

干喷-凝胶法制备可调控 PAN 原丝表面形貌的研究

魏慧卿^{1,2,3} 安 锋^{1,3} 周普查^{1,3} 刘耀东^{1,2,3*} 吕春祥^{1,2,3}

(1.中国科学院山西煤炭化学研究所,中国科学院炭材料重点实验室,太原 030001;

2.中国科学院大学,北京 100049;3.中国科学院山西煤炭化学研究所,

碳纤维制备技术国家工程实验室,太原 030001)

摘 要 采用干喷-凝胶方法研究了不同凝胶浴中制备的聚丙烯腈(PAN)原丝纤维的表面形貌及力学性能,该方法除了制备常规光滑表面的原丝外,也可以制备出表面带有平行沟槽结构形貌的原丝,并且沟槽深浅可调。研究发现,通过控制凝胶浴种类、温度、组成、牵倍等条件可以调控 PAN 原丝纤维的形貌和力学性能。相比乙醇凝胶浴,在甲醇中更容易获得高牵倍和力学性能优良的原丝纤维。由于干喷-凝胶法结合了干喷湿纺和凝胶纺的优点,它具有高效制备高性能碳纤维的巨大潜力。

关键词 聚丙烯腈,原丝,碳纤维,凝胶

中图分类号 TQ342

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0084-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.019

Research on tuning the surface morphology of PAN fiber by dry-jet gel-spinning

Wei Huiqing^{1,2,3} An Feng^{1,3} Zhou Pucha^{1,3} Liu Yaodong^{1,2,3} Lv Chunxiang^{1,2,3}

(1.CAS Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy

of Sciences, Taiyuan 030001; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;

3. National Engineering Laboratory for Carbon Fiber Technology, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract The morphology and mechanical property of polyacrylonitrile (PAN) fibers prepared in different gel coagulation baths were investigated using dry-jet gel-spinning technique, which could not only produce routine fibers with smooth surface but also ones with tuning parallel grooved surface. It indicated that the variety, temperature and constitute of gel coagulation bath all could significantly influence fiber surface morphology and its mechanical property. Compared with ethanol bath, higher mechanical properties of PAN fibers could be obtained in methanol due to higher draw ratios. Because it combined advantages of dry-jet spinning and gel spinning, dry-jet gel-spinning technique held a huge potential to produce high performance carbon fibers efficiently.

Key words polyacrylonitrile, nascent fiber, carbon fiber, gel

碳纤维的制备和应用技术已成为各国航空航天工业先进性的重要标志之一。长久以来,日、美等国家高端碳纤维产品和技术一直对我国实行禁运和封锁,低端碳纤维产品则进行倾销,打压我国碳纤维生产企业。当前,日美正着力发展高强高模第三代碳纤维,相比第二代 T800 级碳纤维的强度和模量均有大幅度提高。

据公开报道,日本东丽公司通过突破碳化技术,在纳米尺度上改善碳纤维的微结构,对碳化后纤维中石墨微晶取向、微晶尺寸、缺陷等进行控制,于 2014 年 4 月宣布成功制备出 T1100G 纤维,达到了第三代碳纤维的技术要求,其拉伸强度达到 6.6GPa,弹性模量为 324GPa。美国佐治亚理工学院从原丝制备工艺入手来提高碳纤维模量,2015 年

收稿日期:2019-12-17;修回日期:2021-01-29

基金项目:山西省自然科学基金面上项目(201801D121113)。

作者简介:魏慧卿(1968-),男,博士研究生,高级工程师,主要从事高性能碳纤维及复合材料方面的研究。

通讯作者:刘耀东(1978-),男,博士研究生,研究员,主要从事超高性能碳纤维和聚合物纤维,功能化纤维和薄膜,生物质基碳材料。

7月宣布利用创新的聚丙烯腈(PAN)基碳纤维凝胶纺丝技术将碳纤维拉伸强度提高至 $5.5\text{G} \sim 5.8\text{GPa}$,弹性模量达到 $354\text{G} \sim 375\text{GPa}$,这是当时报道的碳纤维最高强度和最高模量组合。本课题组在佐治亚理工研究的基础上进行深化,着重考察了凝胶浴组成、温度等因素对 PAN 原丝表面、截面的影响。实验过程中发现,采用干喷-凝胶法在低端醇凝胶浴中可以制备出光滑或均匀沟槽表面的 G 原丝,其沟槽深度可以调节^[1]。本实验在此研究的基础上进一步深化,对纤维表面形貌进行了调控。由于干喷-凝胶法集合了干喷湿纺工艺和凝胶纺丝的优点,具有制备高性能碳纤维的潜在应用价值。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PAN(分析纯),Macklin 试剂公司;二甲基亚砜(DMSO,分析纯)、甲醇(分析纯)、乙醇(分析纯)、丙三醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

超低温冰柜(DW-HW668),中科美菱低温科技有限责任公司;单丝拉力仪(XQ-1C),上海新纤仪器有限公司;扫描电镜(SEM,JSM-7001P),日本电子株式会社;光学显微镜(OLYMPUS-CX31),奥林巴斯有限公司;纤维细度仪(XD-1)、单纤维强度仪(XQ-1C),上海新纤仪器有限公司。

1.2 样品的制备

利用注射泵按预设参数推压不锈钢注射器,将 PAN 聚合液($M_w = 15.0\text{w}$,固含量 20%)从不锈钢针头($ID = 200\mu\text{m}$)按设定匀速竖直挤出,经过一段距离的空气层后直接进入凝胶浴;初生丝条在低温凝胶浴(干冰降温)中经过导丝辊将其水平穿过 1.5m 长的浴槽,经过 3.0 倍的初级牵伸后,将初生丝收集在圆形 PVC 管上(内径:75mm);收集一定时间后,将初生丝与 PVC 管迅速浸入甲醇中,并放置在 -40°C 的低温冰柜中凝胶一定时间;取出后在室温下再进行 1.5 倍牵伸,并在高温($100 \sim 160^\circ\text{C}$)丙三醇中按一定倍率进行牵伸;在三种不同凝固浴:DMSO/ H_2O ($m/m = 50/50$)、甲醇、乙醇中制备的原丝,经过三步牵伸后的样品分别记为 M-4.5-X、E-4.5-X(4.5 表示凝胶浴中初级牵伸 3 倍与常温牵伸 1.5 倍后的总牵倍数,X 表示高温热牵倍数),将牵伸后的样品收集标注备用。此外,将 1 级牵伸初生丝置于液氮中,约 5min 后取出脆断,取新鲜断面用于扫描电子显微镜观察分析。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜对 PAN 原丝表面和横截面进行分析,测试前需将样品喷金处理 30min 以增强其导电性。采用偏光显微观察不同温度下凝胶浴原丝的表面形貌。采用 XD-1 型纤维细度仪对原丝样品进行线密度测试,然后将其在 XQ-1C 型强度仪上测定原丝的拉伸断裂强力,加持长度为 20mm,拉伸速率 $5\text{mm}/\text{min}$,随机测量 20 根纤维的有效数据取平均值,然后计算出线密度和强度。

2 结果与讨论

实验中所用 PAN 聚合溶液流变数据参见文献[2],由流变数据看出,温度低于 7°C 时 PAN 溶液开始发生凝胶。

2.1 凝胶浴对 PAN 纤维表面形貌的影响分析

在 -20°C 温度下,分别以 DMSO/ H_2O 、甲醇、乙醇 3 种溶剂为凝胶浴,考察其对 PAN 初生纤维表面形貌的影响,结果如图 1 所示。

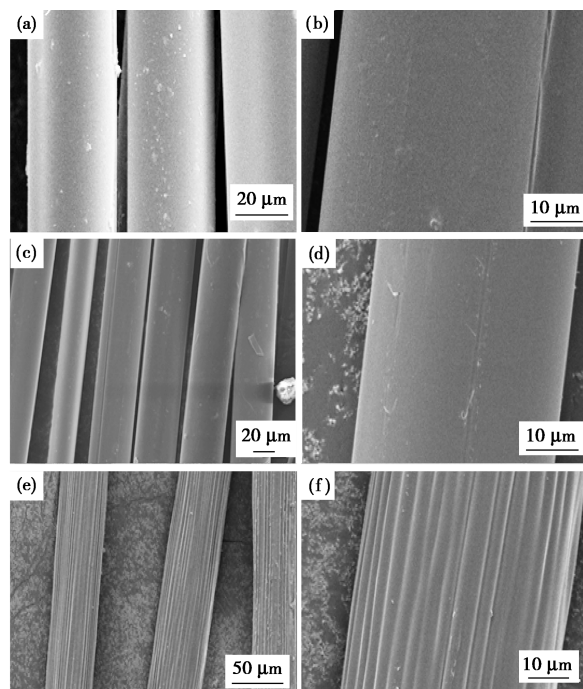


图1 不同凝胶浴中制备的 PAN 初生纤维 SEM 图
[(a)、(b)DMSO/ H_2O ; (c)、(d)MeOH; (e)、(f)EtOH]

从图 1(a)、(b)和(c)、(d)可以看出,分别在 DMSO/ H_2O 和甲醇凝胶浴中制备的两种 PAN 纤维均为光滑表面,这是由于干喷-凝胶法制备纤维过程中,从针头挤出的 PAN 溶液首先经过一段空气层后进入凝胶浴中(类似于干喷湿纺工艺),该方法与干喷湿纺工艺制备具有光滑表面 PAN 纤维特征

的报道一致^[3-4]。但乙醇凝胶浴中制备的纤维表面带有规则沟槽[图 1(e)],进一步放大发现[图 1(f)],纤维表面沟槽均匀平行排布,这不同于湿法工艺制备的无规则沟槽原丝。干喷-凝胶法与干喷湿纺工艺两种纺丝工艺的流程基本一样,但前者在乙醇凝胶浴中可制备表面带有沟槽的 PAN 原丝,这与光滑表面 PAN 原丝是干喷湿纺工艺特征的传统认知结论相悖^[5-7]。正是基于这个颠覆传统认知的发现,本课题组相关工作以快报形式发表于本领域权威期刊 Carbon^[1]上。综上所述,干喷-凝胶法制备 PAN 纤维过程中,凝胶浴种类可以显著影响制备的 PAN 原丝表面形貌。以下着重考察以乙醇为凝胶浴在不同条件下 PAN 原丝表面形貌的变化规律。

2.2 温度对 PAN 纤维表面及截面形貌的影响分析

凝胶浴温度由 10℃ 降至 -20℃ 过程中, PAN 纤维表面形貌的 SEM 图如图 2 所示。由图可见,随着乙醇凝胶浴温度的降低, PAN 纤维表面沟槽深度由浅变深,由稀疏变稠密,但所有温度下的沟槽均基本保持平行状态。因此,低温条件下干喷-凝胶法更容易制备均匀且致密沟槽表面的 PAN 纤维。

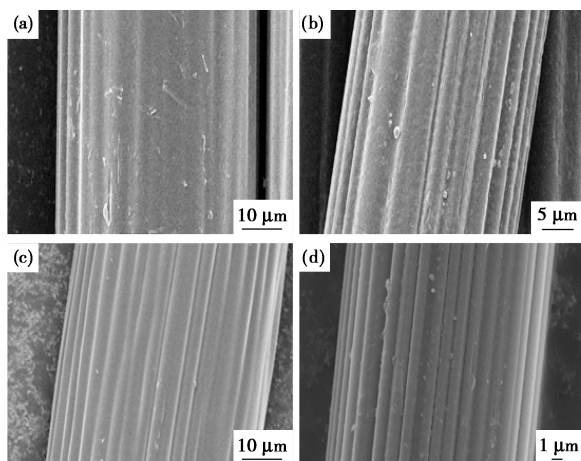


图 2 不同凝胶浴温度下制备的 PAN 纤维表面 SEM 图
[(a) 10℃; (b) 0℃; (c) -10℃; (d) -20℃]

图 3 为不同温度下凝胶浴预牵丝经液氮脆断后 PAN 纤维截面的 SEM 图,可以看出,随凝胶浴温度由高变低,原丝截面由肾形或椭圆形状逐渐变为圆形。其原因在于,温度高时,原丝双扩散过程相对剧烈,在初步牵伸过程中 PAN 原丝在牵伸辊表面容易导致原丝截面发生变形;而在低温过程中 PAN 溶液呈凝胶状态,双扩散过程变缓,纤维四周扩散均匀,可以较好地保持住经圆形喷丝孔喷丝时的初始

圆形截面形貌,表面沟槽变化趋势同图 2。

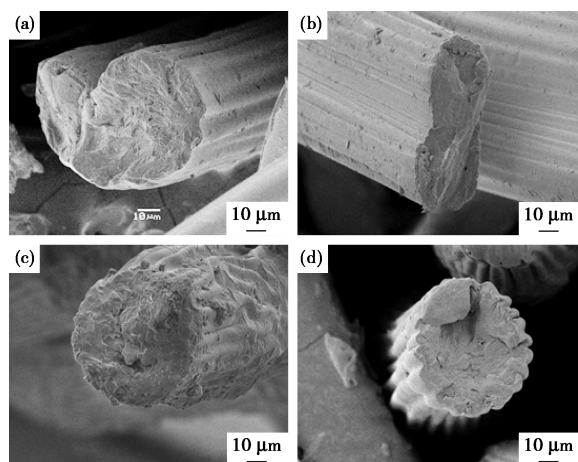


图 3 不同凝胶浴温度下制备的 PAN 纤维截面 SEM 图
[(a) 10℃; (b) 0℃; (c) -10℃; (d) -20℃]

2.3 不同混合比的凝胶浴对 PAN 纤维形貌的影响分析

鉴于干喷-凝胶法在甲醇和乙醇凝胶浴中可分别制备光滑和沟槽表面的 PAN 纤维,由此推断不同比例混合甲醇、乙醇的凝胶浴可以调控原丝表面形貌及沟槽深度。为此,将乙醇/甲醇分别按质量比 25/75、50/50 和 75/25 的 3 种比例混合来考察 PAN 原丝表面的形貌变化规律,结果如图 4 所示。

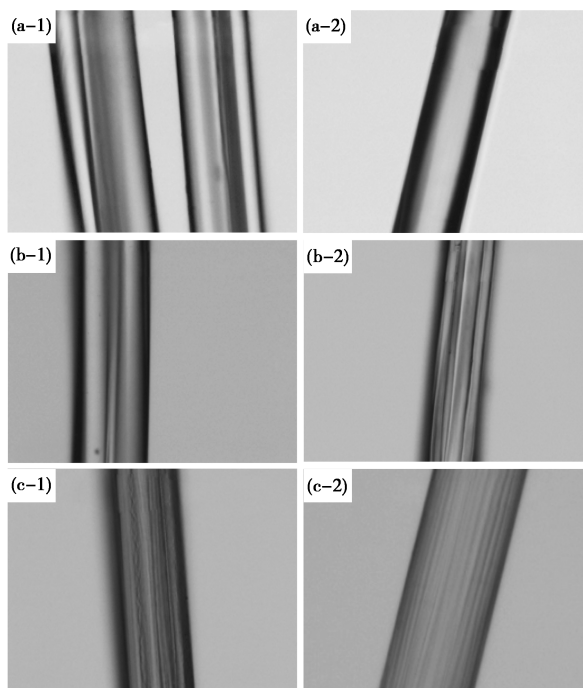


图 4 10℃ 高温(a-1、b-1、c-1)和-20℃ 低温(a-2、b-2、c-2)下不同比例的混合凝胶浴中制备的 PAN 纤维表面光学照片

[乙醇/甲醇质量比:(a-1)、(a-2) 25/75; (b-1)、(b-2) 50/50; (c-1)、(c-2) 75/25]

由图 4(a-1)与(a-2)对比发现,在乙醇/甲醇质量比为 25/75 的凝胶浴中制备的 PAN 原丝,当凝胶浴温度为 10℃时,纤维表面明显不均匀,而且出现暗区和亮区;而在低温-20℃下制备的 PAN 原丝表面中间为亮区,边缘两端为暗区。由于混合凝胶浴中甲醇质量占比为 75%,结合图 1 分析,推测-20℃该比例下混合凝胶浴下制备的 PAN 原丝为光滑表面。随着乙醇含量增加至 50/50 和 75/25,从图 4(b-1)与(c-1)看出,10℃凝胶浴制备的 PAN 原丝表面逐渐变得光亮,且从图 4(c-1)中可看出纤维表面有沟槽特征。在低温-20℃时,二者对应的纤维表面出现明显沟槽[图 4(b-2)、(c-2)],尤其从图 4(c-2)中可见沟槽深浅均匀且平行。

对在以上 3 种比例的混合醇中制备的 PAN 原丝截面进行 SEM 表征,结果如图 5 所示。由图 5(a)看出,在乙醇/甲醇质量比为 25/75、温度为 10℃时的混合凝胶浴中制备的初牵原丝截面为不规则的肾形结构,而当温度降至-20℃时[图 5(d)]纤维截面相对规则,这与图 4(a-1)与(a-2)光学照片特征一致。当凝胶浴中乙醇/甲醇质量比为 50/50 时,如图 5(b)、(e)所示,温度由 10℃降至-20℃后,PAN 初牵纤维截面由不规则的肾形结构变为圆形,但仍具有光滑表面结构。随着凝胶浴中乙醇含量进一步提高到 75%时,无论在 10℃[图 5(c)]还是-20℃[图(f)]

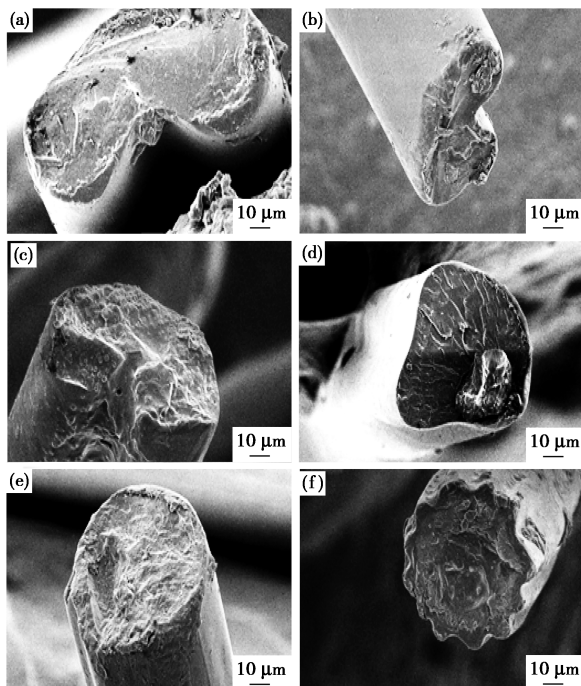


图 5 10℃高温(a、b、c)和-20℃低温(d、e、f)下不同比例混合凝胶浴中制备的 PAN 纤维截面 SEM 图
[乙醇/甲醇质量比:(a)、(d)25/75;(b)、(e)50/50;
(c)、(f)75/25]

的凝胶浴中,制备的 PAN 纤维截面都呈现出良好的圆形结构,尤其在-20℃温度下制备的原丝截面可以明显观察到规则的锯齿状,从而推断在该比例下的凝胶浴可以制备出规则沟槽表面且截面规整的 PAN 纤维。

2.4 力学性能比较分析

分别对甲醇和乙醇凝胶浴中制备的 PAN 原丝在 100~160℃丙三醇中进行了不同倍数的牵伸,表 1 对比了不同牵倍后 PAN 原丝的力学性能。由表 1 可见,无论在甲醇还是乙醇凝胶浴中制备的 PAN 原丝,随着总牵倍数的增加,纤维直径和线密度均逐渐降低,而拉伸强度和模量逐渐增大。例如在甲醇为凝胶浴中制备的原丝在总牵倍达到 27 倍和 36 倍时,纤维直径由 16.12μm 降低至 13.22μm,其拉伸强度和模量分别由 844.29MPa 和 16.95GPa 提高到 1022.85MPa 和 18.05GPa,增长幅度分别为 25.76%和 11.27%。当总牵倍达到 45 倍时,纤维直径则降至 12.57μm,拉伸强度和模量有了更大幅度的提高,分别达到了 1061.82MPa 和 18.86GPa。而在乙醇中制备的纤维在总牵倍为 27 倍和 36 倍时,纤维直径分别为 17.90μm 和 16.03μm,其拉伸强度和模量分别由 701.56MPa 和 13.09GPa 提高到 744.76MPa 和 13.87GPa,增长幅度分别为 6.16%和 5.96%。可以看出,相同牵倍条件下,甲醇凝胶浴中制备的 PAN 纤维拉伸强度和模量明显高于乙醇中制备的纤维力学性能。

表 1 甲醇、乙醇中制备的 PAN 原丝在不同牵倍下力学性能比较

样品名称	线密度/ dtex	直径/ μm	强力/ CN	模量/ GPa	强度/ MPa
M-4.5-6	2.42±0.29	16.12±0.99	17.06±1.66	16.95±2.01	844.29±129.66
	1.62±0.19	13.22±0.77	13.95±2.68	18.05±1.78	1022.85±201.57
M-4.5-10	1.46±0.05	12.57±0.20	13.19±1.48	18.86±1.69	1061.82±100.64
E-4.5-6	2.97±0.11	17.90±0.33	17.62±1.26	13.09±0.71	701.56±60.53
	2.38±0.06	16.03±0.20	15.02±1.05	13.87±0.87	744.76±55.38

3 结论

通过对凝胶浴种类、温度和乙醇/甲醇比例的考察,发现以上因素都可以显著影响干喷-凝胶法制备 PAN 纤维表面的形貌。

(下转第 92 页)