

不同氨化方式对聚丙烯腈初生纤维结构的影响

朱 镇¹ 白会涛¹ 孙晓光¹ 赵丽丽¹ 何州文¹ 杨长龙²

(1.全球能源互联网研究院有限公司,北京 102211;2.国网沈阳供电公司,沈阳 110811)

摘 要 为了比较聚丙烯腈原丝制备过程中不同加氨方式对于初生纤维结构的影响,采用聚合初期加氨、聚合后脱单前加氨、凝固浴加氨这 3 种加氨工艺,聚合物经过凝固过程得到初生纤维。通过对初生纤维进行显微镜、X 射线衍射以及傅里叶红外的表征,来分析纤维截面形貌以及晶态结构的变化。结果表明:在使用相同当量的氨的情况下,聚合初期加氨更容易附着于纤维上,有助于双扩散的进行,有效地阻止了皮芯结构的产生,纤维径向结构更加均匀,结晶度更高。

关键词 聚丙烯腈,初生纤维,氨化,结晶度,皮芯结构

Influence of different ammoniation on the structure of PAN nascent fiber

Zhu Zhen¹ Bai Huitao¹ Sun Xiaoguang¹ Zhao Lili¹ He Zhouwen¹ Yang Changlong²

(1.Global Energy Internet Research Institute Limited,Beijing 102211;

2.State Grid Shenyang Electric Power Supply Company,Shenyang 110811)

Abstract In order to compare the influence of different ways of adding ammonia on the fiber structure in the preparation process of polyacrylonitrile(PAN) nascent fiber,three ammonia adding processes,namely,adding ammonia at the initial stage of polymerization,adding ammonia before stripping and adding ammonia in coagulation bath,were adopted to obtain the nascent fiber through the coagulation process.By means of the microscopy,XRD and FT-IR the fiber was characterized,the section morphology and crystal structure of the fiber were analyzed.The results shown that when the same equivalent ammonia was used,the addition of ammonia in the initial stage of polymerization was easier to adhere to the fiber,which was conducive to the process of double diffusion and effectively prevented the generation of skin and core structure.The radial structure of the fiber was more uniform and the crystallinity was higher.

Key words polyacrylonitrile,nascent fiber,ammoniation,crystallinity,skin-core structure

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维制备过程中,原丝结构(包含表面结构与晶态结构)是影响最终原丝及碳纤维性能的关键因素^[1-2]。而纵观原丝整个制备过程,纤维结构的形成发生在凝固阶段,也是决定原丝结构与性能的重要一环^[3],在此过程中形成的径向结构以及晶态结构或将遗传至原丝乃至最终的碳纤维产品^[4],影响纤维质量及成品率。杨焱^[5]研究了氨化对 PAN 聚合液扩散速度、相分离程度的影响,认为氨化可以缓和相分离过程。姜亚平等^[6]认为氨的加入会与水、二甲基亚砷之间形成氢键,影响扩散速率和皮层结构。贾玉亭等^[7]研究了在凝固浴中加氨,通过调节凝固浴 pH 来优化原丝的截面形貌。前人研究均认为在原丝制备过程中引入氨有助于纤维结构的致密。

目前,市场主流的加氨方式分为 3 种,分别为聚合前加氨、聚合后脱单前加氨(后简称聚合后加氨)以及凝固浴加氨的方式。本研究采用 3 种加氨工艺制备出 PAN 初生纤维,通过对初生纤维进行显微镜以及 X 射线衍射的表征,来分析不同加氨方式对纤维截面形貌以及晶态结构的影响以及在相同当量的氨使用下各类加氨方式对初生纤维结构的影响程度大小。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

以丙烯腈(AN)为单体,衣康酸(IA)、丙烯酸甲酯(MA)为共聚单体在二甲基亚砷溶剂中进行自由基聚合得到 P(AN-IA-MA)三元共聚溶液;二甲基

基金项目:国家电网公司总部科技项目(SGRIDGKJ[2017]126 号)

作者简介:朱镇(1988-),男,硕士,主要从事聚丙烯腈原丝及碳纤维的研究。

亚砷,湖北兴发集团公司;氨水(浓度25%,常温下摩尔浓度为13.33mol/L),百灵威科技有限公司;氨气为工业用氨,纯度为99.999%;盐酸(分析纯,浓度12mol/L),市售。

滴定管、烧瓶、锥形瓶若干。

1.2 纤维样品的制备

分别采用聚合前加氨、聚合后加氨、凝固浴加氨这3种不同工艺方法,经过自由基聚合得到聚丙烯腈三元共聚溶液,进行脱单脱泡后采用湿法纺丝工艺进行纺丝,并在凝固浴后收集初生纤维样品,样品在凝固浴中停留一定时间后在去离子水中浸泡2h后置于60℃真空干燥箱中干燥12h即得到干燥的初生纤维样品。为保证3种工艺下氨当量相同,在投料及配制凝固浴时将氨用量统一为摩尔数。聚合前加氨水量通过摩尔浓度与用量的乘积作为摩尔用量;聚合后加氨是通过通氨气的方式,氨气用量通过流量计记录气体流量并记录表头压力值,利用 $PV=NRT$ 理想气体的公式进行计算;凝固浴加氨投料量与聚合前加氨投料量保持一致。

1.3 分析与测试

采用X射线衍射仪(XRD,X'Pert PRO型,荷兰帕纳科公司)将纤维剪成粉末状铺于方形凹槽载玻片上进行测试,扫描区间为5~40°,扫描速度为0.089°/s。通过计算机分峰软件进行分峰,通过式(1)计算纤维结晶度。

$$\text{结晶度} = [A_c / (A_c + A_a)] \times 100\% \quad (1)$$

通过Scherrer公式计算晶粒尺寸,见式(2)。

$$D = K\gamma / B \cos\theta \quad (2)$$

式中, A_c 为结晶峰面积; A_a 为非晶峰面积; D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度,nm; K 为Scherrer常数,若 B 为衍射峰的半高宽,则 $K=0.89$,若 B 为衍射峰的积分高宽,则 $K=1$ D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度,nm; B 为实测样品衍射峰半高宽度(必须进行双线校正和仪器因子校正),在计算过程中,需转化为弧度(rad); θ 为衍射角,°,也换成弧度制(rad); γ 为X射线波长,为0.154056nm。

采用光学显微镜(BX51型,奥林巴斯公司)观察样品的截面形貌,测试方法为将纤维来回绕卷数次,穿过特质夹具,用刀片切断夹具两端纤维,保留夹具加紧部位。放入显微镜下观察,调节焦距及分辨率直至视野出现纤维截面形貌;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,iS 50型,Nicolet公司)测试样品的形貌,将纤维剪成粉末状加入溴化钾晶片进行压片,

在专用载具上进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 不同加氨方式对初生纤维晶态结构的影响

收取3种工艺(分别为聚合前加氨水、凝固浴浓度为65%二甲基亚砷水溶液,聚合后加氨,凝固浴浓度为65%二甲基亚砷水溶液,聚合不加氨,凝固浴中加氨)下得到的初生纤维样品,分别记为S1、S2和S3,聚合物溶液质量分数为20%,凝固时间为15s。将得到的初生纤维样品进行干燥处理后进行XRD表征,结果见图1。

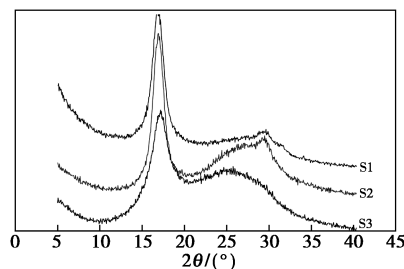


图1 S1、S2和S3的XRD谱图

由图可见,S1、S2和S3在 $2\theta=17^\circ$ 附近都有明显的衍射峰,表明经过凝固后,3种初生纤维样品均形成了一定的晶态结构。分峰软件的计算结果见表1。

表1 不同氨化方式下得到的初生纤维的

样品编号	S1	S2	S3
结晶度/%	43.4	39.5	28.9
晶粒尺寸/nm	3.17	2.84	2.26

由表1可见,聚合前加氨所得到的初生纤维结晶度以及晶粒尺寸都相对较大,而凝固浴加氨得到的结晶度及晶粒尺寸均最小。比较三者体系的差异能够发现,S1和S2都是聚合液中含氨,而S3则是在凝固浴中,即聚合物溶液体系外部。由于凝固过程本身并未发生复杂的化学变化,由此推测,不同体系中氨对于凝固进程乃至晶态结构成型过程的影响程度存在差异。

2.2 不同加氨方式对初生纤维截面形貌的影响

为了验证上述推测,对S1、S2和S3进行截面形貌的表征,结果见图2。

由图可见,S3截面能明显地观测到皮芯结构,而S1和S2的皮芯结构不明显。结合表1数据可得,S3由于表面形成了致密的皮层,从而阻碍了后续的凝固双扩散过程。因此其芯部尚未完全凝固,

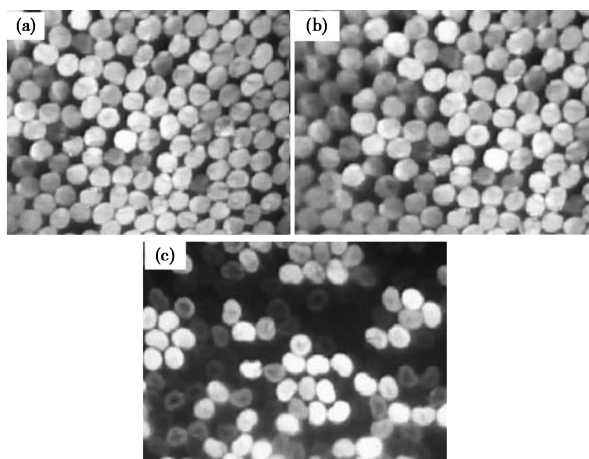


图 2 S1(a)、S2(b)和 S3(c)的 SEM 图

晶态结构也未能形成,结晶度较低。而皮芯结构的产生表明皮层形成速度较快,分子链段来不及进行有序排列,阻碍了结晶的生长过程,晶粒尺寸相对较低。而 S1 和 S2 未见明显的皮芯结构,表明凝固过程进行的较为完全,在双扩散和凝固牵伸的共同作用下,晶态结构逐渐完善,晶粒尺寸也相应增大。由此可知,氨的存在方式对凝固双扩散的进程产生了不同的影响。

为了探究氨影响凝固双扩散进程的机理,做了双扩散示意图,见图 3。

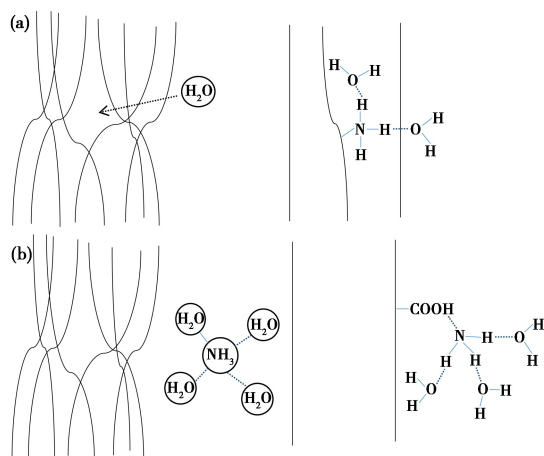


图 3 不同氨化方式下双扩散机理微观示意图

[(a) 聚合物加氨方式双扩散机理微观示意图;

(b) 凝固浴加氨方式双扩散机理微观示意图]

氨基是一个强亲水基团,主要是由于氨基上的氢能够与水分子中的氧形成氢键。当氨基处于聚合液中,即聚合前和聚合后加氨的情况时,水分子在浓度差以及氨的吸引作用下通过比水分子体积大的分子链段之间的空隙向分子链段内部移动,反应在宏观上及水不断从初生纤维表面向芯部持续扩散,有助于双扩散的进行及晶态结构的形成。当氨以氨水

的形式存在于凝固浴中时,一部分以铵根离子成分存在,而另一部分以一水合氨分子的形式存在。一水合氨分子相较于水分子体积较大,且氨上的氢同时又可与多个水分子形成氢键,形成一个分子团簇。在相同温度及浓度差的情况下,这样的分子团簇不易扩散进入分子线团内部造成双扩散不充分。而氨易与纤维表面衣康酸产生羧基作用,吸附在纤维表面,加速了纤维表面的凝固,形成厚实的皮层阻碍了水的扩散,因此产生皮芯结构,造成凝固不完全,也影响了芯部晶态结构的形成。那么 S1 和 S2 在晶态结构上也存在一定的差异,为了探究其中机理,对纺丝完成后的凝固浴溶液样品进行滴定。

2.3 不同加氨工艺的氨残余量

取经过充分搅拌后的凝固浴溶液 10mL,并用氯化氢水溶液进行滴定。由于凝固浴溶液中氨含量相对较低,为了更为精确地进行滴定,对氯化氢水溶液按照 1:99 的比例进行稀释,指示剂为甲基橙,将试剂颜色由黄变橙再变红,并保持 30s 不变色作为滴定终点。表 2 为滴定所用稀释后氯化氢水溶液用量。

表 2 用于中和不同氨化方式下凝固浴所用氯化氢水溶液的量

氨化方式	聚合前加氨	聚合后加氨	凝固浴加氨
氯化氢水溶液用量/mL	13.2	11.4	45.7

从表 2 可得,凝固浴加氨方式最终凝固浴溶液中残余的氨较多,而聚合前加氨及聚合后加氨差别不大。

而通过对 3 种纤维样品进行 FT-IR 谱图,利用分峰软件将 N—H 峰(波数为 3200cm^{-1} 、 1400cm^{-1})的校正高度之和与羧基峰(波数为 2240cm^{-1})的高度进行对比,结果见表 3。

表 3 不同氨化方式下得到的初生纤维 N—H 吸收峰与羧基吸收峰的强度比

样品编号	S1	S2	S3
$(I_{1400\text{cm}^{-1}} + I_{3200\text{cm}^{-1}}) / I_{2240\text{cm}^{-1}}$	0.024	0.018	0.007

从表 3 可知,假设羧基峰的校正高度为 1, S1 中 N—H 基团吸收峰强度最大, S3 吸收峰强度最小,表明经过凝固双扩散后, S1 即聚合前加氨方式得到的初生纤维中氨含量最高,而凝固浴中加氨方式得到的初生纤维中氨含量最低。结合表 2 数据可知,在氨用量相当的情况下,与 PAN 分子结合作用最佳的是聚合前及聚合后加氨。而凝固浴加氨的方式在凝固浴溶液中的存留量最大,也佐证了图 2 关于不同加氨方式对于扩散进程影响的推论。

而针对聚合前加氨方式得到的初生纤维样品中氨以及凝固浴溶液中氨含量均比聚合后加氨高的情况,对两者脱单液(脱单过程中脱除的气体经过冷却得到的液体混合物)进行了 pH 检测,结果见表 4。

表 4 不同氨化方式下脱单液的 pH

氨化方式	聚合前加氨	聚合后加氨
pH	7.9	8.6

由表 4 可见,聚合后加氨方式与聚合前加氨方式得到的脱单液均呈弱碱性,而聚合后加氨方式的脱单液 pH 相对较大。由于脱单过程主要是一些未参与反应的丙烯腈单体、二甲基亚砷气体、以及可能产生的氮气。这些物质整体呈现中性或弱酸性。而结果呈现碱性表明,有部分氨随着脱单过程从聚合物体系中脱离,进入到脱单液中。聚合后加氨方式得到的脱单液 pH 较聚合前加氨大表明前者氨化效果不如后者,从而解释了聚合前后加氨在初生纤维晶态结构存在差异的原因。

3 结论

目前主流的 3 种氨化方式中,在使用相同当量氨的情况下,聚合前加氨方式得到的初生纤维中氨

含量最高,氨化效果最为明显,且在相同条件下,纤维凝固更充分,不易形成皮芯结构,晶态结构也相对较为完善。聚合后加氨由于氨气在亚砷中溶解度有限,不易均匀混合,易随着未反应单体在脱单过程中脱除。而凝固浴加氨与大分子结合作用最弱,氨化效果不明显。

参考文献

- [1] 董兴广,王成国,曹伟伟,等.凝固浴条件对 PAN 纤维结构及性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2007,3,23(2):170-173.
- [2] 朱镇,何州文,白会涛,等.牵伸对聚丙烯腈纤维晶态结构的影响及调控[J].高分子材料科学与工程,2018,34(10):50-53.
- [3] 韩曙鹏,徐樛华,曹维宇,等.成纤过程中 PAN 纤维聚集态结构的形成[J].新型炭材料,2006,21(1):54-58.
- [4] 葛曷一.聚丙烯腈原丝与碳纤维结构相关性研究[D].济南:山东大学,2007.
- [5] 杨焯.氨化对聚丙烯腈溶液双扩散行为的影响和机理探究[D].北京:北京化工大学,2017.
- [6] 姜亚平,欧阳琴,陈友汜,等.凝固浴氨化对 PAN 湿法纺丝凝固行为的影响[J].合成纤维工业,2012,35(1):8-10.
- [7] 贾玉亭,刘晓虎,王启利,等.氨化对 PAN 原丝结构性能的影响[J].合成纤维工业,2017,40(5):43-46.

收稿日期:2019-08-26

(上接第 128 页)

参考文献

- [1] 谢苏江.柔性石墨及其复合密封材料的研究和发展[J].化工设备与防护,2004(4):50-52.
- [2] 吴如品.柔性石墨复合材料的制备研究[D].南京:理工大学,2012.
- [3] 任京成,沈万慈.柔性石墨材料和膨胀石墨材料的现状及发展趋势[J].非金属矿,1999(5):5-7.
- [4] 康飞宇.柔性石墨的生产和发展[J].新型炭材料,1993(3):15-17.
- [5] 苏晖.柔性石墨导热性的研究[D].武汉:武汉理工大学,2010.
- [6] 张国良.柔性石墨高温导电性能的应用[J].中国设备工程,1991(9):32-32.
- [7] 李喆,谭力,张坤,等.柔性石墨复合接地材料在输电线路杆塔接地网中的应用研究[J].国网技术学院学报,2017,20(4):4-10.

(上接第 131 页)

- [8] Zhang Z, Sui J, Zhang L, et al. Synthesis of polyaniline with a hollow, octahedral morphology by using a cuprous oxide template[J]. Advanced Materials, 2005, 17(23):2854-2857.
- [9] Zhang L, Wan M, Wei Y. Nanoscaled polyaniline fibers prepared by ferric chloride as an oxidant[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27(5):366-371.
- [10] 李钦堂,陈晓.离子液体中构建溶致液晶[J].科学通报,2017,62(6):478-485.
- [11] 王艳丽,谭德新,陈森,等.纳米 Pd 的六角相液晶模板合成及

- [8] 胡元潮,阮江军,龚若涵,等.柔性石墨复合接地材料及其在输电线路杆塔接地网中的应用[J].电网技术,2014,38(10):2851-2857.
- [9] 姜海生.石墨型接地装置在架空输电线路中的应用[J].中国高新技术企业,2013(6):100-102.
- [10] 韦扬志,丁卫东,张国锋,等.石墨基柔性接地材料及其在南方复杂地质环境防雷接地的应用[J].化工新型材料,2018,46(12):252-255.
- [11] 冯健中,游长江,鲁光,等.不饱和聚酯/玻璃纤维复合材料的研究[J].广州化学,2006,31(3):45-56.
- [12] 谢苏江,蔡仁良.纤维增强柔性石墨——橡胶密封材料的制备及性能研究[J].新型炭材料,1997(4):56-60.
- [13] 林海丹,董巍,列剑平,等.复合型硅烷偶联剂的制备及表征[J].分子科学学报,2018,34(6):486-489.
- [14] 张士华,陈光,崔崇,等.偶联剂处理对玻璃纤维/尼龙复合材料力学性能的影响[J].复合材料学报,2006,23(3):31-36.

收稿日期:2019-08-23

对乙醇的电催化氧化[J].材料研究学报,2014,28(6):413-419.

- [12] 谭德新,王艳丽,卞玲,等.钨/聚苯胺复合团簇的可见光辅助溶致液晶模板合成及对乙醇的电催化[J].高分子材料科学与工程,2017,33(2):11-15.
- [13] 康茹珍,杨善武,贺信莱,等.反应物中氧化剂和掺杂剂浓度对聚苯胺性能与结构的影响[J].北京科技大学学报,2005,27(1):45-49.

收稿日期:2018-09-12

修稿日期:2019-12-08