

凝固浴条件对湿纺 PAN 初生纤维截面形状和皮芯结构的影响*

彭公秋^{1,2}, 温月芳¹, 杨永岗¹, 刘朗¹, 张兴华^{1,2}

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室, 太原 030001; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 借助光学显微镜及图像处理软件研究了凝固浴质量分数、温度、喷丝头牵伸倍率对湿纺 PAN 初生纤维截面形状和皮芯结构的影响。实验结果表明, 较高的凝固浴质量分数(70%)、较高的凝固浴温度能使双扩散比较充分, 所得初生纤维截面形状规整趋于圆形, 并且芯部致密无孔洞。此外, 随着牵伸倍率的升高, 皮层厚度降低, 皮芯差异增加, 牵伸倍率为负牵伸是制备皮芯差异较小初生纤维的手段之一。

关键词 皮芯结构 截面形状 凝固浴条件 芯部 扩散

Effect of Coagulation Bath Conditions on Cross Section and Skin-Core Structure of PAN Nascent Fibers during Wet-Spinning

PENG Gongqiu^{1,2}, WEN Yuefang¹, YANG Yonggang¹, LIU Lang¹, ZHANG Xinghua^{1,2}

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001;

2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The effect of coagulation bath conditions, including bath concentration, bath temperature, jet stretch ratio on the cross section and skin-core structure of PAN nascent fibers during wet-spinning is discussed using the optical microscope with image processing software. Results show that the more circular cross section and lesser different skin-core structure of nascent fibers are obtained owing to the more sufficient double-diffusion under the higher coagulation bath concentration (70wt%) and the higher bath temperature. Besides, minus jet stretch ratio is another method to get compact structure and circular nascent fibers.

Key words skin-core structure, cross section, coagulation bath conditions, core, diffusion

0 引言

聚丙烯腈(PAN)碳纤维是三大合成纤维之一, 因其具有质轻、高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、抗疲劳、导电、导热等优异特性, 是发展航空航天不可缺少的新材料, 也是民用产品更新换代的新材料^[1,2]。国内专家普遍认为优质原丝是制备高性能碳纤维的基础, 是制约我国碳纤维发展的“瓶颈”^[3]。高质量的原丝一般应具备组织结构均匀、结构致密、缺陷少、表面光滑、纯度高、强度高、性能优异, 其中原丝结构的均匀性(包括纤维的截面形状、皮芯结构、孔结构等)是影响碳纤维性能的一个重要因素。初生纤维在离开凝固浴时截面形状已基本成形并固定, 且形成的初生纤维的初步聚集态结构及其缺陷会进一步演化并遗传给原丝和碳纤维, 因此原丝的性能在很大程度上决定于初生纤维的性能, 这对初生纤维凝固成形的研究显得尤为重要^[4]。对于聚丙烯腈纤维皮芯结构的研究, 一般集中于原丝、预氧丝、炭丝^[5,6], 而对于其皮芯结构的形成源头——凝固过程研究较少。因此, 系统研究凝固浴条件对湿纺 PAN 初生纤维截面形状和皮芯结构的影响对于制备高性能原丝乃至碳纤维具有重要作用。观

察截面形貌的传统方法包括显微镜法和 SEM 法。由于初生纤维的导电率低, SEM 法需喷金处理, 势必会对纤维结构造成一定变形, 因此无法准确反映其真实结构。

本文采用哈氏切片器超薄切片, 用图像处理软件对光学显微镜图片进行分析, 研究了凝固浴条件(包括浓度、温度、牵伸倍率)对初生纤维截面形状和皮芯结构的影响, 以期制备优质初生纤维提供科学依据。

1 实验

1.1 原料

丙烯腈(AN): 化学纯, 山东济南云翔化工有限公司; 衣康酸(IA): 化学纯, 美国 Acros 公司; 二甲基亚砜: 化学纯, 天津市化学试剂一厂; 偶氮二异丁腈: 化学纯, 上海第四试剂厂。

1.2 PAN 初生纤维的制备

称取一定量的丙烯腈和衣康酸, 以二甲基亚砜为溶剂、偶氮二异丁腈为引发剂进行溶液聚合, 反应 20h 以后, 对聚合溶液经真空脱单、脱泡处理后, 制得实验所需的纺丝溶液。

凝固成形工艺采用湿纺, 首先在凝固浴循环量、温度及

* 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2006CB605304)

彭公秋: 男, 1982 年生, 博士, 从事湿纺聚丙烯腈基碳纤维研发工作 E-mail: cowboy_729@163.com 杨永岗: 通讯作者 E-mail: yangyg@sxicc.ac.cn

牵伸倍率分别为 600L/h、40℃、0.9 时,收取凝固浴质量分数为 43%、50%、61.3%、64.8%、70%、73% 的初生纤维试样;然后在凝固浴循环量、质量分数及牵伸倍率分别为 600L/h、61.3%、0.9 时,收取凝固浴温度分别为 30℃、40℃、50℃、60℃ 的初生纤维试样;最后在凝固浴循环量、质量分数及温度分别为 600L/h、67.6%、40℃ 时,收取喷丝头牵伸倍率为 0.9、1、1.1 时的初生纤维试样。

1.3 截面形状与皮芯结构测试

用哈氏切片器将所制得的初生纤维切取截面,通过图像处理软件对初生纤维的光学纤维镜图片(放大倍数 25×40)进行分析,并测量皮层厚度及孔洞尺寸。

2 实验结果与讨论

2.1 凝固浴质量分数对初生纤维截面形状和皮芯结构的影响

由图 1 可见,在其它凝固浴条件保持不变的情况下,随着凝固浴质量分数的提高,初生纤维截面形状由肾形逐渐变为圆形。在质量分数为 43% 时,初生纤维有明显的皮芯结构,外层较致密,内部疏松且有较大孔洞,这与文献[7]报道的一致。

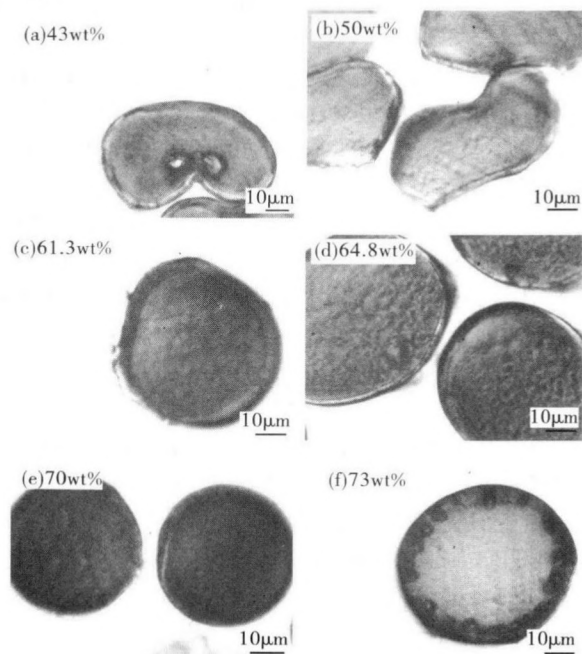


图 1 不同凝固浴质量分数下初生纤维的截面形状与皮芯结构

Fig. 1 Cross-section and skin-core structure of the nascent fibers under different bath concentrations

这是由于在低质量分数时初生纤维与凝固浴的质量分数差较大,扩散剧烈^[8,9],快速形成较硬的皮层,导致芯部聚合物贫相中的溶剂无法及时向外扩散而发生富集,在进一步凝固过程中塌陷形成 $5\sim 6\mu\text{m}$ 孔洞(图 1(a))。随着凝固浴质量分数的提高,皮层差异减小,内部结构逐渐致密,在凝固浴质量分数为 70% 时(图 1(e)),皮芯差异最小。这是由于凝固浴质量分数提高使双扩散的浓度梯度降低,从而使扩散速度相应降低,皮层致密性减弱,芯部扩散阻力减小,由此得到

内外结构均匀性增强、截面形状更加规整的初生纤维。当质量分数达到 73% 时(图 1(f)),尽管内部结构致密,外部皮层消失但出现 $2\mu\text{m}$ 左右的微孔,表层的这种变化可借助分析膜表面孔径变化——相分离过程中高分子晶核的形成与生长的理论来解释^[10]。一般来说,增加体系的过饱和度,晶核的尺寸减小,晶核的数目增多,晶核生长的速度加快。随着凝固浴中溶剂含量的增加,过饱和度升高的速度将会减慢,晶核有足够的时间生长,晶核的数目也会减少,由此形成的初生纤维表面大晶核之间的孔隙也会较大,从而使表层中孔隙的孔径增大。

2.2 凝固浴温度对初生纤维截面形状和皮芯结构的影响

在凝固浴其它条件不变的情况下,凝固浴温度对初生纤维截面形状与皮芯结构也有明显的影响。从图 2 可以看出,随着凝固浴温度的升高,初生纤维截面形状由鞋底形逐渐变为圆形,皮层的厚度略有增加(从 40℃ 时的 $2\mu\text{m}$ 左右增加到 60℃ 时的 $4\mu\text{m}$ 左右),但皮芯差异减小。凝固浴温度对初生纤维截面形貌和皮芯结构的影响也是通过扩散速率以量的形式表现的,随着凝固浴温度的升高,纺丝原液中的二甲基亚砷向凝固浴的扩散速率与凝固浴中的水向纺丝原液的扩散速率增大^[8,9]。当温度过低(30℃)时,扩散系数较小,扩散过慢,纤维芯层的凝固速率较小,芯部凝固不充分,而表层较薄,硬度较小,截面因坍塌而形成不规则的肾形;随着温度的升高(60℃),凝固速率增大,芯层凝固较充分,表皮层的厚度与硬度均逐渐增大,内外部凝固程度差异较小,当芯层收缩时,皮层相应收缩,结果形成圆形截面,皮芯差异不明显^[11]。

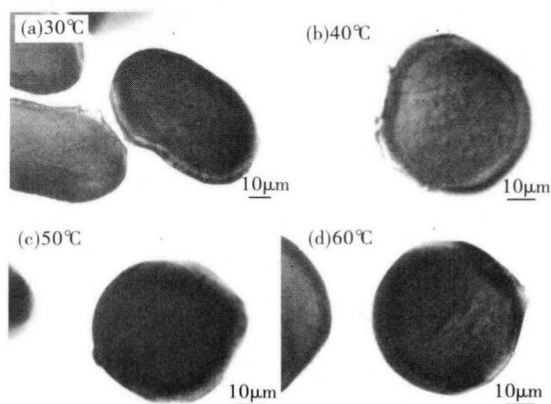


图 2 不同凝固浴温度下初生纤维的截面形状与皮芯结构

Fig. 2 Cross-section and skin-core structure of the nascent fibers under different bath temperatures

2.3 喷丝头牵伸倍率对初生纤维截面形状和皮芯结构的影响

由图 3 看出,其它凝固浴条件固定,随着喷丝头牵伸倍率的增大,初生纤维的截面形状变化不大,都为圆形,皮层厚度从 $5\sim 6\mu\text{m}$ (图 3(a))减少至约 $3\mu\text{m}$ (图 3(b)),在牵伸倍率为 1.1(图 3(c))时,皮层厚度仅为 $1\mu\text{m}$ 左右。但是随着牵伸倍率的增大,皮芯差异变大,内部变得疏松。这是由于随着牵伸倍率的增大,双扩散速度增加^[8],形成了较硬的皮层,使初生纤维内部的扩散变慢,凝固不充分,造成内部结构疏松。

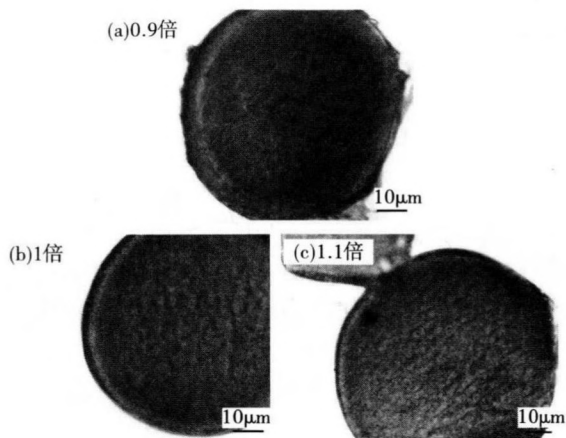


图3 不同喷丝头牵伸倍率下初生纤维的截面形状与皮芯结构

Fig. 3 Cross-section and skin-core structure of the nascent fibers under different jet stretch ratio

3 结论

(1)扩散速率的快慢是皮芯结构形成的主要原因,初生纤维是表层致密、内部相对疏松的皮芯多层结构。(2)其它条件固定,在较高凝固浴质量分数(70%)下能制得圆形规整且皮芯结构差异小的初生纤维。(3)在较高凝固浴质量分数条件下,适当升高凝固浴温度能使初生纤维截面趋于圆形,且芯部结构较致密。(4)其它条件固定,随着牵伸倍率的增大,初生纤维的皮层厚度降低,但皮芯差异增大。(5)光学显微镜配备图像处理软件是一种实时、有效、方便并能真实反

(上接第39页)

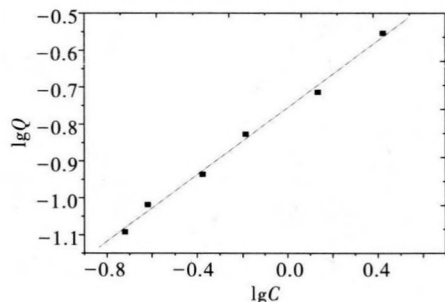


图6 $\lg Q$ - $\lg C$ 关系曲线
Fig. 6 The curve of $\lg Q$ and $\lg C$

3 结论

随着竹炭粒径的减小,其对甲基橙的吸附能力明显提高。pH值对甲基橙的吸附影响较大,最佳pH值为2.0。竹炭用量越大,其吸附甲基橙的效果越好,并且服从Freundlich等温吸附方程式。竹炭对甲基橙的吸附率随其浓度的增加而降低,但吸附总量增加。竹炭对甲基橙的最佳吸附温度

映初生纤维截面形貌及皮芯结构的初期检测手段。

参考文献

- 姜立军,沙中瑛,孙金峰,等. PAN原丝沸水收缩率影响因素的探讨[J]. 合成纤维工业, 2006, 49(4): 38
- 宋玉梅,王刚. 二甲基亚砷法碳纤维用聚丙烯腈原丝的技术进展[J]. 化工科技, 2001, 9(3): 60
- 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 4
- 季保华,王成国,王凯. 湿法纺丝凝固负牵伸的研究[J]. 化工科技, 2006, 14(1): 1
- 王延相,王成国,等. 网状和皮芯结构对生产高性能碳纤维组织演变的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 95: 325
- 刘杰,李佳,王雷,等. 预氧化温度对聚丙烯腈纤维皮芯结构形成的影响[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(1): 41
- 葛曷一,王成国,陈娟,等. 湿法纺聚丙烯腈纤维的截面形貌与皮芯结构的研究[J]. 材料导报, 2007, 21(3): 150
- Chen Hou, et al. Kinetics of diffusion in polyacrylonitrile fiber formation[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 96: 1529
- Liang Ying, Chen Hou, et al. Diffusion coefficient of DMSO in polyacrylonitrile fiber formation[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 100: 4447
- 张耀鹏,胡赛珠. 凝固浴条件对Lyocell膜表面结构和性能的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2002, 28(3): 1
- 季保华,王成国,王延相,等. 湿纺凝固条件对PAN初生纤维形态结构的影响[J]. 合成纤维工业, 2006, 29(1): 1

(责任编辑 张 竞)

为60℃,吸附可在100min内达到平衡。竹炭是吸附甲基橙的理想候选材料。

参考文献

- 张文标,叶良明,张宏,等. 竹子研究汇刊, 2001, 20(2): 49
- 王高伟,胡光洲,孔倩,等. 竹子研究汇刊, 2006, 25(4): 9
- 张齐生. 竹子研究汇刊, 2001, 20(3): 34
- Kei M. Bioresour Techn, 2004, 95: 255
- Abe I, Fukuhara T, Maruyama J, et al. Carbon, 2001, 39(7): 1069
- 胡巧开. 上海化工, 2004, 29(8): 10
- 王桂仙,张启伟. 生物质化学工程, 2006, 40(3): 17
- 王桂仙,张启伟. 林业科学, 2006, 42(9): 102
- 范延,王宝贞. 煤炭转化, 2000, 23(4): 26
- Pontius F W. J AWWA, 1999, 91(3): 46
- Lahaye J. Fuel, 1998, 77(6): 543
- 耿成怀,成荣明,徐学诚,等. 应用化学, 2004, 21(7): 737
- 徐亦钢,石利利. 农村生态环境, 2002, 18(1): 35
- 胡志彪,陈杰斌,张著森,等. 功能材料, 2008, 39(3): 523

(责任编辑 张 竞)