

聚丙烯腈预氧化纤维的柔性探讨

储怡红 李 静 沈鹤年 董秀琴

(上海合成纤维研究所)

【摘要】 用声速法(SV)、差示扫描量热法(DSC)、大角X射线衍射法(WAXD)等研究了PAN预氧化纤维的柔性与原丝基体,预氧化反应条件之间的关系。结果表明,OF的柔性与原丝性质、预氧化反应程度、预氧丝取向度密切相关,而与预氧化反应速度无关。试验还确定了获得最佳柔性的OF的氧化程度。

聚丙烯腈(PAN)预氧化纤维(OF)是制备高强高模量碳纤维的原料,这方面的应用研究工作已相当活跃^[1,2],但它本身作为一种新型的阻燃纤维,一个独立的品种而引起人们的关注还是近年来的事,性能开发研究也正在逐步的深入^[3]。

以往对于OF的应用,一般着眼于研究如何提高碳纤维的模量和强力,但鉴于产品的特性和产品的应用,首先要解决的一环即纤维的柔性,它是决定纺织加工和服用性能的一个重要因素。本研究工作围绕影响OF柔性的几个因素,如不同的原丝组成、不同的预氧化条件等进行了探讨,为制取良好柔性的OF提供了依据。

一、试验与表征

1. 试样

(1) 选择了三种1.1dt1000孔的PAN原丝;

a. 亚矾法纺制的二元PAN原丝, AN:IA = 98:2;

b. 亚矾法纺制的三元PAN原丝, AN:MA:IA = 94:5:1;

c. NaSCN法纺制的三元PAN原丝, AN:MA:IA = 94:5:1。

(2) 预氧丝的制备:取上述三种原丝横搁在特制的框架上,预张力为每dt纤维

4.5×10^{-4} 牛,当烘箱内温度达到要求温度时,将框架放入,待回升到要求温度时开始计时。预氧化条件列于表1。

表 1 预氧化条件

温度(°C)	210	230	250	260
时 间 (分)	30	30	15	10
	60	45	30	15
	90	60	45	20
	120	75	60	30
	150	90	90	40
	200	120	120	50
	240	150	180	60

2. 分析方法

声速法:在SSY-1型声速仪上测定;

量热法:在Du Pont1090热分析仪的910 DSC和943 TMA上测定;

x光衍射法:在日本理学电机公司D/max III A x线衍射仪上测定;

密度法:其密度梯度管中测定。

3. 柔性的表征

决定大分子链柔性的主要因素是化学结构(链结构)。对同一链结构的大分子来讲,影响其柔性的为序态结构即结晶、取向、序列尺寸等。文献中曾报道^[4],对于不同链结构的大分子柔性可用链段克分子内聚能与链节克分子内聚能之比值 $S = E^{\theta}/E^*$ 来表示,在一般实际生

产中，最常用以表征纤维刚柔的指标是杨氏模量，本研究中我们主要采用声速模量的高低表征柔性的好坏。

从声学理论可知，当一个振动方向与介质轴向平行的纵向声波在一个均匀而细长的棒状介质中传播时，其波动方程为 $C = \sqrt{E/\rho}$ ，其中 E 为杨氏模量达因/厘米²， ρ 为密度 g/cm³，从这一基本方程出发，换算到模量以 N/dt 为单位时，得到 $E = 12.8C^2$ ，其中 E 为 N/dt ， C 为千米/秒。因此，从声速仪中测得声速 C ，就可计算出声速模量，通常模量高表征纤维刚性好柔性差，反之，柔性好。

二、结果和讨论

1. 原丝的柔性和 OF 柔性的相关性

表 2 原丝性能分析

原 丝	亚砷法	亚砷法	NaSCN 法
	二元共聚	三元共聚	三元共聚
细 度 (dt)	1.27	1.17	1.17
强 度 (N/dt)	5.88	6.38	5.98
伸 长 (%)	16.2	16.8	17.6
密 度 (g/cm ³)	1.1898	1.1878	1.1844
取向度 f_0 (%)	86.2	86.3	85.1
结晶度 x_0 (%)	39.7	38.8	35.0
晶粒大小 L_0 (Å)	111.7	96.9	61.5
T_g (°C)	150	133.5	75
环化放热热焓 (J/g)	2920	2680	2249

不同共聚组成，不同纺丝方法的原丝其结构性能是不同的，但是对模量的影响并未注重讨论过。就本研究中的三只原丝现作一全面性能分析，目的在于研究与模量的关系。从表 2 中可以看到，亚砷法二元共聚原丝比三元共聚原丝结晶取向好，有序区尺寸大，密度也大，链段活动困难，说明纤维结构紧密，有序区含量高。从 DSC 中看环化放热热焓 ΔH 也最大，而对于同一三元体系，由于纺丝液的不同，导致纤维的序态结构也有所差异，NaSCN 纺制的纤维比之 DMSO 纺制的纤维结晶取向明显的低，有序区含量低，尺寸小，密度低，链段活

动容易， T_g 很低，可以认为该纤维的结构较为松散，DSC 中环化热焓 ΔH 也明显的小。结构分析及以前的工作都证实了 NaSCN 法纺丝可纺性好，所得 OF 的均匀性也比较好。

图 1 为三种原丝声脉冲传播的距离与时间的关系。因为 $C = l/t$ ，而 C 与声模成正比，因此从这直线的斜率可直接比较其柔性。从图 1 中可看到，NaSCN 法三元共聚纤维斜率最小；DMSO 法三元共聚纤维其次；DMSO 法二元共聚纤维斜率最大，说明其模量最大，柔性最差，而 NaSCN 法纤维柔性最好。

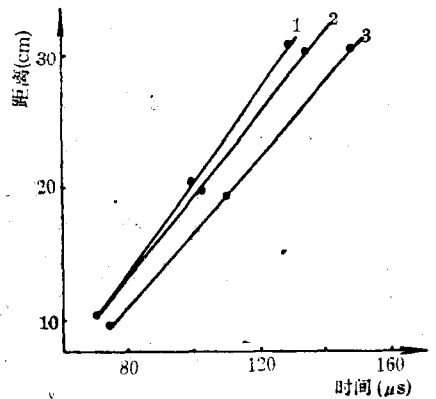


图 1 三只原丝声速测定
1-二元共聚；2-三元共聚；3-NaSCN 共聚(图 2 同)。

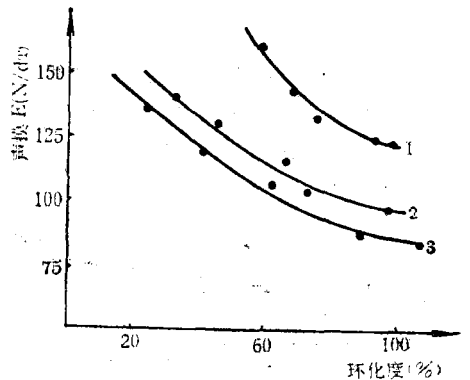


图 2 三只原丝声模与环化度的关系

三只原丝在 250°C 经受不同时间的预氧化处理后，模量的变化从图 2 可见，环化度是由 DSC 曲线中 ΔH 热焓的变化计算而得的。从图中可以看到，三只原丝声速模量都随环化程度升高而明显下降。但模量高的原丝，在预氧化过程中达到相同环化程度时，其模量仍为最高。同

样，模量低的原丝，预氧化过程中模量仍一直为最低，最后达到环化结束，碳化指数 C_I %为50时，三只样品模量排列仍保持与原丝相似的情况。从而证实了，原丝的柔性与OF的柔性有相关性，原丝柔性好的，制得预氧化纤维的柔性也好。

2. 预氧化条件对OF柔性的影响

PAN纤维在预氧化过程中经历了脱氢、氨基环化和氧化交联的过程，由螺旋型线型结构转化为稳定的梯形结构，结构的变化必然引起性能的变化。

(1) 反应速度对OF柔性的影响

热处理的温度、时间和碳化指数之间的关系见图3。图中可看到，在210℃和230℃热处理时，反应程度(以碳化指数表示)与处理时间成直线关系。经150分以后，反应程度仍很低，210℃条件下 C_I % = 20；230℃下， C_I % = 38；可见反应速率是较缓慢的；而250℃处理时，反应就明显加快，至90分钟环化反应就基本结束；260℃时反应急骤加快，40分钟反应基本趋于完成。由此可见，预氧化温度决定了本化学变化的反应速率。而反应速率对反应物的模量影响见表3。

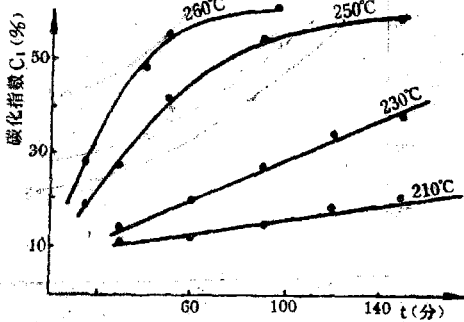


图3 预氧化温度与反应速率关系

NaSCN原丝在不同温度下处理，由于环化速率不同，达到相同的 C_I %值所需时间不同，我们取同样 C_I %值时来比较速率对模量的影响。从表3可见，不论是经过任何途径，快速反应还是缓慢反应，模量都是下降的，只是下降的速度不同。但是在到达相同的反应程度

表3 温度与声模的关系

处理温度 (°C) \ C_I (%)	210	230	250	260
12	158.1	158.9		
20	146.1	151.5	151.4	
30		137.0	132.1	127.2
40		115.5	119.8	119.7
50			99.4	98.5
55			97.0	99.8

时模量变化不大，至预氧化反应结束，模量也总是在一个定值左右，这一情况在另两只原丝中也出现类似的结果。可以认为，反应速率快慢会影响产物的均匀性、强度，但对OF柔性影响不大。

(2) 反应程度对OF柔性的影响

PAN纤维预氧化过程中反应程度与声模量、取向度、结晶度的关系见图4。从中可以看到，预氧化过程中结构的变化经历了二个过程：一是原丝在一定张力下，在升温过程中纤维有序排列进一步提高，结晶继续增加，有序区尺寸也进一步增大，完善，是一个致密化的过程，反映在声速模量上有一定程度升高，但这过程仅在很小环化度的情况下发生的。二是随着温度的升高，环化氧化反应速率的增加，反应程度的提高，原纤维的有序结构破坏了，结晶取向逐步降低，直至结晶完全破坏，在原 $2\theta = 17^\circ$ 处X光衍射峰消失， $2\theta = 25.5^\circ$ 处出现了一个新的衍射峰，这是一个原结构破坏，新的梯形结构逐步形成的过程。声速模量也明显的下降，直至碳化指数达到55左右时，声速模量基本趋于稳定。

图5是NaSCN原丝250℃热处理时，反应程度、取向度和声速模量的关系比较。从图4和图5可见，碳化指数在55以前，两图形基本相似。只是图5中的致密化过程不如图4清晰。这是由于热处理温度较高，反应速率加快，此过程被压缩了。而在 C_I % = 55以后，继续增加预氧化时间，DSC曲线中的氧化放热

峰越来越小，环化程度仍在增加。 x 光衍射图中 $2\theta = 25.5^\circ$ 处的峰形变窄，峰高增加，表明预氧化丝的石墨似的网络面结构趋于完善。这时的模量和取向略有下降。再增加环化程度， $C_1\% = 59 \sim 60$ 左右时，曲线出现了转折，即最低点，以后又出现了取向度上升，声模回升的现象。这一转变过程说明，新形成的碳纤维的骨架结构的有序程度正在逐步增加，取向的变好导致了模量的升高，二者的变化始终是同步的，出现在 NaSCN 法原丝中的转折现象，在另两只原丝中也同样存在，并出现的位置也基本上处于相近的 C_1 值处。但是，由于 250°C 和 260°C 温度下碳化指数达到 60 左右时，反应速率已相当慢，结构的变化基本稳定，因而模量回升的速率也很小。

(3) 预氧化的张力对 OF 柔性的影响

图 6 是 NaSCN 原丝 250°C 80 分钟热处理时

张力、反应程度和声模的关系。从中可知，对于 1.2dt 的纤维，当张力小于 2N 时对反应程度和声模影响不大。而张力大于 2N 时，由于过大的张力束缚了分子运动，减慢了反应速率，导致反应程度的降低和声模的增大。显然，过大的张力对预氧化反应是不利的。

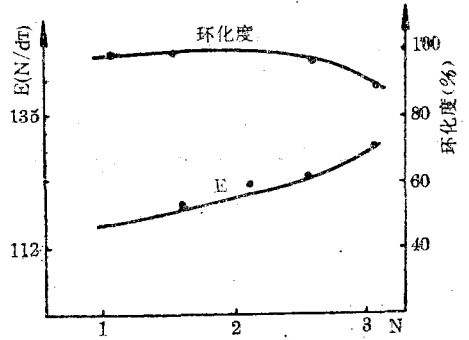


图 6 吨力与 E 的关系

三、结 论

1. 原丝的柔性 与 OF 的柔性有相关性，原丝柔性好的制得的 OF 的柔性也好。
2. OF 的模量与预氧化过程中的反应速率关系不大，而与反应程度、取向和张力的关系更密切，两者在反应过程中始终保持一致，这是碳纤维制备过程中一个突出的现象。
3. 实验证实： $C_1\% = 55$ 时的预氧化纤维作为阻燃织物较合适。
4. 纤维的柔性是影响其加工性能的一个因素，至于全面性能必须综合考虑张力、伸长及模量的变化。

收稿日期：1989 年 8 月 2 日。

参 考 资 料

[1] Fitzer. E., Carbon, 1986, 24, (4), P. 387~395(英).
 [2] 三菱人造丝, J62-257422 (87, 11, 10) (日).
 [3] 《合成纤维》, 1986, No. 2, p. 42.
 [4] Лримыкин, Л. М.; Высокомол. Соед. 1985, 27(1), p. 24~29.

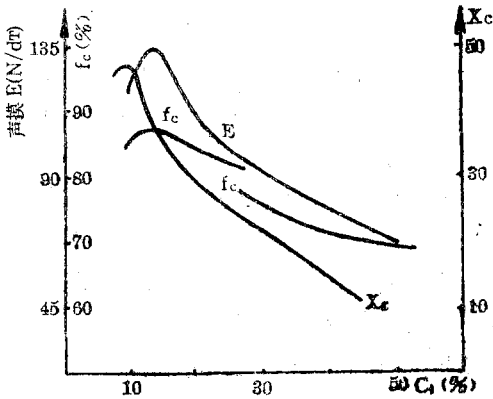


图 4 预氧化过程中 E、 f_c 、 x_c 的变化

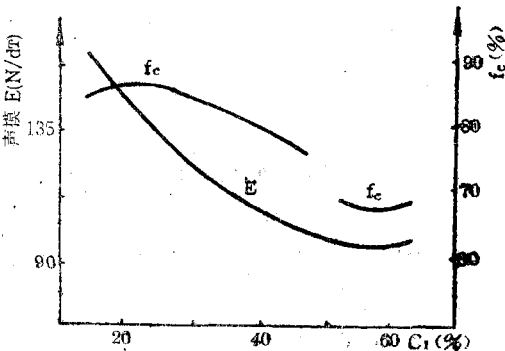


图 5 NaSCN 原丝预氧化时 E、 f_c 与 C_1 的关系