

研究简报

扫描电子显微镜研究聚丙烯腈纤维的织态结构和缺陷*

曾汉民 夏锋

(中山大学高分子研究所)

碳纤维的性能与所用原料聚丙烯腈(PAN)纤维的质量有密切关系。特别是PAN纤维的织态结构(包括各级的超分子结构)及其缺陷对碳纤维的结构和性能有很大影响^[1,2]。PAN纤维的结构特征与纺丝工艺条件有密切关系^[3,4]。但用扫描电子显微镜(SEM)研究高倍拉伸的PAN纤维织态结构和缺陷特征的研究尚少。本文扼要报道用SEM研究PAN纤维的织态结构、表面和断口的形态及其缺陷特征。

实验方法

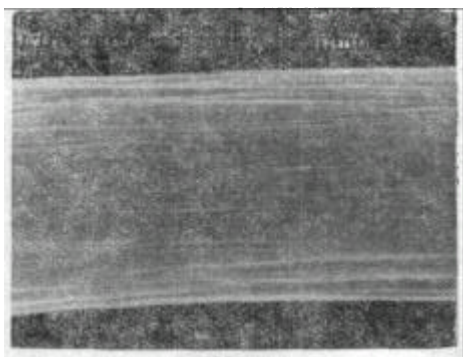
PAN纤维用湿纺法制得,拉伸倍数为9—10倍,取向度为80—85%,抗张强度大于4.5克/袋,纤度为 1.2 ± 0.1 袋,断裂伸长为15—20%。

为了使纤维试样获得强的二次电子发射,增加二次电子图象的反差和立体感,将试样粘结在铜薄片上,然后在纤维表面真空喷涂金。用日立HU-12A型电子显微镜的扫描电镜仪,在电压为25kV,电流为25mA条件下对试样进行观察。

结果与讨论

从SEM研究结果可知,湿纺的PAN纤维在高倍拉伸后形成的超分子结构的形态及其缺陷具有如下特征。

高倍拉伸的湿纺PAN纤维的表面呈现沿纤维轴向高度取向的沟槽(图1)。表面的突痕是高度取向的原纤维(fibrils)在纤维表面上的显露;而沟槽表征在纤维表面上存在许多沿纤维轴向取向的楔形裂隙。这是在湿纺的凝固-拉伸过程中聚集状态急剧变化而形成超分子结构在纤维表面的形态特征。结果表明,拉伸9—10倍足以使PAN大分子及其聚集体(原纤维)高度取向。经X射线衍射法测定其取向度可达80%以上。这种高度取向有利于PAN基碳纤维的石墨基面沿轴向择优取向,从而制得高性能的碳纤维。

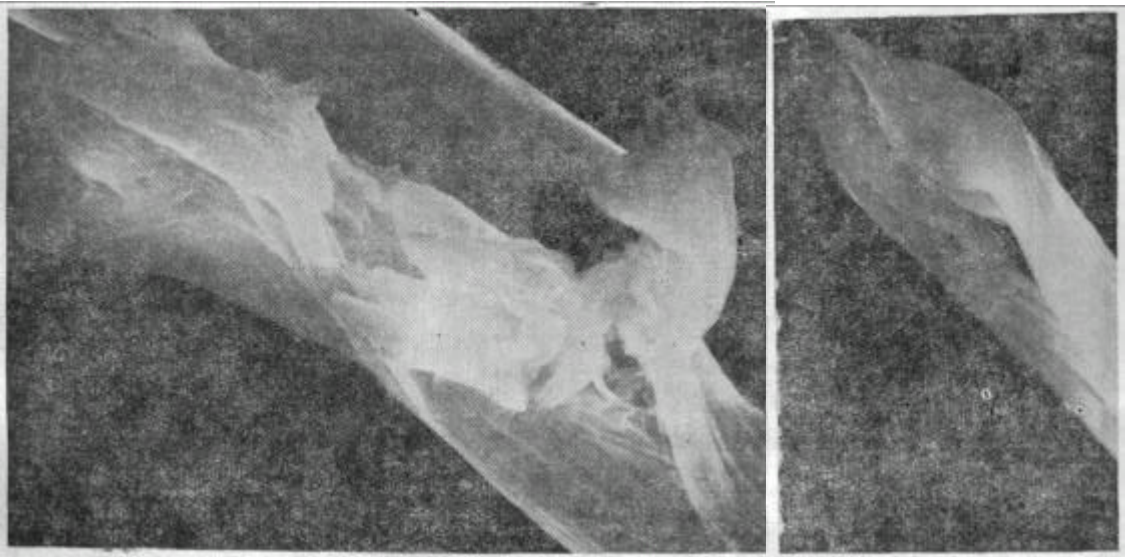


3000X

图1 PAN纤维的SEM图

当PAN纤维拉伸断裂后,其断口形态很容易出现一种典型的轴向劈开的断裂(Fracture with axial splitting),见图2a、b。

* 1979年3月9日收到。



(a) 3000×

(b) 2000×

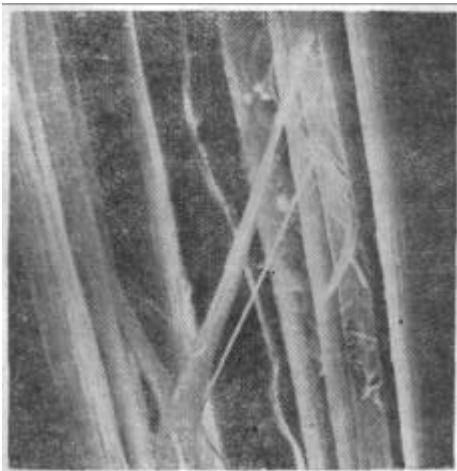
图 2 PAN 纤维断口形态的 SEM 图

PAN 纤维在断裂时出现原纤维分离和断裂的现象与高度沿轴向择优取向的原纤维的特征有关。从它的断口也可以看到清晰的原纤化。在反复张力疲劳断裂时，很容易发生原纤化成为 500—1000 Å 的原纤维或更小的微原纤 (microfibrils)，见图 3。湿纺高倍拉伸的 PAN 纤维在断裂时出现沿轴向劈开的现象，比其它 PAN 纤维的断面更为典型。

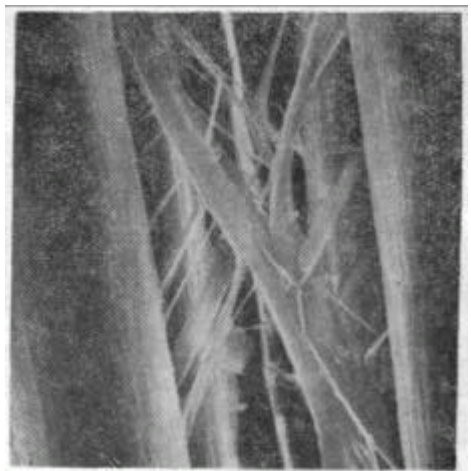
湿纺 PAN 纤维在高倍拉伸时，还可能出现局部表面的沟槽变粗，导致原纤维分离而出现沿纤维轴向扩展的裂缝；甚至完全开裂并在裂缝之间显露出丝状的原纤网络。被分裂的原纤维大小不一，其中可见约为 300 Å 的原纤维 (图 4a, b)。这再次充分证明，湿纺的 PAN 纤维具有沿轴向



图 3 PAN 纤维断裂原纤化的 SEM 图



(a) 5000×



(b) 5000×

图 4 PAN 纤维轴向开裂的 SEM 图

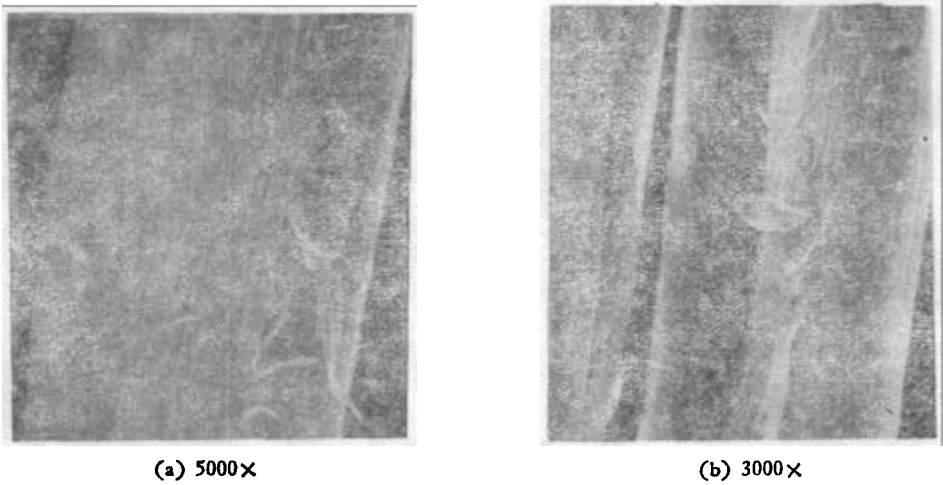


图5 PAN 纤维表面被剥皮的 SEM 图

取向的原纤维的基本结构单元。然而应指出, SEM 图不是展示出原纤维结构单元极限的大小值, 而是进一步证明这种 PAN 纤维具有典型的多重原纤结构特征。看到的约为 300 \AA 微原纤维仅仅证明, 由线型 PAN 大分子构成的原纤维是沿纤维轴向高度取向而且有可能相互纠缠。

在湿纺的凝固-拉伸过程中, 高倍拉伸的 PAN 纤维的表皮有可能由于机械传动不光滑, 被局部刮伤而剥皮(图 5a, b), 或由于局部过热干燥致使烫伤而表皮收缩(图 6a, b)。皮层损伤后显露出来的表皮下层仍呈现出由沿轴向高度择优取向的原纤维和沿轴向取向的空穴所组成的织态结构, 而且这些原纤维同样有不同程度的相互纠缠。应该指出, 被剥下的表皮呈现出扁带状的形态。当用透射电子显微镜 (TEM) 观察纤维横截面的超薄切片时, 原纤维的横切面呈现扁带状断面, 而且从纤维表层至内部出现不同程度的圆周同心取向, 如同“树年轮”似的径向织态结构(图 7)^[9]。这些现象说明, 在湿纺的凝固-拉伸过程, PAN 大分子聚集成多重原纤结构, 在高倍拉伸下, 纤维由于受到轴向拉力和径向压缩力,

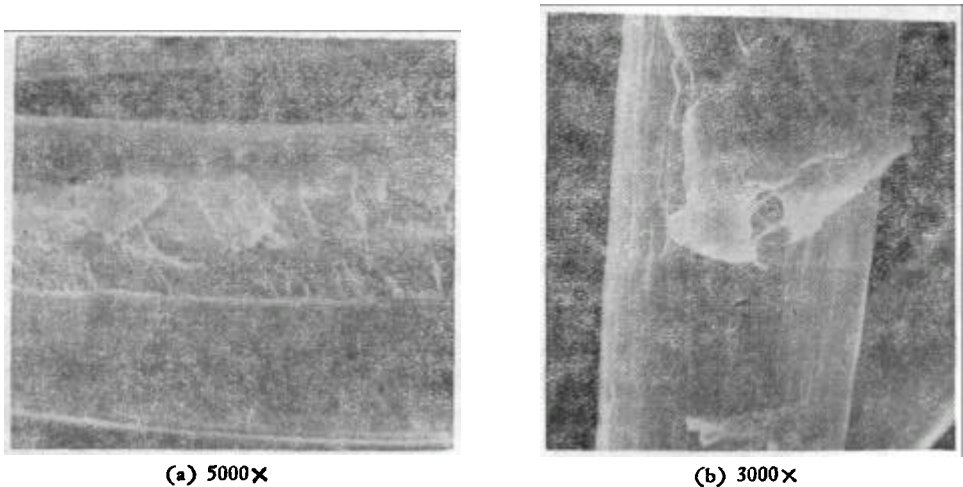


图6 PAN 纤维表面局部烫伤收缩的 SEM 图

致使沿轴向取向的原纤束(特别在纤维表层)有可能倾向于扁带状, 并围绕纤维圆周排列成同心取向。关于 PAN 纤维内各级超分子结构特征及其形成历程正在深入研究之中。

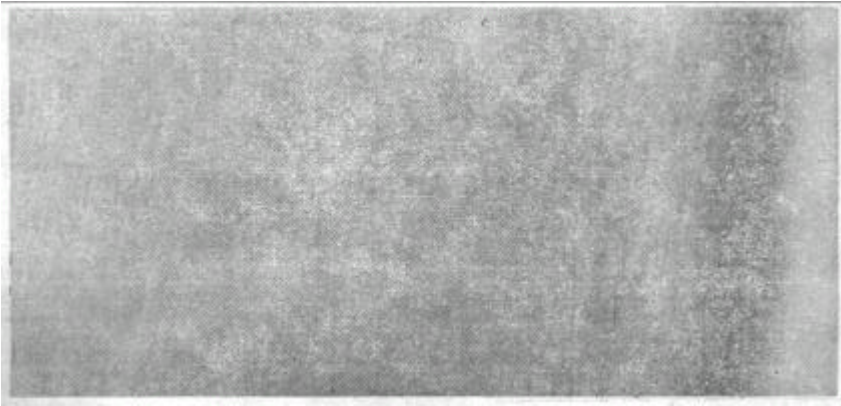


图7 PAN 纤维横截面“树年轮”似的结构 TEM 图

参 考 文 献

- [1] Moreton, R., "International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Application", London 1971, No. 12.
- [2] Barnet, F. R. and Norr, M. K., *Composites*, 7, 93(1976).
- [3] Craig, J. P., Kundsén, J. P. and Holland, V. F., *Text. Res. J.*, 32, 435(1962).
- [4] Sotton, M. and Vialard, A. M., *Text. Res. J.*, 41, 834(1971).
- [5] 曾汉民、夏锋、张志宇、林林, 未发表工作。

INVESTIGATION OF TEXTURE-STRUCTURE AND THE DEFECT OF ACRYLIC FIBER BY SEM

Zeng Hanmin and Xia Feng

(Research Institute of Polymer, Zhongshan University)

ABSTRACT

The texture-structure and defect of the wet-spun acrylic fiber have been investigated by scanning electron microscopy (SEM). The existence of a multiple fibril-pore type of structure has been established in highly stretched wet-spun acrylic fiber. The fibrils are well oriented in the direction of the fiber axis, and the pores are elongated in the same direction. The texture of the broken surface of this acrylic fiber shows fracture with axial splitting. This mechanism of the fracture involves both separation and rupture of the fibrils. Morphological characteristics of the defect in acrylic fiber have been analyzed.