

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.012

声波振动对聚丙烯腈 / 二甲基甲酰胺溶液流动性能的影响

吴晓¹, 钱慧¹, 陈梓昶¹, 汤清伦², 韦炜²

(1. 武汉纺织大学湖北省数字化纺织装备重点实验室, 武汉 430200; 2. 武汉纺织大学湖北省纺织新材料及其应用重点实验室, 武汉 430200)

摘要: 运用不同功率、频率的声波分别作用于聚丙烯腈 / 二甲基甲酰胺 (PAN / DMF) 溶液, 利用旋转黏度计测量其黏度, 对不同振动参数处理后的溶液的流动性进行了表征, 分析了振动参数对 PAN / DMF 溶液流动性能的影响规律, 并对振动处理后的 PAN / DMF 溶液进行静电纺丝实验。结果表明, 当频率小于 20 kHz 时, 声波振动对溶液的流动性能几乎没有影响; 当频率大于或等于 20 kHz 时, 声波处于超声波段, 振动能明显降低 PAN / DMF 溶液的黏度, 最大降低率可达 29%, 显著提高了其流动性和可纺性。选择频率为 21 kHz, 功率为 1 000 W 的振动参数处理后的 PAN / DMF 溶液进行静电纺丝试验, 纤维的平均直径由 1.14 μm 减小为 0.69 μm , 减小了 39%。最后从理论上分析了超声波振动的降黏机理。

关键词: 超声波; 聚丙烯腈 / 二甲基甲酰胺; 黏度; 振动; 可纺性

中图分类号: TQ340.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0058-04

Effect of Acoustic Vibration on Fluidity of Polyacrylonitrile / Dimethylformamide Spinning Solution

Wu Xiao¹, Qian Hui¹, Chen Zichang¹, Tang Qinglun², Wei Wei²

(1. Hubei Digital Textile Equipment Key Laboratory, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China;

2. Hubei Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Application, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract: Acoustic waves of different power and frequency were applied to polyacrylonitrile / dimethylformamide (PAN / DMF) solution respectively, and the viscosity of PAN / DMF solution was measured by using rotational viscometer. The fluidity of the solution treated with different vibration parameters was characterized. The influence of vibration parameters on the flow performance of PAN / DMF solution was analyzed by using the characterization results. Electrospinning experiments were carried out with PAN / DMF solution after ultrasonic vibration treatment. The results show that when the frequency is less than 20 kHz, the acoustic vibration has little effect on the flow performance of the solution. When the frequency is greater than or equal to 20 kHz, the acoustic wave is in the ultrasonic band, and the vibration can significantly reduce the viscosity of PAN / DMF solution, with the maximum reduction rate up to 29%, improving the liquidity and spinnability significantly. Vibration parameters with frequency of 21 kHz and power of 1 000 w are selected to vibrate PAN / DMF solution, which is used for electrostatic spinning, and the average diameter of the obtained fibers decreased from 1.14 μm to 0.69 μm , with a decrease rate of 39%. Finally, the viscosity reduction mechanism of ultrasonic vibration was analyzed theoretically.

Keywords: ultrasonic; polyacrylonitrile / dimethylformamide; viscosity; vibration; spinnability

声波是机械波,也是纵波,是指人耳能够听到的声音。声波的划分范围为:次声波是指频率低于 16 Hz 的声波;声波是指频率在 16 Hz~20 kHz 的声波;超声波是指频率高于 20 kHz 的声波^[1]。超声波的主要特点是沿直线传播和蕴含巨大能量。随着科学技术不断发展,超声波降黏技术在很多领域都

得到了广泛的应用,如原油开采、塑料降黏、稠溶液降黏等。采用超声波降黏技术可以大大降低原溶液的黏度。

运用聚丙烯腈 (PAN) 为原料制备纳米纤维,获取的碳纳米纤维具有良好的蓬松性、导电性能、高强度、耐腐蚀、耐高温和稳定性等特点,在纳米纤维中

基金项目: 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目 (T201607)

通讯作者: 吴晓,博士,教授,主要研究机械设计与制造、微塑性加工技术 E-mail: wuxiao0697@sina.com

收稿日期: 2019-06-03

引用格式: 吴晓,钱慧,陈梓昶,等. 声波振动对聚丙烯腈 / 二甲基甲酰胺溶液流动性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):58-61, 66.

Wu Xiao, Qian Hui, Chen Zichang, et al. Effect of acoustic vibration on the fluidity of polyacrylonitrile / dimethylformamide spinning solution[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):58-61, 66.

得到良好的发展^[2-4]。目前,制备纳米纤维最简单、有效的方法是静电纺丝法^[5-8]。但是,运用静电纺丝制备的 PAN 纤维,纤维的直径很粗且不均匀。在静电纺丝过程中,超声波降黏可提高溶液可纺性和获取更好质量纤维^[9]。笔者以 PAN/N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液为研究对象,通过一系列试验,系统地研究了不同参数(功率、频率、时间)对溶液流动性能以及可纺性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PAN: 分子量 300 000, 南京斯泰宝贸易有限公司;

DMF: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

集热式磁力搅拌器: DF-101S 型, 浙江力辰仪器科技有限公司;

旋转黏度计: NDJ-8S 型, 浙江力辰仪器科技有限公司;

超声波发生器: 最大频率 21 kHz, 最大功率 2 000 W, 深圳市鑫和超声波设备有限公司;

电子天平: JE1001 型, 上海浦春计量仪器有限公司;

高压直流电源: DW-P503-1ACCC 型, 天津东文高压电源厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-IT300 型, 日本日立有限公司。

1.3 试样制备

等量配制浓度为 18% 的 PAN/DMF 溶液, 3 份 200 mL 的 PAN/DMF 溶液为一组, 配三组。将配好的 PAN/DMF 溶液放入集热式磁力搅拌器里搅拌, 设定温度为 87℃, 缓慢调节调速旋钮, 使磁石在溶液里匀速旋转, 搅拌 2 h 左右, 直至 PAN 完全溶解。将配制好的溶液倒入超声波发生器容器中静置 12 h。

1.4 实验参数

实验时, 设置超声波发生器功率参数为 1 000, 1 200, 1 400 W, 频率参数为 19, 20, 21 kHz, 选择功率和频率参数两两组合进行交叉振动测黏试验, 每分钟记录一次黏度值, 直到溶液黏度稳定。分析、总结出节能、降黏效果好的工艺参数, 并对经过该条件下处理过的 PAN/DMF 溶液进行静电纺丝实验。

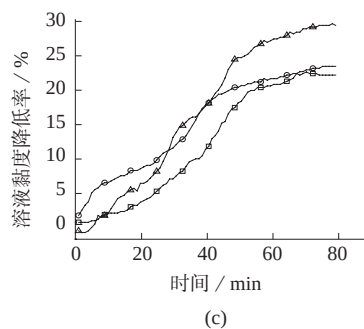
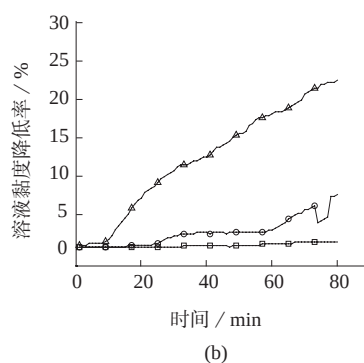
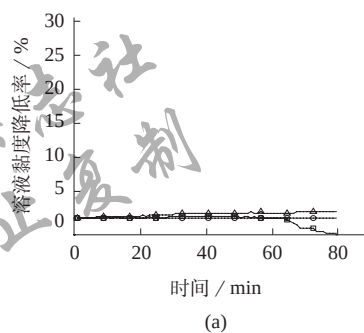
2 结果与讨论

2.1 声波振动对 PAN/DMF 溶液黏度与纤维膜的影响

(1) 振动参数对 PAN/DMF 溶液黏度的影响。

图 1a~图 1c 分别是频率为 19, 20, 21 kHz 时溶液黏度降低率随振动时间的变化曲线, 从图中可以看出, 频率为 19 kHz 的振动, 或者 20 kHz 低功率(1 000 W)振动对黏度几乎没有影响, 20 kHz 的大功率振动会起到一定的降黏效果, 如图 1a、图 1b 所示。频率为 21 kHz 时, 黏度随振动时间的增加而明显降低, 并且功率对黏度影响不大, 如图 1c 所示。利用公式 (1) 计算了黏度降低率。

$$\text{溶液黏度降低率} = (\text{初始溶液黏度} - \text{溶液瞬时黏度}) / \text{初始溶液黏度} \times 100\% \quad (1)$$



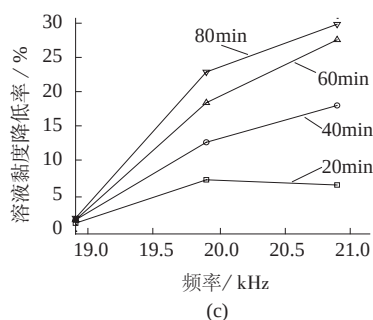
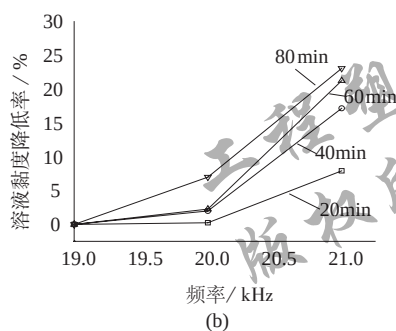
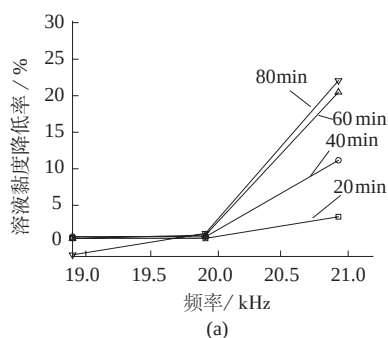
□—1000W; ○—1200W; ▲—1400W
频率参数: a—19 kHz; b—20 kHz; c—21 kHz

图 1 PAN/DMF 溶液黏度随振动时间变化曲线

由图 1 可以看出, 振动频率是影响溶液黏度的

主要因素,功率起到一定的辅助作用。而且当频率小于 20 kHz 时,振动对黏度的影响几乎可以忽略不计,频率超过 20 kHz 时,黏度下降明显,可见,声波对溶液黏度降低率影响不大,超声波对溶液的流动性性能产生较大影响。

通过图 1c,得出在频率为 21 kHz 时,在 0~60 min 溶液黏度降低率快速增加;60~80 min 溶液黏度降低率增加缓慢。为了更直观地反映振动对黏度的影响规律,给出了三种功率下,黏度降低率与频率的关系曲线,如图 2 所示。



输入功率: a—1000 W; b—1200 W; c—1400 W

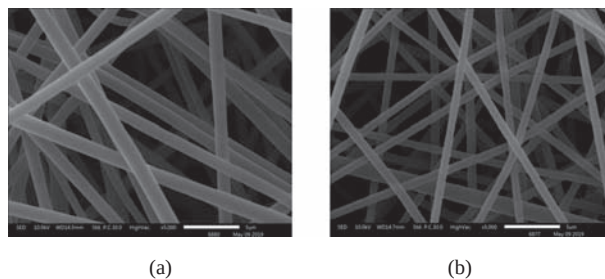
图 2 不同频率时 PAN/DMF 溶液黏度降低率

从图 2a 和图 2b 中可以看出,输入功率为 1000 W 和 1200 W,频率小于 20 kHz 时,曲线斜率很小,黏度降低率较小,但是当频率增加到 21 kHz 时,曲线下斜率明显增大,黏度降低率快速增加。大功率(1400 W)输入时,低频阶段斜率较大,高频阶段的斜率反而减小。另外,由图 2a 和图 2b 可见,频率为

21 kHz 时,黏度降低率的最大值都在 23% 左右,图 2c 中的最大黏度降低率为 29% 左右。观察图 2 还可以发现,振动 60 min 之后,溶液黏度降低率的增加的幅度减小。这是由于在超声波振动过程中,大部分 PAN 大分子链解缠了,随着时间的推移, PAN 解缠充分,溶液黏度保持在一个稳定的值当中。由此可见,从经济和节能的角度考虑,最佳的振动工艺参数应该是高频低功率,振动 60 min 左右就可以进行静电纺丝。经实验发现,在超声波振动 80 min 时,关闭超声波发生器,在 80~120 min 内,溶液黏度的变化量在 10 mPa·s 左右。这说明超声波振动影响了 PAN/DMF 溶液结构,使溶液黏度在此阶段变化不大。但在 120 min 之后,溶液黏度开始回升,这是因为 PAN 分子链结构慢慢恢复,导致溶液黏度回升。由于超声波振动频率为 21 kHz,超声波振动的能量还不足以破坏 PAN 聚合物结构,只是将大分子链解缠。当停止振动, PAN 分子链不再受外力干扰, PAN 分子链结构将会慢慢恢复。

(2) 超声振动对 PAN 可纺性的影响。

制备了 18% 的 PAN/DMF 溶液,并分别对未经振动处理和经过振动处理的溶液进行静电纺丝实验,试验过程中发现,利用未经振动处理的溶液纺丝时,喷丝口会出现白色的丝,导致针头容易堵塞;而经超声振动处理的溶液,纺丝过程很顺畅。运用 SEM 观察 PAN 纤维表面,图 3a 和图 3b 分别是利用未经振动处理和经过振动处理溶液的静电纺丝得到纤维的微观形貌。



a—不加振动; b—加振动

图 3 PAN 纤维的 SEM 照片

运用 Nano Measurer 1.2 软件进行分析,分别随机选取 20 根纤维,测量其直径,得出图 3a 中纤维的平均直径为 1.14 μm ,图 3b 中纤维的平均直径为 0.69 μm ,直径减小了 39%。这是由于在超声波振动的过程中,降低了溶液的黏度,增加了溶液的流动性,减小溶液的表面张力,从而减小了高分子间相互摩擦力,使溶液更易喷出,进而增加了溶液可纺性。

由于超声振动可以减小溶液的黏度、表面张力,从而在纺丝过程中能够使纤维进一步细化,使溶剂挥发更加充分,获取纤维的直径更细^[10]。

2.2 超声波降黏的机理分析

在超声波振动的过程中,超声波的空化作用、机械振动、热效应分别对溶液降黏起到不同的作用。

(1) 空化作用。

空化作用是指液体中的微小气泡核在超声波的作用下产生振动,当声压达到一定值时,气泡将迅速膨胀,然后突然闭合,在气泡闭合时产生冲击波,是膨胀、闭合、振荡等一系列动力学过程^[11-13]。在实验过程中,观察到黏度计转子周围有很多小气泡,小气泡膨胀,之后崩溃,这一过程为超声波的空化作用。空化作用使溶液产生剧烈的振动,伴随着热运动能增加,分子链解缠,分子链间相互作用力减小。

(2) 机械振动。

超声波在机械振动的作用下,增加了溶液里微小粒子的振动速度、加速度和振幅。通过机械振动作用,加速了 PAN 大分子链与单体丙烯腈之间产生相对运动,使 PAN 大分子链之间产生相互摩擦。从而因摩擦产生大量的热量,增加了大分子链间的热运动能,空穴增加,导致大分子链重心偏移,分子间的相互作用减小,使得分子链的蠕动增强,从而改善了 PAN/DMF 溶液的流动性能^[14-15]。

(3) 热效应。

热效应是超声波的一种综合效应。空化作用气泡核崩溃时产生热;超声波在传播过程中,能够将溶液吸收的声能转化为热能。在实验过程中,发现随着振动时间增长,溶液的温度升高,会有效降低空化阈值,使空化作用更容易发生,同时使分子链解缠的更加充分,进而降低 PAN/DMF 溶液的黏度^[16]。

3 结论

(1) 在声波振动过程中,频率为 19 kHz 时,溶液黏度几乎没有变化;频率为 21 kHz 时,溶液黏度随功率的增大而减小;频率为 21 kHz,溶液黏度在此 3 个功率条件下都下降很多,频率对溶液黏度的影响大于功率的影响。声波对溶液黏度降低率的影响不大,超声波对溶液黏度降低率的影响很大。

(2) 从经济、节能、降黏方面看,选择振动参数为高频低功率的条件最佳,制备的纳米纤维平均直径减小了 39%,同时提高了溶液的可纺性。

参考文献

[1] 赵圣尧,朱波.超声处理在聚丙烯腈溶解中的作用[J].化工学报,

2014,66(2):848-855.

Zhao Shengyao, Zhu Bo. Effect of ultrasonic treatment in polyacrylonitrile dissolution[J]. CIESC Journal, 2014, 66(2):848-855.

[2] 全伟,方汝仙,李家炜,等.静电纺双疏型聚丙烯腈基纳米纤维膜制备及其性能[J].纺织学报,2019,40(1):1-8.

Tong Wei, Fang Ruxian, Li Jiawei, et al. Preparation and properties of amphiphobic polyacrylonitrile electrospun nanofiber films[J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(1):1-8.

[3] 田银彩,张浩鹏,李博琛,等.静电纺聚丙烯腈/石墨烯碳纳米纤维的结构与性能[J].纺织学报,2018,39(10):29-36.

Tian Yincui, Zhang Haopeng, Li Bochen, et al. Structure and properties of electrospun polyacrylonitrile/graphene carbon nanofibers[J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(10):29-36.

[4] 王振安,李楠,吕汪洋,等.聚丙烯腈纳米纤维的高效制备及结晶取向性能[J].高分子学报,2018(6):755-764.

Wang Zhenan, Li Nan, Lyu Wangyang, et al. Preparation and crystallization orientation of polyacrylonitrile nanofibers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018(6):755-764.

[5] Xin Zhichao, Wang Yanxin, Huang Linjun, et al. The study on origin of electrospinning nanofibers[J]. Science Technology & Engineering, 2014, 14(19):13-19.

[6] 谢概,宋庆松,邓德鹏,等.无针头静电纺丝研究进展[J].工程塑料应用,2014(6):117-121.

Xie Gai, Song Qingsong, Deng Depeng, et al. Research progress of needleless electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2014(6):117-121.

[7] 张宇,张祥林,章万乘,等.碳酸乙烯酯对聚己内酯/冰乙酸电纺纤维的影响[J].工程塑料应用,2019(2):14-19.

Zhang Yu, Zhang Xianglin, Zhang Wancheng, et al. Effect of ethylene carbonate on fibers of polycaprolactone/glacial acetic acid system by electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2019(2):14-19.

[8] Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique[J]. Biotech Adv, 2010, 28(3):325-347.

[9] 张竞,何伟,马腾,等.静电纺丝 PAN 纳米纤维的制备与表征[J].江苏科技大学学报:自然科学版,2011,25(4):342-345.

Zhang Jing, He Wei, Ma Teng, et al. Preparation and characterization of pan nanofiber via electrostatic spinning[J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2011, 25(4):342-345.

[10] 强静,曹琴琴,万玉芹,等.超声波振动对 PAN 纤维膜结构和性能影响的研究[J].化工新型材料,2013,41(10):118-120.

Qiang Jing, Cao Qinqin, Wan Yuqin, et al. Study on structure and performance of electrospun PAN fibrous membrane via ultrasonic vibration[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(10):118-120.

[11] 华强,谭冬寒,田世澄,等.稠油采出液超声波降粘实验研究[J].科技通报,2018,34(2):28-31.

Hua Qiang, Tan Donghan, Tian Shicheng, et al. Experimental

(下转第 66 页)

- 精细石油化工,2017,34(6):79-82.
- Hu Lixin, Li Zhipeng, Tang Qiang, et al. The advances of PAN-based carbon fibers production technology[J]. Speciality Petrochemicals, 2017, 34(6):79-82.
- [9] Kulichikhin V G, Skvortsov I Y, Mironova M I, et al. From polyacrylonitrile, its solutions, and filaments to carbon fibers II. spinning PAN-precursors and their thermal treatment[J], Advances in Polymer Technology, 2018, 37(4):1 099-1 113.
- [10] 马雅玲. 自由基聚合制备共聚物及其构筑的超疏水表面 [D]. 西安: 西安理工大学, 2018.
- Ma Yaling. Preparation of copolymers by free radical polymerization and construction of superhydrophobic surfaces[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018.
- [11] 于涛. 离子液体作溶剂的自由基聚合行为研究 [D]. 吉林: 长春工业大学, 2017.
- Yu Tao. Study on free radical polymerization behavior of ionic liquids as solvents[D]. Jilin: Changchun Industrial College, 2017.
- [12] 曾照坡. 混合溶剂沉淀聚合法制备 P(AN/IA) 及其结构性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
- Zeng Zhaopo. Preparation of P(AN/IA) by mixed solvent precipitation polymerization and its structural properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [13] 赵亚奇, 陈琳洁, 聂天风, 等. 混合溶剂沉淀聚合工艺制备 AN/AM/IA 三元共聚物研究 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(8):56-58.
- Zhao Yaqi, Chen Linjie, Nie Tianfeng, et al. Preparation of AN/AM/IA terpolymer by mixed solvent precipitation polymerization process[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(8):56-58.
- [14] Guo Xiaofeng, Choi Bonnie, Feng Anchao, et al. Polymer synthesis with more than one form of living polymerization method[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 39(20):132-138.
- [15] Duan Ggaigai, Liu Sshuwu, Hou Haoqing, et al. Synthesis of polyacrylonitrile and mechanical properties of its electrospun nanofibers[J]. E-Polymers, 2018, 18(6):569-573.
- [16] Liu Huichao, Luo Qiuhan, Zhang Shou, et al. New comonomer for polyacrylonitrile-based carbon fiber: density functional theory study and experimental analysis[J]. Polymer, 2018, 153:369-377.
- [17] Hao Jian, Li Weijie, Suo Xidong, et al. Highly isotactic (>60%) polyacrylonitrile-based carbon fiber: Precursor synthesis, fiber spinning, stabilization and carbonization[J]. Polymer, 2018, 157:139-150.
- [18] Li Xiang, Li Zhaoling, Dang Xiaonan, et al. Effect of pre-carbonization temperature on the properties of plasticized spinning polyacrylonitrile fibers[J]. Fibers and Polymers, 2018, 19(3):692-696.
- [19] 杨晨, 肖建文, 宋邦琼, 等. 聚丙烯腈基碳纤维力学性能测试样品的制备工艺研究 [J]. 化工新型材料, 2018, 46(2):123-126.
- Yang Chen, Xiao Jianwen, Song Bangqiong, et al. Study on the preparation condition of PAN-based carbon fiber[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(2):123-126.
- [20] Shen Tongtong, Li Chunyu, Haley Benjamin, et al. Crystalline and pseudo-crystalline phases of polyacrylonitrile from molecular dynamics: Implications for carbon fiber precursors[J]. Polymer, 2018, 155:13-26.
- [21] 张书鸣. 碳纤维用聚丙烯腈聚合溶液及纺丝溶液黏度测试研究 [J]. 炭素技术, 2019, 38(3): 43-45.
- Zhang Shuming. Viscosity test of polyacrylonitrile polymerization solution and spinning solution for carbon fiber[J]. Carbon Techniques, 2019, 38(3): 43-45.

(上接第 61 页)

- studies on viscosity reduction of heavy oil produced liquid by ultrasonic wave[J]. Bulletin of Science and Technology, 2018, 34(2):28-31.
- [12] 程效锐, 张舒研, 房宁. 超声空化技术在化工领域的应用研究进展 [J]. 应用化工, 2018, 47(8):203-207.
- Cheng Xiaorui, Zhang Shuyan, Fang Ning. Research progress and application situation of the ultrasonic cavitation technology in chemical industry field[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(8):203-207.
- [13] 王泉, 祝宏平, 李洁冰, 等. 超声波降解油田含聚污水研究进展 [J]. 声学技术, 2018, 37(2):45-49.
- Wang Quan, Zhu Hongping, Li Jiebing, et al. Research progress in ultrasonic degradation technique of polymer-bearing oilfield wastewater[J]. Technical Acoustics, 2018, 37(2):45-49.
- [14] 牟海维, 袁蕊. 超声波降粘、防蜡的机理分析 [J]. 电子测试, 2013(20):127-128.
- Mou Haiwei, Yuan Rui. Ultrasonic viscosity, analysis the mechanism of paraffin[J]. Electronic Test, 2013(20):127-128.
- [15] 杨丽娜, 万玉芹, 强静, 等. 超声波振动静电纺超高分子量聚乙烯超细纤维探索研究 [J]. 化工新型材料, 2015(2):30-32.
- Yang Lina, Wan Yuqin, Qiang Jing, et al. Exploratory study on ultrafine ultrasonic-vibration-electrospun ultra high molecular weight polyethylene fiber[J]. New Chemical Materials, 2015(2):30-32.
- [16] 曹琴琴, 强静, 杨丽娜, 等. 超声波振动对高浓度聚丙烯腈静电可纺性的影响 [J]. 工程塑料应用, 2013(11):51-56.
- Cao Qinqin, Qiang Jing, Yang Lina, et al. Effect of Sonication treatment on electrospinnability of high-concentration polyacrylonitrile solution[J]. Engineering Plastics Application, 2013(11):51-56.