

PAN 纤维径向结构及其表征方法的研究

杨晨 薛一萌 苏华 华鲁 徐樑华*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 国家碳纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要:以湿法纺丝制备的聚丙烯腈(PAN)纤维为研究对象,将纤维在二甲基亚砜(DMSO)水溶液中进行溶解,通过其溶解特征探讨了纤维的溶解机理,进而对纤维的径向结构进行分析表征,并结合红外测试分析了其径向结构对预氧化进程的影响。结果表明: PAN 纤维的溶解机理为自内向外进行;通过纤维的溶解特征可分析出纤维径向结构,且与红外测试所得结论相同;凝固浴温度在 45 ℃ 时与 25 ℃ 相比,所得纤维径向上皮层及芯层更致密,过渡区域更疏松;预氧化进程初期,氧气更易在致密程度更低更疏松的纤维径向上发生扩散。

关键词: PAN 纤维; 径向结构; 溶解; 表征方法

中图分类号: TQ342

引言

聚丙烯腈(PAN)纤维的制备,国内目前大多采用湿法纺丝的工艺方法。在湿法纺丝过程中,纺丝原液细流流入凝固浴时,纤维的凝固是一个双扩散的过程,原液丝条中的溶剂向凝固浴扩散,凝固浴中的沉淀剂向丝条扩散^[1]。双扩散开始以后,表面先形成薄膜,在纤维凝固成形过程中,这层薄膜不利于后续向芯部进行的双扩散过程,使纤维的径向结构不同,有明显的皮芯差异^[2]。

在 PAN 纤维的众多研究中,国内外针对 PAN 纤维径向结构的研究目前仍处于起步阶段,而湿法纺丝过程中凝固浴条件不同,形成的 PAN 纤维结构上有明显区别^[1,3-5]。本文就是基于湿法纺丝不同凝固成形温度对应制取的原丝,通过溶解实验及红外测试分析 PAN 纤维预氧前后的径向结构,并探讨了径向结构对原丝在预氧化进程中的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PAN 三元共聚物,自制^[2];二甲基亚砜(DMSO),分析纯,北京市益利精细化学有限公司。

1.2 纤维制备

对 PAN 共聚物进行湿法纺丝,凝固浴为 DMSO

水溶液。改变凝固浴温度,制得不同凝固过程的 PAN 初生纤维,随后经预牵伸、水洗、干燥致密化等步骤制得原丝。凝固浴温度为 25 ℃ 时对应制得的原丝标记为 1#,45 ℃ 时标记为 2#。

1.3 预氧纤维制备

将 PAN 纤维在 180 ℃ 的烘箱中进行预氧化处理,时长 0.5 h。

1.4 测试

1.4.1 溶解实验

取一束 PAN 纤维,称取质量记为 m_1 。配制不同质量分数的 DMSO 水溶液,置于 100 mL 磨口锥形瓶内,放入纤维,在恒温振荡水浴槽中进行溶解,溶解温度为 $(45 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。每隔 10 min 将丝条取出,依次在质量分数为 80%, 50%, 30% 的 DMSO 水溶液中清洗,再用去离子水洗涤数次后,置于 60 ℃ 真空干燥箱中干燥 4 h 以上,冷却后称重,质量记为 m_2 。

根据式(1),计算出纤维经不同时间溶解后的失重率 η

$$\eta = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.4.2 红外测试

通过溴化钾压片法制样,利用美国 Nicolet 公司生产的 Nexus670XRD 型傅立叶变换红外光谱仪,测试 PAN 纤维及对应预氧纤维官能团结构的变化。环化度公式如式(2)所示。

$$R = \frac{0.29I_{\text{C}=\text{N}}}{0.29I_{\text{C}=\text{N}} + I_{\text{C}\equiv\text{N}}} \quad (2)$$

其中, R 为环化度, $I_{\text{C}=\text{N}}$ 为谱图上波数 1630 cm^{-1} 处 C

收稿日期: 2011-12-21

基金项目: 国家“973”计划(2011CB605602)

第一作者: 女, 1985 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: xulh@mail.buct.edu.cn

$\text{C}\equiv\text{N}$ 吸收峰峰强, $I_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 为波数 2240 cm^{-1} 处 $\text{C}\equiv\text{N}$ 吸收峰峰强。

2 结果与讨论

2.1 PAN 纤维的溶解特征及机理

2.1.1 溶解特征

随着 DMSO 水溶液质量分数的改变, PAN 纤维会在一个较长的时间内逐渐失重到 80% 以上, 称为缓慢失重。不同成形条件制得的纤维, 发生缓慢失重时 DMSO 水溶液的质量分数也不同。如图 1 所示, 随机选取自制的某一种 PAN 纤维, 其在质量分数为 98% 的 DMSO 水溶液中会发生缓慢失重。溶解初期由于纤维发生溶胀, 失重率变化缓慢; 随着溶胀逐渐充分, 失重速率加快; 后期纤维失重 80% 以上后速度变缓。失重率呈 S 型变化趋势。过程符合聚合物先溶胀后溶解的规律^[6]。

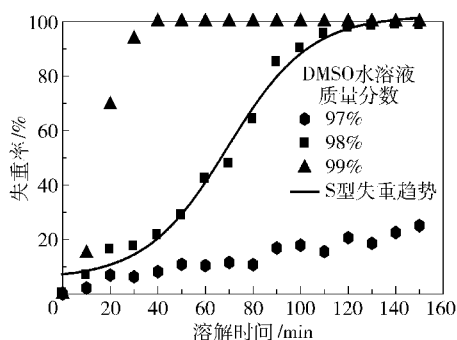


图 1 PAN 纤维的溶解曲线

Fig. 1 The dissolution curves of PAN fiber

2.1.2 溶解机理

由于 PAN 纤维具有先溶胀后溶解的特性, 因此当纤维致密的皮层接触溶剂后先发生溶胀, 溶解进行缓慢。但随后有两种可能性, 即当皮层逐渐被溶解后, 溶剂分子才开始向纤维内部扩散, 由于内层结构相对疏松, 此时失重速率增加, 直至最终失重完全, 整个溶解自外向内发生; 或者随着纤维皮层溶胀的过程, 溶剂分子逐渐向纤维内部扩散, 疏松的芯层接触溶剂后先行发生溶解产生失重, 再逐步向外溶解, 即自内向外逐步溶解。为研究纤维的径向结构, 需确定 PAN 纤维在 DMSO 水溶液中的溶解机理。

从图 2 可以看出, 在同等实验条件下将纤维短切为原长的 1/15 后, 溶解失重速率增大, 即增加纤维断面与溶剂接触面积后, 更易发生溶解产生失重, 说明纤维的断面增加有利于溶解实验的进行。

PAN 基预氧纤维具有不融不溶的特点, 预氧初期形成径向明显的皮芯结构, 此时皮层不溶, 且皮层

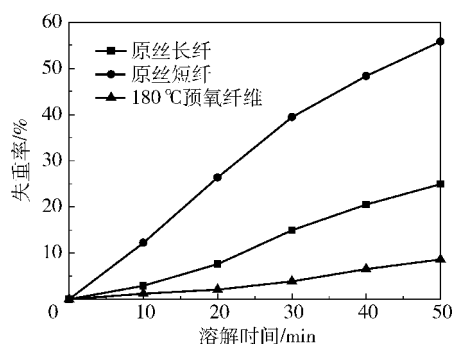


图 2 预氧纤维及不同形态下原丝的溶解曲线

Fig. 2 The dissolution curves of oxidized fiber and the precursors in different forms

不会阻碍溶剂分子向纤维内层扩散, 即其溶解仅能在芯层发生。为进一步说明 PAN 纤维的溶解机理, 在同等条件下对比 PAN 纤维与预氧纤维的溶解特征, 如图 2, 原丝在相同时间内失重率更大。由于原丝具有皮层致密、芯层疏松的径向结构, 若由外向内溶解, 失重率应低于预氧纤维芯层溶解产生的失重率。因此 PAN 纤维的溶解机理是从芯层开始, 自内向外逐步进行的。

当纤维接触溶剂后, 致密的皮层开始溶胀, 但并未开始溶解, 同时溶剂分子渗过溶胀层向纤维内扩散并接触到芯层, 芯层很疏松很快发生溶解, 开始失重; 随后, 纤维逐步向外发生溶解, 产生更多的失重。过程示意图如图 3 所示。

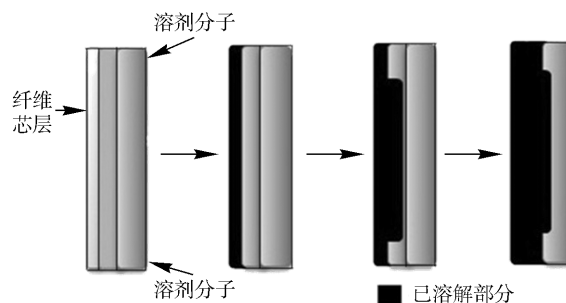


图 3 PAN 纤维径向溶解示意图

Fig. 3 The radial dissolution diagram of PAN-based fibers

2.2 PAN 纤维凝固温度对径向结构的影响

根据 PAN 纤维在 DMSO 水溶液中的溶解机理, 通过其在宏观上的溶解曲线表现出的不同特征, 可以分析纤维的径向结构。在溶解曲线上最初的阶段, 对应着纤维芯层在溶解时起主导失重因素的过程; 失重速率较大的一段曲线, 由纤维皮层与芯层之间过渡区域主导失重产生; 最后的阶段则是纤维皮层溶解产生的失重。不同 PAN 纤维溶解特征不同, 说明其径向结构也有区别。

如图 4 所示,在不同凝固浴温度下制备的两种纤维短切后,在相同时间内,1#纤维长短纤对比的差别比 2#纤维更明显,说明 1#纤维的芯层比 2#纤维的芯层更疏松。

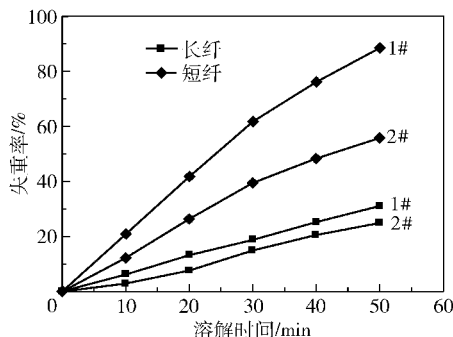


图 4 两种纤维不同形态下溶解曲线

Fig. 4 The dissolution curves of two fibers in different forms

可以充分体现溶解特征的溶解曲线如图 5 所示。两种纤维在溶解过程中,随着径向上自内向外的逐步溶解,表现出一定的差异。最初芯层的溶解 1#纤维更快,说明 1#纤维的芯层较 2#纤维更疏松,这与纤维在长短纤不同形态下溶解时的结论一致。芯层溶解一定时间后,过渡区域已经溶胀充分,开始参与失重;1#纤维整体失重速率较低,说明过渡区域的致密程度 1#纤维相对 2#纤维更高,而 2#纤维过渡区域的致密程度与芯层较为接近;最后,皮层溶胀充分参与到溶解,1#纤维比 2#纤维更早到达这一阶段,说明 1#纤维皮层和过渡区域的致密程度相差较小,且皮层没有 2#纤维致密。

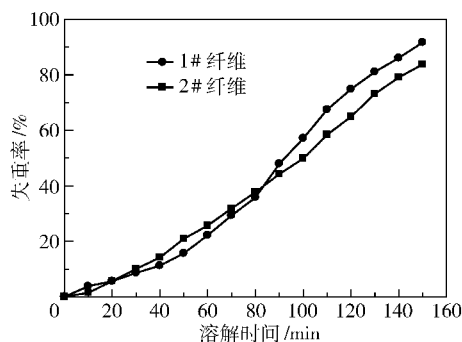


图 5 不同凝固温度所得纤维溶解曲线

Fig. 5 The dissolution curves of fibers formed in different coagulation temperature

通过两种纤维不同的溶解特征对比两种纤维径向结构的差异,结果如图 6 所示。

对两种纤维凝固过程进行分析认为:在湿法纺丝过程中,纺丝原液细流流入凝固浴中时,双扩散系数与凝固浴温度符合 Arrhenius 方程。因此,相对于

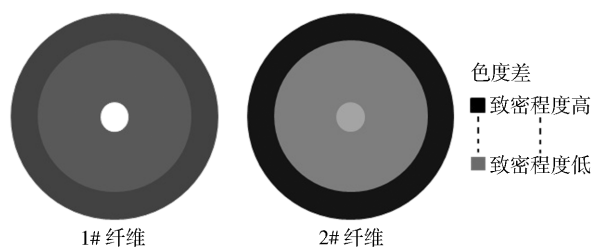


图 6 两种纤维的径向结构示意图

Fig. 6 The radial structure diagram of two fibers

低温凝固而言,在高温时,由于双扩散系数大,皮层和纤维内部的凝固速度都加快,缩短了凝固时间差,因此芯层与皮层在径向结构上较低温时更致密,过渡区域的致密程度更接近芯层。低温下反之。凝固成形的温度不同,造成最终形成的 PAN 纤维径向结构不同,对后续的预氧化进程也有不同影响。

2.3 纤维径向结构对预氧化进程的影响

纤维经 180 °C 预氧后其径向结构的溶解曲线如图 7 所示。由于氧气更容易在致密程度更低更疏松的纤维径向上发生扩散,因此在预氧化初期,氧气更易在 1#纤维径向发生扩散,其皮层更快被氧化,预氧程度更高,在 DMSO 溶液中不再被溶解,溶解失重低。而 2#纤维相反,其致密的皮层使氧气不容易扩散,预氧程度低,溶解失重多。

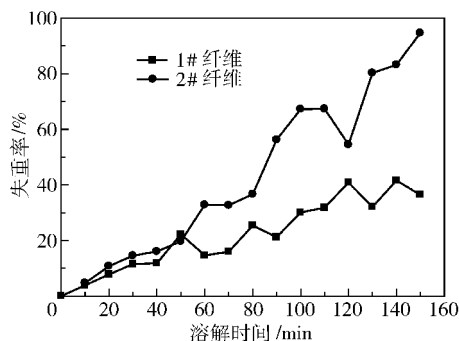


图 7 两种 PAN 纤维经 180 °C 预氧后溶解曲线

Fig. 7 The dissolution curves of two fibers after oxidation at 180 °C

对两种纤维进行 FT-IR 测试,谱图见图 8。根据式(2)计算 180 °C 所得预氧纤维的环化度,1#预氧纤维环化度为 0.210,2#预氧纤维环化度为 0.177。1#预氧纤维环化度比 2#纤维更高,说明预氧化初期,皮层较疏松的 1#纤维比 2#纤维更容易被氧化。这与根据溶解实验结果所得结论一致。为溶解实验作为纤维径向结构的表征方法提供了佐证。

3 结论

(1) PAN 纤维在不同质量分数的 DMSO 水溶液

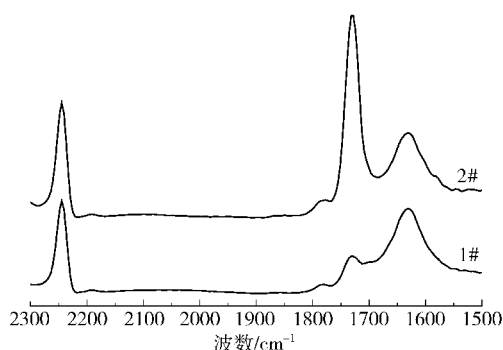


图8 两种PAN纤维经180℃预氧后红外谱图

Fig. 8 FT-IR spectra of two fibers after oxidation at 180 °C 中具有不同的溶解特征,且溶解为自内向外进行。通过PAN纤维的溶解曲线可分析纤维的径向结构,其结论与红外测试所得的结论一致。

(2) PAN纤维凝固成形温度不同,径向结构也有所区别。在相对较高温度(45℃)下凝固制得的纤维,其皮层和芯层较25℃时所得纤维更致密,但过渡区域比25℃时更疏松;同时,45℃时纤维径向上过渡区域与芯层的致密程度更接近,25℃时则与皮层的致密程度更接近。

(3) 在预氧化进程初期,氧气更容易在致密程度更低更疏松的纤维径向上发生扩散,使纤维预氧程度提高得更快。

参考文献:

- [1] 沈端,潘鼎. 凝胶纺丝法制备聚丙烯腈基碳纤维原丝的研究[J]. 石油化工技术经济, 2007, 23(2): 41-44.

- Shen D, Pan D. Study on preparation of PAN-based carbon fiber precursor with gel spinning method[J]. *Techno-Economics in Petrochemicals*, 2007, 23(2): 41-44. (in Chinese)
- [2] 李常清, 蓝雁, 徐樑华. 凝固条件对PAN初生纤维微结构的影响[J]. *合成纤维工业*, 2008, 31(4): 22-24.
- Li C Q, Lan Y, Xu L H, et al. Effect of coagulation conditions on microstructure of as-spun PAN fiber[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2008, 31(4): 22-24. (in Chinese)
- [3] 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): 150-152.
- Ge H Y, Wang C G, Chen J, et al. Study on the cross morphology and skin-core structure of PAN fiber in wet-spinning[J]. *Materials Review*, 2007, 21(3): 150-152. (in Chinese)
- [4] 葛曷一, 柳华实, 陈娟. 湿法纺聚丙烯腈原丝的微观结构分析[J]. *材料工程*, 2009(7): 50-53.
- Ge H Y, Liu H S, Chen J. Microstructure of PAN precursor fibers in wet-spinning[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2009(7): 50-53. (in Chinese)
- [5] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- He F. Carbon fiber and composite material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. (in Chinese)
- [6] 励杭泉, 张晨. 聚合物物理学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- Li H Q, Zhang C. Polymer physics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. (in Chinese)

The radial structure of PAN-based fibers and its characterization

YANG Chen XUE YiMeng SU Hua HUA Lu XU LiangHua

(National Research Center of Carbon Fiber Technology, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The mechanism of the dissolution of PAN fibers, prepared by wet spinning, in DMSO/H₂O solution has been investigated. The radial structure of the fibers was characterized, and the influence of the oxidation process on the radial structure was analyzed by FT-IR spectroscopy. The results showed that the dissolution of PAN fibers occurs from the inside out. The radial structure of the fibers suggested by the dissolution characteristics is consistent with that indicated by FT-IR spectroscopy. When the temperature of the solidification bath was increased from 25 to 45 °C, the skin and core became denser, but the boundary region becomes more porous so that oxygen can diffuse more easily within the radial structure of the fibers during the oxidation process.

Key words: PAN fibers; radial structure; dissolution; characterization method