

聚丙烯腈基碳纤维原丝在纺丝过程中纳米孔变化规律与机理研究

唐海通 敖玉辉 王聪 赵瑞雪 高忠民 孟繁玲

Nanopore change law and mechanism of polyacrylonitrile based carbon fiber precursor in spinning process

Tang Hai-Tong Ao Yu-Hui Wang Cong Zhao Rui-Xue Gao Zhong-Min Meng Fan-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 046101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.046101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚丙烯酰胺凝胶法制备大孔 α -氧化铝及其发光性能研究

Photoluminescence of macroporous α -alumina prepared by polyacrylamide gel technique

物理学报.2013, 62(1): 016105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.016105>

利用小角X射线散射技术研究组分对聚酰亚胺/ Al_2O_3 杂化薄膜界面特性与分形特征的影响

Research on interface and fractal characteristics of PI/ Al_2O_3 Films by SAXS

物理学报.2011, 60(5): 056101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.056101>

蠕变镍基单晶高温合金微观结构与界面特征的X射线小角散射研究

Small angle X-ray scattering study of the microstructure and interface characteristics of single crystal superalloys during creep process

物理学报.2011, 60(1): 016102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.016102>

聚丙烯腈基碳纤维原丝在纺丝过程中纳米孔变化规律与机理研究*

唐海通¹⁾³⁾ 敖玉辉^{1)†} 王聪²⁾ 赵瑞雪²⁾ 高忠民^{2)‡} 孟繁玲³⁾

1)(长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012)

2)(吉林大学, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

3)(吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

(2014年8月22日收到; 2014年10月9日收到修改稿)

应用小角X射线散射等方法, 系统、定量地测试表征了聚丙烯腈基碳纤维原丝中纳米孔的尺寸、形状、体积分数、单位体积中纳米孔绝对数量以及纤维总孔洞率等形态结构参量, 并对这些参量在水洗、水洗牵伸、热致密化、高压蒸汽牵伸及热稳定化等工艺过程中的变化规律及原因进行了研究. 结果表明, 纺丝过程中牵伸及高温热处理均可使纤维总孔洞率逐步下降. 纳米孔尺寸体积分数 V_v 测试表明, 对于小于 10 nm^3 的小纳米孔和大于 10^3 nm^3 的较大纳米孔, 两者的 V_v 在纺丝初期水洗牵伸工艺中分别为 0.217 和 0.369, 而在纺丝后期热稳定化处理后发生大幅度改变, 分别为 0.948 与 0.015. 其原因并不是在高压蒸汽牵伸及热稳定处理中较小纳米孔含量的增加, 而是较大纳米孔含量大幅度减少. 纳米孔形状研究表明, 纺丝工艺中的多次牵伸处理均使纳米孔的长短轴比加大, 而大于玻璃化温度的热处理均使纳米孔长短轴比收缩, 并且对于较小纳米孔来说这种收缩更为显著.

关键词: 聚丙烯腈基碳纤维原丝, 纳米孔, 纳米孔绝对数量, 小角X射线散射

PACS: 61.05.cf, 61.43.Gt

DOI: 10.7498/aps.64.046101

1 引言

碳纤维凭借高强度、高模量、耐高温和耐腐蚀等优异性能, 在航空航天、国防工业等领域以及汽车行业、建筑材料、体育器材等方面发挥着不可替代的作用^[1]. 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维制造过程包括原丝纤维的溶液纺丝过程和低高温碳化成最终的碳纤维^[2]. 众所周知, PAN基碳纤维属于脆性材料, 其中的各类结构缺陷多数传承于PAN原丝^[3-6], 因此严格控制PAN原丝中结构缺陷是制造高性能PAN基碳纤维的重要技术手段. PAN原丝中的缺陷种类很多, 纳米孔是其中之一. 由于这

种缺陷尺寸大、数量多、分布广, 因此受到人们的普遍重视, 目前已有大量相关技术文献发表^[7-16]. 对成品原丝纳米孔特征的研究较多, 而系统研究缺陷形成过程的报道较少, 严格定量的研究结果更不多见. 针对上述情况, 本文对PAN原丝中纳米孔的多项结构形态参量进行定量表征, 并在此基础上对纳米孔多项特征在纺丝过程中的变化规律和原因进行了系统的探讨.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 丙烯腈(acrylonitrile), 购买于天津市化

* 国家重大科学仪器设备开发专项(批准号: 2012YQ24026407)和高等学校仪器设备和优质资源共享系统(批准号: CERS-1-3)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: aoyuhui69@163.com

‡ 通信作者. E-mail: gaozm@jlu.edu.cn

学试剂研究所; 衣康酸 (itaconic acid), 购买于百灵威科技有限公司; 丙烯酸甲酯 (methyl acrylate), 购买于辽宁盘锦化工厂; 二甲基乙酰胺 (N, N-dimethylacetamide), 购买于天津市光复精细化工研究所; 无水乙醇, 购买于北京化工厂; 实验用去离子水为自制.

仪器: 1) 日本电子公司生产的JSM-5600型扫描电子显微镜, 加速电压为25 kV; 2) 奥地利安东帕公司生产的SAXSess mc²型小角X射线散射仪, 采用Cu靶, $\lambda = 0.15418$ nm, 功率为40 kV, 50 mA, 角度范围 $2\theta = 0.05$ —10.00, 曝光时间为

1800 s; 3) 宁波新芝生物科技股份有限公司生产的SCIENTZ-12N型冷冻干燥机.

2.2 试样制备

采用98%的丙烯腈 (AN), 1%的衣康酸 (IA), 1%的丙烯酸甲酯 (MA) 进行三元共聚 (均为摩尔分数), 得到聚合物分子量约为78000, 将聚合物粉体烘干后, 溶解到二甲基乙酰胺 (DMAC) 中, 采用湿法纺丝技术纺制PAN纤维, 在关键工艺节点上提取实验试样. 关键工艺节点的技术条件见表1.

表1 过程纤维样品的纺丝条件和总孔洞率

	初生水洗纤维	水洗牵伸纤维	沸水牵伸纤维	热致密化纤维	高压蒸汽牵伸纤维	热稳定化纤维
工艺	60 °C, 0 牵伸	70 °C, 2 倍牵伸	96 °C, 2 倍牵伸	145 °C, 0 牵伸	155 °C, 0.5 MPa, 2.5 倍牵伸	160 °C, 0 牵伸
总孔洞率	0.79	0.35	0.27	0.10	0.065	0.055

2.3 实验测试

通过测量纤维试样纳米孔中含水量来计算各纤维试样的总孔洞率, 测量准确与否的关键是微孔含水量的精确测定. 为此应将所有已含水或不含水的待测试样均在室温下去离子水中浸泡24 h, 以使试样中微孔尽量被水充满, 之后在室温下阴干12 h以除去纤维表面附着的水分, 测重后, 在真空冷冻

干燥条件下除去微孔中水分并再次称重; 进行总孔洞率 (不同尺寸的纳米孔有着不同的孔洞率, 所有纳米孔的孔洞率之和称为总孔洞率) 的计算. 采用真空冷冻干燥可确保微孔中水分被充分清除, 这样做的另一重要原因是确保除水操作时微孔形状、体积不发生改变, 以确保小角X射线散射分析中得到的纳米微孔形态是可靠数据.

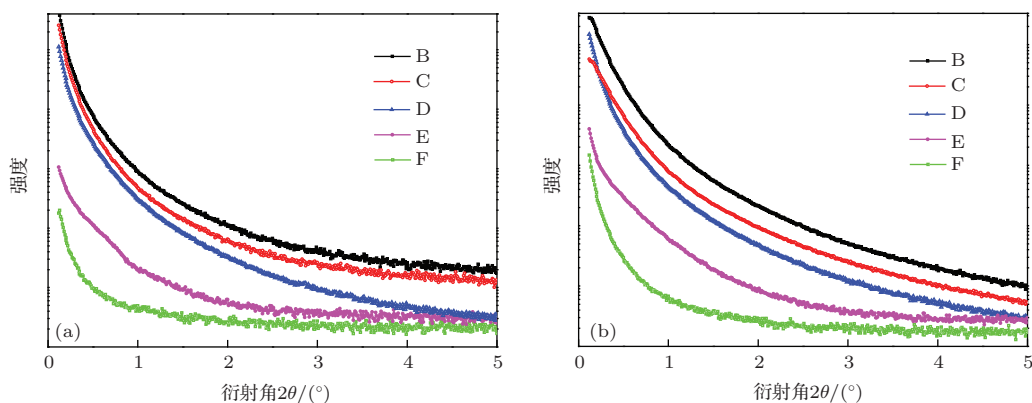


图1 (网刊彩色) 不同纤维样品 (样品 B, C, D, E 和 F) 的散射强度 (a) 赤道方向; (b) 子午方向

对接上述要求制备的初生水洗纤维 (A)、水洗牵伸纤维 (B)、沸水牵伸纤维 (C)、热致密化纤维 (D)、高压蒸汽牵伸纤维 (E) 及热稳定化纤维 (F) 在小角X射线散射仪上分别进行赤道扫描与子午扫描, 并绘制扣除背底强度的散射强度曲线, 如图1所示. 对于样品A, 总孔洞率过高 (0.79), 离稀疏双相体系要求较远, 故其小角X射线散射结果未

被采用.

3 结果与讨论

3.1 小角X射线散射

根据小角X射线散射理论, 由散射数据的分析, 可以解析散射体的结构, 如比表面、孔径分

布、平均孔径、分形维数、界面层厚度等^[17]. 应用 Frankuche 逐次切线法对小角 X 射线散射实验曲线进行分解, 求出各级的斜率及截距, 从而可求得每一级别粒子 (或微孔) 的大小和分布^[18]. 当纳米孔采用椭球形状模型时, 分别与孔长轴半径 c_i 和短轴半径 a_i 相关联的小角 X 射线子午散射强度、赤道散射强度公式为

$$I_c(\mathbf{S}) = \sum_{i=1}^n I_0 n_i v_i^2 \exp\left(-\frac{4}{5}\pi^2 c_i^2 S^2\right), \quad (1)$$

$$I_a(\mathbf{S}) = \sum_{i=1}^n I_0 n_i v_i^2 \exp\left(-\frac{4}{5}\pi^2 a_i^2 S^2\right), \quad (2)$$

(1), (2) 两式在散射曲线靠近 $\mathbf{S}$ 接近于 0 的小角域成立 (孔洞越大时, 成立的区域越小). 这里, $I_c(\mathbf{S})$ 和 $I_a(\mathbf{S})$ 分别为纳米孔子午小角散射强度和赤道小角散射强度; ε 为小角 X 射线散射的散射角; $\mathbf{S}$ 为散射矢量, $S = \varepsilon/\lambda$; I_0 为与衍射条件相关的常数; n_i 为第 i 种纳米孔的数量; v_i 为第 i 种纳米孔体积; c_i 为碳纤维纵轴方向上纳米孔的长轴半径; a_i 为第 i 种纳米孔的短轴半径^[19].

试样 B, C, D, E, F 的总孔洞率按下列公式计算:

$$Q = \frac{(m_1 - m_2)/\rho_w}{Ml\pi(d/2)^2}, \quad (3)$$

式中, Q 为纤维的总孔洞率, m_1 为含水纤维的质量, m_2 为冷冻干燥后纤维的质量, $\rho_w = 1$ 为水的密度, M 为纤维的根数, l 为纤维的长度, d 为纤维的直径.

单位体积内纳米孔绝对数量可用下式计算得到:

$$N_i = AQv_i/V_i, \quad (4)$$

式中, N_i 为单位体积内某种尺寸纳米孔的绝对数量; A 为单位体积, 本文选为 $1 \mu\text{m}^3$; V_i 为某种尺寸纳米孔的体积分数; Q 为测试样的总孔洞率.

各纤维试样的小角 X 射线散射强度曲线见图 1. 根据以上原理, 我们应用本课题组研发的小角 X 射线散射处理软件包分析数据^[19], 计算得到的各纤维试样纳米孔的尺寸分布 (a_i , c_i)、长短轴比 (c_i/a_i)、各尺寸纳米孔的体积分数 (V_i) 以及纳米孔绝对数量 (N_i) 均列于表 2.

表 2 不同纤维样品中纳米孔形态参数及分布

	长轴尺寸 $2a_i/\text{nm}$	短轴尺寸 $2c_i/\text{nm}$	轴比 c_i/a_i	体积分数 V_i	纳米孔体积 v_i/nm^3	纳米孔绝对数量 N_i
样品 B	1.40	1.76	1.25	0.217	1.76	4.1×10^7
	3.68	4.78	1.30	0.196	32.3	2.0×10^6
	7.96	10.1	1.27	0.218	317	2.3×10^5
	14.7	19.3	1.31	0.183	2.09×10^3	2.9×10^4
	35.2	50.0	1.42	0.186	3.10×10^4	1.9×10^3
样品 C	1.70	3.72	2.19	0.204	5.38	1.0×10^7
	3.78	8.98	2.38	0.192	64.2	7.7×10^5
	6.56	16.3	2.48	0.177	351	1.3×10^5
	11.3	29.5	2.62	0.210	1.88×10^3	2.9×10^4
	21.2	57.7	2.73	0.215	1.3×10^4	4.3×10^3
样品 D	1.68	3.02	1.80	0.670	4.26	1.6×10^7
	3.62	7.20	2.00	0.081	47.2	1.7×10^5
	6.40	13.6	2.12	0.121	279	4.3×10^4
	11.7	25.6	2.20	0.076	1.75×10^3	4.4×10^3
	19.8	49.6	2.50	0.052	9.53×10^3	5.5×10^2
样品 E	1.42	6.18	4.35	0.866	6.23	0.9×10^7
	6.24	21.6	3.46	0.058	445	1.0×10^4
	12.5	37.7	3.02	0.030	2.95×10^3	6.5×10^2
	16.9	49.2	2.91	0.026	7.03×10^3	2.3×10^1
	24.8	74.0	2.98	0.021	2.35×10^4	5.5×10^1
样品 F	1.60	4.48	2.91	0.948	5.73	1.0×10^7
	4.24	12.3	2.90	0.024	110	4.8×10^4
	9.34	23.1	3.15	0.013	622	4.5×10^2
	11.1	35.5	3.20	0.008	2.19×10^3	6.0×10^1
	16.3	47.8	2.93	0.007	6.35×10^3	2.0×10^1

应用(4)式计算得到的各纤维试样的总孔洞率列于表1. 由纤维试样总孔洞率实验结果可知, 从水洗处理直至热稳定化处理, 纤维试样的总孔洞率由0.79依次降到0.055. 表明水洗牵伸、沸水牵伸、热致密化、高压蒸汽牵伸和热稳定化处理均有消除纳米孔的功能. 本文采用固态含量为20%的PAN纺丝液, 凝固生成初生丝条时, 其中溶剂DMAC(含少量凝固剂水)的体积分数为0.81, 与水洗初生纤维测量得到的总孔洞率0.79甚为相近, 这一事实从另一面反映出水洗初生纤维中的孔洞是由凝固初生丝条中残存溶剂被水置换后PAN固相间的缝隙构成.

随着PAN原丝纺丝过程的推进, PAN原丝的总孔洞率不断下降, 与此同时其中小纳米孔(体积小于 10 nm^3)的体积分数却不断攀升. 从图2可以看出, 较大纳米孔的绝对数量随着纺丝过程的进行而逐渐减少. 本文建立一个新的参量 $V_i N_i$ (这是某一纤维试样中单位体积 $1\text{ }\mu\text{m}^3$ 内第*i*种纳米孔绝对体积含量), 由此出发探讨上述现象的形成机理. 计算得到, 水洗牵伸试样中小于 10 nm^3 的纳米孔和大于 10^3 nm^3 纳米孔的 $V_i N_i$ 分别为 $7.22 \times 10^{-2}\text{ }\mu\text{m}^3$ 和 $1.20 \times 10^{-1}\text{ }\mu\text{m}^3$, 工艺进行到热稳定化阶段, 上述 $V_i N_i$ 数值分别变化为 $5.73 \times 10^{-2}\text{ }\mu\text{m}^3$ 和 $2.58 \times 10^{-4}\text{ }\mu\text{m}^3$.

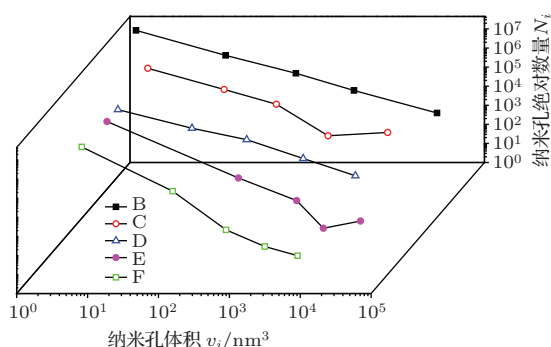


图2 纤维样品B, C, D, E和F中不同尺寸纳米孔的绝对数量

从图3可见, 由水洗牵伸推进到热稳定化处理, 小纳米孔和较大纳米孔的绝对体积含量却在减少, 所以导致PAN纤维的总孔洞率由0.35下降到0.055. 但是小纳米孔下降幅度远小于较大纳米孔, 这又使得小孔洞的体积分数 V_i 由0.21上升到0.948, 而较大孔洞的 V_i 大幅度下降. 这表明较大纳米孔的大量消失是随着纺丝工艺进行纤维总孔洞率不断下降的主导因素.

由图4可知, 水洗牵伸处理使纤维中微孔略呈

椭圆形, 其中各种尺寸纳米孔的长短轴比 c_i/a_i 在1.25—1.42之间取值. 沸水牵伸使上述纳米孔的 c_i/a_i 值增大, 在2.19—2.73间变化. 高压蒸汽牵伸使纤维纳米孔 c_i/a_i 进一步增大, 在2.91—4.35间变动. 表明伴有牵伸操作的各工艺环节均可使纳米孔形变伸长. 而热致密化及热稳定化处理则相反, 使纳米孔的 c_i/a_i 值呈收缩走势, 并且小纳米孔 c_i/a_i 值的回缩幅度明显高于较大的纳米孔洞. 这是由于热致密化前水洗牵伸和热稳定化前高压蒸汽牵伸均施加较大倍数的牵伸操作, 形变的微孔边界上有较大的应力, 故在高于玻璃化温度零牵伸热处理时, 因应力松弛出现结构恢复现象. 小纳米孔一般存在于原纤内部, 小纳米孔的形变伸长将导致其周围原子共价键的伸缩, 储存更多的形变能, 因此结构恢复现象会更加显著.

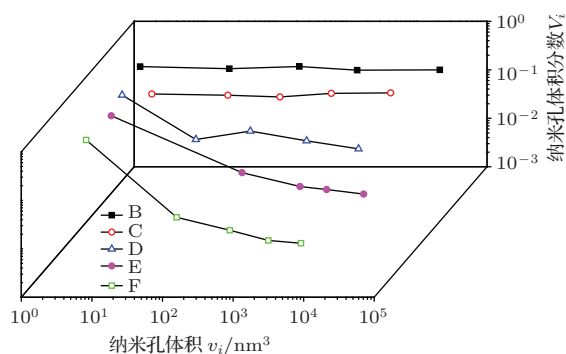


图3 纤维样品B, C, D, E和F中不同尺寸纳米孔的体积分数

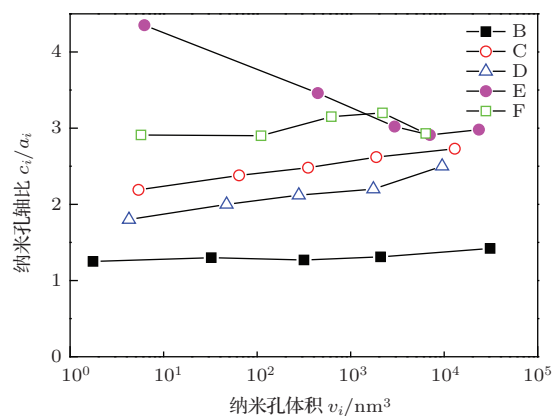


图4 纤维样品B, C, D, E和F中不同尺寸纳米孔的长短轴比

3.2 试样纤维直径的变化与表面形貌

图5为样品A—F的扫描电子显微镜照片. 从图5可以看出, 随着纺丝工艺的进行, 纤维直径依次减小, 这反映了多次牵伸作用对纤维直径的影响^[20–23]. 在初生水洗纤维样品中, 表面已经存在

沿纤维轴方向的沟槽, 这些沟槽在后续的工艺中逐渐被改善但不会消除, 将一直保留到热致密化纤维中, 说明湿法纺丝方法存在一定不足. 表面的纹理

影响纤维的性能, 通过改变工艺改善 PAN 纤维的表面纹理是必要的, 因此控制纤维的形貌也是提高 PAN 纤维性能的一项重要措施^[24].

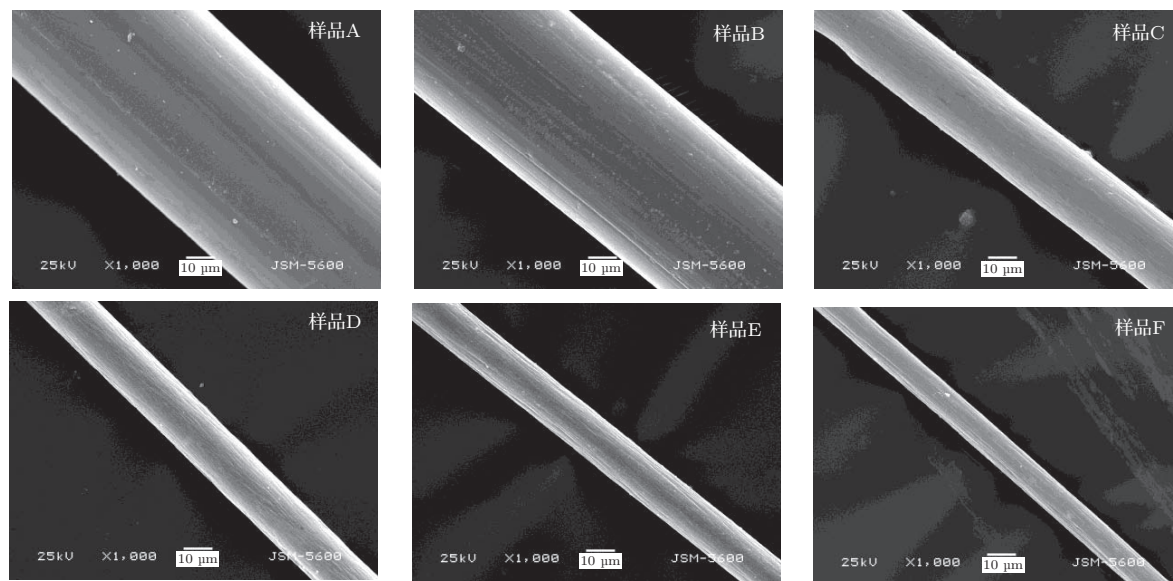


图5 过程纤维样品 A, B, C, D, E 和 F 的扫描电镜图

4 结 论

在本文工艺条件下, 伴有牵伸操作的水洗牵伸工艺、沸水牵伸工艺、高压蒸汽牵伸工艺和伴有玻璃化温度以上热处理操作的热致密化、热稳定化工艺均有使 PAN 原丝总孔洞率循序下降的作用. 观察 PAN 纤维纺丝初期水洗牵伸与纺丝后期热稳定化后其总孔洞率由 35% 大幅度下降为 5.5%, 在所剩不多的孔中以尺寸小于 10 nm^3 的纳米孔为主. 究其原因应是多方面的, 但较大纳米孔 ($>10^3\text{ nm}^3$) 的绝对数量由 10^3 以上锐减为 10^1 数量级应是主要原因.

随着 PAN 原丝纺丝过程的推移, PAN 原丝不同尺寸纳米孔的体积分数也在不断变动, 在热致密化处理后所得的样品中这种变动的速度明显加快. 在水洗牵伸、沸水牵伸时小于 10 nm^3 的小纳米孔的体积分数分别为 0.217 和 0.204, 到热致密化、高压蒸汽牵伸和热稳定化时这一数字则迅速上升为 0.670, 0.866 和 0.948, 与此同时, 大于 10 nm^3 的较大纳米孔的体积分数则相应地依次减少.

伴有牵伸操作的各工艺环节均可使纳米孔形变伸长, 而在玻璃化温度以上的工艺环节则相反, 使纳米孔的 c_i/a_i 值呈收缩趋势, 并且小纳米孔 c_i/a_i 值的回缩幅度明显高于较大的纳米孔洞. 随

着纺丝工艺的进行, PAN 纤维的直径越来越细, 纤维表面的纹理产生于初生水洗纤维并一直保留到热致密化纤维中.

参考文献

- [1] Frank E, Hermanutz F, Buchmeiser M 2012 *Macromol. Mater. Eng.* **297** 493
- [2] Wilms C, Seide G, Gries T 2013 *Chem. Eng. Trans.* **32** 1609
- [3] Wang Q F 2010 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [王启芬 2010 博士学位论文 (济南: 山东大学)]
- [4] Li X Y, Li X H, Yang C M, Hua W Q, Zhao N, Miao X R, Tian F, Wang Y Z, Bian F G, Wang J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 046102
- [5] Gao Y, Gao Z M, Li X S, Guo J Q, Wen Y F, Yang Y G 2009 *Chem. J. Chin. Univ.* **30** 2100 (in Chinese) [高宇, 高忠民, 李向山, 郭建强, 温月芳, 杨永岗 2009 高等学校化学学报 **30** 2100]
- [6] Wang C G, Zhu B 2011 *Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber* (Beijing: Science Press) pp188–220 (in Chinese) [王成国, 朱波 2011 聚丙烯腈基碳纤维 (北京: 科学出版社) 第 188—220 页]
- [7] Wang D H, Hao J J, Xing X Q, Mo G, Gong Y, Lu C X, Wu Z H 2011 *Chin. Phys. C* **35** 870
- [8] Meng Z F 1996 *Small Angle X-Ray Scattering Theory and Application* (Changchun: Jilin Science and Technology Publisher) pp52–54 (in Chinese) [孟昭富 1996 小角

- X射线散射理论及应用 (长春: 吉林科学技术出版社) 第52—54页]
- [9] Huang Z F, Wang C Z, Wei Y J, Xu Y, Gao Z M, Hua Z, Chen G 2004 *Chem. J. Chin. Univ.* **25** 1124 (in Chinese) [黄祖飞, 王春忠, 魏英进, 徐跃, 高忠民, 华中, 陈岗 2004 高等学校化学学报 **25** 1124]
- [10] Statton W O 1962 *J. Polym. Sci.* **58** 205
- [11] Shioya M, Takaku A 1985 *J. Appl. Phys.* **58** 4074
- [12] Takaku A, Shioya M 1986 *J. Mater. Sci.* **21** 4443
- [13] Gupta A, Harrion R, Lahijani J 1994 *J. Appl. Cryst.* **27** 627
- [14] Gupta A, Harrison I R 1996 *Carbon* **34** 1427
- [15] Li D H, Wu G P, Lü C X, Li Y H, He F, Feng Z H, Li X T, Guo Y M 2010 *New Carbon Mater.* **25** 41 (in Chinese) [李登华, 吴刚平, 吕春祥, 李永红, 贺福, 冯志海, 李秀涛, 郭玉明 2010 新型炭材料 **25** 41]
- [16] Liang Y L, Yue Q W, Qin X Y, Li Z H, Wu Z Y, Lü Y G, Gong Y J 2009 *J. Light Scattering* **21** 341 (in Chinese) [梁颖琳, 岳奇伟, 秦显营, 李志宏, 吴白玉, 吕永根, 巩雁军 2009 光散射学报 **21** 341]
- [17] Zhao X, Zhu Y B 2002 *Shanxi Chem. Industry* **22** 65 (in Chinese) [赵秀, 朱玉斌 2002 山西化工 **22** 65]
- [18] Mo Z S, Zhang H F, Zhang J D 2010 *Struture of Crystalline Ploymers by X-Ray Diffraction* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) pp327–331 (in Chinese) [莫志深, 张宏放, 张吉东 2010 晶态聚合物结构和X射线衍射 (第二版) (北京: 科学出版社) 第327—331页]
- [19] Gao Z M 2009 *Chinese Patent* 101349543A (in Chinese) [高忠民 2009 中国专利 101349543A]
- [20] Pakshver E A, Gerasimova L S 1975 *Fiber Chem.* **3** 38
- [21] Dong X G, Wang C G, Chen J 2008 *J. Polym. Res.* **15** 125
- [22] Chen J C, Harrison I R 2002 *Carbon* **40** 25
- [23] He F 2010 *Carbon Fiber and Graphite Fiber* (Beijing: Chemical Industry Press) pp100–104 (in Chinese) [贺福 2010 碳纤维及石墨纤维 (北京: 化学工业出版社) 第100—104页]
- [24] Wang Q F, Wang C C 2006 *Fiber Compos.* **1** 29 (in Chinese) [王启芬, 王成国 2006 纤维复合材料 **1** 29]

Nanopore change law and mechanism of polyacrylonitrile based carbon fiber precursor in spinning process^{*}

Tang Hai-Tong¹⁾³⁾ Ao Yu-Hui^{1)†} Wang Cong²⁾ Zhao Rui-Xue²⁾
Gao Zhong-Min^{2)‡} Meng Fan-Ling³⁾

1) (School of Chemistry and Bioscience, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

2) (State Key Laboratory of Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

3) (College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 22 August 2014; revised manuscript received 9 October 2014)

Abstract

In this paper, we quantitatively characterize the morphological structure parameters including the nanopore size, shape, volume fraction, absolute number of nanopores and total porosity of polyacrylonitrile based carbon fiber precursor. Meanwhile, the change law and reason in the process of washing, drawing in washing, heat-densification, drawing in high pressure steam and hoting-stabilization are investigated. Results show that spinning drawing and high-temperature heat treatment make the porosity of fibers decline gradually in the process of fabrication. The result of micropore volume fraction V_i shows that at the beginning of the spinning and drawing in washing process the V_i of smaller nanopore which is less than 10 nm^3 and the V_i of greater nanopore which is larger than 10^3 nm^3 are 0.217 and 0.369, respectively, while these values sharply turn to 0.948 and 0.015 after the late spinning process of hoting-stabilization. The reason for this is not the increase of content of smaller nanopore content in the drawing process in high pressure steam and hoting-stabilization, but the sharp decrease of the greater nanopore content. The result about nanopore shape shows that the spinning multiple drawing in the process increases the axial (long-axis-to-short-axis) ratio of nanopores, while heat treatment over the glass transition temperature reduces the axial ratio of nanopore, and this shrinkage is more significant for smaller nanopores.

Keywords: polyacrylonitrile based carbon fiber precursor, nanopore, absolute number of nanopores, small angle X-ray scattering

PACS: 61.05.cf, 61.43.Gt

DOI: 10.7498/aps.64.046101

* Project supported by the Special Foundation of State Major Scientific Instrument and Equipment Development of China (Grant No. 2012YQ24026407) and the China Education Resource System (Grant No. CERS-1-3).

† Corresponding author. E-mail: aoyuhui69@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: gaozm@jlu.edu.cn