

超高相对分子质量聚丙烯腈基多孔中空氧化纤维的 制备工艺研究*

沈新元** 王庆瑞

(东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室 上海 200051)

摘要 以超高相对分子质量聚丙烯腈基多孔中空纤维为原丝制备了多孔中空氧化纤维,研究了其制备工艺.详细考察了氧化工艺条件(温度、时间)对多孔中空氧化纤维环化程度的影响,发现环化程度随氧化温度升高和氧化时间延长而提高;与普通分子质量聚丙烯腈基实心纤维为原丝相比,氧化温度应较低($< 240^{\circ}\text{C}$)、氧化时间应较短($< 2\text{ h}$).

关键词 超高相对分子质量,聚丙烯腈,多孔,中空,氧化纤维

超高相对分子质量聚丙烯腈(UHMW-PAN)是制备高强高模聚丙烯腈纤维的重要原材料^[1].近年来,在制备强度较高、能耐反冲洗中空纤维膜方面取得了较大进展^[2].我们曾以丙烯腈(AN)为单体、聚乙烯醇(PVA)为分散剂、偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂、水为介质,通过悬浮聚合合成UHMW-PAN^[3].在此基础上,通过凝胶纺丝法制成机械强度较高的多孔中空纤维(中空纤维膜),以其为原丝通过氧化和皂化进一步制得了多孔中空凝胶纤维,其形变率和响应速率比一般的智能凝胶有较大的提高^[4].本文为这一研究工作中的一部分,主要研究UHMW-PAN基多孔中空氧化纤维的制备工艺.

关于普通相对分子质量聚丙烯腈(CMW-PAN)基氧化纤维的制备工艺研究,已有很多报道^[5-12].研究者一致认为,原丝的质量、热处理的介质、方式、温度、时间及升温速率是影响氧化纤维及碳纤维结构及性能的最关键因素,并通过实验得出了适应于不同原丝的最佳工艺参数.但本实验采用的原丝是UHMW-PAN基多孔中空纤维,直径较粗,其中密布于纤维壁上的无数微孔本身就是一种缺陷,在氧化过程中极易造成纤维粘连或断裂,或使氧化纤维严重发脆而失去实用性.因此如何确定合适的氧化工艺参数,以弥补原丝的先天的不足,制得力学性能(特别是韧性)较好的多孔中空氧化纤维,是我们的研究重点.我们采用 1°C 的升温速率,系统研究了氧化温度和时间对多

孔中空氧化纤维环化程度的影响,制得了机械强度较高的多孔中空氧化纤维从而为进一步制备多孔中空凝胶纤维奠定了基础.

1 实验部分

1.1 实验材料

超高相对分子质量聚丙烯腈粉末,实验室通过悬浮聚合法自制的, $M_n = 1.29 \times 10^6$;二甲基亚砜(DMSO),化学纯,金山化工厂.

1.2 实验方法

1.2.1 UHMW-PAN基多孔中空纤维的制备

在自制干-湿纺丝机上进行.将UHMW-PAN粉末溶于DMSO;将UHMW-PAN/DMSO溶液在混合槽中加热至 130°C ,恒温 0.5 h ;用专用喷丝头纺制中空纤维,喷出的丝条经 3 cm 的气隙引入 8°C 的凝固浴中(DMSO- H_2O 溶液, DMSO的质量分数为 85%),然后导入乙醇溶液中,萃取,干燥;再导入 65°C 、 95°C 的水浴及 130°C 的乙二醇槽中进行三级拉伸.

1.2.2 UHMW-PAN基多孔中空氧化纤维的制备

将多孔中空纤维定长固定在自制的铝质框架的两端,置于恒温烘箱内.加热到 190°C 前,每升温 10°C ,恒温 10 min ; 190°C 之后,每升温 10°C ,恒温 20 min ,并从 200°C 开始,每隔 20°C ,取一次样.

1.2.3 差热法(DSC)测定UHMW-PAN基多孔中空氧化纤维环化程度 采用Perkin-Elmer 7系列热分析仪测定试样的DSC谱图,测定温度为 40

* 2003-11-10 收稿, 2004-03-19 修稿; 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(基金号 20020255010); ** 通讯联系人

~400℃, 升温速率为 20 K/min.

1.2.4 芳构化指数(AI)法测定 UHMW-PAN 基多孔中空氧化纤维环化程度 采用 Rigaku D-MAX-B 型 X-射线衍射仪测定试样的广角 X 射线衍射(WAXD)谱图. 测试条件为 Cu 靶, X 射线的波长为 154.06 μm, 电流为 30 mA, 电压为 40 kV, 扫描速率为 8 °/min. 由 WAXD 谱图, 可通过式(1)求得试样的 AI:

$$AI = \frac{I_a}{I_a + I_p} \quad (1)$$

式中 I_a 为试样在 $2\theta = 25^\circ$ 时的 X-射线衍射强度; I_p 为试样在 $2\theta = 17^\circ$ 时的 X-射线衍射强度.

1.2.5 纤维的形态结构测定 采用 Can-Scan-4 型扫描电镜测定纤维的形态结构.

1.2.6 纤维力学性能的测定 采用 YG001A 型电子强力仪测定试样的负荷-伸长曲线, 纤维夹距 1 cm, 上升速率 30 mm/min, 由该曲线求得断裂强度、断裂伸长. 可通过式(2)求得试样的拉伸韧度 A :

$$A = 1/2 PaLa \quad (2)$$

式中 Pa 为断裂强力; La 为断裂伸长量.

2 结果与讨论

2.1 氧化温度的影响

环化程度是控制氧化纤维及碳纤维性质的一项重要指标, 其测定方法主要有芳构化指数、氧化纤维含水率、密度、极限氧指数、色谱法直接测定氧含量、红外光谱法、声速法、点燃法、定长收缩法、差热法等^[7]. 本实验采用 AI 和 DSC 测定多孔中空氧化纤维的环化程度. AI 亦称环化指数, 是指氧化过程中聚丙烯腈大分子链由线型转化为环化梯型结构的程度^[7]. 一般 AI 控制在 0.5 ~ 0.6 相当于纤维中有 50% ~ 60% 的大分子链已转化为梯型结构.

由图 1, 根据式(1)可算得 UHMW-PAN 基多孔中空氧化纤维的 AI(表 1). 由图 1 可知, 随着氧化温度的升高, UHMW-PAN 基中空氧化纤维在 $2\theta = 17^\circ$ 附近的固有衍射强峰和 $2\theta = 28^\circ$ 附近的弱峰逐渐减小, 最后消失; 而 $2\theta = 25^\circ$ 附近的峰越来越明显, 最后在图谱中只剩下该处的峰. 这是由于 UHMW-PAN 的广角 X 射线衍射图谱上 $2\theta = 17^\circ$ 和 $2\theta = 28^\circ$ 处的峰与 UHMW-PAN 的结晶空间(100)

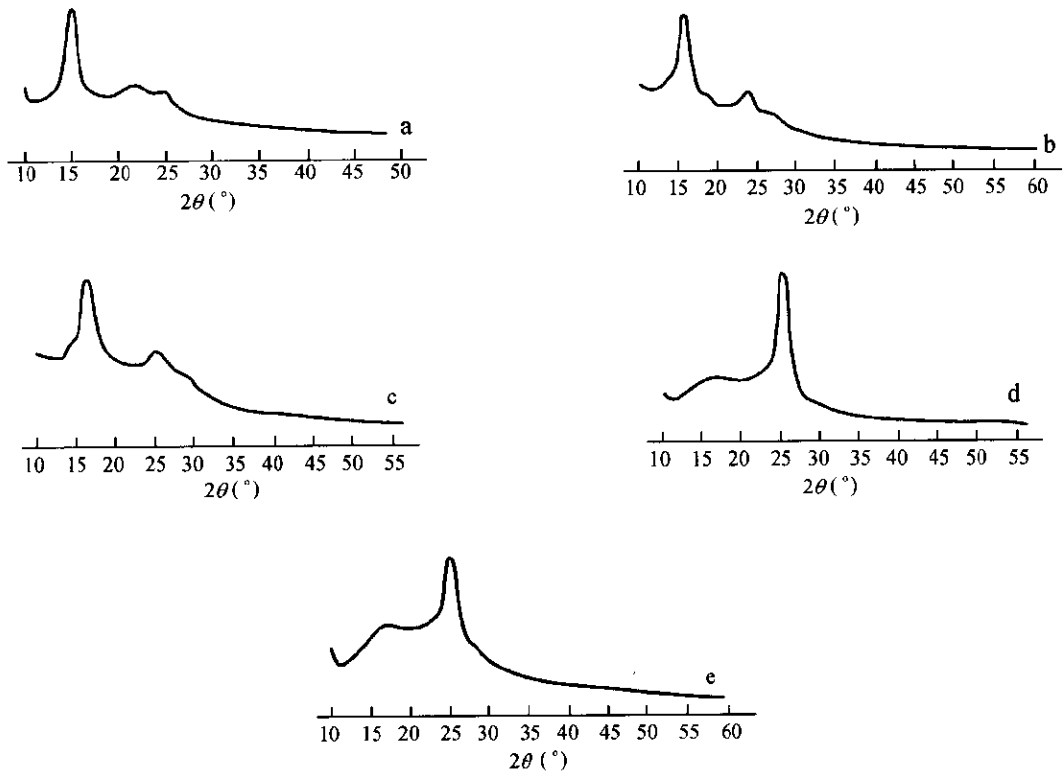


Fig. 1 The WAXD curves of UHMW-PAN based porous oxidation fibers

a) Oxidation temperature 200℃, oxidation time 0.5 h; b) Oxidation temperature 210℃, oxidation time 0.5 h; c) Oxidation temperature 220℃, oxidation time 0.5 h; d) Oxidation temperature 230℃, oxidation time 0.5 h; e) Oxidation temperature 240℃, oxidation time 0.5 h

Table 1 Comparison of aromatization index of UHMW-PAN based porous oxidation fiber

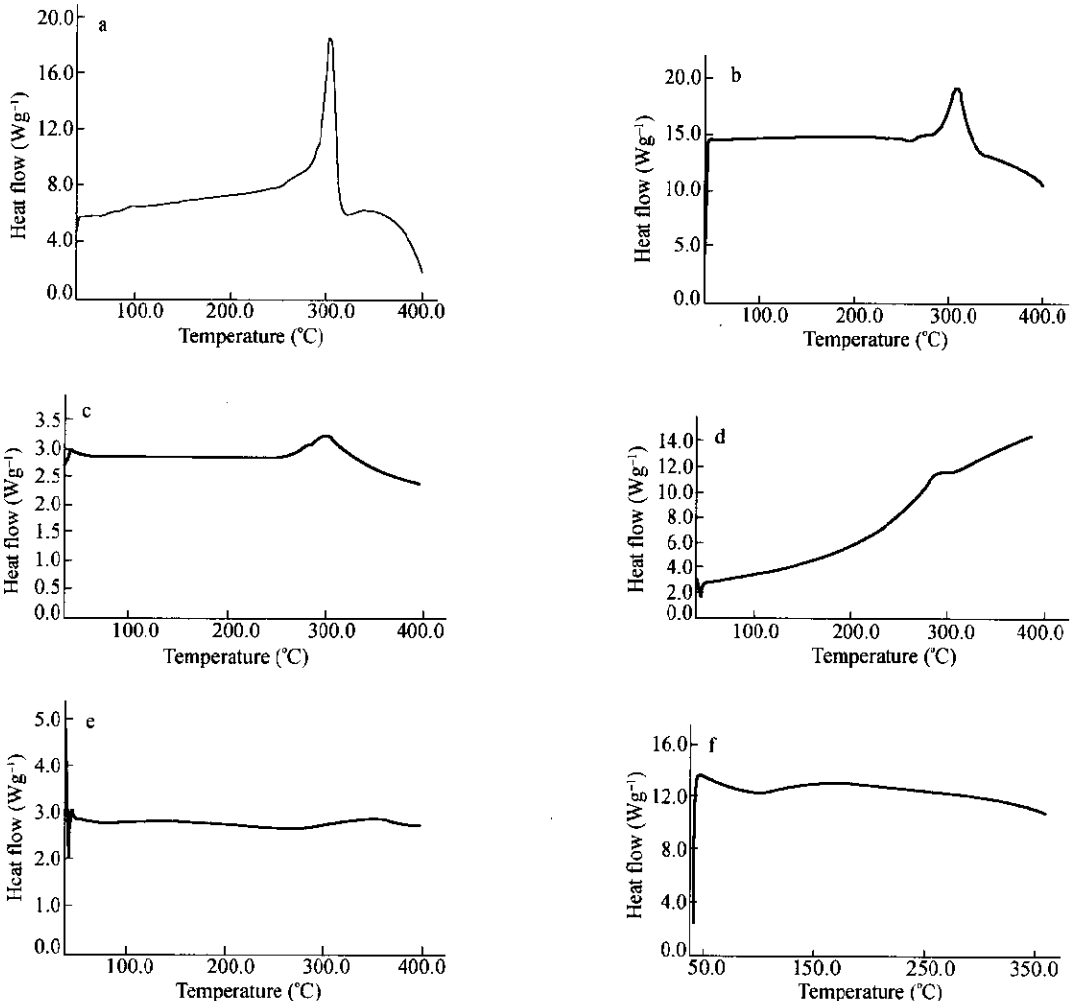
Oxidation temperature(°C)	Aromatization index(AI)
200	0.292
210	0.306
220	0.346
230	0.745
240	0.645

Oxidation time 0.5 h

和(010)平面有关,而 $2\theta = 25^\circ$ 处的峰与吡啶环与氰基交联形成的平面网络结构有关^[11].在氧化过程中,UHMW-PAN基中空纤维的结晶结构遭到破坏,吡啶环与氰基发生交联,形成了平面网络结构.因此,从表1可以看出,一开始随着氧化温度的提高,试样的AI值逐渐提高,这是由于在氧化过程中UHMW-PAN的分子结构由线型转化为环状结构.当氧化温度达到230°C时,AI值突然增大,表明此时芳构化梯形结构急剧形成.当氧化温度达到

240°C时,AI值反而下降,这是由于在吡啶环数随氧化温度升高而增多的同时,未缩合的氰基数在减少,因此吡啶环与氰基之间的交联点数随氧化温度的增大会出现一个极大值;超过此极大值,尽管环化程度仍在增大,但AI却反而减少.由此可见,AI数值的大小实际上反映了氧化纤维中分子间吡啶环和氰基之间交联程度的大小,因此以AI表征聚丙烯腈基氧化纤维和碳纤维的环化程度是有条件的,即在吡啶基与氰基间的交联点数未达到极大值前,AI才能代表试样的环化程度.

由图2可知,原丝的DSC图谱中300°C处有较大的峰,这是由于氰基在升温过程中发生了环化放热反应.多孔中空氧化纤维在300°C附近的放热峰随着氧化温度的升高而缩小,这是由于环化程度随着氧化温度的升高而增大,导致残留的未环化氰基的数量降低,因此在升温过程中试样继续发生环化放热反应的程度下降.经230°C氧

**Fig. 2** The DSC curves of UHMW-PAN based porous oxidation fibers

a) Precursor fiber; b) Oxidation temperature 200°C, oxidation time 0.5 h; c) Oxidation temperature 210°C, oxidation time 0.5 h; d) Oxidation temperature 220°C, oxidation time 0.5 h; e) Oxidation temperature 230°C, oxidation time 0.5 h; f) Oxidation temperature 240°C, oxidation time 0.5 h

化处理的纤维,由于—CN 基团已大部分环化,因此其在 300℃ 的峰几乎消失.

一般认为,环化达 50% 就已充分稳定化,温度过高会导致纤维的力学性能明显下降^[7],甚至导致纤维断裂.而且,凝胶的膨胀程度随着交联点数量增加而下降.因此,综合以上的研究结果,从实际应用出发,制备凝胶纤维用 UHMW-PAN 基多孔中空氧化纤维的氧化温度应低于 240℃ (氧化时间 0.5 h 时).

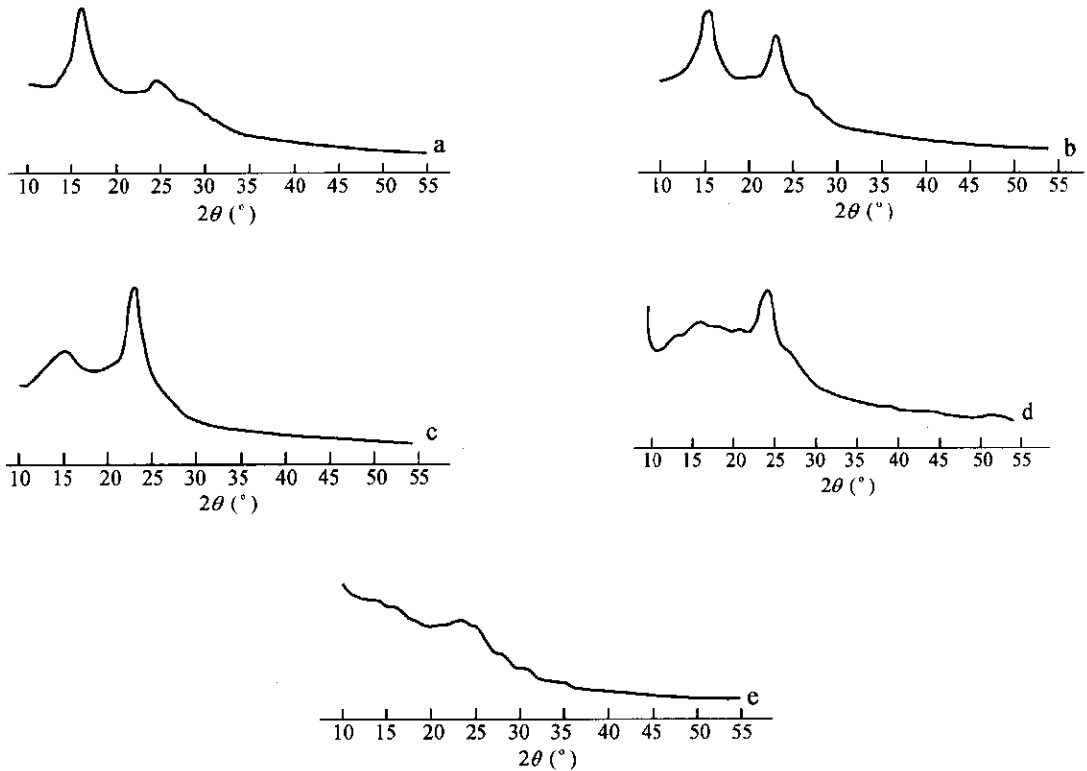


Fig. 3 The WAXD curves of UHMW-PAN based porous oxidation fibers

a) Oxidation temperature 220℃, oxidation time 0.5 h; b) Oxidation temperature 220℃, oxidation time 1.0 h; c) Oxidation temperature 220℃, oxidation time 1.5 h; d) Oxidation temperature 220℃, oxidation time 2.0 h; e) Oxidation temperature 220℃, oxidation time 2.5 h

Table 2 Comparison of aromatization index of UHMW-PAN based porous oxidation fiber

Oxidation time(h)	Aromatization index(AI)
0.5	0.346
1.0	0.454
2.0	0.619
3.0	0.563
4.0	0.465

Oxidation temperature 220℃

由图 4 可知, UHMW-PAN 基多孔中空氧化纤维在 300℃ 附近的放热峰随着氧化时间的增加而缩小,这是由于残留的氰基的数量随着氧化时间的增加而降低的缘故.在 220℃ 经处理 1.0 h 的试

2.2 氧化时间的影响

由图 3,根据式(1)可算得 UHMW-PAN 基多孔中空氧化纤维的 AI(表 2).从表 2 可以看出,随着氧化时间的增加,试样的 AI 值逐渐提高,这是由于如前所述, HMW-PAN 的分子结构在氧化过程中由线型转化为环状结构;当氧化时间达到 2.0 h 时, AI 值达到极大值,表明此时环化趋于稳定化;当氧化时间再增加时, AI 值反而下降,这是由于吡啶环与氰基之间的交联点数下降的结果.

样,其在 300℃ 的峰即已基本消失,表明其氰基已大部分环化.因此,从实际应用出发,制备凝胶纤维用 UHMW-PAN 基多孔中空氧化纤维的氧化时间温度应低于 2 h(氧化温度 220℃ 时).

Fitzer 等^[13]曾报道, CMW-PAN 纤维在 250℃ 氧化过程中须经 5 h 才达到最大环化程度.显然,本实验采用的原丝达到最大环化程度的氧化温度较低,氧化时间较短.这是由于试样内部有许多微孔,比表面积大,因此有利于氧化过程的进行.综合以上的实验结果,氧化温度和时间对 UHMW-PAN 基多孔中空氧化纤维的环化程度有较大的影响,从而最终影响多孔中空凝胶纤维的膨胀程度.

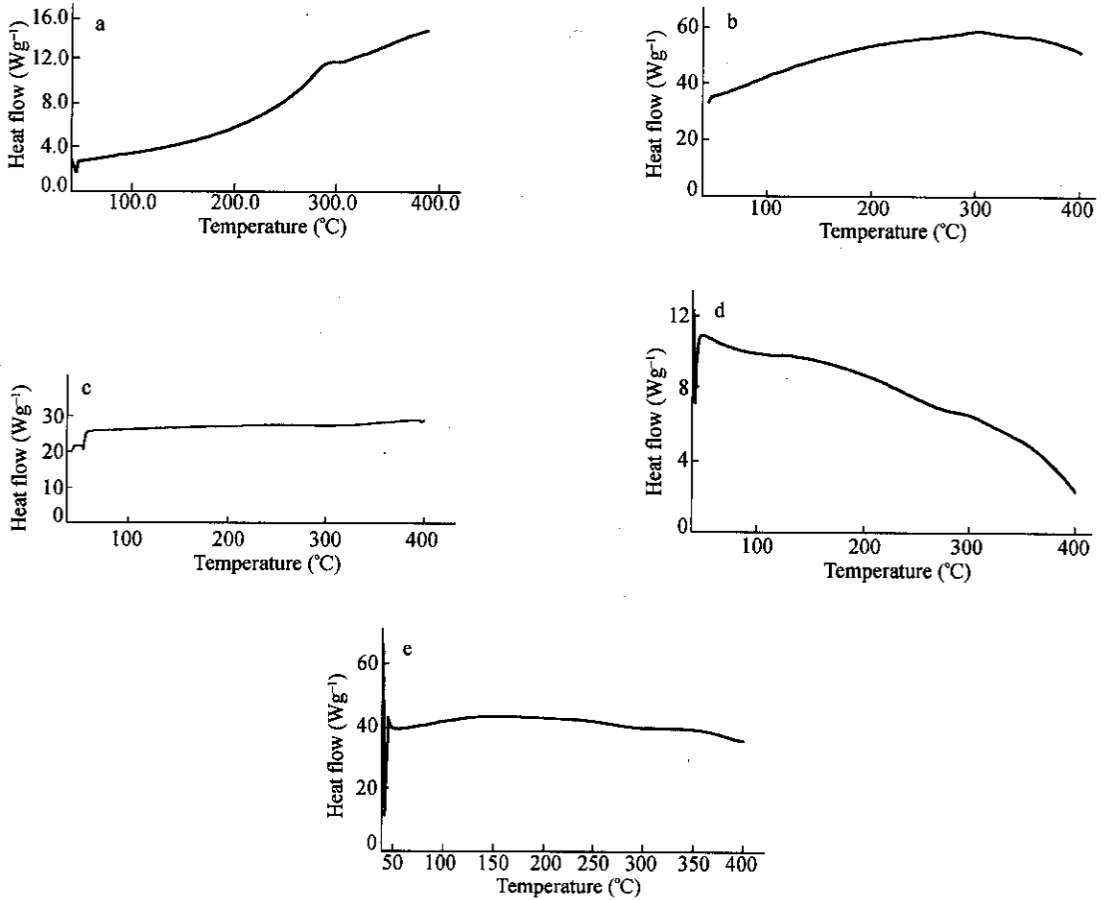


Fig. 4 The DSC curves of UHMW-PAN based porous oxidation fibers

a) Oxidation temperature 220°C, oxidation time 0.5 h; b) Oxidation temperature 220°C, oxidation time 1.0 h; c) Oxidation temperature 220°C, oxidation time 2.0 h; d) Oxidation temperature 220°C, oxidation time 3.0 h; e) Oxidation temperature 220°C, oxidation time 4.0 h

因此,可以通过控制氧化温度和时间调节凝胶纤维的 pH 响应性.

2.3 多孔中空氧化纤维的形态结构

图 5 为在 220°C 下氧化处理 0.5 h 的多孔中空氧化纤维的 SEM 照片.从图 5 可见,经过氧化

处理后,多孔中空氧化纤维的形态结构与原丝基本相近,纵向具有贯通整根纤维中间的空腔,横向具有清晰的皮层和多孔亚层,但表面比原丝粗糙,这是由于在氧化过程中纤维的表面受到一定的物理和化学损伤的缘故.

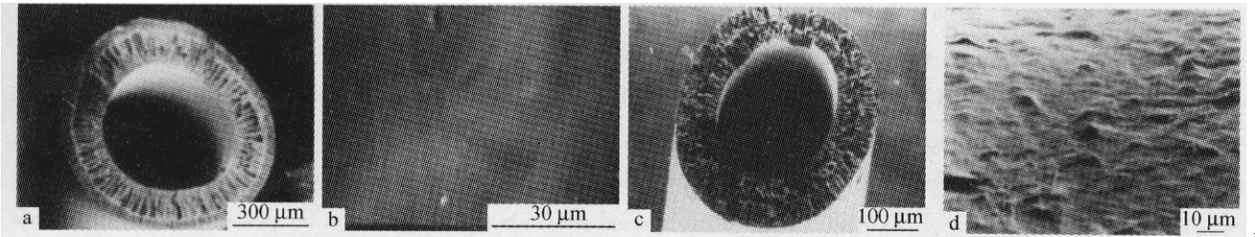


Fig. 5 The SEM photographs of UHMW-PAN based porous hollow oxidation fibers

a) Precursor fiber, surface; b) Precursor fiber, cross section; c) Oxidation fiber, surface; d) Oxidation fiber, cross section

2.4 多孔中空氧化纤维的力学性能

表 3 为 UHMW-PAN 基多孔中空氧化纤维的力学性能.由表 3 可见,制得的多孔中空氧化纤维的力学性能较好,特别是断裂强度比原丝有较大的提高,因此尽管其断裂伸长下降,但韧性仍然比

原丝好.

以 UHMW-PAN 基多孔中空纤维为原丝,通过氧化可制得性能较优的多孔中空氧化纤维.

氧化温度和时间对多孔中空氧化纤维的环化程度有较大影响.与以 CMW-PAN 基实心纤维为

Table 3 Comparison of mechanical properties of UHMW-PAN based precursor and porous oxidation fiber

Fiber	Strength-at-break (cN/mm ²)	Elongation-at-break (%)	Tensile tenacity (cN/mm ²)
Precursor fiber	108.4	16.40	1.42
Oxidation fiber	810.3	2.82	2.26

Oxidation temperature 220 °C, Oxidation time 0.5 h.

原丝相比,UHMW-PAN基多孔中空纤维所需的氧化温度较低(应低于 240 °C)、氧化时间较短(应少于 2 h)。

以芳构化指数(AI)实际上反映了吡啶环与氰基间交联程度,在吡啶基与氰基间的交联点数未达到极大值前,它才能代表聚丙烯腈基氧化纤维的环化程度。

REFERENCES

- 1 Masson J C, Acrylic Fiber Technology and Application. New York: Marcel Pekker Inc, 1995. 199 ~ 200
- 2 Hemi M, Yoshioka T. J Membrane Sci, 1996, 85: 129 ~ 135
- 3 Shen X Y(沈新元), Zhu X Y(朱新远), Hao J B(郝建斌), Wang Q R(王庆瑞). Membrane Science and Technology(膜科学与技术), 1998, 18(3): 32 ~ 35
- 4 Shen X Y(沈新元). Modern Chemical Industry(现代化工), 2004, 2(3): 64 ~ 65
- 5 Donnet J B, Bansal R C. Carbon Fibers, 2nd ed. New York: Dekker, 1990. 13 ~ 27
- 6 Damodaran S, Desai P, Abhiraman A S. J Text Insti, 1990, 81(4): 384 ~ 386
- 7 Wang S Z(王曦中), Wang Q R(王庆瑞), Liu S F(刘兆峰). The Introduce of Hi-Tech Fibers(高科技纤维概论). Shanghai(上海): China Textile University Press(中国纺织大学出版社), 1999. 413 ~ 419
- 8 Wang Y X(王延相), Wang C G(王成国), Zhang W X(张旺玺), Cai H S(蔡华芬). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2002, 18(6): 145 ~ 148
- 9 Davini P. Carbon, 2003, 41(2): 277 ~ 278
- 10 Lam H L, Naguib N, Ye H, Ali A, Gogotsi Y, Yang G. Polym Prepr(Am Chem Soc Div Polym Chemi), 2003, 44(2): 156 ~ 158
- 11 Miyachi K, Andrews R D. Appl Polym Symosia, 1974, 25: 127 ~ 129
- 12 Huang Y Q(黄永秋), Pan D(潘鼎). Journal of China Textile University(中国纺织大学学报), 1991, 17(4,5): 90 ~ 96
- 13 Fitzer E, Heym M. Chem Ind(London), 1976, 21: 663 ~ 664

STUDY ON PREPARATION TECHNOLOGY OF POROUS HOLLOW OXIDATION FIBER BASED ON ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYACRYLONITRILE

SHEN Xinyuan, WANG Qingrui

(College of Material Science and Engineering, State Key Laboratory for Modification of Fiber Materials, China Textile University, Shanghai 200051)

Abstract The preparation of a kind of porous hollow oxidation fiber based on ultrahigh molecular weight polyacrylonitrile(UHMW-PAN) as precursor is presented. The effects of preparation technology conditions, oxidation temperature and oxidation time, on degree of ring formation of porous hollow oxidation fiber are studied in details. It shows that degree of ring formation is increasing with increasing of oxidation temperature and time. Comparing with normal molecular weight polyacrylonitrile (CMW-PAN) based solid fibers, the oxidation temperature of porous hollow fiber based on UHMW-PAN should be low (< 240 °C), and oxidation time should be short (< 2 h).

Key words Ultrahigh molecular weight, Polyacrylonitrile, Porous, Hollow oxidation fiber