

PAN 预氧丝 BCl_3 气氛中的碳化及其吸波性能的研究

闫 佳, 楚增勇, 程海峰, 张东玖

(国防科学技术大学 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: PAN 预氧丝在 BCl_3 气氛中进行碳化处理, 研究了处理温度与时间对纤维 B 元素含量的影响. 采用 X 射线光电子能谱(XPS)、傅立叶红外分析(FTIR)、扫描电镜(SEM)对碳化后纤维的形貌与结构进行表征, 并对其吸波性能进行分析. 结果表明: PAN 预氧丝在 BCl_3 气氛下碳化后, 纤维表面生成了 BCN 包状附着物, 纤维中有 B-N 键的生成. 与氮气中碳化的碳纤维相比, 纤维的介电常数有所降低, 介电常数虚部降低得较快, 有利于改善纤维的吸波性能.

关 键 词: PAN; 三氯化硼; 碳化; 吸波性能

中图分类号: TQ340 文献标识码: A

Microwave Absorbing Property of Pre-oxidized PAN Fibers Carbonized in BCl_3

YAN Jia, CHU Zeng-Yong, CHENG Hai-Feng, ZHANG Dong-Jiu

(Key Lab of Advanced Ceramic Fibers and Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Pre-oxidized polyacrylonitrile fibers were carbonized in BCl_3 . Effect of processing temperature and time on B element content in the PAN-based carbon fibers was studied. A series of techniques including XPS, FTIR and SEM, were employed to characterize the composition and structure of the sample. The microwave absorbing properties of the resultant PAN-based carbon fibers were studied by voten network analyzer. The results indicate that the pre-oxidized polyacrylonitrile fibers are converted to carbon fibers by carbonization in BCl_3 and BCN attachments are formed. The resultant fiber forms B-N bonds at the same time. The permittivity of carbon fibers/paraffin is lower in comparison of that of fibers carbonized in N_2 , especially the imaginary part of the permittivity of carbon fibers paraffin reduces fastly. The carbonization in BCl_3 is beneficial to improve the microwave absorbing property.

Key words: polyacrylonitrile; BCl_3 ; carbonization; microwave absorbing property

“薄、轻、宽、强”是雷达吸收剂的发展方向, 其中吸收剂轻质化是研究的热点^[1]. 相对于磁损耗吸收剂, 电损耗型吸收剂具有耐高温, 密度低的特点, 成为轻质雷达吸收剂的首选对象. 碳纤维是典型的电损耗型材料, 更有利于获得轻质的雷达吸波材料, 对此已经开展了广泛的研究. 谢炜等^[2]系统研究了预氧化和碳化工艺条件对中空 PAN 碳纤维电阻率和介电常数的影响, 研究表明中空 PAN 碳纤维可以作为一种轻质的雷达波吸收剂. 碳纤维类吸收剂^[3-5]电阻率较低, 是雷达波的强反射体, 只有经

过特殊处理调节电阻率后才具有吸波功能. 孙良奎等^[6]研究了采用同轴静电纺丝法在 PAN 表面制备 SiO_2 涂层, 提高纤维表面的电阻率, 改变纤维的介电常数, 从而改善纤维的吸波性能.

人们还在真空环境和惰性气氛对 PAN 纤维进行处理, 如沙婷等^[7]对 PAN 预氧化纤维布进行真空碳化处理, 研究了真空碳化处理温度和保温时间对聚丙烯腈基预氧化碳纤维结构、电导率和介电性能的影响. 宋云鹏等^[8]在预氧化时先在惰性气氛中对 PAN 原丝进行热处理, 使环化的刚性分子形成更加

收稿日期: 2011-09-16; 收到修改稿日期: 2011-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(51073172) National Natural Science Foundation of China (51073172)

作者简介: 闫 佳(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: yanjia0505@126.com

通讯作者: 楚增勇, 副研究员. E-mail: chuzy@nudt.edu.cn

规则的梯形网状结构. 对 PAN 纤维的掺 B 处理主要通过硼酸浸渍实现. 本工作 PAN 预氧丝在 BCl_3 气氛中碳化, 对碳化后纤维的组成和结构进行了表征, 并研究了该纤维的吸波性能.

1 实验

1.1 实验过程

先将 PAN 预氧丝(吉研高科技纤维有限责任公司购置, 丝束为 12k)置于石英舟内, 再将石英舟置于高温管式炉中, 然后多次反复抽真空并充入干燥 N_2 , 在 N_2 气氛下通入一定量的 BCl_3 气体, 通入 BCl_3 气体的开始温度为 400°C , 并保温不同的时间, 然后纤维在 BCl_3 气氛中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 1000°C , 然后随炉冷却至室温后, 得到含 B 碳纤维. 调节保温时间, 得到 B 含量不同的纤维.

1.2 测试与表征

X 射线光电子能谱测试采用 FRR 型光电子能谱仪, 在常温真空($<1.33\times 10^{-5}\text{ Pa}$)下以单色 $\text{Al K}\alpha$ 射线进行测定, 测量之前采用 Ar^+ 离子进行剥离以除去样品表面污染. 对所得纤维组分进行了 C、N、O、B 等元素的含量分析, 碳元素采用美国 LECO 公司 CS-444 型碳硫分析仪红外吸收法测定; N 元素和 O 元素采用美国 LECO 公司 TC-436 型 N/O 分析仪测定; B 元素采用化学滴定法测定; H 元素含量采用差减法计算. 傅立叶红外分析采用 KBr 压片法, 利用 Nicolet-360 型红外光谱仪进行测定. 扫描波数范围: $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 扫描速率 $3\text{ cm}^{-1}/\text{s}$. 采用日本电子公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察纤维形貌.

将纤维与石蜡混合制成同轴环试样, 纤维含量为 25%, 采用 Agilent8720ET 矢量网络分析仪测试其电磁参数. 根据电磁参数, 采用 RAMCAD 软件

计算材料反射率.

2 结果与讨论

2.1 纤维的化学组成

由表 1 可知, PAN 预氧丝经 BCl_3 气氛碳化后, 纤维成分主要有 B、C、N、O 和少量 H 组成, 不少学者对逸出的裂解气体成份随温度的变化以及碳化过程发生的主要反应进行讨论, 认为碳化初期阶段的温度范围在 $400\sim 450^\circ\text{C}$. 本实验在 400°C 与 450°C 分别通入 BCl_3 后碳化发现, 在 400°C 通入时纤维的 B 含量较高, 并且随着保温时间的延长, 纤维 B 含量逐渐提高, 而 C、N 含量逐渐降低(表 2).

2.2 纤维的形貌与结构

实验采用在 400°C 通入 BCl_3 后保温 5 h 后的碳化纤维与相同工艺的 N_2 气氛下碳化纤维进行对比. 图 2 为两种不同气氛下碳化后的 SEM 照片, N_2 气氛下碳化纤维的表面较光滑, 而 BCl_3 气氛下碳化纤维表面出现了包状附着物, 对该附着物进行能谱分析, 如图 3 所示, 附着物主要含有 B、C、N、O 四种元素, 少量 Cl 元素可能为 BCl_3 所引入的杂质所致.

为了进一步研究 PAN 预氧丝在 BCl_3 气氛下碳化后的结构, 对其进行 FTIR、XPS 的分析, 图 4 是在 BCl_3 气氛下碳化后 PAN 预氧丝的 FTIR 图谱. 由图 3 可见, PAN 预氧丝在 BCl_3 气氛下碳化后产物的主要吸收峰及其官能团归属分别为 $2240\text{ cm}^{-1}(\text{C}=\text{N})$; $1730\text{ cm}^{-1}(\text{C}=\text{O})$; $1420\text{ cm}^{-1}/697\text{ cm}^{-1}(\text{B}-\text{N})$. PAN 预氧丝在 BCl_3 气氛下碳化后, 与 PAN 预氧丝发生交联反应生成 B-N 键.

采用 XPS 对在 BCl_3 气氛下碳化后 PAN 预氧丝的断面进行全扫描分析, 由图 4 可见, 在 BCl_3 气氛下碳化后 PAN 预氧丝中含有 B、C、N、O 及未检测到的 H. 为了研究产物中各元素的键合情况, 对

表 1 不同处理温度 PAN 预氧丝的元素分析(wt%)
Table 1 Elements analyses of pre-oxidized PAN fibers treated at different temperatures (wt%)

Fiber	B	C	N	O	H
400℃	2.91	65.83	15.27	15.15	~0.84
450℃	2.09	66.05	15.42	15.58	~0.86

表 2 不同处理时间 PAN 预氧丝的元素分析(wt%)
Table 2 Elements analyses of pre-oxidized PAN fibers treated for different times (wt%)

Fiber	B	C	N	O	H
1 h	3.51	65.86	15.09	14.77	~0.77
3 h	3.82	64.19	15.01	16.12	~0.87
5 h	4.00	63.65	14.53	16.72	~1.10

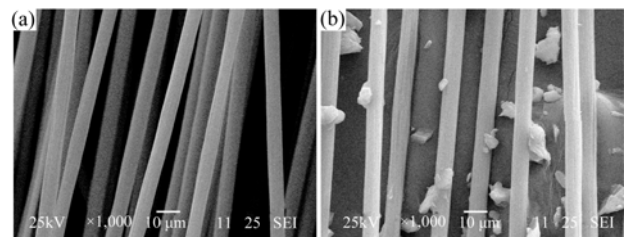


图 1 N₂ 气氛(a)和 BCl₃ 气氛(b)碳化后纤维 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of pre-oxidized PAN fibers carbonized in N₂ (a) and BCl₃ (b)

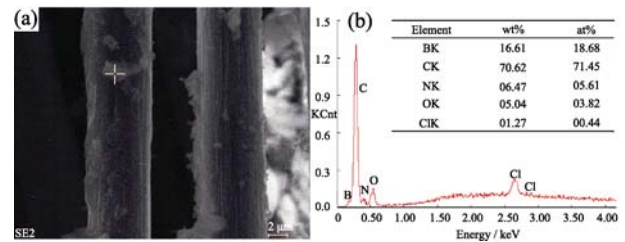


图 2 在 BCl₃ 气氛下碳化后 PAN 预氧丝的 EDS 分析
Fig. 2 EDS analysis of pre-oxidized PAN fibers carbonized in BCl₃

B1s、N1s 和 Cl1s 谱峰进行了分峰处理, B 主要以 B–N 键形式键合, 以及少量的 B–O 键. 预氧丝在碳化过程会放出 H₂O、HCN 等气体, 与 BCl₃ 发生交联反应, 从而可能生成 B 的氧化物和 BCN 附着物.

2.3 纤维的介电常数研究

碳纤维吸波材料属于电损耗吸波材料, 单层非磁性雷达吸波材料反射率计算公式为^[9]:

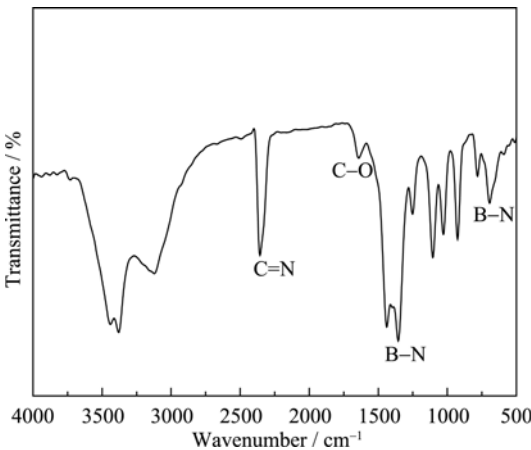


图 3 在 BCl₃ 气氛下碳化后 PAN 预氧丝的 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR spectrum of pre-oxidized PAN fibers carbonized in BCl₃

$$R = 20 \lg \left| \frac{\tan h \left(\frac{2\pi j f d \sqrt{\epsilon' - j\epsilon''}}{c} \right) - \sqrt{\epsilon' - j\epsilon''}}{\tan h \left(\frac{2\pi j f d \sqrt{\epsilon' - j\epsilon''}}{c} \right) + \sqrt{\epsilon' - j\epsilon''}} \right|$$

其中, R 是反射率, f 频率, d 是材料厚度, j 是虚数单位, c 是真空中光速.

雷达吸波材料需要使材料反射系数尽可能低, 使电磁波能最大限度地进入材料内部, 这就需要吸波材料具有一定的电磁参数; 同时, 电磁波进入材料内部后要被高效吸收, 同样要求材料具有合适的

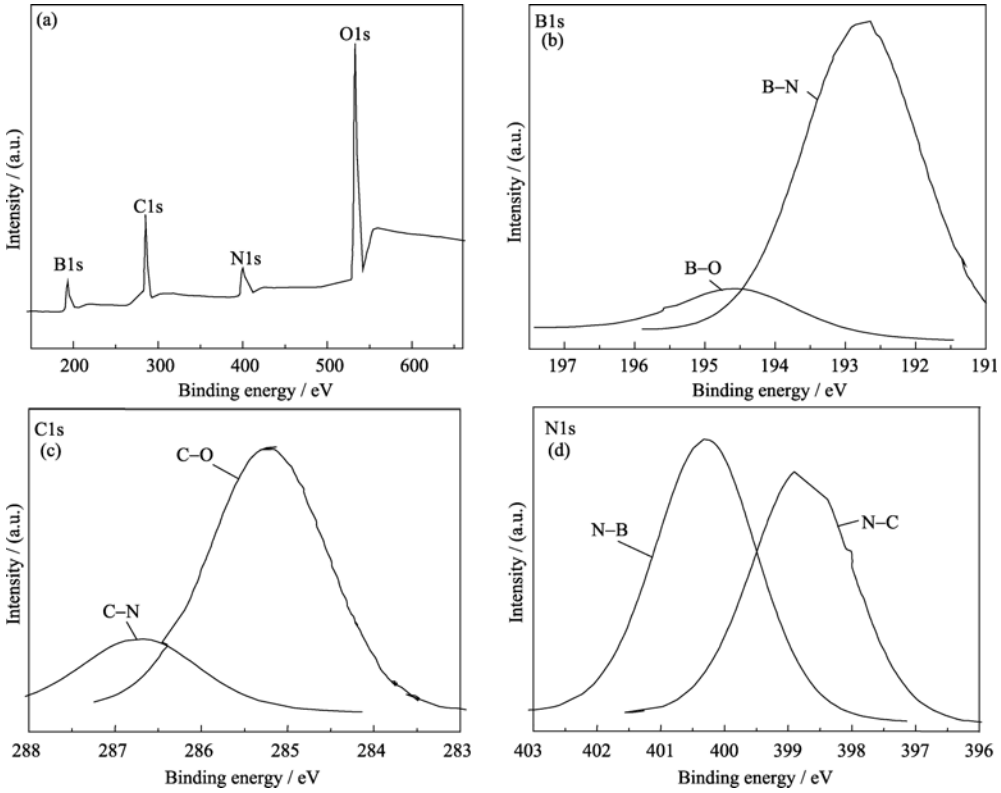


图 4 在 BCl₃ 气氛下碳化后 PAN 预氧丝的 XPS 全扫描图谱及分峰拟合图
Fig. 4 Overall XPS spectra and deconvolution of the XPS peaks of pre-oxidized PAN fibers carbonized in BCl₃

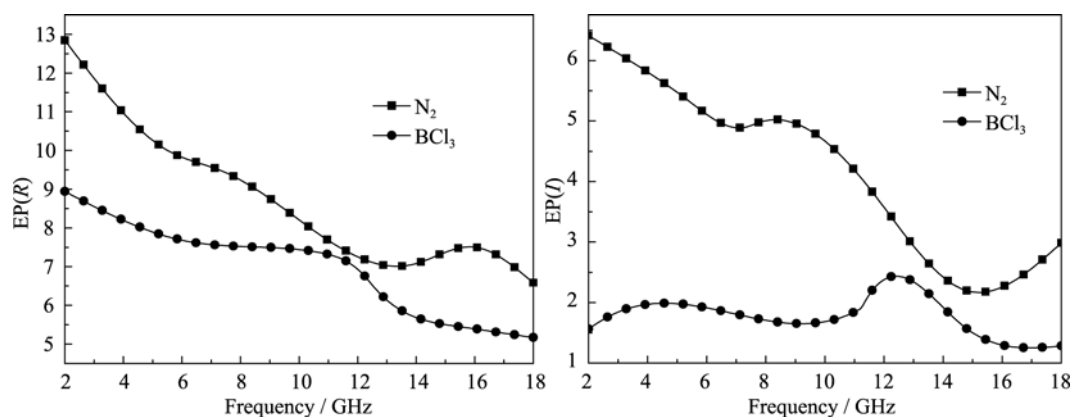


图 5 不同气氛碳化后纤维/石蜡复合材料介电常数随频率的变化

Fig. 5 Permittivity of carbon fiber carbonized in different atmospheres/paraffin as function of microwave frequency

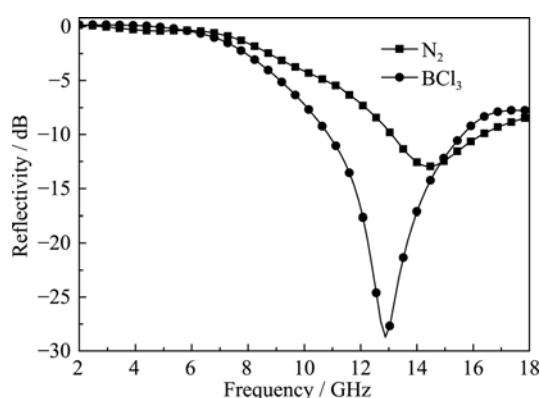


图 6 不同气氛碳化后纤维/石蜡吸波材料反射率随频率的变化曲线

Fig. 6 Calculated reflectivity of carbon fibers carbonized in different atmospheres/paraffin as function of microwave frequency

电磁参数, 因此, 电磁参数成为雷达吸波材料的一个重要指标. 对 PAN 预氧丝在 BCl_3 与 N_2 两种气氛中碳化的纤维介电常数进行比较, 如图 5 所示. 与在 N_2 气氛下碳化纤维相比, 在 BCl_3 气氛下碳化的纤维/石蜡复合材料介电常数有所降低, 介电常数虚部降低得较快, PAN 预氧丝在 BCl_3 气氛下碳化转化为碳纤维的同时生成了 BCN 附着物, 使纤维的导电性降低, 因而介电常数下降, 尤其是介电常数虚部出现明显下降.

根据电磁参数, 利用单层吸波材料反射率计算公式计算了 2 mm 厚吸波材料反射率, 如图 6 所示. 从反射率随频率变化趋势可以看出, 在 BCl_3 气氛下碳化后纤维最低反射率吸收峰大大下降, 而且吸收峰有向低频移动的趋势. 在 8~18 GHz 频率范围内, 反射率均小于 -8 dB, 在 13 GHz 频率点, 该纤维吸波材料的最低反射率可达 -28 dB, 因此 PAN 预氧丝通入 BCl_3 碳化后有利于改善纤维的吸波性能.

3 结论

1) PAN 预氧丝在 BCl_3 气氛碳化后的纤维主要含有 B、C、N、O 和少量 H. 在 400℃ 通入 BCl_3 后, 随着保温时间的延长, 纤维 B 含量逐渐提高, 而 C、N 含量逐渐降低.

2) 在 400℃ 通入 BCl_3 保温 5 h 后, 碳化的纤维表面出现了 BCN 包状附着物, B 元素主要以 B-N 键形式键合.

3) PAN 预氧丝在 BCl_3 气氛下碳化的纤维/石蜡复合材料与在 N_2 气氛下碳化相比介电常数有所降低, 介电常数虚部降低得较快, 最低反射率吸收峰大大下降, 而且吸收峰有向低频移动的趋势. 在 8~18 GHz 频率范围内, 反射率均小于 -8 dB, 有利于改善纤维的吸波性能.

参考文献:

- [1] 邢丽英. 隐身材料. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] XIE Wei, CHENG Hai-Feng, CHU Zeng-Yong, *et al.* Microwave absorbing properties of short hollow carbon fiber composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(3): 481-485.
- [3] 高文, 冯志海, 黎义, 等. 涂层改性碳纤维复合材料的微波性能研究. *宇航材料工艺*, 2000, **30**(5): 53-57.
- [4] Zhao D L, Shen Z M. Preparation and microwave absorption properties of carbon nanocoils. *Materials Letters*, 2008, **62**: 3704-3706.
- [5] Zheng T L, Wang Y H, Zheng K Y, *et al.* Electromagnetism and absorptivity of the modified micro-coiled chiral carbon fibers. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2007, **20**: 559-563.
- [6] SUN Liang-Kui, CHENG Hai-Feng, CHU Zeng-Yong, *et al.* Preparation and properties of C/SiO₂ coaxial fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(2): 310-314.
- [7] 沙婷, 罗发, 卿玉长, 等. 真空碳化处理对聚丙烯腈基碳纤维介电性能的影响. *材料导报*, 2010, **24**(18): 47-49.
- [8] 宋云鹏, 吕永根, 秦显营, 等. 氮气中环化热处理对聚丙烯腈纤维不熔化的影响. *材料导报*, 2009, **23**(18): 54-56.
- [9] 周永江, 程海峰, 曹义, 等. 单层雷达吸波材料研究. *材料工程*, 2006(4): 8-11.