

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.013

用于碳纤维的聚丙烯腈原液制备的影响因素

武卫莉, 于博文

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 采用丙烯腈、马来酸酐、衣康酸为聚合单体, 二甲基甲酰胺为溶剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 合成聚丙烯腈(PAN)基碳纤维的原液。研究了单体的转化率、聚合物的黏度及平均分子量对聚合工艺的影响因素; 同时研究了单体和引发剂浓度、聚合温度和时间对单体的转化率、黏度与黏均分子量的影响, 搅拌的剪切速度、聚合物的固含量及分子量对 PAN 溶液黏度的影响。结果表明: 单体浓度为 28%, 引发剂浓度达到 0.7%, 在 60℃下反应 8 h, 单体的转化率和黏均分子量适中。当聚合物溶液剪切速度为 3 s^{-1} 、固含量为 20% 和分子量为 24 万时, 其黏度达到最佳值 $45.37\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 可制得适用于碳纤维生产的 PAN 原液。

关键词: 碳纤维; 聚丙烯腈原液; 黏度; 影响因素

中图分类号: TQ325.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0062-05

Influencing Factors of Polyacrylonitrile Solution Preparation for Carbon Fiber

Wu Weili, Yu Bowen

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract : Polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber solution was synthesized by the monomer acrylonitrile, maleic anhydride and itaconic acid with dimethyl formamide as solvent and azodiisobutyronitrile for initiator. The effects of monomer conversion, viscosity and average molecular weight of polymer on polymerization process were studied. At the same time, the effects of monomer and initiator concentration, polymerization temperature and time on monomer conversion, and viscosity and viscosity-average molecular weight, shear rate of agitation, solid content of polymer and molecular weight on the viscosity of PAN solution were studied. The results show that the monomer conversion and viscous average molecular weight are moderate when the monomer concentration is 28%, initiator concentration is 0.7% at 60℃ for 8 hours. When the shear velocity of the polymer solution is 3 s^{-1} , the solid content is 20% and the molecular weight is 240 000, the viscosity reach $45.37\text{ Pa}\cdot\text{s}$ of the optimal value, and the PAN solution suitable for carbon fiber production could be prepared.

Keywords : carbon fiber ; polyacrylonitrile solution ; viscosity ; influencing factor

碳纤维(CF)是一种高强度、高模量的纤维,其含碳量在 95% 以上。CF 不仅具有碳材料的固有特性,又兼备纺织纤维的柔软可加工性^[1],是新一代增强纤维^[2]。但其成型机理还尚不能确定,暂还不能利用碳元素直接合成碳纤维,需利用有机纤维炭化除去非碳元素,从而得到类似石墨结构的纤维^[3],当前只有美国及日本掌握碳纤维的核心技术^[4]。我国碳纤维发展主要技术瓶颈在原丝^[5],而决定原丝质量的原液黏度过高或过低,都将会在炭化生产线上高速运行时发生丝束的缠结和断裂^[6],从而造成生

产成本的增加,而聚丙烯腈(PAN)原液的黏度又受到聚合反应过程中各种因素的影响,所以研究 PAN 原液聚合影响因素在生产中具有至关重要作用^[7]。

笔者以二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,以丙烯腈(AN)/马来酸酐(MAH)/衣康酸(ITA)三元组分共聚合^[8]为基础,分别研究了温度、时间、引发剂浓度、单体浓度、剪切速度、固含量及分子量对单体转化率、PAN 溶液的黏度及转化率的影响,以便有利于碳纤维原液生产过程中对聚合过程进行有效地控制,从而降低生产成本,为碳纤维 PAN 原液质量的

基金项目: 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(YSTSXK201864)

通讯作者: 武卫莉,博士,教授,主要从事高分子材料加工改性及复合材料研究 E-mail: wuweili2001@163.com

收稿日期: 2019-06-05

引用格式: 武卫莉,于博文. 用于碳纤维聚丙烯腈原液制备的影响因素[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):62-66.

Wu Weili, Yu Bowen. Influencing factors of polyacrylonitrile solution preparation for carbon fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):62-66.

提高提供了理论与实验基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

AN: 密度 0.806 g/mL, 工业级, 江阴市深腾石化贸易有限公司;

ITA: 密度 1.573 g/mL, 工业级, 浙江省国光生化股份有限公司;

MAH: 密度 1.480 g/cm³, 工业级, 扬子石化巴斯夫有限责任公司;

偶氮二异丁腈 (AIBN): 密度 (1.0 ± 0.1) g/cm³, 工业级, 上海市试四赫维化工有限公司;

DMF: 分析纯, 密度 (1.1 ± 0.1) g/mL, 济南凯利达化工有限公司;

乙醇: 分析纯, 密度 (0.8 ± 0.1) g/cm³, 上海试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

数显黏度计: DV-II+ProLV 型, 美国 Brookfield 公司;

冷热型恒温水浴: TC-502 型, 美国 Brookfield 公司。

1.3 样品制备

采用 DMF 为溶剂, 加入浓度分别为 16%, 20%, 24%, 28%, 32% 的混合单体溶液, 其中单体质量比为 AN:MAH:ITA = 98:0.6:1.4, 引发剂 AIBN 相对单体浓度为 0.8%。在 60℃ 下匀速搅拌并反应 32 h, 测定聚合物黏度和分子量。

1.4 性能测试

使用 Brookfield 黏度计来进行聚合物黏度的测定。样品均需先放入 60℃ 的恒温水浴槽中恒温 20 min, 确定温度达到要求, 再进行黏度测定。

分子量测定: 将乌氏黏度管垂直插入 25℃ 恒温水浴缸中, 使黏度管上面的小球浸于水面之下, 再通过砂芯漏斗加入 10~15 mL DMF 于黏度管中, 恒温 30 min, 让溶液从毛细管自由落下, 记录溶液经过两刻度的时间 t_0 , 黏度 (η_{sp}) 结果按 (1) 式计算:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - 1 \quad (1)$$

其中, t 为样品的流出时间; t_0 为纯溶剂的流出时间。

固含量测定: 称取 (0.4 ± 0.02) g 原液样品 (m_1) 并压制成薄膜, 压到最大限度, 横向移动并滑出玻璃片。用纯水清洗两片带有薄膜的玻璃片, 将洗净的薄膜放入称量瓶中并置于干燥烘箱中 (120 ± 2)℃ 烘

1 h 取出放入干燥器中, 冷却 30 min, 至室温后进行称量 (m_2)。

固含量 G , 以百分数表示, 按 (2) 式计算:

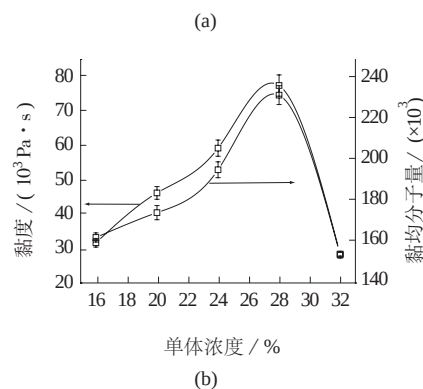
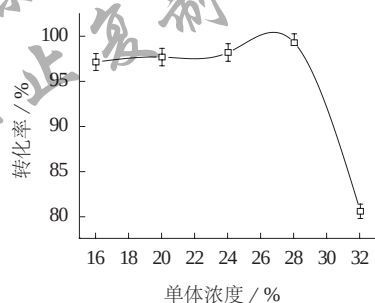
$$G = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

其中, m_1 为干燥前原液样品质量, m_2 为干燥后原液样品薄膜质量。

2 结果与讨论

2.1 单体浓度的影响

图 1 为不同单体浓度时的反应转化率、黏度与黏均分子量曲线。由图 1a 可以看出, 随着单体浓度的增加, 聚合反应转化率缓慢增大, 在单体浓度达到 28% 时转化率出现了拐点, 即当单体浓度大于 28% 时, 随着单体浓度的增加转化率急剧下滑。这是由于单体浓度较高时, 反应初期聚合速率较快, 聚合物容易快速进行耦合终止^[9], 同时大量自由基被消耗, 导致反应后期无法引发未反应的单体, 使得转化率下降。



a—转化率; b—黏度与黏均分子量

图 1 不同单体浓度时反应转化率及黏度、黏均分子量

在转化率到达峰值时, 黏度和黏均分子量也达到了峰值 (如图 1b), 变化趋势与转化率相同。其原因可以理解为随着单体浓度升高, 聚合物大分子倾向耦合终止, 终止后所得聚合物分子链长度为其他终止方式的 2 倍^[10]。聚合物分子量变大, 流动变缓, 黏度升高, 导致聚合反应过早终止^[11], 在反应后期虽然还有未反应的单体, 但由于体系中引发剂自由

基在反应初期都大量消耗,使得聚合反应无法进行,导致体系中有过剩单体存在,黏度和分子量变低。从而得出单体浓度为 28% 时转化率较高并且黏度适中。

2.2 引发剂浓度的影响

图 2 是单体浓度为 28% 时,引发剂浓度对单体转化率、黏度和黏均分子量的影响。

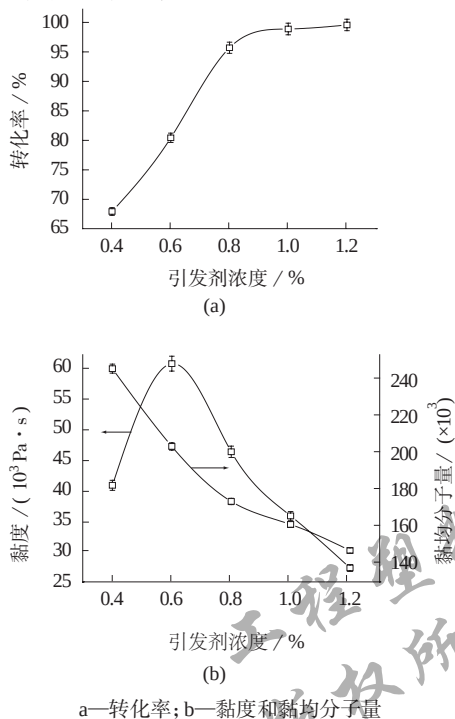


图 2 不同引发剂浓度时反应转化率及黏度、黏均分子量

随着引发剂浓度的增加,单体的转化率显著增加,当引发剂浓度达到 0.6% 时,单体转化率能够达到 80%;而当引发剂浓度达到 0.8% 时,单体转化率上升缓慢。当引发剂浓度达到 1.0% 时,单体转化率基本不变。随着引发剂浓度的增加聚合物的黏度是先增大后减小,在引发剂浓度为 0.6% 时出现了转折点,而分子量随引发剂浓度的增加逐渐降低。这是由于引发剂浓度增加,参加反应的活性中心^[12]数目较多,反应速率较快,所以反应能够较快地进行,提高了反应的转化率。然而并非引发剂浓度可以无限量增加,当引发剂量过多时,多余的引发剂自由基会自聚,减少了聚合体系中的活性中心,导致黏度和分子量下降^[13]。由此可以看出引发剂的浓度为 0.7% 时,单体转化率和黏均分子量适中。

2.3 反应时间和温度的影响

图 3 为单体浓度为 28% 和引发剂浓度为 0.7% 时反应时间和温度对转化率及黏度与黏均分子量的影响。由图 3a 可以看出,不同的反应温度,聚合物

的转化率都随着反应时间的延长而增加,当反应 8 h 后转化率的增长趋于平缓,并且在反应相同时间内高温聚合反应的转化率高于低温的转化率。这是由于高温会加速引发剂分解速率^[14],增加了单体同自由基碰撞的频率^[15],提高了反应速率。

由图 3b 可看出,随着反应温度的升高,在相同反应时间 8 h 内,聚合物黏度及分子量则迅速降低。这是由于在较低温度情况下聚合以偶合终止为主,歧化终止较少^[16],且链转移反应不易发生,相反温度升高将会促使体系内的链转移终止速率加快^[17],而这不利于分子量的提高。所以,当温度升高聚合物的黏度及黏均分子量降低。由此可以看出聚合反应时间为 8 h,反应温度为 60℃ 适宜。

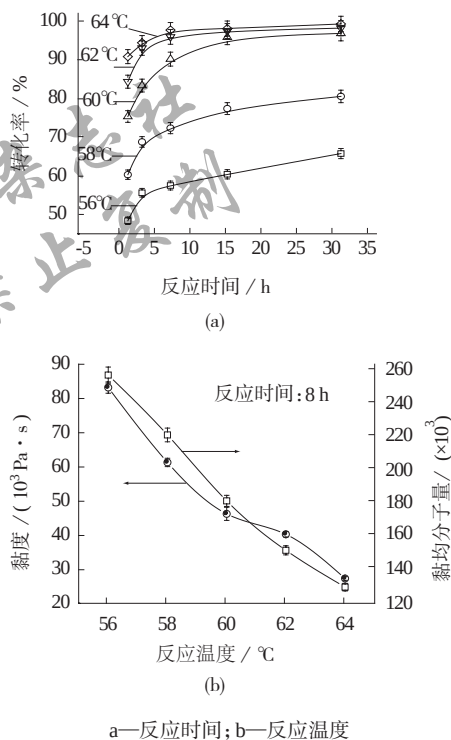


图 3 不同反应时间和温度时反应转化率及黏度、黏均分子量

2.4 剪切速率的影响

剪切速率同黏度的关系如图 4 所示,聚合物在聚合釜中搅拌速度的增大过程中黏度逐渐降低,且剪切速率越高黏度降低幅度越小。可判断 PAN 聚合物溶液是属于切力变稀非牛顿流体^[18],当剪切速率大于 9 s^{-1} 时由于黏度变化较小可看作牛顿流体^[19],这是因为当搅拌速度增大,缠结的拆散速度大于重建速度,部分缠结点被拆除,缠结点的浓度下降,导致黏度下降;切力增大时 PAN 分子链会在层流场中沿切力方向取向,会导致黏度下降;切力增大时会发生 PAN 大分子链脱溶剂化,使分子链有效尺

寸变小,引起 PAN 溶液黏度下降。当切力增大至一定程度时,缠结点的拆散速度会与重建速度达到平衡,黏度变化不大。由此可得,剪切速率为 3 s^{-1} 时, PAN 聚合适宜。

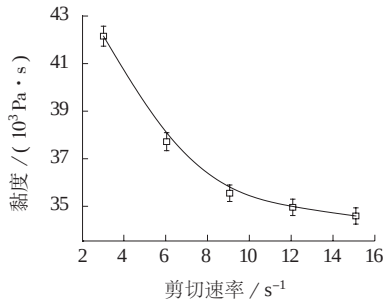


图4 剪切速率与黏度的关系曲线

2.5 固含量和分子量的影响

图5为聚合物溶液的固含量和分子量对 PAN 原液黏度的影响曲线。

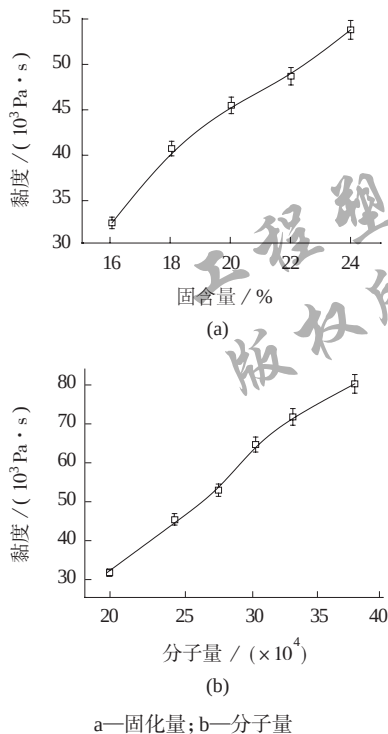


图5 不同聚合物溶液固含量和分子量时的黏度

聚合物溶液的固含量对 PAN 原液黏度影响如图 5a 所示,溶液的黏度随着固含量的增大而增大。这可以归因于固含量增加,聚合物浓度增加,溶液中大分子密度增大,分子间作用力增大,分子间缠结点增多、自由活动空间变小, PAN 分子运动受阻,导致黏度增加。由此可以看出聚合物溶液的固含量为 20% 时最佳。聚合物溶液分子量对 PAN 原液黏度影响如图 5b 所示,随着分子量的增大,同样条件下

黏度也增大。这是由于分子量增大,分子链变长,分子链缠结作用变大,分子流动阻力增大^[20],体系黏度升高。分子量较低时,分子间缠结点少,分子流动性好,黏度低。当聚合物溶液的分子量为 24 万时,其黏度为 $45.37 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,为最佳黏度^[21]。

3 结论

在 PAN 原液聚合过程中加入单体浓度为 28%、引发剂浓度为 0.7%、反应时间为 8 h、反应温度为 60°C 时,单体的转化率和黏均分子量适中。当聚合物溶液的剪切速度为 3 s^{-1} 、固含量为 20% 及分子量为 24 万时,其黏度达到最佳值 $45.37 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,可制得适用于碳纤维生产的 PAN 原液。

参考文献

- [1] 彭公秋,李国丽,曹正华,等. 国内 PAN 基碳纤维的发展现状及建议 [J]. 航空制造技术, 2018, 61 (14):68-73.
Peng Gongqiu, Li Guoli, Cao Zhenghua, et al. Development status and suggestion of domestic PAN-based carbon fiber[J]. Aviation Manufacturing Technology, 2018, 61 (14):68-73.
- [2] 李素敏,张新立. 活性碳纤维的制备及分析 [J]. 云南化工, 2018, 45(8):138-139.
Li Sumin, Zhang Xinli. Preparation and analysis of activated carbon fiber[J]. Yunnan Chemical Technology, 2018, 45(8):138-139.
- [3] 张兵,吕春祥. 聚丙烯腈基中空多孔碳纤维的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2018, 46(6):222-225.
Zhang Bing, Lyu Chunxiang. Research progress of polyacrylonitrile-based hollow-porous carbon fiber[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(6):222-225.
- [4] 吴嵩义,黄翔宇. 碳纤维用聚丙烯腈聚合体溶解工艺的研究 [J]. 石油化工技术与经济, 2016, 32(3):18-22.
Wu Songyi, Huang Xiangyu. Study on dissolution process of PAN polymer for carbon fiber[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2016, 32(3):18-22.
- [5] 姜会钰. 超高—高分子量聚丙烯腈聚合体原液的制备、流变特性及可纺性研究 [D]. 上海: 东华大学, 2016.
Jiang Huiyu. Preparation rheological properties and spinnability of ultrahigh-high molecular weight polyacrylonitrile copolymer solution[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [6] 韦鑫,沈兰萍. 聚丙烯腈基碳纤维的研究进展 [J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2017, 34(1):243-246.
Wei Xin, Shen Lanping. Research progress of polyacrylonitrile-based carbon fibers[J]. Journal of Chengdu Textile College, 2017, 34(1):243-246.
- [7] Gao Quan, Jin Min, Wang Chengguo, et al. Fibril microstructural changes of polyacrylonitrile fibers during the post-spinning process[J]. Colloid and Polymer Science, 2018, 296(8):1307-1311.
- [8] 胡立新,李志鹏,唐强,等. 聚丙烯腈基碳纤维生产工艺进展 [J].

- 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.