

连续聚合制备聚丙烯腈原丝强度与 聚合控制温度的相关性

葛光涛^{1,2} 许东^{1,2} 党晓波¹ 石磊¹

(1 西安康本材料有限公司,西安 710025)

(2 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心,西安 710089)

文 摘 在采用连续聚合工艺方式进行聚丙烯腈(PAN)原丝工程化生产时,聚合过程的控制工艺与原丝的性能有着直接的联系。主要研究了在以丙烯腈(AN)、衣康酸(IA)和2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸(AS)为共聚单体的三元共聚体系,通过一套三釜串联的装置采用连续聚合的方式制备PAN的工艺路线中,反应温度这一主要聚合控制工艺与PAN原丝强度的相关性联系。结果表明:聚合反应温度可直接影响到纺丝液的特性黏度、增比黏度,进一步影响纺丝后得到的原丝的结构及性能;随着聚合反应温度的逐步降低,纺丝液的增比黏度逐渐上升,而对应原丝的强度呈现先增加后降低的趋势,当反应温度降至61℃时,原丝的强度达到本实验的最大值(6.8 cN/dtex)。

关键词 连续聚合,聚丙烯腈,反应温度,力学性能

中图分类号:TQ325.8

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.03.022

Relationship Between Mechanical Properties of the PAN Fiber and Polymerization Temperature by Continuous Polymerization

GE Guangtao^{1,2} XU Dong^{1,2} DANG Xiaobo¹ SHI Lei¹

(1 Xi'an Carbon Materials Co. Ltd., Xi'an 710025)

(2 National and Local Union Engineering Research Center of High-Performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089)

Abstract There was a direct link between the control technology of the polymerization process and the performance of the virgin carbon fiber by using a continuous polymerization process to produce PAN fiber in the engineering production. In this way a series arrangement of three reactors in continuous polymerization process for preparing the PAN was studied. The reaction temperature was a main polymerization factor in the terpolymer system with the acrylonitrile (AN), itaconic acid (IA) and 2-Acrylic amino-2-methyl propane sulfonic acid (AS) as co-monomers between the monofilament mechanical properties of the PAN fiber. The results showed that polymerization temperature can directly affect the intrinsic viscosity and the specific viscosity of the spinning solution, which further affect the structure and properties of the fiber obtained by spinning. With the polymerization temperature decreased gradually, the specific viscosity of the spinning solution increased gradually, while the fiber strength had increased and then decreased. When the reaction temperature was low to a certain temperature, the spinning solution viscosity had increased rapidly, which resulted a deterioration of the spinning process and affected the normal engineering production.

Key words Continuous polymerization, Polyacrylonitril, Reaction temperature, Mechanical properties

0 引言

高质量原丝一般具有化学组成合理、组织均匀、

结构致密、缺陷少、表面光滑、取向高、强度高、模量高等优点,而聚合过程作为制备原丝的第一步,是全部原丝生产过程的关键工序,因此,制备高品质的聚丙烯腈纺丝液是制备优质原丝的前提^[1]。

对工程化连续聚合制备聚丙烯腈(PAN)原丝用高分子量纺丝液过程中,控制反应中最主要的工艺参数——反应温度与最终 PAN 原丝的力学性能之间的相互关系进行了研究,得出了原丝强度随反应温度的变化趋势,并对反应温度影响原丝强度的作用机理进行了分析研究。

1 试验

1.1 原丝制备

将 AN、IA 及 AS 以 98:1:1 的比例在二甲基亚砜(DMSO)中进行溶液自由基聚合,聚合装置为一个 500 L 全混式聚合釜与两个 220 L 平推流式聚合釜组成的三釜串联连续聚合装置,其中每个聚合釜均有独立的循环夹套水控温装置。在聚合过程中保持聚合时间不变,通过调整聚合反应温度,制得在不同反应温度下聚合而成的纺丝液,并将这些纺丝液经过相同的脱单、脱泡、过滤及纺丝工艺后,得到对应的原丝^[2]。

1.2 试样表征

纺丝液黏度测试采用 BROOKFIELD 旋转黏度仪(型号 DV-II+Pro),测试温度为 60℃,时间 30 min,转速设定根据扭矩值设定在扭矩最接近 50 N·m 的档位。

利用 WSN-1 型乌氏黏度测定器(宁波天恒仪器厂)分别测定溶液黏度 η 和溶剂黏度 η_0 ,通过如下公式计算 η_{sp} 。

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

式中, η_r 为相对黏度。

1.3 测试

利用 INSTRON-3342 型万能材料试验机对 PAN 原丝单丝的断裂强度进行测量,试验条件为:试验温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$,空气相对湿度为 $(50 \pm 5)\%$,试样加载速度为 20 mm/min,单丝样品长度 20 mm,预加载载荷为 0.2 cN/dtex,试验结束条件为载荷门槛值 2 cN。每种纤维样品测试 50 根,得到每种样品的断裂强度的平均值及离散系数^[3]。

2 结果与讨论

对同一聚合体系在不同温度下聚合所得的纺丝液进行性能测试,将所得的黏度及增比黏度的测试结果分别对温度作图,如图 1 所示。

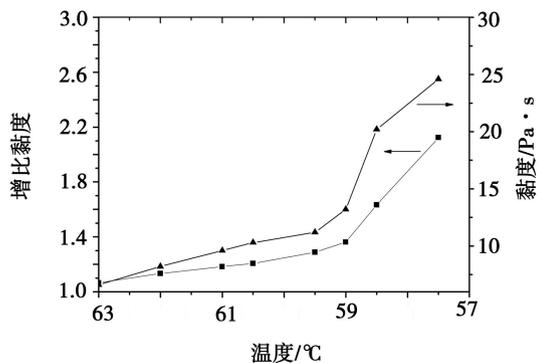


图 1 纺丝液黏度及增比黏度随温度变化趋势

Fig. 1 Curve of viscosity and specific viscosity of spinning dope vs temperature

可以明显看出,纺丝液的黏度和增比黏度随着温度的降低而升高,但当温度在 59℃ 以上时,上升的较为缓慢,而当温度低于 59℃ 时,随着温度的降低,纺丝液的黏度及增比黏度迅速上升。这是由于随着温度的降低,引发剂分解速率下降,导致在同一时刻,聚合体系内的自由基比例减少,因此引发聚合反应的活性中心减少,从而更有利于链增长反应的进行,而不利于链终止反应的进行,最终导致生成了较高分子量的聚合产物,纺丝液的增比黏度增加;同时,由于温度降低及大分子量聚合物数量的增多,均会导致纺丝液流动性变差,也就表现为纺丝液黏度的增加^[4]。当聚合反应温度下降到 59℃ 以下时,由于该聚合体系中自由基聚合的链增长反应速率迅速提高,从而导致了生成纺丝液的黏度和增比黏度也都迅速上升。

将不同反应温度下制得 PAN 原丝强度数据求平均值,并计算每组数据的离散系数,将得到强度平均值及离散系数对反应温度作图,如图 2 所示。

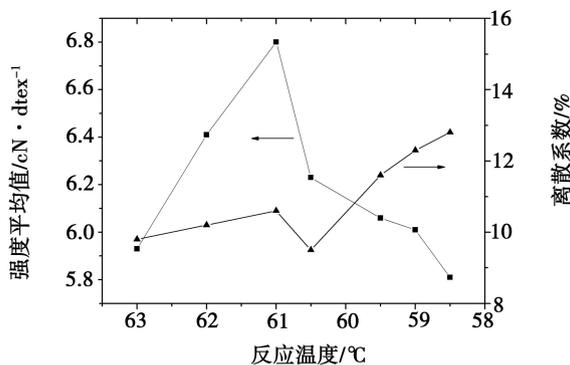


图 2 原丝强度平均值及离散系数随反应温度变化趋势

Fig. 2 Curve of the average value and coefficient variation of the tensile strength of precursor vs temperature

可以看出,随着反应温度的逐步降低,原丝的先增加后减小,反应温度大于 61℃ 时,原丝强度随

反应温度的降低而增加,当反应温度达到 61℃ 时,原丝的强度达到最高值 6.8 cN/dtex,随后原丝强度又随反应温度的降低而迅速减小;而离散系数则在反应温度低于 61℃ 时,呈现出随反应温度降低而逐步增大的趋势^[5]。原因如下。

(1) >61℃ 时,体系中引发剂活性较高,产生的自由基比例较高,有利于链终止反应的进行,此时,PAN 主链化学键力比分子间的作用力大得多,这时 PAN 原丝的强度取决于分子间的作用力,分子间作用力越大,聚丙烯腈原丝的强度越高^[6]。因此,当反应温度大于 61℃ 时,随着反应温度的逐渐降低,体系内的引发剂活性逐渐减小,产生的自由基随之减少,体系内链增长反应速率增加,所得聚合物的分子量和增比黏度 η_{sp} 都较大,从而增加了分子间力的作用点,因此原丝强度则逐渐增大。

(2) 因反应温度的降低而导致的分子量和增比黏度提高的同时,可以减少其高分子链的端基数。每个聚合物线形大分子均有两个端基,端基也是影响 PAN 原丝强度的重要结构因素,高分子链的端基取决于聚合过程中的引发和终止机理,端基可以来源于单体、引发剂、溶剂、分子量调节剂或其他杂质,因此端基的化学性质往往与主链不同,从而造成纤维结构的不规整性,而且在干燥致密化和蒸汽牵伸过程中,其变化也不同于结构单元,会引起纤维结构形成中的缺陷,从而影响纤维的性能,因此随着反应温度的降低, η_{sp} 增大,分子量增加,生成了较大链长的聚合物,从而导致聚合物链的端基数减少,纤维结构形成缺陷机率减小,最终制备的 PAN 原丝强度得到提高^[7]。

(3) 当反应温度继续降低,<61℃ 时,体系内活性中心快速减少,链增长速率继续变大,得到的聚合物的分子量和 η_{sp} 迅速增加,体系黏度迅速增加,导致纺丝工艺过程困难,由于纺丝工艺性变差,在纺丝过程中如水洗、干燥、蒸汽牵伸等工序均能对原丝造成损伤,从而形成结构缺陷,即所得产品性能的一致性变差,因此,此时工艺过程中引入的缺陷使原丝强度减小的影响就会超过链端基数减少引起的强度增加的影响而起主导作用^[8],故导致原丝强度的降低和离散系数增加。

综上所述,随着反应温度的降低,黏度导致 PAN 分子量增大,PAN 原丝的强度随之增大,但其增加是有极限的,当反应温度在 61℃ 时,连续聚合制得的纺丝液经纺丝后的原丝强度达到最大值 6.8 cN/dtex,若继续增加,原丝强度又有减少趋势,而离散系数则呈现先平稳后升高的趋势。

3 结论

(1) 采用连续聚合工艺制备聚丙烯腈,通过调节聚合反应温度可有效影响原丝的强度性能,对于特定的康本公司聚合体系而言,当反应温度为 61℃ 时,制得的原丝强度达到最大值 6.8 cN/dtex。

(2) 在连续聚合工艺制备聚丙烯腈过程中,反应温度的调整,直接影响聚合产物的特性黏度、黏度和分子量,从而影响到最终 PAN 原丝的强度性能。当反应温度高于 61℃ 时,降低反应温度,可以提高聚合产物的分子量,从而提高 PAN 原丝的强度;当反应温度低于 61℃ 时,继续降低反应温度,虽然聚合产物的分子量继续增加,但同时体系黏度也迅速增加,导致纺丝困难,原丝缺陷增加,从而导致 PAN 原丝强度降低,离散增加。

参考文献

- [1] 徐晶,许志献,金日光,等. 高等规度聚丙烯腈的合成[J]. 北京化工大学学报, 2007,34(6): 608-611
- [2] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [3] 王启芬,王成国. 聚丙烯腈原丝的结构表征[J]. 纤维复合材料, 2006,23(1): 29-32
- [4] 张旺玺,王艳芝. 高分子量聚丙烯腈的结构表征[J]. 中原工学院学报, 2004,15(4): 19-23
- [5] 秦志全,高葆春,周霞. 聚丙烯腈基碳纤维抗拉强度的影响因素[J]. 高科技纤维与应用, 2006, 31(1): 10-15
- [6] 张旺玺,李木森,王成国,等. 高平均分子量聚丙烯腈的制备、性能和应用[J]. 高分子通报, 2002,15(5): 49-53
- [7] 谢皮斯基 A(著),孙君立,等(译). 纤维成形基本原理[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983
- [8] 王启芬,王成国,等. PAN 纤维的结构对纤维强度的影响[J]. 功能材料, 2006,37(11): 1787-1789

(编辑 任涛)