带型聚丙烯腈纤维制备及其预氧化反应特性研究

张 顺[1] 陈 洞[1] 刘 杰[2] 赵振文[3] 徐樑华[3] 李常清[2,3*]

(1.威海拓展纤维有限公司,威海 264211;2.北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029;3.北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,北京 100029)

摘 要 采用具有带型喷丝孔的喷丝板湿法纺丝制备带型聚丙烯腈纤维,研究了纺丝牵伸对聚丙烯腈截面形态和力学性能的影响,以及截面形态对聚丙烯腈纤维预氧化反应程度的影响。结果表明:凝固牵伸、一级牵伸和二级牵伸越大,得到的带型聚丙烯腈原丝截面尺寸越小,凝固阶段纤维形变率更大;带型原丝截面尺寸越小,拉伸强度越大。预氧化热处理时,带形纤维截面尺寸越小,预氧纤维体密度越大、H/C 含量比值越小、O/C 比值越大,表明预氧化反应程度越高。当带形纤维截面短轴尺寸大于圆形纤维直径时,其预氧纤维皮芯比越小。

关键词 聚丙烯腈纤维,带型截面,截面尺寸,纺丝牵伸,预氧化反应程度

Preparation and pre-oxidation characteristics of strip polyacrylonitrile fiber

Zhang Shun[1] Chen Dong[1] Liu Jie[2] Zhao Zhenwen[3] Xu Lianghua[3] Li Changqing[2,3]

(1.Weihai Tuozhan Fiber Co.,Ltd.,Weihai 264211;2.State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029;3.Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer,Ministry of Education,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029)

Abstract The strip polyacrylonitrile fibers were prepared by wet spinning with spinneret of strip holes. The effects of spinning drafting on the cross-sectional morphology and mechanical properties of fibers were studied, as well as the effect of cross-sectional morphology on the degree of pre-oxidation reaction of fibers. The results shown that the larger the coagulation drafting, first-order drafting and second-order drafting, the smaller the cross-section size of the strip precursor, the larger the deformation rate of the fibers in the coagulation stage. The smaller the cross-section size of the strip precursor, the greater the tensile strength. The smaller the cross-section size of ribbon fibers, the larger the density, the smaller the H/C content ratio and the larger the O/C ratio of pre-oxidized fibers, indicating the higher the degree of pre-oxidation reaction. When the short axis size of the cross-section in ribbon fibers was larger than the diameter of circular fibers, the smaller the skin-core ratio of pre-oxidized fibers.

Key words PAN fiber, strip section, section size, spinning drafting, degree of pre-oxidation reaction

聚丙烯腈(PAN)碳纤维是其原丝经预氧化碳化得到,预氧化过程通过成环、脱氢和氧化反应转变为耐热的梯形结构,能经受高温碳化过程。预氧化过程的氧化反应涉及氧分子在纤维径向扩散,圆形截面 PAN 原丝直径过大容易在预氧化时形成皮芯结构差异,从而影响碳纤维的性能[1-7]。岳中仁等[8]研究发现预氧纤维皮层厚度受纤维直径影响较小,而芯层大小则随纤维直径增大而增大,表明形成均质预氧化结构纤维的直径是有限的。用非圆形喷丝孔纺丝制备具有特殊截面形状的纤维,试图增加均质结构纤维的截面积,异形纤维应运而生[9-13]。纤维截面异形化,会使纤维的各项性能发生明显变化[14-20],特别是对纤维及其复合材料的力学性能有着更为显著的影响[21]。相同截面积的异形纤维,预氧化时氧扩散路径缩短,减少了皮芯结构的形成,并能减少预氧化时间和节约成本。

相比于传统圆形截面碳纤维,异形截面碳纤维兼具了碳纤维和异形纤维的优点,为此本研究开展了带型 PAN 纤维的研制工作,希望解决传统圆形 PAN 纤维截面尺寸受限问题。

基金项目:山东省碳纤维技术创新中心(CX2019-01)

作者简介:张顺(1981-),男,工程硕士,工程师,主要从事高性能碳纤维和原丝产品检验、复合材料评价方面的研究。

联 系 人:李常清,副研究员。

1　实验部分

1.1　带型 PAN 纤维的制备

设计加工喷丝孔孔径宽度为 0.09mm、长度为 1.6mm、孔数为 22 的喷丝板,将喷丝孔均匀地分布在喷丝板上,如图 1 所示。

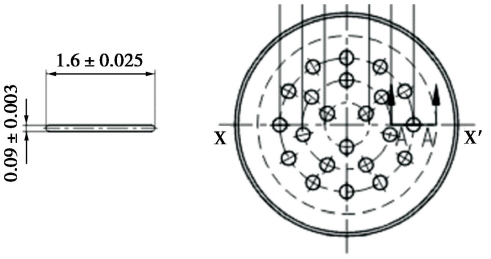

图 1　带型喷丝孔尺寸及在喷丝板上的分布情况图

实验室自制共聚 PAN 纺丝液,经计量泵、喷丝板进行湿法多级凝固,经过一级牵伸、多段水洗、上油、干燥致密化、二级牵伸、定型等过程制备带型 PAN 纤维。纺丝液通过喷丝孔处的速度定义为 V_1,出凝固浴处的速度定义为 V_2,一级牵伸处的速度定义为 V_3,二级牵伸处的速度定义为 V_4。制备带型 PAN 原丝分为 3 段牵伸:凝固牵伸阶段是 PAN 纺丝液在溶剂环境下的塑性牵伸阶段,牵伸倍率为 V_2/V_1,一级牵伸阶段 PAN 纤维所处的力场环境是溶剂和热的同时作用,牵伸倍率为 V_3/V_2,二级牵伸阶段 PAN 纤维所处的力场环境为高热,牵伸倍率为 V_4/V_3。通过调控喷丝速度改变凝固牵伸、改变一级牵伸和二级牵伸,制备不同带型 PAN 纤维进行表征。

1.2　带型 PAN 纤维的预氧化处理

将带型 PAN 原丝放入鼓风烘箱中,空气气氛下进行模拟预氧化处理,处理温度和各温度处理时间见表 1,对不同处理温度所得预氧纤维进行表征。

表 1　带型 PAN 原丝预氧化处理条件

温度/℃	210	225	240	255	270
时间/min	15	30	30	30	15

1.3　测试与表征

1.3.1　带型 PAN 原丝形态结构表征

利用光学显微镜(OLYMPUS BX51 型)观察 PAN 纤维截面形态结构,并利用数码摄像头(Prog Res C5 型,德国耶拿公司)拍摄纤维截面照片,通过绘图软件测量纤维长轴、短轴尺寸并计算截面积。

1.3.2　带型 PAN 原丝力学性能表征

采用万能材料试验机(AG-1S 型,1kN)测试原丝单丝的力学性能,通过测试单丝断裂强力,根据纤维截面积计算拉伸强度,测试 25 根取其平均值。

1.3.3　带型 PAN 预氧纤维预氧化程度表征[22]

采用密度梯度仪(RR/DGA 型)测定预氧纤维的体密度。将纤维打结后投入由正庚烷-四氯化碳混合溶液配制的密度梯度管中,平衡 4h 后通过纤维和密度球停留位置计算纤维的体密度。每种样品测 3 组,取平均值。

采用元素分析仪(Elementar vario EL Ⅱ型,德国 Elementar 公司)对预氧纤维进行元素分析,测其 C、H、N 元素含量,O 元素含量用差减法得到。

采用超薄切片机(EMUC 型,德国 Leica 公司)对 PAN 预氧纤维包埋块进行切片处理,样品厚度为 500nm,将切好的样品放置于载玻片上,用光学显微镜(BX51 型,日本 Olympus 公司)观察 PAN 预氧纤维皮芯。最后通过绘图软件测量预氧纤维截面尺寸,并用式(1)计算皮芯比来研究预氧纤维的预氧化程度。

$$\text{圆形纤维皮芯比} = \frac{\pi \times r_{总}^2 - \pi \times r_{芯}^2}{\pi \times r_{总}^2} \quad (1)$$

式中,$r_{总}$ 为圆形纤维截面半径,μm;$r_{芯}$ 为圆形纤维芯部截面半径,μm。

$$\text{带型纤维皮芯比} = \frac{\pi \times a_{总} \times b_{总} - \pi \times a_{芯} \times b_{芯}}{\pi \times a_{总} \times b_{总}} \quad (2)$$

式中,$a_{总}$、$b_{总}$ 为带型纤维截面长半轴、短半轴,$a_{芯}$、$b_{芯}$ 为带型纤维芯部截面长半轴、短半轴,μm。

2　结果与讨论

2.1　纺丝牵伸对带型 PAN 纤维截面形态的影响

PAN 原丝纺丝过程,包括凝固、一级牵伸、水

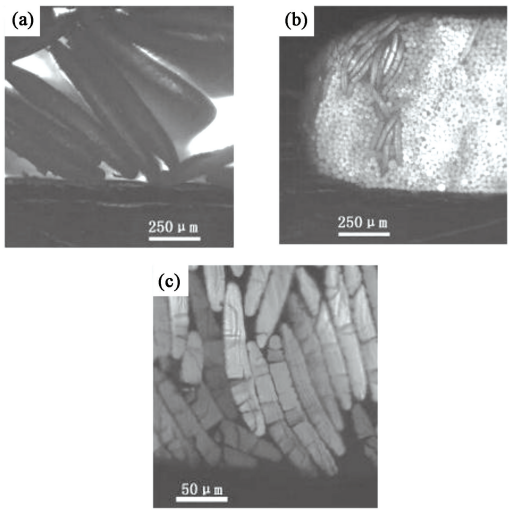

图 2　不同纺丝阶段 PAN 纤维的截面形态图

[(a)凝固牵伸阶段;(b)一级牵伸阶段;(c)二级牵伸阶段]

洗、上油、干燥致密化、二级牵伸和松弛热定型多个环节，不同纺丝阶段（凝固牵伸、一级牵伸和二级牵伸）PAN 纤维截面形态见图 2。由图可见，凝固纤维的截面为带型，经过多级牵伸后截面形状依然为带型，只是截面尺寸大小发生变化，这是由于纤维截面形状凝固阶段已经确定，只是在上述过程纤维受牵伸力作用发生尺寸形变。

固定凝固浴离浴丝条速度（V_2），保证凝固时间相同，改变喷丝速度（V_1），收取不同凝固牵伸的 PAN 凝固纤维；控制凝固牵伸为 0.7、经多级凝固进行不同倍数一级牵伸，控制一级牵伸为 4.5、经干燥致密化后进行不同倍数二级牵伸，收取不同一级牵伸、二级牵伸纤维，根据纤维截面图像和绘图软件量取、计算纤维长轴与短轴的尺寸，不同纺丝牵伸纤维长轴和短轴尺寸见图 3。由图可见，PAN 纤维长轴、短轴随牵伸倍数的增大而减小。相比较而言，凝固牵伸纤维最易形变，牵伸微小变化会引起长、短轴尺寸较大变化，而一牵纤维形变变化幅度次之，二牵纤维形变最小，这与不同阶段纤维成分组成和结晶结构有关。凝固纤维和一牵纤维都含有溶剂，凝固纤维溶剂含量更高，在牵伸力作用下可塑性变形较大，而二牵纤维只含有 PAN 大分子。同时由于随着纺丝进行，纤维聚集态结构逐渐完善，PAN 链段活动能力减弱，在外力作用下不易变形。

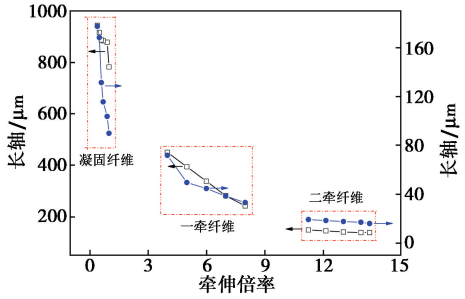

图 3 纺丝牵伸对带型 PAN 纤维截面尺寸的影响

2.2 截面形态对带型 PAN 原丝断裂强度的影响

改变纺丝牵伸制备不同截面形态的带型 PAN 原丝，原丝截面形貌见图 4。由图可见，改变牵伸不影响带型纤维截面形状，但影响带型纤维截面形态尺寸。

量取带型 PAN 纤维长轴、短轴尺寸，并测定纤维断裂强力，计算带型 PAN 原丝截面积和拉伸强度，其影响关系见图 5。由图可见，带型纤维截面积越大，拉伸强度越小，这与圆形截面 PAN 纤维变化规律相似，截面越小，出现缺陷的几率越小，拉伸强度越大。

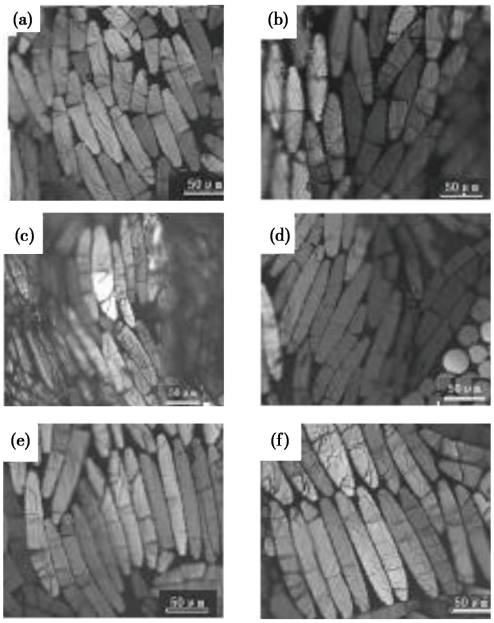

图 4 不同截面形态的带型 PAN 纤维的光学显微图

[凝固牵伸×一级牵伸×二级牵伸分别为(a)0.8×4.5×2.5；(b)0.7×4.5×2.5；(c)0.6×4.5×3.3；(d)0.6×4.5×3.1；(e)0.6×4.5×2.8；(f)0.6×4.5×2.5]

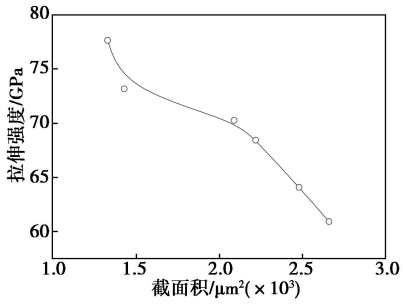

图 5 截面形态对带型 PAN 原丝拉伸强度的影响

2.3 截面形态对带型 PAN 纤维预氧化反应程度的影响

体密度是表征 PAN 纤维预氧化反应程度的重要指标，经预氧化后不同带型预氧纤维的体密度变化情况见图 6。由图可知，纤维截面积越大，体密度越小。研究发现带型截面积与预氧纤维体密度之间的关系，符合圆形截面的规律：截面尺寸越大，预氧纤维体密度越小，表明预氧化程度越低。

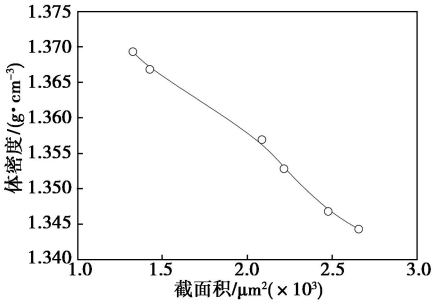

图 6 截面形态对带型 PAN 纤维预氧化体密度的影响

在预氧化过程中 PAN 纤维发生环化、脱氢和氧化反应,PAN 纤维元素组成发生变化,不同温度处理的短半轴不同尺寸的带形预氧纤维和圆形预氧纤维(截面半径为 9.92μm)的元素组成变化情况见图 7。由图可见,随着预氧温度的提高,H/C 含量比值降低,O/C 含量比值提高,表明脱氢和氧化反应程度随着预氧温度的提高而增加。进一步研究发现,随着短轴尺寸的增大,H/C 含量比值增加,O/C 含量比值降低,说明预氧化程度更低,尽管圆形纤维的截面积较小,但由于氧扩散的距离为 9.92μm,脱氢反应和氧化反应程度仍然比短轴为 9.43μm 的带型预氧纤维反应程度低。

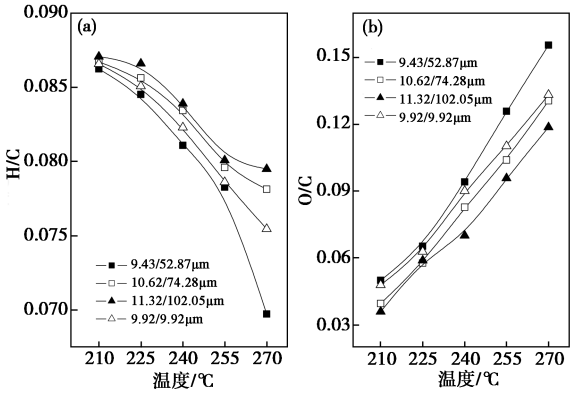

图 7　截面形态对带型 PAN 纤维预氧化元素组成变化的影响
[(a)H/C;(b)O/C]

270℃处理的不同尺寸带型预氧纤维与圆形预氧纤维的皮芯比见图 8。由图可见,纤维短半轴尺寸越小,皮芯比越大,说明 PAN 纤维的预氧化程度越高。由于纤维尺寸较大,氧的扩散路径较大,因而预氧化反应程度较低。

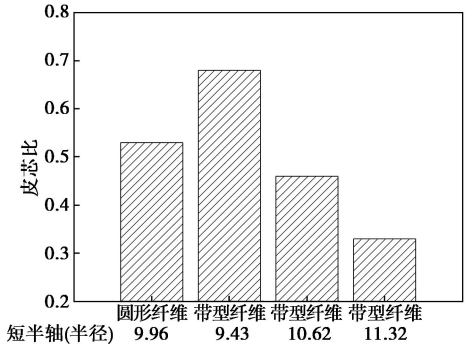

图 8　270℃处理的不同尺寸带型预氧纤维与圆形预氧纤维的皮芯比柱状图

3　结论

(1)凝固牵伸、一牵牵伸和二牵牵伸倍数越大,带型原丝的长、短轴(截面积)越小,凝固牵伸对纤维尺寸影响更大。带型原丝的长、短轴(截面积)越小,拉伸强度越大。

(2)随着带型原丝截面短轴尺寸增加,预氧纤维体密度减小、H/C 含量比值增大、O/C 含量比值减小,预氧纤维皮芯比减小,表明预氧化程度越低。

参考文献

[1] Jiang H, Wu C, Zhang A, et al. Structural characteristics of polyacrylonitrile(PAN) fibers during oxidative stabilization [J]. Composites Science and Technology, 1987, 29(1): 33-44.
[2] Gupta A, Harrison I R. New aspects in the oxidative stabilization of PAN based carbon fibers: Ⅱ [J]. Carbon, 1997, 35(6): 809-818.
[3] Rahaman M S A, Ismail A F, Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(8): 1421-1432.
[4] Zhang Wangxi, Liu Jie, Wu Gang. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers [J]. Carbon, 2003, 14(41): 2805-2812.
[5] 胡秀颖,王成国,王启芬,等.聚丙烯腈基碳纤维皮芯结构的形成与演变[J].材料导报,2010,24(9):71-74.
[6] 戚明之,王海军,欧阳琴,等.光密度法研究聚丙烯腈纤维的热稳定化过程[J].合成纤维工业,2010,33(6):24-27.
[7] 王亮.PAN 纤维直径对预氧化工艺及碳纤维结构性能的关联性研究[D].北京:北京化工大学,2016.
[8] 岳中仁,李仍元,王平华,等.碳纤维直径对结构和性能的影响[J].合成纤维工业,1991,14(3):29-32.
[9] 李明伟,王成扬.中间相沥青基条形炭纤维的制备与性能[J].材料研究学报,1998,12(5):535-538.
[10] 武永涛.异形截面 PAN 基碳纤维原丝的制备[D].上海:东华大学,2007.
[11] 袁观明,李轩科,董志军,等.沥青基高取向带状炭纤维的制备及表征[J].无机材料学报,2011,26(10):1025-1030.
[12] 田文智,石磊,张宝.粗旦异形截面粘胶长丝的纺制试验[J].人造纤维,2018,48(2):7-11.
[13] 张守运.细旦异形截面吸湿排汗涤纶长丝生产工艺探讨[J].合成纤维,2007(11):42-44.
[14] 高秀丽,崔红,翟亚丽,等.抗菌十字/半光中空涤纶纤维性能测试分析[J].纺织检测与标准,2017,3(1):14-17.
[15] 张丽辉,刘建忠,阳知乾,等.异形截面 PP 纤维增强砂浆抗塑性开裂性能研究[J].合成纤维工业,2016,39(2):22-25.
[16] 马岩,阳玉球.圆-方异形截面复合材料管件物能量吸收机制[J].复合材料学报,2015,32(1):243-249.
[17] 黎阳,高家诚.异形截面 SiC 陶瓷纤维的制备工艺与性能研究进展[J].功能材料,2012,43(3):273-277.
[18] 刘旭光.复杂异形截面碳化硅纤维的制备与性能[D].长沙:国防科学技术大学,2005.
[19] 王军,陈革,王应德,等.具有雷达吸波功能的碳化硅纤维的制备[J].材料研究学报,2000,14(4):363-366.
[20] 刘新,王荣国,刘文博,等.异形截面碳纤维复合材料的吸波性能[J].复合材料学报,2009,26(2):94-100.
[21] 徐志伟,黄玉东,刘丽,等.异形截面碳纤维及其对复合材料力学性能的影响[J].航空材料学报,2007,27(2):52-57.
[22] 温月芳,李辉,曹霞,等.聚丙烯腈纤维预氧化程度的表征[J].纺织学报,2008,29(12):1-5.

收稿日期:2019-06-27