

国外纤维增强复合材料

第四辑

上海科学技术情报研究所

国外纤维增强复合材料

第四辑

•
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: 10.25 字数: 260,000

1976年5月第1版 1976年5月第1次印刷

印数: 1—5,900

代号: 151634·282 定价: 1.30 元

(只限国内发行)

E

说 明

本辑介绍碳素纤维的原丝、表面处理,碳素纤维增强复合材料的制造工艺、性能测试、应用和设计。上海新江机器厂、上海碳素厂、中国科学院上海硅酸盐研究所、上海有色金属研究所、上海材料研究所、西北工业大学、第三机械工业部 625 研究所等单位参加了这辑的工作。

由于我们水平有限,在编辑出版工作中定有不少错误和不妥之处,希读者指出。

F136/100

目 录

原丝及碳纤维

热处理对聚丙烯腈基碳纤维性能的影响.....	(1)
聚丙烯腈纤维的热化学和热氧化反应.....	(9)
碳化的聚丙烯腈 (PAN) 纤维中结构的本源	(19)

表面处理

石墨纤维的表面处理.....	(24)
----------------	------

复合材料

新型纤维增强材料.....	(31)
碳纤维复合材料的一些结构特性.....	(39)
纤维增强铝复合材料.....	(44)
连续铸造的铝-碳纤维复合材料及其抗拉性能	(49)
成型过程对碳纤维增强塑料微观结构的影响.....	(52)
复合材料的疲劳试验.....	(54)
碳-碳复合材料的超声鉴定	(62)
用非破坏性与破坏性测试法鉴定重返大气层的碳-碳隔热罩的性能	(70)
碳-碳复合材料的热处理过程和 X-射线晶体学结构及热性能之间的 关系.....	(77)

应 用

碳纤维应用的现状.....	(83)
石墨和碳纤维复合材料的应用.....	(89)
碳纤维复合材料在英国的应用.....	(94)

新型复合材料在宇宙航行中的应用	(105)
新型复合材料在飞机上的应用	(114)
铝-硼/硅复合材料作为飞机零件的材料工艺	(123)
碳纤维增强塑料压气机叶片的制造与性能	(128)
碳纤维复合材料结构的连接概念	(133)

设 计

复合材料的设计	(139)
---------------	-------

消 息

TF-39 风扇叶片正在试验	(159)
用碳纤维做 V-7D 外翼壁板	(159)
机身上采用碳纤维	(159)

热处理对聚丙烯腈基碳纤维性能的影响

摘 要

关于热处理对间断式制造的聚丙烯腈基碳纤维的抗张强度和模量的影响,有些研究者已有报导。本文是讨论用连续方法来热处理的纤维,并指出了所得性能上的明显不同;论述了热处理对抗张强度、弹性模量、密度、电阻率、含碳量和抗氧化性能的影响;评述了按热处理的最后情况来区分的三种碳纤维在各种基体材料中的使用情况,这些基体材料包括:环氧、酚醛、碳、聚酰胺、金属和热塑塑料。联系目前采用的各种试验方法,讨论了典型的复合材料和纤维的性能。

一、引 言

早在1968年,Morganite Modmor Limited (MML) 就已有高模量高强度的聚丙烯腈基的碳纤维供应了。这种产品被称为摩达麻 I 型和 II 型,最初是用间断式来制造的,是一束1公尺长有1000根单丝的纤维。

1970年12月在MML和Whittaker—Morgan Incorporated 都开始用连续工艺来制造碳纤维,现在Morganite Modmor Incorporated (MMI), Costa Mesa, California 也生产摩达麻型的产品。最初只制造 I 型和 II 型的连续长纤维。后来发展了一种 III 型的产品,应用于那些首先要作经济上考虑的场合以及需要破裂应变大的地方。

虽然间断式工艺和连续式工艺能生产性

能相似的产品,但是还有某些明显的不同。本文将通过热处理对一系列性能(诸如密度、电阻率、含碳量和抗氧化性能以及抗张强度和弹性模量)的影响,来更完整地阐明连续长纤维的特征。

二、实 验 方 法

1. 纤维的极限抗张强度和模量

目前用三种不同的方法来表示碳纤维的极限抗张强度和弹性模量:(1)单纤维;(2)经预浸渍的纤维束;(3)复合材料的抗张强度测量。虽然所测得的模量值十分相符,但抗张强度有相当不同。

MML 和 MMI 同一些其他制造者一样,都采用单纤维来测定纤维的结构性能。在单纤维测量中,跨距对极限抗张强度的影响最为主要。Blakelock 和 Lovell 报导了跨距对间断式生产的摩达麻 I 型和 II 型纤维强度的影响,如图1所示。他们的工作结果表明,当跨距从2吋减少到1吋时,抗张强度大致

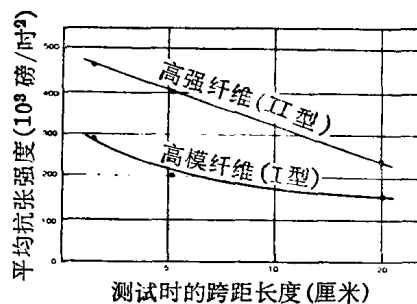


图1 跨距对50根纤维平均强度的影响

增加 50,000 磅/吋²。最近报导了若采用跨距 0.05 吋,将会比采用跨距 1 吋高 33%。近来 MMI 也证实了跨距为 1 吋的极限抗张强度比跨距为 2 吋的高 5~25%,视所测试的产品类型而定。Morganite 早先所发表的和本文所列的全部数据都是采用跨距 2 吋(5 厘米)来测定的。在单纤维测量中,必须测量纤维的直径。摩达麻牌号的纤维具有圆形横截面,很容易用显微镜来测得。在 MML 和 MMI 则都采用一台 Walson 像切变目镜来测量。校正则采用标准的钨丝和激光技术来进行。

至于第二个方法,通常用的是测试整个已预浸渍过的纤维束或小股纤维。因为纤维束的横截面积可以从测定其密度和单位长度的重量来推算,所以纤维的直径就用不着再测量了。与单纤维测量相比,根据 Morganite 的经验,这个方法的缺点是:纤维的预浸渍、固化和样片的粘接等等成本较高,时间花费也很大;其次,对一家纤维制造者来说,测试单纤维能收集更多的情况。但是至少有两家厂商现在还在采用这个方法,而且试验结果显然是满意的。我们已从一些样品的测试中看到采用预浸渍纤维束的方法,所测得的极限抗张强度来与我们的标准方法相比,要高 10~15%。

测定纤维结构性能的第三个方法是用复合材料的抗张样品来进行测试。由这种方法所获得的纤维的模量和抗张强度的数据,与前面两个方法相比,对于最后材料制造来说,或许更有价值。在英国,这种方法已经成为检验纤维性能的标准方法。我们感到在 Morganite,这种方法并不会比预浸渍纤维束化费更大,而且如果现在就从单纤维测量改过来,那么在这方面将会更好一些。

2. 纤维和复合材料的密度

在 MMI,是采用沉浮法来测定纤维和复合材料的密度的。该方法是把试样放入二溴

甲烷和三氯乙烯的混合物中,继之则在至少为 26 吋汞高的真空下,将溶液煮沸两分钟。然后使溶液在调节其密度之前,冷却到室温。调节时,使试样既不沉没也不浮起来。用比重计测量混合液体密度,就得出所测试样的密度。用这种方法所得到的数值与用阿基米德重量法(就是将在空气中的重量与在水中的重量相比的方法)所得到的数值正好符合。

3. 电 阻 率

碳纤维的电阻可以通过测量单位长度的一整束碳纤维或一整根碳纱的电阻来获得。截面积可以从密度和单位长度重量的测量来计算,故而得到电阻率 ρ 是容易的。

三、结果的讨论

聚丙烯腈纤维在进行碳化和石墨化之前需要稳定化。这种稳定化过程就是在低温时把试样在张力下在空气中加热到 200~300°C 的氧化阶段。Watt 和 Johnson 已经研究了由各种交联反应引起的纤维的化学和结构变化。本文所有数据都是将稳定了的聚丙烯腈纤维在惰性气氛下进一步热处理而得到的。

1. 结 构 性 能

热处理对于用连续法制造的碳纤维的极限抗张强度和弹性模量的影响示于图 2。可以看出在 500~1500°C 范围里,纤维抗张强度随着烧成温度升高而迅速增加。然后保持恒定,一直到 3000°C。当温度升高到 1500°C 以上时,用连续化工艺所制的碳纤维强度保持不变,这是与用间断式工艺所制的碳纤维明显不同之处。后者的最高强度大约为 400,000 磅/吋²,当温度升高到 3,000°C 时就降低到只有 250,000 磅/吋²。另一方面用连续工艺所制的碳纤维的弹性模量随着烧成温

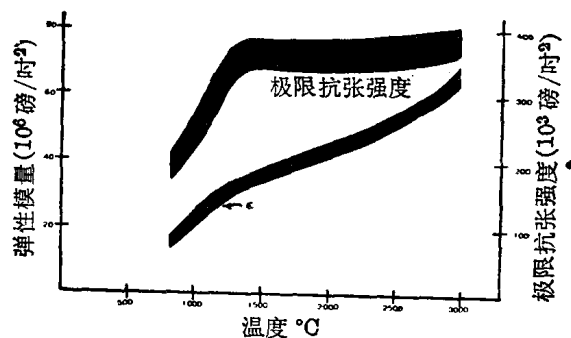


图2 热处理对稳定的聚丙烯腈基连续纤维的弹性模量和抗张强度的影响

度升高成正比地增加,在 3000°C 附近达到约为 70×10^5 磅/吋²。这种正比关系也在用间断式热处理的聚丙烯腈基纤维中发现。

用连续工艺制造的 I 型纤维可用于刚度和高强都有要求的结构件上,这是这种纤维的优点。而先前用间断方式制造的 I 型纤维一般来说只用于刚度作为主要要求场所。然而,如果考虑的仅仅是刚度或其他因素,例如热膨胀性能,那么间断式制造的纤维也是受欢迎的。要考虑的基点是:这类用间断方式和用连续化工艺所制造的碳纤维,不应该不考虑它们在抗张强度、密度和热膨胀系数上有明显的差别,而交替使用。

2. 密度和电阻率

聚丙烯腈基纤维的热处理对密度和电阻率的影响示于图 3。可以看出:一直到大约 1000°C 为止,密度增加得很快。进一步热处理到 2000°C 时,密度却缓慢下降。超过 2000°C 后,随着温度升高而成正比地增高的现象重又出现。在 1000~2000°C 范围内,密度缓慢下降的情况,在其他碳纤维方面也同样被发现,例如纤维素基的纤维。一般认为在这个范围内,密度出人意外地下降是由于当挥发性物质从纤维结构内部逸出时,产生了开口气孔超过闭口气孔现象的缘故。这种说法看来是合乎逻辑的,因为在这一热处理温度范围内,纤维的直径始终比较稳定。进

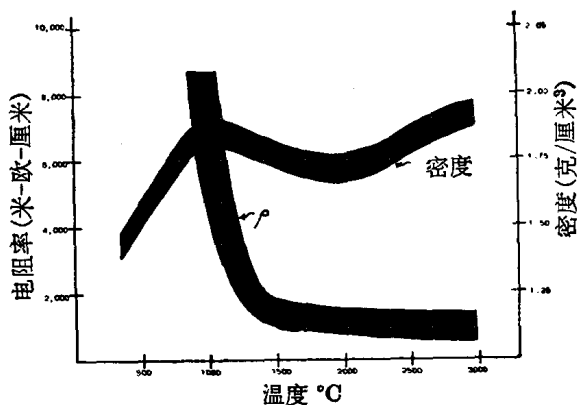


图3 热处理对稳定的聚丙烯腈基连续碳纤维的密度和电阻率的影响

一步热处理到 2000°C 以上,引起纤维的经向收缩,从而导致晶体层间距缩小,使得密度增加。

从图 3 还可以看到电阻率随着热处理温度成反比地变化。在 1500°C 以前,随着温度上升电阻率激烈地下降。接着在 1500~3000°C 范围内这种下降的趋势就或多或少地变得缓慢了。

考虑到碳纤维在比强度和比模量方面比其他结构材料都优越时,密度无疑是一个很重要的因素。在决定复合材料中的纤维体积时,密度也是重要的。如果对密度错误的估计,在纤维体积计算上可以引起相当大的误差。应该注意到,摩达麻所制造的 I 型、II 型和 III 型连续纤维所具有的密度和用间断式制造的 1 公尺长的纤维是不相同的。

3. 含碳量和含灰量

Truesdail Laboratories Inc. 测得了几种类型的碳纤维的含碳量和含灰量。含碳量是采用燃烧法测定的。其百分精度随着含量而变化,含碳量低的样品比含碳量接近 100% 的更为精确。

正如预期的那样,含碳量和含灰量随最高热处理温度而变化。如图 4 所示。从理论上来说,聚丙烯腈纤维的含碳量约 68%。在 1000~1500°C 范围内含碳量随着温度上升

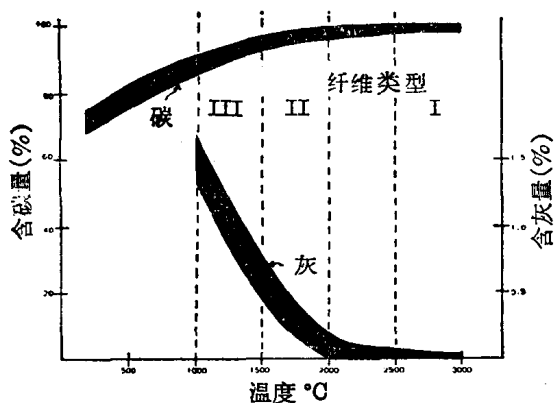


图4 热处理对稳定的聚丙烯腈基连续纤维的含碳量和含灰量的影响

而成正比地增加到86~95%。进一步热处理到3000°C,含碳量基本上达到100%。与此相反,含灰量随着温度上升而减少。从差不多在1000°C时为1.5%,到温度超过2500°C时,就减少到零。

正如图4所示,可按不同的温度范围来把纤维分类。这是为了更完善地简化国内近六家工厂目前所供应的12种以上聚丙烯腈基的高强-高模碳纤维。一般来说,所有这些产品均属这三种类型中的一种。

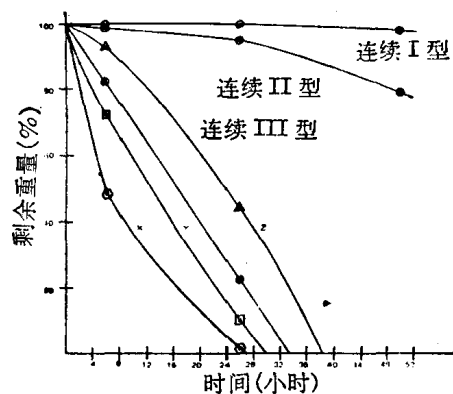
4. 抗氧化性

碳和石墨在室温下对于空气基本上是惰性的。在300°C以下,碳和石墨是所有元素中最不活泼的元素之一。不会被氢、氧、氯、水汽、硫以及大多数的酸和碱侵蚀,然而有些强氧化性的酸,例如硝酸和硫酸(浓度超过75%)将会侵蚀碳和石墨。在300°C以上,碳在空气中开始氧化,而石墨是晶态碳,一直到450°C还是相当惰性的。

至于晶体结构,现有的聚丙烯腈基纤维皆属碳的范畴,因为都没有达到具有层间距 $d(002)$ 为3.35Å的完整的石墨结构。但是纤维在2500°C以上经受了石墨化处理之后,至少按温度来分,可以认为是石墨了,虽然生成的是乱层结构(中间层间距3.44Å)。在热稳定性和化学稳定性方面,这些纤维已呈现

石墨的特性。

研究对连续摩达麻纤维I型、II型和III型以及III型中的X,Y,Z三种竞争性纤维的抗氧化性进行了研究。这一研究是在400°C静止的空气中进行的。其结果示于图5。



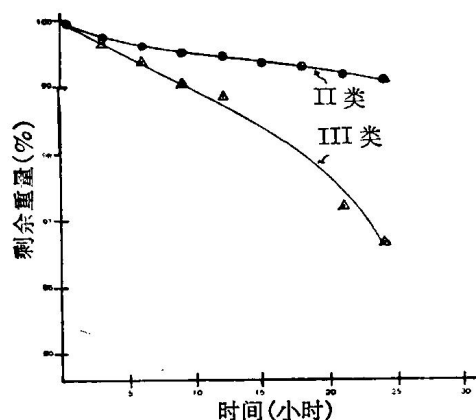
所 推 荐 的 基 体		
III 型	II 型	I 型
环氧聚酯 尼 龙	和 III 型 相 同	和 III 型 相 同
	聚苯并咪唑 聚喹啉 苯 酚 碳	和 II 型 相 同
		金 属

图5 在400°C静止空气中研究 Modmor 连续纤维的氧化

在这里我们可以看到:所有III型产品在40小时内全部被氧化了。然而I型纤维基本上保存其原来重量的100%。如所预期的那样,II型纤维居中,50小时后重量损失约为20%。

在San Diego的通用动力公司根据与NASA签订的合同NAS-26198所进行的工作中,进一步表明了这种性能的重要性。这个工作包括在700°F,在空气中碳纤维补强聚酰胺(Skybond 710)复合材料的降解作用。在这些复合材料中所用的纤维不是Modmor II型和III型,而是与之相类似的纤维。这个工作的结果示于图6。我们可以发现纤维类

型不同,引起复合材料的重量损失就有很大不同。还可以看到用 III 型纤维增强的复合材料,其弯曲强度经预氧化后激烈地下降。而用 II 型纤维制的复合材料的强度基本上不变。



抗弯强度(10^3 磅/时²)

纤维分类	III	II
原先	239	212
600°C 100 小时		217
200 小时	43	204
400 小时		214

图 6 在 700°K 空气中碳纤维-聚酰胺 (Skybond 710)复合材料的降解

根据上述两种纤维和聚酰胺制成的复合材料的氧化研究, III 型纤维不能用来补强诸如聚酰胺、聚苯并噻唑啉、金属或碳等高温基体。II 型纤维看来适用于包括高温有机基体在内的许多基体。而 I 型纤维则是补强金属基和补强上述那些有机材料的最好材料。几种值得推荐的, 可用于连续纤维的基体示于图 5。

四、连续摩达麻纤维的性能和结构

1. 纤维性能

摩达麻连续碳纤维制品的性能已列成表, 作为目前有代表性的产品。标准的摩达麻 I 型、II 型和 III 型纤维的平均物理和机

表 1 摩达麻连续碳纤维的性能

实 验	I 型	I 型	II 型	III 型
弹性模量(10^6 磅/时 ²)	65	58	42	34
极限抗张强度(10^3 磅/时 ²)	390	360	300	350
密度(克/厘米 ³)	1.9	1.86	1.71	1.78
扭 曲 (转/呎)	0	0	0	0

* 上述数据系测量时跨距为 2 吋 (5 厘米) 的单纤维强度

械性能列于表 1。一种新的实验性的 I 型产品数据也列在表 1 中。在上述表中, 特别使人感到兴趣的是抗张强度从 350,000 增至 400,000 磅/时²时, 弹性模量从 34×10^6 磅/时²增加到 65×10^6 磅/时²。

2. 纤维结构

现在已有各种形式的摩达麻碳纤维制品供应, 这些产品综合在表 2 中。这些制品是根据某些实际需要而发展的。首先, 根数较少的束或纱是用于二维或三维织物的编结上。其次, 根数较多的, 例如 40,000 根的纤维束使 MMI 能供应价格低的制品。织物和毡用来满足希望有某种方向性或便于取置的各种需要。还供应切短了的纤维。一系列新的摩达麻补强热塑性模压成型的复合材料是以片状来供应的。其中一些式样见图 7。

表 2 摩达麻碳纤维的形式

- 束——3,000; 5,000; 10,000; 20,000 30,000; 40,000 (根/束)
- 织物——四方的和匹头的纺织品
- 毡——1/2 到 3 吋厚
- 切短的纤维——1/8 到 2 吋长

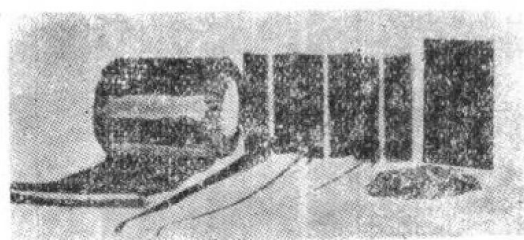


图 7 产品的排列(从左到右): 织物、纤维束、毡、切断的纤维

五、摩达麻补强材料的性能

1. 用环氧树脂为基体

任何一种复合材料系统的强度性能不仅取决于纤维和树脂的性能,而且也决定于某些其他因素,像纤维体积、制造技术和测试方法。在MMI复合材料的样品全部采用有商品供应的Shell 828/NMA/BDMA系统来制备,其配比为100:85:1。先算好制造纤维体积含量为60%的复合材料所需的纤维用量,然后把这种数量的纤维浸到树脂体系中,接着放在一具两端敞开的模子里加压,一直压到模子的凸肩为止。用实验室加热的小压机,将压力在120°C下保持1小时。冷却后,把复合材料从模子中取出,并以60°C/小时的升温速度加热到180°C,保持4小时。然后把跨距对厚度的比分别为25:1和4:1的试

样进行弯曲强度和短梁剪切强度试验。十字夹头的速度为0.02吋/秒。

纤维体积或许是影响复合材料强度性能测量的最重要的因素。对用摩达麻连续纤维III型与828的复合材料进行了纤维体积对弯曲强度和剪切强度影响的研究,其结果示于图8。由此可以看到当纤维体积从50%增加到65%时弯曲强度迅速增加。而剪切强

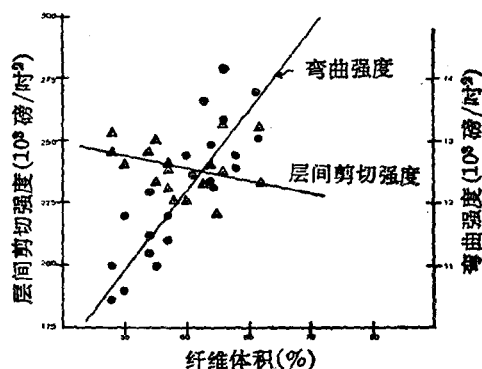


图8 纤维体积对摩达麻连续纤维III型-828复合材料弯曲强度和剪切强度的影响

表3 连续摩达麻纤维/环氧树脂复合材料的单向性能

纤维/树脂	抗张强度 10 ³ 磅/吋 ²	抗张模量 10 ⁶ 磅/吋 ²	弯曲强度 10 ³ 磅/吋 ²	弯曲模量 10 ⁶ 磅/吋 ²	短束纤维 剪切强度 10 ³ 磅/吋 ²	复合材料 密度 克/厘米 ³	固化树 脂密度 克/厘米 ³	纤维 密度 克/厘米 ³	纤维 体积 (%)	数据来源
I型/934	156	30.0	188	31.2	6	1.63	1.30	1.83	58.9	Fiberite
I型/5208			186	29	10					Narmco
I型/shell 828	173**	29.7	176	27	9.3	1.61	1.215	1.86	61.2	MMT
II型/934	196	23.6	238	25.3	13.9	1.54	1.30	1.71	58.5	Fiberite
II型/5206			213.5	21.6	16.2	1.52	1.25	1.71	58.7	Narmco
II型/5208			219.4	23.7	14.9					Narmco
II型/5209	173	23.3	250.3	24.0	14.0					Narmco
II型/PR-286			220	20.3	12.2	1.52	1.27	1.71	56.8	3M
II型/shell828	221**	22.0	217	20.3	12.3	1.515	1.215	1.71	60.6	MMI
III型/934	149	19.8	245	19.5	15.1	1.57	1.30	1.77	57.4	Fiberite
III型/5208	193	19.3								Narmco
III型/5209	177	18.4	211	16.4		1.53	1.235	1.77	55.1	Narmco
III型/shell 828	197	—	233	17.5	12.7	1.555	1.215	1.77	61.3	MMI
III型/934	192	20.5	232	19.7	8.6	1.53	1.30	1.77	59.6	Fiberite
III型/5208			251	21.8	11.8					Narmco
III型/PR-286			213.5	15.9	9.7		1.27	1.77		3M
III型/PR-288			211.3	15.5	12.2	1.548	1.27	1.77	55.6	3M

* 假定气孔为零,由复合材料、固化树脂和纤维密度来推算

** 测试系用具有铝粘结片的废试样进行

度在这个范围里却稍有下降,但是在弯曲强度接近 300,000 磅/吋²时,剪切强度可达到 12,000 磅/吋²。必须注意纤维体积是由纤维、固化的树脂和复合材料的密度计算出来的,同时不考虑可能存在的气孔。

除了摩达麻-828 复合材料的内部数据以外,某些厂商,例如 Fiberite, Narmco 和 Minnesota Mining and Manufacturing 亦曾利用另外一些环氧树脂系统测得了一些性能数据。摩达麻连续纤维制品的最近数据综合于表 3 上,使人特别感到兴趣的是与先前报导的、1 公尺长的间断式制品相比,用摩达麻连续纤维 I 型得到了较高的复合材料强度性能。然而可以看出:由纤维到复合材料性能,最高强度的转移是用 III 型纤维得到的,若用 I 型纤维,则强度转移最低。必须注意,表上列出的 I 型和 II 型复合材料的全部数据全都是用经过表面处理过的纤维来获得的,未经处理和经过处理的 III 型纤维制品的数据也都列出来了。为了改善树脂对纤维的界面粘接,I 型和 II 型纤维需要进行表面处理,否则剪切强度低于 8,000 磅/吋²。

2. 碳为基体

有机基体只有在低于 300°C 左右是稳定的,因此它受到了限制。为了利用目前的碳纤维在高于这个温度时仍具有特有的极佳的比强度性能和比弹性模量性能,就必须选择一种基体,这种基体不仅有高温稳定性,而且与补强材料在化学上和物理上相匹配。根据这些前提,也许没有一种体系能够得到比碳-碳复合材料更佳的结果了。

Parmec 用单向的 II 型复合材料说明了碳纤维补强碳的复合材料的巨大可能性。用树脂热解和化学气相沉积相结合的工艺获得了高致密的碳-碳复合材料,抗弯强度和模量值分别高达 177,000 磅/吋²和 25×10^6 磅/吋²。从这一报导以后,抗弯强度达到 $(180 \sim 220) \times 10^3$ 磅/吋² 的范围。

但是,在某些感兴趣的领域中,人们既不考虑单向碳-碳体系,也不需要最佳的结构性能。对于这些应用,正在研究用摩达麻 I 型和 II 型连续纤维制成的毡和织物。虽然有些厂商发表了大量的数据,但都没有用处。早先的某些工作所表明的聚丙烯腈基毡的明显优点示于表 4。这些数据是在化学气相沉积 (CVD) 碳素基体体系基础上得到的,表明了纤维体积和复合材料的密度对所得强度性能的影响。

表 4 Pyco-Bond 针织的聚丙烯腈原丝毡的机械性能数据

材 料	密 度 (克/厘米 ³)	纤维 体积 (%)	弯 曲 张 度 (磅/吋 ²)		切剪强度 (磅/吋 ²)
			E*	F**	
摩达麻 II 毡	1.69	3	8,200		
	1.84	10	21,600	15,300	5,100
	1.81	18.4	32,000		6,000
G-1550 螺螄基织物	1.77	21.7	23,700	21,400	
	1.71	34	20,600	16,800	5,100
	1.80		11,000		
螺螄基碳毡		46	18,900		

* 沿边方向

** 平的方向

3. 金属基体

由于许多原因,用金属作为基体来和碳纤维复合是有兴趣的。其中一个原因是在 300°C 以上的空气中使用时,能防止再氧化。但是许多金属存在着下列问题:

1. 许多金属不能很好地浸润碳纤维;
2. 在高温时有形成碳化物,碳溶解在金属体系中或者纤维被氧化的危险,除非有极好的镀层。

已经发展了一些工艺,使得上述问题减少到最低限度,或者可以略而不计。其中一个工艺是把低共熔的铝-硅合金镀在商品碳纤维上。据报导,这种复合材料的强度比基于混合物定律所推算出来的理论值高。假定这些复合材料的热周转温度范围在铝的可

能使用的温度范围之内($-193\sim 500^{\circ}\text{C}$),则不会影响它们的抗张强度。这些复合材料的显微结构研究表明铝合金基体已经完善地浸润并包围了纤维,而两者之间则不存在相互反应层。

Baker 和 Jackson 报导了关于连续摩达麻 I 型纤维/铝复合材料的最近结果,当纤维体积约为 30% 时,抗张强度接近 80,000 磅/时²,模量值为 $19\sim 22\times 10^6$ 磅/时²。

虽然,铝复合材料已引起了足够的注意,但用其他的金属体系,例如铅/锡和镁,也进行了研究。铅/锡合金在高负荷下缺乏机械强度,以致于在使用上受到了限制,例如不能作为轴承。用摩达麻 I 型连续纤维做成的复合材料,在纤维体积是 9% 时,抗张强度为 30,000 磅/时²,模量为 5×10^6 磅/时²。在用作轴承时就发现磨损速率为通常的铅/锡材料的四分之一,而且磨损发生在相对面上。干燥的不上油的摩擦系数是 0.6。使用切短的碳纤维,则摩擦系数为 0.1,同时在相对面上没有显著的磨损。到目前为止,尽管用镁来做的复合材料的弹性模量从 6×10^6 磅/时²增加到 18×10^6 磅/时²,但是,由于结合太差,强度性能的改进很小。差不多现在正在进行的,在金属基方面的所有的工作都采用或者是聚丙烯腈基高模量纤维,或者是螺螄基高模量

纤维,这些纤维都已至少加热到 2500°C ,经过石墨化后,比那些较低温度热处理的纤维更不易氧化,更富有匹配性。

六、结 论

1. 将稳定了的聚丙烯腈纤维用连续工艺进行热处理所得的碳纤维具有某些不同于用间断式所得的碳纤维的性能,特别是密度和抗张强度。

2. 对于任何特定的基体来说,作为补强材料的各种纤维类型的选择,不仅要考虑纤维的结构性能,而且要考虑到纤维和基体材料之间在整个所需要的温度范围内的稳定性和相容性。

3. 比较复合材料和纤维数据,就可以晓得试验过程、纤维体积和生产技术的影响。

4. 纤维和复合材料的强度正在不断地提高,因为纤维和预渍品的制造者正在改进他们的产品,并克服生产上的困难。

参考文献 10 篇(略)

译自 "New horizons in materials and processing (18th National SAMPE Symposium and Exhibition Vol. 16) p. 165~174, 1973."

聚丙烯腈纤维的热化学和热氧化反应

摘 要

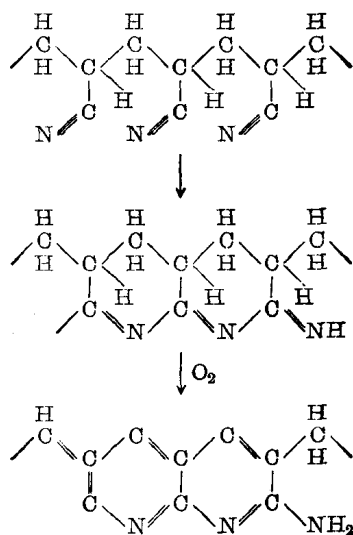
要使聚丙烯腈 (PAN) 纤维成功地转变成高强度、高模量的纤维, 在一定程度上取决于对 PAN 聚合物的热反应和氧化反应的了解。前驱纤维的化学和形态学支配着纤维复合材料的极限机械性能。由于缺乏这方面的了解, 致使用热解的 PAN 纤维来补强聚合物母体, 尚未发挥它的整个潜力。本文着重从化学方面说明这一问题, 同时介绍采用的新分析技术来鉴定 PAN 在热化学反应中产生的各种挥发物。在 PAN 前驱体转化为可石墨化的碳纤维的过程中, 所发生的主要化学反应是通过所发放的气体的分析来确定的。

一、引 言

从了解聚丙烯腈 (以下简称 PAN) 这样的聚合物转变为高模的碳纤维和石墨纤维的观点来看, PAN 的热反应和氧化反应的机理是相当重要的。尽管碳纤维和石墨纤维已成功地作为有机基体的增强材料来应用, 但制得的复合材料用作结构材料的整个潜力尚未曾实现, 这在很大程度上是由于复合材料中不易获得优良的结合以及应力难以通过碳-环氧界面传递所致。最近复合材料研究工作的进展指出: 碳纤维或石墨纤维的聚合物前驱体的化学和形态学对聚合物基体中的外观结合具有重要的影响。本研究工作, 试图阐述关于从 PAN 前驱体生成可石墨化的碳纤维过程中的化学反应。

涉及 PAN 纤维转化为可石墨化的碳素

的热反应和氧化反应问题的文献中, 在机理方面的解释大多是不一致的, 它们主要是根据 1950 年 Houtz 提出的公式, 对基于一种环化机理的热稳定进行论证。



在 1964 年, 由 Madorsky 所编纂的关于 PAN 热降解化学汇编中反映出, 挥发分解产物的组成中, 有若干未确定的组成物, 以及至今仍未解决的一些矛盾。

我们已经提出了一个较为完整的, 关于近来那些企图描述随伴着 PAN 纤维稳定化而发生的化学变化以及与这些变化相关的放出气体的分析报告。在进一步阐明 PAN 稳定化化学方面, 我们的经验是借助于分析技术的新发展, 来着手解决一些矛盾。本文通过先进技术的运用, 用差热分析和放出气体分析的实验来描述 PAN 纤维的行为。使用这种方法所得到的结果, 使我们能明确地检定在加温过程中, 在 PAN 中所发生的那些反应; 通过放出气体确切的鉴定, 对于稳定化的化学机理也作出了肯定的结论。

二、实验方法

本工作主要的努力集中于应用质谱热分析技术,来鉴定在一个预定温度周期内,降解过程中放出气体的种类。其方法是用一台差热分析仪,有控制地来热解试样。在差热分析仪上,配有一台高分辨力的质谱仪。这台质谱仪反复地扫描分解产物的质谱。这种技术早先已经介绍过,它特别适用于这类研究,因为它排除了采用捕集、分批收集以及处理等程序,而所有这些程序都是气体潜在的误差来源。

在一有代表性的实验中,采用了下列步骤:称取一定量的研碎的纤维(15~20毫克)装到差热分析仪的试样杯中。这个仪器的排气口上附有一个分子射线形成器,它直接馈送给质谱仪的离子源。将差热分析仪抽真空到 10^{-6} ~ 10^{-7} 托,然后便开始按程序升温(通常速度 $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$)。在 PAN 变成碳和石墨的热变中,由于所发生的过程的复杂性,单一类型的实验,不可能对挥发性混合物中所存在的降解产物完整地鉴定,提供出充分的数据,这一点从 260°C 左右开始的温度范围内尤其如此。差热分析表明,在这一温度范围内,发生一快速的放热反应,并可以认为:与此同时,纤维发生了若干深刻的化学变化。为了获得所希望的细节,对质谱仪采用了三种不同的操作方式:电磁扫描,照相记录,以及静电扫描。但不管操作方式如何,信号源的条件保持不变,即以50电子伏特作为电离势。在电磁扫描方式中(最常用的),在3~4分钟时间内,反复对1500至5000高斯磁场强度范围进行扫描,来获得一个12至140amu的广阔的质谱范围。进行这些扫描时,分辨率预先调在1:2000上,这一数值是在 $m/e=28$ 时,区分 N_2 , CO , C_2H_4 和 CH_2N 所需要的最小分辨率。

与上述电磁探测方法相反,照相底片记

录技术是在保持分辨率为1:2500的情况下,一瞬间把整个质谱范围内的信息积分下来。因此,照相底片检测系统的主要价值在于底片的积分能力。在本工作中,只是在放热温度范围进行的照相记录,而且它主要被用于选择合适的质谱范围,以便对它进行足够快地扫描,确定短暂放热现象的化学性质。

快速扫描是通过应用仪器中备有的静电方式操作来完成的。静电扫描有这样的优点,就是:它能最大程度地利用仪器的有效分辨力,而且,能够在一个程序温度控制过程中,对各个峰值连续地进行观察。但是,它有局限性,只能同时监测两种质量(虽然,单一的质量往往含有三个或者四个峰值)。故,静电扫描能使所研究的物质作半定量的比较,只要试样数量和仪器条件,在两次试验之间是重复的话。此外,由于所扫描的质谱范围狭窄,使它的质量区分的可能性减到了最小。可是这样对扫描整个质谱范围来说,这种方式是既不实用又非所需。

因此,静电扫描这种技术只是限于研究这样一些物质,即在阐明放热过程的化学时,已被其他技术表明的是属于最重要的那些。这种操作方法也被用于那些单独的实验来检定 H_2 气的放出,因为,这样的实验需要一组不同的操作条件。

本研究工作中,质谱热分析仪是经过改装的,就是:在差热分析仪上面装设了一个电离规,并且和差示泵系统串联,这样便能连续地测量总的放出气体的气压,电离规所发出的信息则从一个纸卷记录仪上读出。

在每个实验的全过程中,试样的温度用差热分析仪的试样热电偶,连续地来监控。

三、纤维处理

本研究方案中,所采用的 PAN 纤维是 American Cyaramid Corporation 的一种产品。它是一种试验性的均聚物,这类编号叫

做 Bacth 4-2。在工作中, 针对下面四种不同的纤维处理条件研究了它们的热解化学。

(1) 未处理的纤维

(2) 在有流动空气的烘箱中, 在不经受张力的情况下, 在 225°C 中预氧化 22 小时的纤维。

(3) 在一台热天平内的静止空气中, 在 230°C, 经 22 小时预氧化的纤维。

(4) 在 2×10^{-4} 托真空度下, 在 230°C 中热处理 22 小时的纤维。

四、降解化学

未经处理的 PAN 纤维, 在 275°C 附近, 发生一个强烈的放热分解反应, 同时自动地到达约 300°C 的一个峰值温度, 这种现象由图 1 的差热曲线表现出来。从图 1 看出再高温度的降解 (600°C 和 600°C 以上) 似乎具有吸热的特征。否则的话, 这种纤维热曲线基本上是无特性的了。未经处理纤维的放热反

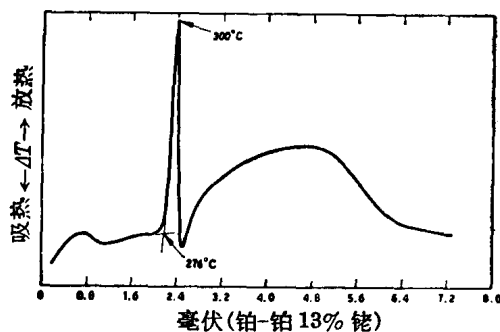


图 1 未经处理 PAN 纤维的差热分析曲线

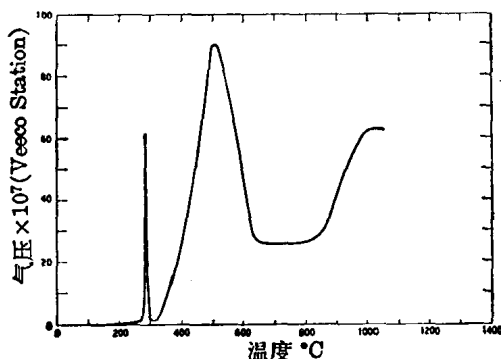


图 2 未经处理 PAN 纤维的热气压记录图

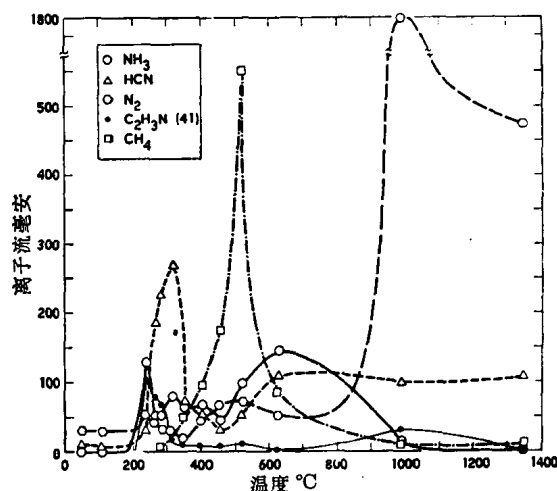


图 3 未经处理的 PAN 纤维分解时放出气体的分析

应伴随有大量的挥发产物释出, 如图 2 的气压记录曲线所示。未经处理的纤维的热气压曲线的其余部分有两个大的峰值, 它们的最大值分别出现在 500°C 和 1000°C, 这些情况, 可参照图 3 所示的、放出来的气体和蒸气的质谱分析结果, 来部分地了解。这些结果是采用质谱仪和磁性扫描方式来获得的。如图 3 所示, 低温时的放热现象伴有氨、氰化氢和乙腈的释出。同时, 丙烯腈和较高级的腈也有一定的出现; 但是, 为了简化起见, 它们的曲线没有表示在图 3 中。在中间各温度下, 甲烷、氨、以及氰化氢是主要的产物, 而氮则要在 900°C 以及 900°C 以上才占优势。用仪器较高的分辨力, 频繁地扫, 重复这种试验, 发现上述试验结果是可定性地重复的; 但是, 要分析放热分解区域内所想要的细节, 则需要另外的实验。就是通过逐一分解几种相等规格的试样, 并且只对每个试样的谱线一个狭窄范围反复地进行静电扫描, 来获得那些细节, 一系列实验所产生的结果示于图 4。图 4 的数据只表示, 那些在 PAN 放热分解时所放出的气体品种的半定量的相对含量。气体品种的检定是明确无疑的, 因为来自相同质量的其他一些离子的可能的干扰, 已通过采用在光谱仪中适当的分解而排除了。现

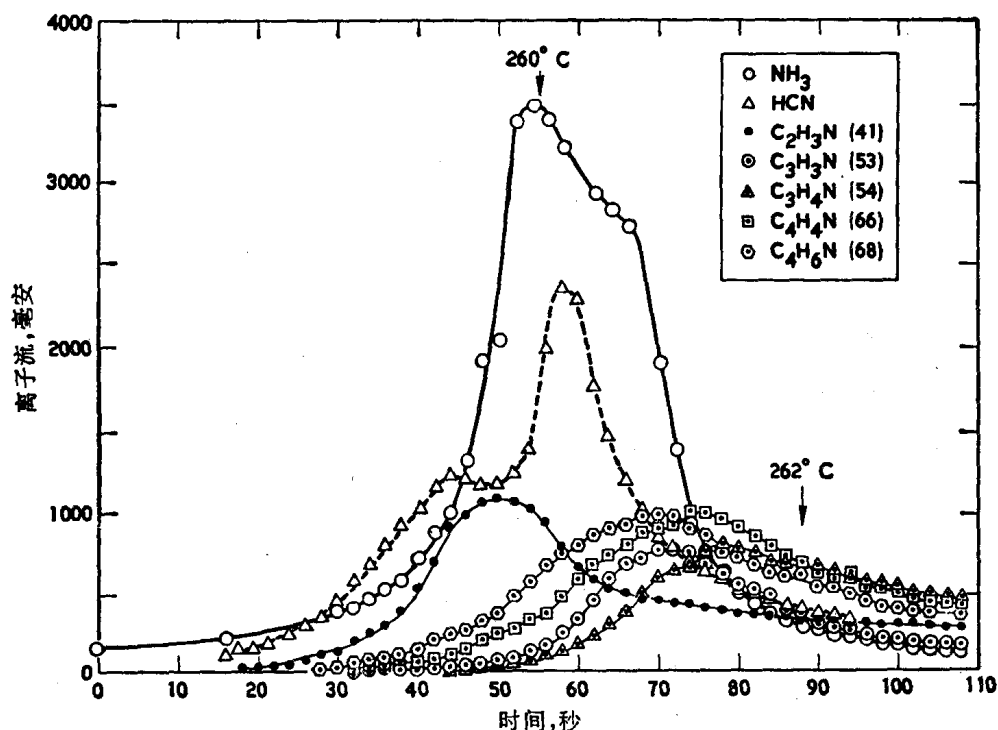


图4 未经处理的 PAN 纤维放热时放出气体的细节

存的数据表明, 氨和氰化氢是放热分解反应中主要的副产物, 同时, 它们当中带有数量显著的乙腈 ($m/e=54$), 丙烯腈 ($m/e=53$), 丙腈 ($m/e=54$), 甲基丙烯腈 ($m/e=66$) 乙烯乙腈 ($n/e=66$)*, 以及丁腈 ($m/e=68$)。仪器也探测出相应的烃类, 在数量上大约为腈类物质的十分之一之多, 但是, 此类物质在过程中看来是不重要的。

静电扫描也被用来监测未经处理的

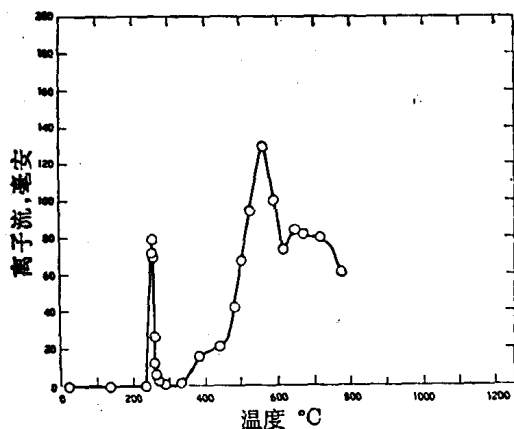


图5 关于未经处理 PAN 纤维分解时氢放出的分析

PAN 所放出的氢。其实验结果如图 5 所示。从图 5 可观察到, 在差不多是放热温度上, 有一个锐利的峰, 由于这一峰看来很强, 故而当把仪器有意识地将 $m/e=2$ 调到最大灵敏度时, 它就相应于一个相当小体积的氢。第二个氢峰出现在 500°C 和 800°C 之间, 这可以根据烃的裂化 (Fragmentation) 来解释。开始的 H_2 峰虽然小, 但却是出乎意料的, 因为以前许多研究工作者未曾报道过它是一种显著的产物。而且, 它出现的温度要比对来自有机聚合物的氢, 通常所预期出现的温度低得多。

上述结果说明, 放热过程中所包含的反应, 要比早先根据关于 PAN 系的报导所预计的更加复杂。

把在流动空气中预氧化的 PAN 纤维, 进行上述类似的研究。差热分析表明, 并不存在那个低温尖锐的放热 (见图 6 所示)。代替它的是一个宽阔而平坦的反应, 而放热峰则位移到了较高的温度。图 7 是它相应的气

* $n/e=66$ 的 n 恐系 m 之误——译者注。