

水对 PAN/DMSO/H₂O 的流变行为和原丝性能的影响

杜卫平 马彩霞 陈惠芳 秦宗益 潘 鼎

(东华大学材料学院国家纤维材料改性重点实验室,上海 201620)

文 摘 研究了水对 PAN/DMSO/H₂O 纺丝液的流变行为和可纺性能的影响。结果表明,在较高的剪切速率下,PAN 溶液表现出“切力变稀”。而在较低的剪切速率下,随着温度的增加,溶液黏度逐渐变低。水含量对溶液的黏度有较大影响。随着体系中水含量的不同,H₂O - PAN 之间的水和作用于水的脱溶剂作用之间形成竞争,从而决定黏度的变化。适量水的加入可以提高纤维的力学性能。随着纤维拉伸倍数的增加,聚丙烯腈纤维的断裂强度增加,断裂伸长率下降。在一定的纺丝条件下,随着含水量的增加,纺丝原液的可纺性会降低。而适量的水有利于获得具有弥散状微孔的均一结构的原丝。

关键词 PAN, 静态流变, 可纺性, 原丝

Influence of H₂O on Rheological Behaviors and Spinnability of PAN/DMSO/H₂O Spinning Solutions

Du Weiping Ma Caixia Chen Huifang Qin Zongyi Pan Ding

(State Key Laboratory for Chemical Fibers Modification and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract The influence of H₂O on rheological behaviors and spinnability of PAN/DMSO/H₂O spinning solutions was investigated. The results show that PAN solutions show shear thinning at high shear rates. The viscosities of solutions are decreased with rising of the temperature at low shear rate. H₂O content has great influence on the viscosity of the solutions, depending on the hydration of H₂O and PAN or de-solvent effect according to different H₂O content. The addition of proper H₂O can increase the mechanical property of the fibers to a certain level. The breaking strength of PAN fiber increases and the breaking elongation decreases with draw ratio increasing. The spinnability of PAN solution decreases with increasing H₂O content under a certain spinning condition. While, proper H₂O content is favorable to obtaining good polyacrylonitrile precursor with uniform small pores.

Key words PAN, Static rheological, Spinnability, Precursor

1 前言

PAN 纤维是制备高性能碳纤维的理想前驱材料^[1~5]。传统的 PAN 纤维的纺丝方法(湿法纺丝和干湿法纺丝),因其固有的缺点,生成的原丝都存在缺陷、孔洞和皮芯结构,严重影响了最终碳纤维的性能^[6]。凝胶纺丝法是最近几年发展起来的一种新方法,通过该方法在实验室已经获得了较理想的原丝^[7~8]。使 PAN 溶液发生凝胶转变的一种简单的方法就是在体系中添加非溶剂^[9]。

国内学者经过近 30 年的研究,已经达成一种共识:优质 PAN 原丝是制备高性能碳纤维的前提^[10]。流变学测试可以方便的研究纺丝原液和凝胶体的结构、形变以及可纺性,为纺丝条件的控制提供参考^[11]。目前,非溶剂在纤维成型过程中的影响的研究还比较少^[12]。本文揭示了原液中非溶剂的加入对原液流变行为、可纺性以及原丝结构形态的影响。

2 实验

2.1 材料

收稿日期:2008-12-17;修回日期:2009-03-11

基金项目:国家 973 项目(2006CB605303);国家自然科学基金项目(50333050);上海市基础理论项目(07DJ14002);高等学校学科创新引智计划(111-2-04)资助

作者简介:杜卫平,1979 年出生,博士,主要研究 PAN 基碳纤维原液的溶胶凝胶转变研究。E-mail:duweiping@dhu.edu.cn

PAN,上海合成纤维研究所,黏均分子量 8.0×10^4 g/mol;二甲基亚砜(DMSO),分析纯,上海波尔化学试剂有限公司;去离子水。

2.2 PAN/DMSO/H₂O 纺丝液的制备

将PAN和所用玻璃器具在70℃烘箱中干燥3h。将适量的DMSO和水配成一定比例的混合溶剂,搅拌均匀。加入一定量的PAN,55℃下溶胀4h,之后再在70℃下搅拌4h,以保证PAN全部溶解均匀。最后在70℃的真空干燥箱中进行脱泡处理,保温备用。各组份的质量分数见表1。

表1 纺丝液中各组分的含量

Tab.1 Content of PAN, DMSO and H₂O in PAN/

| 试样 | DMSO/H ₂ O systems | | %(质量分数) |
|----------------|-------------------------------|------|---------|
| | PAN | DMSO | |
| 1 [#] | 23 | 77 | 0 |
| 2 [#] | 23 | 75 | 2 |
| 3 [#] | 23 | 73 | 4 |
| 4 [#] | 20 | 80 | 0 |
| 5 [#] | 20 | 79 | 1 |
| 6 [#] | 20 | 78 | 2 |
| 7 [#] | 20 | 77 | 3 |
| 8 [#] | 20 | 76 | 4 |
| 9 [#] | 20 | 75 | 5 |

2.3 流变测试

静态流变实验在RS150L型德国哈克锥板流变仪上进行,剪切速率为1000~0.1/s。实验数据取3次测试的平均值。

2.4 纤维纺制及牵伸

用自制的小纺丝机,选用单孔直径为0.8mm、长径比是10的喷丝板,以一定挤出速度纺制初生纤维,纺丝温度为(70±0.2)℃,凝固浴浓度为60% DMSO水溶液。所得初生纤维经过80℃热水牵伸,再经沸水拉伸,蒸汽拉伸得到聚丙烯腈原丝。

2.5 性能测试

2.5.1 纤维纤度

取50cm原丝样品量,称重,再经计算得到纤度/dtex。每个样品称3次,取其平均值。

2.5.2 纤维的力学性能

在一定条件下对纤维拉伸使之断裂,在记录纸上记录纤维所受的负荷与伸长之间的关系,再把负荷除以纤维的纤度得到断裂强度,把伸长除以试样的夹持长度得到断裂伸长率。用Testometric 350纤维强伸仪进行测量,夹距20mm,下降速度100mm/min,每组样品测8次,取其平均值。

2.6 纤维截面 SEM 测试

采用JEOL日本电子株式会社生产的JSM-宇航材料工艺 2009年 第5期

5600LV 电子显微镜观察纤维截面。

3 结果与讨论

3.1 温度对体系流变行为的影响

图1是不同温度下,含4% H₂O的PAN溶液的流动曲线。PAN的浓度分别为20%和23%。可以看出,温度对溶液的黏度有很大影响。同其他高分子溶液一样,在较高的剪切速率下,PAN溶液表现出明显的“切力变稀”^[13]。这是因为在切力作用下,高分子中的缠绕被打开,分子沿切力方向的排列更加有序,从而使得溶液黏度降低^[14~15]。而在较低的剪切速率下,温度对黏度的影响更加显著。随着温度从60℃上升到80℃,溶液的表观黏度逐渐减小。这是因为,随着温度的增加,分子的运动加剧,大分子中的缠绕被打开的就越多,流动性越好,因此黏度下降。另外,PAN溶液的浓度对体系的黏度也有很大影响。PAN浓度越大,黏度也越大。这主要是大分子的数量增加,分子链增多,缠绕更大的缘故。

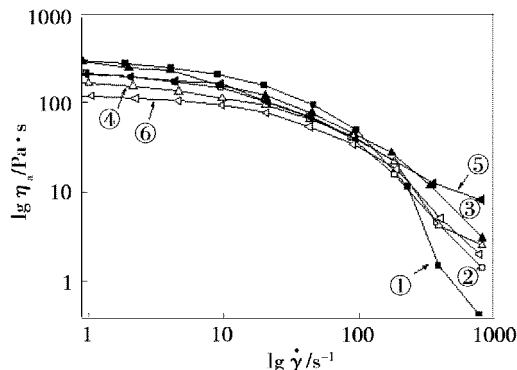


图1 剪切速率与表观黏度的关系

Fig.1 Relationship between η_a and shear rate

for PAN solutions

①3[#],60℃;②8[#],60℃;③3[#],70℃;

④8[#],70℃;⑤3[#],80℃;⑥8[#],80℃。

3.2 水含量对体系流变行为的影响

水在纺丝液凝胶化过程中的作用已经有过报道^[16~17]。但是,水是如何发挥作用的依然没有达到统一的认识。本文通过不同水含量的研究,对PAN体系的流变行为进行了初步研究,见图2。在较低的剪切速率下,水含量从0增加到2%,溶液黏度降低,但随着水含量继续增加到4%,黏度又有所上升。文献[18~19]报道,由于极性较强,不同的PAN分子链的氰基之间可以相互吸引。但当体系中加入水分子以后,水分子可以和N原子之间产生一种类似于氢键的作用,从而削弱了PAN分子之间的原有作用,使得PAN分子的自由运动加强,黏度降低。但是,随着水含量的进一步增加,水分子的数量超越了和—CN发生水合作用所需要的用量。多余的水分子就会将溶液中与PAN作用的DMSO“抢夺”过来,这是因为

水和 DMSO 的极性近似,相似相溶的结果使得 PAN 发生了脱溶剂效应,产生聚集,从而使得黏度又有所增加。

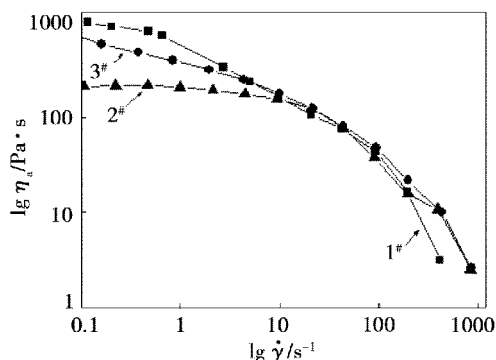


图2 80°C时,水含量对纺丝液(PAN23%) η_a 的影响

Fig.2 Influence of H_2O content on η_a of PAN solutions(23%) at 80°C

对相同剪切速率下的水含量、温度和黏度的关系做了研究(图3)。PAN 溶液的浓度为 20%,水含量分别为 0%、1%、2% 和 4%。可以看出,和上面提到的情况类似,在 20% 的 PAN 溶液中,黏度也是随着水含量的增加先降低后升高。另外,比较 4 条曲线可以发现,随着温度的增加,每条曲线上的黏度最低点所对应的水含量往右偏移。也就是说,温度越低,脱溶剂化作用越明显^[20]。

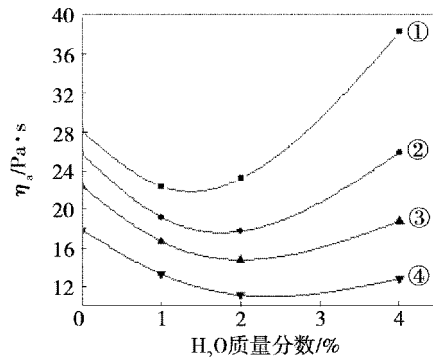


图3 黏度随温度和水含量不同的变化

Fig.3 Relationship between η_a and different H_2O content and temperature
①45°C;②60°C;③70°C;④80°C。

3.3 水含量对试样拉伸后力学性能的影响

对 4# ~ 9# 试样进行多级拉伸,并对所得的原丝进行力学性能测试。拉伸倍数及测试结果如表 2 所示。比较可知,随着水含量的增加,纤维的断裂强度随含水量的增加先增大后减小,在 2% 出现一个最大值,非溶剂水的加入在一定程度上提高了原丝的力学性能。这是因为水分子的加入有利于纤维形成均匀的结构,从而使原丝强度得到提高。此外,原液中水含量不是越多越好,适当的水含量才有利于纤维强度的提高。

表 2 水含量对纤维力学性能的影响

Tab.2 Effect of H_2O content on mechanical properties of fibers

| 样品 | 初拉伸倍数 | 沸水拉伸倍数 | 蒸汽拉伸倍数 | 断裂强度/ $cN \cdot dtex^{-1}$ | 断裂伸长率/% | 初始模量/ $cN \cdot dtex^{-1}$ |
|----|-------|--------|--------|----------------------------|------------------|----------------------------|
| 4# | 10 | 2 | 1.5 | 5.78 ± 0.46 | 15.59 ± 1.29 | 82.65 ± 6.36 |
| 5# | 10 | 2 | 1.5 | 5.94 ± 0.49 | 15.10 ± 11.6 | 89.70 ± 7.62 |
| 6# | 10 | 2 | 1.5 | 6.63 ± 0.51 | 13.68 ± 1.09 | 101.36 ± 8.01 |
| 7# | 10 | 2 | 1.5 | 6.55 ± 0.57 | 13.76 ± 1.24 | 97.75 ± 8.50 |
| 8# | 10 | 2 | 1.5 | 6.22 ± 0.42 | 13.54 ± 1.19 | 93.58 ± 8.52 |
| 9# | 10 | 2 | 1.5 | 5.81 ± 0.57 | 12.88 ± 1.29 | 88.62 ± 7.71 |

3.4 水含量对沸水拉伸后纤维力学性能的影响

对不同含水量的 PAN 原液(20%)纺成的初生纤维进行沸水拉伸,拉伸倍数都是 2,沸水拉伸后纤维的断裂强度和伸长率如图 4 所示。

随着水含量的增加,纤维的断裂强度随含水量的增加也呈现出先增大后减小的趋势,并且在 2% 出现一个最大值。断裂伸长率没有太大的变化,但到 4% 有较明显的下降。这同样也说明了只有适当的水含量才有利于纤维强度的提高。

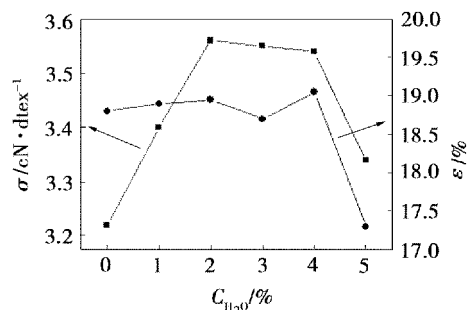


图4 纤维 σ 、 ϵ 与 C_{H_2O} 的关系

Fig.4 Relationship between σ , ϵ and H_2O content of polyacrylonitrile spinning solution

3.5 拉伸倍数对纤维力学性能的影响

对于含水量是2%的初生纤维(PAN 20%)进行热水拉伸,结果见图5。可看出,随着拉伸倍数的增加,纤维的断裂强度增加,断裂伸长率降低。高聚物经拉伸,分子链得到取向,其伸直链段的数目增多,而折叠链段的数目减少,进而高聚物纤维的力学性能也得到了提高。

拉伸倍数越高,成品丝断裂强度越高、断裂伸长率越低。但拉伸倍数过高,纤维会产生毛丝和断头;过低,则会使拉伸不均匀,出现“橡皮筋丝”等。故拉伸倍数应选择在大于自然拉伸倍数,小于断裂拉伸倍数的一个范围。拉伸倍数主要受纺丝速度的影响,和喷丝头拉伸倍数、纺丝温度和预取向度也有关系^[21]。

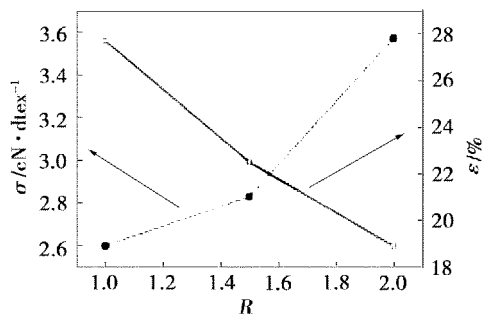


图5 纤维在沸水中 σ 、 ϵ 与拉伸倍数 R 的关系

Fig.5 Relationship between σ , ϵ and R in boiling water

3.6 水含量对原液可纺性的影响

可纺性的强弱可以用直观参数 V_{1m} , 即用凝固浴的最大卷绕速度来表征。图6是原液含水量与可纺性的关系。

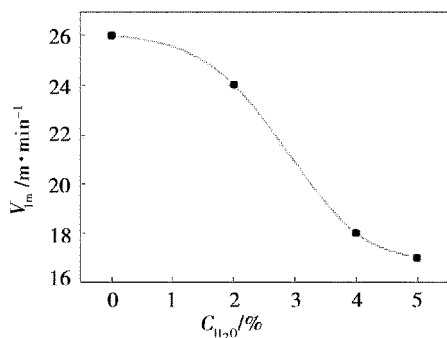


图6 V_{1m} 与 C_{H_2O} 的关系

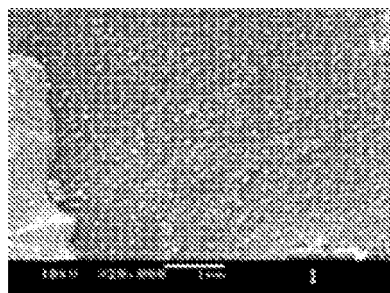
Fig.6 Relationship of V_{1m} and H_2O content

在一定的纺丝条件下随着原液中含水量的增加,纺丝溶液的可纺性降低。对于干湿纺而言丝条的断裂主要因为毛细波引发的内聚能断裂引起。非溶剂水的加入会使体系对温度的敏感程度增加,所以当纺丝液从喷丝口挤出后,由于温度的变化,原液的性质也会发生变化,即黏度增加,弹性模量增加。这种变化随着非溶剂水的含量的增加而加强。这种因为热致变引起的原液弹性模量的骤然增加,加剧了丝条的宇航材料工艺 2009年 第5期

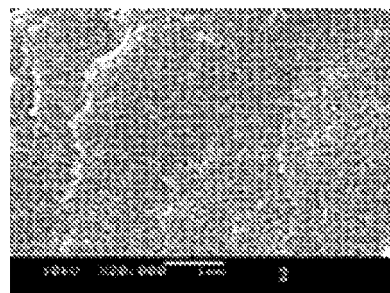
内聚能断裂,因此纺丝原液的可纺性下降。

3.7 水含量对原丝微结构的影响

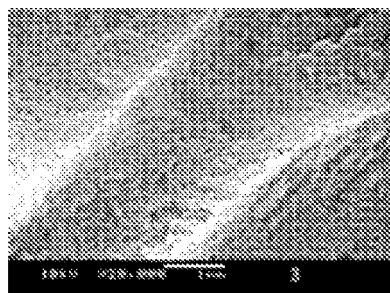
图7是PAN(20%)截面的SEM照片。



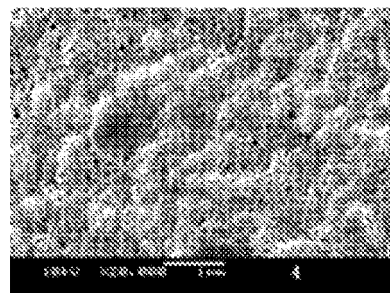
(a) 4# 试样



(b) 6# 试样



(c) 8# 试样



(d) 9# 试样

图7 原丝截面的扫描电镜照片

Fig.7 SEM graph of PAN precursor cross section

从图7(a)可以看出,由不含水的原液得到的聚丙烯腈原丝结构比较致密,不利于后续预氧化的进行,而含水2%和4%的原丝结构比较均匀,呈现弥散状分布的小孔,这种结构使原丝在氧化过程中能够更均匀地氧化,是非常理想的原丝结构。含水5%的原丝孔洞变得较大,呈蜂窝状,大孔结构会大大降低纤维的力学性能。因此,原液中加入适量的水才能获得

具有弥散状小孔的均一结构。这可能是由于适量水的加入有利于快速形成凝胶态的初生纤维,从而获得均一结构。

4 结论

(1)水的加入可以显著改变溶液的黏度。当水含量较低时,黏度降低,随着水含量的增加,黏度又逐渐增加。这取决于 H_2O -PAN之间的水与作用于水的脱溶剂两种作用之间的竞争。

(2)水的加入一定程度上提高了纤维的力学性能。随着原液中水含量的增加,聚丙烯腈纤维的力学性能先上升再下降,适当的水含量才有利于纤维强度的提高。随着纤维拉伸倍数的增加,聚丙烯腈纤维的断裂强度增加,断裂伸长率下降。

(3)在一定的纺丝条件下,随着原液中含水量的增加,纺丝溶液的可纺性下降。通过对原丝截面扫描电镜的观测发现,适量的水有利于获得弥散状分布微孔的均一结构。随着含水量的增加,纤维内部的孔洞逐渐变大,从而降低纤维的力学性能。

参考文献

- 1 Bahl O P, Manocha L M. Characterization of oxidized PAN fibers. *Carbon*, 1974;12(4):417~423
- 2 Bahl O P, Mathur R B. Effect of load on the mechanical properties of carbon fibers from PAN precursor. *Fiber Science and Technology*, 1979;12(1):31~37
- 3 Donnet J B, Bansal R C. *Carbon fibers*. New York: Marcel Dekker Inc., 1984:25
- 4 Wang X Z, Jie L, Gang W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon*, 2003;41(14):2805~2812
- 5 Gupta A K, Paliwal D K, Bajaj P. Acrylic precursors for carbon fibers. *JMS - REV Macromol. Chem. Phys.*, 1991;C31(1):1~89
- 6 Gadecki F A. *History: Acrylic Fiber Technology and Applications*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995:25
- 7 Kikutani T. Formation and structure of High Mechanical Performance Fiber. II. Flexible Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002;83:559~571
- 8 Barham P J, Hill M J, Keller A. Gelation and production of surface grown polyethylene fibers. *Colloid & Polymer Science*,

1980;258:899~908

- 9 Nagashima N, Matsuzawa S, Okazaki M. Effects of heat treatment on tensile properties of high-strength poly(vinyl alcohol) fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996;62:1551~1560
- 10 Zhang W X, Liu Jie, Wu Gang. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon*, 2003;41:2805~2812
- 11 Schramm G. *A Practical Approach Rheology and Rheometry*. Gebrueder HAAKE GmbH, 1994:25
- 12 Wood H, Sourirajan S. The effect of additives, solvent type, and polymer concentration on macromolecule dimensions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991;43(1):213~217
- 13 Jian M K, Abhiraman A S. Conversion of acrylonitril-based precursor fibres to carbon fibers. *J. Mater. Sci.*, 1987;22:278~283
- 14 Rehage H, Hoffmann H. Rheological properties of viscoelastic surfactant systems. *J. Phys. Chem.*, 1988;92:4712~4718
- 15 Chiu H, Wang J. Characterization of the rheological behavior of UHMWPE gels using parallel plate rheometry. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998;70:1009~1016
- 16 Nobuaki Takahashi, Toshiji Kanaya, Koji Nishida et al. Effects of cononsolvency on gelation of poly(vinyl alcohol) in mixed solvents of dimethyl sulfoxide and water. *Polymer*, 2003;44:4075~4078
- 17 Toshiji Kanaya, Ohukra M, Takeshite H et al. Gelation process of poly(vinyl alcohol) as studied by small-angle neutron and light scattering. *Macromolecules*, 1995;28:3168~3174
- 18 Daumit G P, Ko Y S, Slater C R et al. Formation of melt-spun acrylic fiber which are well suited for thermal conversion to high strength carbon fiber. *US Patent*, 4,981,752, 1991
- 19 Piculell L, Thuresson Kand Lindman B. Mixed solutions of surfactant and hydrophobically modified polymer. *Polymer for Advance Technology*, 2001;12:44~69
- 20 Bisschops J. Gelation of concentrated polyacrylonitrile solutions. *J. Polym. Sci.*, 1955;XVII:89~98
- 21 何曼君,陈维孝,董西侠编. *高分子物理*. 第一版. 上海:复旦大学出版社,1990:97

(编辑 吴坚)