

聚丙烯腈基碳纤维生产工艺的研究

屈 岚

(太原理工大学轻纺工程与美术学院,山西 榆次 030600)

【摘要】简要介绍了聚丙烯腈基碳纤维生产工艺路线,通过与山西恒天纺织新纤维科技有限公司(生产碳纤维)的交流合作,对聚丙烯腈基碳纤维的几个重要工艺参数进行了研究和探讨,旨在对提高碳纤维的生产质量有所裨益。

【关键词】聚丙烯腈基碳纤维;聚合;牵伸;预氧化;炭化

中图分类号:TQ342.739

文献标识码:B

文章编号:2095-0101(2011)02-0016-03

0 引言

碳纤维是目前乃至今后相当长一段时间内鼓励优先发展的高技术特种纤维之一。世界上碳纤维的生产有粘胶基碳纤维、聚丙烯腈基碳纤维和沥青基碳纤维等三大加工方法。其中,聚丙烯腈基碳纤维(以下简称 PAN 基碳纤维)及其加工路线具有技术成熟、产品性能好等优势,在碳纤维加工中处于主导地位。PAN 基碳纤维的加工制造涵盖了高分子材料学、碳素学、表面处理学、热传导学等专业技术学科,是一项高技术加工领域,牵涉着一项多学科交叉、多技术集成的系统工程。现从研究的角度简要介绍 PAN 基碳纤维工艺路线,并对 PAN 基碳纤维生产工艺中的几个主要问题进行分析说明。

1 基纤维—聚丙烯腈的生产工艺流程

1.1 聚丙烯腈共聚物的制备

丙烯腈及其共聚单体、溶剂 DMSO,按照 AN 丙烯腈:MA 丙烯酸甲酯:IA 衣康酸=95.4:3.2:1.4 的比例配方,在聚合釜中溶液聚合,通过控制引发剂用量、聚合温度、聚合时间来控制聚合转化率,以制得分子量和分子量分布都符合纺丝要求的共聚物。得到的聚合物溶液经过脱除单体后即得聚丙烯腈纺丝原液。

PAN 纺丝用原液之所以采用三元共聚物溶液,是因为第二、第三单体的加入可以极大地改善 PAN 原丝的力学结构,提高原丝的综合性能。丙烯腈及其共聚单体

在聚合釜中发生自由基聚合反应,其聚合过程由链引发、链增长、链终止等基元反应组成。此外,还可能伴有链转移反应。在聚合过程中,聚合的温度是随着时间而变化的,这种温度的变化是与丙烯腈发生的自由基共聚合反应各个阶段联系在一起的。

丙烯腈共聚合的温度—时间大体分为以下几个阶段:诱导期,初级自由基为阻聚杂质所终止,无聚合物形成,聚合速率为零。诱导期过后,单体开始正常聚合,转化率在 10%~20%以下的阶段称做初期;中期发生链引发和链增长反应,反应迅速,放出大量的热,同时随着聚合的进行,体系粘度增大,但体系粘度还不足以阻碍单体扩散,链增长速率常数 K_p 变化不大,因此使 K_p/K_t 增大若干倍,活动链寿命延长,自动加速显著,聚合速率迅速增大,温度随时间升高很快;后期,聚合继续进行,此时,体系的粘度开始阻碍单体的扩散,链增长速率常数 K_p 变小, K_p/K_t 保持不变,链增长的速率和链终止速率相等,分子量的增长减缓,反应趋于平稳,温度基本不变。在 C-D 阶段内, K_p 和 K_t 继续变小,链终止的速率大于链增长的速率,此时,聚合已经大部分完成,体系内单体浓度已经很低,体系的温度开始缓缓降低。在 D-E 阶段内,反应完成,温度不再变化,如果延长聚合时间会增大转化率,但不会提高聚合物的分子量。因此聚合反应在聚丙烯腈分解温度以下进行,是一个放热的不可逆反应,同时这一聚合是链式反应,反应链一旦被引发就会立即长成一个大分子,反应不会停留在中间阶段,反应系统中只会分离出单体和聚合物,而不存在中间产物。

在聚合时的不同阶段,搅拌速度是不一样的,加快搅拌速度,发现转化率和 M_w 减小,这是因为搅拌速度加快时,颗粒碰撞几率增大,增加了单体扩散至长链自由基的机会,但链增长速率常数 K_p 不大,链终止常数

收稿日期:2011-02-25

作者简介:屈岚(1965—),女,太原理工大学轻纺工程与美术学院实验师,主要从事纺织材料学的教学和研究。

K_t 增大, 结果是聚合速率下降, 使最终反应转化率降低, 由于 K_t 增大, 自由基平均寿命缩短, 结果使平均聚合度减小, 平均分子量减小。

1.2 聚丙烯腈纤维的纺丝与牵伸

1.2.1 纺前处理和纺丝

聚合产生的聚丙烯腈溶液, 首先要经过闪蒸取出未反应的单体, 再经过负压脱泡和板框机过滤等纺前处理。这是因为丙烯腈浆化或溶解时, 由于操作或机械的问题可能有部分浆块产生。大的浆块会堵塞管道, 小的浆块则随原液一同进入喷丝头而堵塞喷丝头, 造成纺丝停车。在实验室中我们设置了 8 道过滤并扩大了烛型过滤器的面积以保证进入喷丝头前的纺丝液的过滤质量。在原液输送过程中, 机械搅拌的作用或泵的泄露也会使原液混进空气, 原液的粘度很高, 在常压静止状态下气泡不易脱出。气泡直径大于喷丝孔直径会造成单纤维断裂, 形成毛丝; 气泡直径小于喷丝孔直径, 气泡残留在纤维内造成气泡丝, 使纤维产生空洞, 因此必须进行真空脱泡, 脱泡时间一般为 24~40h。

1.2.2 蒸汽牵伸的作用

在 100℃的水浴中拉伸, 原丝只能牵到 1.3 倍, 拉伸过大, 容易出现毛丝和断头, 不可能提高原丝的取向度和强度, 为此在水浴中只能控制牵伸倍数为 1.1 左右。但蒸汽牵伸能够牵到 3 倍左右, 能提高原丝的取向度和强度, 这是因为原丝在 150~180℃的水蒸汽介质中走丝时, 丝条能够被均匀地加热, 由于是沿着大分子链下施加的张力, 在高温高湿的作用下, 大分子链段因热运动而产生与张力方向一致的取向, 从而提高了原丝的取向度和强度, 形成并增加了分子间的分子链数目。表 1 是凭经验选择的牵伸条件及测试的原丝和碳纤维的性能。

表 1 蒸汽牵伸对原丝和碳纤维性能的影响

拉伸温度 (℃)	拉伸 倍数	原丝发生的 现象	原丝强度 (CN/dtex)	碳纤维 强度(GPa)
100	1.1×1.1×1.1	有毛丝	3.8	2.2~2.8
150	1.1×1.2×1.2	无毛丝 亮度高	5.6	3.2~3.5
180	1.1×1.2×1.2	无毛丝 亮度高	5.8	3.2~3.6
200	1.1×1.2×1.2	发黄	未测	未测

当提高蒸汽中的拉伸倍数时, 由于拉伸速度过快, 丝在蒸汽中停留的时间短, 拉伸产生的内应力难以得到松弛, 从而使丝束局部断裂而产生断头和毛丝。为适当地控制拉伸倍数, 应使丝束在蒸汽中停留的时间大于 15s。

2 PAN 基碳纤维生产工艺流程

原料 AN 单体和溶剂 DMSO 须经精馏提纯后与衣康酸(共聚单体)和引发剂偶氮二异丁腈一起按配比投

料进入聚合釜, 在 60℃、常压条件下进行聚合反应约 24h, 然后控制温度在 40℃左右负压条件下进行脱单脱泡, 以脱去未反应的单体 AN 和气泡, 脱出的单体丙烯腈经冷凝后可回用。AN 原料中含有阻聚剂、水等杂质, 精馏目的主要是去除阻聚剂和水, 使 AN 的纯度达到 99.999%, 聚合反应在氮保护下进行。

聚合物脱单脱泡后经过滤喷丝, 喷丝头出来的原液细流在 0℃左右的凝固浴中冷却成型, 成型后的凝胶丝条采用 60℃左右的纯水进行水洗, 洗去溶剂二甲基亚砷, 水洗后的二甲基亚砷水溶液和凝固浴排出的二甲基亚砷水溶液统一收集后泵送到精馏回收, 精馏冷凝水可回用于凝固浴补充水和水洗, 冷凝二甲基亚砷和水汽混合物经精馏提纯后可回用。水洗后的原丝进入多段热水牵伸, 在 80℃、90℃、95℃多段热水中进行牵伸、给丝上油, 在 100℃左右进行干燥致密化, 再通过 150℃的蒸汽进行蒸汽牵伸, 然后再通过 120℃左右的蒸汽进行蒸汽定型, 最后在 100℃左右进行干燥致密化得到 PAN 原丝。

PAN原丝在30~290℃预氧炉中预氧化1h后, 分别经 300~800℃低中温碳化5min、1200~1500℃高温碳化1min 后进行上浆, 最后经100℃烘干后得到成品碳纤维。

预氧化、中低温炭化和高温炭化产生的废气主要污染物为 CO、氨、焦油和 HCN。氧化和炭化过程均采用氮保护, 进料及出料口全部采用氮封。氧化和炭化废气全部经引风系统送焚烧器焚烧, 焚烧废气主要产物为 CO₂、水、N₂ 和部分 NO_x, 采用 25m 烟囱高空达标排放。目前, 该工艺可制得含碳量 92%以上的碳纤维。

3 工艺设备的选配及布置

聚合、原液、纺丝、预氧碳化、后加工和回收等工段设备能力及配置应根据不同设备的运转效率、不同产品或中间品需求量进行综合平衡后计算确定, 做到前后及关联设备能力匹配并留有余量。生产过程主要原材料消耗参见表 2, 各工段设备运转效率及成品制成率可参照表 3 取定, 其他参数按生产品种等工艺设备数据取定。

表 2 生产过程原材料消耗

名 称	单耗(t/t 产品)	备注
丙烯腈(AN)	2.213	第一单体
衣康酸(ITA)	0.01	第二单体
二甲基亚砷(DMSO)	0.15	溶剂
偶氮二异丁腈(AIBN)	0.012	引发剂
聚丙烯腈纤维(PAN)	1.825	PAN 原丝
有机硅乳液	0.003	油剂
环氧树脂(ER)	0.002	浆料

表 3 设备运转效率及制成率参考值表

工段	聚合运转效率(%)	纺丝运转效率(%)	纺丝制成率(%)	预氧化碳化运转效率(%)	后加工运转效率(%)	碳纤维总制成率(%)
取值	93	95	70~95	80	80	44~46

(注 表 3 中 纺丝制成率与喷丝孔数 即丝束总纤度有关)

目前 ,碳纤维聚合工段国内尚没有定型设备 ,主要设备多为非标准设备。高质量 PAN 原丝对聚合原料的纯度要求非常严格 ,聚合体系中的铁离子的浓度应控制在 0.3mg/kg 以下 ,最好不要超过 0.1mg/kg。因此 ,直接与聚合物接触的聚合釜、脱单脱泡釜、储料釜、聚合物搅拌器等材质采用含钼不锈钢 316L(00Cr17Ni14Mo2) ,其他定型设备的选用也要注意以上原则。

此外 ,聚合釜等设备应防爆和耐腐蚀 ,并保证有一定的腐蚀裕度和良好的机械加工工艺 ,常年连续运行的纺丝设备 ,应选用运转效率高、运行稳定、维修方便、节能的设备 ,通用动设备应选用效率高、噪声小、运行性能稳定、故障率低、维修方便的产品 ;泵、过滤器等连续运转和需经常拆洗的设备 ,必须有备用设备。表 4 为主要物料管道材质 表 5 主要物料毒性及生产火灾危险性类别。

表 4 主要物料管道材质

物料名称	常用管道材料	备注
AN	0Cr18Ni11Ti	纯化前管道
	00Cr17Ni14Mo2	纯化后送聚合的管道
ITA	0Cr19Ni10	
AIBN	0Cr19Ni10	
DMSO	00Cr17Ni14Mo2	纯化后送聚合的管道
PAN 原液	00Cr17Ni14Mo2	

表 5 主要物料毒性及生产火灾危险性类别

名 称	毒性	火灾危险性类别	生产用途或产生场所
丙烯腈(AN)	高度	甲 B	第一单体
二甲基亚砩(DMSO)	/	甲 B/丙 A	溶剂
偶氮二异丁腈(AIBN)	轻度	乙	引发剂
衣康酸(ITA)	/	丁	第二单体
氰化氢(HCN)	高度	甲	氧化炭化废气
氨(NH ³)	轻度	乙	氧化炭化废气
聚丙烯腈纤维(PAN)	/	丁/丙 C	纺丝后处理纤维储存
碳纤维(CF)	/	丁	收丝及成品库

根据生产工艺流程及管理需要 ,上述工段可归并设计为原料罐区(含溶剂精制回收)、聚合纺丝车间(聚合纺丝联建)、氧化炭化(及后加工)车间、分级包装车间等 ,其他工段及配套公用工程等根据需要在相应车间附房就近布置。聚合到纺丝的物料输送 ,流程越短越好 ,所

以考虑聚合纺丝联建 ,精制可以与聚合放在一起 ,但与纺丝须按要求考虑严格的防火防爆分隔措施 ,精制聚合须考虑防爆泄爆。但原料、溶剂罐区及精制回收等最好应集中单独布设 ,并按甲 B 类考虑与其他建筑物的距离。此部分考虑为敞开结构 ,这样一来可便于集中管理 ,同时大大降低土建工程防火防爆、泄压泄爆等的投资费用。

4 结 语

原丝生产的聚合过程遵循自由基聚合原理 ,由四个阶段组成 ,分别为链引发、链增长、链终止和链转移。

基纤维预牵伸倍数越大 ,所得到的纤维的取向度和结晶度越大 ,而且有一个极大值 ,蒸汽牵伸的倍数也不能过大 ,控制在 1.6 左右同时蒸汽的温度在 160~180℃ 才能保证高性能的原丝生产 ,原丝在蒸汽中停留的时间应不小于 15s。

参考文献

[1] 全国合成纤维科技信息中心.聚丙烯腈(PAN)基碳纤维的发展和应[J].合成纤维 ,2004 (5) :1.
[2] 罗益峰.国外 PAN 原丝及碳纤维专利分析报告 (1)[J].高科技纤维与应用 ,2006 ,10(6) :1.
[3] 张凤翻 ,顾跃定 ,廖振魁.碳纤维供求形势及其对策[J].高科技纤维与应用 ,2006 ,10(4) :6.
[4] 陈杰 ,吴永兴 ,张振声等.国内碳纤维发展态势分析[J].高科技纤维与应用 ,2007 ,32(2) :22.
[5] 王启芬 ,王成国.聚丙烯腈原丝的结构表征[J].纤维复合材料 ,2006 ,23(1) :29~32.
[6] 日本东丽公司.碳纤维以及碳纤维用前驱体的制造方法[P].日本专利 特开平 12-160436 ,2000-06-13.
[7] 侯锋辉 ,邓红兵 ,李崇俊等.碳纤维结构的常用表征技术[J].纤维复合材料 ,2008 ,25(3) :18.

