

· 快报 ·

STXM 研究氧元素在 PAN 预氧化纤维截面上的分布^{*}

高 锋^{1**} 张祥志² 郭 智² 邵仁忠² 赵 江^{1**}

(¹ 中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 高分子科学与材料联合实验室 北京 100190)

(² 中国科学院上海应用物理研究所 上海 201204)

摘 要 采用扫描透射 X 射线显微镜 (STXM), 对聚丙烯腈 (PAN) 预氧化纤维截面进行具有 30 nm 空间分辨率的元素分布研究, 结合将两幅吸收图上对应像素点的光密度相比求解元素分布的双能衬度分析法, 获得氧元素在 PAN 预氧化纤维截面上的分布信息. STXM 实验结果表明, 氧元素在 PAN 原丝截面上分布是均匀的; 经过预氧化后, PAN 纤维皮层的氧含量升高而芯层保持不变, 形成了皮层富含氧的皮芯结构. 实验数据表明氧的径向扩散速度约为 0.033 $\mu\text{m}/\text{min}$. 结果表明 STXM 是分析 PAN 纤维内部微结构的有效新型手段, 有助于更深入的理解 PAN 纤维皮芯结构的演化机制.

关键词 PAN 纤维, 预氧化, 扫描透射软 X 射线显微, 微观结构

聚丙烯腈 (PAN) 是制备高性能碳纤维的主要原料^[1]. 在现代化工业碳纤维生产中, PAN 基碳纤维的制备要经历纺丝、预氧化、炭化 3 个阶段^[2,3]. 在制备过程中, 预氧化是制备高性能 PAN 基碳纤维的关键过程, 因为预氧化纤维的质量是影响碳纤维的最终力学性能的关键因素^[4,5]. 预氧化时, PAN 原丝依次经过多个炉区, 炉区的温度一般控制在 150 ~ 300℃ 之间^[6]. 在此过程中纤维内部发生了多种化学反应^[1-5], 包括氧化、脱氢、环化、交联、消去反应等, 这些反应使纤维的 PAN 聚合物由链状大分子转变成梯形大分子结构并进一步发展成乱层石墨结构. 伴随着纤维化学结构的变化, 纤维的其他物理性质与结构也发生了变化, 如纤维颜色、晶态结构、缺陷形态等的变化等^[3-6].

在预氧化过程中, 氧扮演着重要的角色, 一方面含有氧元素的梯形聚合物分子骨架在高温炭化时更稳定, 另一方面氧气的存在使聚丙烯腈的活化能和频率因子比在惰性气体中更大, 这说明氧元素扮演着交联活性点而起到促进 PAN 分子环化的作用^[7,8]. 预氧化纤维的含氧量以及氧的扩散深度在一定程度上影响着 PAN 基碳纤维的力学性能. 在预氧化阶段, 氧自外部环境向纤维内部渗透, 并与某些基团发生反应, 逐步推向芯部. 但

是随着氧化反应的进行, 纤维形成的梯形结构会阻止氧的进一步扩散, 从而使纤维表层和芯层结构不一样, 形成皮芯结构^[9,10]. 而皮芯结构是碳纤维强度降低的关键原因之一, 因此合理地控制皮芯结构对于提高纤维性能十分重要. 在传统研究中, 人们通过 X 射线光电子能谱 (XPS)、元素分析 (EA) 方法研究纤维中氧的含量. 但是, 这些方法都存在很大的局限性, XPS 只能获得纤维表面的整体信息, 而元素分析只能对纤维整体的含氧量进行表征, 它们不具备在纳米尺度上的空间分辨能力, 不能表征氧在纤维截面上的分布. 因此, 它们对于预氧化纤维这种氧含量不均匀的体系不适用. 可见, 发展新的研究方法实现对于纤维内部化学元素分布进行有效研究具有非常重要的意义. 本文将采用同步辐射软 X 射线显微成像方法表征纤维断面氧的分布.

扫描透射 X 射线显微镜 (STXM) 是一种能有效地将化学分辨和空间分辨能力相结合, 研究纳米尺度下材料的结构与功能的工具^[11-13]. 结合高分辨近边吸收精细结构谱学 (NEXAFS), STXM 能够识别元素种类与元素化学态及其空间分布 (空间分辨率为 30 nm)^[14]. STXM 在化学元素成像方面的特性使其在研究氧元素在 PAN 预氧化纤维截面上的分布成为可能.

^{*} 2011-05-20 收稿, 2011-06-13 修稿; 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 项目号 2006CB605305); ** 通讯联系人, E-mail:

gaofeng@iccas.ac.cn; jzhao@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.1168

1 样品制备

实验所用 PAN 原丝为英国 Courtaulds 公司生产的 PAN 原丝. 预氧化实验在箱式炉中进行, 在张力作用下, 依次在 180、212、224、236、248、260℃ 温度下分别氧化 10 min. 为了制备被测量的样品, 需要对样品进行树脂包埋并切片. 实验中采用一定配比的环氧树脂 (Epon 812)、甲基内次甲基四氢苯二甲酸酐 (MNA)、十二碳烯基琥珀酸酐 (DDSA) 和二甲氨基甲基苯酚 (DMP-30) 配制成均匀的胶液对纤维进行包埋. 之后, 在烘箱中进行固化, 固化工艺为 50℃ 固化 12 h, 60℃ 固化 12 h, 70℃ 固化 12 h. 固化后的样品首先进行修块处理, 然后将处理后的试样放在超薄切片机 (Leica EM UC) 上沿垂直于纤维方向进行切片, 获得厚度 150 nm 左右的横向超薄切片. 最后将纤维样品的超薄切片承载于无碳膜铜网上, 以备进行 STXM 观察.

2 软 X 射线显微谱学测试

同步辐射软 X 射线谱学显微在上海光源的软 X 射线谱学显微光束线 (BL08U) 实验站进行. 具体的实验方法在相关文献中进行了详细描述^[15]. 将承载有超薄切片的无碳膜铜网放置于样品台上, 在光学显微镜下寻找纤维切片所在位置, 然后以 0.1 eV 的步长扫描记录了氧的 K 边 NEXAFS 谱, 选择 PAN 纤维断面进行 STXM 研究.

3 软 X 射线双能衬度法原理

软 X 射线显微术是 X 射线的一大应用领域. 同其它显微方法一样, X 射线通过物质内部化学结构的衬度来成像. 目前主要通过两种方法来获得成像衬度: (1) 基于不同材料或组织对 X 射线吸收剂量的不同获得成像衬度; (2) 基于不同材料或组织与 X 射线作用时相位变化的不同获得成像衬度, 其中前者是比较成熟的成像方法. 本文所涉及的 STXM 图像均是基于吸收成像所得. 对于这类图像的分析, 人们通常利用双能图像信号相减以获得要标识成分的分布信息. 由于测量误差的存在, 在两幅图相减之后得到的衬度图像中, 很难确定阈值. 本文采用上海光源软 X 射线站邵仁忠研究组提出的一种新方法, 即利用两幅图像光密度信号相除的方法得到双能衬度图像^[14]. 具体实验数据的分析结果表明, 这是一种简便可行的元素空间分布分析方法.

该方法的简要介绍如下^[14]: 当一束完全准直

的、强度均匀的单色 X 射线照射到均匀吸收体上时, 由于 X 射线在通过物体时经历了吸收, 其射出强度总是小于入射强度, 我们用 $I(E)$ 表示. 入射光的强度为 $I_0(E)$, 当 X 射线经过物质时, 其衰减规律为^[16]:

$$I(E) = I_0(E) e^{-\mu(E)t} \quad (1)$$

其中 $\mu(E)$ 代表线吸收系数, t 代表样品厚度. 定义光密度 $D(E) = -\ln \frac{I(E)}{I_0(E)}$, 其与薄膜厚度 t 和线性吸收系数 $\mu(E)$ 的关系为^[16]:

$$D(E) = \mu(E) \times t = \sum_{i=1}^n \mu_i(E) \cdot t_i \quad (2)$$

其中 n 表示成分的数目.

在某元素吸收边附近选取两个能量 E_1 和 E_2 , 分别测得 X 射线的透射强度 $I(E)$, 则所得到的两幅图象上每一个对应像素点的信号比率公式为^[14]:

$$\frac{I(E_2)}{I(E_1)} = \frac{I_0(E_2)}{I_0(E_1)} e^{-[\mu(E_2) - \mu(E_1)]t} \quad (3)$$

$$\frac{D(E_1)}{D(E_2)} = \frac{\mu(E_1)}{\mu(E_2)} \quad (4)$$

由于元素的质量吸收系数 $\mu_m(z_i)$ 与物质的化学状态或物质排布无关, 仅仅是波长和原子序数的函数. 因此, 样品在能量 E 处的线性吸收系数 μ_l 可以用样品中每一元素的密度 $\rho(z_i)$ 与其质量吸收系数的乘积表示:

$$\begin{aligned} \mu_l &= \mu_m(z_1) \cdot \rho(z_1) + \mu_m(z_2) \cdot \rho(z_2) + \cdots \\ &+ \mu_m(z_n) \cdot \rho(z_n) = \sum_i \mu_m(z_i) \cdot \rho(z_i) \end{aligned} \quad (5)$$

通过上式可以把吸收系数简写为:

$$\mu_m(E_1, z) \rho_z + \mu_l(E_1, \text{others}) = \mu_l(E_1) \quad (6)$$

$$\mu_m(E_2, z) \rho_z + \mu_l(E_2, \text{others}) = \mu_l(E_2) \quad (7)$$

其中 $\mu_m(E, z)$ 表示在能量 E 上所标识元素的质量吸收系数, $\mu_l(E, \text{others})$ 是样品中其它元素在能量 E 上的总的线性吸收系数. 由于所选择的两个能量非常接近, 样品中所含的其它元素的线性吸收系数 $\mu_l(E, \text{others})$ 在这两个能量上的变化很小, 而所标识的元素在其吸收边两侧的吸收系数 $\mu_m(E, z)$ 则有突变, 因而导致能量 E_1 处的吸收显著强于 E_2 处. 因此, 在相比双能衬度图像中, 吸收信号比值大于某个特定阈值的像素点, 就是微量元素存在的区域, 这些像素点即为所标识元素的空间点, 这些空间点及对应像素点的色度就构成了所标识元素的空间分布信息. 在本文中 $E_1 = 530$ eV, $E_2 = 532$ eV.

4 结果

图 1 所示为 PAN 预氧化纤维皮层的高分辨近边吸收精细结构谱,从图中可以看出氧在能量 530.5 eV 附近有很强的吸收,为此我们选取氧吸收边附近能量 530 eV 和 532 eV 作为扫描成像 X 射线能量.

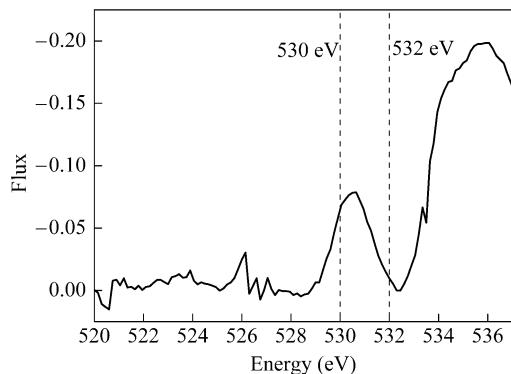


Fig. 1 NEXAFS spectrum at oxygen K-edge of the skin section of the PAN oxidized fibers

图 2(a)与 2(b)分别为 PAN 原丝在能量为 530 eV 与 532 eV 的 STXM 图,图 2(d)与 2(e)分别为 PAN 预氧化纤维在能量为 530 eV 与 532 eV 的 STXM 图.从图中可以看出, PAN 原丝纤维截面上,样品对 X 射线的吸收强度基本相同,表明

氧在 PAN 原丝截面上分布是均匀的.而对于 PAN 预氧化纤维,纤维皮层对 X 射线的吸收要高于芯层,说明氧在皮层的含量相对较高.但是,由于样品中氧元素的含量较低,相对于样品中其它元素在这两个能量下吸收强度的变化,标识的氧元素的变化不是很明显,因而从这两幅图中很难直接看出氧元素在纤维截面的空间分布的边界.而通过双能衬度法对 STXM 图片进行处理,则得到了更高衬度的氧分布图像.

图 2(c)和图 2(f)分别为 PAN 原丝与预氧化纤维的双能衬度 STXM 图片.在双能衬度图中,氧含量高的区域标识为白色,氧含量低的区域标识为黑色.与直接得到的 STXM 图相比,双能衬度图像中氧元素的空间分布非常清晰地显现出来.结果清楚地表明,氧元素在 PAN 原丝中的含量很低而且分布比较均匀,而在预氧化纤维中则明显地体现出皮芯结构.

在预氧化过程中, PAN 纤维主要经历两种化学反应而改变了其原有的化学结构(如图 3 所示).在纤维皮层,氧的存在使 PAN 纤维转变成共轭的杂环结构.在纤维的芯层,由于没有氧的存在,主要发生环化反应形成六元环结构.预氧化后, PAN 纤维皮层的氧含量升高而芯层保持不

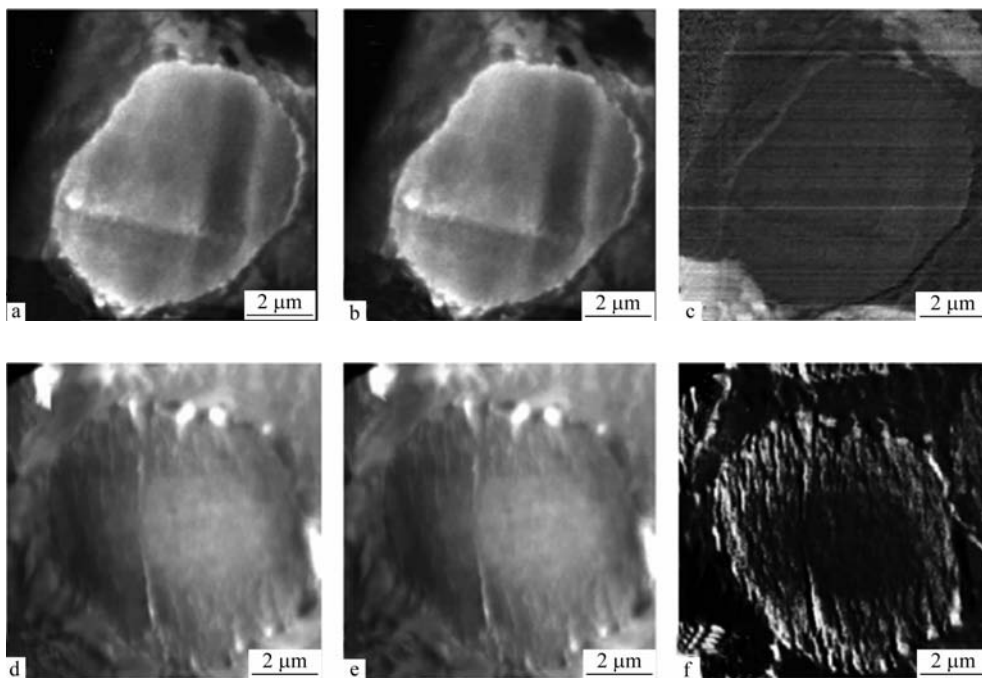


Fig. 2 Absorption contrast images of PAN pristine fibers at 530 eV (a) and 532 eV (b), and PAN oxidized fibers at 530 eV (d) and 532 eV (e); Maps of oxygen distributions within PAN pristine (c) and oxidized fibers (f) calculated by dual-energy contrast imaging method

变,形成了皮层富含氧的皮芯结构. 上述实验结果清晰地展示了氧的扩散过程. 如果我们用 $(r_{\text{fiber}} - r_{\text{core}})/t$ 表示氧的扩散速度,其中 r_{fiber} 为纤维半径, r_{core} 为预氧化纤维芯层半径, t 为预氧化时间. 那么可以计算出氧的扩散速度大约为 $0.033 \mu\text{m}/\text{min}$. 在预氧化过程中,皮层和芯层的界面是由外向内推移的^[17]. 皮层热稳定化比较充分,含氧量高,组织致密,而芯部热稳定化不足,含氧量低,结构疏松^[18]. 而在此过程中皮层形成的致密结构会

阻碍氧元素向纤维芯层扩散,造成纤维截面不均匀化.

上述实验结果表明,STXM 为研究与表征 PAN 预氧化纤维中氧元素分布的有效方法,能够成功地应用于研究 PAN 纤维预氧化过程中氧的扩散动力学以及热稳定化过程中预氧化纤维微观组织结构的演变. 这些信息的获取将使得我们能够更科学地控制 PAN 预氧化纤维的皮芯结构,优化纤维制备工艺,从而优化碳纤维的结构与性能.

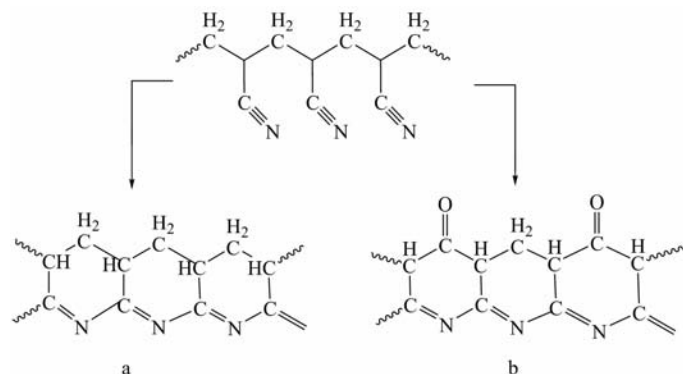


Fig. 3 Structures of oxidized PAN: (a) cyclized structure and (b) oxidized structure

5 结论

双能衬度法,具有 30 nm 空间分辨率的 STXM 能够清晰地获取氧元素在 PAN 预氧化纤维

截面上的分布信息,能够进一步获取氧在纤维中的扩散速度信息,有助于更深入的理解 PAN 纤维皮芯结构的演化机制.

REFERENCES

- Chae H G, Minus M L, Rasheed A, Kumar S. *Polymer*, 2007, 48(13): 3781 ~ 3789
- Liu J, Wang P H, Li R Y. *J Appl Polym Sci*, 1994, 52(7): 945 ~ 950
- Ko T H, Day T C, Perng J A, Lin M F. *Carbon*, 1993, 31(5): 765 ~ 771
- Wu X P, Zhang X L, Lu C X, Ling L C. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(3): 367 ~ 376
- Gupta A, Harrison I R. *Carbon*, 1996, 34(11): 1427 ~ 1445
- Zhang W X, Liu J, Wu G. *Carbon*, 2003, 41(14): 2805 ~ 2812
- Rangarajan P, Bhanu V A, Godshall D, Wilkes G L, McGrath J E, Baird D G. *Polymer*, 2002, 43(9): 2699 ~ 2709
- Fitzer E, Müller D J. *Carbon*, 1975, 13(1): 63 ~ 69
- Bahl O P, Manocha L M. *Carbon*, 1974, 12(4): 417 ~ 423
- Ge H, Liu H, Chen J, Wang C. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(4): 2413 ~ 2417
- Warwick T, Ade H, Kilcoyne D, Kritscher M, Tyliczszak T, Fakra S. *J Synchrotron Radiat*, 2002, 9(4): 254 ~ 257
- Rousseau M-E, Hernández C D, West M M, Hitchcock A P, Pézolet M. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(13): 3897 ~ 3905
- Wan J, Tyliczszak T, Tokunaga T K. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71(22): 5439 ~ 5449
- Zhang X Z, Xu Z J, Tai R Z, Zhen X J, Wang Y, Guo Z. *J Synchrotron Radiat*, 2010, 17(6): 804 ~ 809
- Yang C J, Guo Z, Zhang X Z, Wang Y, Xu Z J, Zhang L J. *Nuclear Science and Techniques*, 2010, 21: 261 ~ 265
- Ma Lidun(马礼敦), Yang Fujia(杨福家). *Introduction to Synchrotron Radiation Applications(同步辐射应用概论)*. Shanghai(上海): Fudan Press(复旦大学出版社), 2001. 289 ~ 292
- Layden G K. *Carbon*, 1972, 10(1): 59 ~ 63
- Ko T H, Ting H Y, Lin C H, Chen J C. *J Appl Polym Sci*, 1988, 35(4): 863 ~ 874

CHARACTERIZATION OF OXYGEN DISTRIBUTION IN THE CROSS SECTION OF POLYACRYLONITRILE OXIDIZED FIBERS WITH SCANNING TRANSMISSION X-RAY MICROSCOPY

GAO Feng¹, ZHANG Xiangzhi², GUO Zhi², TAI Renzhong², ZHAO Jiang¹

(¹ *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Joint Laboratory of Polymer Sciences and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

(² *Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204*)

Abstract The distribution of oxygen element in the cross section of polyacrylonitrile (PAN) precursor fibers and oxidized fibers has been investigated by using a scanning transmission X-ray microscope (STXM) with a spatial resolution of 30 nm, combined with dual-energy contrast imaging method. By using the optical density ratio of the corresponding pixels in the two STXM images, the STXM experimental results indicated that the oxygen is homogeneously distributed in the pristine PAN fibers. During stabilization process, two important reactions occur and change the chemistry of PAN structure. In the skin section of PAN fiber, oxidation converts it into a conjugated and hetero-aromatic structure in the presence of oxygen. While in the core section of PAN fiber, cyclization turns linear PAN into a six-member ring structure due to the absence of oxygen. After treatment, an increase in the oxygen concentration in the skin of the PAN fibers is clearly observed while it remains constant in the core of PAN fibers, clearly demonstrating the diffusion process in the treatment. The propagating velocity of oxygen along the radical direction is about $0.033\mu\text{m}/\text{min}$. This research shows that the STXM is a powerful technique to characterize the internal microstructure of the PAN pre-oxidized fibers, and therefore will help to rationally understand the evaluation mechanism of the skin-core structure.

Keywords PAN fibers, Stabilization, Oxidation, Scanning transmission X-ray microscope, Microstructure