

聚丙烯腈基碳纤维的表面结构研究

时东霞 刘宁 杨海强 高聚宁 江月山 庞世瑾

(中国科学院北京真空物理实验室, 北京 100080)

摘要

用扫描隧道显微镜对经过电化学腐蚀前后的聚丙烯腈基碳纤维分别进行了观测分析, 发现了一种有趣的螺旋结构。碳纤维表面是由沿纤维轴向排列的呈螺旋结构的细纤维组成的, 螺旋伸展方向沿纤维轴向。同时这种螺旋结构也存在于碳纤维内部。最后对螺旋结构的形成进行了讨论。

关键词 扫描隧道显微镜 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维 螺旋结构

碳纤维复合材料具有低密度、高强度和高模量。它比同等重量的其它材料具有更高的强度^[1], 广泛应用于航空航天等高新技术领域, 另外也越来越多地出现在体育用品行业。聚丙烯腈(PAN)基碳纤维由聚丙烯腈经纺丝、预氧、碳化几个阶段形成, 不象沥青基碳纤维的形成需经过液态熔融中间相。PAN基碳纤维具有更强的抗压抗弯性能, 一直在增强复合材料中保持着主导地位。目前, PAN基碳纤维仍是碳纤维市场中的主流。围绕结构与性能的关系, 对碳纤维的结构研究已有很多, 研究手段也多种多样。如X射线衍射技术(XRD)^[2,3]、扫描电子显微镜(SEM)及透射电子显微镜(TEM)^[4]。还有高分辨电子显微镜(HREM)^[5]和偏振光显微镜^[3]。所有这些研究手段中, 除了HREM, 其它只能观测到碳纤维的微米结构^[1]。虽然HREM可以观测到亚微米结构, 但是制样复杂, 另外得到的也不是实空间像。而扫描隧道显微镜(STM)对碳纤维的表面研究可以深入到纳米尺度, 甚至原子结构^[6,7], 并且扫描隧道显微镜得到的是实空间里碳纤维的真实像。另外STM制样简单, 样品不被破坏, 在大气条件下就可以直接观测。

本文用STM观测分析了PAN基碳纤维表面的结构形貌, 发现了一种新的螺旋结构。为了分析这种螺旋结构是否也存在于纤维的内部, 对碳纤维经过电化学腐蚀以后再进行STM观测, 并对实验结果作了讨论。

把一束1K根的碳纤维切成两段, 第一段不经过任何处理直接用STM观测。第二段用电化学腐蚀以后再进行STM观测, 电化学腐蚀的条件是: 在2M的NaOH溶液中腐蚀2min, 起始腐蚀电流是60 μ A。

STM实验是在国产CSPM 930a型仪器上进行的。产生隧道电流用的是电化学腐蚀形成的钨针尖。隧道电流设定在-2.0~-3.0nA、隧道电压设定在100~300mV。STM图像是在大气状态室温条件下得到的, 工作模式是恒流模式。

从未处理的碳纤维在大范围时的STM图像上可以看出, 碳纤维的表面呈现出粗细不一的沿纤维轴向排列的带状细纤维, 这些带状细纤维具有经度方向的隆起。随着放大倍数的增加, 碳纤维表面显得粗糙不平, 细纤维表面由许多小晶粒组成。

值得注意的是, 实验中还观测到一种有趣的新结构, 从STM图像中可以看出, 组成碳纤维的带状细纤维有螺旋结构的趋向, 螺旋伸展方向沿纤维轴向。随着放大倍数增加, 螺旋结构清晰可见, 如图1所示, 扫描范围是200nm \times 200nm, 三根细纤维中的每根细纤维都有清晰的右螺旋结构。

经过电化学腐蚀的碳纤维的STM图像如图2所示, 扫描范围是225nm \times 225nm。电化学腐蚀是腐蚀掉纤维表面层, 暴露出纤维的内部, 实验中大约腐蚀掉10nm厚的表面层。从图中看出,

经电化学腐蚀以后,碳纤维变得较粗糙,同时在纤维中仍发现有螺旋结构的细纤维。可见,这种螺旋结构在碳纤维的表面和内部都存在。

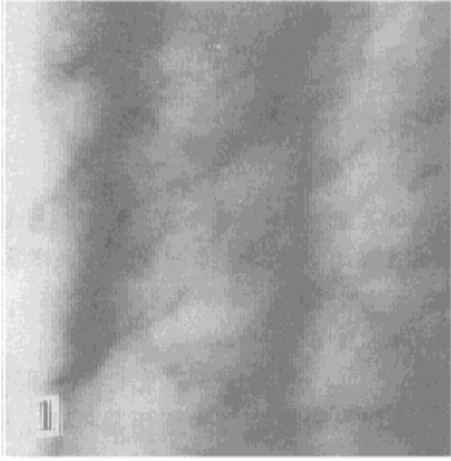


图1 未处理的 PAN 基碳纤维的 STM 图像
(扫描范围是 200nm × 200nm)

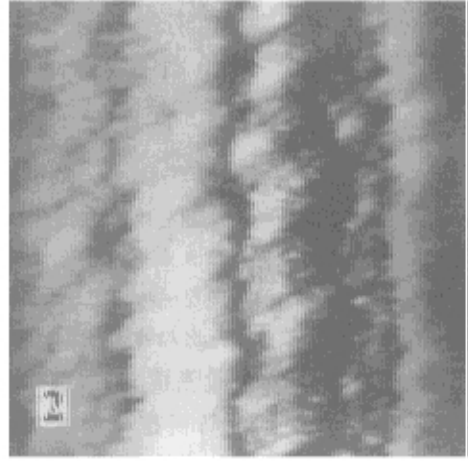


图2 经过电化学腐蚀的 PAN 基碳纤维的 STM 图像
(扫描范围是 225nm × 225nm)

碳纤维的结构取决于碳纤维的前驱体和碳纤维的生产过程。本实验中的碳纤维是高强度低模量型 PAN 基碳纤维,最后热处理温度即碳化温度大约在 1000 左右。按照 R. J. Diefendorf 的观点,低模量的 PAN 基碳纤维具有缠绕的带状结构^[8]。PAN 基碳纤维的前驱体是由聚丙烯腈聚合体经纺丝形成的。前驱体中的每根细纤类似于正弦波成一束排列。在碳化阶段,随着加热温度的升高,正弦波的波长增加,振幅降低。每根正弦波相互缠绕,排列更加紧密。这种相互缠绕的结构大大地增加了碳纤维的抗拉强度。

实验中观测到的螺旋结构是 Diefendorf 的缠绕结构模型的典型例子。上述的 STM 图像也很好说明了这个结构模型。

对 PAN 基碳纤维经过电化学腐蚀前后的纤维结构进行 STM 观测,得出以下结论:

在大范围观测到碳纤维的表面是由沿纤维轴向排列的带状细纤维组成的。随着放大倍数增加,纤维表面粗糙不平,细纤维上分布着许多小晶粒,同时还观测到一种新结构,构成碳纤维的带状细纤维呈螺旋结构排列,螺旋伸展方向沿纤维轴向。

在腐蚀过的碳纤维中也存在有螺旋结构的细纤维。可见这种螺旋结构不仅存在于纤维表面,同时也存在于纤维内部。这也说明了碳纤维的纺丝过程决定了碳纤维的纳米形貌。

参 考 文 献

- [1] Smiley R J, Delgass W N. *J. Mater. Sci.*, 1993, 28: 3601.
- [2] Guignon M, Oberlin A and Desamot G. *Fiber Sci Tech.*, 1984, 20: 565.
- [3] Endo M. *J. Mater. Sci.*, 1988, 23: 598.
- [4] Pennock G M, Gara E O. *J. Mater. Sci Let.*, 1990, 9: 847.
- [5] Vezie D L. *J. Mater. Sci Let.*, 1990, 9: 883.
- [6] Krekel G, Huttinger K J. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29: 2968.
- [7] Hoffman W P, Hurley W C, Liu P M, Owens T W. *J. Mater. Res.*, 1991, 6(8): 1685.
- [8] Diefendorf R J and Tokarsky E. *Polymer Engineering and Science*, 1975, 15: 150.

The Surface Study on Polyacrylonitrile Based Carbon Fibers

Shi Dongxia Liu Ning Yang Haiqiang Gao Juning Jiang Yueshan Pang Shijin
(Beijing Laboratory of Vacuum Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract

Scanning tunneling microscope (STM) was used to characterize the surface topography of Polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers before and after electrochemical treatment. A new kind of spiral structures was found, which was not only on the surface but also in the inner layer. The cause of this spiral structures of the fibers was discussed. The fiber structure contained the shape of the precursor.

Keywords scanning tunneling microscope (STM) polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers spiral structures

www.spm.com.cn