

二元氨化聚丙烯腈碳纤维制备及性能的研究

赵晓莉^{1,2} 齐暑华¹ 刘建军² 张雪娇¹ 韩 笑²

(1.西北工业大学,西安 710072;2.西安康本材料有限公司,西安 710089)

摘 要 以二甲基亚砜为溶剂,偶氮二异丁腈为引发剂,丙烯腈(AN)和氨化的衣康酸(IA)为聚合物单体进行二元自由基均相溶液聚合,合成了聚丙烯腈(PAN)纺丝溶液,经湿法纺丝制得 PAN 原丝,经预氧化和碳化得到氨化的 PAN 基碳纤维。采用扫描电镜、广角 X 射线衍射、动态机械法和电子万能机等表征方法对 PAN 原丝和 PAN 碳纤维的性能进行了表征。结果表明:IA 经氨化后制得 β -衣康酸,以 β -衣康酸为聚合单体制备的二元 PAN 基原丝的拉伸性能更优异。

关键词 聚丙烯腈基碳纤维,二元,原丝,聚合,纺丝液,氨化

Binary ammonization and property of PAN carbon fiber

Zhao Xiaoli^{1,2} Qi Shuhua¹ Liu Jianjun² Zhang Xuejiao¹ Han Xiao²

(1.North Western Polytechnical University,Xi'an 710072;

2.Xi'an Carbon Material Co.,Ltd.,Xi'an 710089)

Abstract The polyacrylonitrile spinning solution was synthesized used acrylonitrile (AN) and ammoniated itaconic acid as the monomer, and dimethyl sulfoxide (DMSO) as solvent and AIBN as initiator. PAN carbon fiber precursor was spun and became PAN carbon fiber through oxidation and carbonization. The structure and properties of precursor and PAN carbon fiber were investigated by scanning electron microscope (SEM), dynamic mechanical method and electronic universal material testing machine.

Key words PAN carbon fiber, binary, precursor, polymerization, spinning solution, ammoniating modification

聚丙烯腈(PAN)作为一种高性能碳纤维,具有高比强度、高比模量和耐腐蚀性等优异性能,同时又具有纺织纤维的柔软和可加工性。目前作为复合材料最重要的增强材料在军事及民用工业获得了广泛应用^[1]。PAN 原丝质量欠佳是制约碳纤维发展的主要原因。日本东丽公司等对树脂进行亲水处理的方法是在树脂中通入一定量的氨气。

本实验尝试将衣康酸(IA)用 NH_3 中和后,再使其与丙烯腈共聚,制备二元氨化 PAN 基纺丝液,经过湿法纺丝制得原丝,经过预氧化和碳化制得二元氨化 PAN 基碳纤维,通过扫描电镜、广角 X 射线衍射、动态机械法和电子万能机等表征方法对二元氨化 PAN 基原丝及碳纤维进行了表征。

1 实验部分

1.1 原丝制备

丙烯腈经常压蒸馏、丙烯酸甲酯经减压蒸馏备

用;将衣康酸(IA)溶解在二甲基亚砜(DMSO)溶剂中,然后加入氨水进行氨化,从而制备 β -衣康酸;以 DMSO 为溶剂,偶氮二异丁腈为引发剂,丙烯腈、 β -衣康酸为聚合物单体;单体占溶液总浓度的 21%;丙烯腈: β -衣康酸=98:2(质量比),偶氮二异丁腈用量为单体质量的 0.75%。在 25℃ 混合,60℃ 反应 6h,再在 60℃ 下脱单脱泡各 8h,通过喷丝板纺入 DMSO 水溶液中,经凝固成形、超声水洗、2 段热水牵伸、上油、热辊干燥、蒸汽牵伸、蒸汽定型及卷绕,制得聚丙烯腈(PAN)原丝。

1.2 预氧化和碳化

实验用碳纤维由原丝经 6 段预氧化和 5 段碳化处理取得。6 段预氧化温区分别为:195℃/10%、215℃/8%、232℃/7%、249℃/5%、254℃/4% 和 262℃/2.5%,3 段低碳化温区为:400℃/0%、570℃/0%、625℃/6.8%,2 段高碳化温区为:1050℃/0%、1350℃/-22%。

1.3 性能测试

1.3.1 纺丝液性能

称取少许聚合液滴在玻璃板上,压制成一层薄膜,真空烘干至恒重,利用电子天平将薄膜称重,根据式(1)计算转化率(%)^[2];采用旋转黏度计(Brookfield DV-II+型)配小量样品适配器测定共聚物溶液的动力黏度;黏均分子量的测定:以二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中用乌氏黏度计测定一定浓度的聚合物的相对黏度 η_r ,利用单点法公式求得特性黏度 $[\eta]$,利用 Mark-Houwink 经验方程即可求得黏均分子量(取 $K = 3.35 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.72$)^[3]。

$$\text{转化率} = (\text{聚合液中聚合物质量} \times 100\%) / (\text{单体浓度} \times \text{聚合液质量}) \quad (1)$$

1.3.2 原丝性能

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6460LV 型,日本电子株式会社)对原丝横截面进行分析;原丝的纤度采用缕步测长仪测定;采用电子万能材料试验机(Instron 3362 型,英斯特朗公司)的原丝的力学性能进行测试。

1.3.3 碳纤维性能

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6460LV 型,日本电子株式会社)观察碳纤维微观结构;按 GB/T 3362—2005 测试碳纤维的密度;采用万能材料试验机(Instron 3365 型,英斯特朗公司)测试碳纤维的拉伸强度、模量和断裂伸长率;按 GJB 1982—94 测试碳纤维的钩接强力;采用元素分析仪(Elementar Vario III 型,德国)对预氧丝和碳丝进行元素分析;采用动态机械分析仪(Tinstrument DMA Q800V7, 5Build127 型,美国 TA 公司)测试样品的玻璃化温度,空气气氛,升温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 氨化对纺丝液的影响

分别测试了二元共聚和氨化二元共聚纺丝液的动力黏度、转化率、色度和特性黏度,数据见表 1。

表 1 两种纺丝液的基本参数

纺丝液	黏度/ (Pa·s)	转化率/ %	色度	特性 黏度
二元共聚	27	94	黄色 3.0	1.73
氨化二元共聚	32	96	黄色 8.0+红色 0.3	1.82

由表可见,氨化后,纺丝液的黏度、转化率和特性黏度皆有增大的趋势,且颜色亦较深,这说明氨化

使聚合反应的速度加快,究其原因可能是因为 IA 的氨化使得聚合反应的诱导期缩短,从而加快了反应速率;另外,氨化使聚合物的分子量也略有上升。

2.2 SEM 分析

氨化前后原丝的 SEM 图见图 1。由图看出,未氨化原丝的截面为肾形或椭圆形,而 IA 氨化后原丝的截面接近于圆形,所以在碳化时,截面不会产生应力,容易得到性能较高的碳纤维。由图还可见,IA 氨化后原丝表面相比较光滑,无明显的沟槽结构,这主要是因为 IA 氨化后,生成了 β -衣康酸,分子内形成了一 COONH_2 亲水基团,使初生原丝双扩散过程变得缓慢,IA 氨化原丝的截面与未氨化原丝相比更接近圆形。

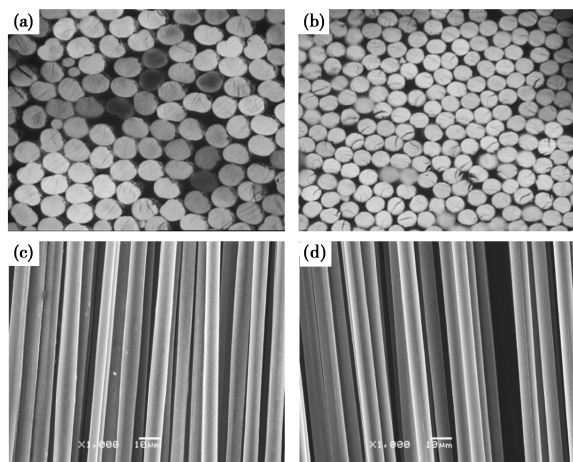


图 1 IA 氨化前后的原丝 SEM 图

[(a)未氨化原丝的截面形貌;(b)IA 氨化原丝的截面形貌;
(c)未氨化原丝的表面形貌;(d)IA 氨化原丝的表面形貌]

2.3 原丝性能的比较

未氨化原丝和 IA 氨化原丝的性能比较见表 2。由表可知,IA 氨化原丝的线密度降低了,力学性能明显提高断裂伸长率提高了 1.7%,强度提高了 $0.8\text{cN}/\text{dtex}$,模量提高了 $8.9\text{cN}/\text{dtex}$,这是因为 IA 氨化延缓了初生原丝的相分离过程,降低了皮芯结构出现的概率,提高了原丝的取向度,进而提高了原丝的力学性能。

表 2 未氨化原丝和 IA 氨化原丝的性能比较

试样	线密度/ dtex	断裂伸长率/ %	强度/ ($\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$)	弹性模量/ ($\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$)
未氨化原丝	1.26	15.4	7.0	97.6
IA 氨化原丝	1.23	17.1	7.8	106.5

2.4 原丝玻璃化温度的比较

图 2 为氨化前后原丝的动态机械分析图。由图

可知,IA 氨化原丝的玻璃化温度(111.88℃)比未氨化原丝(109.28℃)提高了 2.6℃,这主要是因为 IA 氨化原丝中的氨基加强了聚合物分子链间的相互作用力,从而提高了玻璃化温度。

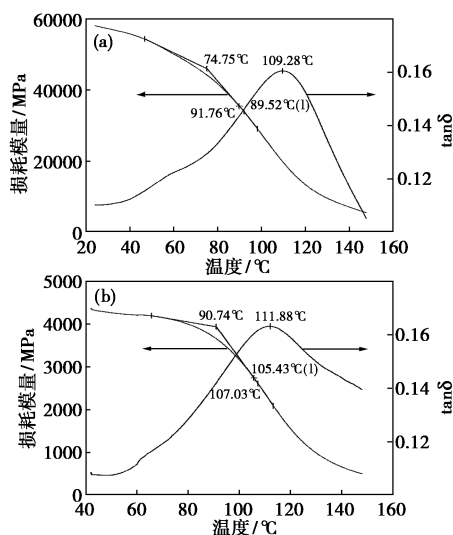


图 2 氨化前后原丝的动态机械分析图

[(a)未氨化原丝;(b)IA 氨化原丝]

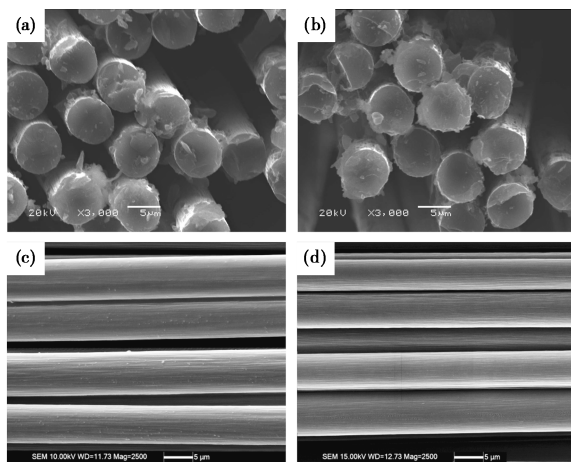


图 3 氨化前后碳丝的 SEM 图

[(a)未氨化碳丝的截面;(b)氨化碳丝的截面;

(c)未氨化碳丝的表面;(d)IA 氨化碳丝的表面]

2.5 碳丝截面形态的比较

图 3 为氨化前后碳丝的单丝和表面 SEM 图。由图可知,氨化碳丝的截面与未氨化碳丝相比更接近圆形。另外,氨化碳丝表面的沟槽浅于未氨化碳丝表面沟槽。

2.6 氨化对碳纤维性能的影响

氨化前后碳纤维的基本参数见表 3。由表可知,IA 氨化明显提高了碳纤维的力学性能。这是因为氨化原丝的力学性能得到了提高,进而碳纤维的力学性能也得到了相应地提高。

表 3 两种碳丝的基本参数

试样	体密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	线密度/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	拉伸强度/ GPa	元素含量/%		
				N	C	H
未氨化碳丝	1.08	22.8	7.0	4.60	92.66	0.42
氨化碳丝	1.26	15.4	7.8	4.23	93.22	0.34

3 结论

(1)氨化原丝和未氨化原丝相比,强度、取向度和截面圆整度较高,线密度和断裂伸长率较低,表面比较光滑,无明显的沟槽结构;氨化腈原丝更容易得到性能优异的碳纤维。

(2)氨化碳丝和未氨化碳丝相比,体密度、拉伸强度较高,而线密度较低;氨化碳丝截面圆整度和表面光滑性高于未氨化碳丝。

参考文献

- [1] 张家杰,国内外碳纤维生产现状及发展趋势[J].化工技术经济,2005,23(4):12-19.
- [2] 陈稀,黄象安.化学纤维实验教程[M].北京:纺织工业出版社,1988.
- [3] 姜庆利,张旺玺,刘建军,等,溶液聚合过程中 AN-IA 共聚物粘均分子量的测定[J].青岛化工学院学报,1999,20(4):328-331.

收稿日期:2018-10-22

欢迎订阅《化工新型材料》,邮发代号 82—816。

2019 年全年定价 480 元/年,台港澳 240 美元/年,国外 240 美元/年