

国外纤维增强复合材料

第五辑

42

58

上海科学技术情报研究所

国外纤维增强复合材料

第五辑

*

上海科学技术出版社出版

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: 170,000

1977年7月第1版 1977年7月第1次印刷

印数 1-3,300

代号. 151634·348 定价· 0.90 元

(国内发行)

说 明

本辑介绍碳素纤维的制造、表面处理和测试,碳素纤维复合材料的制造工艺、应用和测试。参加这辑工作的有《科技情报通讯》编辑部、上海新江机器厂、第三机械工业部 621 所、上海碳素厂、上海材料研究所、上海合成纤维研究所和上海硅酸盐研究所等单位。

由于我们水平有限,在编辑出版工作中可能有错误和不妥之处,请读者指出。

目 录

氧对碳纤维聚丙烯腈原丝稳定化化学反应的影响.....	(1)
碳纤维的表面改性.....	(8)
纤维截面积振动仪测试法.....	(13)
长丝缠绕碳纤维增强塑料结构的制造.....	(18)
碳/碳复合材料	(25)
桑迪亚实验室的碳复合材料研制计划.....	(38)
化学气相沉积条件对碳毡/碳基体复合物性能的影响	(44)
化学气相沉积渗碳基体的结构与强度之间的关系.....	(47)
先进空间技术用的碳材料的结构研究.....	(61)
用非破坏性和破坏性试验方法来鉴定碳/碳再入防热罩	(88)
碳纤维增强玻璃和陶瓷的工艺.....	(96)
用复合方法制造航天飞机材料	(107)
商业上的复合材料刹车片市场展望	(108)
碳/碳复合材料三向编织	(108)

氧对碳纤维聚丙烯腈原丝稳定化 化学反应的影响

一、引言

聚丙烯腈均聚物和其共聚物纤维已广泛地用于制造碳纤维的原丝。为此，纤维于 200~300°C 空气中预处理(或称预氧化)，转变成所谓“稳定化”的中间体(碳纤维半成品，亦即预氧化丝)。

1953 年曾报道过聚丙烯腈(PAN)在大约 240~350°C 加热预处理时产生的特征放热反应;然而把这一放热行为与 PAN 环化反应联系起来只不过是最近的事,在真空和诸如氮或氩之类的气氛中以及空气或含氧气氛中都能观察到这一放热反应。当然,这决定于处理温度和聚合物的本性。

文献中提出之最重要的 PAN 热处理反应类型收集于图 1。

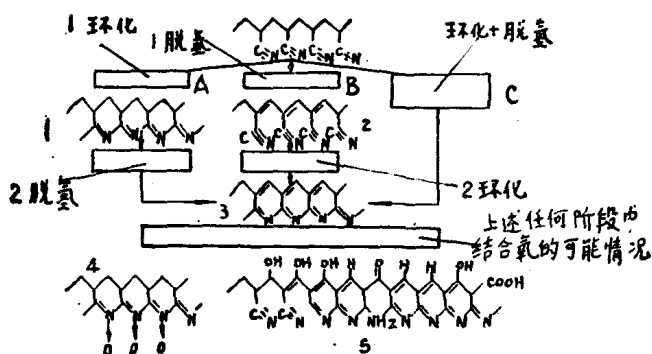


图 1 PAN 400°C 热处理时的反应简图

环化反应通过腈基类似于聚合物聚合的方式使 PAN 转变成梯型聚合物(1 式);脱氢反应发生于非环化的聚合物链中(2 式)以及稠合的杂环中(3 式);任何热处理阶段中吸收氧的反应都导致具有某些官能团的梯型聚合物生成(4 式和 5 式)。

关于以上这些反应的顺序尚有不同的看法:许多研究者提出了反应中环化先于脱氢的 A 过程(图 1 中靠左面的反应);图 1 中的 B 过程却是以脱氢发生于环化之前的假定为根据的,空气存在的情况下尤其如此。

从另外一些研究者所得结果可以断定,环化与脱氢是同时发生的(图 1 中的 C 过程)。

所有情况下生成的基本结构均为梯型的芳香杂环聚合物(3 式),这一简式没有考虑到空气稳定化的 PAN 热处理后含有 ~16% 的氧。尚未得到公认的部分脱氢结构。文献中曾叙述了两种可能的预氧化 PAN 结构:氧以一氧化氮(NO)的形式包含于结构之中(4 式);另一种更为可能的结构(5 式)是起反应或吸收的氧存在于该结构的骨架碳上。

本文涉及了氧对于 PAN 预氧化处理时的影响的研究,起脱氢剂作用的氧而且还按照直接氧化的方式生成诸如 OH、CO、COOH 之类的含氧基。

本文所用的主要分析方法——差热分析(DTA)获得了上述两种氧化反应的总的情况。Fiedler 等人表明,氧化脱氢为氧化反应在稳定化处理开始时的主要部分。氧化脱氢反应的热焓按反应化学键键能计算,约为 -58 千卡/克分子;使用 Cottrell 键能数据

计算中环化热焓值大约在 -14 千卡/克分子左右。

由于氧化反应仅在空气中发生并且 PAN 的环化与反应气氛无关,所以不同气氛中的差热分析研究有可能搞清楚这些反应的顺序。

二、实 验

选择以下两种类型的 PAN 作为原丝: 均聚物(Bayer 公司生产)和含有 5% 甲基丙烯酸酯的共聚物(Hoechst 公司生产)。

应用杜邦 900 型热分析仪和以差动扫描量热法(DSC)对 2 毫克试样进行了差热分析测量, 气流速率为 0.1 升/分(N₂或空气), 升温速度可在 1°C/分~30°C/分变化; 另外一次差热分析试验是改变实验时的气氛(N₂与空气), 中间增加冷却。中间产物的红外光谱分析系用贝克曼 10 型红外仪。2940cm⁻¹ 处的(=CH₂)—键和 2240cm⁻¹ 处的(—C≡N) 键分别用以指示脱氢(氧化)和环化反应。

三、结 果

1. N₂ 与空气中的 DTA

曲线形状

均聚物和共聚物的典型 DTA 曲线示于图 2a、b。由氮气中的实验结果(曲线 b)可断定, 300°C 左右的急剧放热峰被认为是与氧无关的环化反应。另外还进一步认识到, 均聚物纤维和共聚物纤维皆于同一温度下发生环化。

空气中实验得到的曲线 a, 显示出氧化反应对放热的影响, 虽然在两种 PAN 原丝情况下都出现了环化峰, 但是均聚物的最高峰却明显地朝着更高的温度移动(+30°C)。

这些结果指出了氧对于 PAN 环化起着抑制作用, 并已为动力学研究所证实。

另外, 放热的氧化反应与环化放热迭加在一起从而引起峰形的变化, 这种变化涉及到它的宽度乃至底部。

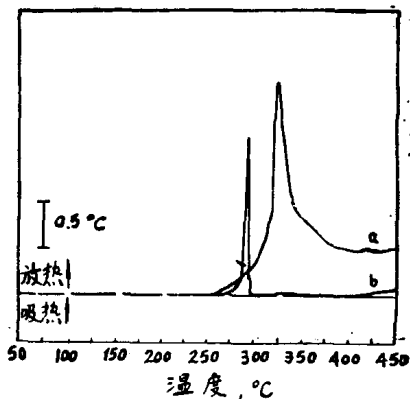


图 2a PAN 均聚物的 DTA 曲线
(升温速度 10°/分):
(a)空气中; (b)N₂中。

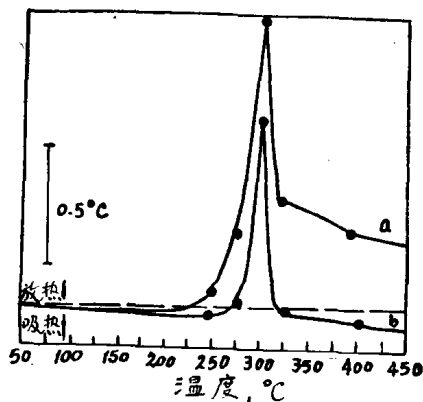


图 2b PAN 共聚物的 DTA 曲线
(升温速度 10°/分):
(a)空气中; (b)N₂中。

2. 由 DTA 计算动力学数据

利用不同的升温速度由 DTA 测量计算出了动力学数据, 实验结果收集于表 1。

最大峰值在两种原丝情况下都强烈地受到升温速度的影响。因此, Kissinger 方法可用来进行计算。

根据方程式(1)与升温速度 ϕ (°K/分) 有关的最大峰值温度 T_m (°K) 计算活化能:

$$\frac{E}{R} = \frac{d \ln(\phi/T_m^2)}{d(1/T_m)} \quad (1)$$

图 3 表示根据实验数据计算而得的 $\ln \phi/T_m^2 - 1/T_m$ 值, 该值与理论上预期的直

表1 PAN 在各种线性升温速度 [$T_m=f(\phi)$] 下环化放热变化的实验结果

加热速度 (°C/分) ϕ	均聚物纤维在下列 气氛中的最大峰值				Δt_m (空气-N ₂) (°C/分)	加 热 速 度 (°C/分) ϕ	共聚物纤维在下列 气氛中的最大峰值				Δt_m (空气-N ₂) (°C/分)
	N ₂ 中		空气中				N ₂ 中		空气中		
	t_m (°C)	T_m (°K)	t_m (°C)	T_m (°K)			t_m (°C)	T_m (°K)	t_m (°C)	T_m (°K)	
1	—	—	—	—	—	1	—	—	265	538	—
3	273	546	303	576	30	3	280	553	283	556	3
5	283	556	314	587	31	5	288	561	291	564	3
10	296	569	326	599	30	10	303	576	305	578	2
15	304	577	334	607	30	15	314	587	316	589	2
20	308	587	338	611	30	20	321	594	323	596	2
25	316	589	346	619	30	25	—	—	—	—	—
30	319	592	352	625	33	30	332	605	332	605	0

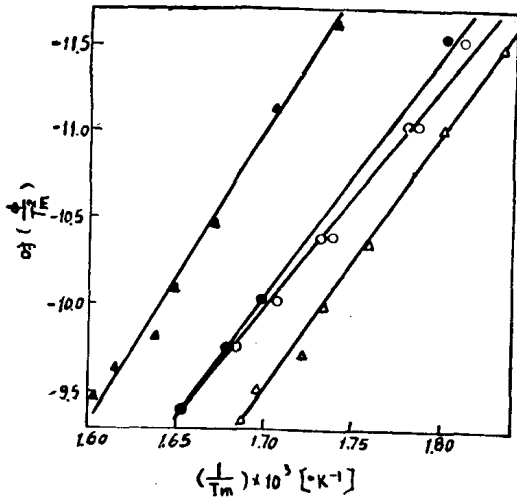


图3 由 DTA 最大峰值计算的活化能

线能基本一致。于是，对于 Kissinger 方法在图中得到的最大值误差小于 $\pm 10\%$ ，频率因子 K_0 可由方程式(2)计算：

$$\ln K_0 = \ln \left(\frac{E}{R} \right) + \ln \left(\frac{\phi}{T_m^2} \right) + \frac{E}{RT} \quad (2)$$

反应级数利用方程(3)由 DTA 曲线的形状获得，式中 a 与 b 为截距并示于图 4。

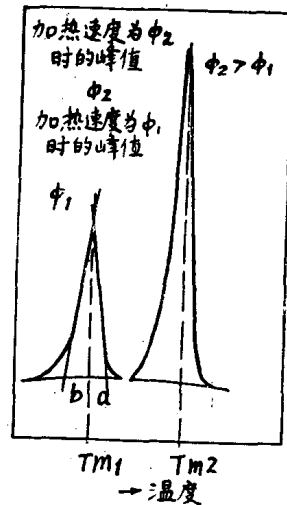


图4 由 DTA 曲线形状计算的反应级数

$$n = 1.26 \sqrt{\frac{a}{b}} \quad (3)$$

环化反应所得到的动力学数据收集于表 2。

表 2 为环化反应的动力学数据，表明一级反应的频率因子在 $10^{10} \sim 10^{11}$ 的范围时，活化能在 25~34 千卡/克分子之间。以上均

表2 PAN 在 N₂ 与空气中环化的动力学数据

PAN 纤维	N ₂ 中环化			空气中环化		
	E 千卡/克分子	K_0 1/秒	n	E 千卡/克分子	K_0 1/秒	n
DralonT	30.1±0.5	1~3×10 ¹¹	0.9±0.1	33.8±1.3	3~5×10 ¹¹	—
Dolan	25.5±0.6	0.1~3×10 ¹⁰	1.0±0.1	26.6±1.3	0.1~1.5×10 ¹⁰	1.0±0.1

取决于 PAN 的类型及其反应气氛。

均聚物情况下，由于空气中的环化峰形状受到氧化反应的影响太强烈而不能分别计算，以致不能精确计算环化反应的级数。

3. 红外分析结果与 DTA 测量的关系

为了证实 DTA 尖峰是环化的放热，本文作了红外分析。为此目的，DTA 操作在预先选定了最终加热温度(250、270、303、325、400°C)，残留物在控制气氛情况下从 DTA 加热池中移出，迅速冷却下来并由红外分析进行检验。

由于 DTA 试验已经显示环化温度不受气氛的影响(图 2)，故选择了 Dolan 纤维作这些试验，图 5 表示分析的一览表。

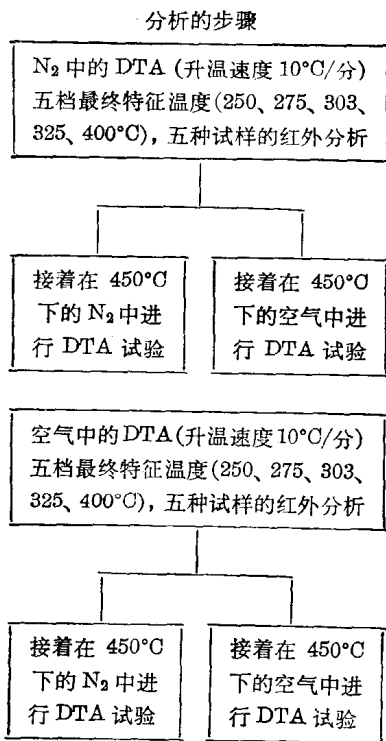


图 5 分析一览表

红外分析结果描述于图 6。实心圆点(●)表示 $(-C\equiv N)$ 一基的减少，实心三角(▲)表示 $(=CH_2)$ 一基的减少。为比较起见，

图中还展示了 DTA 曲线，箭头指明了不同试验的最终加热温度。图 6 再次显示了继中间冷却后进行的 DTA 试验的放热峰高(与图 9 比较)空心圆点(○)是以 N_2 为第二次加热时的气氛；而空心三角(△)则以空气为第二次加热时的气氛。图 6 中，上图表示 Dolan 在 N_2 中首次加热时得到的结果，下图表示试样在空气中加热时的结果。

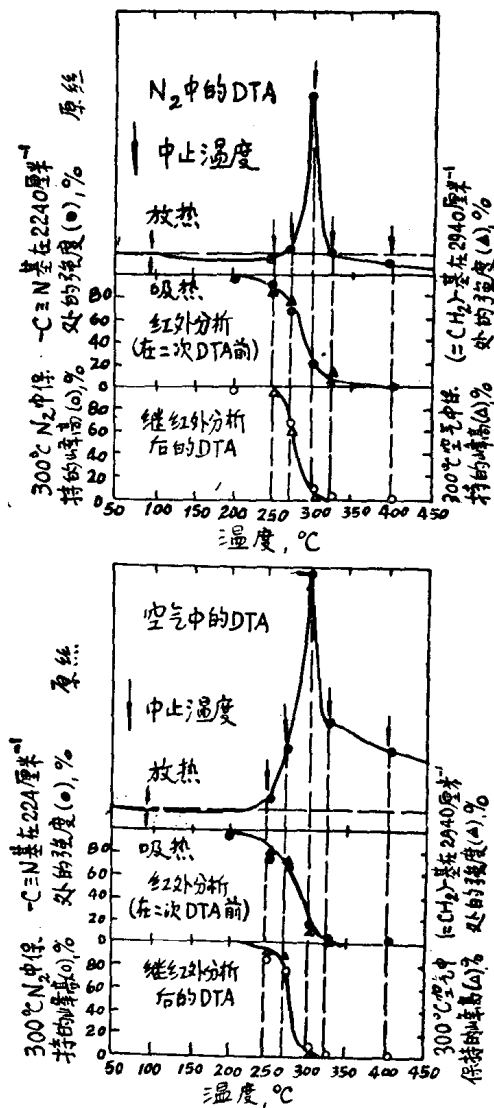


图 6 红外分析结果与 DTA 曲线的关系

红外分析结果与 DTA 特性的关系，显示出 $(-C\equiv N)$ 一基的降低直接与 300°C 的放热峰有关。而且， $(=CH_2)$ 一基的浓度随着 $(-C\equiv N)$ 一基的浓度同时降低，这说明脱氢

反应和环化是同时发生的。加之, $(=CH_2)$ 一基的浓度随 $(-C\equiv N)$ 一基的浓度降低没有表明氧化放热与其 $325^\circ C$ 时最大值的关係。这一迹象看来似乎环化后的氧化放热主要是由于氧起化学反应和吸收而引起的。

值得注意的是, 在无氧的高纯 N_2 中加热情况下也观察到了试样的脱氢反应。亚甲基的减少, 也许可由室温下制备和处理试样时发生的氧化反应来加以解释。在 $100^\circ C$ 以下, 已环化的 PAN 对于氧的极端敏感性将在下面叙述(图 8)。中间冷却后(见图 6), 在第二次加热时环化放热峰的高度几乎与重新加热时的气氛无关。这种重新开始放热的特性可与红外分析结果关联起来, 这就为使用有关的 DTA 峰高来定量测定环化度提供了可能性。图 7 表示 $(-C\equiv N)$ 一基、 $(=CH_2)$ 一基浓度与为分析目的而保持的峰高的关系。

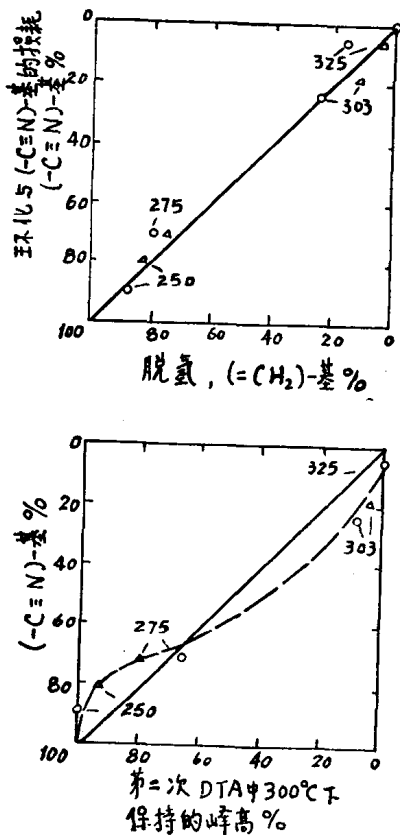


图 7 $(-C\equiv N)$ 一基、 $(=CH_2)$ 一基浓度与保持的 DTA 峰高之间的相互关系

4. 环化作用与氧化反应的顺序

为了获得关于环化作用与氧化反应顺序的情况, 用 Dolan 纤维在气氛变化的情况下

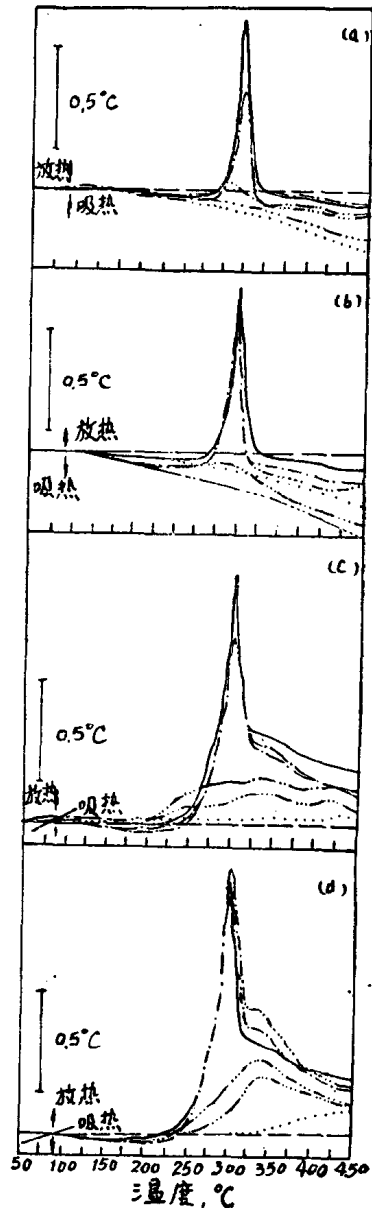


图 8a、c 试样于 N_2 中预处理后, 在中间冷却并重新开始加热情况下进行的 DTA 试验:

- (a) N_2 中重新加热的 DTA;
- (c) 空气中重新加热的 DTA。

图 8b、d 试样于空气中预处理后, 在中间冷却并重新开始加热情况下进行的 DTA 试验:

- (b) N_2 中重新加热的 DTA;
- (d) 空气中重新加热的 DTA。

进行了大量的 DTA 试验。

图 8 表示继中间冷却后重新开始加热情况下进行 DTA 试验的结果。阴影线(……)和虚线(·三·三·)表示选定温度下中止了第一次加热并接连第二次加热时的放热情形,实线表示没有中止第一次加热情形下的 DTA 特性(与图 2 比较)。

图 8a 系指试样在 N_2 中的首次加热和二次加热。图 8d 却指的是试样在空气中进行首次以及二次加热。

图 8b、c 表示气氛变化情况下的试验结果:图 8b 为样品在空气中首次加热,继之在 N_2 中加热,其中实线表示为试样未经氧中预处理而仅在 N_2 中加热得到;图 8c 是指试样先于 N_2 中预处理,而后在空气中加热,实线表示未经 N_2 中预处理而仅在空气中加热的 DTA 特性。

正如所料,第二次加热环化时放热峰高度的降低是由于各种情况下预处理的结果。

图 8c、d 为最有意义的两部分。图 8c(N_2 中预处理)中表明的空气中的第二次放热,表示了明显的氧化反应。如前所述,连同图 6 一起证实了经 $300^\circ C$ 以上预处理的环化 PAN 对氧极为敏感;图 8d(预处理后的试样于空气中再加热)中,明显可见两种互不相干的放热反应在空气中同时发生。这两个反应可通过环化后立即在空气中中止预处理 PAN 的办法来加以分开,在此情况下,第二次发生的氧化反应可以 $325^\circ C$ 单独出现的最大放热峰而予以分离。为了获取氧化反应的动力学数据,本文设法计算了这一单独的放热峰。环化反应(图 3、4 和表 2)亦按同一方法计算。皆因剧烈放热的先决条件在此情况下不够满意,故只能得到如活化能 = $35 \sim 55$ 千卡/克分子、反应级数 = $1.5 \sim 2$ 这样一些极不精确的数据。

图 9 表示 DTA 特性试验的结果。虚线画的曲线代表在 N_2 中的 DTA 特性,实线代

表在空气中的特性。图 9a 表明的 DTA 试验是在 N_2 中开始,空气中继续;图 9b 则与之正好相反,即开始于空气之中,继续于氮气之中。

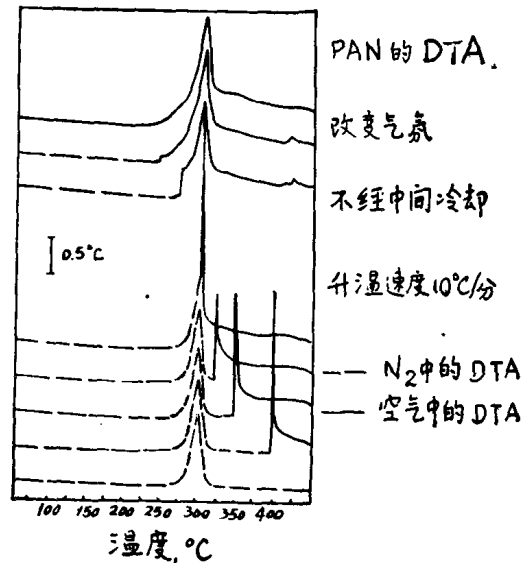


图 9a 改变气氛和中间冷却情况下以升温速度 $10^\circ C/分$ 进行 PAN 的 DTA 试验:
..... N_2 中的 DTA; ——空气中的 DTA

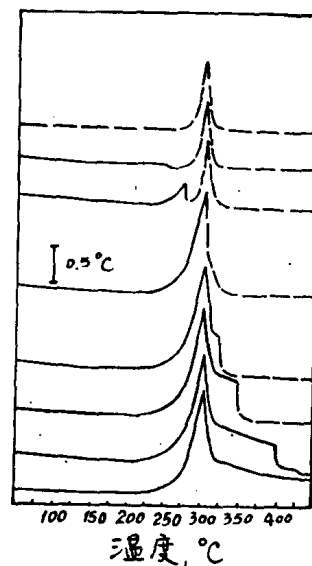


图 9b 变化气氛和没有中间冷却情况下以升温速度 $10^\circ C/分$ 进行 PAN 的 DTA 试验:
..... N_2 中的 DTA; ——空气中的 DTA

如果气氛在最大环化温度下由 N_2 变为空气的话,氧化放热极其强烈。这再次显示

出环化 PAN 对氧的极端敏感性。

图 9a、b 上部三个放热峰证实,放热的氧化反应系在低于环化反应的温度下开始进行的;图 9a 下面的曲线却证明,继预环化 PAN 之后的氧化程度随变化气氛的温度增加而增加。然而即使温度较低的情况下,环化温度时的氧化(放热)峰也非常高。

上述情况可由最大环化速度期间的氧化历程测定来加以证实,这一速度与后面热处理期间出现的速度是不同的。

四、结 论

由上述各实验结果可得到以下几点结论:

1. 适当改进过的 DTA 技术可用来研究发生于 PAN 热处理中的一些复杂的反应。

2. DTA 测量得到了环化反应方面的定量数据。含甲基丙烯酸酯的共聚物的环化活化能比均聚物低,由此可推断出共聚物中的共聚单体(甲基丙烯酸酯)起了环化催化剂的作用。

3. 活化能与频率因子在空气中要比 N_2 中大,这说明氧作用于两个相反的方向:一方面氧是形成环化反应活化中心的引发剂,并决定着活化中心的增加数目;另一方面由于活化能增加,这些活化中心邻近的环化反应又受到氧的抑制。

4. 从 PAN 均聚物和共聚物在 N_2 和空气中的不同表现而得出的结论是:两种原丝

中的环化反应,系由两种不同的历程所引发:共聚物的环化可认为是由共聚物本身解离形成的离子引发;均聚物环化则被视为自由基引发。

五、摘 要

为了得到化学反应中的氧在室温和 $450^\circ C$ 间对反应的影响情况,本文用 DTA 技术和红外光谱分析研究了市售 PAN 均聚物纤维和共聚物纤维的稳定化处理。

改进的 DTA 技术可用来研究发生于 PAN 热处理中的复杂反应。

含甲基丙烯酸酯的共聚物环化的活化能较之于均聚物的情况是降低的,这是由于共聚物中甲基丙烯酸酯起了环化催化剂的作用之故。

氧从两个相反的方向影响着环化反应:(a)使频率因子增加,氧对于活化中心的形成起引发剂作用;(b)使活化能增加,氧对于环化反应起抑制作用。

红外与 DTA 的联合测定直接表明, $300^\circ C$ 左右时的放热峰系由环化所引起,环化的主要部分与脱氢反应是同时发生的,部分氢化的环化结构不稳定。

PAN 在空气中热处理时,氧化先于环化,但比较缓慢,氧化反应甚至一直继续到完全环化以后。

参考文献 53 篇(略)

译自《Carbon》, Vol. 13, p.63~69, 1975.

碳纤维的表面改性

摘要

提出了一种连续方法,可以改善碳纤维材料(包括无定形碳和石墨碳)的表面物性,因此有助于提高纤维材料和基体材料之间的粘结。纤维材料在适合于完成所希望的表面改性的条件下,连续通过含有二氧化碳气体的加热区。按照现有的方法,把改性的纤维和树脂基体材料复合在一起,就可以得到有较高层间剪切强度的复合材料制品。

本发明的目的

在探索高性能材料时,很大的注意力集中在碳纤维上。这里所用的“碳纤维”这个术语是在普遍意义上说的,并包括石墨纤维以及无定形碳纤维。这里石墨纤维是指基本上由碳组成的、具有显著石墨 X 射线衍射花样特征的纤维。另一方面,无定形碳纤维是指碳的重量占大半、并主要显示无定形 X 射线衍射花样的纤维。石墨纤维一般比无定形碳纤维有更高的杨氏模量以及更高的电导性和热传导性。

计划大量采用纤维增强复合材料。作为将来工业上高性能的材料,并且在理论上碳纤维在用作高强度增强材料的所有纤维中是性能最好的。其中,耐腐蚀、抗高温性、低密度,高抗拉强度和高模量是令人感兴趣的。石墨是人们了解很少的一种材料,它的抗拉强度随温度而增加。碳纤维复合材料的用途包括有:飞机的结构件,火箭发动机壳体,深水容器以及再入大气层防热用的烧蚀材料。

为了改善复合材料的粘结性,以前也提

出过各种方法来改进原始碳纤维的纤维性能。例如:英国专利 No. 1180441,讲到一般使碳纤维在 350~850°C (例如 500~600°C) 下,在含氧气氛,如空气中,加热适当时间。在此方法中,其它可选择的气氛包括有:富氧气氛,纯氧,或者是可利用其中自由氧的含氮氧化物的气氛,例如,一氧化氮,二氧化氮。

本发明的目的是提供一种连续的方法来有效地改善碳纤维的表面特性。

本发明的目的是提供一种方法来改进碳纤维与树脂基体材料的粘结能力。

本发明的目的是提供一种方法以便使改善碳纤维表面特性的过程可以较快地进行。

本发明的另一个目的是提供一种层间剪切强度有了改进碳纤维增强复合材料制品。

优选实例的叙述

1. 原料

按照本法进行改性的纤维是碳状的,并含有至少 90% 重量的碳。这种碳纤维既可以显示无定形碳的 X 射线衍射花样,也可以显示主要是石墨化碳的 X 射线衍射花样。在本法的优选实例中,经受表面处理的碳纤维含有至少 95% 重量的碳,在本法的最好实例中,碳含量至少 99%。

在本方法中,作为原料的碳纤维可以用各种成熟的工艺进行制备。例如,能进行热稳定化的有机聚合物纤维材料可以先在中等温度(如 200~400°C)下,在合适的气氛中处理,使之稳定化,接着在较高,如 900~1000°C,或更高的温度下,在惰性气氛中加热,一直到制成碳纤维材料。如果热稳定化材料在惰性

气氛中加热到 2000~3100°C (最好 2400~3100°C) 的高温, 那末, 在所生成的碳纤维中一般可以发现大量的石墨碳, 否则, 碳纤维一般将主要显示无定形的 X 射线衍射花样。

在有机聚合物纤维的最初稳定化过程中正确使用的温度和气氛一般要随着原料中的组份而变化。在碳化反应过程中, 纤维材料中碳除外的元素(如氧和氢)大部分被排除。适合进行碳化的有机聚合物纤维有丙烯腈聚合物, 粘胶聚合物, 聚酰胺, 聚苯并咪唑, 聚乙烯醇, 等等。正如下面要讨论的那样, 丙烯腈聚合物材料特别适合于用作制备碳纤维材料的原料。合适的粘胶材料的实例有天然粘胶和再生粘胶, 如人造丝。合适的聚酰胺材料的实例有芳香族聚酰胺, 如由六甲撑四胺和对苯二甲酸缩合而成的尼龙 6T。合适的聚苯并咪唑的实例有聚-2, 2'-间二苯-5, 5'-苯并咪唑。

稳定化之前的丙烯腈纤维材料主要由重复的丙烯腈单元组成。例如, 丙烯腈聚合物应该含有至少 85% 克分子的重复丙烯腈单元, 而与丙烯腈共聚的单乙烯化合物, 如苯乙烯, 丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 乙酸乙烯酯, 氯乙烯, 偏二氯乙烯, 乙烯吡啶等或多种单乙烯化合物, 含量不大于 15% 克分子。

在本方法中所用的碳纤维材料的制备过程中, 丙烯腈纤维材料多丝束按 U. S. Ser. No. 749957 的方法在含氧气氛中先进行连续稳定化(也就是预氧化)。说得更明确些, 丙烯腈纤维材料可以是丙烯腈均聚物, 也可以是丙烯腈共聚物, 共聚物中与丙烯腈共聚的一种或多种单乙烯组份含量不超过 5% 克分子。在本法的最佳实例中, 纤维材料是丙烯腈均聚物。在含氧气氛中预氧化后, 稳定化的丙烯腈纤维材料外观是黑色的, 用 Unterzaucher 分析法测定含有至少 7% 重量的结合氧, 原有纤维的形态基本保持不变, 并且在火柴火焰中不燃烧。

在本方法的原料制备中, 稳定化的丙

烯腈纤维材料按 U. S. Ser. Nos. 777275, 17780, 17832 中所述的工艺通过有温度梯度的加热炉进行碳化和石墨化。

2. 表面处理

有连续长度的碳纤维材料, 按下面详细叙述的条件, 连续通过含有 0.5~100% (最好是 5~100%) 体积含量的二氧化碳和 0~99.5% (最好是 0~95%) 体积含量的惰性介质气体组成的气体气氛的加热炉。合适的惰性气体有氮, 氩和氦等。本方法的最佳实例中, 加热炉中的气体气氛基本上是二氧化碳, 这样就不需要向加热炉中供应多种气体, 并避免了由于供应以一定浓度进行混合的多种气体所引起的困难。分子氧最好从加热炉中排除, 但是, 一般容许微量的分子氧(如多至 2% 的体积含量)与活性的二氧化碳结合, 这没有坏的结果。

提供给加热炉的气体气氛(下面要叙述)温度约为 700~1800°C。温度低于 700°C 很多时, 表面处理反应进行得太慢, 温度高于 1800°C 很多时, 则表面处理反应变得很快, 以至于很难控制。如果需要的话, 可以在达到所需表面处理温度的加热炉中造成一定的温度梯度。气体气氛先预热再送到加热炉中去比较好, 最好是连续地给加热炉供气, 同时一部分气体气氛连续地从加热炉中排出, 这样废气就能有效地排除。在本法的优选实例中, 所提供的气体气氛基本上是纯的二氧化碳, 温度约为 900~1300°C。

碳纤维材料通过加热炉的停留时间一般在 3 秒到 1 小时之间。最少停留时间取决于气体气氛中二氧化碳的浓度, 气体气氛的温度以及二氧化碳与加热炉中碳纤维材料的碳的相对克分子浓度。一般含二氧化碳的气体气氛的温度越高, 表面改性就越快。气体气氛中二氧化碳的浓度越大, 表面改性也越快。也可以看到, 对于高模量(大于 50,000,000

磅/吋²)的石墨纤维材料,要得到好的结果,处理时间要比模量较低、主要呈现无定形 X 射线衍射花样的碳纤维稍微长一点。还有,如果所提供的碳纤维材料是比较致密的纤维束,那末需要的停留时间也比一般工艺的长。

本方法的表面改性处理一般在纤维重量损失达 10% 时就停止了。不要使纤维的重量损失更大,因为这样的重量损失表明表面处理过度了,并且没有什么好处。实际上,上述的表面处理效果,在有些情况下可能是有限的。在本方法的最佳实例中,重量损失一般达 0.5~7% (如 1~2%)。

本方法为了改善含碳至少 95% (重量) 并主要显示石墨 X 射线衍射花样的碳纤维的表面特性的一个最佳实例包括: (a) 把有连续长度的纤维材料连续送入温度为 900~1300°C, 含有气体二氧化碳气氛的加热炉, (b) 把基本上纯的二氧化碳连续送入上述加热炉, (c) 从上述加热炉中连续排出部分气体气氛, (d) 把上述的碳纤维连续通过上述加热炉, 停留时间为 240 秒, (e) 从上述加热炉中连续取出处理过的有连续长度的碳纤维材料。

用本法达到碳纤维表面改性的理论是复杂的,不能作简单的解释。然而可以相信,所以能达到改性是由于在气体气氛和碳纤维材料之间发生了物理和化学反应。这样的反应可能包括二氧化碳与纤维表面邻近碳的化学反应,生成一氧化碳。这种一氧化碳能与其它产生的废气一起连续地从加热炉中排出。

通过用本法对碳纤维材料所作的表面改性效果能保持相当长的时间,即使在 30 天或更多天之后仍不会有多大的降低。

本法的表面处理能改善碳纤维和树脂基体材料之间的粘结力,因此,用本法处理过的纤维制成的碳纤维增强复合材料,剪切强度、抗弯强度、抗压强度等都有提高。制备这种

复合材料用的树脂基体材料一般是极性的热固型树脂,如环氧、聚酰胺、聚酯、酚醛等。用作此类复合材料的碳纤维可用整齐排列的,也可用杂乱形式的,并一般占 20~70% 的体积含量。

以下的例子是对本发明的具体说明。然而应该明白,本发明不只限于例子中所叙述的那些细节。

例 1 把按照 U. S. No. 749,957 以及 777,275 所述的方法,由丙烯腈均聚物制得的高强-高模碳纤维纱作为原料。这种纱由 1600 根单丝组成,总捻数为 1000,碳含量大于 99% (重量),主要显示石墨 X 射线衍射花样,单丝强度为 358,000 磅/吋²,单丝杨氏模量为 115×10^6 磅/吋²。

部分纱连续地从线轴退出,15 股纱平行地呈扁平的带状以不同的速率连续通过具有温度梯度的热处理炉,炉内气氛基本上是纯的二氧化碳。

热处理炉是由 18 吋长的内径为 1 吋的因科镍合金管做成,此管放在长 12 吋的用电阻丝环绕的马弗炉内。因科镍合金管在马弗炉的两端各伸出了 3 吋长。加热的炉体(温度梯度最高的部位)长约 3 吋,位于因科镍合金管的中心,纱连续通过合金管,温度调节恒定为 1050°C 左右。

气体二氧化碳连续送入因科镍合金管进纱的一端,进气量为每小时 25 立方吋。用氮气充满炉膛,把空气赶出热处理炉,使之封闭表面处理炉。废气用连续送入供给气体(二氧化碳)的办法,从表面处理炉中排出。废气主要在管的纱的出口端排出。经过表面处理纤维的重量损失不超过 10%,例如一般为 1~3%。

接着用表面改性了的碳纱样品作为在基体树脂中的增强介质制备复合材料成品。复合材料成品为一个长方形的棒,碳纱体积含量为 50%,尺寸为 $1/8 \times 1/4 \times 5$ 吋。复合材料成品制备方法如下,使碳纱在 50°C 下在含

有固化剂的液体环氧树脂中浸渍，接着在钢模中把所需量的浸渍碳纱按单一方向铺设，铺层完了的压模放入压机的加热板中，在 100 磅/吋²左右的压力下在 93°C 下保持 2 小时，在 200°C 下保持 2.5 小时。然后将模子慢慢冷却至室温，复合材料成品从模子中取出，加工成试验用的尺寸。在制备中所用的树脂基体材料是无溶剂体系，由 100 份重量的环氧树脂和 88 份重量的酸酐固化剂组成。

下面的数据汇总了所用的表面处理条件和达到的性能。

样品	纱的速度， 时/分	在 1050°C 下的时间， 秒	表面处理后的 单丝强度， 磅/吋 ²	复合材料的 层间剪切强度， 磅/吋 ²
A	10	15	348,000	6,160
B	5	30	340,000	6,790
C	2.5	60	325,000	9,060
D	1	150	287,000	9,500

报道的层间剪切强度按 ASTM D2344-65T 中跨厚比为 4:1 的直棒试验规定的碳纤维复合材料短梁试验方法测定。

为了比较，用上述的方法，把没有进行任何表面改性的同一种碳纱做成复合材料制品。复合材料的平均层间剪切强度只有 3000 磅/吋²。

例 2 除了因科镍合金管的 3 吋加热区的温度为 1135°C 外，其它与例 1 相同。

下面的数据汇总了所用的表面处理条件和达到的性能。

样品	纱的速度， 时/分	在 1135°C 下的时间， 秒	表面处理单 丝的强度， 磅/吋 ²	复合材料的 层间剪切强度， 磅/吋 ²
A	10	15	332,000	7,950
B	5	30	269,000	9,615
C	2.5	60	230,000	8,860
D	1.5	100	230,000	7,715

例 3 除了因科镍合金管的 3 吋加热区的温度为 1250°C 外，其它与例 1 相同。

下表的数据汇总了所用的表面处理条件

和达到的性能。

样品	纱的速度， 时/分	在 1250°C 下的时间， 秒	表面处理后的 单丝强度， 磅/吋 ²	复合材料的 层间剪切强度， 磅/吋 ²
A	40	3.75	269,000	9,035
B	20	7.5	246,000	9,080
C	10	15	230,000	8,860
D	5	30	230,000	7,860
E	2.5	60	205,000	6,570

比较所得的性能表明，样品 E 超出了表面处理最适宜的程度。另外，样品 E 的纤维重量损失约为 20%。

例 4 把大体上与例 1~3 中所用的相类似的高强-高模碳纱迭作原料。碳纱由 1600 根单丝组成，总袋数约为 1000，含碳重量超过 99%，主要显示石墨 X 射线衍射花样，单丝强度为 302,000 磅/吋²，单丝杨氏模量为 87×10^6 磅/吋²。

经表面处理的碳纱，用如例 1 中所述的方法制成复合材料。

下表的数据汇总了在 900°C 的因科镍合金管中所用的表面处理条件和达到的性能。

样品	纱的速度， 时/分	在 900°C 下的时间， 秒	表面处理后的 单丝强度， 磅/吋 ²	复合材料的 层间剪切强度， 磅/吋 ²
A	10	15	302,000	5,980
B	5	30	256,000	10,800
C	2.5	60	210,000	10,850
D	1.25	120	177,000	10,100

例 5 选用大体上例 1~4 中所用的相类似的高强-高模的碳纱作为原料。纱由 1600 根单丝组成，总袋数为 1000，含碳重量超过 99%，主要显示石墨 X 射线衍射花样，单丝强度为 281,000 磅/吋²，单丝杨氏模量为 87×10^6 磅/吋²。

经表面处理的碳纱用如例 1 所述的方法制成复合材料。

下表的数据汇总了在 1050°C 的因科镍合金管中所用的表面处理条件和达到的性能。

样品	纱的速度, 时/分	在 1050°C 下的时间, 秒	表面处理后的单丝强度, 磅/吋 ²	复合材料的层间剪切强度, 磅/吋 ²
A	10	15	204,000	10,350
B	2.5	60	175,000	7,715

比较所得的性能可以看出, 样品 B 超出了表面处理最适宜的程度。另外, 样品 B 的纤维重量损失为 22%, 而样品 A 的纤维重量损失只有 7.5%。

为了比较, 碳纤维在加热炉中作表面处理都用基本上纯的二氧化碳。纤维对基体材料的粘结特性没有提高。

例 6 选用大体上与例 1~5 中所用的相类似的高强-高模碳纱作为原料。碳纱由 1600 根单丝组成, 总紫数为 1000, 碳的重量含量超过 99%, 主要显示石墨 X 射线衍射花样, 单丝强度为 340,000 磅/吋², 单丝杨氏模量为 90×10^6 磅/吋²。

经表面处理的碳纱用例 1 所述的方法制成复合材料, 所不同的是在加热炉中采用预先混合的二氧化碳和氮的混合气体。

下表的数据汇总了在 1280°C 的因科镍合金管加热炉中所用的表面处理条件和达到的性能。

样品	纱速 时/分	1280°C 下的时间, 秒	混合物中 CO ₂ 的体积百分含量	表面处理后的单丝强度, 磅/吋 ²	复合材料的层间剪切强度, 磅/吋 ²
A	10	15	7.4	282,000	7,065
B	10	15	16.0	272,000	10,345
C	10	15	33.0	300,000	10,290

例 7 用与例 6 同样的高强-高模碳纱,

不同的是本例所用设备是具有温度梯度的 10 吋的加热炉, 温度约为 1700°C。

碳纱由 1600 根单丝组成, 总紫数约为 1000, 碳的重量含量超过 99%, 主要显示石墨 X 射线衍射花样, 单丝强度约为 326,000 磅/吋², 单丝杨氏模量约为 90×10^6 磅/吋²。

热处理炉是由 48 吋长的陶瓷管组成的, 内径约为 0.5 吋, 瓷管位于感应炉长 42 吋的石墨感应管内。

预先混合的气体气氛以每小时 25.0 立方呎的速度连续送入瓷管的碳纱的进料口一端。通过用在热处理炉内充满氮气的方法排出空气并使热处理炉封闭。通过连续地送入供应气体来不断地排除废气。废气基本上是从管的碳纱出口处被排出表面处理炉。

经表面处理的碳纱用如前述的方法来制成复合材料。

下表的数据汇总了在 1700°C 的瓷管加热炉中所用的表面处理条件和达到的性能。

样品	纱速 时/分	1700°C 下的时间, 秒	混合物中 CO ₂ 的体积百分含量	表面处理后的单丝强度, 磅/吋 ²	复合材料的层间剪切强度, 磅/吋 ²
A	30	20	0.4	325,000	5,330
B	30	20	0.8	320,000	5,695
C	30	20	3.2	294,000	9,365

碳纤维经表面改性后就可以用作增强介质与树脂基体材料相粘结制成复合材料制品。

* 1 磅/吋²(psi) = 0.0007031 公斤/毫米²

——译者注。

摘译自《U. S. P. 3,723,150》

纤维截面积振动仪测试法

摘要

论述了测定单位长纤维质量的振动仪基本原理,对弹性引起的简单校正作了讨论。对各种形式的仪器装置作了说明。将振动仪测试结果与其他方法的测试结果进行过对比。在测试精度范围内,这些结果是彼此相符的。

导言

如何选定一种测试纤维截面积的方法,这取决于下列几个因素:测量的目的、精度,费时程度以及仪器的成本。本文只涉及测定纤维线密度因而也是其截面积的振动仪测试法。振动仪由两部分组成:一部分是将已知频率的驱动力施于受张纤维的励振装置,另一部分是纤维在驱动力作用下机械共振的检测装置。假定纤维的线密度是大致均匀的,从观测得的频率、张力、长度和其它参量值,就能计算出纤维截面积。在某些情况下,可观测高次振动来研究纤维的非均匀性。有时对同一根单丝需同时测定其截面积和机械性能数据,采用振动仪就特别适宜。

原理

根据众所周知的软弦振动定律,长为 l (厘米),密度为 ρ (克/厘米³),截面积为 A (厘米²)的均匀弦,于固定支点间承受张力 T (dynes),其基频或称为最低固有频率 f_0 (c/s)为:

$$f_0 = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{T}{\rho A}}$$

仪器设备和测试步骤

1. 驱动力的应用

为了使纤维运动,必须在纤维的某一段上施加周期性的作用力。在冈萨夫以及达特和皮德逊提出的那些振动仪,还有纺织研究协会研制的几种振动仪中,用一电磁铁振动纤维的一支点,使纤维振动,电磁铁的线圈凭借音频振荡器输出激励。图1为该系统的示意图。实际上,振荡器应有的频率范围大概为100~5000周/秒,功率输出为1瓦。电磁元件可用无线电喇叭,助听器喇叭或是唱机拾音器。压电驱动元件至少也是同样可用的。将固定在衔铁上的金属丝或尖针与纤维直接接触,以此实现衔铁与纤维间的机械连接。

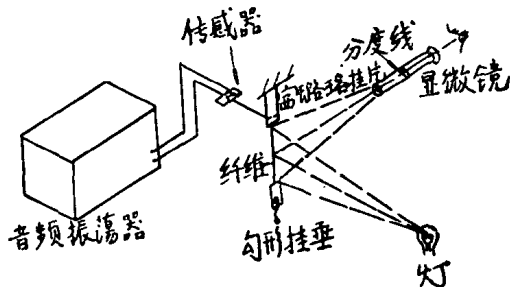


图1 电机机械振动仪示意图

电磁驱动法的主要优点是价廉而简单。其缺点在于:固定纤维位置时须相当小心,驱动系统本身可能出现高次共振,驱动系统必须与纤维机械接触。而且激励点的位置和振动平面是受到限制的。

另一种驱动纤维的方法是采用静电力。在这种方法中,音频振荡器的输出电压接一