

静电纺聚丙烯腈纳米纤维晶态结构及取向的形成*

刘 杰** 王 莹 马 赛 梁节英

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 采用新型流动水浴收集方式制备出连续单向排列的静电纺聚丙烯腈(PAN)纳米初生纤维,收集静电纺丝不同阶段的静电纺 PAN 纳米纤维,并在热水中进行后牵伸,使其伸长至原长的 2 倍、3 倍.通过扫描电子显微镜(SEM)、广角 X 射线衍射(WAXD)等方法对静电纺丝过程不同阶段的 PAN 纳米纤维的形貌、直径、致密性、晶态结构及取向进行了表征.研究表明,(1)在静电纺丝过程中 PAN 纺丝液射流受到牵伸作用,静电纺 PAN 纳米纤维的晶态结构形成并逐渐完善.纳米纤维的直径随着静电纺丝过程逐渐减小(从 664 nm 减小至 353 nm),结晶度从 42.55% 增加至 47.76%,晶区取向由 37.48% 提高至 43.93%.纳米纤维致密性也逐渐提高(密度由 1.1917 g/cm³ 增加至 1.1943 g/cm³). (2)静电纺丝过程进入 PAN 射流溶剂含量较低的阶段后,继续通过静电纺丝过程提高纳米初生纤维晶态结构及取向的效果很有限,而通过热水后牵伸过程可进一步使晶态结构及取向得到有效效果的完善.研究同时发现,静电纺初生纤维的晶态结构及取向与其在热水牵伸过程中的进一步完善具有相关性.

关键词 静电纺丝,聚丙烯腈,晶态结构及取向

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维,是通过 PAN 纤维在张力控制下进行热氧稳定化及炭化过程,制备的一种含碳量在 90% 以上的无机纤维. PAN 纤维具有良好的晶态结构及取向且在炭化后具有较高的残碳率,因此通过 PAN 纤维制备的碳纤维具有高强度(3~7 GPa)、高模量(100~500 GPa)及较低密度(1.75~2.00 g/cm³). PAN 基碳纤维因其很高的比强度和优异的韧性,作为重要的复合材料增强纤维,在航空航天、军事工业及其他工业领域有着十分广泛及特殊的应用^[1,2]. 经过半个世纪的研究发展,目前商品化碳纤维的拉伸强度可达 7 GPa 左右,但距理论值 180 GPa 相差很多^[3,4]. 碳纤维属于脆性材料,其断裂受纤维表面及内部缺陷数目与分布的控制,而碳纤维中所包含的缺陷有很大一部分是从 PAN 原丝中遗留下来的^[5~8]. 因此通过纺丝方法与纤维后处理过程的改进,制备优制的 PAN 原丝,是提高碳纤维力学性能的重点. 常用的 PAN 纤维纺丝方法有湿纺法与干喷湿纺法^[1]. 传统纺丝方法因受其凝固成纤和溶剂脱除方式的局限,纤维易形成大量孔洞与缺陷,虽然已有大量研究工作试图通过优化凝固条件及进行牵伸和致密化处理,改善原丝的结构,

但对缺陷的减小十分有限^[9]. 同时, PAN 原丝及其碳纤维内部的结构不均一(如鞘芯结构),也是导致碳纤维力学性能下降的重要因素^[10]. 通过对 T300 级与 T1000 级碳纤维直径(约 7 μm 与 5 μm)和力学性能(约 3.5 GPa 与 7 GPa)的比较,大量的研究工作发现,碳纤维的力学性能会随着碳纤维直径的减小而提高^[1,9],即“尺寸效应”. 而传统的纺丝方法在以上方面都存在一定的局限,且传统原丝直径的减小也相对有限.

静电纺丝方法是一种制备连续纳米长纤的方法. 其过程为聚合物溶液的带电液滴在高压电场中,受静电力的驱动发生伸长而进行静电纺丝^[11~15]. 静电纺丝独特的“弯曲扰动”现象,是其可纺制纳米纤维的机理^[15]. 因为弯曲扰动现象的存在,在这一运动过程中,纺丝液射流在极短的时间内可发生巨大倍数的伸长,形成直径在 100 nm 至 1 μm 左右具有一定分子链取向和晶态结构的亚微米/纳米纤维. 同时,在弯曲扰动阶段纺丝液射流中的大部分溶剂(90% 以上)通过挥发脱除^[13,15],因此成纤过程中纤维内部形成的分子链取向和晶态结构可以得到改善并趋于“冻结”. 并且,因为大部分溶剂是以挥发的形式脱除的,所以

* 2012-03-14 收稿,2012-04-17 修稿

** 通讯联系人, E-mail: liuj@mail. buct. edu. cn

所得到的纤维具有良好的表面形貌.正是静电纺丝方法特有的成纤原理和溶剂脱除方式,使其为制备具有超细直径、极小缺陷、均一结构的优质 PAN 原丝提供新的方法,使进一步制备具有优异力学性能连续纳米碳纤维成为可能^[16].

在碳纤维的整个制备过程中,张力控制是一个十分重要的因素^[17],而这正需要纤维具有很高的单向排列有序度.但静电纺丝过程中“弯曲扰动”现象的存在使收取单向有序排列的纤维束产生了难度.在本课题的前期研究中,我们设计了动态水浴收集装置,通过这种方法可以得到具有很高单向排列有序度的 PAN 纳米初生纤维束,不仅为纳米碳纤维制备过程提供了基础,也使我们能够更好地对 PAN 纳米纤维的晶态结构及取向进行研究.在静电纺丝过程的“弯曲扰动”阶段,纺丝液射流受到高倍的牵伸,使纤维内部形成一定的分子链取向和晶态结构^[18].但静电纺纳米初生纤维还需进行后牵伸,以完善纳米纤维的内部结构.我们的前期工作表明,静电纺 PAN 纳米初生纤维经一小倍数牵伸(3 至 4 倍)后,晶态结构及取向会有很大幅度的改善,可达到甚至优于经高倍牵伸(8 至 10 倍)的传统 PAN 原丝(如英国 Courtaulds 公司生产的 SAF 3K)的晶态结构与取向^[18,19].并且静电纺丝 PAN 纤维经牵伸后,热化学反应性能得到改善,并在热氧稳定化中表现出与传统原丝不同的特点^[10,18].

本文在上述工作的基础上,通过收取静电纺丝不同阶段的 PAN 纳米纤维,探讨静电纺丝过程中 PAN 纳米纤维聚合态结构的形成与演变.并通过对比不同晶态结构及取向的静电纺 PAN 纳米纤维的后牵伸效果,揭示了静电纺 PAN 纳米初生纤维晶态结构及取向对后牵伸过程中聚集态完善程度的放大效应.

1 实验部分

1.1 原料

实验中的 PAN 采用英国 Courtaulds 公司生产的碳纤维专用 PAN 原丝 SAF 3K,其共聚组分中丙烯腈(AN)含量为 92.8 wt%、衣康酸(IA)含量为 1.2 wt%,丙烯酸甲酯含量为 6.0 wt%.*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为 Sigma-Aldrich 公司生产的分析纯商品,在实验前经过进一步蒸馏提纯.

1.2 静电纺丝

将 SAF 3K 原丝溶于 DMF 中配制成浓度为

16 wt% 的 PAN/DMF 溶液.选取 DMF 为溶剂是因为 DMF 对 PAN 有很好的溶解性,另外其较高的介电常数和合适的溶剂挥发性更适用于静电纺丝过程^[13,14].静电纺丝装置采用本实验室设计的动态水浴收集装置,包含一个特殊设计的喷丝头^[18].调节高压电源控制电场强度为 1.5 kV/cm.静电纺丝过程中,改变不同的收集距离(10 ~ 17 cm,间隔 1 cm),以收集不同阶段的静电纺 PAN 纳米初生纤维,分别编号为 AS1 至 AS8.

1.3 热水牵伸

实验采用本实验室设计的热水牵伸装置.牵伸水温度恒定在 97℃.对不同阶段静电纺 PAN 纳米初生纤维束(样品 AS1 至 AS8)匀速加载外力,牵伸至原长的 2 倍及 3 倍,得到牵伸后的静电纺 PAN 纳米纤维,分别编号为 ST2-1 至 ST2-8 及 ST3-1 至 ST3-8.

1.4 表征

采用 Hitachi Limited S-4700 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)对 PAN 纳米纤维的表面形貌进行观察.观察前对样品进行喷金镀膜以避免电子累积.通过 Image J 软件对 PAN 纳米纤维的直径进行测量,每个样品随机测量 100 根纤维,并计算平均直径统计直径分布.

密度按 GB/T 3362-2005 附录 C(碳纤维复丝线密度和密度测试定法)进行.采用密度梯度管法于(23 ± 0.1)℃下测试.配置密度梯度管所用重液为四氯化碳(AR),轻液为正庚烷(AR).

二维广角 X 射线衍射(2D WAXD)采用 Bruke D8 discover 型二维 X 射线二维衍射仪测量.CuK α 靶, Ni 滤波($\lambda = 0.154$ nm),管电压为 40 kV,管电流为 50 mA,样品距探测器距离为 93 mm.

一维广角 X 射线衍射(1D WAXD)采用 Rigaku D/MAX-2500UBZ + PC 型 X 射线衍射仪测量.CuK α 靶, Ni 滤波($\lambda = 0.154$ nm),管电压为 40 kV,管电流为 50 mA.在进行晶态结构测试时,将纤维剪碎研磨为粉末状进行扫描.扫描区间为 5°至 40°,扫描速率为 5(°)/min.数据分析采用 Hindeleh 等人提出的分峰拟合法,通过 MDI Jade 5.0 进行分峰拟合和晶态结构的数据处理,并通过 Scherrer 方程计算微晶尺寸($L_{(100)}$).结晶取向分析时,每个样品取 6 至 8 束待测纤维,平行固定在样品台上,使每根纤维平行排列.固定 PAN 纤维样品的(100)晶面衍射方向($2\theta =$

16.7°) 进行方位角圆周扫描;扫描范围 0° 至 180°, 步长 0.5°。纳米纤维的结晶取向因子(f_c)可通过 Hermans 方程(式(1))计算得到:

$$f_c = \frac{3 \cos^2 \sigma_c - 1}{2} = \frac{(1 - 2 \cos^2 \beta_{(100)}) - 1}{2} \quad (1)$$

式中, σ_c 为取向方向与(100)晶面 c 轴方向的夹角; $\cos^2 \beta_{(100)}$ 由式(2)计算得到^[20]:

$$\cos^2 \beta_{(100)} = \frac{\int_{\pi}^0 I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_{\pi}^0 I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (2)$$

式中, φ 为方位角的角度, $I(\varphi)$ 为角度 φ 对应的衍射强度, $\beta_{(100)}$ 为(100)晶面的法线方向与取向

方向的夹角。

2 结果与讨论

2.1 形貌

对静电纺丝过程各阶段的制备出的 PAN 纳米初生纤维进行 SEM 表征,如图 1 所示。由图可见,通过水浴收集的静电纺 PAN 纳米初生纤维束中单纤维间具有很高的单向排列有序程度。并且静电纺丝过程各阶段制备的 PAN 纳米初生纤维表面均非常光滑,初生纤维的溶剂含量均较低,因此进入收集水浴后不会再因为大量溶剂的脱除造成纳米纤维表面形貌的破坏^[18]。

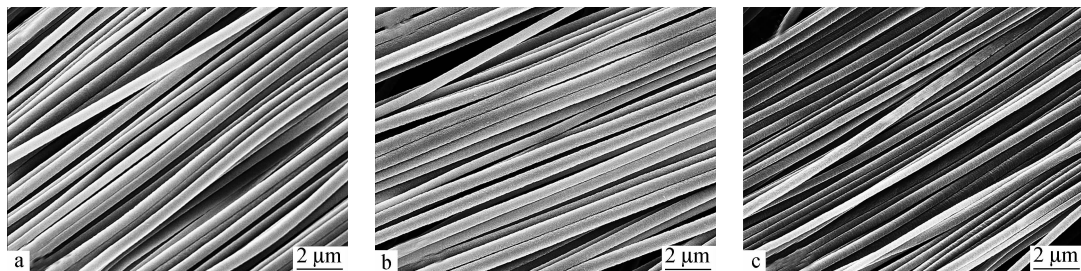


Fig. 1 SEM images showing the representative morphologies of as-electrospun PAN copolymer nanofiber bundles with gap distances being (a) 10 cm, (b) 13 cm and (c) 17 cm of electrospinning process

对不同收集距离及经过热水牵伸后所制备的 PAN 纳米初生纤维的直径进行统计分析(图 2)可知,随着静电纺丝过程的进行,静电纺 PAN 纳米初生纤维的直径范围向小直径区间移动,纳米初生纤维的平均直径随之减小。但各收集距离下纳米初生纤维的直径范围的大小仅有很小的降低,收集距离为 10,13,17 cm 时纳米纤维的直径范围分别为 379,369,356 nm。在收集距离为 10 cm 时,纳米初生纤维的直径在其分布内主要集中在大直径区(约 650 nm 至 750 nm 区间)。而当收集距离增大到 17 cm 时,纳米初生纤维直径在其分布内更多的集中于小直径区(约 300 nm 至 400 nm 区间)。说明随着静电纺丝过程的进行,纺丝液射流受到牵伸作用,使纳米初生纤维的直径有所下降,并对其直径的分布有一定的改善。

将不同收集距离下纳米初生纤维的平均直径汇总于图 3。随着静电纺丝过程的进行,静电纺 PAN 纳米初生纤维的平均直径不断减小,但不以线性方式下降。收集距离在 12 和 14 cm 范围时,平均直径进入一小平台区。而收集距离从 10 ~ 12

cm 增大的过程中,纳米初生纤维平均直径减小幅度较大。纳米初生纤维的平均直径在收集距离大于 14 cm 后,又以近似线性的关系下降。纳米初生纤维平均直径的变化,正是静电纺丝过程独特的“弯曲扰动”现象的反映。在收集距离为 10 cm 时,纳米初生纤维的平均直径为 656 nm,射流早已发生弯曲扰动现象,获得了很大倍数的牵伸。初始射流中含有的大量溶剂(约 84 wt%)是其可发生大倍数牵伸的主要原因。而静电纺纳米纤维在收集距离从 10 ~ 17 cm 的过程中,直径从 656 nm 下降至 353 nm,在弯曲扰动发生 7 cm 的范围内,射流被拉伸约 3.5 倍。射流在进入这一阶段后,有两方面因素制约了其进一步的伸长:一是其内部已有大量的溶剂被脱除掉^[16,18],溶剂含量的大幅降低使分子链的运动被冻结;二是静电纺丝的环境温度在 25℃ 左右,远低于 PAN 共聚物的玻璃化转变温度(约 104℃)。这也说明,静电纺丝方法对于不同的纺丝液体系所能制备的纳米纤维直径也是有局限的,如对于 PAN/DMF 纺丝液体系,所制备的 PAN 纳米初生纤维的直径通常在 300 nm 左

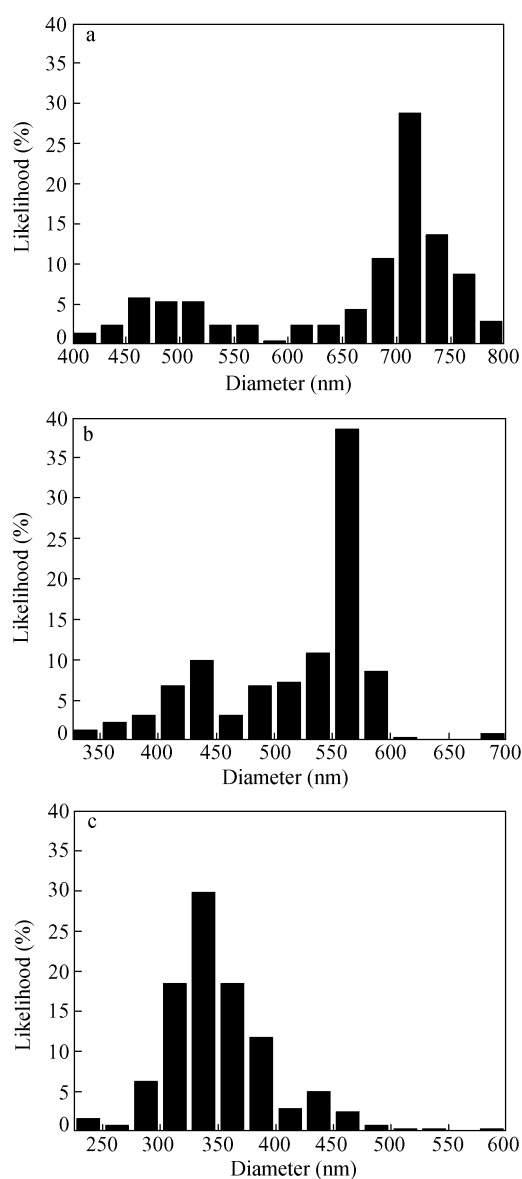


Fig. 2 Diameter distributions for as-electrospun PAN copolymer nanofiber bundles with gap distances being (a) 10 cm, (b) 13 cm and (c) 17 cm of electrospinning process

右^[16]. 在弯曲扰动发生的阶段,射流沿近似螺旋轨迹运动,并且螺旋轨迹还会不断分出更高级的螺旋轨迹. 在溶剂含量很小的条件下,在同一级螺旋轨迹中射流所获得的伸长较不同级螺旋轨迹中射流要小很多,因此直径的减小不呈线性关系. 其变化趋势具有阶段性. 进一步经过 3 倍热水牵伸后, PAN 纳米纤维的平均直径可减小至 233 nm.

2.2 密度

静电纺丝过程中, PAN 纳米初生纤维的密度(图 4(a))不断上升,随着收集距离由 10 cm 增加到 17 cm 的过程中,密度由 1.1917 g/cm^3 增加至

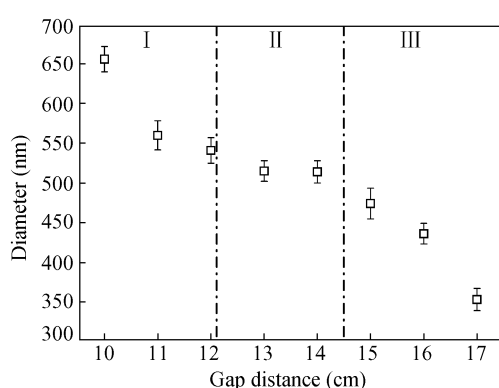


Fig. 3 The variations of diameter for as-electrospun PAN copolymer nanofiber bundles in electrospinning process

1.1943 g/cm^3 . 与直径的变化相似,在收集距离为 13 cm 和 14 cm 时,静电纺初生纤维的密度也出现平台,在其他收集距离阶段变化趋势近似线性关系. 静电纺 PAN 纳米初生纤维的密度随着静电纺丝过程增加,一方面是由于纤维中低密度溶剂($\rho_{\text{DMF}} = 0.94 \text{ g/cm}^3$)的不断挥发. 另一方面,随着静电纺丝过程对纺丝液射流的不断牵伸,在应力作用下, PAN 纳米纤维内部结构得到完善,使密度增加. 如直径变化一样,静电纺丝过程中,纳米初生纤维密度的变化也具有阶段性.

实验所用 PAN 共聚体的密度为 1.1734 g/cm^3 ,在静电纺丝过程进行至收集距离 10 cm 之前, PAN 纳米初生纤维的密度增加幅度为 1.56%. 在收集距离 10 ~ 17 cm 的静电纺丝阶段,密度的增幅仅为 0.22%. 对完成 17 cm 静电纺丝过程的 PAN 纳米初生纤维进行热水牵伸,至原长的 3 倍后,密度增大至 1.2097 g/cm^3 (增幅为 1.29%). 如前所述,在静电纺丝过程进行至收集距离 10 cm 的过程中纤维已经历了大倍数的伸长,使纤维内部 PAN 大分子链取向并形成晶态结构同时伴有溶剂的大量脱除,使静电纺初生纤维的致密性得到较大提高. 静电纺丝过程进行 10 ~ 17 cm 收集距离的过程中射流经过 3.5 倍左右的牵伸,比静电纺 PAN 纳米初生纤维在热水中的牵伸倍数还要大,但密度的增加有很大差距. 说明静电纺丝过程进入到 PAN 射流溶剂含量很低的阶段后,静电纺丝过程对致密性的继续提高程度和效果较热水牵伸过程要小.

同时,实验对静电纺丝进行不同阶段收集到的 PAN 纳米初生纤维分别进行牵伸并测定其密度(图 4(a)),将其密度增量的变化总结于图 4

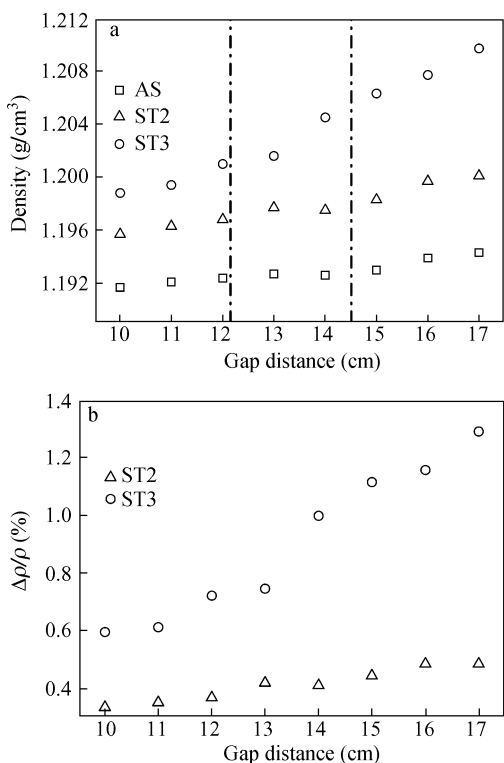


Fig. 4 The variations of density for as-electrospun and stretched PAN copolymer nanofiber bundles (a) and the relative increment of density for as-electrospun and stretched PAN copolymer nanofiber bundles (b)

(b). 静电纺丝过程不同阶段的 PAN 纳米初生纤维在热水中分别经相同的牵伸倍数,其密度的相对增量均呈现上升趋势,纳米初生纤维致密性越高,在相同倍数牵伸作用下致密性的提高幅度也越大. 图 4(b) 中,3 倍热水牵伸(“ST3”)密度相对增量的上升斜率大于 2 倍热水牵伸(“ST2”). 说明静电纺丝过程进入 PAN 射流溶剂含量较低的阶段后,静电纺丝过程对致密性的继续提高的程度较热水牵伸过程低. 但通过静电纺丝过程进一步提高 PAN 纳米初生纤维的致密性,可对热水牵伸过程致密性的提高起到促进作用.

2.3 晶态结构及取向

PAN 共聚物的晶格属六方准晶,分子链经有序排列后首先形成晶格的(100)面,而(110)面的形成相对困难. 首先,通过 2D WAXD 针对静电纺丝过程中不同阶段的静电纺 PAN 纳米初生纤维,及经历不同牵伸倍数的牵伸 PAN 纳米初生纤维的(100)晶面进行分析,各阶段样品的衍射花样如图 5 所示,衍射图 5(a)中双箭头方向为测试样品纤维轴方向,与其垂直的方向为赤道面方向. 衍射弧与赤道面的取向越高反应聚合物纤维中晶态

结构沿纤维轴方向的取向越好. 同时,衍射弧的弧度(即衍射弧的长度)代表 PAN 准晶区(100)面的法线与纤维轴的夹角,因此衍射弧的越短表示 PAN 准晶区的取向程度越高. 图 5(a)至图 5(c)中衍射弧呈现圆环状,表明在静电纺 PAN 纳米初生纤维中 PAN 准晶区(100)面的表现出较大的各向同性,该晶态结构松散地排列于纤维内部,并且随着静电纺丝过程的进行(100)面取向的提高不大;而经过热水牵伸后,该晶面的纤维轴取向度有很大的提高. 衍射弧的亮度在一定程度上可以反映衍射的强度,在光源强度、靶间距、衍射时间以及样品厚度等因素固定的情况下,衍射弧的亮度越高,衍射强度越高,表明样品的结晶度越高. 因此,由图 5 可直观了解,在静电纺丝过程由收集距离 10 cm 进行至 17 cm 的过程中,静电纺 PAN 纳米初生纤维内 PAN 准晶区(100)面的结晶度没有明显的提高;而热水牵伸过程可使纳米纤维内 PAN 准晶区(100)面的结晶度发生显著的提高. 同时,在 2D WAXD 衍射图中,衍射弧的径向跨度(图 5(a)中两辅助圆环间的间距)与晶粒尺寸具有直接关联性,跨度越大,晶粒尺寸越小. 由此可知,在静电纺丝过程中(收集距离 10 ~ 17 cm),PAN 纳米初生纤维中没有明显的(100)面晶粒的增长,其晶粒的增长主要发生在热水牵伸的过程中.

通过 2D WAXD 衍射花样虽然可以直观了解晶态聚合物中微晶的尺寸、结晶度以及微晶取向的信息,但是由于衍射弧的亮度会受到很多因素的影响(如前所述的光源强度、靶间距、衍射时间以及样品厚度等),在此基础上再通过软件进行 1D WAXD 转换的精度也会受一定影响. 因此本文采用衍射仪法进行 1D WAXD 表征,分别通过赤道扫描(粉末法)与 $ca. 16.7^\circ$ 方位角扫描对收集距离为 10 ~ 17 cm 静电纺丝过程各阶段及热水牵伸后的 PAN 纳米纤维的结晶度、晶粒尺寸以及晶态取向度,做进一步的表征与分析.

采用 1D WAXD 衍射仪对样品进行赤道扫描,对静电纺丝过程中不同阶段的静电纺 PAN 纳米初生纤维,及经历不同牵伸倍数的牵伸 PAN 纳米初生纤维的晶态结构及晶区取向情况进行研究(对应于 2D WAXD 衍射花样 2θ 角方向(图 5(a)单箭头)的转换). 从图 6(a)中可以看出,所有样品均在 2θ 角为 16.7° 有一强衍射峰,该峰对应于 PAN 纳米纤维中六方晶格的(100)面,并随着静

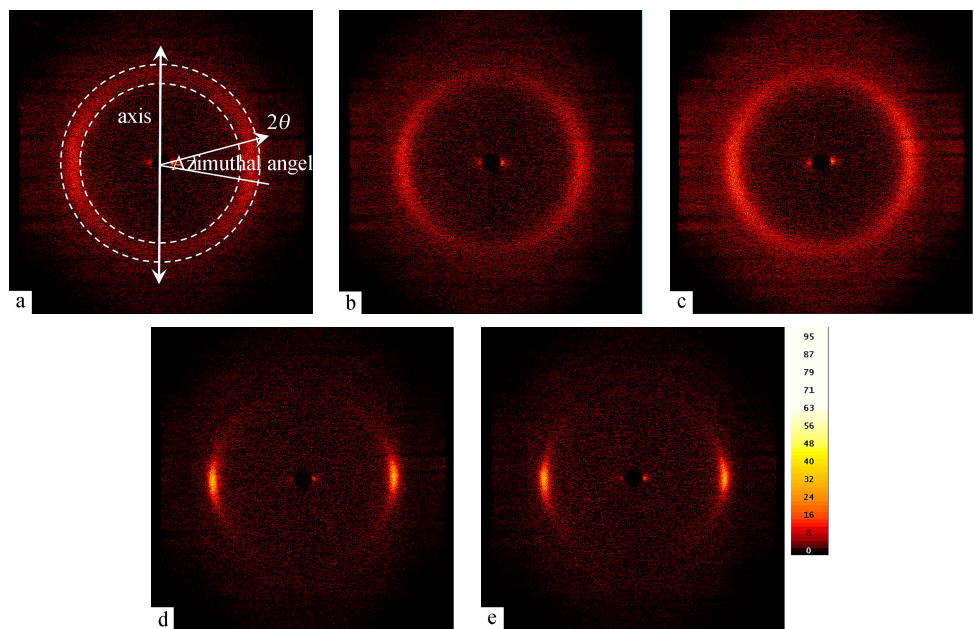


Fig. 5 2D WAXD patterns for as-electrospun PAN copolymer nanofiber bundle with gap distance of 10 cm (a) , 13 cm (b) , 17 cm (c) , and stretched nanofiber bundles with the final length being 2 (d) and 3 (e) times of original lengths of the AS8 bundle

电纺丝及牵伸过程的进行而变强;同时,在 $2\theta = 29.5^\circ$ 左右逐渐形成一个较弱的衍射峰,该峰为六方晶格 (110) 面的衍射峰^[17,21,22]. PAN 共聚纤维中分子链经有序排列后首先形成 (100) 面,而 (110) 面的形成相对困难,因此需要更大的牵伸应力作用才能逐渐形成.

未经过成型加工的 PAN 聚合物粉末中已有一定的结晶度 (29.41%),且所形成的六方准晶的仅形成 (100) 面,在静电纺丝过程中 PAN 纳米初生纤维中的结晶度有所增加,但所增加的六方准晶也仅形成 (100),而经过 3 倍热水牵伸后可使六方准晶的晶形完全形成 (如图 6(a)). 静电纺丝程由收集距离 10 cm 进行至收集距离 17 cm 过程中 PAN 纳米初生纤维结晶度的变化趋势如图 6(b) 所示. 在静电纺丝过程进行到一定阶段后,射流内的大部分溶剂已经挥发脱除,在 25℃ 环境温度下,分子链的运动逐渐被冻结,不再进行大幅度的取向,因此 PAN 纳米初生纤维内部晶态结构的继续形成受到了限制. 在静电纺丝过程进行至收集距离 13 cm 后结晶度的变化很小,曲线趋于平坦. 正如前所述,静电纺丝过程由收集距离 10 cm 进行至收集距离 17 cm 的过程中,射流在低溶剂含量情况下牵伸约 3.5 倍,其密度有少量增加,即对应于 PAN 纳米初生纤维内结晶度的少量增加. 而经过 2~3 倍牵伸后, PAN 纳米纤维内的晶态结构的含量得到较大的改善,尤其在 3 倍

热水牵伸后, PAN 纳米纤维的结晶度提高至 71.24%,使得 PAN 纳米纤维的密度也有了较大的提高. 静电纺丝过程中纳米初生纤维的结晶度变化不具有明显的阶段性,但在收集距离 14 cm 之前与直径和密度的阶段性变化规律相近,从而说明晶态结构形成对密度的影响,而在收集距离 14 cm 之后,密度的提高更多地依赖于溶剂脱除过程. 静电纺丝过程不同阶段的 PAN 纳米初生纤维在热水中分别经相同的牵伸倍数,其密度的相对增量均呈现上升趋势,纳米初生纤维密度越高,在相同倍数牵伸作用下密度的提高幅度也越大. 图 6(c) 为对静电纺过程进行至不同的收集距离的 PAN 纳米初生纤维进行相同牵伸倍数后结晶度的相对增量的变化曲线. 可见其变化趋势与图 4(b) 中密度的相对增量变化趋势一致. 即纳米初生纤维的结晶度越高,在相同倍数牵伸作用下结晶度的提高幅度也越大. 即 PAN 纳米初生纤维的初始晶态结构及取向,对通过热水牵伸进一步改善晶态结构及取向的效果,具有促进作用. 静电纺丝过程进行至后期, PAN 射流溶剂含量较低,静电纺丝过程对结晶度的继续提高的程度较热水牵伸过程低. 但通过静电纺丝过程进一步提高 PAN 纳米初生纤维的结晶度,可对热水牵伸过程结晶度的提高起到促进作用.

图 6(d) 展示了静电纺丝进行至不同的收集距离时, PAN 纳米初生纤维中 (100) 面的晶粒尺

寸的发展趋势,以及对相应初生纤维进行 2 倍和 3 倍热水牵伸后的 (100) 面的晶粒尺寸. 在未经加工的 PAN 共聚物粉末中,PAN 六方准晶 (100) 面的晶粒尺寸为 3.65 nm,而由图 6(d) 中“AS”曲线可知,在静电纺丝过程进行至收集距离 10 ~ 17 cm 时,PAN 纳米初生纤维内部的晶粒尺寸大小在 2.7 ~ 3.0 nm 之间,说明静电纺丝过程的牵伸作用,可以使 PAN 共聚物中的大分子链取向形成晶区,但并不利于晶粒尺寸的增大,大分子链通过取向更趋向于形成大量微小的晶体. 同时从图 6(a) 中可知静电纺丝过程也无法使 PAN 六方准晶形成 (110) 晶面,所以在 2θ 扫描图线中看不到 29.5° 时的衍射峰. 经过 2 倍热水牵伸后,虽然 PAN 纳米纤维内部的结晶度有一定提高,但这部

分结晶度的提高依然为未结晶的取向大分子进一步取向形成新的晶粒的结果,而不是其并入晶区的贡献,因此经过 2 倍热水牵伸的 PAN 纳米纤维中 PAN 六方准晶的 (100) 面并未进一步得到完善,其尺寸仍在 2.7 ~ 3.0 nm 之间. 在经过 2 倍热水牵伸后,PAN 纳米纤维内存在较多小尺寸的微晶区,经过 3 倍热水牵伸后,未结晶的取向分子链通过进一步的取向开始并入已形成的微晶区内,PAN 纳米纤维内 (100) 晶面的尺寸迅速增加,并且由图 6(a) 相应的衍射曲线 (“ST3”) 可知此过程中,取向的分子链向晶区的并入不仅使 (100) 晶面变大,也开始在 (110) 晶面形成有序的晶态结构,因此出现 29.5° 衍射峰.

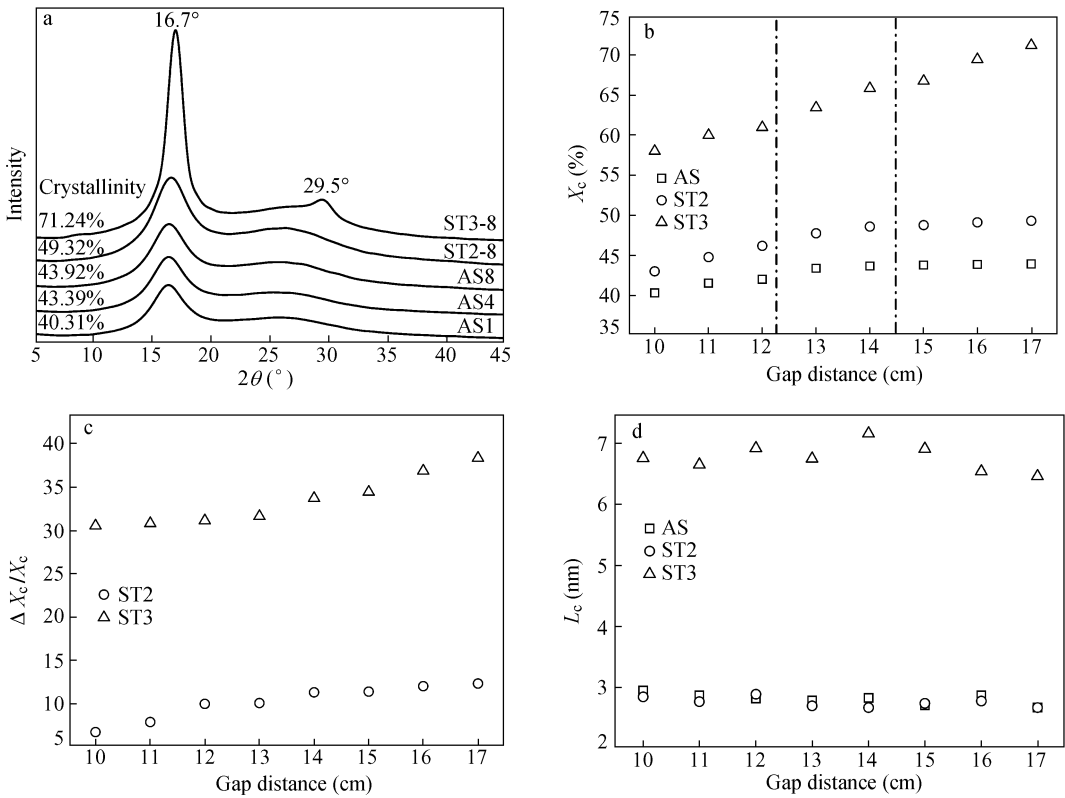


Fig. 6 1D WAXD curves for as-electropun and stretched PAN copolymer nanofiber bundles (a); the variations of crystallinity for as-electropun and stretched PAN copolymer nanofiber bundles (b), the relative increment of crystallinity for as-electropun and stretched PAN copolymer nanofiber bundles (c) and the variations of crystalline size for as-electropun and stretched PAN copolymer nanofiber bundles (d)

通过固定 $2\theta = 16.7^\circ$ 对样品在 90° 至 270° 范围进行方位角扫描,对应图 5(a) 中的方位角扫描. 对所得曲线进行归一化处理,可以得到如图 7(a) 所示曲线. 从图 7(a) 中曲线的半峰宽(灰色区域)可直观了解静电纺丝过程及热水牵伸过程中 PAN 纳米纤维晶区取向的发展. 由直径分析可

知,静电纺丝过程由开始进行至收集距离 10 cm 的过程中,纺丝液射流获得了大倍数牵伸作用. 在应力的作用下,纳米初生纤维内部晶态结构并未获得较大的取向,在收集距离 10 cm 时取向度为仅为 37.48%. 从图 5(a) 衍射花样的圆环结果也可看出,虽然纳米纤维内部的分子链得到一定取

向并结晶(结晶度 40.31%,图 6(a)中 AS1),但六方准晶的(100)晶面松散地排列于纤维内部,表现为各向同性.而在静电纺丝过程的后期,溶剂大量脱除以后,纳米纤维的牵伸作用仅有 3.5 倍左右,并且纳米纤维内部分子链的运动被冻结,后期静电纺丝过程对晶区取向的提高也不再明显(图 7(b)中 AS),从图 5(a)~5(c)的衍射花样中也可以直观了解到,静电纺丝进行至这一过程中已无法有效改善晶态结构的取向.从图 7(b)可知在静电纺丝过程中纳米初生纤维内晶区取向的变化同样具有阶段性,但其平台区出现略靠前.热水牵伸过程对 PAN 纳米纤维的晶区取向有很大的

提高效果,PAN 纳米纤维的晶区取向在 2 倍牵伸后即可得到大幅度提高,可表现出明显的各向异性(图 5(d)),而经 3 倍牵伸过程可以有进一步的提高(图 5(e)),其晶态结构沿纤维轴向的取向度可达 85.50%.静电纺 PAN 纳米纤维晶态结构取向度在热水牵伸阶段的这一变化说明:在静电纺 PAN 纳米初生纤维的内部,大量的准晶区松散地沿纳米纤维轴方向排列,而再进行一小倍牵伸(与传统 PAN 纤维高达 8~10 的牵伸过程相比)即可使其发生大幅度取向,这与相关的研究结论是一致的^[18,19].

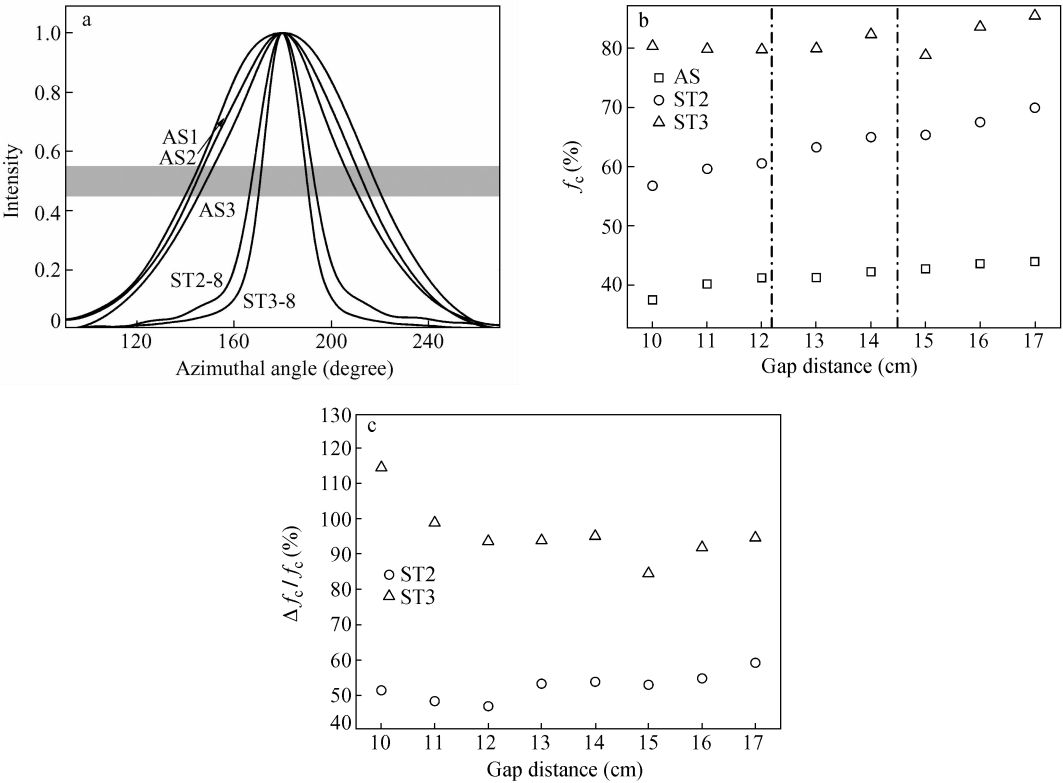


Fig. 7 Azimuthal-scan profiles for the (100) reflections of the as-electrospun and stretched PAN copolymer nanofiber bundles (a), the variations of Herman's orientation for as-electrospun and stretched PAN copolymer nanofiber bundles (b) and the relative increment of Herman's orientation for as-electrospun and stretched PAN copolymer nanofiber bundles (c)

2.4 弯曲扰动过程与晶态结构及取向的相关性

如引言中所介绍的,在静电纺丝过程中,纺丝液射流会发生弯曲扰动,在这一过程中得到大倍数牵伸,纳米初生纤维内形成晶态结构及取向并得到完善.同时,弯曲扰动阶段纺丝液射流沿螺旋轨迹运动,并发生多次的分级(如图 8 所示),在同一级螺旋弯曲扰动内,静电场对纺丝液射流的牵伸作用相对平缓,而在不同级螺旋弯曲扰动之

间其作用会有较大变化.因此,随着静电纺丝过程的进行,不同收集距离下静电纺 PAN 纳米初生纤维的所受的牵伸作用并不以线性关系变化,进而使静电纺丝过程中不同收集距离下 PAN 纳米初生纤维的直径、密度及晶态结构的演变不以线性关系呈现,而表现出一定的阶段性.

可以将静电纺丝 10~17 cm 收集距离过程中的牵伸作用大致分为 3 个阶段.在第 I 阶段中,

(图 3、8)收集距离 10、11 和 12 cm 可能分别处在不同级螺旋弯曲扰动过程中,因而牵伸的作用效果比较明显,直径的减小较大;同时牵伸作用使纳米初生纤维内部晶态结构逐渐形成、完善,结晶度与晶区取向度不断变大;牵伸作用造成的晶态结构及取向的完善与溶剂的不断脱除带来纳米初生纤维的密度的增加. 在第 II 阶段中,收集距离 13 及 14 cm 处于同一级螺旋弯曲扰动过程,静电纺丝进行至溶剂含量较低的阶段后(收集距离 10 cm 以后)牵伸作用就会受到溶剂含量的限制,在同一级内的牵伸效果也更加有限,因此对应纳米初生纤维直径、密度及晶态结构等受牵伸影响的结构与性能变化进入平台区. 但随着静电纺丝过程的继续进行,弯曲扰动过程也越加复杂,在第 III 阶段中,15、16 和 17 cm 各收集距离再次分别处于不同级的螺旋弯曲扰动过程中,并且其之间

可能相差了几级的扰动过程,因而(图 3)直径又一次出现较大幅度的下降,但较低的溶剂含量限制了取向分子链的进一步结晶,因此结晶度和晶区取向的提高幅度受到限制.

在静电纺丝过程进行至收集距离 10 cm 以后,已有大部分溶剂挥发脱除,分子链的运动因此受限. 所以可以观察到在收集距离 10 ~ 17 cm 的静电纺丝过程中纺丝液射流所受到的牵伸作用是有限的,直径、密度、晶态结构及取向的变化程度很有限. 而此时所得到的 PAN 纳米初生纤维的结构与致密性较高性能碳纤维原丝的要求还有一定的差距,因此对静电纺 PAN 纳米初生纤维进行进一步的后牵伸(热水牵伸或饱和蒸汽牵伸),使其结构与性能得到进一步提高,是制备具有优异力学性能的碳纳米纤维的重要过程^[18,19].

3 结论

静电纺丝过程 PAN 纺丝液射流受到电场牵伸作用,静电纺 PAN 纳米纤维的晶态结构及取向形成并逐渐完善. 但因为静电纺丝过程“弯曲扰动”现象的存在,使牵伸作用不以线性方式施加,所以在静电纺丝过程各阶段所得的纳米初生纤维的直径、结构与致密性也具有阶段性. 静电纺 PAN 纳米初生纤维的直径随着静电纺丝过程逐渐减小(从 664 nm 减小至 353 nm),结晶度从 42.55% 增加至 47.76%,晶区取向由 37.48% 提高至 43.93%. 纳米纤维致密性也逐渐提高(密度由 1.1917 g/cm³ 增加至 1.1943 g/cm³). 同时,静电纺丝过程进入 PAN 射流溶剂含量较低的阶段后,继续通过改变收集距离提高晶态结构及取向的效果很有限,而通过热水后牵伸过程可进一步使晶态结构及取向得到有效的完善. 研究同时发现,静电纺初生纤维的晶态结构及取向与其在热水牵伸过程中的进一步完善具有相关性.

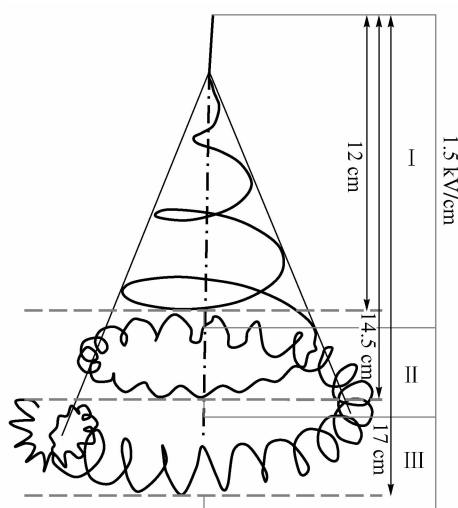


Fig. 8 Schematic representations showing the relativity between the electrospinning process and the diameter, density, crystallinity and orientation of as-electrospun PAN copolymer nanofiber bundles

REFERENCES

- 1 Morgan P. Carbon Fibers and Their Composites. Boca Raton: CRC Press, 2005. 185 ~ 267
- 2 Donnet J B, Wang T K, Peng J C. Carbon Fibers. New York: Marcel Dekker, 1998. 231 ~ 309
- 3 Chand S. J Mater Sci, 2000, 35(6): 1303 ~ 1313
- 4 Naito K, Tanaka Y, Yang J M, Kagawa Y. Carbon, 2008, 46(2): 189 ~ 195
- 5 Johnson J W, Thorne D J. Carbon, 1969, 7(6): 659 ~ 660
- 6 Watt W. Proc R Soc London A, 1970, 319(1536): 5 ~ 9
- 7 Thorne D J. Nature, 1974, 248(5451): 754 ~ 756
- 8 Moreton R, Watt W. Carbon, 1974, 12(5): 543 ~ 554

- 9 Fitzer E. Carbon, 1989, 27(5): 621 ~ 645
- 10 Liu J, Zhou P X, Zhang L F, Ma Z K, Liang J Y, Fong H. Carbon, 2009, 47(4): 1087 ~ 1095
- 11 Reneker D H, Chun I. Nanotechnology, 1996, 7(3): 216 ~ 223
- 12 Dzenis Y. Science, 2004, 304(5679): 1917 ~ 1919
- 13 Fong H. Polymeric Nanostructures and Their Applications. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, CA, 2007. 451 ~ 474
- 14 Greiner A, Joachim H. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(30): 5670 ~ 5703
- 15 Reneker D H, Yarin A L, Fong H, Koombhongse S. J Appl Phys, 2000, 87(9): 4531 ~ 4547
- 16 Liu J, Yue Z R, Fong H. Small, 2009, 5(5): 536 ~ 542
- 17 Zussman E, Chen X, Ding W, Calabri L, Dikin D A, Quintana J P, Ruoff R S. Carbon, 2005, 43(10): 2175 ~ 2185
- 18 Liu L, Chen G, Gao H, Zhang L F, Ma S, Liang J Y, Fong H. Carbon, 2012, 50(3): 1262 ~ 1270
- 19 Lai C L, Zhong G J, Yue Z R, Chen G, Zhang L F, Vakili A, Wang Y, Zhu L, Liu J, Fong H. Polymer, 2011, 52(2): 519 ~ 528
- 20 Wilchinsky Z W. J Appl Phys, 1959, 30(5): 792 ~ 797
- 21 Zhou Z P, Lai C L, Zhang L F, Qian Y, Hou H Q, Reneker D H, Fong H. Polymer, 2009, 50(13): 2999 ~ 3006
- 22 Kalayci V E, Patra P K, Kim Y K, Ugbohue S C, Warner S B. Polymer, 2005, 46(18): 7191 ~ 7200

FORMATION OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE AND ORIENTATION OF POLYACRYLONITRILE ELECTROSPUN NANOFIBERS

Jie Liu, Ying Wang, Sai Ma, Jie-ying Liang

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Continuous bundles of aligned electrospun polyacrylonitrile (PAN) precursor nanofibers of different stages in electrospinning process were prepared with a flowing water bath collector. Then the as-electrospun nanofiber bundles were stretched in hot water at 97°C into 2 and 3 times of the original lengths. Subsequently, characterizations and evaluations were carried out to understand their morphology, diameter, density, crystalline structure and orientation using SEM, WAXD *etc.* The study revealed that: (1) the polymer solution jet was stretched/elongated during electrospinning process, which formed and improved the crystalline structure and orientation; during the electrospinning process, the diameter of as-electrospun nanofiber bundles was decreased from 664 nm to 353 nm, while the crystallinity and the orientation increased from 42.55% to 47.76% and 37.48% to 43.93%, respectively, which led to the density increased from 1.1917 g/cm³ to 1.1943 g/cm³; and (2) the improvement of the crystalline structure and orientation was limited when most solvent was removed during the electrospinning process, and post-spinning stretching could substantially improve the crystalline structure and orientation. Meanwhile, the improvement of the crystalline structure and orientation of as-electrospun nanofiber bundles could enhance the post-spinning stretching process.

Keywords Electrospinning, Polyacrylonitrile, Crystalline structure and orientation