

高平均分子量聚丙烯腈的制备、性能和应用

张旺玺, 李木森, 王成国, 朱 波

(山东大学南校区材料学院, 济南 250061)

摘要: 介绍了高平均分子量聚丙烯腈的主要制备方法, 如混合溶剂自由基聚合、水相悬浮聚合、反相乳液聚合、离子聚合、紫外光辐照聚合等。还根据高平均分子量聚丙烯腈的性能探讨了其在高性能碳纤维前驱体聚丙烯腈原丝和高强高模中空纤维过滤膜方面的应用。

关键词: 聚丙烯腈, 高平均分子量, 纤维, 制备

高聚物的平均分子量是高分子材料最基本的结构参数之一。高聚物的平均分子量对其加工成型以及最终产品的物理性能有着极其密切的关系。通常, 就平均分子量不同的同系聚合物而言, 断裂强度随平均分子量的增加而提高。利用高平均分子量树脂是制备高强高模纤维的主要方法^[1~4]。为了生产高性能碳纤维, 需要高力学性能的聚丙烯腈原丝, 其中采用高平均分子量聚丙烯腈 HAMWPAN 树脂进行纺丝是生产高强度聚丙烯腈原丝的最有效途径^[5~9]。

1 制备高性能碳纤维需要 HAMWPAN 树脂的依据

优质聚丙烯腈原丝是生产高性能碳纤维的前提, 制备高质量聚丙烯腈原丝需要高品质聚丙烯腈树脂。由于用于生产碳纤维的聚丙烯腈原丝通常是由丙烯腈与少量其它单体的共聚物所得, 本文把丙烯腈均聚物和丙烯腈与少量的其它单体的共聚物统称为聚丙烯腈树脂。高性能碳纤维用聚丙烯腈树脂必须具备如下特点: 高纯度; 高平均分子量及合适的分子量分布; 少的分子结构缺陷; 合适的共聚单体及含量。表 1 是聚丙烯腈平均分子量与聚丙烯腈原丝及最终碳纤维性能的关系, 平均分子量越高, 所制得的碳纤维强度和模量越高。在一定范围内, 提高聚丙烯腈树脂的平均分子量可以提高碳纤维的性能, 分析其原因主要如下。

表 1 平均分子量与聚丙烯腈原丝及其碳纤维的拉伸强度的关系^[9]

试样	$M_w / 10^5$	M_w / M_n	原丝的拉伸强度/($g \cdot d^{-1}$)	碳纤维的拉伸强度/($g \cdot d^{-1}$)
A	1.65	1.8	3.53	10.6
B	2.53	2.5	3.48	13.5
C	3.40	2.6	4.25	13.6
D	4.29	3.1	4.75	15.2

作者简介: 张旺玺(1967—), 男, 河南省淮阳县人。1989年毕业于成都科技大学化学纤维专业。1995~1997年在纺织大学攻读硕士学位。1997年至今在山东大学工作, 副教授。2000年至今师从李木森教授在职攻读博士学位, 从事高性能碳纤维前驱体和功能高分子研究, 已发表论文 20 多篇。

(1)提高聚丙烯腈树脂的平均分子量可以增加碳网长度。由于碳纤维的乱层石墨结构中稠芳环层面分子沿纤维轴向取向,而且层面中C—C键能达 $400\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,因此提高碳纤维性能最有效的方法是增加碳纤维稠芳环的碳网长度^[19]。(2)提高聚丙烯腈树脂的平均分子量可以提高聚丙烯腈原丝的强度。在平均分子量较低时,主链化学键力比分子间的作用力大得多,这时原丝的强度取决于分子间的作用力,平均分子量越高,分子间作用力越大,因此聚丙烯腈原丝的强度越高。Chari等研究了聚丙烯腈原丝的机械性能与碳纤维机械性能的相关性,认为碳纤维杨氏模量大约是原丝杨氏模量的20倍。因此提高聚丙烯腈树脂的平均分子量,增加原丝的强度,有利于提高最终碳纤维的性能。Jinshy等^[9]研究了重均平均分子量为 $1.65\times 10^5\sim 4.29\times 10^5$ 的聚丙烯腈树脂分别对原丝的形态结构、力学性能和热性能以及最终碳纤维性能的影响。研究表明,提高聚丙烯腈树脂的平均分子量,原丝的断面由圆形向蚕豆形转变,耐热性提高,而且能明显提高原丝及其碳纤维的拉伸强度和断裂伸长率。(3)提高聚丙烯腈树脂的平均分子量可以减少其高分子链的端基数^[10]。每个聚合物线形大分子均有两个端基,端基也是影响聚丙烯腈树脂性能的重要结构因素,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、分子量调节剂或其它杂质,因此端基的化学性质往往与主链不同,造成纤维结构的不规整性,而且在热稳定化和炭化过程中,其化学反应行为也不同于结构单元,引起纤维结构形成中的缺陷,从而影响碳纤维的性能,因此提高分子量减少端基数也有利于提高碳纤维的性能。

总之,提高聚丙烯腈树脂的平均分子量可以有效地改善最终碳纤维的力学性能。

2 HAMWPAN 的制备

用于聚丙烯腈纤维工业生产最常用的聚合工艺方法为溶液聚合和水相沉淀聚合,也有乳液聚合和本体聚合的实验研究^[11]。在溶液聚合中,溶剂(DMF, DMSO, DMAC等)具有较大的链转移常数,难以得到高平均分子量聚丙烯腈树脂。而且聚合反应时间长,分子量分布宽。工业上常用的水相沉淀聚合一般采用水溶性氧化还原引发剂,不仅聚合物平均分子量不高,还容易在配制纺丝溶液时引入碱金属离子,导致碳纤维的不良性能^[12]。为了得到HAMWPAN树脂,通常要改变聚合反应的介质和引发剂的组合,以及采用新的聚合方法等。

2.1 混合溶剂的自由基聚合

采用油溶性引发剂(如偶氮二异丁腈, AIBN)在有机溶剂和非溶剂的混合介质中进行自由基聚合可以得到HAMWPAN树脂^[13]。Jinshy等^[9, 14]采用AIBN引发剂在丙酮和二甲基亚砜(DMSO)混合溶剂中 60°C 聚合,通过控制AIBN的用量,得到了重均分子量为 $1.65\sim 4.29\times 10^5$,分子量分布为1.6~3.1的HAMWPAN树脂。北京化工大学李培仁等^[15, 16]采用过氧化氢和抗坏血酸氧化还原引发剂,以二甲基甲酰胺/水为混合介质,合成了丙烯腈-丙烯酸甲酯-衣糠酸三元共聚物,重均分子量为 $2.11\sim 4.5\times 10^5$,分子量分布为2.85~3.95。这种聚合反应为多相反应,反应之始,部分反应单体能溶于反应介质,聚合后形成的聚合物不溶于反应介质而变成沉淀。Bajaj等^[17]认为聚合反应存在三种情况:(1)增长自由基沉淀前引发反应和增长反应发生在水相;(2)第二种反应发生在沉淀粒子和溶液的界面;(3)第三种反应发生在包埋的自由基中,受单体到活性点的扩散速度控制。

作者也曾用二甲基甲酰胺/水混合溶剂,以AIBN为引发剂,以聚乙烯醇为分散剂,合成了丙烯腈-丙烯酸共聚物,粘均分子量为 $1\sim 2\times 10^5$,确定了最佳的反应条件^[18]。不良溶剂水含量在一定范围内越高,聚丙烯腈树脂平均分子量和转化率也越高。

2.2 水相悬浮聚合

当前述混合介质中的有机溶剂与水全部改用水作反应介质时,就成了水相悬浮聚合。与一般工业上生产方法不同,当悬浮聚合引发剂由水溶性氧化还原引发剂改为油溶性引发剂时,可以得到超高平均分子量的聚丙烯腈树脂。但这种聚合方法非常容易引起爆聚,应严格控制反应单体的浓度,并保持良好传热。Akira Yamane 等^[19]采用 40%(Vol)的水溶液,以 0.01~2%(wt)的 AIBN 为引发剂,以基于单体 1.5%(wt)的聚乙烯醇(聚合度 2000,皂化度 88%)为分散剂,高速搅拌速度 1000rpm,在 60~70℃反应 1~2h 合成了粘均分子量高达 2.3×10^6 的聚丙烯腈树脂。国内中国纺织大学也采用相同方法分别合成了 $4.2 \times 10^{[20]}$ 和 $1.29 \times 10^{[21]}$ 的聚丙烯腈树脂。

2.3 反相乳液聚合

表 2 反相乳液聚合的平均分子量与转化率的关系

反应时间/h	转化率 /%	$M_w \times 10^{-6}$	衣康酸含量/(%wt)
1	6	1.11	0.51
2	18	1.16	0.62
3	37	1.27	0.57
4	47	1.21	0.46
5	63	1.26	0.56
8	74	1.15	0.68
22	87	1.04	0.76

Zhang 等^[22]采用反相乳液聚合,以 AIBN 为引发剂,以十二烷基硫酸钠为乳化剂,在庚烷和水混合介质中,合成了聚丙烯腈均聚物和适合于高性能碳纤维的丙烯腈-丙烯酸甲酯-衣糠酸三元共聚物,重均分子量超过 10^6 ,分子量分布非常窄, $M_w/M_n \approx 1.5$ 。在聚合过程中,随着反应时间不同,共聚物组分和分子量都非常均匀,见表 2。

2.4 离子聚合

日本 Yasuhiro nakano 等^[23,24]采用离子聚合不仅合成了超高平均分子量的聚丙烯腈树脂,而且聚丙烯腈树脂具有较高的立构规整度。由于制备高性能碳纤维需要高平均分子量和高立构规整度^[25]的 HAMWPAN 树脂,因此,这种聚合方法将有助于进一步提高聚丙烯腈基碳纤维的力学性能。离子聚合需要高纯度的丙烯腈单体,以 2-正己基镁/1,3,5-环己三醇/三乙基铝(Mg/OH/Al=1.0/3.5/1.0 摩尔比)为引发剂,在 135℃聚合 30min 可制得转化率 80%、超高平均分子量($M_n=2 \sim 6 \times 10^6$)和高立构规整度(三单元组等规立构 mm=0.57~0.66)的聚丙烯腈树脂。

2.5 紫外线辐照聚合

朱建民^[26]发现固态含氟自由基室温下在紫外光或自然光照射下具有化学活性,可引发烯类单体聚合。张斌等^[27]将 ω -氯-3-氧杂全氟十一烷基磺酸钾盐 $[\text{Cl}(\text{CF}_2)_9\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}]$ 于空气中电子辐照,生成含氟自由基。在石英管中装入一定量丙烯腈,加入含氟自由基引发剂和溶剂,在高纯 N_2 保护下用 500W 紫外灯辐照,制得粘均分子量为 $5 \sim 9 \times 10^5$ 的聚丙烯腈树脂。比较适宜的反应条件是反应温度 25~30℃,引发剂用量 0.1%(wt),辐照强度 $4\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,反应时间 6~8h,单体浓度 33%。反应体系中加少量水对转化率和平均分子量影响不大,该反应具有反应温度低,引发剂用量少,操作简便等特点。

3 HAMWPAN 的性能和应用

3.1 流变性能

HAMWPAN 树脂在溶解过程中, 由于平均分子量大, 分子链很长, 不易移动且分子间缠结作用力很大, 影响了大分子向溶剂中扩散, 所以随着溶液浓度的提高往往不能溶解而仅得到冻胶, 不是真溶液。所以, 随着平均分子量的增加, 溶液的粘度增大, 特别是平均分子量较大, 纺丝溶液浓度较高时, 粘度增加更显著。

3.2 加工性能和应用

对于纺制高性能聚丙烯腈纤维来说, 当所用 HAMWPAN 树脂的重均分子量小于 80 万时, 适当降低所配制溶液的粘度, 仍可采用常用的湿法纺丝。但当 HAMWPAN 树脂的重均分子量大于 80 万时, 由于纺丝溶液粘度很高, 比较适合纺丝的方法是干喷湿纺或冻胶纺丝。干喷湿纺纺丝溶液粘度可达 $50 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{[28]}$ 。这样, 可以提高纺丝溶液的浓度, 减少溶剂回收及单耗, 而且用干喷湿纺法纺制的纤维结构均匀致密, 纤维强度、弹性及光泽性能都比较好, 为制备高性能碳纤维提供了有利条件。由于国内几十年来, 研制聚丙烯腈基碳纤维的方法大都是采用溶液聚合, 得到平均分子量为 10 万左右的丙烯腈-丙烯酸甲酯-衣糠酸三元共聚物, 然后进行湿法纺丝, 所得碳纤维性能不高, 长时间没有大的突破。日本、美国等发达国家已有许多通过制备 HAMWPAN 树脂来生产碳纤维的专利^[29~31], 与低平均分子量聚丙烯腈树脂相比, 采用 HAMWPAN 树脂制备的碳纤维拉伸强度和模量有明显提高^[32]。国内虽有 HAMWPAN 树脂制备的实验室研究, 但真正用于纺制聚丙烯腈原丝的很少^[33]。现在, 国家再次把“聚丙烯腈原丝及其碳纤维”列入国家“十五”发展规划, 制备高平均分子量的聚丙烯腈树脂, 并采用干喷湿纺进行纺丝无疑是有发展前景的研制技术。

采用 HAMWPAN 树脂经冻胶纺丝常用于制备高强高模聚丙烯腈中空纤维过滤膜^[34, 35]。

参考文献:

- [1] 黄平. 合成纤维工业, 2001, 24(5): 26~30.
- [2] Lyoo W S, Kim J P. Colloid and Polymer science, 1998, 276(11): 951~959.
- [3] 黄玉东. 高科技纤维与应用, 2001, 26(1): 11~15.
- [4] 陈自力, 刘兆峰. 产业用纺织品, 1998, 16(4): 7~10.
- [5] Keshav V D. Synthetic Fibres, 1997, (10): 5~12.
- [6] 齐志军, 宋威, 林树波. 高科技纤维与应用, 2001, 26(5): 17~20.
- [7] Gupta A K, Paliwal D K, Bajaj P. JMS-REV Macromol Chem Phys, 1991, C31(1): 1~89.
- [8] 古谷禧典, 西原良浩, 安永利幸. JP, 6312609, 1988.
- [9] Jinshy Tsai, Chunghua Lin. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42: 3045~3050.
- [10] 温月芳, 杨永岗, 冯星东, 等. 第五届全国新型炭材料学术研讨会论文集, 太原: 新型炭材料编辑部, 2001, 55~58.
- [11] Gupta D C. Synthetic Fibers, 1984, (10): 14~20.
- [12] Bajaj P, Paliwal D K, Gupta A K. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67: 1647~1659.
- [13] Keshav V D. Synthetic Fibers, 1994, (10): 37~40.
- [14] Jinshy Tsai, Chunghua Lin. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42: 3039~3044.
- [15] Peiren Li, Hongqing San. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 56: 877~880.
- [16] 李培仁, 单洪青. 北京化工大学学报, 1995, 22(2): 26~29.
- [17] Bajaj P, Sreekumar T V, Sen K. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79: 1640~1652.
- [18] 张旺玺. 合成纤维, 2000, 29(3): 6~8.

- [19] Akira Yamane, Hiroshi Takahashi, Tetsuo Karamoto et al. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 1998, 36; 629 ~ 640
- [20] 张林, 杨明远, 毛萍君. 合成纤维工业, 1998, 21(4); 29 ~ 31.
- [21] 沈新元, 朱新远, 郝建斌, 等. 膜科学与技术, 1998, 18(3); 32 ~ 35.
- [22] Zhang C, Gilbert R D, Fomes R E et al. Journal of Applied Polymer Science. 1995, 58; 2067 ~ 2075.
- [23] Yasuhiro Nakano, Kunio Hisatani, Kenji Kamide. Polymer International. 1995, 36; 87 ~ 89.
- [24] Yasuhiro Nakano, Kunio Hisatani, Kenji Kamide. Polymer International. 1994, 35; 207 ~ 213.
- [25] Sen S, Bahrani S H, Bajaj P. J Macromol Sci. Rev. Macromol Chem Phys. 1996, C36(1); 1 ~ 76.
- [26] 朱建民. 超高平均分子量 PAN 的制备及对大分子缠结问题的研究. 上海: 中国纺织大学, 1992.
- [27] 张斌, 赵样臻, 赵炯心. 合成纤维工业, 1997, 20(2); 19 ~ 22.
- [28] 董纪震, 赵耀明, 陈雪英, 等. 合成纤维生产工艺学下册. 二版. 北京: 中国纺织出版社, 1996. 421 ~ 422
- [29] Wilkinson K. WO, 96139552. 1996
- [30] 古谷禧典, 西原良浩, 安永利幸. JP, 63275715, 1988
- [31] 西原良浩, 古谷禧典, 寅丸雅章. JP, 63249715, 1988
- [32] 西原良浩, 古谷禧典, 寅丸雅章. JP, 63275718, 1988
- [33] 吴承训, 何建明, 施飞舟. 高分子学报, 1991, (2); 121 ~ 123.
- [34] Hani M, Yoshioka T. Journal of Membrane Science, 1996, 85; 129 ~ 135
- [35] 沈新元, 刘永建, 朱新远. 水处理技术, 2000, 26(3); 140 ~ 144.

Manufacture and Properties of High Average Molecular Weight Polyacrylonitrile and Its Application

ZHANG Wang-xi, LI Mu-sen, WANG Cheng-guo, ZHU Bo

(College of Materials, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: This paper is mainly concentrated on manufacture methods of high average molecular weight polyacrylonitrile (HAMWPAN) resin, such as mixed solvent radical polymerization, aqueous suspension polymerization, inverse emulsion polymerization, ionic polymerization and ultraviolet irradiation polymerization. The application of HAMWPAN in the fields of polyacrylonitrile precursor for preparing high quality carbon fiber and high performance hollow fiber membrane is also introduced on the basis of the properties of HAMWPAN.

Key words: Polyacrylonitrile; High average molecular weight; Fiber; Manufacture