

湿法纺聚丙烯腈原丝的微观结构分析

Microstructure of PAN Precursor Fibers in Wet-spinning

葛曷一, 柳华实, 陈娟

(济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022)

GE He-yi, LIU Hua-shi, CHEN Juan

(School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

摘要: 利用扫描电镜和透射电镜研究了聚丙烯腈(PAN)纤维在湿法纺丝工艺中的微观形貌与结构演变。测试分析证实,初生纤维的结构会遗传至PAN原丝,PAN原丝为皮芯多层结构,最外面是一层极薄的表皮,向内依次为表层、内层、芯部。表皮的片层结构薄且致密,其分子链结晶度高且晶粒沿轴向取向度好。柱状表层的层状结构中晶粒分布均匀、沿轴向定向较好。由表皮至内层,层状结构的厚度逐渐增加,芯部组织较疏松。建立了PAN原丝的结构模型。

关键词: PAN; 形貌; 结构; 模型

中图分类号: TQ342.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2009)07-0050-04

Abstract: The morphology and the structural interrelationship of PAN fibers in wet-spinning have been analyzed by the means of Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The results indicated that the structure of PAN precursor fibers was inherited from that of nascent fibers. PAN precursor fibers were composed of four parts. The sheet-like skin which had high crystallization and highly oriented structure was compact and homogeneous. The core which had low crystallization was loose and disorderly. Meanwhile, the precursor fibers had a pillar-like layered structure along the fiber axis. From the skin to the endothecium, the average thickness of each layer increased gradually. Furthermore, a structural model of PAN precursor fibers has been established.

Key words: PAN; morphology; structure; model

PAN原丝是广泛用于生产高性能碳纤维的原材料之一^[1],优质原丝是制备高性能碳纤维的前提,碳纤维的性能是由原丝的微观组织结构以及预氧化、碳化过程中所形成的复杂结构所决定的^[1-3]。根据成纤高聚物形成方法不同,一般有熔体纺丝、干法纺丝、湿法纺丝、干喷湿纺等几种纺丝方法^[4-9]。其中湿法纺丝是生产PAN原丝最常用的方法。PAN原丝的湿法纺丝过程是将脱泡后的聚合液经过过滤、精确计量后从喷丝孔挤出,凝固而成为纤维的过程,此过程中聚合物要发生几何形态、物理状态和分子链结构的变化。迄今为止,有关湿纺工艺中PAN纤维结构对原丝性能影响以及对碳纤维性能的影响还没有提出系统的定量规律。因此有必要深入研究PAN纤维微观结构,了解影响纤维结构的因素,从而更好控制聚合物的形态结构,提高PAN原丝与碳纤维的力学性能。

本工作利用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对PAN纤维在湿法纺丝工艺中的微观形貌与结构进行了分析和讨论,并建立了PAN原丝的结构模型。

1 实验材料和方法

1.1 纺丝实验

将精馏过的丙烯腈、少量第二单体衣康酸和丙烯酸甲酯、引发剂偶氮二异丁腈按照配比和溶剂二甲基亚砜(DMSO, 80%, 质量分数)加入聚合釜进行溶液聚合,制得合适的PAN。聚合物溶液在脱除残余单体后,配制成聚丙烯腈纺丝原液,经过负压脱泡从喷丝口(喷丝孔数为1K)挤出,经过凝固浴(二甲基亚砜的水溶液)牵伸、水洗、沸水牵伸、上油、干燥致密化、蒸汽牵伸、蒸汽热定型、干燥得到PAN原丝。

1.2 主要实验仪器

扫描电镜(SEM): S-2500型,电压20kV;透射电子显微镜(TEM): H-800透射电子显微镜,电压150kV。

1.3 样品制备

SEM横断面样品的制备:(1)凝固浴后的初生纤维用环氧树脂把纤维样品包埋,固化后,放入液氮中低温脆断,然后将新鲜的断面试样采用离子溅射喷金导

电处理。(2) 原丝用环氧树脂把纤维样品包埋在直径为 1.5cm 的电缆管内,保持纤维与端面垂直。用砂纸打磨、丝绸布抛光后,在 KQ-50 型超声波清洗器内清洗,再经离子溅射喷金导电处理。

TEM 样品的制备:取少量纤维,将其压入双面铜网中,用离子减薄仪将其减磨至 50nm 左右,制得试样。

2 实验结果与分析

2.1 凝固浴后初生纤维的结构

图 1 为凝固浴后初生纤维的 SEM 图,初生纤维存在明显的皮芯结构。表皮层的结构致密,芯部疏松,并有裂纹和微孔。纺丝原液最初是均匀的 PAN 真溶液,当它进入凝固浴后,与凝固浴之间存在两种浓度差,丝条中的良溶剂 DMSO 浓度(80%,质量分数)大于凝固液中 DMSO 的浓度;丝条中的沉淀剂(水)浓度远小于凝固液中的水浓度。在这两种浓度差作用下进行双扩散,即丝条中的溶剂向凝固液中扩散,凝固液中的沉淀剂向丝条中扩散^[10]。双扩散首先在丝条表面进行,表面先形成薄膜,该薄膜使双扩散过程不利于向芯部进行,致使纤维表皮和内部致密化程度不同,结构上存在差异。

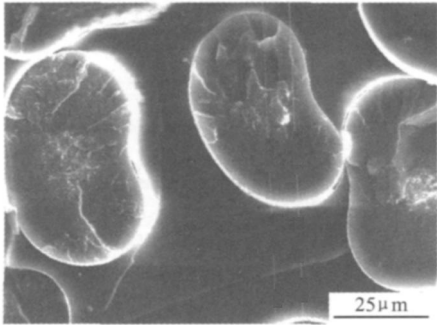


图 1 初生纤维结构 SEM 照片

Fig. 1 The structure SEM image of nascent fibers

2.2 干燥致密化后纤维的结构

图 2 为干燥致密化后纤维的 SEM 图。致密化纤维结构较初生纤维致密。致密化过程是一个由外到内逐渐进行的过程,首先是在表层致密化,随着能量积累芯部水分逸出,在温度和毛细管负压作用下分子链段开始运动填充到水分逸出形成的微孔中,逐渐实现芯部的致密化^[11,12]。由于表层和芯部受热不同,表现为表层致密化程度较高,结构致密,芯部致密化程度稍低,仍存在孔洞等缺陷。因此,采用合适温度的致密化工艺,可以较大程度消除内外部孔洞缺陷,实现结构均

质化,得到致密化程度较高的原丝。

2.3 蒸汽牵伸后纤维的结构

对于已致密化纤维来说,其大分子结构还是缺乏定向排列,纤维表现出强度低、脆性大等特征。在蒸汽牵伸过程中,因温度高于 PAN 纤维的玻璃化转变温度,其非晶区中的链段或部分分子链能够运动,并沿纤维取向排列^[13],同时由于水蒸气的增塑剂的作用,使分子间作用力大大减弱,易于牵伸取向。牵伸的最初阶段是微纤网络的变形取向阶段,随着牵伸过程的进行发生取向变形。蒸汽牵伸可降低纤维的纤度、进一步减少微孔缺陷、提高纤维的取向度、改善纤维的物理机械性能。图 3 是蒸汽牵伸后纤维横截面 SEM 照片,与图 2 致密化纤维横截面 SEM 照片相比,纤维芯部微孔明显减少。

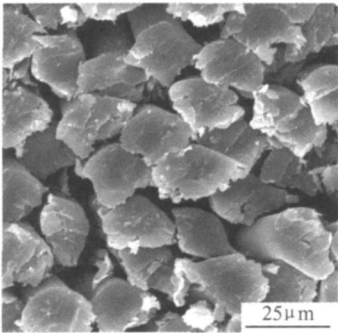


图 2 致密化后纤维横截面 SEM 照片

Fig. 2 The cross section SEM image of fibers after dry collapse

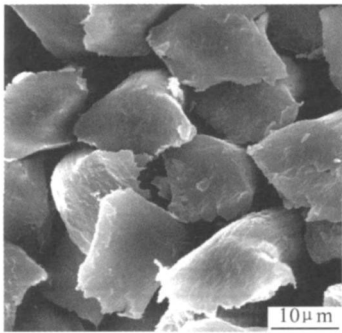


图 3 蒸汽牵伸后纤维横截面 SEM 照片

Fig. 3 The cross section SEM image of fibers after drawing in steam

2.4 PAN 原丝的结构

2.4.1 PAN 原丝的 SEM 分析

PAN 原丝的 SEM 照片如图 4 所示。图片表明,原丝的横截面形状和形貌与初生纤维保持一致,并且存在明显的皮芯结构,而且由于纤维内外组织的非均质性,表现为多层结构。最外面是一层极薄的表皮,厚度约为 0.3μm;向内依次为表层、内层、芯层。这种结

构的形成是由于初生纤维丝条内外的浓度差引起的双扩散所导致。随着双扩散的进行, 初生纤维内部体系组成的不断变化, 当达到相图中的双节线组成时, 体系原有的热力学平衡被打破, 并自发地进行液液分相以减小体系的自由能^[14-16]。聚合物细流中的 DMSO 溶剂浓度在距丝条表面不同层面上的下降速度不同, 在距表面近的层面上溶剂浓度下降非常快, 首先发生相分离, 聚合物凝固形成薄膜; 而距表面较远的层面上溶剂的浓度下降较缓慢, 相分离的速度也会变慢。初生纤维的不同层面上的浓度变化不一致使得聚合物在不同的时间沉淀凝固下来, 将导致初生纤维的多层结构。这种结构将一直遗传到 PAN 原丝。

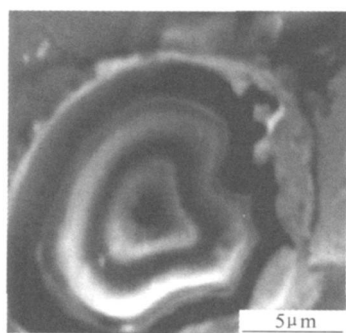


图 4 原丝横截面皮芯结构 SEM 照片

Fig. 4 The skin-core structure SEM image of PAN precursor fiber

2.4.2 PAN 原丝的 TEM 分析

原丝的 TEM 照片如图 5 所示, 图中箭头由表皮指向芯部。图 5a 显示, 原丝具有明显的皮芯多层结构, 层与层之间存在明显的界面, 与图 4 的结果相吻合。表皮为片层结构, 薄且致密, 晶粒尺寸细小, 约为 20~40nm。在凝固浴的拉伸过程中, 凝固的表皮承受主要的张力, 使其分子链结晶度高且晶粒沿轴向取向度好。原丝的芯部组织较疏松, 结晶度较低, 微晶杂乱无章且较粗大。初生纤维芯部在离开凝固浴时还保留一定的溶剂, 呈凝胶状, 溶剂在纺丝工序后期的扩散或挥发导致了原丝芯部结构疏松。内层和芯部因凝固速度低于表层, 最初处于黏流状态, 受到的牵伸张力较小, 分子取向度不高或易发生解取向, 从而导致了微晶杂乱、结晶度较低这种结构。图 5b 显示, 柱状表层的层状结构中晶粒分布均匀且沿轴向定向较好, 每层的厚度约 1.5~2.0 μm。

2.5 PAN 原丝的结构模型

基于上述试验结果和理论分析, 提出了如图 6 所示的 PAN 原丝结构模型。PAN 原丝为皮芯多层结构的组织, 包括表皮、表层、内层、芯部四部分。薄而致密

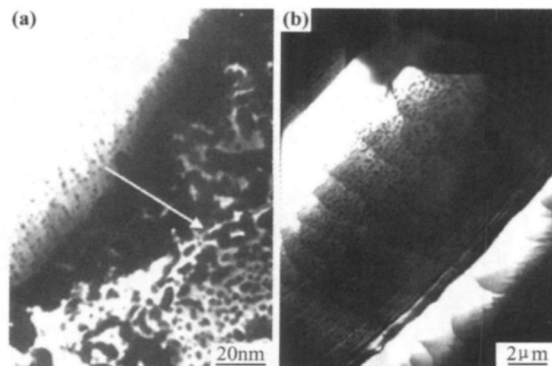


图 5 PAN 原丝 TEM 照片 (a) 皮芯多层结构 (b) 皮层结构

Fig. 5 TEM image of PAN precursor fiber

(a) multilayer structure (b) cortex

的片层状表皮与纤维轴几乎垂直, 其结晶度高、晶粒颗粒细小且定向好; 表层是柱状的片层结构, 其晶粒分布均匀、定向较好; 内层具有模糊层状结构; 芯部组织疏松存在一些微孔; 内层和芯部的结晶度低、晶粒粗大、定向较差。由表皮至内层, 层状结构的厚度逐渐增加, 芯部没有明显的层状结构。这是因为在纤维结构中, 非晶相是杂乱的分子链结构, 而结晶的 PAN 链杆有序化为类液晶结构, 导致形成由表皮到内层的类层状结构^[17], 并且随着由外到里非晶相部分的增加, 层状结构的厚度逐渐增加。

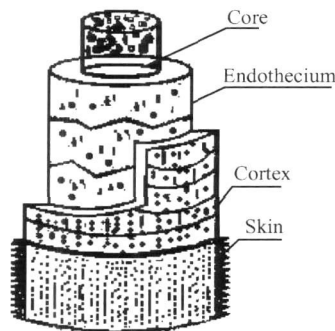


图 6 PAN 原丝的结构模型

Fig. 6 The structural model of PAN precursor fibers

3 结论

(1) 经过凝固浴后的初生纤维存在明显的皮芯结构。表皮层的结构致密, 芯部疏松, 并有裂纹和孔洞。

(2) 纺丝原液中的聚合物在凝固浴中沉淀凝固时间上的差异, 使原丝的横截面呈皮芯多层结构, 层间有明显的界面。

(3) 表皮为薄且致密的片层结构, 其分子链结晶度

高且沿轴向取向度好。柱状表层的层状结构中晶体分布均匀且沿轴向定向较好。内层的层状结构较模糊。由表皮至内层,层状结构的厚度逐渐增加。疏松的芯部组织没有层状结构。

参考文献

[1] 贺福,王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1995.

[2] KOBETS L P, DEEV I S. Carbon fibers: structure and mechanical properties [J]. Composites Science and Technology, 1997, 57 (12): 1571- 1580.

[3] 董纪震,赵耀明,陈雪英,等. 合成纤维生产工艺学(下册) [M]. 北京: 中国纺织出版社, 1984.

[4] DATYE K V. Spinning of pAN-fiber: part III: wet spinning[J]. Synthetic Fibers, 1996, (4): 11- 19.

[5] DATYE K V. Spinning of PAN-fiber: part II: dry spinning[J]. Synthetic Fibers, 1995, (2): 7- 11.

[6] 高健,陈惠芳. 聚丙烯腈原丝及其干喷湿纺[J]. 合成纤维工业, 2002, 25(4): 35- 38.

[7] DATYE K V. Acrylic fibers by melt spinning process[J]. Synthetic Fibers, 1994, 3: 27- 31.

[8] EDIE D D, FOX N K, BARNETT B C. Melt-spun non-circular carbon fibers[J]. Carbon, 1986, 24: 477- 482.

[9] BHANU V A, RANGARAJAN P, WILES K. Synthesis and characterization of acrylonitrile/ methyl acrylate statistical copolymers as melt processable carbon fiber precursors[J]. Polymer, 2002, 43: 4841- 4850.

[10] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[11] 李青山,沈新元,孟庆财,等. 腈纶生产工学[M]. 北京: 中国纺

织出版社, 2000.

[12] HOBSON R J, WINDLE A H. Crystalline structure of atactic poly(acrylonitrile) [J]. Macromolecules, 1993, 26: 6903 - 6907.

[13] 汪晓峰,倪如青,刘强,等. 高性能聚丙烯腈原丝的制备[J]. 合成纤维, 2000, 29(4): 23- 27.

[14] REUVERS A J, ALTENA F W. Demixing and gelation behavior of ternary cellulose acetate solutions[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1986, 24: 793- 804.

[15] YOU NG T H, CHUANG W Y. Thermodynamic analysis on the cononsolvency of poly(vinyl alcohol) in water-DMSO mixtures through the ternary interaction parameter[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 210: 349- 359.

[16] LAW S J, MUKHOPADHYAY S K. The construction of a phase diagram for a ternary system used for the wet spinning of acrylic fibers based on a linearized cloudpoint curve correlation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65: 2131 - 2139.

[17] WARNER S B, UHLMANN D R, PEEBLES L H. Oxidative stabilization of acrylic fibers: part 3, morphology of polyacrylonitrile[J]. Journal of Material Science, 1979, 14(7): 1893- 1900.

基金项目: 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(2008BS04035); 济南大学博士基金项目(XBS0812)

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2009-03-05

作者简介: 葛曷一(1971—), 男, 副教授, 博士, 主要从事碳纤维及其复合材料的研究, 联系地址: 济南大学材料科学与工程学院(250022), E-mail: mse_gehy@ujn. edu. cn

世界首个可控纳米齿轮问世

新加坡科学技术研究局材料研究与工程研究所的科学家研制出世界首个附在原子轴上的分子级齿轮, 其大小仅为 1. 2nm, 旋转也能受到精确控制。这一研究标志着分子级机械研究的重大突破, 相关文章发表在近期出版的《自然·材料学》(Nature Materials) 杂志上。

在此之前, 分子级齿轮和螺旋的移动通常由旋转和横向位移混合构成, 以无序的方式进行运动, 而克里斯汀·乔基姆教授及其团队通过对位于原子轴上的纳米齿轮及扫描隧道显微镜尖端间的电子连接进行操控, 实现了对齿轮旋转的良好控制, 从而解决了无序运动这一科学难题。作为此次研究的主导人员, 乔基姆教授表示, 制造出原子大小的齿轮并不困难, 但实现对微型齿轮运动的精确控制却并非易事。他们所做的就是制造出真正运行可控的齿轮, 为未来制造更复杂的分子机械奠定基础。

研究人员通过对分子设计和操控, 成功地控制了单分子大小齿轮的旋转, 可谓纳米技术领域的又一突破。材料研究与工程研究所的执行总监林健伟博士指出, 克里斯汀及其团队的研究表明, 有朝一日制造和操控分子级的机械装置也将成为可能。到那时, 分子级机械可游走于 DNA 之中, 准确到达患处, 促进患者的快速痊愈; 目前已有许多国家把研制此种具有生产价值的纳米系统列为了发展目标。随着业界对纳米前沿技术发展的推进, 人们对新出现的纳米级现象的理解也将日益加深。此次研究是纳米技术应用中极具价值的一步, 在未来的研究中, 科学家将能够把对纳米现象的理解融入实际的纳米研究和技术突破之中, 使在科幻电影中经常出现的纳米机器人和纳米机械装置早日成为现实。