

# PAN基碳纤维原丝表面形态控制研究

刘朋飞

(河南永煤碳纤维有限公司 河南 商丘 476000)

**[摘要]** PAN基碳纤维原丝使用期间, 油剂会对其造成一定影响, 本文通过分析、归纳影响因素。选择电子显微镜扫描PAN基碳纤维原丝表面形态(沟槽), 通过分析PH值、凝固浴 $\phi$ (二甲基亚砜)、负牵伸倍数、温度等指标的变化, 加强对沟槽形态的管控。本文研究结果表明, 凝固浴 $\phi$ (二甲基亚砜)在一定范围内提升, 随着温度的降低, PH值提升, 牵伸倍数增加, 可加深沟槽。

**[关键词]** PAN基碳纤维原丝; 表面形态; 控制措施; 油剂影响

**[DOI]** 10.12252/j.issn.2096-6261.2021.10.2008

碳纤维本身具有高比强度、耐高温、抗辐射、高比模、小密度、导电、耐化学腐蚀、传热、抗疲劳及耐热冲击等优势, 广泛应用在交通运输、航空、土木建筑及体育方面<sup>[1]</sup>。作为脆性材料的一种, 碳纤维表面、内部却下, 会制约碳纤维的力学性能, 对其提升造成影响, 缺陷总量中, 表面缺陷占比90.0%以上, 拉伸强度影响大于内部缺陷<sup>[2]</sup>。湿法纺丝纤维表面存在着较多的沟槽, 这属于一种表面缺陷, 对影响碳纤维的力学性能, 在承受拉伸负荷时, 沟槽为应力集中区域, 缓和与释放难度较大。此处, 纤维会先断裂, 轴向沟槽为先天性, 由PAN基碳纤维原丝缺陷遗传, 这也是湿法纺丝工艺的特征<sup>[3]</sup>。与此同时, 表面沟槽的存在, 可实现复合材料层间剪切性的提升, 与界面良好结合之后, 能够实现载荷的有效传递, 充分展现碳纤维的高强度、高模量特点, 实现复合材料机械性能的提升。基于此, 研究PAN基碳纤维原丝形态控制十分关键。

## 一、油剂对PAN基碳纤维原丝的影响

### (一) 上油率

纤维上油率影响因素较多, 比如: 纤维含水率、温度、油剂浓度、上油时间等, 实验结果表明, 在25℃室温下, 上油时间、纤维含水量、上油率及油剂浓度为正比。在纤维含水量不同时, 随着含水量高的上油率低于含水量低, 可见水不利于油膜的存在。上油率偏低, 则会导致油剂无法在纤维表面形成油膜, 会影响纤维耐磨性, 且产生抗静性, 导致表面缺陷形成。一旦上油率增加, 油膜厚度也会增加, 预氧化阶段, 会阻碍氧的渗透, 加速硅氧化物的产生, 影响氧化炉的使用寿命, 在高温碳化阶段, 若过量油剂内残留的硅无法及时逸出, 则会残留在纤维表明, 导致PAN基碳纤维原丝表面缺陷产生<sup>[4]</sup>。

### (二) 油剂对原丝的影响

#### 1. 避免粘连和并丝

上油原丝对比未上油原丝, 前者的表明更加光滑, 单丝粘连冰丝发生率降低。在干燥密化环境内, 温度对比, 干燥辊高于PAN纤维玻璃化, 非晶区内大分子连流动性较强, 此阶段单丝接触, 会促使大分子链之间产生相互作用, 极易缠绕在一起<sup>[5]</sup>。上油之后, 在单丝表面, 油剂会形成保护膜, 间隔开之后, 大分子之间也不会产生任何的作用力。

#### 2. 减少表面磨损

油剂产生的油膜, 会隔开纤维与传动辊, 油剂本身具有润滑性作用, 可将原丝表面的摩擦损伤、毛丝断丝率降低, 实现纤维断裂伸长率、力学性能的提升。

#### 3. 提高集束性

未上油原丝内的静电, 会导致单丝排斥, 呈现分散状, 影响集束性。对外观与氧化过程产生影响, 在纤维表面附着油剂之后, 油剂层会逸散静电荷, 提升其集束性。若是上油率过高, 会导致单丝粘结, 在预氧化过程中, 无法均匀与氧气结合。

### (三) 油剂对预氧丝的影响

#### 1. 提升集束性与耐磨性

预氧化过程中, 少量油剂会分解、挥发, 大部分残留在纤维表面上, 残留的油膜有显著的抗静电、抗磨损作用, 其原理与原丝阶段一致。

#### 2. 减少预氧化过程热融并丝

预氧化过程中, 原丝会发生环化、氧化、脱氧反应, 会加速热的释放。散热不畅, 会导致预氧丝表面局部过热, 出现热融并丝, 或断裂。油剂形成的油膜, 能够将放热速度减缓, 确保均匀放热, 避免局部过热<sup>[6]</sup>。但是, 过高上热率, 会对热量的扩散产生阻碍, 导致新的局部过热情况发生。

#### 3. 缓解“皮芯”结构

预氧化过程中, 原丝要与氧结合, 形成氧化层, 阻碍氧的继续渗透, 单丝芯部结合不到足够的氧气, 进而使得预氧丝形成特有的“皮芯”。油剂产生的油膜, 可阻挡氧, 能够降低单丝表层、氧的结合速率, 将皮层形成过程减缓, 促使更多的氧进入到芯部, 参与相应的反应。

#### 4. 不利因素

预氧化阶段油剂硅能够与氧结合, 生成二氧化硅细微颗粒, 污染物附着在纤维表面, 会对氧的渗入、热量释放造成影响。持此之外, 颗粒附着在氧化炉进口、出口、孔板及侧壁等部位, 会导致炉内进风不畅、排风不畅, 影响其气流与温度, 表现为预氧丝性能缺陷, 需要合理控制上油率。

### (四) 油剂对碳丝的影响

#### 1. 拉伸强度

油剂虽说可提升碳丝拉伸强度, 但上油率过高, 则会适得其反。高温碳化阶段, 油剂内的硅会在纤维表面产生碳反应, 生成硅碳化物, 与氮气反应, 生成硅氮化合物。此部分污染物为脆性, 多附着在纤维表面, 会加剧应力的集中, 成为纤维断裂中最为薄弱的环节。

#### 2. 表面缺陷

高温碳化阶段, 油剂基本分解完毕, 若过量, 分解产物、污染物会附着在表面, 形成粘连并丝, 极易断裂。大量油剂附着在纤维表明, 会抑制焦油杂质, 影响其挥发, 导致单丝粘连并丝, 使得表面缺陷产生。

## 二、PAN基碳纤维原丝表面形态控制试验

## (一) 实验部分

### 1. 原材料与仪器

吉林石化公司丙烯腈厂提供的工业级丙烯腈；上海试剂四厂提供的偶氮二异丁腈分析纯；日本磐田化学工业株式会社提供的工业级甲叉丁二酸；河北沧州东丽公司提供的工业级二甲基亚砷；吉林石化公司提供的工业级丙烯酸甲酯。PAN基碳纤维原丝制备选择吉林石化公司研究院30t/a原丝中试装置制备。

### 2. PAN原丝制备

PAN聚合液选择三元溶液聚合制备，经过计量泵、喷丝板后，聚合液进入到凝固浴。通过改变其温度、浓度、PH值、负牵伸制备凝固初生纤维。经过进一步分离、牵伸、水洗、上游、干燥、牵伸、定型处理周，获得PAN原丝。

### 3. PAN原丝表面形态表征

纤维表面形态观察，选择日立公司S3000N型扫描电镜。

## (二) 结果与讨论

### 1. 凝固浴 $\phi$ （二甲基亚砷）对PAN原丝表面形态的影响

分析在45.0%、55%、65%、75%浓度下，分析凝固浴 $\phi$ （二甲基亚砷）碳纤维原丝的SEM图。

基于分析可得知，凝固浴浓度的提升，会加深制备原丝表面沟槽，且会对出生纤维的凝固速度、程度造成影响，表明凝固程度凝固值会受到凝固浴浓度的影响。随着凝固浴浓度的增加，凝固值会降低，纤维皮层形成速度减缓，增加皮层柔韧度，减少表面形态的束缚，降低对分子链恢复的阻力，加深表面沟槽。

### 2. 凝固浴温度对PAN原丝表面形态的影响

分析在30℃、40℃、50℃、60℃下，分析纤维原丝SEM图。基于分析可得知，随着凝固浴温度的增加，原丝表面的沟槽会变浅。凝固浴温度会影响凝固速度，温度越高，则扩散系数越大，凝固速度越快，借助分子扩散，纤维芯层的凝固速度回增加，芯层致密均质，皮芯差异较小，纤维变形难。随着凝固浴温度的增加，喷丝板喷出的丝条挤出胀大反应能力减缓，表面沟槽变浅。

### 3. 凝固浴PH值对PAN原丝表面形态的影响

分析PH值8.0、9.0、10.0、11.0下，碳纤维原丝SEM图。基于分析可得知，PH值为8.0时，原丝表面沟槽较浅，随着凝固浴PH值增加，原丝沟槽加深。在凝固双扩散中，氢化凝固浴，能够实现PAN亲水性的提升，生成的氢键数目增加，能够抑制水的扩散速度。凝固浴PH值提升，会抑制凝固剂水分子扩散速度，加重纤维的径向收缩，导致初生纤维表面的折叠皱褶加深。

### 4. 凝固浴负牵伸对PAN原丝表面形态的影响

分析在-5.0%、-15.0%、-25.0%、-35.0%时，碳纤维原丝SEM图。基于分析可得知，在负牵伸为-5.0%时，原丝表面沟槽较浅，随着凝固浴负牵伸的增加，表面沟槽会加深。通过提升凝固浴负牵伸，能够促使纤维在凝固过程中，受到的外加张力减少，经过喷丝板聚合液挤出后，胀大效应增加，加深出生纤维沟槽。通过提升凝固浴的负牵伸，可降低纤维表层的取向度，加强表层内收缩变形能力，加深出生纤维沟槽。

### 5. 纤维表面形态对碳纤维性能的影响

PH值变化会对原丝表面形态产生明显影响，PH值会对碳

纤维原丝不同表面沟槽程度、力学性能造成影响，见下图1。

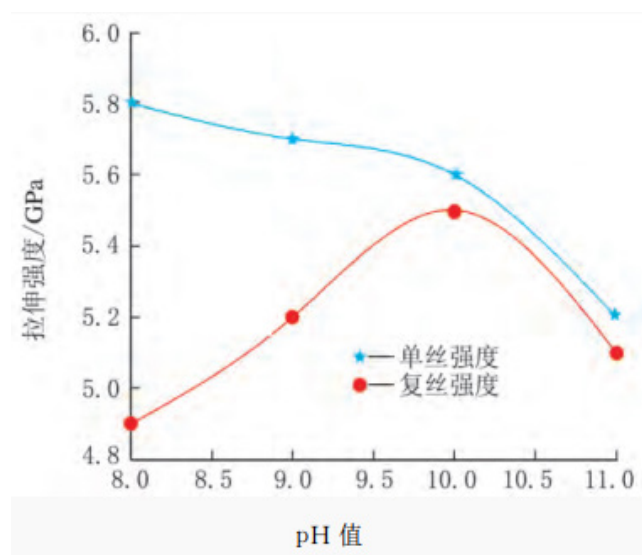


图1 不同凝固浴PH值制备的纤维拉伸强度

基于图1分析可得知，随着凝固浴PH值的提升，碳纤维的单丝拉伸强度会降低，可见碳纤维表面机械损伤增加，会导致碳纤维单丝拉伸强度降低。碳纤维复丝拉伸强度随着凝固浴PH值的提升，先升高后降低，且强度差距逐步减少。主要是因随着表面沟槽的加深，使得碳纤维表面积提升，碳纤维与胶液结合力增加，提升了碳纤维复丝力学性能。凝固浴PH值为10.0时，碳纤维复丝拉伸强度处于最高值，可见此时碳纤维表面形态，能够促使碳纤维拉伸强度最大化发挥。在凝固浴PH值为11.0时，碳纤维表面的沟槽加深，会加剧单丝拉伸强度损伤，碳纤维复丝表面的拉伸强度也无法提升。基于此，需要合理控制碳纤维表面沟槽，以此确保其力学性能充分发挥出来。

## 三、结语

基于本文上述分析可得知，随着凝固浴 $\phi$ （二甲基亚砷）的提升，会影响凝固值，导致原丝表面沟槽加深。随着凝固浴温度的增加，会对凝固双扩散速度、聚合液挤出胀大效应造成影响，使得原丝表面沟槽变浅。凝固浴PH值的提升，会影响凝固剂水分子，促使其朝着PAN扩散速度增加，加深原丝表面的折叠皱褶；凝固浴负牵伸的提升，通过影响聚合液挤出胀大效应、纤维表层取向度，能够加深原丝表面沟槽；适宜的碳纤维表面沟槽，能够充分发挥纤维力学性能。

## 参考文献

- [1] 刘晗. 螺旋状叠层碳纤维原丝及其制备工艺的分子动力学模拟研究[D]. 北京化工大学, 2021.
- [2] 辛丙靖, 李鹏. 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维原丝油剂制备方法探究[J]. 大众标准化, 2020(21): 136-137.
- [3] 李健华. 环氧改性碳纤维原丝油剂的合成及其性能研究[D]. 吉林化工学院, 2020.
- [4] 张大勇. 聚丙烯腈基碳纤维原丝的300米/分干湿法纺丝工艺[D]. 哈尔滨工业大学, 2016.
- [5] 刘晖, 孔令强, 宋邦琼, 冷晓贵, 廉信淑. PAN基碳纤维原丝表面形态控制研究[J]. 化工科技, 2016(02): 40-43.