



中华人民共和国国家标准

GB/T 23442—2009

聚丙烯腈基碳纤维原丝结构和形态的测定

Determination of structure and morphology for the precursors
of polyacrylonitrile-based carbon fibers

2009-03-28 发布

2010-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国纤维增强塑料标准化技术委员会(SAC/TC 39)归口。

本标准起草单位:中国科学院化学研究所、吉林大学、中国科技大学。

本标准起草人:唐亚林、徐坚、金熹高、刘芬、陈岗、闫寿科、李林、鲁非、沈德言、王春忠、黄祖飞。

本标准首次发布。

聚丙烯腈基碳纤维原丝结构和形态的测定

1 范围

本标准规定了聚丙烯腈(PAN)基碳纤维原丝结构和形态的测定。

本标准适用于测定聚丙烯腈(PAN)基碳纤维原丝(以下简称原丝)的平均分子量及分子量分布、共聚组成、立构规整性、晶区取向函数、表面元素组成、表面形貌及表面粗糙度、微孔洞缺陷、玻璃化转变温度、预氧化热效应和热失重。也适用于测定聚丙烯腈基碳纤维表面元素组成、表面形貌及表面粗糙度和微孔洞缺陷。

2 聚丙烯腈基碳纤维原丝分子量及分子量分布宽度指数的测定 凝胶渗透色谱法

2.1 方法概述

根据分子的尺寸大小,在色谱柱中的保留时间的长短,用示差折光检测器测出其淋出液的浓度,得到被测物质分子量从大到小分布的凝胶渗透色谱曲线。

根据已知分子量标样的淋出体积 V_e 与分子量 M 之间关系式及各参数的定义式分别计算出数均分子量、重均分子量以及分子量分布宽度指数等数值。

2.2 试剂和材料

2.2.1 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯;

2.2.2 溴化锂(LiBr),分析纯;

2.2.3 有机溶剂过滤膜,孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 。

2.3 仪器和设备

2.3.1 凝胶渗透色谱仪:主要包括色谱柱、柱温箱、输液泵、进样装置、示差折光检测器测、计算机及相应数据处理软件;

2.3.2 分析天平:感量 $0.1\ \text{mg}$;

2.3.3 样品瓶:玻璃材质, $1\ \text{mL}$;

2.3.4 超声波清洗器;

2.3.5 注射器:不小于 $1\ \mu\text{L}$ 。

2.4 试样制备

将溴化锂与 N,N-二甲基甲酰胺配制成 $0.05\ \text{mol/L}$ 的混合溶剂,用有机溶剂过滤膜在室温下过滤后备用。取原丝样品 $3\ \text{mg}\sim 7\ \text{mg}$ 放入上述溶剂中,配制成质量分数为 $0.3\%\sim 0.7\%$ 的样品液,在 $40\ ^\circ\text{C}\sim 50\ ^\circ\text{C}$ 下充分溶解样品,再用有机溶剂过滤膜过滤样品液置于样品瓶中。

2.5 操作步骤

2.5.1 将按 2.4 配制好的溶剂经超声脱泡处理后,倒入凝胶渗透色谱仪储剂瓶中,该溶剂流经色谱柱时的流速为 $1.0\ \text{mL/min}$,色谱柱的柱温为 $50\ ^\circ\text{C}\pm 5\ ^\circ\text{C}$ 。

2.5.2 选用不少于 3 个已知重均分子量(分子量范围在 $10^3\sim 10^6$ 之间),窄分布(不大于 3)的聚丙烯腈样品作为标样,分别通过示差折光检测器得到其淋出体积浓度变化曲线,根据公式(1)及渐进拟合获得聚丙烯腈的标定曲线。用该标定曲线计算聚丙烯腈碳纤维原丝试样的分子量及分子量分布宽度指数。

$$\lg M = A - BV_e \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

M ——分子量;取整数;

V_e ——淋出体积,单位为毫升(mL);

A——关系式中的截据值；

B——关系式中的斜率值。

2.5.3 用注射器取 20 μL ~80 μL 过滤后的试样溶液注入凝胶渗透色谱仪进样口,用示差折光检测仪检测该样液淋出体积与各组分浓度的变化曲线,然后根据标定曲线和各计算公式对所测结果进行数据处理。

2.6 结果及计算

按公式(2)计算重均分子量 $\overline{M}_w$,按公式(3)计算数均分子量 $\overline{M}_n$,按公式(4)计算分子量分布宽度指数 D。

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i} \dots\dots\dots (2)$$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i} \dots\dots\dots (3)$$

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\overline{M}_w$ ——重均分子量,取整数；

$\overline{M}_n$ ——数均分子量,取整数；

D——分子量分布宽度指数；

N_i —— N_i 个分子量；

M_i —— N_i 个分子量为 M_i 的分子；

h_i ——凝胶色谱曲线高度。

3 聚丙烯腈基碳纤维原丝的共聚组成的测定 红外光谱、质子-核磁共振法

3.1 方法原理

3.1.1 红外光谱法(IR)

以红外光谱上 2 243 cm^{-1} 聚丙烯腈的腈基伸缩振动为参照,各种共聚单体的特征红外吸收谱带如表 1 所示。根据这些谱带,可判断是否存在第二单体及单体的组成,并定量测定第二单体含量。

表 1 原丝共聚单体的特征吸收谱带

波数/ cm^{-1}	IR 特征峰归属(基团/振动)
1 680	CONH ₂ (丙烯酸酰胺单元的伯酰胺伸缩振动)
1 740	COOCH ₃ (丙烯酸甲酯单元的羰基伸缩振动)
1 265,1 169	CO(丙烯酸甲酯单元的 CO 伸缩振动)
2 243	CN (丙烯腈的 CN 伸缩振动)
注：当谱图中存在 1 680 cm^{-1} 吸收时,注意判断此峰是否由残留溶剂 DMF 所致,如有,可反复用乙醇沉淀除去 DMF。	

3.1.2 质子-核磁共振法($^1\text{H-NMR}$)

由丙烯腈/丙烯酸甲酯(AN/MA)共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 CH₂-CH、OCH₃ 共振峰确定共聚组成,并由峰强度之比计算 MA 含量。AN/MA 共聚物 $^1\text{H-NMR}$ 谱中各基团的化学位移见表 2。

表 2 AN/MA 共聚物¹H-NMR 谱中各基团的化学位移

化学位移 ppm	归 属	质 子 数	积 分 值
2.10~2.12	—CH ₂	2H	A
3.11~3.12	—CH	1H	B
3.75	—OCH ₃	3H	C
注：ppm 为核磁共振化学位移单位；2.4 ppm, 3.3 ppm 分别为 DMSO 和水的吸收峰。			

3.2 试剂和材料

3.2.1 甲苯,分析纯;

3.2.2 二甲基亚砷(DMSO),分析纯;

3.2.3 氘代二甲基亚砷(DMSO-D₆),分析纯;

3.2.4 二次蒸馏水;

3.2.5 乙醇,分析纯。

3.3 仪器和设备

3.3.1 红外光谱仪:频率范围 400 cm⁻¹~4 000 cm⁻¹,分辨 4 cm⁻¹;

3.3.2 核磁共振仪:300 MHz 以上,质子探头;

3.3.3 核磁样品管:直径 5 mm;

3.3.4 分析天平:感量 0.1 mg;

3.3.5 脂肪抽提器:玻璃材质,50 mL;

3.3.6 红外灯:300 W;

3.3.7 真空干燥箱:室温~100 ℃,±2 ℃,真空度小于 100 Pa;

3.3.8 电热水浴:室温~100 ℃,控温精度±2 ℃;

3.3.9 锥形瓶:50 mL;

3.3.10 载玻片。

3.4 试样制备

3.4.1 样品纯化

取 5 g 原丝在脂肪抽提器中用甲苯萃取 12 h,以除去表面油剂;取出后用红外灯加热使甲苯挥发,再放入 60 ℃~80 ℃真空干燥箱中干燥 6 h,以除尽残余溶剂和水分备用。

3.4.2 红外光谱(IR)样品制备

取 5 mg 已除去油剂的原丝,放入锥形瓶,加少量二甲基亚砷(DMSO),在 60 ℃~70 ℃电热水浴中加热,直至完全溶解。将此溶液滴在载玻片上,用红外灯加热干燥成膜,然后连同载玻片浸入蒸馏水中脱膜,并用水、乙醇多次洗涤样品膜,除去 DMSO,再次加热干燥,除尽溶剂。

3.4.3 质子-核磁共振法(¹H-NMR)样品制备

取少量已除去油剂的原丝溶于氘代二甲基亚砷(DMSO-D₆)中,配制成质量分数为 5% 的溶液,加热使其完全溶解后,移入核磁样品管。

3.5 操作步骤

将按 3.4 准备的样品分别进行 IR 和¹H-NMR 扫描,记录其谱图。

3.6 结果及计算

3.6.1 按表 1 的特征谱带,从 IR 谱判断是否存在丙烯酸甲酯(MA)或丙烯酰胺(AAm)第二单体。

3.6.2 按下述方法计算 MA 或 AAm 含量:

3.6.2.1 取(4~5)个不同比例 AN/AAm(或 AN/MA)共聚物标样制成厚度 $3\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 的薄膜。在 $400\ \text{cm}^{-1}\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内记录 IR 图,并测量特征谱带的吸光度 A 。以 $A_{1\ 680\ \text{cm}^{-1}}/A_{2\ 243\ \text{cm}^{-1}}$ (或 $A_{1\ 740\ \text{cm}^{-1}}/A_{2\ 243\ \text{cm}^{-1}}$)对 AAm%(或 MA%)作校正曲线,以此为标准即可求出未知样品中 AAm(或 MA)含量。

3.6.2.2 按酯甲基的化学位移(3.75 ppm)从 NMR 谱判断是否存在 MA 第二单体,并按公式(5)计算 MA 含量。

$$X_{\text{MA}} = \frac{C/3}{C/3 + (A - 2C/3)/2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X_{MA} ——丙烯酸甲酯的摩尔分数,%;

A 、 C ——积分值(见表 2)。

4 聚丙烯腈基碳纤维原丝中丙烯腈单元的立构规整度的测定 碳 13-核磁共振法

4.1 方法原理

4.1.1 三单元组序列分布

聚丙烯腈(PAN)及其共聚物分子链中,不同立构丙烯腈(AN)单元的连接方式,若以三单元组统计,有 mm(全同立构),mr(杂同立构)和 rr(间同立构)三种序列。它们分别对应于碳 13 核磁共振(^{13}C -NMR)谱图上 27 ppm~28.5 ppm 主链叔碳原子三个分裂的共振峰。分别统计三个峰的积分值 I_i ,三种序列相对量之和 ΣI_{1-3} 。然后按归一化方法计算不同序列的相对含量。

4.1.2 五单元组序列分布

m 和 r 立构以五单元序列统计,可以有 mmmmm,mmmmr,rmmmr,mmrm,mmrr + rmmr,rmrr,mrrm,mrrr,rrrr 9 种,它们分别对应于 ^{13}C -NMR 谱上 119 ppm~121 ppm 腈基碳原子的 9 个分裂的共振峰,用 9 个峰的积分值归一化(9 种立构序列相对量之和为 1),可计算它们的相对量。

4.2 试剂和材料

4.2.1 丙酮,分析纯;

4.2.2 甲醇,分析纯;

4.2.3 氘代二甲基亚砷(DMSO- D_6),分析纯。

4.3 仪器和设备

4.3.1 仪器

4.3.1.1 傅立叶数字化核磁共振谱仪:推荐使用 400 MHz 以上谱仪;

4.3.1.2 分析天平:感量 0.1 mg;

4.3.1.3 脂肪抽提器:玻璃材质,50 mL;

4.3.1.4 真空干燥箱:室温~100℃,±2℃,真空度小于 100 Pa。

4.3.2 仪器配件

4.3.2.1 $\phi 10\ \text{mm}$ BBO 宽带碳 13 探头,氮气保护系统的压力范围 0.4 MPa~0.8 MPa;

4.3.2.2 真空脱氧、氩气置换系统装置;

4.3.2.3 玻璃核磁样品管:10 mm。

4.4 试样制备

取少量原丝在丙酮中浸泡 24 h,然后在脂肪抽提器中用甲醇抽提 12 h。再放入 60℃真空干燥箱中干燥 24 h。称取 150 mg~250 mg 上述原丝置于 10 mm NMR 样品管中,注入 2.5 mL DMSO- d_6 。管口拉成细颈,接在真空脱气装置上,经低温脱气和氩气置换,室温溶解反复操作 3 次以上,然后在真空下封管待用。

4.5 操作步骤

将 4.4 制备的样品放入核磁共振谱仪,温度设定 120 ℃~150 ℃,谱宽 200 ppm,¹H 噪声全去耦,脉冲延迟时间 8 秒,累加次数 10 000 次~20 000 次。待状态达到平稳后开始累加实验,随时监测 FID 信号及谱图,待 S/N 比达到要求后记录共振谱图,对各峰积分。

4.6 结果及计算

4.6.1 三单元组序列分布

分别统计主链叔碳原子 27.2 ppm(mm)、27.8 ppm(mr)和 28.3 ppm(rr)的 3 个共振峰面积 I_i ,其和记为 $\sum I_{1-3}$,按公式(6)、公式(7)和公式(8)分别计算 mm, mr, rr 的相对含量(mol 分数)。

$$[\text{mm}] = I_{\text{mm}} / \sum I_{1-3} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$[\text{mr}] = I_{\text{mr}} / \sum I_{1-3} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$[\text{rr}] = I_{\text{rr}} / \sum I_{1-3} \quad \dots\dots\dots (8)$$

以上三项的加和为 1。

4.6.2 五单元组序列分布

分别统计腈基碳原子在 119 ppm~121 ppm 的 9 个共振峰面积 I_i ,其和记为 $\sum I_{1-9}$,按公式(9)至公式(17)分别计算每一种序列的相对含量(mol 分数)。

$$[\text{mmmm}] = I_{\text{mmmm}} / \sum I_{1-9} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$[\text{mmmr}] = I_{\text{mmmr}} / \sum I_{1-9} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$[\text{rmmr}] = I_{\text{rmmr}} / \sum I_{1-9} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$[\text{mmrm}] = I_{\text{mmrm}} / \sum I_{1-9} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$[\text{mmrr}] + [\text{rmrm}] = I_{\text{mmrr}+\text{rmrm}} / \sum I_{1-9} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$[\text{rmrr}] = I_{\text{rmrr}} / \sum I_{1-9} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$[\text{mrrm}] = I_{\text{mrrm}} / \sum I_{1-9} \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$[\text{mrrr}] = I_{\text{mrrr}} / \sum I_{1-9} \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$[\text{rrrr}] = I_{\text{rrrr}} / \sum I_{1-9} \quad \dots\dots\dots (17)$$

以上九项的加和为 1。

5 聚丙烯腈基碳纤维原丝晶区取向函数的测定 X 射线衍射法

5.1 方法原理

原丝子午线方向不存在可以观察到的衍射峰,而在赤道线上存在两个明显的衍射($2\theta=16.8^\circ$ 和 29.5°)。这是由于 PAN 晶体是一种蕴晶(“横向有序”晶体),PAN“分子棒”6 方有序堆积,但在链轴 c 方向上无序。 $2\theta=16.8^\circ$ 衍射比较强,归属为 PAN 的 100 晶面衍射。所以可以利用相位角扫描得到其 100 晶面法线方向与纤维取向方向夹角关系,进而求得取向方向与晶胞 c 轴夹角关系以确定其晶区取向。首先对纤维进行赤道线扫描得到 100 晶面的 2θ 准确值,利用该晶面的相位角扫描数据可以得到 $\overline{\cos^2\beta_{100}}$ 。由于 PAN 的“晶胞”可认为属于六方晶系,利用公式可以将 $\overline{\cos^2\beta_{100}}$ 变换成 $\overline{\cos^2\sigma_c}$,最终求得晶区取向函数 f_c 。

5.2 试剂和材料

5.2.1 乙醇,分析纯;

5.2.2 胶带。

5.3 仪器和设备

5.3.1 X 射线衍射仪:CuK α 靶,发射波长 $\lambda=0.1541\text{ nm}$;

5.3.2 纤维样品台:如图 1 所示;

5.3.3 纤维样品框架:如图 2 所示。

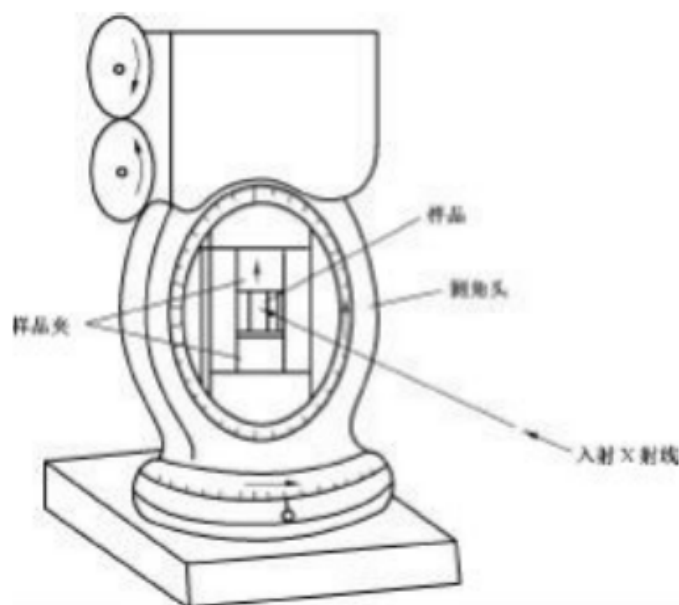


图 1 纤维样品台

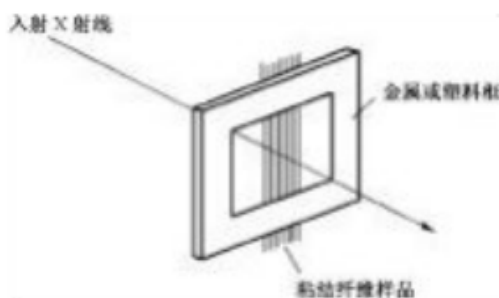


图 2 纤维样品框架

5.4 试样制备

取原丝样品约 1 m, 在样品框上平行排布(如图 2 所示), 用胶带固定。保持原丝样品平行排列, 避免杂丝和断丝(在整理原丝样品的过程中可使用特制的小梳梳理), 并用乙醇浸润, 消除静电。

5.5 操作步骤

5.5.1 将 X 射线衍射仪的几何安排设定为对称透射模式。

5.5.2 将纤维样品框架安装到纤维样品台上, 纤维轴方向与子午线方向平行。

5.5.3 对样品进行赤道线方向的扫描, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5^\circ \sim 30^\circ$ 。从样品的赤道线扫描 X 射线衍射曲线上, 得到该样品的 2θ 约为 16.8° 衍射峰(100 面)的精确位置 $2\theta^*$ 。

5.5.4 将 X 射线计数器, 样品的位置预先设置到赤道线 $2\theta^*$ 处。进行相位角扫描, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 扫描范围 ϕ 为 $0^\circ \sim 180^\circ$ 。

5.6 结果及计算

5.6.1 利用作图软件对原始的数据进行基线的校正。

5.6.2 对实验数据进行非线性拟合(Pearson VII), 得到拟合曲线。

5.6.3 利用拟合曲线数据, 分别得到 $I(\varphi)\cos^2\varphi\sin\varphi - \varphi$ 和 $I(\varphi)\sin\varphi - \varphi$ 两条曲线。求这两条曲线的线下积分面积, 分别得到 $\int_0^\pi I(\varphi)\cos^2\varphi\sin\varphi d\varphi$ 和 $\int_0^\pi I(\varphi)\sin\varphi d\varphi$ 。

5.6.4 按公式(18)计算晶区取向函数 f_c :

$$f_c = \frac{1}{2} [3(1 - 2\overline{\cos^2\beta_{100}}) - 1] \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

f_c ——晶区取向函数;

$$\frac{1}{\cos^2 \beta_{100}} = \frac{\int_0^\pi I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^\pi I(\varphi) \sin \varphi d\varphi}。$$

6 聚丙烯腈基碳纤维原丝取向函数的测定 红外光谱法

6.1 方法概述

利用红外偏振光通过取向样品时某个基团红外吸收的二向色性测定原丝的取向度,是基于聚丙烯腈基碳纤维原丝 $C \equiv N$ 的伸缩振动谱带 $2\,243\text{ cm}^{-1}$,测定并计算出其二向色性比 R ,吸收谱带跃迁矩和分子链轴所成的角度 α 为 73° ,将 R 和 α 代入相应公式即可计算出取向函数 f 。

6.2 仪器和设备

6.2.1 红外光谱仪: $400\text{ cm}^{-1} \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ;

6.2.2 线栅偏振器。

6.3 试样制备

取原丝约 1 m ,用胶带固定于纸制带孔的样品框上(框尺寸约 $3\text{ cm} \times 2\text{ cm}$,孔尺寸约 $1\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$),纤维完全覆盖住孔,保持平行单层排列,不透光。

6.4 操作步骤

6.4.1 将固定有待测原丝的样品框及偏振器放入红外光谱仪中。

6.4.2 调整偏振器的偏振角度,使红外偏振辐射分别平行和垂直于纤维排列方向,测定使用 DTGS 检测器,扫描次数 32 次。测定谱带在两个方向上的吸光度值 A_1 和 A_2 。

6.5 结果及计算

6.5.1 按公式(19)计算二向色性比 R :

$$R = \frac{A_1}{A_2} \dots\dots\dots (19)$$

式中:

R ——二向色性比;

A_1 ——入射光与纤维平行时的吸光度;

A_2 ——入射光与纤维垂直时的吸光度。

6.5.2 按公式(20)计算取向函数 f :

$$f = \frac{R-1}{R+2} \times \frac{2}{3\cos^2 \alpha - 1} \dots\dots\dots (20)$$

式中:

f ——取向函数;

R ——二向色性比;

α ——为 73° 。

7 聚丙烯腈基碳纤维原丝表面元素组成的测定 X 射线光电子能谱法

7.1 方法概述

用 X 射线光电子能谱仪记录聚丙烯腈基碳纤维原丝表面的各元素的特征谱峰。根据这些谱峰的峰位(电子结合能)、峰形和峰强度(峰面积或峰高),给出表面元素成分的定性分析。根据元素相对灵敏度因子法给出样品表面元素组成的相对定量分析。

7.2 试剂和材料

7.2.1 丙酮,分析纯;

7.2.2 银片或铜片,约 10 cm×20 cm×1 mm。

7.3 仪器和设备

7.3.1 X 射线光电子能谱仪:本底真空应优于 10^{-7} Pa;

注:推荐使用双阳极 AlK_α 或 MgK_α X 射线源,其工作功率为 150 W~300 W。若使用单色化的 X 射线源建议使用束斑较大的工作条件。通常选择窄扫描宽度 20 eV,扫描步长 0.05 eV,通过能 25 eV。以内标或以污染 Cls 定标的方法进行样品的荷电校正。污染 Cls 结合能取 284.8 eV。纤维中的 C-H 类内标碳峰位一般与污染碳重叠。

7.3.2 超声波清洗器;

7.3.3 红外灯:300 W。

7.4 试样制备

原丝应成束、整齐,表面清洁无污染。对污染的原丝,放在丙酮中在 30 ℃左右用超声波清洗器清洗 5 min~10 min,然后取出,晾干或用红外灯烘干。

剪取一段长度 20 cm 以上原丝,将原丝平行排列并固定在样品台上,或者将原丝平行缠绕在清洁的银片或铜片上。保持原丝紧密排列,使之完全覆盖银片或铜片。制得的样品应表面平整,避免纤维上翘。

7.5 操作步骤

7.5.1 将待测样品固定在样品台上,送进 X 射线光电子能谱仪。

7.5.2 待真空度达到 10^{-6} Pa~ 10^{-7} Pa 时,按照推荐的实验条件记录各元素的最强光电子谱峰,如:Cls、Ols、Nls 和 Si2p。对于浓度较大的 C 元素,记录谱图时重复扫描 2 次以上;对于表面浓度较小的其他元素,应增加重复扫描次数,以累加信号改善信噪比。

7.5.3 用 X 射线光电子能谱仪配置的数据软件处理数据,获得各元素最强光电子峰的结合能和元素相对定量结果。

7.6 数据处理

7.6.1 根据光电子谱峰的峰位(电子结合能)确定原丝表面所含的元素。

7.6.2 计算光电子谱峰的峰面积,通常采用 Shirley 法扣除本底,计算谱峰面积和扣本底时两个端点选在距峰位 6 eV~8 eV 处。用相对元素灵敏度因子法对所含各元素做相对定量分析,给出各元素的相对原子百分比。

8 聚丙烯腈基碳纤维原丝表面形貌及粗糙度分析 原子力显微镜法

8.1 方法原理

在原子力显微镜(AFM)的轻敲模式下,探针在样品表面上随表面起伏运动,检测信号通过模数转换,获取样品表面相关的三维信息,进而获得样品表面形貌,通过软件分析表面粗糙度。

8.2 试剂和材料

8.2.1 无水乙醇,分析纯;

8.2.2 双面胶。

8.3 仪器和设备

8.3.1 原子力显微镜:具备轻敲模式,扫描分辨率 0.1 nm;

8.3.2 单晶硅原子力显微镜探针;

8.3.3 基片:铁片,直径 10 mm,厚度 2 mm。

8.4 试样制备

在测试之前,用无水乙醇浸泡原丝,以消除静电。在整理和固定原丝过程中,避免手或其他工具接触测试区域,使油脂或污物附着在原丝表面。

取 20 根左右原丝,保持每根原丝都呈平行排列,通过双面胶固定在基片上,固定时拉紧原丝并粘牢,避免样品在测试过程中滑动。

8.5 操作步骤

将粘有原丝样品基片放置在原子力显微镜的样品台上,原丝的轴向与扫描方向平行。对样品基片中原丝进行扫描。在轻敲模式下,扫描速度 $0.8\text{ Hz}\sim 1\text{ Hz}$,扫描范围 $3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}$,分辨率 512 线,扫描角度 0° ,数据采集通道分别为高度和相位;对原丝表面进行两次扫描,采集第二次所得图像。

8.6 数据处理及分析

将原始数据在操作软件下利用平滑命令(Flatten)对其进行一次平滑处理,以消除实验过程中的环境噪音,得到反映样品表面形貌的高度图和相位图。

在操作软件选择高度图,使用粗糙度分析命令(Roughness)对整个图形区域进行表面粗糙度分析,得到样品的表面粗糙度 R_a 。

9 聚丙烯腈基碳纤维及原丝中微孔洞缺陷的测定 小角 X 射线散射法

9.1 方法概述

将微孔洞的形状简化为横截面半径为 R 、轴截面长度为 L 、取向角(微孔洞轴向与试样轴向之间的夹角)为 ϕ 的圆柱。通过测量试样在其轴向与接收狭缝呈不同夹角 Φ 时的散射强度 $I_\Phi(s)$,计算表征微孔洞缺陷的特性参数,包括取向角 Φ 、相对体积含量 v_{rel} 、横截面半径 R 、轴截面长度 L 与长径比 ω 等。

9.2 仪器和设备

9.2.1 四狭缝准直 X 射线衍射仪: Cu K α 辐射, Ni 滤片,发射波长 $0.154\text{ }18\text{ nm}$;

9.2.2 试样架:圆环状试样架(以中空部分能完全透过入射 X 射线束为准、内径大于第三狭缝高度),从 0° 开始以 10° 为间隔在其表面依次标好刻度。

9.3 试样制备

将原丝或碳纤维拉直、压平,使纤维轴与 0° 刻度线平行,并用粘结剂将其两端固定在圆环状试样架上,保持纤维平行、紧凑且均匀地遮挡圆孔,厚度不超过 0.5 mm 。

9.4 操作步骤

9.4.1 主要仪器参数设置如下:

9.4.1.1 功率为 $55\text{ kV}\times 180\text{ mA}$;

9.4.1.2 四狭缝宽度依次为 0.08 mm 、 0.06 mm 、 0.25 mm 与 0.2 mm ;

9.4.1.3 步进扫描,步宽 0.01° ,停留时间 10 s ;

9.4.1.4 测量范围(2θ):原丝为 $0.10^\circ\sim 2.00^\circ$,碳纤维为 $0.10^\circ\sim 2.50^\circ$ 。

9.4.2 依次测量试样的轴向与衍射仪的狭缝方向夹角 Φ 为 0° 、 10° 、 20° 、 30° 、 40° 、 50° 、 60° 、 70° 、 80° 和 90° 时的散射强度。

9.4.3 将试样置于第三狭缝,在相同条件下测量得到背底散射强度。

9.4.4 将测量得到背底散射强度按 9.5 进行数据处理,计算出表征微孔洞缺陷的特性参数,包括取向角 ϕ 、相对体积含量 v_{rel} 、横截面半径 R 、轴截面长度 L 与长径比 ω 等。

9.5 数据处理及计算

9.5.1 散射强度 $I_\Phi(s)$

将测得的散射强度减去背底散射强度,得到散射强度 $I_\Phi(2\theta)$,再进一步转化为散射强度 $I_\Phi(s)$,其中 s 为散射矢量, $s=2\sin\theta/\lambda$ 。

9.5.2 取向角 ψ

依据散射强度 $I_\Phi(s)$,绘制散射强度在低 s 值时与不同夹角值的 $I-\Phi$ 关系图,再进行 Gaussian 或 Lorentzian 曲线拟合,峰位数值即为微孔洞缺陷的取向角 ϕ ,取 5 个不同 s 值下的取向角的平均值作为

最终结果。

碳纤维的 s 区间对应 $2\theta=0.40^\circ\sim1.40^\circ$; 原丝的 s 区间对应 $2\theta=0.10^\circ\sim0.30^\circ$ 。

9.5.3 相对体积含量 v_{rel}

微孔洞缺陷的体积含量 v 按公式(21)计算, 对一组试样, 通过比较不同试样的积分不变量 Q 的大小即得到微孔洞缺陷的相对体积含量 v_{rel} 。

$$v = Q/(I_e \rho^2 A t) \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中:

ρ ——样品的电子密度;

A ——样品被照射的面积;

t ——样品的厚度;

I_e ——单个电子的散射强度, 按公式(22)计算;

Q ——试样的积分不变量, 按公式(23)计算。

$$I_e = \frac{e^4 I_0}{m^2 c^4 L^2} \quad \dots\dots\dots (22)$$

式中:

m ——电子质量;

c ——光速;

e ——单位电子电荷;

L ——样品到探测器的距离;

I_0 ——入射 X 射线的强度。

$$Q = \int_0^{s_{\min}} I(s) s ds + \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} I(s) s ds + \int_{s_{\max}}^{\infty} I(s) s ds = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad \dots\dots\dots (23)$$

式中:

$s_{\min}$ —— $\ln[I(s)]-s^2$ 曲线在低 s 值区间呈直线 (Guinier 图) 时的最大 s 值;

$s_{\max}$ —— $s^3 I(s)-s^3$ 曲线在高值 s 区间呈直线 (Porod 图) 时的最小 s 值;

Q_1 ——样品在 s 区间为 $[0, s_{\min}]$ 时的积分不变量, 按公式(24)计算;

Q_2 ——样品在 s 区间为 $[s_{\min}, s_{\max}]$ 时的积分不变量, 由 $sI(s)-s$ 图在区间 $[s_{\min}, s_{\max}]$ 上的积分值 $\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} I(s) s ds$ 给出;

Q_3 ——样品在 s 区间为 $[s_{\max}, \infty]$ 时的积分不变量, 按公式(25)计算。

$$Q_1 = \int_0^{s_{\min}} I(s) s ds = \frac{e^b (e^{a^2 s_{\min}^2} - 1)}{2a} \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中:

b ——Guinier 图中的截距值;

a ——Guinier 图中的斜率值。

$$Q_3 = \int_{s_{\max}}^{\infty} I(s) s ds = \int_{s_{\max}}^{\infty} \frac{I(s) s^3}{s^2} ds = \int_{s_{\max}}^{\infty} \frac{K_p}{s^2} ds = K_p / s_{\max} \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中:

K_p ——Porod 常数, 由 Porod 图中的截距值给出;

$s_{\max}$ ——同公式(23)。

9.5.4 横截面半径 R

横截面半径 R 按公式(26)计算:

$$R = L_x / (\pi^{1/2} \cos \psi) \quad \dots\dots\dots (26)$$

式中:

L_x ——微孔洞在入射 X 射线方向上的平均长度, 按公式(27)计算。

$$L_x = \frac{1}{\pi} \times \frac{\int_0^{\infty} I_0(s) ds}{\int_0^{\infty} I_0(s) s ds} = I/(\pi Q) \quad \dots\dots\dots (27)$$

式中:

$I_0(s)$ ——赤道散射强度,即试样轴向与衍射仪狭缝方向的夹角为 0° 时的散射强度;

s ——散射矢量;

Q ——同公式(23);

I ——总赤道散射强度,由赤道散射强度 $I_0(s)$ 按公式(28)分成 I_1 、 I_2 和 I_3 三部分分别进行计算。

$$I = \int_0^{\infty} I(s) ds = \int_0^{s_{\min}} I(s) ds + \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} I(s) ds + \int_{s_{\max}}^{\infty} I(s) ds = I_1 + I_2 + I_3 \quad \dots\dots\dots (28)$$

式中:

$$I_1 = \int_0^{s_{\min}} I(s) ds = \int_0^{s_{\min}} \exp(as^2 + b) ds = e^b \int_0^{s_{\min}} \exp(as^2) ds$$

注:先绘制出曲线 $I = \exp(as^2)$,再直接在 $[0, s_{\min}]$ 区间上积分。

$$I_2 = \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} I(s) ds$$

$$I_3 = \int_{s_{\max}}^{\infty} I(s) ds = \int_{s_{\max}}^{\infty} \frac{I(s)s^3}{s^3} ds = \int_{s_{\max}}^{\infty} \frac{K_p}{s^3} ds = K_p/2s_{\max}^2$$

9.5.5 轴截面长度 L

微孔洞的轴截面长度 L 由公式(29)给出:

$$L = L_z / \cos\psi \quad \dots\dots\dots (29)$$

式中:

L ——轴截面长度;

ψ ——取向角;

L_z ——微孔洞投影在试样轴截面上的平均长度,根据 Glatter 和 Kratky 理论按公式(30)计算。

$$R_{g90}^2 = (L_x^2 + L_z^2)/12 \quad \dots\dots\dots (30)$$

式中:

R_{g90} ——微孔洞投影在试样轴截面上的平均回转半径,按公式(31)计算。

$$R_{g90}^2 = -\frac{1}{2\pi^2} \times \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d[\ln I_{90}(s)]}{ds^2} \quad \dots\dots\dots (31)$$

式中:

$I_{90}(s)$ ——径向散射强度,即试样轴向与衍射仪狭缝方向的夹角为 90° 时的散射强度。

9.5.6 长径比 ω

微孔洞的长径比 ω 按公式(32)计算, ω 很大时说明微孔洞为长棒状或者针状; ω 较小时说明微孔洞为椭球状; ω 接近 1 时为球状。

$$\omega = L/2R \quad \dots\dots\dots (32)$$

式中:

ω ——长径比;

R ——同公式(26);

L ——同公式(29)。

10 聚丙烯腈基碳纤维原丝的玻璃化转变温度的测定 示差扫描量热法

10.1 方法原理

非晶高分子在玻璃态(低温区)和高弹态(高温区)的热流不随温度变化,即显示平直的热流轨迹,而

两态之间热容发生突变,呈现台阶式跃迁,即样品的玻璃化转变过程。非晶高分子的弛豫谱较宽,因此玻璃化转变温度(T_g)不是一个尖锐的转变点,而是有一定宽度的转变温度区。在示差扫描量热仪(DSC)曲线上, T_g 测量值还依赖于升(或降)温速度,所以测定时必需用聚丙烯腈均聚物在相同条件下的DSC曲线对照。

10.2 试剂和材料

10.2.1 甲苯,分析纯;

10.2.2 高纯铜,铜含量为99.99%;

10.2.3 氮气。

10.3 仪器和设备

10.3.1 示差扫描量热仪:室温~200℃;

10.3.2 分析天平:感量0.1mg;

10.3.3 氮气瓶;

10.3.4 铝质样品池;

10.3.5 脂肪抽提器:玻璃材质,50mL;

10.3.6 真空干燥箱:室温~100℃,±2℃,真空度小于100Pa。

10.4 试样制备

10.4.1 样品纯化

取少许原丝在脂肪抽提器中用甲苯萃取12h,以除去表面油剂;萃取后用红外灯加热使甲苯挥发,再放入60℃~80℃真空干燥箱中干燥6h,以除尽残余溶剂和水分备用。

10.4.2 制样

将纯化后的原丝剪碎,称取剪碎的原丝1mg~5mg,均匀放入铝质样品池中并加盖压紧;参比侧放入相同的空样品池。

10.5 操作步骤

将样品池放入示差扫描量热仪中,将测量温度范围设定为30℃~150℃,升温速度10℃/min,氮气流量30mL/min。仪器事先经基线校正,并用铜(熔点429.78K)标定温度坐标。按上述设定参数扫描,样品第一次升温扫描至150℃后,恒温处理5min,然后降温到30℃,待温度平衡后,再次扫描,记录第二次升温扫描DSC曲线。

10.6 结果及计算

非晶高分子 T_g 的表示方式通常有两种,即玻璃化转变起始温度 $T_{g,onset}$ (国际热分析协会推荐方法)和玻璃化转变中点温度 $T_{g,mid}$ 。以 T_g 转变前后直线部分作延长线,与突变曲线的切线相交,低温侧交点所对应的温度即为 $T_{g,onset}$,突变曲线之切线的中点所对应的温度即 $T_{g,mid}$ 。

如果红外光谱和 H^1 -核磁共振分析已确定原丝存在确定的共聚单元,按公式(33)估算不同单元的质量分数 W_1 和 W_2 。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad \dots\dots\dots (33)$$

式中:

W_1 、 W_2 ——分别为聚丙烯腈和另一共聚组分均聚物的质量分数, $W_1+W_2=1$;

T_g ——玻璃化转变温度;

T_{g1} 、 T_{g2} ——分别为聚丙烯腈和另一共聚组分均聚物的 T_g 。

11 聚丙烯腈基碳纤维原丝的预氧化热效应的测定 示差扫描量热法

11.1 方法原理

聚丙烯腈基碳纤维原丝在含氧气氛中,当温度高于180℃时,经历由有机到无机纤维转化过程复杂

的热氧化反应,表现为在 DSC 热流基线上较大温度范围内的宽放热峰,并可能呈现多个放热峰值。可用示差扫描量热方法测量预氧化的热效应。

11.2 试剂和材料

11.2.1 甲苯,分析纯;

11.2.2 高纯钢,99.99%。

11.3 仪器和设备

11.3.1 示差扫描量热仪,室温~450℃;

11.3.2 分析天平:感量 0.1 mg;

11.3.3 铝质标准样品皿;

11.3.4 空气瓶;

11.3.5 脂肪抽提器:玻璃材质,50 mL;

11.3.6 真空干燥箱,室温~100℃,±2℃,真空度小于 100 Pa。

11.4 试样制备

11.4.1 样品纯化

取少许原丝在脂肪抽提器中用甲苯萃取 12 h,以除去表面油剂;萃取后用红外灯加热使甲苯挥发,再放入 60℃~80℃真空干燥箱中干燥 6 h,以除尽残余溶剂和水分备用。

11.4.2 制样

将纯化后的原丝剪碎,称取剪碎的原丝 1 mg~5 mg,均匀放入铝质样品池中并加盖压紧;参比侧放入相同的空样品池。

11.5 操作步骤

将样品池放入示差扫描量热仪中,将测量温度范围设定为 200℃~450℃,升温速率 10℃/min,空气流量 30 mL/min。仪器事先经基线校正,并用钢(熔点 429.78 K,熔融热焓 28.45 J/mol)标定温度坐标和热焓值。按上述设定参数扫描,记录热流-温度曲线。

11.6 结果及计算

以低、高温区热流轨迹平直处作基线,测量放热(反应)起始温度 T_i ,终止温度 T_f ,放热峰值温度 T_p (如有一个以上,标为 T_{p1} , T_{p2} 等);放热温度范围 $\Delta T = T_f - T_i$,放热时间 $\Delta t = \Delta T / \beta$ (β 为 DSC 升温速率);以基线为准对峰面积积分,得到单位质量样品的总反应热 ΔH ,并计算放热速率 $\Delta H / \Delta t$ 。

12 聚丙烯腈基碳纤维原丝的热失重测定 动态热重法

12.1 方法原理

样品温度低于其分解(包括热氧化分解)温度时,TG 曲线上显示无质量损失的平直轨迹,出现失重的温度为起始分解温度 T_i ;一个样品在不同温度区间可能呈现多个失重台阶,反映样品经历多种热分解历程。

12.2 试剂和材料

12.2.1 甲苯,分析纯;

12.2.2 氮气。

12.3 仪器和设备

12.3.1 热重分析仪,室温~800℃;

12.3.2 分析天平:感量 0.1 mg;

12.3.3 氮气和空气钢瓶;

12.3.4 脂肪抽提器:玻璃材质,50 mL;

12.3.5 真空干燥箱,室温 $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,真空度小于 100 Pa 。

12.4 试样制备

12.4.1 样品纯化

取少许原丝在脂肪抽提器中用甲苯萃取 12 h ,以除去表面油剂;萃取后用红外灯加热使甲苯挥发,再放入 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 6 h ,以除尽残余溶剂和水分备用。

12.4.2 制样

将纯化后的原丝剪碎,称取剪碎的原丝 $2\text{ mg}\sim 5\text{ mg}$ 放入样品池中。

12.5 操作步骤

将样品池放入热重分析仪,设定测量温度范围 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气流量 $30\text{ mL}/\text{min}$,空气流量 $30\text{ mL}/\text{min}$ 。按上述参数设定后,记录质量-温度曲线。

12.6 结果及计算

以每个台阶基线基本不变部分延长作直线,失重台阶的切线点对应的温度为起始分解温度 T_i ;失重曲线最大曲率对应的温度为 T_p ,热重曲线最终质量平衡值即残重。分别给出在氮气和空气中的热重曲线。

13 试验报告

试验报告一般包括如下内容:

- a) 试验项目名称;
 - b) 本标准的编号;
 - c) 样品来源、样品名称;
 - d) 试验环境;
 - e) 试验中的信息,异常情况;
 - f) 试验日期、试验人员;
 - g) 其他。
-