

同轴静电纺丝再经两步后处理制备 PAN 基中空碳纤维^{*}

孙良奎 程海峰 楚增勇^{**} 周永江

(国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室 长沙 410073)

摘 要 采用聚丙烯腈(PAN)溶液作为壳层,甲基硅油作为芯层,利用同轴静电纺丝技术制备出外径为 $3\ \mu\text{m}$ 的同轴 PAN 复合纤维,经过预氧化和炭化后可以制得直径约为 $1\ \mu\text{m}$ 的中空碳纤维.采用扫描电镜(SEM)观察中空纤维形貌.傅立叶红外光谱分析仪(FIR)表征了热处理前后纤维成分变化.分析了同轴射流结构、芯液/壳液流速比 $V_{\text{in}}/V_{\text{out}}$ 对中空结构的影响.研究表明,同轴内针尖伸出外针尖的距离 Z_p 是影响同轴射流形成的主要因素,伸出长度 Z_p 约为外针孔半径 r_{out} 的 $1/2$ 时得到同轴射流, $Z_p > 0.7r_{\text{out}}$ 时从冠状锥体周围产生许多射流,不能在锥顶部形成同轴射流.芯液/壳液流速比 $V_{\text{in}}/V_{\text{out}}$ 对中空结构的形成有较大影响,当 $V_{\text{in}}/V_{\text{out}} = 0.5$ 时得到多孔纤维,增大芯液流速,当 $V_{\text{in}}/V_{\text{out}} = 1$ 时得到中空纤维,继续增大 $V_{\text{in}}/V_{\text{out}} = 2$ 时得不到同轴射流.

关键词 中空碳纤维, 同轴静电纺丝, 微纳管

中空纳米纤维具有更大的比表面积,因此在催化工业,传感器,水净化,储氢工业等领域有广泛的应用.传统的制备中空纤维的方法有模板法和分子自组装法,模板法主要分为 3 步,模板制作,采用化学气相沉积(CVD)或者物理气相沉积(PVD)使壳层材料沉积在模板上,最后去掉模板,形成中空纤维.模板法得到的纤维较粗,如果要得到纳米纤维,则通常采用分子自组装法,目前人们用这两种方法已经得到多种纳米中空陶瓷纤维.

中空碳纤维与实心碳纤维相比,由于具有中空结构,内外壁总的比表面积比实心碳纤维大,故其吸附性能大大提高,在储氢工业,环境保护,水净化等领域有广泛应用.东华大学的朱群玉^[1]对中空碳纤维的吸附性能进行了比较深入的研究.在军事上,隐身材料向薄、轻、宽、强方向发展,用中空纤维来制备轻质介电损耗吸收剂,可以大大降低吸波材料密度,由于具有了中空结构,还可能产生新的吸波机理,提高吸波材料的吸波性能.

聚丙烯腈(PAN)基中空碳纤维的研制始于 20 世纪 70 年代,美国在 1977 年首次发表了关于 PAN 中空纤维的专利^[2],国内东华大学采用湿法纺丝制备了直径在 $20 \sim 100\ \mu\text{m}$ 的中空碳纤维.

近年来,静电纺丝法在制备纳米纤维领域取得了令人瞩目的成绩^[3-5],最近兴起的同轴静电纺丝技术与前面的模板合成法相比,无需很多步骤,一步就可以得到中空纳米管. Loscertales^[6]等采用重矿物油作为芯层溶液,聚乙烯基吡咯烷酮

(PVP)和 $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ 的乙醇溶液作壳层材料,电纺得到同轴纤维,通过溶剂萃取芯层的矿物油或者 500°C 灼烧,得到中空的纳米陶瓷管. Zussman^[7]采用 PAN 作壳层,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作芯层,得到同轴纤维,高温使 PMMA 分解,得到外直径 $2\ \mu\text{m}$ 左右的中空碳纤维.目前国内对静电纺丝制备中空纤维这一领域研究甚少,本文采用自制 PAN 溶液作壳层,甲基硅油作芯层,同轴静电纺丝制得同轴 PAN 复合纤维原丝,经过热处理,甲基硅油挥发,制得直径约为 $1\ \mu\text{m}$ 的中空碳纤维.采用红外谱图表征了热处理前后纤维结构的变化,采用 SEM 对其形貌进行了表征.

1 实验部分

1.1 同轴静电纺丝原理

在传统静电纺丝装置的基础上,对喷丝针头加以改进,得到同轴电纺喷丝头,如图 1 所示.

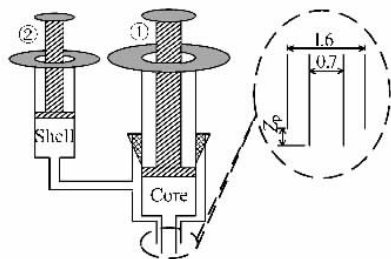


Fig. 1 The setup for coaxial electrospinning

将芯质和壳质材料的溶液分装在两个不同的

注射器中,喷丝系统则由两个同轴但内径不同的毛细管组成,在高压电场的作用下,外层液体流出后与芯质液体汇合,由于纺丝过程中两种溶液在喷口处汇合时间很短,加上聚合物的扩散系数较低,固化前不会混合到一起,如图 2. 在高压电场力作用下,壳层液体经高频拉伸,高速喷射,高速喷射时内外层溶液交界面将产生强大的剪切应力^[6],芯层溶液在剪切应力作用下,沿着壳层同轴运动,弯曲电动变形并固化成为超细共轴复合纳米纤维,根据需要采用不同的收集装置收集. 除去芯质材料,留下壳层材料,得到中空纤维.

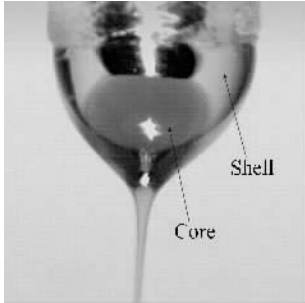


Fig. 2 Schematic illustration of compound droplet

1.2 PAN 溶液的制备

采用溶液合成法^[8],二甲基亚砜(DMSO)作溶剂,2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)作引发剂,丙烯腈(AN)和衣康酸(IA)作为单体共聚. 氮气保护,在 60~70℃ 反应 36 h,得到金黄色透明溶液. 将溶液滴少量(0.110 g)于玻片上,烘干后称取固体质量为 0.020 g,所合成的 PAN 溶液的质量百分含量为 18.2%. 干燥后对其进行了红外表征,凝胶色谱测定其数均分子量为 6×10^4 .

1.3 同轴静电纺丝

H201 甲基硅油(杭州师范学院附属工厂)装入注射器①,自制 PAN 溶液装入注射器②,内针孔直径 0.7 mm,外针孔直径 1.6 mm,内针尖伸出外针尖约 0.4 mm,运用 WZS-50F6 双通道微量注射泵(浙江大学医疗仪器有限公司)分别调节 PAN 溶液和甲基硅油的注入速率. DW-P530-1ACCC 高压直流电源(天津市东文高压电源厂)作为静电发生器,将高压传输线接在同轴针尖上,调节电压至 15 kV 时,同轴针尖形成稳定射流. 纤维接收在接地铝板上,称取纤维原丝质量.

1.4 纤维热处理

将静电纺丝纤维在 250℃ 预氧化处理 2 h,然后在管式炉中 N₂ 保护的情况下 900℃ 炭化 2 h. 红

外表征纤维原丝,预氧丝及炭化后纤维的吸收峰,扫描电子显微镜(SEM)观察纤维形貌. 记录纤维热处理前后的质量.

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对同轴射流形成的影响

PAN 溶液和甲基硅油在针尖形成复合液滴,增大电压,外层溶液表面开始累积静电荷,芯质液体表面的电荷也迅速转移到外层溶液表面^[7]. 当静电排斥力大于液滴表面张力时,外层溶液形成射流,同时内层溶液被外层射流拉伸,形成同轴射流,如图 2.

实验发现,同轴针头内针头伸出外针头的距离 Z_p 对同轴射流的形成有较大影响, Z_p 太小,内针头甲基硅油被外层 PAN 溶液堵住,注射泵呈报警状态,此时芯液得不到拉伸,壳液独自形成射流,针尖的泰勒锥较短. 增大 Z_p ,当 Z_p 与外针头半径 r_{out} 的一半相当时,能得到较好的复合液滴和同轴射流,此时泰勒锥体部分明显变长,能清楚地观察到图 2 所示的同轴射流. 继续增大 Z_p ,当 $Z_p > 0.7r_{out}$ 时,PAN 溶液沿内管外表面流出,不能完全将内针头伸出部分完全包覆,此时许多射流从冠状锥体四周射出,得不到稳定的单一同轴射流. 这与 Reznik^[9] 等通过建立理论模型计算得到的结论一致.

中空纤维能否形成与芯层和壳层溶液性质有关,芯液黏度较壳液黏度小时,芯液易被拉伸. 芯液电导率较壳液电导率低时,壳液电荷的弛豫时间短,电荷便向壳液表面集聚,壳液就成为驱动液,带动芯液形成同轴射流^[10]. 表 1 为实验中 PAN 溶液和甲基硅油黏度及电导率比较.

Table 1 Electrical conductivity and viscosity of the PAN solution and the silicon oil

Solution	η (Pa·s), 25℃	σ (mS·m ⁻¹)
PAN	0.71	1.21×10^{-1}
Silicon oil	0.48	0.88×10^{-6}

合成的 PAN 溶液浓度太大,针尖易堵塞,连续纺丝受阻,故将 PAN 溶液浓度调节至 15%,通过调节 PAN 溶液的浓度来调节黏度,此时溶液黏度为 0.71 Pa·s,溶剂二甲基亚砜是极性溶剂,故其电导率较高. 所制备的 PAN 溶液黏度和电导率均满足同轴射流条件.

2.2 芯液/壳液流速比对纤维形貌的影响

芯液/壳液流速比 V_{in}/V_{out} 对中空结构的形成有较大影响,图 3(a)是 $V_{in}/V_{out} = 1/2$ 时得到的纤维炭化后的形貌,发现纤维呈多孔结构,并未得到理想的中空结构.甲基硅油流速较小,其连续成丝性能不好,而且甲基硅油与 PAN 溶液相容性不好,所以液体界面剪切应力较小,此时甲基硅油呈液滴状分布在原丝中,炭化后甲基硅油挥发,得到多孔结构.纤维原丝表面较光滑,炭化后纤维出现“脊”,这是纤维高温处理时内部甲基硅油和小分子物质如 NH_3 等挥发,纤维表面凹陷和分子结构改变所致.

图 3(b)是 $V_{in}/V_{out} = 1$ 时得到的纤维炭化后的形貌,可以发现明显的中空结构,纤维外径约 $1\ \mu m$.增大芯液的流速,此时界面剪切应力足以使甲基硅油连续分布在纤维内部.纤维壁厚约 $200\ nm$.再增大流速比 $V_{in}/V_{out} = 2$ 时,PAN 溶液不能包覆甲基硅油,在针尖得不到同轴射流,甲基硅油呈液滴状滴下.只有 PAN 溶液形成射流.

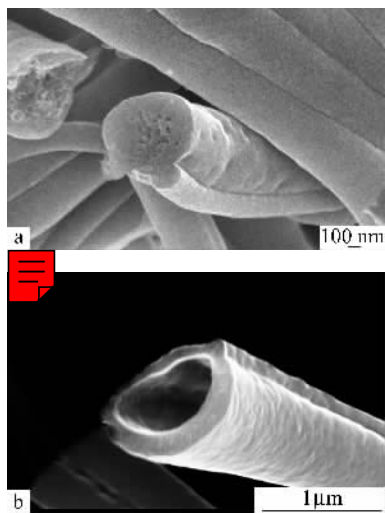


图 3 SEM images of hollow carbon fibers with feeding rate ratios of (a) $V_{in}/V_{out} = 1/2$ and (b) $V_{in}/V_{out} = 1$

因此,采用甲基硅油作为芯层时,甲基硅油流速和 PAN 溶液流速相当时,能得到较好的中空纤维.

流速比对中空结构的影响与两种溶液相容性有关,相容性好,在界面处两种液体互相渗透,由于时间较短,溶液不会完全互溶,但是相容性增大了界面剪切应力,有利于芯液在纤维内部连续分布,此时 V_{in}/V_{out} 适中,故可以形成中空结构.

2.3 热处理对纤维形貌和成分的影响

图 4 是热处理前后纤维形貌,图 4(a)是 PAN

同轴纤维原丝,可发现纤维呈皮-芯结构,图 4(b)预氧化和炭化后纤维形貌,芯层甲基硅油挥发,纤维呈中空结构.

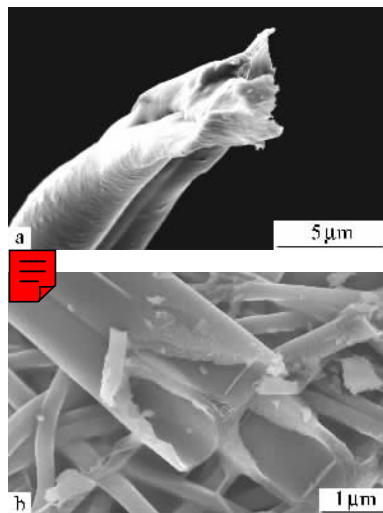


图 4 SEM images of (a) PAN coaxial fibers and (b) hollow carbon fibers

如图 5 是纤维热处理前后的红外谱图,(a)是同轴纤维原丝红外谱图,发现波数 $2243\ cm^{-1}$ 的吸收峰很强烈,这是 $-C\equiv N$ 的特征吸收峰.共聚物在 $1730\ cm^{-1}$ 处的吸收峰是 $-C=O$ 的伸缩振动,这是 AN 与 IA 共聚的结果,波数在 $2937\ cm^{-1}$ 处的吸收峰归因于 $C-H$ 的伸缩振动,不同形式的 $C-H$ 的变角振动发生在 $1460\sim 1440\ cm^{-1}$, $1370\sim 1350\ cm^{-1}$ 和 $1270\sim 1220\ cm^{-1}$ 区间,(b)是纤维经过 $250^\circ C$ 预氧化后的红外谱图,相对于谱图(a),很多峰消失或减弱,其中和 $-C=O$ 的特征吸收峰变得很弱,这是因为腈基和羰基发生了成环反应.(c)是纤维经过 $900^\circ C$ 炭化 2 h 得到的谱图,发现吸收峰进一步减少, $-C\equiv N$ 特征吸收峰完全消失,此时有机物发生了分解,只剩下碳元素.

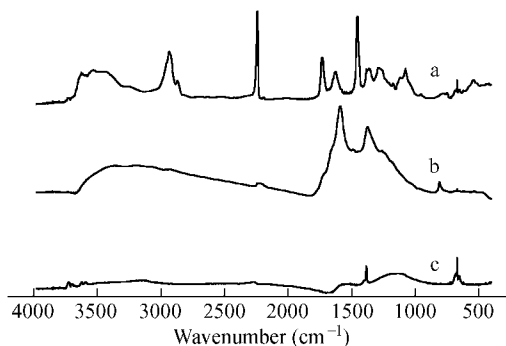


图 5 IR spectra of (a) electrospun PAN coaxial fibers, (b) oxidation-stabilized PAN fibers and (c) carbon fibers

2.4 热处理前后对纤维质量的影响

表 2 是纤维原丝以及热处理后纤维的质量和失重百分比, M_1 是内有芯液的同轴 PAN 复合纤维原丝质量, M_2 是其预氧丝质量, M_3 是碳纤维质量, 可见纤维经过预氧化以后, 纤维质量大大减少. 在预氧化过程中, 虽然 O_2 与纤维作用, 质量增

加, 但是芯液甲基硅油完全挥发, 造成纤维质量减小, 预氧化失重率为 48.69 wt%. 热处理后纤维直径由 3 μm 减小为 1 μm . 这是分子链环化收缩的结果. 炭化过程中, 产生分解产物如 NH_3 等小分子物质, 造成质量进一步减小, 最后纤维的收率只有 31.26 wt%.

Table 2 Effect of processing on mass changes of electrospun PAN coaxial fibers

Mass of electrospun PAN coaxial fibers, M_1 (g)	Mass of oxidationstabilized PAN coaxial fibers, M_2 (g)	Mass of carbon fibers, M_3 (g)	Weight loss in oxidation stage, $(M_1 - M_2)/M_1$ (wt%)	Ultimate carbon yield, M_3/M_1 (wt%)
21.52	11.04	6.72	48.69	31.26

3 结论

- (1) 制备了 PAN 溶液, 采用同轴静电纺丝法制备了中空碳纤维. 调节芯液/壳液流速比 $V_{\text{in}}/V_{\text{out}}$, 当内外溶液流速相当时得到明显的中空结构, 说明流速比对中空结构的形成有较大影响.
- (2) 芯液出口伸出壳液出口的距离 Z_p 是影响同轴射流形成的主要的因素, 当伸出距离为外针孔半径 r_{out} 的 1/2 时, 能得到很好的同轴射流.

当伸出距离 $Z_p > 0.7r_{\text{out}}$ 时, 得不到稳定的同轴射流.

- (3) 通过红外谱图表征, 纤维预氧化和炭化过程中结构发生了明显的变化. 预氧化过程中芯液挥发, 分子成环反应等, 造成纤维质量减少, 失重率为 48.69 wt%. 炭化后有机物分解, 产生 NH_3 等小分子物质, 直径由 3 μm 减小为 1 μm , 纤维收率为 31.26 wt%.

REFERENCES

1 Zhu Qunyu(朱群玉). Study on the Preparation and Properties of Polyacrylonitrile-Base Activated Hollow Carbon Fibers(聚丙烯腈基活性中空碳纤维的制备和性能的研究). Doctoral Dissertation of Donghua University(东华大学博士学位论文), 2005

2 Li Zuojiang(李左江), He Fu(贺福), Wang Maozhang(王茂章). Carbon(碳素), 1996, (1) :13 ~ 16

3 Zhang Chunxue(张春雪), Yuan Xiaoyan(袁晓燕), Wu Lili(邬丽丽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (2) :294 ~ 297

4 Zhang Lu(张璐), Wu Hui(伍晖), Shi Yiping(施一平). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4) :549 ~ 554

5 Jin Yu(靳钰), Nie Jun(聂俊), Zhou Yingshan(周应山). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (5) :410 ~ 415

6 Li D, Xia Y. Nano Lett, 2004, 4(5) :933 ~ 938

7 Zussman E, Yarin A L. Adv Materl, 2005, (18) :348 ~ 353

8 Zhang Wangxi(张旺玺). Synthesis and Structural Characterization of High Molecular Weight Polyacrylonitrile-Based Precursors for Carbon Fibers(碳纤维前躯体高分子量聚丙烯腈的合成工艺研究与结构性能表征). Doctoral Dissertation of ShanDong University(山东大学博士学位论文), 2003

9 Reznik S N, Yarin A L. Phys Fluids, 2006, 18(6) :1 ~ 13

10 He Chuanglong(何创龙), Huang Zhengming(黄争鸣). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 2005, 22(6) :1 ~ 8

FABRICATION OF PAN-BASED HOLLOW CARBON FIBERS BY COAXIAL ELECTROSPINNING AND TWO POST-TREATMENTS

SUN Liangkui, CHENG Haifeng, CHU Zengyong, ZHOU Yongjiang

(Key Lab of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defence Technology, Changsha 410073)

Abstract Core/shell polyacrylonitrile (PAN) fibers with an outer diameter of $3\text{ }\mu\text{m}$ were prepared by coaxial electrospinning using silicon oil as the core and PAN solution as the shell. After oxidation-stabilized and high-temperature pyrolyzed, some hollow carbon fibers with an outer diameter of $1\text{ }\mu\text{m}$ can be obtained. Morphologies and structural changes of the fibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy respectively. Effects of coaxial spinneret and feeding rate ratio of the inner and the outer liquids ($V_{\text{in}}/V_{\text{out}}$) were studied on the formation of the coaxial fibers. Results showed that the net length of the core nozzle over the shell nozzle, Z_p , affected the formation of the core-shell jets greatly: when Z_p was about half of the shell nozzle radius (r_{out}), a coaxial jet could be obtained on the tip of the coaxial spinneret; but if Z_p increased larger than $0.7r_{\text{out}}$, the shell fluid was splitted into multiple jets. In addition, feeding rate ratio also had a great influence. Coaxial fibers could be obtained when $V_{\text{in}}/V_{\text{out}} = 1$, whereas either porous fibers were obtained when $V_{\text{in}}/V_{\text{out}} = 0.5$, or a single PAN solution jet and silicon oil droplets were obtained when $V_{\text{in}}/V_{\text{out}} = 2$.

Keywords Hollow carbon fiber, Coaxial electrospinning, Micro/nanotubes