

# 聚丙烯腈碳纤维原丝中微孔的X射线 小角(SAXS)散射法的测定

王依民 潘湘庆

(中国纺织大学)

**【摘要】** 本文用小角X光散射法和样条函数法(Spline)测定了湿法和干湿法碳纤维原丝中孔洞大小尺寸和分布,对不同喷头牵伸对孔洞影响作了研究,实验结果与用氯苯溶液透光率、体积孔洞率测定结果有很好的 consistency。

聚丙烯腈碳纤维原丝中微孔的存在对于最终产品的碳纤维的强度等力学性能有极大的影响。有研究证明,纤维中微孔及表面缺陷是造成碳纤维断裂强度下降的重要原因<sup>[1]</sup>。因此,孔洞的测定对制取高质量产品有很大关系。孔洞测定的方法很多<sup>[2]</sup>。其中X射线小角(SAXS)散射法较合理和方便。

## 一、实 验

### 1. SAXS 散射原理

SAXS 是指在倒易点阵原点附近电子对X射线相干散射的现象,也就是在散射矢量 $H$ 很小的范围内发生的一种相干散射( $H = 2\sin\theta/\lambda$ ,  $0 < H < \lambda/d$ ,  $d$ 为原子间距离,  $\lambda$ 为所用X射线的波长)。若X射线用 $\text{CuK}\alpha$ ,  $d$ 以 $3\text{\AA}$ 计,则小角散射上限为 $1\text{\AA}^{-1}$ ,相当于 $2\theta = 14^\circ$ 。在这个范围内,散射是由 $10\sim 1000\text{\AA}$ 不均匀电子密度区域产生的。散射图样、强度分布与散射体的原子组成及是否结晶无关。仅与散射体的形状、大小分布及周围介质电子密度差有关<sup>[3]</sup>。对于聚丙烯腈有干纺,湿纺和干湿纺成形,成形时发生相转变,这种相转变(特别是湿纺时尤为剧烈)导致了纤维中多孔结构。而孔洞结构与高聚物本体之间的电子密度差对小角散射的贡献则与孔洞的形态、大小和多少有关。

### 2. Spline 函数法求粒度分布<sup>[4]</sup>

假定孔洞重量分布函数 $W(R)$ 可用B—

Spline 函数的线性组合来表示,即有,

$$W(R) = \sum_{j=0}^n C_j B_j(R)$$

于是,求重量分布函数 $W(R)$ 的方法转为求B—Spline 函数的系数 $C_j$ ,代入衍射强度公式<sup>[3]</sup>:

$$I(h) = \int_0^\infty W(R) R^3 \varphi^2(hR) dR$$

这里 $\varphi(hR)$ 为形象函数。则有:

$$\begin{aligned} I(h) &= \int_0^\infty \left( \sum_{j=0}^n C_j B_j(R) \right) R^3 \varphi^2(hR) dR \\ &= \sum_{j=0}^n C_j \int_0^\infty B_j(R) R^3 \varphi^2(hR) dR \\ &= \sum_{j=0}^n C_j f_j(h) \end{aligned}$$

$$f_j(h) = \int_0^\infty B_j(R) R^3 \varphi^2(hR) dR$$

这样,只要测定 $m+1$ 个测量点的强度值,再采取一系列优化矩阵的方法,就可容易地得到重量分布函数 $W(R)$ 。

### 3. 试样制备及测定方法

用湿法和干湿法纺得的初生丝以及用不同喷头牵伸倍数(牵伸倍数为 $-25.3\% \sim 400\%$ )纺得的初生丝经水洗干净后,冻干以防孔洞变形。试样制成 $10\text{mg}/10\text{mm}$ 左右整齐的棒状丝束。在理学X射线小角衍射仪上用 $\text{Cu-K}\alpha$ , Ni滤波,  $1^\circ/8$ 分钟的扫描速度进行测量。扫描范围为 $0.1 \sim 2^\circ$ 。

透光率(I)的测定:

由于氯苯与聚丙烯腈的折光指数相同,可见光在氯苯和经润湿的聚丙烯腈中的透光率相同,而非浸润的孔洞中的折光率不同。孔洞越多,透光率越低。因此可用透光率来估计试样中总封闭孔洞的相对含量。测定时,将0.1g左右的纤维剪成5~7mm长,堆积于6×20×45mm<sup>3</sup>的比色皿中。再倒入氯苯后,真空脱泡10分钟,最后用721型分光光度计,6400Å波长红光测定透光率。

体积孔洞率(V<sub>p</sub>)的测定:

体积孔洞率按下式计算<sup>[2]</sup>:

$$V_p = S_0/S_p - 1$$

其中: S<sub>0</sub> = πR<sup>2</sup> 为实测纤维的截面积; S<sub>p</sub> = QC<sub>0</sub>V/nd 为理论纤维截面积。

式中: Q 为原液出量(g/min); n 为喷丝头孔数; C<sub>0</sub> 为原液浓度; V 为卷绕速度(cm/min); d 为聚合物比重(g/cm<sup>3</sup>)。

## 二、结论和讨论

纤维成形时,由于凝固条件不同,初生纤维的结构性能可有极大的差异。尤其对湿纺和干湿纺纤维来说更是如此。因为这里有一个传质过程。传质过程对于纤维凝固起相当重大的影响,这是它们有别于熔融纺和干纺的一个根本区别。而湿纺和干湿纺又由于喷头牵伸的不同和接触凝固浴时形成的表皮层结构的不同,使得纤维的形态结构特别是孔洞的大小、多少和尺寸分布可有很大的不同而严重地影响最终产品的性质。

不同牵伸倍数时湿纺和干湿纺聚丙烯腈纤维的

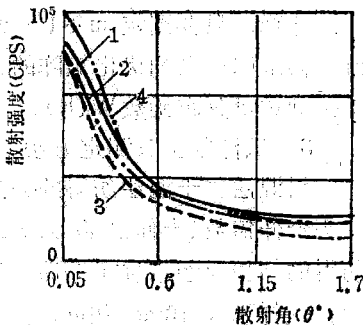


图1 湿纺腈纶的 SAXS 图  
喷头牵伸: 1 为-25.3%; 2 为0%; 3 为100%; 4 为200%。

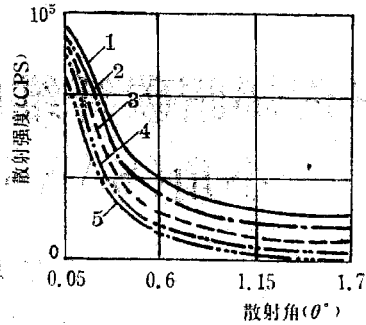


图2 干湿纺腈纶的 SAXS 图  
喷头牵伸: 1、2、3和4同图1; 5为300%(下图同)。

从图可见,干湿纺和湿纺纤维在零牵伸和负牵伸时,孔洞量差不多。而在大于零牵伸后,干湿纺纤维的孔洞明显减少。这可能与其独特的纺丝工艺有关!干湿纺原液浓度高达25%,在空气段喷头牵伸导致的凝固过程减慢使沉淀剂不易浸入纤维内部。因而纤维结构较紧密,孔洞较少。湿纺纤维在牵伸倍数大于100%后孔洞反而显著增加,这可能与纤维表皮被拉破,成形加剧而导致孔洞的明显增加有关。

相应的 Spline 函数计算机计算结果如图3,4所示。显见随喷头牵伸倍率 Φ<sub>0</sub> 的增加,纤维中的大孔洞都减少且孔洞量减少。而湿纺纤维的孔洞量在 Φ<sub>0</sub> 大于100%后反而大大增加。

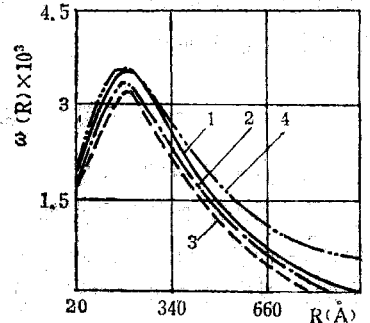


图3 用 Spline 函数法求得湿法腈纶纤维孔洞大小分布

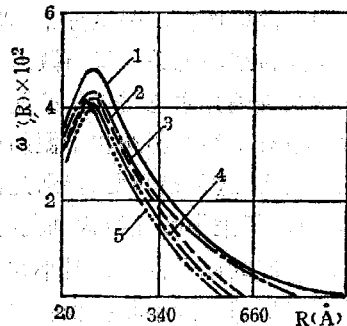


图4 用 Spline 函数法求得干湿法腈纶纤维孔洞大小分布图

SAXS 如图1、2所示。

从图可见,干湿纺和湿纺纤维在零牵伸和负牵伸时,孔洞量差不多。而在大于零牵伸后,干湿纺纤维的孔洞明显减少。

这可能与其独特的纺丝工艺有关!干湿纺原液浓度高达25%,在空气段喷头牵伸导致的凝固过程减慢使沉淀剂不易浸入纤维内部。因而纤维结构较紧密,孔洞较少。湿纺纤维在牵伸倍数大于100%后孔洞反而显著增加,这可能与纤维表皮被拉破,成形加剧而导致孔洞的明显增加有关。

相应的 Spline 函数计算机计算结果如图3,4所示。显见随喷头牵伸倍率 Φ<sub>0</sub> 的增加,纤维中的大孔洞都减少且孔洞量减少。而湿纺纤维的孔洞量在 Φ<sub>0</sub> 大于100%后反而大大增加。

喷头牵伸倍率和纤维透光率(I)的关系如图5所示。随 Φ<sub>0</sub> 的增加,纤维的透光率也大大增加,纤维逐渐变得透明起来。而湿纺纤维

维  $\Phi_0 > 100\%$  后, 透光率转为下降, 纤维表现也逐渐呈色透。

$V_p$  是一个能表示沉淀结构粗细的重要指标。单位体积中所含的孔洞量大于聚合物所占有的体积的 2.5 倍时, 就会有相当粗糙的沉淀结构产生<sup>[6]</sup>。

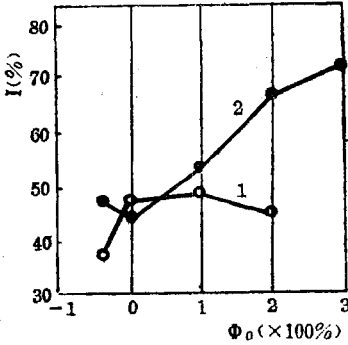


图 5 透光率(I)与喷头牵伸( $\Phi_0$ )间关系  
1—湿纺腈纶; 2—干湿纺腈纶。

小, 透光率变大。这就是干湿纺初生纤维随  $\Phi_0$  的增加由失透变得光亮的原因。而湿纺纤维则不明显且  $\Phi_0$  大于 100% 后反而由于纤维表皮被拉破, 成形成加剧而导致孔洞明显增加。

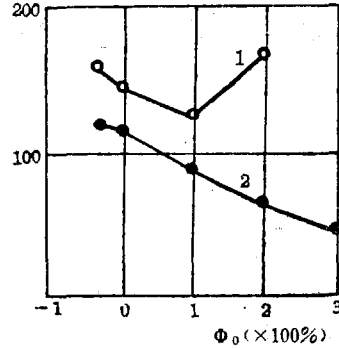


图 7  $\Delta\rho^2$  与喷头牵伸( $\Phi_0$ )间关系图

### 三、 结 论

1. SAXS 和 Spline 函数法可用于测定碳纤维原丝中微孔的大小和分布, 从而达到控制原丝质量的目的。

2. 干湿法纺丝由于其独特的工艺, 所得纤维中孔洞含量随喷头牵伸倍数  $\Phi_0$  的增加而下降。湿纺纤维在  $\Phi_0$  大于 100% 后孔洞反而变大和增多。SAXS 的结果和透光率法, 体积孔洞法的测定结果相一致。

收稿日期: 1989 年 12 月 19 日。

### 参 考 资 料

- [1] J. W. Johnson, «J. A. P. S», Vol. 15, p. 1316(1970).
- [2] 寺田弘司, «纤维学会誌», Vol. 29, №. 10, p. 107(1973).
- [3] E. L. Alexander «X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science», p. 293~296(1969).
- [4] 钱宝钧等, «理学X射线衍射仪用户协会论文选集», №. 2, p. 1(1988).
- [5] 竹田弘, 温品恭彦, «工业化学杂志», Vol. 8, p. 227(1963).

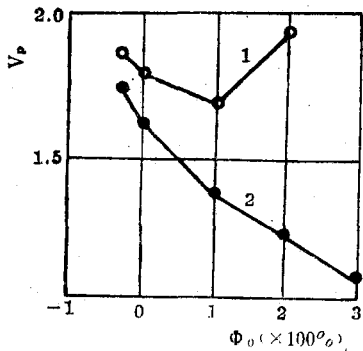


图 6 体积孔洞率( $V_p$ )与喷头牵伸间关系图

喷头牵伸倍数  $\Phi_0$  与  $V_p$  的关系如图 6 所示。随  $\Phi_0$  的增加,  $V_p$  减小, 即孔洞减少, 纤维内部结构越趋紧密。湿纺纤维在  $\Phi_0 > 100\%$  后,  $V_p$  转为上升。

小角散射能( $\Delta\rho^2$ )可以用来表征微孔数量大小。从图 7 可见, 随  $\Phi_0$  的增加, 干湿纺纤维( $\Delta\rho^2$ )明显减少。向上述实验结果相似, 湿纺纤维在  $\Phi_0$  大于 100% 后, ( $\Delta\rho^2$ )突然迅速增大。

实验结果表明: 在干湿纺纤维中, 随着  $\Phi_0$  的增大, ( $\Delta\rho^2$ )迅速下降。即随  $\Phi_0$  的增加, 不仅孔洞的总量减少, 而且孔洞尺寸也大大减

### 通 知

经研究决定自 1990 年 3 月起, 作者向本刊投寄的稿件, 请自留底稿, 来稿不论采用与否, 不再退还本人, 但本编辑部将及时向作者寄上稿件处理意见单, 请广大作者支持为感。

«纺织学报»编辑部 1990 年 12 月