

热处理升温速率对中空多孔碳纤维介电常数的影响

谢 炜¹, 程海峰², 匡加才³, 陈朝辉², 楚增勇², 龙春光¹

(1. 长沙理工大学 汽车与机械工程学院, 长沙 410114; 2. 国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073; 3. 长沙理工大学 材料科学与工程研究所, 长沙 410114)

摘 要: 以中空多孔聚丙烯腈(PAN)原丝为原料, 通过预氧化和炭化工艺制备了中空多孔碳纤维, 研究了预氧化和炭化升温速率对其微观结构、元素组成、电导率和介电常数的影响。研究表明, 热处理升温速率对中空多孔碳纤维微观结构影响很大。随热处理升温速率增大, 所得中空多孔碳纤维体电导率和介电常数依次降低。预氧化升温速率为 0.5℃/min 所得碳纤维体电导率为 1997.14 S/m, 4℃/min 时下降到 153.39 S/m, 中空多孔碳纤维/石蜡复合材料介电常数的 ϵ' 则从 70.35 降低到 6.99。热处理升温速率引起中空多孔碳纤维碳含量和孔隙的变化, 可用来调节中空多孔碳纤维的电导率和介电常数。

关 键 词: 中空多孔碳纤维; 预氧化; 炭化; 介电常数

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Effect of Heating Rate on the Complex Permittivity of Hollow-porous Carbon Fibers

XIE Wei¹, CHENG Hai-Feng², KUANG Jia-Cai³, CHEN Zhao-Hui², CHU Zeng-Yong², LONG Chun-Guang¹

(1. College of Automotive and Mechanical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2. Key Lab of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 3. Institute of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: A series of polyacrylonitrile-based hollow-porous carbon fibres (PAN-HPCFs) were prepared by oxidating PAN hollow-porous fibers in air and carbonizing their cured fibers in nitrogen. The effects of preoxidation and carbonization heating rate on the microstructure, composition, electrical volume conductivity and complex permittivity were investigated. The microstructure of the obtained PAN-HPCFs is changed greatly by the heating rate. The electrical volume conductivity and complex permittivity decrease with the increase of heating rate. The electrical volume conductivity is in the range 1997.14 S/m to 153.39 S/m with the preoxidation heating rate increasing from 0.5℃/min to 4℃/min. At 2 GHz, the value of ϵ'' of composites of paraffin and PAN-HPCFs decreases from 70.35 to 6.99 when preoxidation heating rate increases from 0.5℃/min to 4℃/min. Results indicate that the electrical conductivity and complex permittivity of PAN-HPCFs can be adjusted by the heating rate.

Key words: hollow-porous carbon fibers; preoxidation; carbonization; complex permittivity

随着隐身技术的发展, 吸波材料作为隐身技术的一个重要分支, 正朝着轻量化的方向发展^[1-2]。吸波材料的轻量化必须以轻质电磁波吸收剂的发展为技术基础, 因此相比于磁损耗吸收剂密度大的特点,

收稿日期: 2010-11-19; 收到修改稿日期: 2010-12-27

基金项目: 国家自然科学基金(50403010); 湖南省自然科学基金(08JJ3100); 湖南省科技计划项目(2010FJ4094)

National Natural Science Foundation of China (50403010); Natural Science Foundation of Hunan (08JJ3100); The Planned Science and Technology Project of Hunan Province (2010FJ4094)

作者简介: 谢 炜(1980-), 男, 博士, 讲师. E-mail: xwxw00@163.com

电损耗吸收剂将成为轻质吸波材料优先发展的对象. 炭质材料作为电损耗型吸收剂的典型代表, 有望制备成轻质高效的雷达吸波材料^[3-6]. 为了进一步降低吸收剂的表现密度, 可以考虑将炭质材料制备成核壳结构或多孔结构^[7].

中空多孔碳纤维(Hollow Porous Carbon Fibers, 简称 HPCFs)是近年来兴起的炭材料家族的一类新成员, 具有中空和多孔的结构, 内径一般在 20~100 μm 之间, 壁厚为内径的 1/4~1/10, 孔径可以通过改变纺丝和热处理等加工条件来控制, 由于其中空多孔且比表面积大的特点, 许多学者对其吸附性能关注较多^[8-11]. 基于其特殊的结构形态, 前期本课题组研究了 HPCFs 作电磁波吸收剂的性能, 发现它的密度比普通的碳纤维(1.7~2.0g/cm³)降低约 70%, 具有良好的电磁波衰减效果, 这正好与电磁波吸收剂轻量化的要求一致^[12-14]. 在上述工作的基础上, 本工作研究热处理升温速率对 HPCFs 微观形貌、元素组成、体电导率、介电常数等的影响.

1 实验

1.1 纤维制备

采用干湿纺法制备的 PAN 中空多孔纤维. 在预氧化温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 的空气中, 升温速率分别为 0.5、1、1.5、2、3 和 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行预氧化 60min, 上述预氧化纤维在炭化升温速率为 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 氮气中

保温 60min 进行炭化处理, 以此研究预氧化升温速率对 HPCFs 组成、结构和性能的影响. 以预氧化升温速率 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 、时间为 60min 条件下所得预氧纤维在炭化温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 、时间为 60min 的氮气气氛中, 选取 1、3、5、7 和 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行炭化, 考察炭化升温速率对 HPCFs 组成、结构和性能的影响.

1.2 性能测试

用 S4800 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察所得 HPCFs 微观形貌. 采用德国 Elementar 公司 vario ELIII 型元素分析仪测定 HPCFs 的 C 和 N 含量. 体电导率采用二探针法测试. 采用 Keithley 2000 型电阻仪测试出体电阻, 再换算成体电导率^[15]. 根据测试要求, 将短切 HPCFs 与石蜡混合制成同轴环测试样, 内径 3.04mm, 外径 7.00mm, 厚度为 2~4mm. 利用 Agilent8720ET 矢量网络分析仪, 通过传输反射法测试其介电常数^[16].

2 结果与分析

2.1 微观形貌

图 1 为不同预氧化升温速率, 相同炭化条件下所制备的 HPCFs 截面形貌. 可以看出, HPCFs 的截面在升温速率 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时还能够得到保持, 但在 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 就发生变形, 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下影响更大. 通过图像处理软件对其直径进行估量, 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率

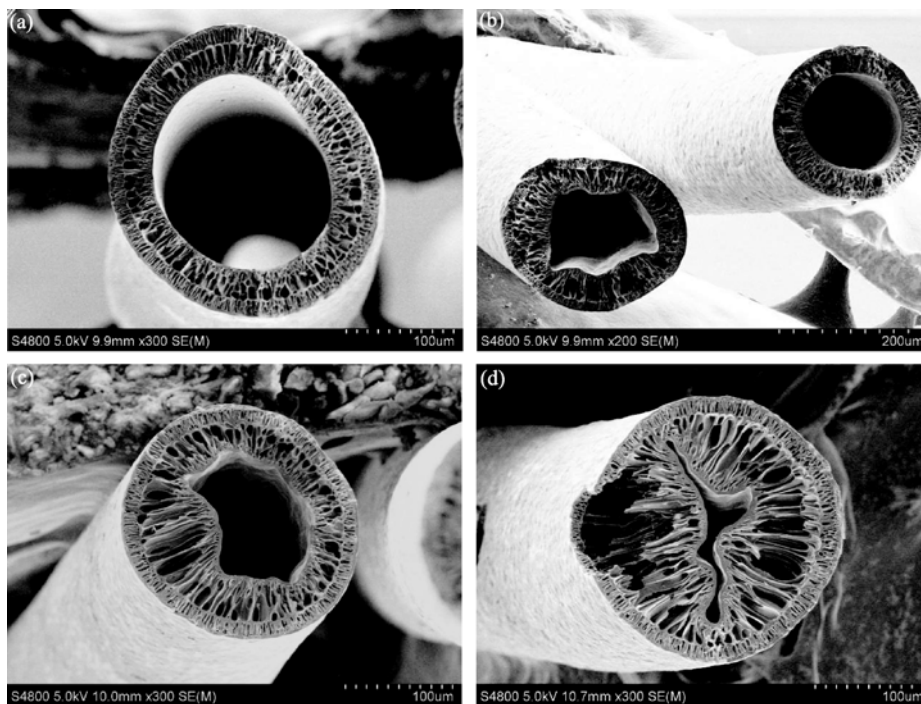


图 1 不同预氧化升温速率、同一炭化条件下获得的 HPCFs 截面形貌

Fig. 1 SEM images of the cross-sections of HPCFs carbonized in the same condition at different preoxidation heating rates (a) 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (b) 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (c) 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (d) 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

下所得 HPCFs 的外径约为 250 μm , 内径 150 μm 左右, 与中空多孔 PAN 原纤维和预氧化纤维相比, 炭化后纤维体积收缩. 炭化升温速率对 HPCFs 微观结构的影响与预氧化一致, 见文献[17].

上述结果表明, 预氧化升温速率显著影响了 HPCFs 的形貌, 升温速率太快, 预氧化时纤维内部氧化不完全, 炭化时其中心部分可能熔融而形成空洞, 不利于微孔结构的保持. 结合中空多孔 PAN 纤维的孔形成过程及热解过程中的气体产生分析, 可以认为升温速率快而纤维变形剧烈的原因有: 首先, 由于升温速率快, 纤维的外表层很快达到软化点, 外表层首先开始体积收缩, 而内表层慢于外表层达到软化点, 由于外表层的体积收缩, 内表层向内挤压, 从而导致纤维的中空区域缩小, 而两层之间的空隙则增大, 如预氧化升温速率为 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的样品所示; 其次, 在中空多孔 PAN 纤维的热处理过程中, 残留在纤维内部的一部分未挥发的溶剂开始挥发, 当升温速率太快时, 挥发物将从纤维内部急剧逸出, 开始形成裂缝和空穴等缺陷, 放出气体过于激烈时, 产生的缺陷更多, 这些缺陷加剧了纤维的变形, 由于内外致密层的厚度和致密度不同, 使变形从容易发生的方向进行, 因此不同升温速率所得 HPCFs 的形貌不同.

2.2 元素组成

前期研究表明, 纤维中元素组成不同将导致纤维电导率发生变化进而影响吸波材料的介电常数. 预氧化升温速率不同时所得预氧化纤维和炭纤维元素组成如表 1 所示. 可以看出, 尽管预氧化升温速率参数改变范围较大, 而且在预氧化过程中纤维的截面形状发生了明显的变化, 但预氧化纤维的氮、碳和氢含量变化不大, 烧成纤维后的元素含量变化幅度较小.

固定炭化温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 和炭化时间为 60min 条件下, 改变炭化升温速率所得烧成纤维的碳含量在 73wt%~74wt%之间, 氮含量则在 15wt%~16wt%之

间, 变化范围很小, 基本上无影响, 如图 2 所示.

2.3 体电导率

碳纤维电导率较大, 则成为雷达波的强反射体, 对于吸波性能不利. HPCFs 作为一种电损耗型雷达波吸收剂, 同样需要调节电导率. 热处理升温速率对最终烧成纤维的体电导率影响结果如图 3 所示, 由图可以看出, 升温速率提高, 预氧化和炭化所得纤维的体电导率都降低. 很明显, 预氧化升温速率对体电导率的影响较大, 预氧化升温速率为 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 所得炭纤维体电导率为 1997.14S/m, 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下降到 153.39S/m, 降低幅度很大, 而炭化升温速率变化幅度则较小.

2.4 介电常数

固定预氧化温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 预氧化时间为 60min, 研究了预氧化升温速率对 HPCFs/石蜡介电常数的影响. 如图 4 所示. 随升温速率的增大, 介电常数的实部与虚部降低. 预氧化升温速率为 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时 HPCFs/石蜡介电常数 ϵ'' 为 70.35, 预氧化升温速率为 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时 HPCFs/石蜡介电常数 ϵ'' 降低到 6.99. 炭化升温速率对 HPCFs/石蜡介电常数的影响如图 5 所示. 整体来讲, 炭化升温速率的影响比预氧化升温速率的影响要小一些, 具体说来, 炭化升温速率对介电常数实部的影响不大, 但对介电常数的虚部

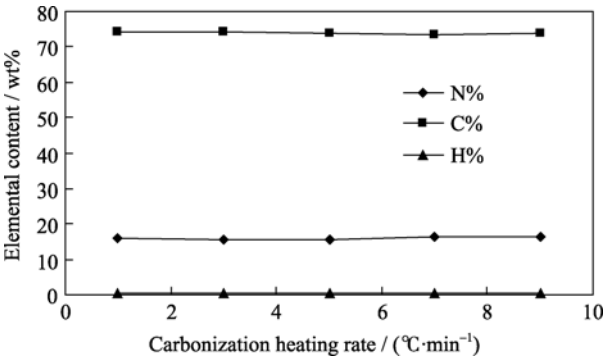


图 2 HPCFs 的元素含量随炭化升温速率的变化
Fig. 2 Elemental content of HPCFs vs carbonization heating rate

表 1 中空多孔预氧化纤维及炭纤维的元素组成随预氧化升温速率的变化关系
Table 1 Composition of hollow-porous cured fiber and carbon fiber at different preoxidation heating rate

| Preoxidation heating rate /($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) | Hollow-porous cured fiber | | | | Hollow-porous carbon fiber | | | |
|--|---------------------------|-------|-------|---------|----------------------------|-------|-------|--------|
| | N/wt% | C/wt% | H/wt% | O/wt% | N/wt% | C/wt% | H/wt% | O/wt% |
| 0.5 | 20.19 | 58.86 | 2.796 | ~18.154 | 11.40 | 79.68 | 0.184 | ~8.736 |
| 1 | 20.53 | 59.73 | 3.041 | ~16.699 | 12.49 | 80.09 | 0.279 | ~7.141 |
| 1.5 | 20.65 | 59.91 | 3.270 | ~16.170 | 13.60 | 77.87 | 0.387 | ~8.143 |
| 2 | 21.05 | 60.75 | 3.148 | ~15.052 | 15.16 | 76.54 | 0.196 | ~8.104 |
| 3 | 20.38 | 59.32 | 3.303 | ~16.997 | 16.81 | 73.88 | 0.293 | ~9.017 |
| 4 | 20.40 | 59.43 | 3.175 | ~16.995 | 17.88 | 74.02 | 0.286 | ~7.814 |

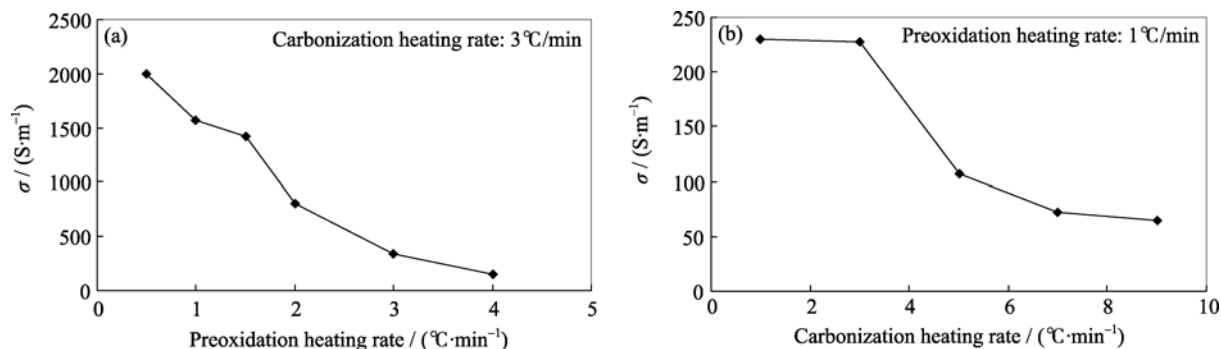


图 3 HPCFs 体电导率随预氧化升温速率(a)和炭化升温速率(b)的变化关系

Fig. 3 Electrical volume conductivity of HPCFs as function of preoxidation heating rate (a) and carbonization heating rate (b)

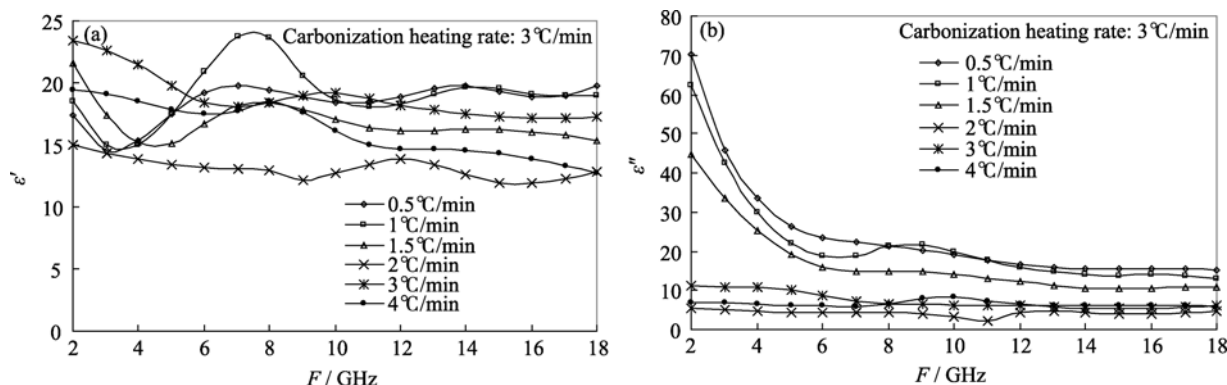


图 4 不同预氧化升温速率所得 HPCFs/石蜡的介电常数随频率的变化关系

Fig. 4 Complex permittivity of HPCFs/paraffin vs frequency at different preoxidation heating rate

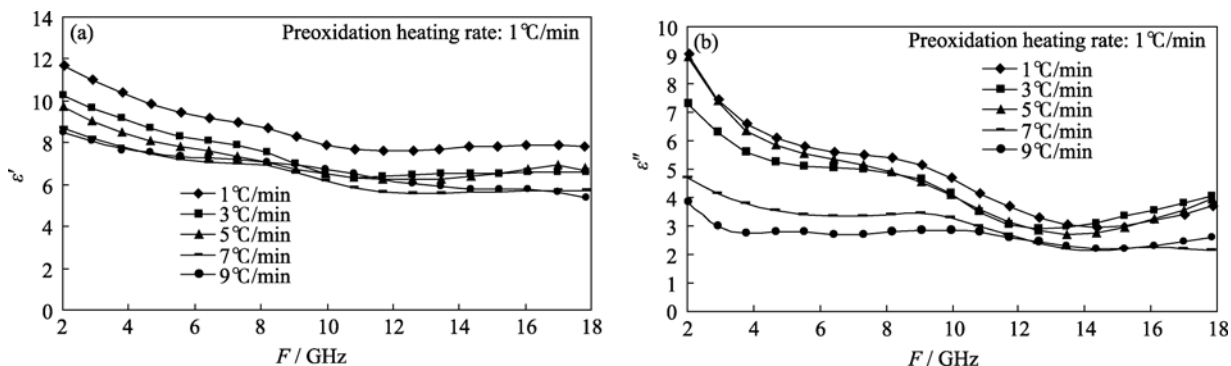


图 5 不同炭化升温速率所得 HPCFs/石蜡介电常数随频率的变化关系

Fig. 5 Complex permittivity of HPCFs/paraffin vs frequency at different carbonization heating rate

影响比较大。

上述 HPCFs/石蜡复合材料的介电常数结果表明,介电常数的实部和虚部与吸收剂的体电导率关系较大,从体电导率的结果来看,研究范围内所制备的 HPCFs 介于金属与半导体材料之间,为了获得好的微波吸收特性,可以调节吸收剂与石蜡的比例。在测试的过程中, HPCFs 被剪断,在石蜡中处于随机分布状态,其中的短切纤维可相当于偶极子,由于预氧化和炭化条件不同,每种 HPCFs 的体电导率不同,即偶极子的电导率不同,因此所测得的 ϵ' 和

ϵ'' 值也不同。

从前面的分析可知,介电常数的变化主要在于电导率的变化引起的,预氧化升温速率增大时,由于空隙的增加,最终所得烧成纤维的电导率依次降低,因而介电常数依次降低,特别是介电常数的虚部,变化规律更为明显,从 $\epsilon'' = \sigma / (\omega \epsilon_0)$ 可以看出,电导率和介电常数虚部的关系比较明显,体电导率的变化在于碳含量和孔隙的变化所引起,影响最大的因素是预氧化升温速率,速率过快会导致纤维变形,以致预氧化和炭化不完全,必须选择合适的参

数, 根据本实验的研究结果, 选择预氧化升温速率 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和炭化升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 较合适。

3 结论

1) 热处理升温速率对 HPCFs 微观形貌影响很大, 随升温速率的提高, 不利于微孔的保持和形成, 以选择预氧化升温速率 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 较好。

2) HPCFs 体电导率和介电常数随热处理升温速率提高而降低, 但预氧化升温速率较炭化升温速率变化幅度大。

3) 随热处理升温速率升高, 最终烧成纤维的碳含量、体电导率、介电常数均降低。纤维体电导率的变化在于碳含量和孔隙结构的变化引起, 体电导率的变化引起介电常数的变化, 可通过热处理工艺条件的改变来制备电导率和介电常数可调的中空多孔碳纤维。

参考文献:

- [1] Petrov V M, Gagulin V V. Microwave absorbing materials. *Int. J. Inorg. Mater.*, 2001, **37(2)**: 93–98.
- [2] 哈恩华, 黄大庆, 丁鹤雁. 新型轻质雷达吸波材料的应用研究及进展. *材料工程*, 2006(3): 55–59.
- [3] Fan Z J, Luo G H, Zhang Z F, *et al.* Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites. *Mat. Sci. Eng. B*, 2006, **132**: 85–89.
- [4] 沈曾民, 戈 敏, 赵东林. 螺旋形炭纤维的吸波性能. *新型炭材料*, 2005, **20(4)**: 289–293.
- [5] Che R C, Peng L M, Duan X F, *et al.* Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes. *Adv. Mater.*, 2004, **16(5)**: 401–405.
- [6] Zhao N Q, Zou T C, Shi C S, *et al.* Microwave absorbing properties of activated carbon-fiber felt screens(vertical-arranged carbon fibers)/epoxy resin composites. *Mat. Sci. Eng. B*, 2006, **127(2/3)**: 207–211.
- [7] 张雪峰, 王登科, 李 璞, 等. 壳/核型金属纳米胶囊的制备及性能研究. 第六届中国功能材料及其应用学术会议, 2007, 2997–3000.
- [8] Tsai H A, Ciou Y S, Hu C C, *et al.* Heat-treatment effect on the morphology and pervaporation performances of asymmetric PAN hollow fiber membranes. *J. Membrane. Sci.*, 2005, **255(1/2)**: 33–47.
- [9] Jiang L Y, Chuang T S, Rajgopalan R. Dual-layer hollow carbon fiber membranes for gas separation consisting of carbon and mixed matrix layers. *Carbon*, 2007, **45(1)**: 166–172.
- [10] Sun J F, Wu G X, Wang Q R. The effects of carbonization time on the properties and structure of PAN-based activated carbon hollow fiber. *J. Mater. Sci.*, 2005, **40(3)**: 663–668.
- [11] Yang M C, Chou M T. Effect of post-drawing on the mechanical and mass transfer properties of polyacrylonitrile hollow fiber membranes. *J. Membrane Sci.*, 1996, **116(2)**: 279–291.
- [12] 谢 炜, 程海峰, 楚增勇, 等(XIE Wei, *et al.*). 以中空多孔碳纤维为主体的轻质吸波材料吸波性能研究. *无机材料学报(Journal of Inorganic Materials)*, 2009, **24(2)**: 320–324.
- [13] 谢 炜, 程海峰, 楚增勇, 等(XIE Wei, *et al.*). 短切中空多孔碳纤维复合材料的吸波性能. *无机材料学报(Journal of Inorganic Materials)*, 2008, **23(3)**: 481–485.
- [14] Xie W, Cheng H F, Chu Z Y, *et al.* Effect of FSS on microwave absorbing properties of hollow-porous carbon fiber composites. *Materials and Design*, 2009, **30(4)**: 1201–1204.
- [15] John K L, Judith V J, Sekaran G. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **91(2/3)**: 471–476.
- [16] Vanzura E J, Baker-Jarvis J R, Grosvenor J H, *et al.* Intercomparison of permittivity measurements using the transmission/reflection method in 7-mm coaxial transmission lines. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 1994, **42(11)**: 2063–2070.
- [17] 谢 炜, 陈朝辉, 程海峰, 等(XIE Wei, *et al.*). 炭化升温速率对中空多孔碳纤维孔结构的影响. *稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.)*, 2009, **38(S2)**: 337–339.