

文章编号: 1007-8827(2005)03-0255-06

有机硅添加剂对热处理粘胶纤维结构和性能的影响

李新莲^{1,2}, 温月芳¹, 杨永岗¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 炭材料重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 借助 XPS、SEM 等研究了有机硅添加剂对热处理粘胶纤维的结构和性能的影响。结果表明: 浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维在热处理时, 由于有机硅具有耐高温、防粘连、憎水、化学稳定性好等特性, 对纤维表面可以起到保护作用, 使其在热处理后, 表面空洞减少, 纤维的分线性得到改善, 从而提高了它的抗拉强度。当有机硅添加剂的质量分数为 4.79% 时, 所获碳纤维抗拉强度的增加幅度高达 126.3%。浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维在热处理后, Si 元素主要以 SiO₂ 形式存在于纤维表面。

关键词: 粘胶纤维; 热处理; 有机硅添加剂; XPS; SEM

中图分类号: TQ 342⁺.742 **文献标识码:** A

1 前言

粘胶基碳纤维(Rayon carbon fiber, RCF)具有柔软性好、纯度高、断裂伸长率大、比重小、导热系数小等一系列独特性能, 在航天工业及尖端军工领域中具有不可替代的作用^[1]。为了提高粘胶基碳纤维的强度, 人们对其进行了一些研究^[2-5], 其中, 在制备过程中采取的最主要的技术措施就是在热处理前对粘胶纤维进行预处理, 即浸渍添加剂。添加剂包括有机体系、无机体系和混合体系三大类。用不同的化学体系进行预处理, 将会使粘胶纤维的热裂解具有不同的历程, 挥发物的成分也不同, 从而导致最终产品的性能存在一定差异。我国现采用的是无机体系添加剂, 所制粘胶基碳纤维的拉伸强度为 0.8 GPa。国外有专利报道, 使用有机硅添加剂可制得较高强度的粘胶基碳纤维^[6], 其拉伸强度可达 2.0 GPa, 但未见其作用机制的相关报道。本研究通过有机硅添加剂的使用, 热处理后粘胶纤维的力学性能得到了明显改善。碳纤维的结构是影响其强度的根本原因^[7-9], 为此又考察了有机硅添加剂对碳纤维结构性能的影响, 目的在于合理使用添加剂, 从而进一步提高粘胶基碳纤维的力学性能。

2 实验

2.1 样品制备

实验所用粘胶纤维为湖北化纤集团有限公司生

产的粘胶强力丝, 有机硅添加剂为几种聚有机硅氧烷的混合物。

称取一定量的粘胶纤维, 在一定浓度有机硅添加剂的甲苯溶液中浸渍 30 min, 自然晾干, 在 N₂ 气氛中, 粘胶纤维和浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维按照一定的加热速率分别加热到 700 °C, 自然冷却至室温。所制样品用 Si_x 标记, x 代表添加剂附着的质量分数。

2.2 分析与测试

2.2.1 SEM 分析

采用日本 JEOL 公司生产的 SEM-35C 扫描电子显微镜(SEM)。

2.2.2 孔结构

采用 Micromeritics Instrument Corporation 生产的 ASAP 2000V2.02 仪器, 用 N₂ 作分析气体。

2.2.3 XPS 分析

采用 Perkin Elmer 公司产的 PHI5300 ESCA X 射线光电子能谱仪(XPS)。测试条件: Mg 靶, 输出功率 250 W(12.5 kV, 20 mA)。扫描选择: 全扫描时用 89.45 eV, 单扫描时用 35.75 eV。

2.2.4 单丝直径

单丝直径根据 GB3364-82“碳纤维直径和当量直径检验方法(显微镜法)”测定。

2.2.5 力学性能

碳纤维的单丝拉伸强度根据 GB9997-88“化学纤维单丝断裂强力和断裂伸长的测定”进行测定, 仪器: 国产 TG-003A 型单丝拉力仪。

收稿日期: 2004-08-26; 修回日期: 2005-08-18

通讯作者: 杨永岗, E-mail: yangyg@sxicc.ac.cn

作者简介: 李新莲(1967-), 女, 山西灵石人, 硕士, 主要从事高性能粘胶基碳纤维的研制。

3 结果与讨论

3.1 表面化学结构

图 1、表 1 分别为热处理后粘胶纤维的 XPS 全扫描图和样品的表面元素组成。可以看出,空白粘胶纤维热处理后 C 和 O 的质量分数分别为 91.34%、8.64% ;浸渍有机硅添加剂后的粘胶纤维热处理后表面出现了明显的 Si_{2s} 和 Si_{2p} 峰,并且随着有机硅附着量的增加, Si_{2s}、Si_{2p} 和 O_{1s} 峰强度明显增大, C_{1s} 峰的强度减小。Si_{-5.9} 中 Si、O 质量分数高

达 33.26%、33.07% (表 1), 而根据元素分析结果其本体的 C、O、H、Si 的质量分数分别为 92.66%、4.19%、0.85% 和 0.38%。表面和本体 Si 含量有如此大的差别,说明粘胶纤维在热处理过程中,有机硅添加剂只在纤维的表面起作用,如果与纤维素分子发生作用,就可以促进有机硅向纤维的内部渗透,使 Si 元素比较均匀的分散在纤维中。从浸渍有机硅添加剂后粘胶纤维和空白粘胶纤维的热失重图(图 2)可以看出,两者间几乎没有差别,也进一步说明这一点。

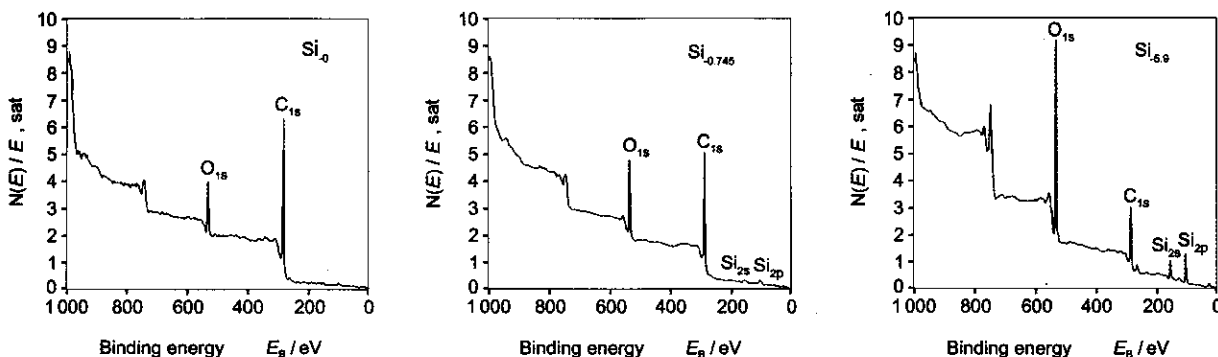


图 1 样品的全扫描 XPS 图谱

Fig. 1 Overall XPS spectra of Rayon carbon fibers (Si₀, Si_{0.745} and Si_{5.9} are the samples of different amount organosilicone additive, which subscript is mass fraction of the organosilicone additive.)

表 1 样品的表面元素组成

Table 1 Surface elements constitution of samples

Samples	Item	Peak area	Sensitivity	Relative content x / %	Relative content w / %
Si ₀	C	44 672	0.25	91.86	91.34
	O	10 516	0.66	8.04	8.64
Si _{0.745}	C	31 040	0.25	80.03	74.22
	Si	2 240	0.27	5.35	10.28
Si _{5.9}	O	14 968	0.66	14.62	15.50
	C	25 328	0.25	42.80	33.67
Si _{5.9}	Si	13 040	0.27	20.41	33.26
	O	57 472	0.66	36.79	33.07

Note : Si₀, Si_{0.745} and Si_{5.9} are the same as Fig. 1

图 3 为 C_{1s} 的精细扫描峰以及分峰拟合曲线。可以看出,未浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维热处理后, C_{1s} 峰形较窄,高能侧较平,浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维热处理后 C_{1s} 峰形变宽,高能侧的拖尾也明显凸起,并且有机硅附着量越大, C_{1s} 峰形越宽,高能侧的拖尾凸起越明显。采用拟合技术进行处理,它们可以解叠为四个结合能相近的峰,以前的研究表明^[10],碳原子上每连接一个氧原子,其结合能就向高结合能方向大约移动 1.5 eV,按照结合能

从 284.5 eV ~ 285.1 eV、285.8 eV ~ 286.1 eV、287.1 eV ~ 287.5 eV、288.5 eV ~ 289.3 eV 所对应的基团分别为石墨化碳、C—O、C=O、COOH,按照各个峰面积所计算的不同基团的相对含氧量表明(表 2) 浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维热处理后,表面含氧基团增加,其中 C—O 增加较显著,并且有机硅附着量越大, C—O 增加越多,这可能是由于有机硅添加剂富含氧,在裂解过程中,与表面和本体碳元素形成了含氧的化合物。Si_{2p} 的 XPS 精细谱图(图 4)

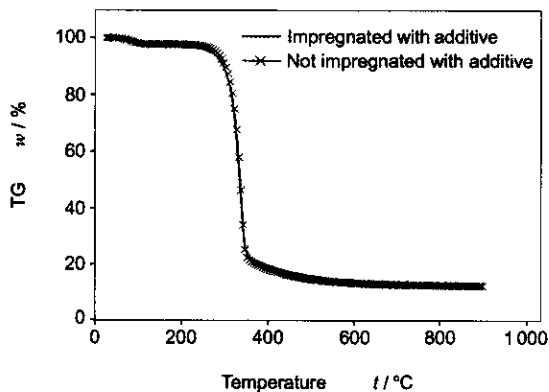


图 2 粘胶纤维的热失重图

Fig. 2 TG curves of rayon fibers

表明,浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维热处理后的 Si_{2p} 特征峰值为 103.5 eV, 并且峰形较对称, 这说明浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维热处理后, 硅在纤维表面主要以 SiO_2 的形式存在。这也可进一步推测说明有机硅添加剂在纤维表面的作用, 若有机硅和纤维素分子发生作用, 在高温裂解后将会有 SiO_2 生成, 对粘胶碳纤维的强度提高产生不利影响。再者从 Si 和 C 的结构来看^[11], Si 与 C、O 是以 sp^3 杂化形式结合的, 而碳纤维中碳的结构为 sp^2 杂化, Si 元素存在于碳纤维中, 对其形成石墨结构应该会产生不利影响。

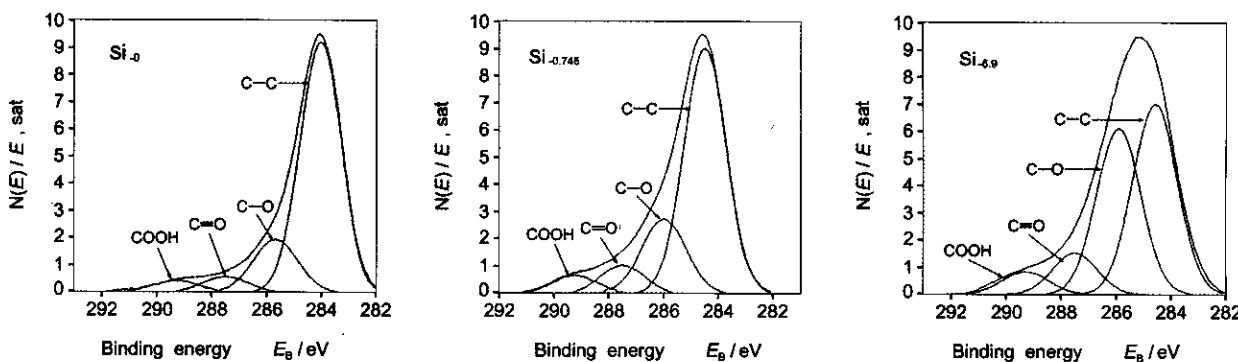


图 3 样品的 C_{1s} 精细谱

Fig. 3 C_{1s} spectra of samples (Si_{-0} , $Si_{-0.745}$ and $Si_{-5.9}$ are the same as Fig. 1)

表 2 样品的 C_{1s} 分峰结果

Table 2 Curve fitting results of C_{1s} for samples

Samples	Function groups	Binding energy E_B/eV	Peak area	Relative concentration (mol%)
Si_{-0}	C—C	284.58	32 351	74.20
	C—O	285.70	7 325	16.80
	C=O	287.50	2 224	5.10
	COOH	289.30	1 698	3.89
$Si_{-0.745}$	C—C	284.50	10 764	65.15
	C—O	286.00	3 249	20.98
	C=O	287.50	1 243	8.02
	COOH	289.20	797	5.15
$Si_{-5.9}$	C—C	284.58	11 127	45.20
	C—O	285.90	9 727	39.41
	C=O	287.50	2 420	9.81
	COOH	289.30	1 377	5.58

Note : Si_{-0} , $Si_{-0.745}$ and $Si_{-5.9}$ are the same as Fig. 1.

3.2 表面形貌

图 5 是样品 Si_{-0} 和 $Si_{-5.9}$ 的 SEM 对比图。可以看出, 浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维在热处理后表面较光滑且存在一些小粒子, 纤维的分线性很好。而未浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维热处理后表面存在许多空洞, 纤维的分线性很差, 并丝现象严重, 纤维很难分离。表面微小粒子的存在进一步表明, 硅

元素在纤维的表面是以独立的化合物 SiO_2 存在的。

3.3 孔分布

表 3、图 6 分别为样品的孔容分布数据和孔径分布对比图。浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维经炭化后较空白粘胶纤维炭化后具有较小的孔容, 但出现了较多的中孔和大孔(表 3)。当添加剂较少时, 微孔减少到零, 中孔(图 6-b₂)、大孔增加(图 6-c₂) ; 当

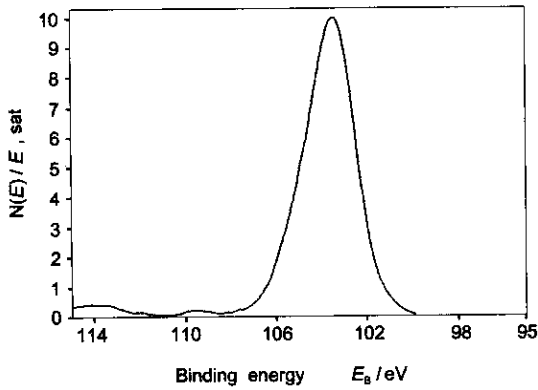


图 4 样品的 Si_{2p}精细谱
Fig. 4 Si_{2p} spectra of samples

添加剂较多时,又有少量的微孔出现(图 6-a₃),中孔稍有减少(图 6-b₃),大孔又增加(图 6-c₃)。这主要是由于粘胶纤维在热处理时,会产生大量的裂解产物如水、焦油等,这些物质的产生对纤维的强度有不利影响,而有机硅具有耐高温、防粘连、憎水、化学稳定等特性,这样对纤维的表面可以起到保护作用,因而使浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维在热处理后表面裂纹和缺陷明显减少,产生了结构比较致密的碳纤维,这与 SEM 观测到的现象是相吻合的。然而,由于有机硅添加剂在粘胶纤维热处理过程中收缩较大的阶段,生成一层膜,这对纤维的收缩会产生一定的阻碍作用,使纤维内部中孔和大孔增加,添加剂越

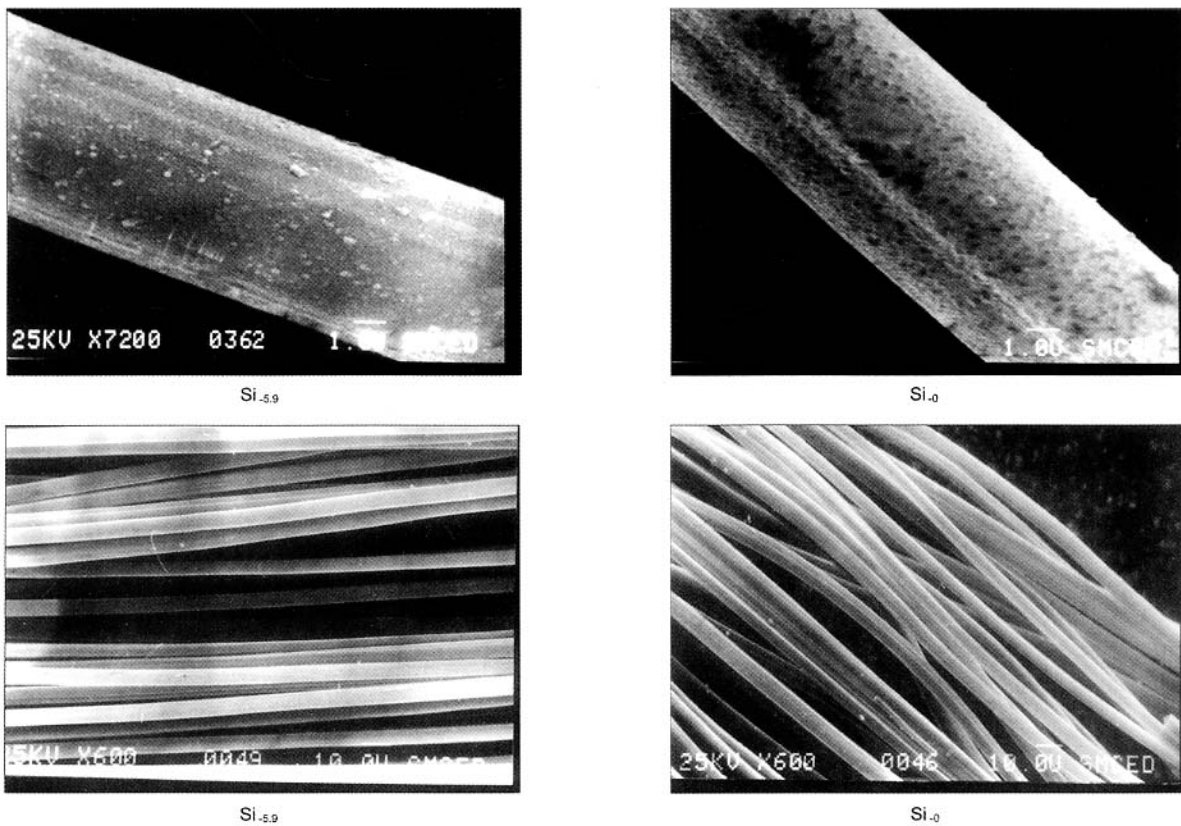


图 5 样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of samples (Si₋₀ and Si_{-5.9} are the same as Fig. 1)

多,生成的膜越厚,对收缩阻碍越大,大孔越多,并且由于其在高温时会分解残留下孔洞,因此添加剂较多时又有微孔产生。另外,热处理后纤维的直径为 7 μm 左右,由于测量方法的局限性,纤维间的空隙也有可能被测为大孔,从热处理后纤维的外观来观察,浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维在热处理后,纤维的分线性较好,这在一定程度上也会造成大孔数量的增多。

表 3 样品的孔容分布

Table 3 The pore volume distribution of samples

D	$v_{Si_{-0}}/mL \cdot g^{-1}$	$v_{Si_{-3.4}}/mL \cdot g^{-1}$	$v_{Si_{-5.9}}/mL \cdot g^{-1}$
< 2 nm	0.24564	0.00000	0.09364
2 nm ~ 50 nm	0.00197	0.00504	0.00145
> 50 nm	0.00770	0.02514	0.04549
Sum total	0.25531	0.03018	0.14058

Note : Si₋₀, Si_{-3.4} and Si_{-5.9} are the same as Fig. 1

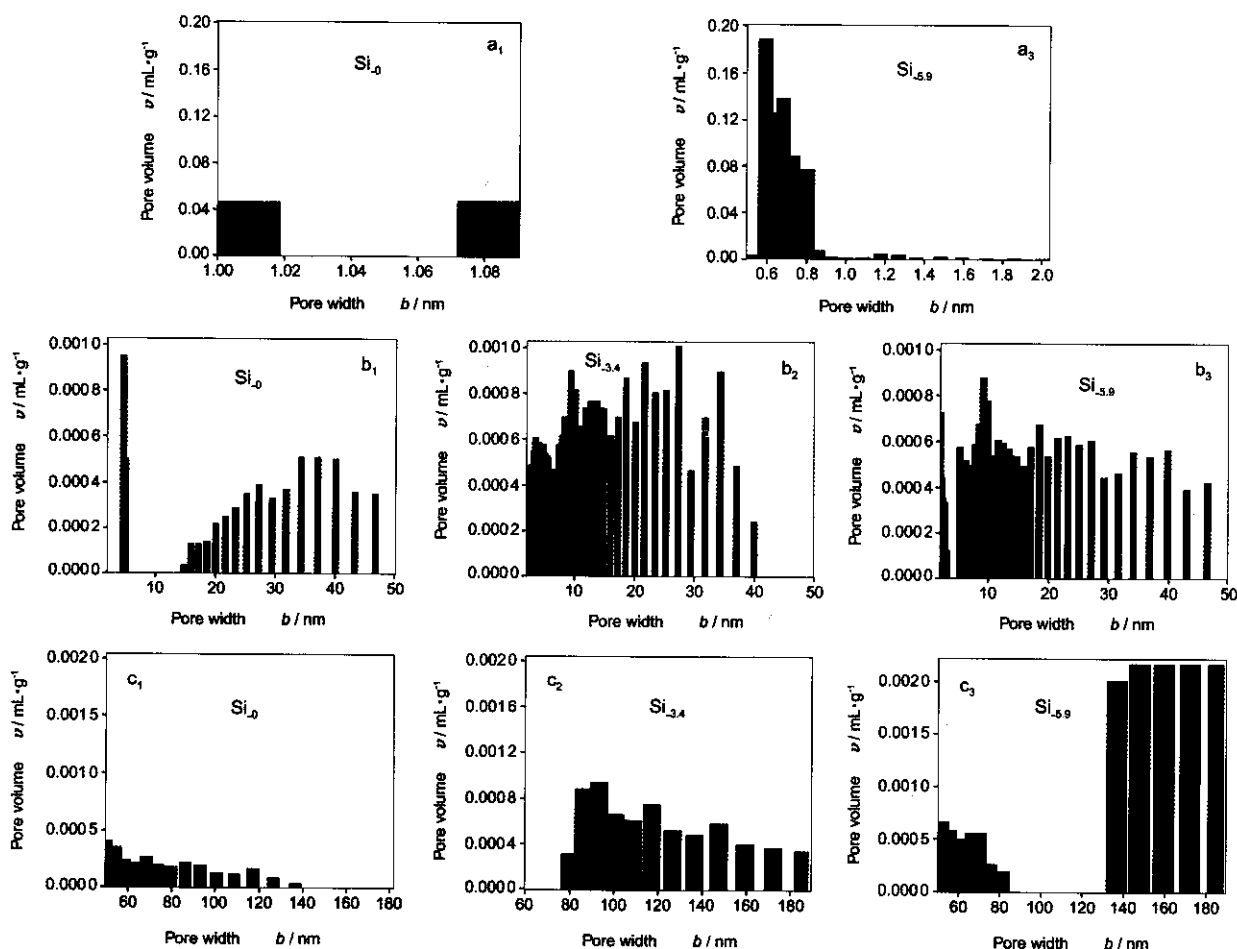


图 6 样品的孔径分布图

Fig. 6 The pore size distribution of samples (Si_{-0} , $Si_{-3.4}$ and $Si_{-5.9}$ are the same as Table 1)

3.4 力学性能

表 4 表明 , 有机硅添加剂的加入可以显著改善 RCF 的力学性能 , 并且随着添加量的增加 , RCF 的

抗拉强度先增加然后下降 , 最佳添加量的质量分数为 4.79 % , 增加幅度高达 126.3 % 。

表 4 样品的抗拉强度

Table 4 Tensile strength of samples

Samples	Si_{-0}	$Si_{-0.745}$	$Si_{-3.4}$	$Si_{-4.79}$	$Si_{-5.9}$	$Si_{-8.491}$
Percentage of tensile strength increases $\Delta\sigma/\%$	0	81.75	101.85	126.3	86.6	68.44

Note : Si_{-0} , $Si_{-0.745}$, $Si_{-3.4}$, $Si_{-4.79}$, $Si_{-5.9}$ and $Si_{-8.491}$ are the samples of different amount organosilicone additive , which subscript is mass fraction of the organosilicone additive.

4 结论

(1) 浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维热处理后 , 纤维表面有大量的 Si 元素 , 存在形式是 SiO_2 。

(2) 浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维热处理后 , 由于有机硅具有耐高温、防粘连、憎水、化学稳定好等特性 , 对纤维的表面起到保护作用。因此纤维表

面较光滑 , 纤维的分线性好。

(3) 浸渍有机硅添加剂的粘胶纤维热处理后 , 具有较小的孔容 , 生成了结构比较致密的纤维 , 明显改善了它的力学性能。当有机硅添加剂的质量分数为 4.79 % 时 , 所获碳纤维抗拉强度的增加幅度高达 126.3 % 。

参考文献

- [1] 贺福. 粘胶基碳纤维[J]. 新型炭材料, 1999, **14**(2): 79.
(HE Fu. Rayon carbon fiber[J]. New Carbon Materials, 1999, **14**(2): 79.)
- [2] LIU Qing-feng, LU Chun-xiang, LI Yong-hong, *et al.* An investigation of the non-isothermal pyrolysis of two types of rayon fiber in an inert atmosphere[J]. New Carbon Materials, 2003, **18**(4): 305-309.
(刘庆丰, 吕春祥, 李永红, 等. 两种粘胶纤维在惰性气氛中非等温裂解反应的研究[J]. 新型炭材料, 2003, **18**(4): 305-309.)
- [3] WU Qi-lin, CHEN Hui-fang, PAN Ding. The effect of tension on the properties of carbon fiber from rayon precursor[J]. New Carbon Material, 1998, **13**(2): 21-24.
(吴琪琳, 陈惠芳, 潘鼎. 张力对粘胶基碳纤维性能的影响[J]. 新型炭材料, 1998, **13**(2): 21-24.)
- [4] 夏春霞, 闫亚明, 贺福, 等. 粘胶基碳纤维技术经济问题浅析[J]. 新型炭材料, 2001, **16**(2): 61-65.
(XIA Chun-xia, YAN Ya-ming, He-Fu, *et al.* The techno-economic analysis of rayon based CF production[J]. New Carbon Materials, 2001, **16**(2): 61-65.)
- [5] Butyrin G M, Demin A V, Kazakov M E. The effect of treatments on the properties of rayon-based carbon fibrous materials and their carbon plastics and C/C composites[J]. New Carbon Materials, 2001, **16**(3): 17-23.
(Butyrin G M, Demin A V, Kazakov M E. 处理对粘胶基碳纤维材料及其炭/树脂和炭/炭复合材料性能的影响[J]. 新型炭材料, 2001, **16**(3): 17-23.)
- [6] Kazakov M E, Trushnikov A M. Method for production carbon fibers materials[P]. Ru Patent : Ru 2045742, 1995.
- [7] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用[M]. 北京 : 科学出版社, 1984. 366-376.
(WANG Mao-zhang, HE Fu. Manufacture, Property and Application of Carbon Fiber[M]. Beijing : Science Press, 1984. 366-376.)
- [8] 王延相, 王成国, 朱波, 等. 聚丙烯腈基碳纤维制备过程中的表面形态和结构研究[J]. 新型炭材料, 2005, **20**(1): 51-57.
(WANG Yan-xiang, WANG Cheng-guo, ZHU bo, *et al.* Changes in the surface morphology and microstructure in the preparation of PAN-based carbon fibers[J]. New Carbon Materials, 2005, **20**(1): 51-57.)
- [9] Inagaki M. Textures in carbon materials[J]. New Carbon Materials, 1999, **14**(2): 1-13.
(稻垣道夫. 炭材料中的组织[J]. 新型炭材料, 1999, **14**(2): 1-13.)
- [10] Kzolowski C, Sherwood P M A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibers VII-Electrochemical treatment in ammonium salt electrolytes[J]. Carbon, 1986, **24**(3): 357-363.
- [11] 辛松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京 : 化学工业出版社, 2000. 2.
(XING Song-ming, WANG Yi-lu. The Technique of Synthesizing Organosilicone and the Application of Organosilicone Production[M]. Beijing : Chemical Industry Press, 2000. 2.)

The effect of organosilicone additive on the structure and properties of heat-treated rayon fibers

LI Xin-lian^{1, 2}, WEN Yue-fang¹, YANG Yong-gong¹

(1. Key Laboratory of Carbon Material, Institute of coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001, China ;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract : Rayon fibers were impregnated by an organosilicone additive followed by heat treatment and the structure and properties were investigated. Results show that strength of the heat-treated rayon fibers impregnated by the organosilicone was improved The number of pores in the resulting carbon fibers was decreased and the separability of filaments was improved because the organosilicone may protect the surface of the fibers during heat-treatment by virtue of its heat-resistant, non-conglutination, hydrophobic nature and chemical inertness. When the loading of the organosilicone additive on the rayon fibers was 4.79 w/%, the tensile strength of the resulting carbon fibers was increased by 126.3%. The organosilicone additive was decomposed to form SiO₂ after heat treatment.

Keywords : Rayon fiber ; Heat-treated ; Organosilicone additive ; XPS ; SEM

Corresponding author : YANG Yong-gong, E-mail : yangyg@sxicc.ac.cn

Author induction : LI Xin-lian(1967-), Master Student, engaged in the study of rayon based carbon fiber.