ GNn}^{-2}$  的碳纤维的超薄切片的电子显微镜照片

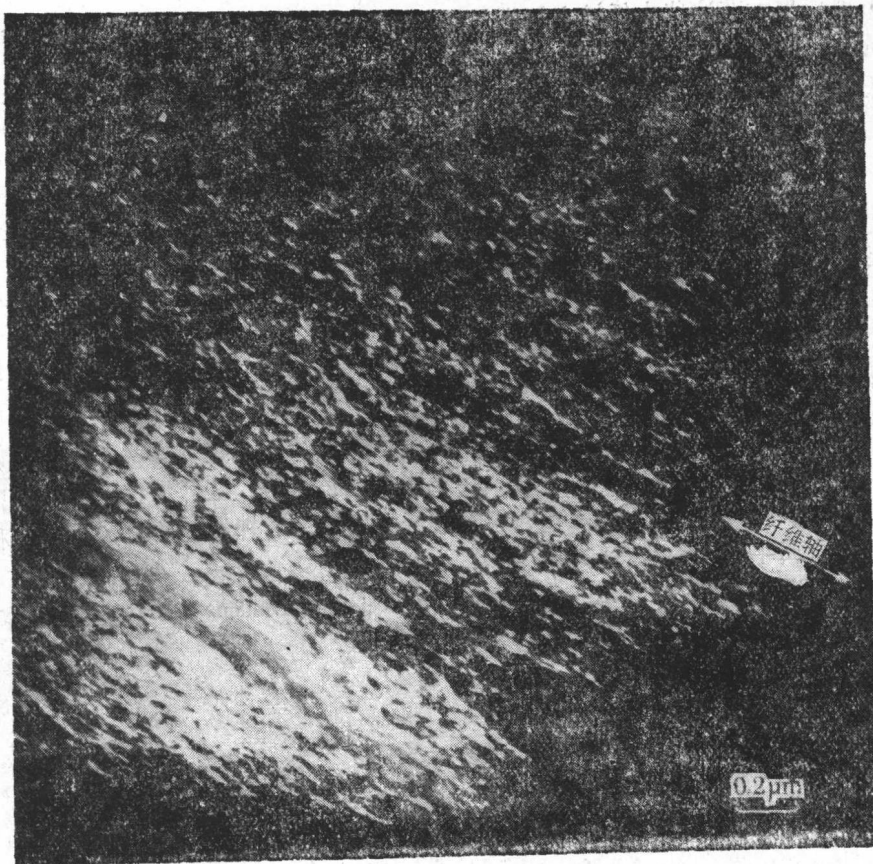


图 14 碳纤维超薄切片的暗场电子显微镜照片

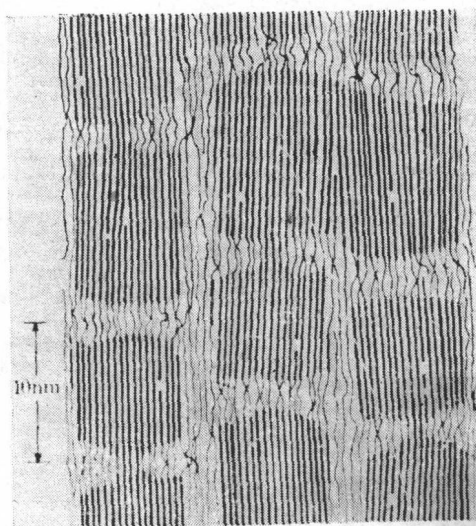


图 15 一种纺织纤维(Fortisan)的纵切面示意图

小角弥散散射揭示在这些小纤维之间有长而狭窄的空隙<sup>[12]</sup>。这些小纤维边缘将是为模量的发展所需的分子间反应的障碍,以致反应是被限制在小纤维之内,结果碳纤维就成为原纤维的似形态。用金刚石刀所切成的超薄切片在电子显微镜中能显示内部结构的细节;例如图 13 所示为一薄的切片,显示一种平行于纤维轴的纤维状组织<sup>[7]</sup>。

图 14 所示为显示 002 反射的超薄切片的暗场照相。

图 15 是一种强而高度结晶的纺织纤维(Fortisan\*)的模型。较黑(粗线条)部分是由无定形区相连接起来的有序的结晶区,而且正是由于无定型区纤维才显示出伸长和回复性能。很可能优良的石墨结晶是在结晶区生成,而无定形区则生成缺陷。例如,在预氧化时任其收缩的聚丙烯腈纤维的无序性将增加,在碳化后其模量和强度仅为在预氧化时不让其收缩的碳纤维的模量和强度的一半。

仅具有两相结晶的聚丙烯腈纤维是在纺织纤维中最缺少了解者之一;对于它们以及它们的缺陷对碳纤维的关系的进一步了解的工作是明显地必需的。碳纤维在最近三年中有了爆炸性的增长,而且碳纤维的工艺是走在我们对碳纤维的科学理解之前。这不是一种健康的状态,希望在今后三年中这种状态将得以弥补。

译自《Proceedings of the Royal Society of London》1970, 319(1536), 5~15。

注:文中角码是原文的参考文献编号。

---

\* 译者注: Fortisan 为美国生产的一种高强度三醋酸纤维的牌号。



# 用沥青制造高度取向的碳纤维

早先的报道中已经指出,碳纤维能够用沥青原料来制备,而且 Aiaki 和 Gomi 用中间工厂规模成功地从沥青制造出碳纤维。从沥青类制得的碳纤维具有各向同性结构,并且不能石墨化。近来,在实验室中发展了两种用沥青原料制备高度取向的碳纤维的方法。一是:在应力下以高于 1,800°C 的温度进行热处理。另一种是采用象从四苯基吩嗪制备的、类似沥青的特殊原料的工艺。

本文是报道前一种方法所得到的一些结果。

## 一、实验和结果

在本工作中所用的原始碳纤维是用中间工厂规模,从石脑油裂解时的副产物沥青,在 1,000°C 下制备而得到的。高温处理是用 2,000~3,000 黛的丝束,是在应力范围为 0.1~0.5 克/黛下进行的。样品用一台石墨管状炉,在 N<sub>2</sub> 气流中,以 125°C/分的速度加热至 2,500°C,保温约 3 分钟。可以清楚地观察到:在 1,800°C 以上,碳纤维长度的变化是随着所施加应力以及温度的增加而增加。其结果示于图 1。在 0.5 克/黛应力下处理所得到的碳纤维直径是 4.5~6.5 微米。

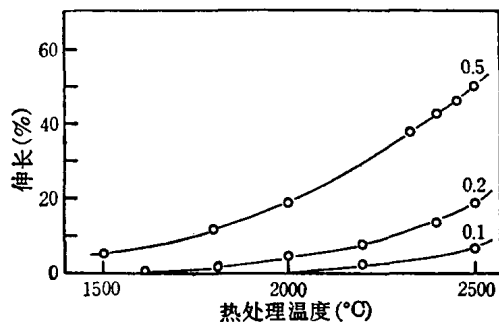


图1 热处理过程中,纤维长度变化和所施加应力之间的关系

(图中数字表示所施加的应力(克/黛))

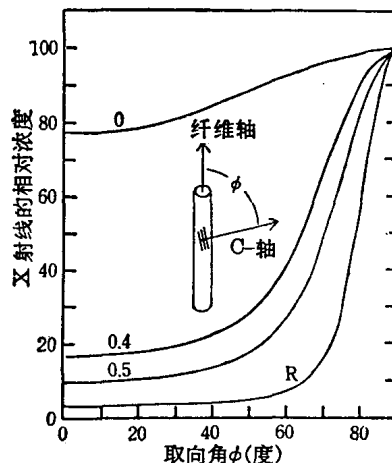


图2 热处理到 2,500°C 时,所施加应力和晶体取向之间的关系

0: 无应力                      0.4: 应力为 0.4 克/黛  
0.5: 应力为 0.5 克/黛      R: RAE“T”型碳纤维  
皇家飞机研究所

应力低于 0.2 克/黛,就不能有效地促使晶体较好地取向。但是,当所加张力增加到 0.3 克/黛以上时,晶体取向的改善就逐渐明显。图 2 是 X 光反射强度  $I(\phi)$  对反射晶体 C-轴与纤维轴的交角  $\phi$  所作的图。