

国外纤维增强复合材料

第七辑

Q327.3

/7

上海科学技术文献出版社

国外纤维增强复合材料

(第七辑)

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海中华印刷厂印刷 黄陵厂订

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 9.25 字数: 230,000

1979年8月第1版 1979年8月第1次印刷

印数: 1—5,600

书号: 15192·25 定价: 1.20元

前 言

近年来,随着航空、空间等技术的迅速发展,对材料性能的要求愈来愈高。为了配合我国研制和发展纤维增强复合材料,根据毛主席“洋为中用”的教导,我们在上海碳素厂、中国科学院上海硅酸盐研究所、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所、六二一所、中国科学院金属研究所、西北工业大学、上海材料所、上海合成纤维研究所、《科技情报通讯》编辑部等单位的共同协作下,先后曾编译出版了《国外纤维增强复合材料》一至六辑。这是第七辑。

本辑介绍纤维增强复合材料的结构设计、测试与应用;碳/碳复合材料的性能与应用;碳纤维原丝的评价及碳纤维的结构;碳纤维增强玻璃的研究以及纤维增强复合材料的混合迭层加工方法的探讨等,供有关科技人员参考。

由于我们水平有限,在编辑工作中定会有许多错误和不妥之处,希读者指正。

上海科学技术情报研究所

1978年11月

FB86/28

目 录

制备高强度碳纤维用的稳定化原丝的评价.....	(1)
碳纤维的空洞结构及性质.....	(8)
聚丙烯腈(PAN)纤维基的碳毡研制与性能	(14)
化学气相沉积碳/碳复合材料的性能与应用	(19)
随处理条件而变的碳毡/碳基质复合材料的性能	(35)
碳/碳三维正交材料的性能	(48)
烧蚀环境下的碳/碳材料	(64)
碳/碳复合材料增强方法的选择	(78)
碳/碳复合材料——固体燃料火箭喷管材料的加工、设计和试验.....	(85)
用碳纤维增强玻璃的可能性.....	(99)
用声发射技术鉴别纤维复合材料的微观断裂方式.....	(103)
混合迭层加工法.....	(115)
复合材料结构的新设计思想.....	(122)
复合材料的结构设计过程.....	(131)
复合材料飞机研究的最后阶段.....	(142)

制备高强度碳纤维用的稳定化原丝的评价

摘 要

为了更好地掌握直接石墨化的方法,将不同氧化温度、张力和持续时间结合起来对 PAN 纤维样品进行了稳定化处理(即预氧化处理——译者注),同时还对每次处理后的遗留物的重量损失百分数和化学组成进行了测定。

事实已证明,纤维遗留物的化学分析数据和重量损失数据可以用来决定 PAN 纤维的稳定化程度。

一、引 言

评价用于石墨化纤维的原丝的简单方法是将碳纤维原丝直接石墨化,这是一个比较方便的方法,在最小的变化条件下,这种方法可以用来评价实验用的原丝。该方法由两个阶段构成,即稳定化阶段和石墨化阶段。第一阶段牵涉到一个低温处理,它改变聚合物纱线成为部分碳化的纤维,使其能忍受下一阶段剧烈的高温石墨化热处理。第一阶段通常发生氧化反应和别的反应,例如同时发生环化反应。在这一阶段可能有多种反应,所以要完全了解稳定化过程是非常困难的。

稳定化阶段可能是整个过程中最重要的阶段,其原因有二:第一,稳定化的条件虽然可以准确地控制,但在条件变化很小的情况下便可以引起碳纤维物理性能的变化;第二,石墨化无法矫正没有很好稳定的纤维。因此,第一阶段氧化时间的长短、温度和张力都是非常重要的。进一步了解在稳定化过程中发生的情况,将有助于制出更好的碳纤维。所

以,我们必须充分地研究氧化时间、温度、张力对聚合物纱线的化学性质的影响。

制取碳纤维最广泛采用的原丝是聚丙烯腈(PAN)纤维,该纤维的热解机理在很早以前就已研究过了,而且由 PAN 纤维生产高模量碳纤维的方法也已公开。虽然对 PAN 的热解曾用气相色谱、质谱以及其它技术广泛地进行了研究,但极少用过化学分析方法,特别是对直接石墨化的 PAN 纤维的遗留物。在原丝中控制重量损失的方法方面的知识仍嫌不足,而在这一过程中希望得到高的碳产率是重要的目标。

通过 PAN 的等温氧化热处理的研究发现,在遗留物中 C/O 比值能达到一个最小值。由此我们可以得出结论:直接石墨化过程中纤维稳定化所必须的时间可以由遗留物的化学分析来决定。由 PAN 纤维吸取氧的速率会突然停止,以及即使延长热处理时间也不会改变这种情况的事实,可以证明这样一个理论,即 PAN 纤维的氧化反应速率是由氧向纤维芯的扩散速度决定的。

二、实 验

为了对直接石墨化方法中的稳定化阶段作出评价,在各种恒定温度和张力的条件下将纱线环置于管式电炉中加热不同的时间。测定纱线样品的重量损失和化学组成。

用于本研究的纤维是 Dralon T: 一种丙烯腈的纯聚合物纤维,为狗骨形断面,断裂伸长为 23%,强度为 4.6 克/袋,模量为 7.5 克/袋,800/384 袋纤维,用于实验的纤维没有经过任何热稳定处理,并有将近 10% 的剩余收缩。纤维表面有一重量为 3% 的涂层,该

涂层在约 150°C 即可挥发除去。这种纱线加拈时每英寸有一个旋转的拈度。

稳定炉系由圆形的加热元件绕在外径为 24 毫米硬质玻璃管上构成,该管具有收小的口。实验的时候仅仅使用 60 厘米长加热区中间的 40 厘米长度。温度系用两根镍铬-镍铝热电偶测定,测量部位是在石英玻璃管的外表面,并采用相同的热电偶和温度自动控制器控制温度。先将纤维缚结成 40 厘米的长环,用编织的金属丝引线及金属夹子套住纤维,并使位于加热区,如图 1 所示。用悬挂不同重量于金属引线上的方法来控制纤维的张力,该张力是用克/束来表示的。本实验在所有情况下氧化气氛均为空气。

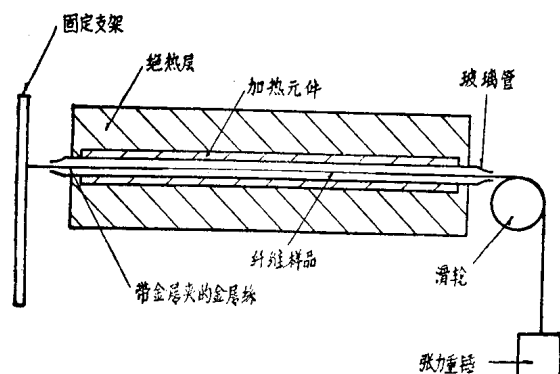


图 1 单束 PAN 纤维环的稳定化炉示意图

重量损失百分数的测定是称量纱线环处理前后的重量,其精密程度为 0.1 毫克。用几个纤维样品在低温 (150°C) 和最小的张力 (10 克) 下进行了处理,以求得由于涂层和吸湿原因的纤维的平均重量损失百分数,已发现这个值是 7.5%,在计算重量损失百分数之前应从每一实际重量损失中扣去。

对每一纤维遗留物的碳氧百分数之比 (C/O),和氮氧百分数之比 (N/O),用化学分析方法进行测定。分析结果可得出 C、H 和 N 的百分含量,而差数即为 O 的百分数。样品在分析之前均进行过干燥。

三、结 果

表 1 所示为在空气氧化下 PAN 纤维的化学组成随时间变化的关系。纤维样品是在 280°C, 46.5 克/束张力下处理 1~20 小时。遗留物的碳含量由 66.08% 减少到 56.48%,氢含量由 6.01% 降低到 2.55%。氮和氧的百分数变化范围是较小的,在 3 小时后,氮含量由 24.67% 降至最小值 21.00%,氧含量则从 12.27% 增加到最大值 19.47%。

PAN 纤维的化学组成随张力的变化示于表 2。此表列出了于 275°C 经 20 小时处理后的 PAN 纤维遗留物的化学分析结果。在张力由 26.3 克/束增加到 90.0 克/束时,碳含量略有增加(由 54.39% 增加到 55.24%),而在此张力变化范围内,氧含量却由 20.79% 减少到 18.51%。

PAN 纤维的重量损失百分数随温度而变化的关系如表 3 所示。所有的纤维样品均在 51.3 克/束张力下处理 1 小时,温度由 275~308°C。当纱线在更高的温度下处理时,热处理的第一分钟内纤维便会断裂。270~295°C 之间处理样品的重量损失保持恒定,平均重量损失为 0.46%。在 295°C 以上重量损失增加,并在 308°C 达到最大值 3.85%,308°C 也是断裂极限。

表 4 表示在氧化中 PAN 纤维的重量损失与张力的关系。纤维样品在张力由 12.8 克/束增加到 64.0 克/束,于 300°C 加热 1 小时,纤维样品的重量损失由 0.13% 变化到 1.58%。张力由 12.8 克/束增加到 51.3 克/束,于 300°C 时对样品处理 16 小时,重量损失由 14.68% 增加到 16.80%。

最后, PAN 纤维样品在 51.3 克/束张力 300°C 温度下加热,重量损失百分数随时间而变化的关系示于表 5。氧化处理的持续时间达 36 小时,处理 1 小时重量损失为 0.16%,在 300°C 处理 36 小时以后,重量损失达 21.58%。

表 1 PAN 纤维的化学组成随时间变化的关系在 280°C, 46.5 克/束张力下处理

样 品 号	时间 (小时)	温度 (°C)	张力 (克/束)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C/O	N/O
73-1	0	0	0	66.08	6.01	24.67	—	—	—
54-26	1	280	46.5	61.83	3.50	22.40	12.27	5.04	1.83
54-27	2	280	46.5	58.99	2.97	22.04	16.00	3.70	1.38
54-27	3	280	46.5	56.93	2.60	21.00	19.47	2.92	1.08
54-28	4	280	46.5	57.23	3.03	22.07	17.67	3.24	1.25
54-29	5	280	46.5	57.12	2.72	22.27	17.89	3.19	1.24
54-18	20	275	51.3	56.48	2.55	23.34	17.58	3.22	1.33

表 2 PAN 纤维的化学组成随张力变化的关系, 在 270°C 处理 20 小时

样品号	时间 (小时)	温度 (°C)	张力 (克/束)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C/O
54-16	20	275	26.3	54.39	2.19	22.63	20.79	2.61
54-17	20	275	38.5	54.35	2.08	23.53	19.53	2.73
54-19	20	275	64.0	54.49	2.20	23.67	19.64	2.77
54-20	20	275	77.0	54.57	2.30	23.61	19.52	2.80
54-21	20	275	90.0	55.24	2.53	23.72	18.51	2.98

表 3 PAN 纤维重量损失百分数随温度变化的关系, 在 51.3 克/束张力下处理 1 小时

样品号	时 间 (小时)	温 度 (°C)	张 力 (克/束)	重量损失 (%)
76-2	1	270	51.3	0.02
76-3	1	270	51.3	0.72
76-11	1	275	51.3	0.71
76-4	1	280	51.3	0.26
76-10	1	285	51.3	0.53
76-5	1	290	51.3	0.28
76-9	1	295	51.3	0.70
71-7	1	300	51.3	1.58
71-36	1	300	51.3	0.16
76-12	1	303	51.3	1.76
76-8	1	305	51.3	2.66
76-7	1	308	51.3	3.85

表 4 PAN 纤维重量损失百分数随张力变化的关系,在 300°C 处理 1 小时和 16 小时

样品号	时 间 (小时)	温 度 (°C)	张 力 (克/束)	重量损失 (%)
71-20	1	300	12.8	0.43
71-29	1	300	26.3	0.82
71-32	1	300	26.3	0.89
71-31	1	300	38.5	0.98
71-28	1	300	38.5	0.58
71-7	1	300	51.3	1.58
71-36	1	300	51.3	0.16
71-21	1	300	64.0	0.13
71-30	16	300	38.5	16.02
71-33	16	300	12.8	14.68
71-15	16	300	51.3	16.80
71-26	16	300	51.3	16.10

表 5 PAN 纤维重量损失百分数随时间变化的关系,在 300°C, 51.3 克/束张力下处理

样品号	时 间 (小时)	温 度 (°C)	张 力 (克/束)	重量损失 (%)
71-7	1	300	51.3	1.58
71-36	1	300	51.3	0.16
71-18	2	300	51.3	3.89
71-12	3	300	51.3	4.71
71-25	4	300	51.3	4.44
71-24	5	300	51.3	5.30
71-30	8	300	51.3	7.44
71-15	16	300	51.3	16.80
71-26	16	300	51.3	16.10
76-1	24	300	51.3	18.96
71-37	36	300	51.3	21.58

四、讨 论

在稳定化聚合物原丝中一个非常重要的问题是使纤维完全氧化所必须的热处理持续时间。如表 1 所示, 该时间可以用热处理过的纤维的 C/O 和 N/O 比来决定, 两个比值是稳定化阶段持续时间的函数。这些结果 (图 2) 说明在 280°C 和 46.5 克/束张力下, 5 小时后, 氧化已基本上完成。更长时间的氧化处理对 C/O 比无影响, 该比值与 PAN 纤维的氧化机理一致, 纤维的氧化是由外表深入到内芯的。N/O 比示于图 3, 它们具有相同的影响。

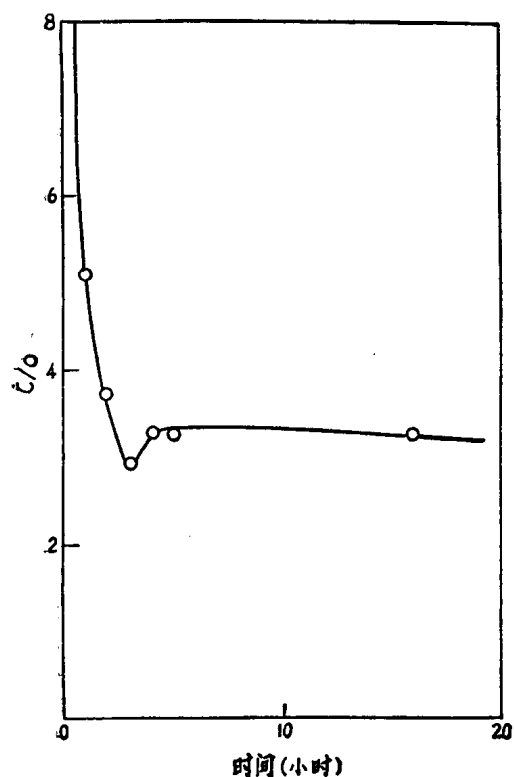


图 2 PAN 纤维的 C/O 比随时间变化的关系 (在空气中), 在 280°C 和 46.5 克/束张力下处理

张力对 C/O 比影响很小, 用表 2 数据作图得图 4, 由该图可以看出: PAN 纤维在 275°C 氧化 20 小时, 遗留下来的纤维中 C/O

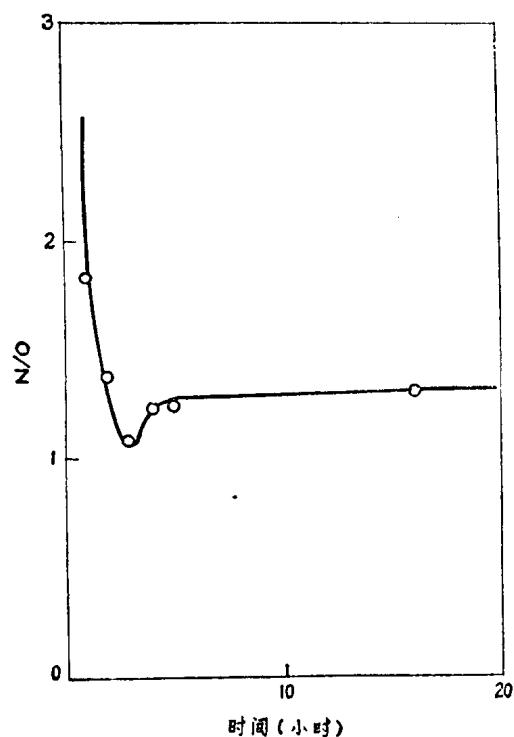


图 3 PAN 纤维的 N/O 比随时间变化的关系 (在空气中), 在 280°C 和 46.5 克/束张力下处理

比增加得很少。碳氧比随张力变化不多是有些出乎意外的, 因为已知在氧化阶段张力有强烈影响。

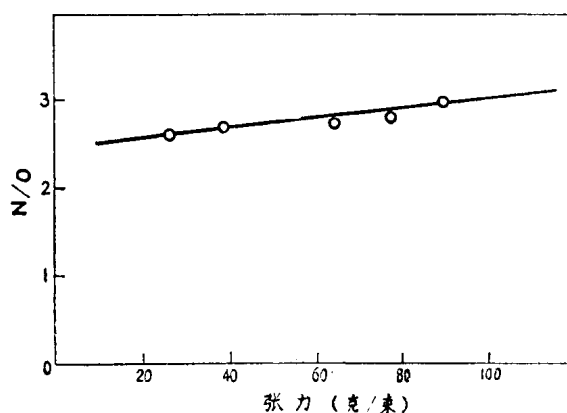


图 4 PAN 纤维的 C/O 比随张力变化的关系 (在空气中), 在 275°C 处理 20 小时 (注: 图中 N/O 恐系 C/O 之误。——译者注。)

图5说明温度对PAN纤维重量损失百分数的影响。对于纱线样品的等温热处理(1小时, 51.3克/束张力), 其热处理温度在270~295°C范围内, 重量损失不受影响。热处理温度从295~308°C时, 重量损失随温度增加而增长。处理温度在308°C以上时, 热处理的第一分钟纤维便伸长并断裂。在295~308°C范围内观察到的重量损失随稳定化温度的增加而增长, 认为这是由于纤维伸长, 细度变细, 使断裂的纤维数增加, 而断裂了的纤维对于氧化降解更为敏感, 氧化降解所产生的气体产物就是引起重量损失的原因。

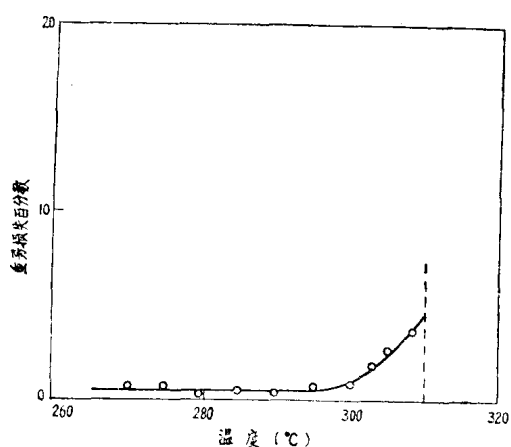


图5 PAN纤维重量损失百分数随温度变化的关系(在空气中), 于51.3克/束张力下处理1小时

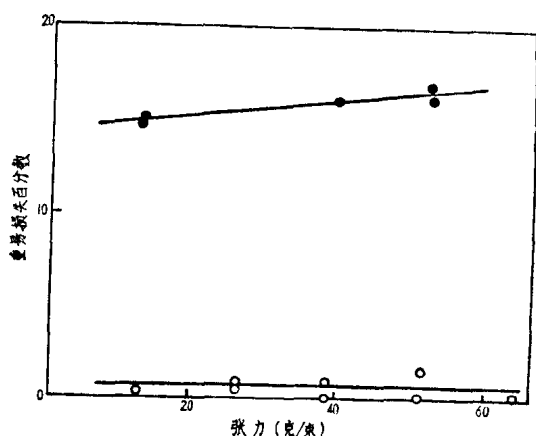


图6 PAN纤维中重量损失百分数随张力变化的关系(在空气中), 在300°C处理: 处理16小时, ○处理1小时

张力对重量损失的影响示于图6。可以看出PAN纤维在300°C处理1小时, 张力对重量损失百分数的影响甚微。对纤维作更长时间处理, 如在各种张力条件下对纤维加热16小时所观察到那样, 影响仍然很小。

由表5数据作图可以说明延长热处理时间对PAN纤维重量损失的影响。图7所示为在300°C, 51.3克/束张力下, PAN纤维重量损失随热处理时间而变化的关系。较长氧化时间将引起纤维的过度重量损失。从图2和图3可以看出, C/O比和N/O比不随进一步的氧化而改变, 这意味着在达到最小C/O和N/O比之后, 进一步的氧化只引起过度的重量损失, 而对于纤维的稳定化没有丝毫贡献。在这里, 经过5小时氧化即已完成, 但即使是直到20小时以后, 重量损失百分数还没有稳定下来。

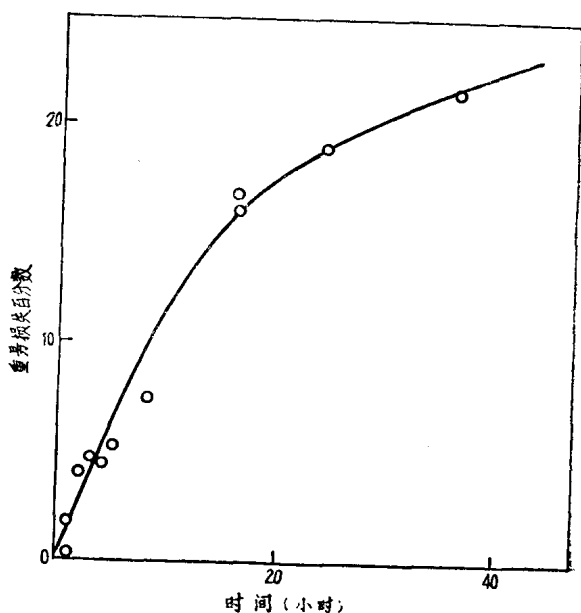


图7 PAN纤维重量损失百分数随时间变化的关系(在空气中), 在300°C和51.3克/束张力下处理

五、结 论

本研究结果可以结论如下:

1. 化学分析和重量损失数据可以用来

确定 PAN 纤维的稳定化温度和持续时间的
影响。

2. PAN 纤维热处理时, 在时间关系图
上存在着遗留物中的 C/O 比和 N/O 比达到
最小值这样一个点, 这个最小值的存在进一
步证明氧化速率取决于一个受扩散控制的过
程。

3. 在保证完全氧化的前提下, 不应该延
长热处理时间, 因为由它引起过度的重量损

失是有害无益的。

4. 在某些场合下, 大部分聚合物都可以
根据化学分析和重量损失的数据来预先确定
稳定化所需的时间和温度, 因为张力对 PAN
纤维化学性质仅仅只有极小的影响。

参考文献 8 篇(略)

译自: «AD-755427»

碳纤维的空洞结构及性质

高强碳纤维(Ⅱ型碳纤维, 热处理至 1,500°C)及高模碳纤维(Ⅰ型碳纤维、热处理至 3,000°C) 主要是针对利用这些碳纤维在复合材料中的优异性能而发展起来的。这些复合材料是供烧蚀用的宇航材料和其他许多工业用途。一些碳纤维织物有意经活化后供吸附用。在决定碳纤维及石墨纤维有用特征的许多物理性质之中, 表面积和布及这些表面的空洞大小是首要的。碳纤维的强度依赖于总的孔隙度以及空洞在结构中的分布。在碳纤维研究方面的主要目标是通过减少纤维内部及表皮结构中缺陷的大小及数目来提高材料的抗张强度。碳纤维增强树脂的强度受到纤维表面与树脂基材间粘接程度的限制。高模碳纤维的结构主要是石墨状的, 因此其表皮对基材的粘接是很差。牢固的粘接的形成(它依赖于可接近基材分子的碳纤维表面积), 允许树脂基材以最可能的方式将应力从单丝至单丝之间传送。这就清楚地说明研究碳纤维的表面积和空洞大小的重要性。

一、碳纤维的基本空洞结构

碳纤维借助多种聚合物材料如粘胶人造纤维、聚丙烯腈的热解以及某些沥青的熔融挤出随后碳化而制得。因此产生的空洞的本质和表面积将依赖于原始纤维的种类, 原来聚合物的形态和热处理的历史。现在已很好确定, 所有聚丙烯腈型碳纤维具有微晶及空洞或孔隙的两相微细结构。微晶及空洞二者均有按纤维轴的择优取向。

Spencer等对于用RAE方法制备PAN型碳纤维的过程中空洞结构的引发及发展给出了一个暂时的说明。他们报道了原始 PAN

纤维、在 220°C 预氧化的 PAN 纤维以及预氧化纤维经一系列最高热处理温度(MHTT)达 2,500°C 等试样的置换密度及吸附测定。对氮而不是对高分子量的硅油开放的孔隙率(在 25°C 测定)从原始 PAN 纤维 1% (体积百分比) 随 MHTT 达 1000°C 时增至一极大值 18%。在 600°C 以上, 空洞进口逐渐收缩, 在 MHTT 1200°C 时, 甚至氮(在 25°C)能够进入一些微空洞容积。在 1,200°C 和 2,550°C 间, 开口孔隙率是在 1% 或更少(图 1)。在 320°C 出现一表观的极小值可能是由于空洞为热解产物部分充填所致。从粘胶纱线制备分子筛的过程中, 已经发现空洞是在聚合物主链裂解过程中产生, 还有, 热处理在 600°C 以上导致空洞逐渐封闭, 这阻碍各种分子向空洞系统扩散 [Christner, L. G. 及 Walker (Jr) P. L. 私人报告]。原始纤维素材料的结晶度是决定由碳化产生的孔隙率的可及性 (accessibility) 的主要因子。这也已作了结论。原始材料的结晶度与碳化过程中发生空洞嘴熔接程度的关系也已得出来了。

根据 Bacon 及 Schalamon, 从粘胶原纤维制得的高模量石墨纤维的结构是由沿平行纤维轴择优取向的细带状的石墨层所组成。由石墨层包围着的择优取向的微孔体系占单丝体积的 15~40%。直径小于 100Å 的微孔网络结构可用透射式电子显微镜技术观察到。Christner 及 Walker 在研究三种纤维素纤维的碳化行为时, 观察到起始失重 8~12% 伴随着充分的收缩以阻止在任何一种纤维中形成空洞。虽然收缩随着失重而增加, 但最终是迟后于失重, 因而产生空洞结构。吸附特征是与空洞互相交联的网络结构相一致的, 这些空洞由于收缩而互相分开。随着碳

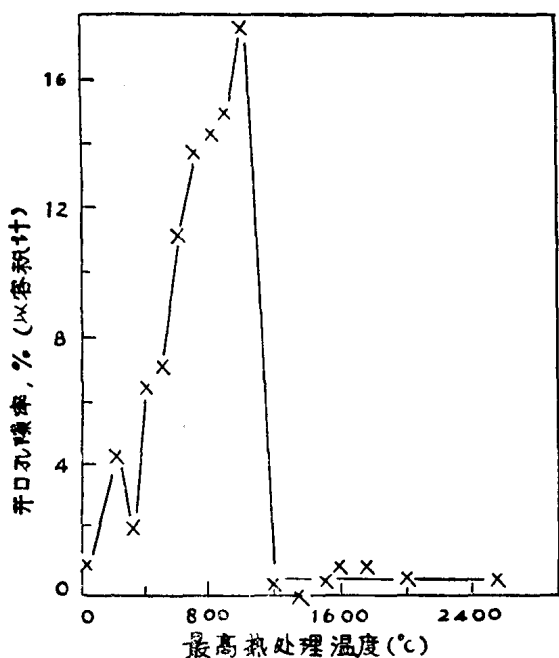


图1 开口孔隙率随最高热处理温度的变化(25°C)

化温度增加时, 收缩开孔的尺寸经过一极大值。

根据 Johnson 和 Watt, Badami 等, PAN 型碳纤维是由称做微晶或微纤束的结构单元所组成。确信微纤束是可能由一个次级碳相而结合在一起的。微晶或微纤束本身是由石墨片所组成。石墨片所处方向是无规则的, 除了在高模碳纤维情况下石墨片的a轴与纤维轴相交小于 10° 、微纤束可认为是多晶的, 其平均厚度在 $250 \sim 1,000 \text{ \AA}$ 间变动。引用 Coyle 及 Gillin, Spencer 等低角度 X-射线散射结果, 他们观察到在整个低温碳化材料中分布着几乎是球形的空洞, 在高温热处理时, 空洞变长变少些并沿纤维轴排布。为了得到有关空洞的更多资料, Johnson 采用氩离子轰击的阴极刻蚀技术, 除去纤维的部分表皮, 这样得到了暴露纤维内部的纵向切片。他指出影响断裂的空洞呈菱形, 其长轴与纤维长度相平行。

Perret 及 Ruland 叙述了 PAN 型碳

纤维的微细结构基本上是与粘胶型碳纤维一样, 除了前者微孔的体积分数比之后者要低得很多。这可能是由于在热解的临界阶段的微观形态学的差别。根据 Fourdeux 等, 基本结构单元像是带状的石墨层, 其宽约 $60 \text{ \AA}$, 其长达数千 $\text{ \AA}$ 。若干这种带平行延伸而形成一微纤束。微纤束有平行于纤维轴的择优取向。它们呈皱折状, 其堆砌是不完整的, 因此, 在微纤束的边界处存在着许多空洞。空洞是长 ($200 \sim 300 \text{ \AA}$) 而细 (平均 X-形截面 $10 \sim 20 \text{ \AA}$) 的, 它们的择优取向是紧沿着带的平直部分。Failkov 等观察到在微纤束间存在着直径为 $60 \sim 80 \text{ \AA}$ 的圆柱状通道的取向微纤状结构。

根据 Fourdeux 等对不同来源并经不同处理的各种碳纤维的结构研究, 显示出在基本结构特性方面它们有显著的相同性。在所有的纤维中存在着同类型不可及 (inaccessible) 的微孔隙率。孔隙是长而细的, 显出如同石墨层同样的择优取向。孔隙的平均截面是热处理温度的单一函数, 且不依赖于起始材料的本质。

Badami 等研究了粘胶人造纤维在碳化及石墨化过程发生的结构改变。他们观察到在热解第一阶段所采用的升温速率 ($25^\circ\text{C}/\text{分钟}$) 破坏了存在于原始纤维中的取向。随后热处理到较高的温度稍稍改善了短程序。热处理似乎增加 X-射线低角度散射, 它可能是由于微孔隙率的增加。Badami 等报道了人造纤维的某些形态要素在碳化及石墨化时是保留着的。进藤昭男等观察到聚乙烯醇 (PVA) 纤维的结构在脱氢时被破坏, 但在碳化时, 纤维重又得到高取向的微晶, 甚至预氧化纤维是完全非晶态的。Bacon 观察到了碳纤维中分子取向与纤维素择优取向间直接的相当关系。取向的这种保存可以预料会导致高得很多的强力。看来碳纤维是在低的升温速率下制得的。Bacon 及 Tang 提出当纤维素在碳化时保存着原始纤维结构的复型。

从 Johnson 的实验, 孔隙的几何形状在反应过程中似乎是保存着的, 甚至在孔隙中的物质可以由于反应或扩散而失去。这些实验的结果提醒了形态仅仅在起始阶段被破坏, 而最终产物却又保持着形态。

二、实验技术

为了表征碳纤维的孔隙率, 根据存在于材料中空洞的大小, 通常采用气体和蒸气的物理吸附, 低角度 X-射线散射等技术。低角度 X-射线散射能揭示有关材料中空洞的资料, 特别是细小的被微晶结合着的、但比微晶长的针状空洞。X-射线技术的一个明显局限是对开放和封闭空洞不能作出区分。气体和蒸气的不同大小分子的物理吸附能给出有关纤维表面积、空洞大小及其分布以及空洞形状的资料。因为碳纤维是由微孔隙体系所组成, 所以吸附数据的解说有着许多困难。解说表面积和微孔隙体系的空洞大小的课题尚未满意地解决。碳纤维中空洞的形状偏离于理想模型如圆柱状或长条状等, 从而使课题更为复杂。通常在 BET 处理中所用的单层容量这一术语, 在涉及这种体系时就失掉其意义, 因为吸附由于空洞的细颈和空洞在低压下的被充满而被活化, 这些体系远远低于 BET 方程式的应用范围。

为了克服这困难, Christner 及 Walker 测量了相当于单层面积的量。这是被吸附物在相对压力 0.5 平衡 1 小时的量。实际上这既不是平衡值也不是相当于“B”点值。他们发现对于绝大多数开放空洞纤维的丁烷及异丁烷吸附, 平衡时期甚至超过 100 小时。他们采用由 Walker 发展起来的分子探针技术对经 230 ~ 830°C 间每隔 100°C 区间碳化后的三种纤维素纤维和一种聚丙烯腈纤维样品进行了这种实验。在这一技术中采用不同大小的分子来探查空洞和有效空洞嘴的大小, 以及从吸附速率及吸附量来测定空洞的可能

形状。

用容量 BET 装置测定了在 215°C 预氧化、真空 300°C 下部分碳化的聚丙烯腈碳纤维的表面积 (Bohra, J. N. 未发表工作)。按照 Walker 的解说方法, 得到当量单层面积是 48 米²/克。早前, 采用这种容量装置对 215°C 预氧化、在 1,000°C 碳化的聚丙烯腈纤维并不显出任何可测量的面积。这意味着碳化过程中产生的表面积在热处理温度到达 1,000°C 前对氮是不可及的 (inaccessible)。要定出产生表面积是极大值的热处理温度的进一步研究正在进行中。Mimeault 及 Me-kee 用 X-射线散射及氮密度测量研究了热处理过程中微孔隙率的变化。他们发现了在真空 1,000°C 以下的温度热处理时在石墨化 PA N 型纤维中孔隙率发展的证据。表面积用氮吸附在 -195°C 下进行了测定, 用一种类似于 Rosenberg 的灵敏的容积仪测得为 0.24 米²/克。

Ruland 从宏观密度及 X-射线密度 (按面间距计算) 之差测定了纤维的孔隙率。这样得到的孔隙率值用绝对小角散射测量来核对并得到证实。Gilbert 等对一种供宇航用的商品织物标征为活性碳。发现它有足够的表面积及孔容。估价是采用了氮吸附 (BET 方法), 汞孔隙率, CCl₄ 蒸气吸附, 水密度和氮密度测定, 从水溶液对甲基兰的吸附等。他们得到值 217.9 米²/克作为这种碳织物的比表面积。这种碳织物看来最适宜于气体和蒸气吸收。Donnet 及 Douksch 用微量天秤测量吸附氮的量来测定从丙烯腈系原始纤维制成的碳纤维的表面积。这一方法揭示出由光所产生的解吸作用。为了解释这一现象, 他们假定光被碳本身很好地吸附而造成氮的解吸。但对石墨和焦炭粉末没有能观察到同样现象。在黑暗中测得的表面积值是在同样数量级。

三、氧化处理对碳纤维 空洞结构的影响

可以将碳纤维在特定条件下进行表面处理以增进结合能力。特别是对 PAN 型碳纤维处理后能够得到预想结果。许多方法其中包括湿法化学处理在内都是可行的。Gill 报道了次氯酸溶液的使用。已经采用的其他试剂有硝酸和硫酸。表面处理的精确作用还是不清楚,但某种程度的化学清洁确是发生了,还有,极轻度的刻蚀包括同时在表皮产生活性基团从而增进粘结作用这几乎是确切无疑。选用任何一种方法如果要获得重复性结果,则在实行过程中必须加以注意并需要严格的操作规程。如果这种方法是正确地掌握使用,则能够大大地改善纤维与基材间的粘接作用而对纤维性质没有相反的影响。Fialkove 等研究了蒸气活化的影响,发现 PAN 碳纤维的表面积增加 100 倍。

Mimeault 及 Mekee 研究了氧化处理对高模 I 型纤维表面积随后发展的影响。他们观察到 PAN 型碳/石墨纤维的表面积严重地依赖于热处理及后来的操作。试样在相隔 100°C 一系列升高温度下抽真空并在每一抽真空后测定了氮表面积。纤维试样的表面积随抽气温度的升高而增加(图 2)。表面积的增加或许是在纤维表皮形成刻蚀穴而造成的结果,就象结晶石墨的面层表皮在氧化后所观察到的情况。氧化处理引入的空洞可能小到足够排除树脂的分子而能接受表面积测定用的氮及氩。在这种情况下复合材料的剪切强度将不依赖于表面积(表 1)。因此,仅仅表面积的增加并不说明能获得与树脂有更好的结合强度。多数石墨 I 型纤维在 HNO_3 中回流 72 小时后失重 40%, 而少数石墨 II 型纤维在同样条件下失重近 50%。用酸处理后的 II 型纤维的复合材料可以提高层间剪切强度 25%, 采用短的处理时间得到了最佳的

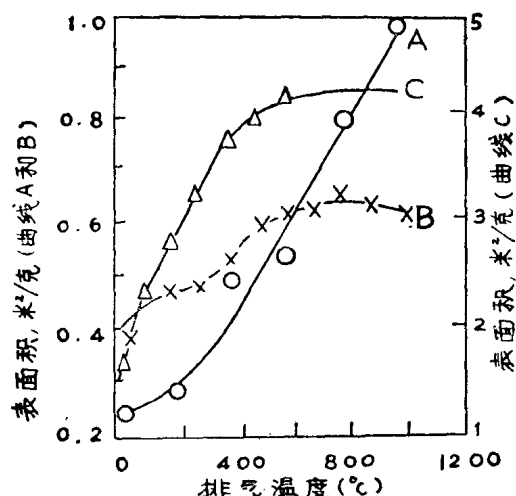


图 2 纤维表面积与排气温度的变化

A——Morg II 型碳纤维(处理)
B——Morg I 型碳纤维(未处理)
C——Morg I 型碳纤维(硝酸处理)

表 1 纤维表面积对复合材料剪切性能的影响

处 理 条 件	表面积(米²/克)	层间剪切强度(磅/英寸² × 10⁻³)
I 型碳纤维		
未处理	0.38	3.3
在 900°C 排气处理	0.62	4.1
60% HNO_3 , 72 小时/118°C	1.64	10.1
60% HNO_3 , 72 小时/118°C, 900°C 排气处理	4.26	10.0
II 型碳纤维		
生产厂的处理	0.24	13.1
生产厂的处理, 900°C 排气处理	0.92	12.2

结果。

Johnson 考虑了几种表面刻蚀技术来消除表面缺陷。这些技术包括空气氧化, 湿法化学氧化剂(如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在正磷酸中在 125°C)及氩离子轰击。所有这些技术均有成效地除去一些表皮缺陷。碳纤维的强度(已用作一种成功的判别准则)是最佳反应了在空气 450°C、10 分钟的刻蚀。经此处理后, 强度分布显著地改变, 如图 3 所示。图中所示刻蚀及未刻蚀碳纤维强度的分布是对大量样

品的比较结果。根据这些实验结果, 似乎是这样: 刻蚀穴仅在氧化的初期阶段产生, 在除去碳的集中层过程中继续被烧掉。温和的氧化除去结构缺陷及空穴, 它们是影响未处理纤维的抗张断裂的。在 Mimeault 及 Mekee 的研究中, 一个 Morganite II 样品在一系列增高温度下抽空并在每次抽空后测定氮表面积。表面积随排气温度而继续增加(图 4)。在 $1,000^{\circ}\text{C}$ 加温抽空后的值比在室温测得者高出 4 倍。

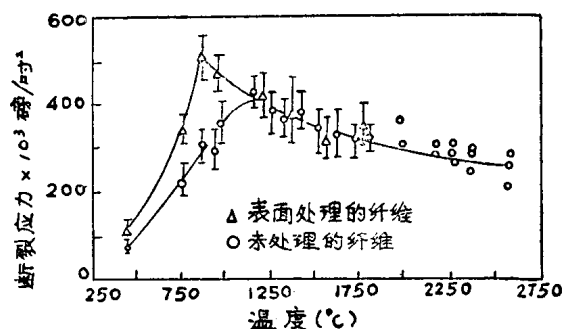


图 3 在不同温度下制得的处理及未处理纤维的相对强度

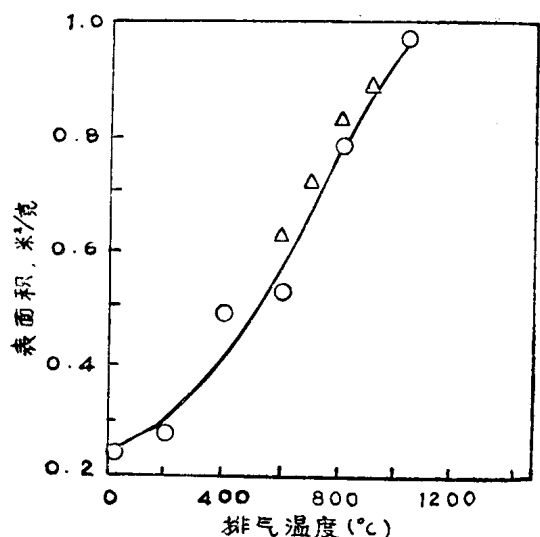


图 4 短碳纤维的表面积与排气温度的关系
—○—○— 表面处理的 Morg II 型碳纤维
—△—△— 经二甲苯抽提后的 Morg II 型处理纤维

四、碳纤维及复合材料的物理性质与空洞结构间的联系

碳纤维和石墨纤维的制造包含着化学反应过程, 它从有机大分子中渐渐将氢和氧原子除去直至最终产品是大量的元素碳, 并根据脱氢程度可以得到一个范围的物理、机械及化学性质。在制备碳纤维过程中空洞结构的引发和发展可以联系到它们的机械性质和其他许多性质。碳纤维中的空洞对流体很快地或极慢地接近可以关系到碳纤维在复合材料中的使用。Brydges 等对高模碳纤维结构的知识进行了总结, 并且证明观察到的这些纤维的弹性性质可以在它们组成石墨微晶的择优取向基础上定量地予以解释。根据 Perret 及 Ruland, 石墨面层的择优取向随纤维的拉伸而增加, 空洞轴的择优取向同样也是这样。

Christner 及 Walker 提出使得模量和强度增高的诸如芳构化等固态反应也有助于空洞嘴熔接。空洞嘴熔接可以用碳化曲线来标征。这曲线表示如表面积、密度、晶格距等一种性质的变动是随热处理而变动。对这些参数变动的研究有助于阐明形成不同碳的过程。这些工作者考虑了表面积随碳化温度的变动。他们发现对于纤维素纤维、丁烷吸附的改变存在于如同 Rose 报道的模量明确下降和升高的一个相似的温度范围。当温度在 $438\sim 730^{\circ}\text{C}$ 间, 丙烯腈系纤维显示出与纤维素纤维有同样程度的空洞熔接, 但前者有较小的平均空洞尺寸。Adams 等研究了碳纤维的吸附性质。他们研究了包括碳纤维力学性质在内的各种性质对聚合物碳化过程中发生的化学变化和物理变化的依赖关系。Mimeault 及 Mekee 用三点弯曲测量法测定了复合材料小样品的屈折强度和层间强度, 并且观察到经抽空排气的纤维与原来的碳纤维之间无显著差别。这一行为与氧化处理的效

应相反,在后者情况下观察到层间剪切强度和表面积是显著增加。

Logsdail 在紧接热处理之后发展了一个方法,它使粘接改善到一个满意的水平。结果是当处理的碳纤维被替代使用时,由环氧树脂和未处理的碳纤维做成的复合材料的层间剪切强度可提高 2~4 倍。根据 Spencer 等,在开口孔隙率与 MHTT 在 1,500°C 以上范围的碳纤维强度间未看出有简单的联系。热处理温度在 1,500°C 以上碳纤维强度降低。Donnet 及 Douksch 的研究提出了在石墨化过程中的光滑现象或许可以解说石墨纤维与树脂基材之间较之碳纤维与树脂基材间的较低的粘接。

Johnson 对碳纤维的断裂面进行了考察,指出断裂的产生是由于内部的和表面的裂缝。一些内部的断裂认定是孔隙。容积裂缝从长远的强度观点来看是有重要影响的,还有,涉及这些裂缝起源的研究是头等重要的。Johnson 及 Tyson 都认为拉伸的石墨化纤维显示出高的强度及模量是由于孔隙的除去。从文献来看,在 PAN 原始纤维预氧化过程中类似于包括碳化曲线(即原始纤维在每隔 100°C 温度区间的表面积的改变)以达到最佳的预氧化温度和时间这方面的研究尚未做过。Johnson 提出碳纤维的抗张断裂是由于缺陷的存在。破裂基面 C 的尺寸可从简单的 Griffith 公式 $C = \gamma \cdot 2E / \pi \sigma^2$ 估得,此处 γ 是表面能 (J/m^2), E 为杨氏模量, σ 为抗张强度。

I 型碳纤维及 II 型碳纤维的纤维强度和缺陷的曲线示于图 5。从这些曲线可以看出如果要得到指定的强度,缺陷的大小必须消除。这关系只有当所有被研究的纤维的空洞大小分布是一样时才能成立,因为可以预料空洞大小会影响到 Griffith 破裂的增长。研究 Griffith 破裂的临界长度与材料中占优势的空洞大小间的关系是值得的。这一事实在碳及其他一些材料的情况下已被忽视。这意

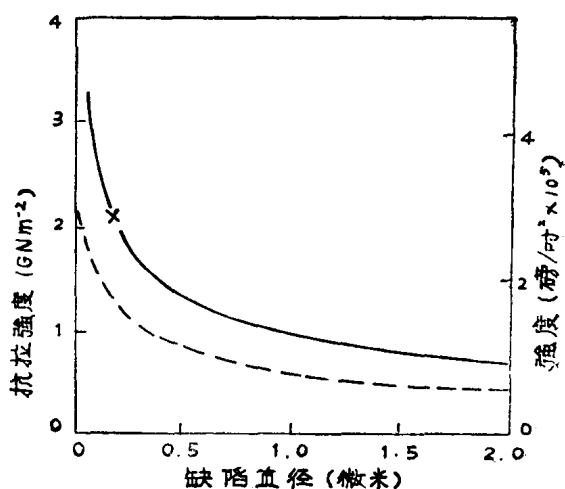


图 5 理论强度与缺陷大小的曲线

—— I 型碳纤维
--- II 型碳纤维

味着破裂基面的大小是一空洞或是一孔隙。因此,必须研究空洞大小及其与纤维强度间的关系。一旦这种关系被确立,则通过调整聚合物热解过程中有影响的参数来改变空洞的大小,可以使得碳纤维具有指定所需的强度。可以预料最大的或占优势的空洞大小与纤维强度之间有着某种联系。因为强度随缺陷直径的下降是明确的(图 5),这应予以恰当地控制。因此,为了确立空洞大小与纤维强度间的关系,应该进行广泛的研究。

五、结 论

本文讨论了通过不同的原始纤维的热解而得到的碳纤维的空洞结构。叙述了测定空洞大小以及这种纤维的表面区域热处理到不同温度的实验技术。并且批判地解释了实验结果。同时议论了氧化处理对碳纤维的结构和性能的影响以及对碳纤维增强树脂基材制的复合材料的影响。简略地表明了进一步的研究工作和发展工作。

参考文献 29 篇(略)

译自:《Journal of Scientific & Industrial Research》34 [8], p.451~456(1975)。