http://pmse.scu.edu.cn

聚丙烯腈原丝取向对碳纤维弹性模量的影响

赵洪江[1], 任 瑞[1], 曹维宇[1,2], 徐樑华[2], 张 珂[2], 李常清[1,2]
(1. 有机无机复合材料全国重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029; 2. 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029)

摘要:借助于 X 射线衍射仪、声速取向度测量仪、拉曼光谱仪、红外光谱仪和力学性能测试等手段研究了聚丙烯腈(PAN)原丝取向对碳纤维微晶结构和弹性模量的影响。结果表明,原丝取向通过影响预氧纤维取向、预氧芳香结构及预氧化程度,进而影响碳纤维微晶取向和微晶尺寸,从而影响碳纤维的弹性模量。原丝取向程度越高,生成的预氧纤维取向越高,预氧化程度越低,预氧芳香结构尺寸越大,生成的碳纤维微晶堆砌越厚,石墨网平面尺寸越大,碳纤维晶区取向越高,因而碳纤维的弹性模量越大。在一定范围内,可通过控制原丝取向程度调控碳纤维的弹性模量,原丝晶区取向因子增加 11.3%,碳纤维弹性模量可增加 28.4%。

关键词:聚丙烯腈原丝;取向;预氧芳香结构;碳纤维微晶结构;碳纤维弹性模量
中图分类号:TQ342$^+$.742 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)02-0039-08

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维比强度和比模量较高,从日本东丽公司官方网站公布的产品特性可知,现有的碳纤维产品模量在 230~588 GPa 范围内,不同模量属性的碳纤维应用领域不同[1]。碳纤维弹性模量与其石墨微晶结构密切相关[2~4],通常通过调控聚合物分子结构[5~8]、预氧纤维结构[9~12]、碳化过程温度、时间或张力[13~18]调控碳纤维微晶结构和碳纤维弹性模量。但笔者研究室研究发现,在保证碳纤维拉伸强度基本不变、纤维径向尺寸相同的情况下,采用上述手段调节碳纤维弹性模量范围有限。为此,本文首先制备了相同直径尺寸、不同取向的 PAN 原丝并进行预氧化碳化,采用 X 射线衍射仪、声速取向度测量仪研究了 PAN 原丝的取向,通过 X 射线衍射、拉曼光谱、红外测试研究了预氧纤维的芳构化结构,通过 X 射线衍射和力学性能分析研究了碳纤维的微晶结构和弹性模量,探讨了原丝取向结构与预氧结构、碳纤维微晶结构和弹性模量之间的关系。开展原丝取向与碳纤维微晶结构及弹性模量之间关系的研究,旨在纺丝阶段寻找调控碳纤维弹性模量的手段,对在相对较低的碳化或石墨化处理温度下制备高模量碳纤维具有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 不同取向结构原丝样品的制备

采用自制、固含量为 20% 的 PAN(质量分数 2% 的衣康酸共聚单体)纺丝溶液进行湿法纺丝,调整计量泵速度和喷丝板孔径(1000 孔)改变喷丝速度($V1$),在 25 ℃,质量分数 75% 的二甲基亚砜水溶液中凝固,固定离浴丝条速度($V2$)不变使凝固时间相同,改变常温蒸汽牵伸传动速度($V3$)和高温蒸气牵伸传动速度($V4$),实施不同牵伸工艺制得不同取向、相同线密度的 PAN 原丝。制备流程如 Fig.1 所示,制备工艺参数和不同原丝的表征结果如 Tab.1 和 Tab.2 所示。

不同原丝的线密度相同,原丝的结晶度和晶粒尺寸其值与平均值相对偏差(RD)在 5% 以内,结晶

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0149
收稿日期: 2025-08-24
基金项目: 新材料重大专项资助项目(2025ZD0612600); 国家自然科学基金联合基金资助项目(U22B20142)
通讯联系人: 李常清, 主要从事高性能 PAN 碳纤维及原丝的制备研究, E-mail: licq@mail.buct.edu.cn

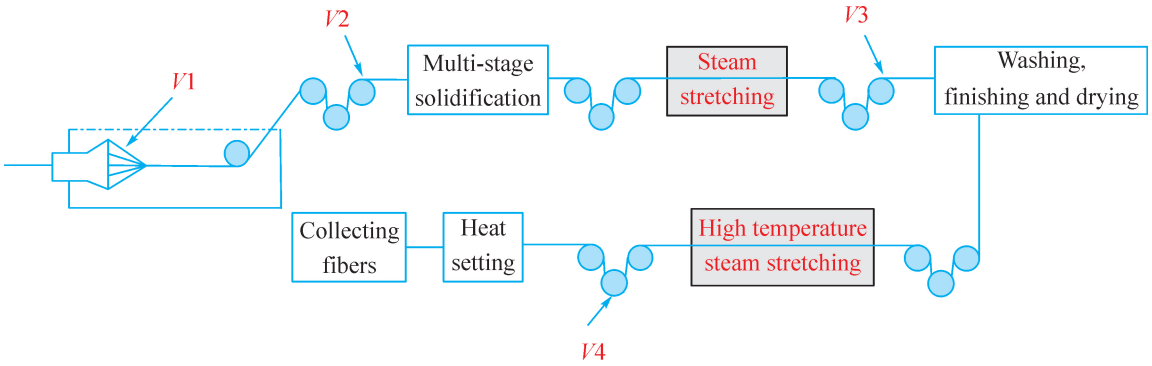


Fig. 1 Preparation process of PAN precursor fibers

Tab. 1 Stretching processing parameters

Sample	Spinneret diameter /μm	Dosing pump flux /(mL·h^{-1})	$V1$/(m·h^{-1})	$V2$/(m·h^{-1})	$V3$/(m·h^{-1})	$V4$/(m·h^{-1})
PF1	40	45	36	50	96	96
PF2	40	63	50	50	134	134
PF3	50	70	36	50	149	149
PF4	40	78	62	50	166	166
PF5	40	105	84	50	224	224
PF6	65	166	50	50	225	354
PF7	65	206	62	50	225	439

Tab. 2 Structure characteristic of PAN precursor sample

Sample	Linear density(ρ_L) /(g·m^{-1})	Crystallinity(X)	RD*/%	Crystal size(L) /nm	RD*/%	f_c	f_s
PF_1	0.1349	0.564	0.53	7.85	2.16	0.805	0.605
PF_2	0.1350	0.578	3.03	7.91	2.94	0.827	0.652
PF_3	0.1348	0.577	2.85	7.57	−1.48	0.838	0.666
PF_4	0.1349	0.541	−3.57	7.84	2.03	0.845	0.676
PF_5	0.1350	0.570	1.60	7.52	−2.13	0.863	0.713
PF_6	0.1348	0.560	−0.18	7.53	−2.00	0.887	0.743
PF_7	0.1349	0.535	−4.63	7.57	−1.48	0.896	0.758

* RD: relative deviation

度和晶粒尺寸可认为基本相同，不影响预氧化过程[19]，但晶区取向(f_c)和全取向(f_s)明显不同。

1.2 样品处理

将上述 PF_1, PF_2, …, PF_7 等 7 种原丝在相同的预氧化(6 温区预氧化，温度分别为 200 ℃，220 ℃，225 ℃，240 ℃，255 ℃和 265 ℃)与碳化(低温碳化温度范围为 350~700 ℃，高温碳化温度为 1300 ℃)条件下进行处理，分别收取不同预氧阶段预氧纤维(OF)及碳纤维(CF)进行表征。

取 PF_3 原丝为样品，采用不同的预氧温谱，分别

在空气和氮气气氛制得不同预氧化程度的预氧纤维,然后经与上述相同的碳化条件处理得到碳纤维。对收取的预氧纤维(OF)及碳纤维(CF)进行表征。6 温区基准预氧温谱为 T1:190 ℃,210 ℃,215 ℃,230 ℃,245 ℃和 255 ℃,T2~T5 预氧条件分别在基准温谱下各温区同时升高 5 ℃,10 ℃,15 ℃和 20 ℃,如 T5 预氧温谱为 210 ℃,230 ℃,235 ℃,250 ℃,265 ℃和 275 ℃。

1.3　测试与表征

1.3.1　结晶结构表征:采用中国科学院化学所数字式纤维声速-取向度测定仪,测定 PAN 原丝声速值,计算纤维的全取向因子[20]。采用日本理学公司 D/max-2550PC 型 X 射线衍射仪,对纤维束分别进行赤道、子午方向扫描,采用谢乐公式和布拉格方程计算原丝和碳纤维微晶结构参数[21,22]。分别将测角计的计数管固定在 $2\theta = 16.9°$(原丝)和 $2\theta = 25.3°$(碳纤维),对纤维进行方位角扫描,计算原丝及碳纤维晶区取向因子[23,24]。

1.3.2　化学结构分析:采用英国雷尼绍公司 In-Via 型显微激光共焦拉曼光谱仪,利用线偏振入射激光,得到垂直及平行纤维轴方向拉曼谱图,利用不同方向的 1580 cm^{-1} 峰强度计算 PAN 预氧纤维取向[25,26]。采用美国尼高力公司 5700 型傅里叶变换红外光谱仪计算 PAN 纤维相对环化率(η)。

1.3.3　聚集态结构分析:采用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪,利用纤维 X 光衍射谱图计算 PAN 纤维芳构化指数(AI)。

1.3.4　力学性能测试:采用日本岛津公司 AG-1S(1 kN)型万能材料试验机,测试碳纤维束丝力学性能。纤维束制成 20 cm 长度样条,每个纤维样品测试 8 次取平均值,拉伸速度为 2 mm/min。

2　结果与讨论

2.1　原丝取向、碳纤维微晶结构及碳纤维弹性模量的关系

将不同取向结构的原丝在相同的预氧化及碳化条件下进行处理,原丝取向与碳纤维弹性模量的关系如 Fig.2(a)所示。从图中可以看出,随原丝 f_s 和 f_c 增加,制得的碳纤维弹性模量逐渐升高,且原丝晶区取向对碳纤维弹性模量影响较大。采用 X 射线衍射方法表征不同取向原丝制得的碳纤维微晶结构参数,原丝晶区取向与其对应的碳纤维微晶结构参数如 Fig.2(b)所示。

从 Fig.2(b)可以看出,经相同的预氧化与碳化处理,取向程度高的原丝其碳纤维的微晶堆砌厚度(L_c)、石墨网平面尺寸(L_a)及碳纤维微晶取向(π)皆随着原丝取向的提高而逐渐增大,说明 PAN 原丝的取向对最终碳纤维的微晶结构有明显影响,而碳纤维微晶结构的变化将导致力学性能的差异。PAN 原丝取向越大,碳纤维微晶尺寸越大,微晶取向度越高,其碳纤维弹性模量也越高,所以,碳纤维弹性模量随原丝取向变化规律出现 Fig.2(a)趋势。

以上研究表明,原丝取向通过影响碳纤维微晶取向及微晶结构尺寸影响碳纤维的弹性模量。预氧

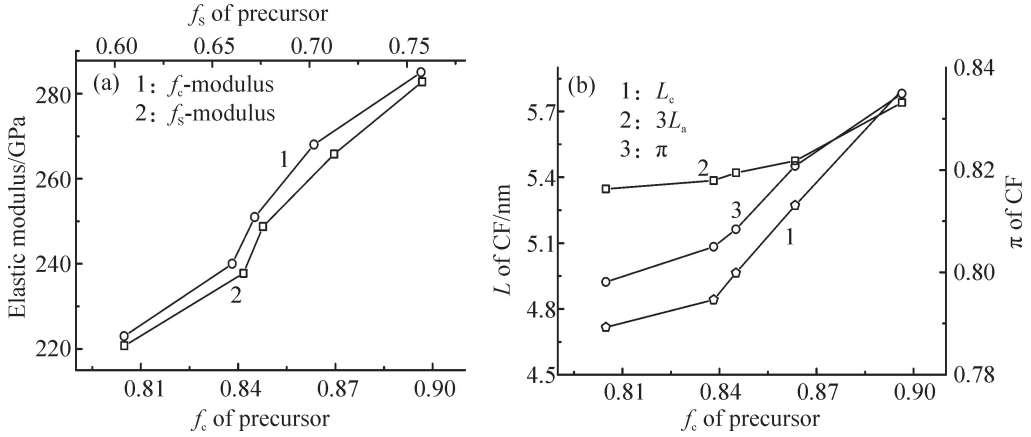


Fig. 2　Correlation between precursor orientation and (a) elastic modulus and (b) crystallite structure of carbon fibers

化是原丝到碳纤维的必经过程,其形成的预氧芳香结构是碳纤维石墨微晶结构的雏形,因此,需探究原丝取向结构如何通过影响预氧化影响碳纤维石墨微晶的取向和微晶尺寸。

2.2 原丝取向对预氧纤维芳香结构取向、碳纤维石墨微晶取向的影响

预氧化过程中,PAN 原丝固有的聚集态结构逐步被破坏最后消失,通过常规的 X 射线衍射方法不能表征预氧化纤维的取向。线型 PAN 原丝中 sp^3 杂化碳通过预氧化的成环与脱氢反应形成预氧芳香结构的 sp^2 杂化碳,在 1580 cm^{-1} 存在碳的拉曼散射[25],因此,可通过偏振拉曼光谱得到预氧纤维平行与垂直方向的拉曼谱图,定义预氧纤维芳香结构取向(ρ)[26],$\rho = I_{G//}/I_{G\perp}$,$I_{G//}$,式中:$I_{G\perp}$ 分别为 1580 cm^{-1} 处平行与垂直方向散射峰强度。取向度较高的原丝在预氧化阶段形成的芳香环状结构的取向度较高,即原丝取向程度高的原丝,其制得的预氧纤维取向程度也相对较高。预氧化纤维芳香结构在碳化过程中会遗传至碳纤维,因而碳纤维微晶取向随原丝取向的提高而提高,如 Fig.3 所示。

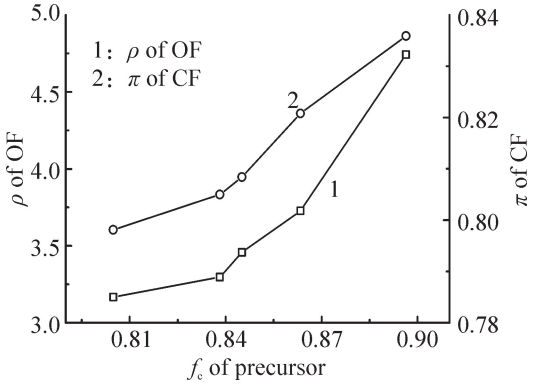


Fig. 3 Correlation between precursor orientation and orientation of ladder structure in stabilized fibers, crystallite in carbon fibers

2.3 原丝取向结构对预氧芳香结构、碳纤维石墨微晶尺寸的影响

选取 f_c 分别为 0.805,0.845 和 0.896 的取向程度明显不同的原丝,经 200 ℃,220 ℃,225 ℃,240 ℃,255 ℃和 265 ℃ 6 温区预氧处理,各预氧化阶段的相对环化率和芳构化指数如 Fig.4 所示。

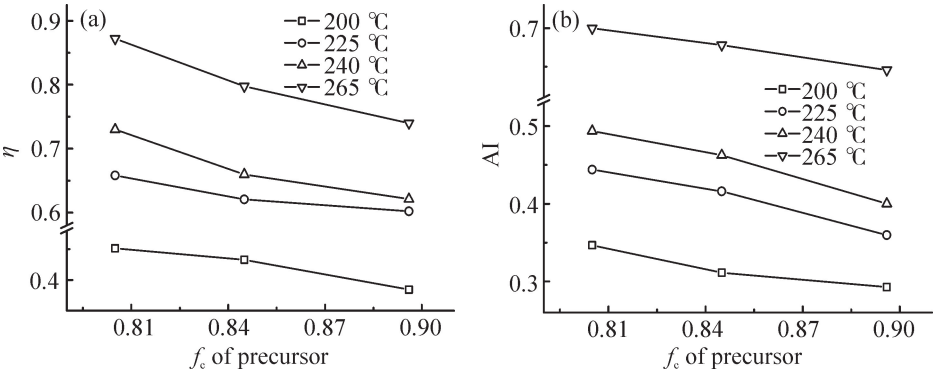


Fig. 4 (a) Relative cyclization index and (b) aromatization index of PAN stabilized fiber as a function of precursor orientation

从化学结构变化(以相对环化率为指标)和聚集态结构变化(以芳构化指数为指标)的角度都可发现,在相同的预氧化温度条件下,原丝取向程度越高,预氧纤维 η 和 AI 越小,表明预氧化反应程度越低。原丝的取向结构如何通过影响预氧化进程影响碳纤维石墨微晶尺寸,设计以下实验进行研究。采用同一 PF_3 纤维,经 1.2 节不同预氧温谱处理(T1,T2,…,T5),制得不同预氧化程度的预氧纤维,其 AI 逐渐增大,分别为 0.557,0.658,0.689,0.718 和 0.792。上述不同预氧化程度的纤维在相同碳化温度处理后,制得碳纤维的石墨微晶尺寸(L_c,L_a)如 Fig.5(a)所示。可以看到,预氧化程度对碳纤维石墨微晶结构有十分明显的影响,预氧化程度(芳构化指数)越高,其制得的碳纤维微晶结构参数 L_c 和 L_a 越小,而石墨微晶堆砌厚度和石墨网平面尺寸的减小会使碳纤维弹性模量减小。

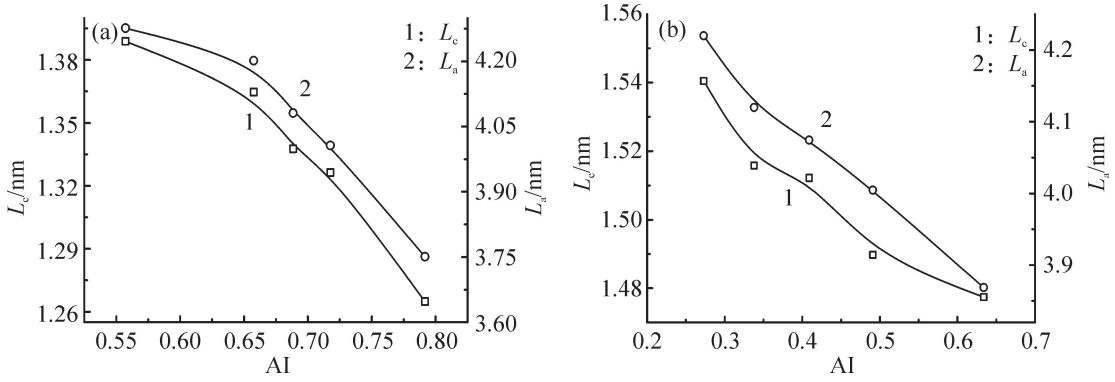


Fig. 5　Crystal size changes of PAN carbon fiber with different aromatization index of stabilized fiber in (a) air or (b) nitrogen

在 N_2 气氛中得到不同芳构化指数的预氧纤维(分别为 0.273,0.338,0.409,0.491 和 0.634),并在相同碳化条件下进行处理,制得碳纤维的微晶结构参数如 Fig.5(b)所示,随着预氧化程度(芳构化指数)提高,制得碳纤维的微晶结构尺寸 L_c 和 L_a 逐渐减小,说明并不是由于预氧化形成的预氧含氧结构在碳化阶段氧元素脱除,造成碳纤维微晶结构尺寸随预氧化程度的提高而降低,而是在预氧化阶段形成的预氧芳香结构差异导致微晶尺寸降低。

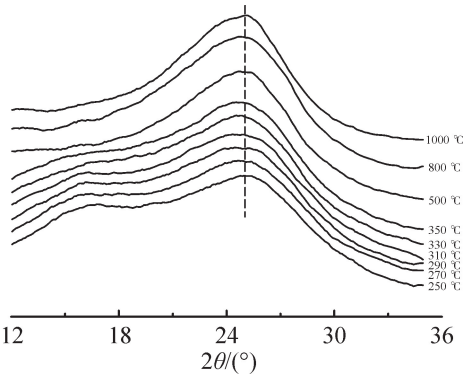


Fig. 6　Changes of diffraction peak intensity at $2\theta \approx 25°$ in PAN fibers heat treated at various temperatures by XRD

预氧化过程中,PAN 纤维的线型分子链成环形成预氧芳香结构。利用 XRD 原位升温分析方法,得到 250~1000 ℃温度处理的 PAN 纤维衍射谱图,25°处衍射峰(代表碳纤维 002 晶面的衍射峰)变化规律如 Fig.6 所示。从预氧到碳化阶段,衍射峰位置没有发生变化,并且随热处理温度的升高,衍射峰强逐渐增大,表明碳纤维微晶结构(002)晶面衍射峰是由预氧化阶段形成的芳香结构发展而来。利用谢乐公式计算不同取向原丝的预氧化纤维芳香结构尺寸参数(α),原丝晶区取向与 α 关系如 Fig.7 所示。随原丝取向程度提高,在相同预氧化条件下制得的 PAN 纤维其芳香结构尺寸逐渐增大,碳纤维的微晶结构是由预氧化阶段形成的芳香结构逐渐发展形成,因此对碳纤维微晶结构尺寸也会产生影响,取向越高的原丝制得碳纤维的微晶结构尺寸越大。

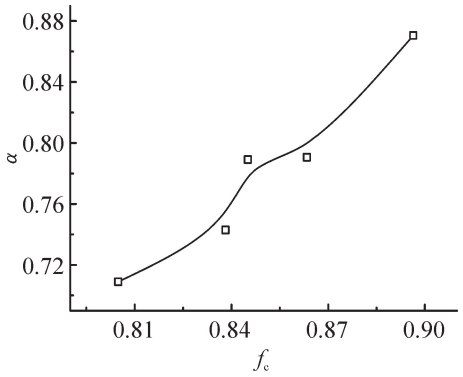


Fig. 7　Correlation between precursor orientation and aromatization parameters (α) of PAN stabilized fibers

通过以上研究表明,不同取向 PAN 原丝在预氧化碳化过程形成的预氧纤维及碳纤维结构如 Fig.8 所示,取向较大的原丝,预氧纤维取向较好,芳香结构尺寸较大,碳纤维石墨微晶取向较好,石墨微晶尺寸较大。

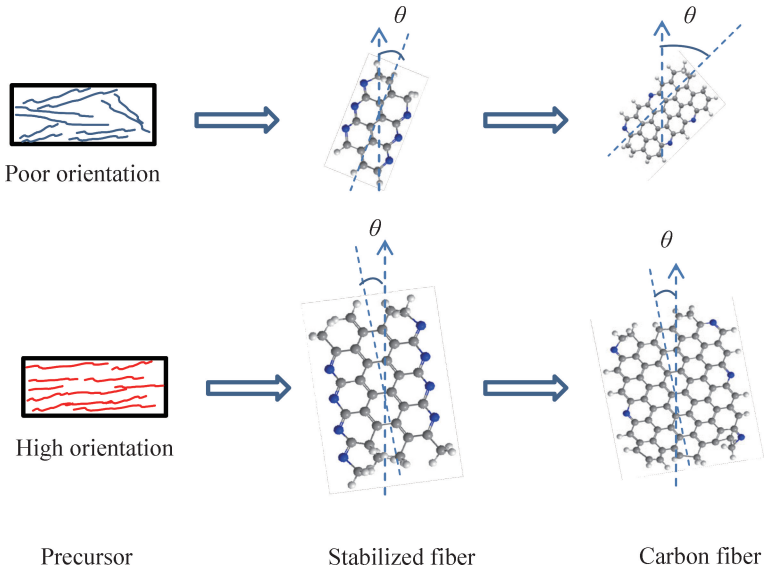


Fig. 8 Effect of different orientation precursor on structure of stabilized PAN fibers and carbon fibers

3 结论

原丝的取向结构通过影响预氧化结构、碳纤维的微晶结构而影响碳纤维弹性模量。取向较高的PAN原丝在相同预氧化条件下其预氧化程度较低，预氧化程度低的PAN纤维在相同碳化条件下形成的碳纤维微晶尺寸较大；取向较高的PAN原丝在预氧化阶段中形成的芳香环状结构取向度较高，预氧纤维的芳香结构尺寸较大；碳纤维的微晶结构是由预氧化阶段形成的芳香结构发展而来，原丝取向结构通过影响预氧化程度、预氧结构取向及芳香结构尺寸而影响碳纤维的微晶结构尺寸大小及微晶取向。取向较大的原丝，碳纤维的微晶堆砌厚度、石墨网平面尺寸较大，碳纤维微晶取向较高，因而碳纤维弹性模量较大。在一定范围内，可通过控制原丝取向程度调控碳纤维的弹性模量。原丝晶区取向因子增加11.3%，碳纤维弹性模量可增加28.4%。通过调控原丝取向改变碳纤维弹性模量，是有别于通过调控碳化温度或碳化牵伸调控碳纤维弹性模量传统方法的一种创新技术措施。

参考文献：

[1] Kaur J, Millington K, Smith S. Producing high-quality precursor polymer and fibers to achieve theoretical strength in carbon fibers: a review[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133: 43963.

[2] Qian X, Zhi J, Chen L, *et al*. Evolution of microstructure and electrical property in the conversion of high strength carbon fiber to high modulus and ultrahigh modulus carbon fiber[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 112: 111-118.

[3] Tanaka F. Pioneering the carbon fiber frontier: a half-century of industry leadership and the road ahead[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 281: 111515.

[4] Tane M, Okuda H, Tanaka F. Nanocomposite microstructures dominating anisotropic elastic modulus in carbon fibers[J]. Acta Materialia, 2019, 166: 75-84.

[5] Dong W C, Sung C H. Synergistic effect of comonomers on the thermal oxidative stabilization of polyacrylonitrile copolymers for carbon materials[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 161: 191-197.

[6] Nguyen N, Creighton C, Nunna S, *et al*. PAN-precursor to carbon fibre: an investigation of manufacture and material properties for varying comonomer composition[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 227: 110835.

[7] Hao J, Liu Y, Lu C. Effect of acrylonitrile sequence distribution on the thermal stabilization reactions and carbon yields of poly (acrylonitrile-co-methyl acrylate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 147: 89-96.

[8] Ghorpade R V, Lee S, Hong S C. Effect of different itaconic acid contents of poly (acrylonitrile-co-itaconic acid) s on their carbonization behaviors at elevated temperatures[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 181: 109373.

[9] Rahman M, Demirel T, Tuncel K, *et al*. The effect of the ammonium persulfate and a multi-step annealing approach during thermal stabilization of polyacrylonitrile multi lament prior to carbonization[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 14844-14865.

[10] Sun L, Shang L, Xiao L, *et al*. The influence of stabilization efficiency on skin-core structure and properties of polyacrylonitrile fibers[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 3408-3418.

[11] Jin X, Feng C F, Creighton C, *et al*. On the structural evolution of textile grade polyacrylonitrile fibers during stabilization and carbonization: towards the manufacture of low-cost carbon fiber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 186: 109536.

[12] Nguyen L, Maghe M, Mota S P, *et al*. Using higher rates of stabilization of a wet-spun pan fibre to understand the effect of microstructure on the tensile and compressive properties of carbon fibre[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2024, 187: 108524.

[13] Prescott R, Weaver O. Process for the manufacture of continuous high modulus carbon yarns and monofilaments: US, 3533743[P]. 1970-10-13.

[14] Guigon M, Oberlin A. Heat-treatment of high tensile strength PAN-based carbon fibres: microtexture, structure and mechanical properties[J]. Composite Science Technology, 1986, 27: 1-23.

[15] Jang D, Lee M, Choi J, *et al*. Strategies for the production of PAN-based carbon fibers with high tensile strength[J]. Carbon, 2022, 186: 644-677.

[16] Ma S, Liu J, Qu M, *et al*. Effects of carbonization tension on the structural and tensile properties of continuous bundles of highly aligned electrospun carbon nano fibers[J]. Materials Letters, 2016, 183: 369-373.

[17] 胡海龙, 许星烨, 应程, 等. 循环拉伸-松弛处理对聚二甲基硅氧烷/碳纳米管/碳纤维柔性力敏材料性能影响规律[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(8): 93-97.
Hu H L, Xu X Y, Ying C, *et al*. Influence of cycle stretch-relaxation treatment on performance of polydimethylsiloxane/carbon nanotubes/carbon fiber flexible forcing-sensitive materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(8): 93-97.

[18] Nunna S, Maghe M, Rana R, *et al*. Time dependent structure and property evolution in fibres during continuous carbon fibre manufacturing[J]. Materials, 2019, 12: 1069.

[19] 李常清, 杨策宇, 肖阳, 等. 晶态结构对聚丙烯腈(PAN)原丝预氧化反应的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(4): 86-88.
Li C Q, Yang C Y, Xiao Y, *et al*. Effect of crystal structure on pre-oxidation of PAN precursor[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(4): 86-88.

[20] 刘岳新, 徐樑华, 赵志娟, 等. 声速仪在 PAN 基碳纤维制备过程中的应用[J]. 纺织学报, 2005, 26(4): 7-9.
Liu Y X, Xu L H, Zhao Z J, *et al*. Application of sound velocimeter during the preparation of PAN-based carbon fibers[J]. Journal of Textile Research, 2005, 26(4): 7-9.

[21] 莫志深, 张宏放. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

[22] Liu X D, Ruland W. X-ray studies on the structure of polyacrylonitrile fibers[J]. Macromolecules, 1993, 26: 3030-3036.

[23] 焦立平. 用 X 射线正交透射法测定碳纤维原丝的取向度[J]. 化工科技, 2005, 13(2): 46-48.
Jiao L P. Measurement of the orientation degree of precursor of PAN carbon fiber with X-ray orthogonal transmission[J]. Science Technology in Chemical Industry, 2005, 13(2): 46-48.

[24] Ruland W. X-ray studies on preferred orientation in carbon fibers[J]. Journal of Applied Physics, 1967, 38: 3585-3589.

[25] Ribeiro S J, Cancado L, Falcão N, *et al*. The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoils[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44: 283-289.

[26] 韩旭. 碳纤维环基面取向形成的偏振拉曼研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
Han X. Study on the formation of ring layer orientation by polarized raman spectra[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.

Effect of Polyacrylonitrile Precursor Orientation on Elastic Modulus of Carbon Fiber

Hongjiang Zhao[1], Rui Ren[1], Weiyu Cao[1,2], Lianghua Xu[2], Ke Zhang[2], Changqing Li[1,2]

(*1. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

ABSTRACT: Effect of different orientation structure of polyacrylonitrile (PAN) precursor on microcrystalline structure and elastic modulus of carbon fibers were studied by X-ray diffraction, sound velocimeter, Raman spectrometer, Fourier transform infrared spectrometry and mechanical properties. The crystallite thickness, layer plane length and orientation of carbon fibers all increase with increasing the orientation of PAN precursor, leading to higher elastic modulus of carbon fibers. The orientation structure of PAN precursor has an effect on the formation and growth of microcrystalline structure of carbon fibers by influencing pre-oxidation process. Higher orientation of PAN precursor, higher orientation and ladder structure size of pre-oxidized fibers, higher orientation and microcrystallite size of carbon fibers. Higher orientation of PAN precursor, lower stabilization degree of pre-oxidized fiber, higher microcrystallite size of carbon fiber. The correlation between PAN precursor orientation and elastic modulus of carbon fiber indicates that controlling the orientation structure of PAN precursor during spinning stage can achieve the regulation of elastic modulus of carbon fibers. The orientation factor of the precursor crystal region is increased by 11.3%, and the elastic modulus of carbon fibers is increasd by 28.4%.

Keywords: polyacrylonitrile precursor; orientation; ladder structure of stabilized polyacrylonitrile fiber; microcrystalline structure of carbon fiber; elastic modulus of carbon fiber