

文章编号: 1007-8827(2004)01-0038-07

聚丙烯腈纤维在水浴牵伸过程中 应力 - 应变曲线的研究

王 琴, 吕春祥, 梁晓恽, 贺 福, 张 睿, 凌立成

(中国科学院山西煤炭化学研究所 炭材料重点实验室, 山西 太原 030001)

摘 要: 主要考察了聚丙烯腈纤维在水浴牵伸过程中的应力 - 应变曲线, 以及温度、牵伸速率、水分对应力 - 应变曲线的影响。结果表明 聚丙烯腈纤维在水温为室温 (26 °C)、30 °C ~ 70 °C 时属于细颈牵伸, 在 80 °C、90 °C 时是类橡胶牵伸, 当水温低于 60 °C 和牵伸速率太快时纤维易产生毛丝。所以在牵伸过程中, 水温不能低于 60 °C, 牵伸速率要适中, 在本实验条件下, 200 mm/min、500 mm/min 比较合适, 而且在水中牵伸比在空气中牵伸效果好, 可获得较大的牵伸率。

关键词: 聚丙烯腈纤维; 应力 - 应变曲线; 温度; 牵伸速率

中图分类号: TQ 342⁺.31

文献标识码: A

1 前言

聚丙烯腈炭纤维具有高比强度和比模量等一系列优异性能, 被广泛应用于航天航空及民用工业中^[1-3], 由于我国的炭纤维工业远落后于日本等发达国家, 满足不了国内高科技发展的需要, 因此大力发展炭纤维已迫在眉睫。生产聚丙烯腈炭纤维的关键在于原丝的质量^[4-6], 而热水牵伸是生产原丝过程中关键的一个环节。鉴于原纤在热水牵伸过程中, 应力和应变不断地发生变化, 因而应力 - 应变曲线可以反映纤维在牵伸过程中力学性能和粘弹性的变化, 加之纤维在牵伸过程中的力学行为强烈地依赖于牵伸条件: 温度、牵伸速率、水分、牵伸倍数等^[7-16], 所以对不同牵伸条件下的应力 - 应变曲线进行研究, 有利于制取高性能 PAN 原丝。

纤维的应力 - 应变曲线是在外力作用下对纤维力学性能的具体描述, 是研究纤维拉伸过程的依据; 它受纤维本身及周围环境的影响, 当周围环境变化时, 应力 - 应变曲线也会随着变化, 所以了解纤维的应力 - 应变曲线, 对于纺丝过程具有指导意义。应力 - 应变曲线的基本类型如图 1 所示^[7-16]。

A 型的初生纤维由于拉伸时出现脆性断裂, 所以这种类型的初生纤维是不可拉伸的。纤维的形变量很小, 而且是可逆的。

B 型的初生纤维在拉伸时, 模量随着应变增大而增大, 纤维在拉伸过程中发生自增强作用。所以这种类型的纤维不出现细化点, 能承受更大的拉伸应力。硫化橡胶的应力 - 应变曲线属于典型的 B 型曲线。

C 型应力 - 应变的拉伸过程被称为冷拉过程, 存在细颈的牵伸。

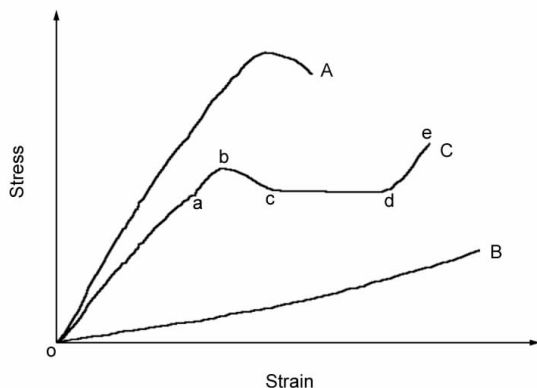


图 1 应力 - 应变曲线的基本类型

Fig. 1 Basic types of stress-strain curve

(1) |oa| 是形变的初始阶段, 纤维的形变符合胡克弹性定律, 属普弹形变, 这种形变通常是可逆的。

(2) |ab| 是形变发展阶段。b 点称为屈服点, 此

收稿日期 2003-11-11; 修回日期 2004-01-07

基金项目 中国科学院创新方向性项目 (KGX2-SW-204), 山西省自然科学基金 (20021013), 太原市科技启明星计划项目

通讯作者 凌立成, E-mail: lchling@public.ty.sx.cn

作者简介 王琴 (1979-), 女, 山西万荣人, 硕士研究生, 主要从事新型炭材料的研究与开发。E-mail: wangqin197948@yahoo.com.cn

时应力达到极大值,这点所对应的应力称为屈服应力。

(3) |bc| 是细颈发生阶段。生产上通常所说的“拉伸点”就是细颈产生的具体位置。

(4) |cd| 是细颈的发展阶段。纤维被逐渐拉细,在 d 点,细颈发展到整根纤维。与 d 点对应的拉伸倍数称为自然拉伸比。

(5) |de| 区间纤维的直径均匀地变细,到 e 点,纤维发生断裂,与 e 点对应的拉伸倍数称为最大拉伸倍数,对应的应力称为断裂应力。

在生产工艺上,一定要控制牵伸条件,避免纤维的应力 - 应变曲线为 A 型,当纤维的应力 - 应变曲线为 C 型时,一定要控制实际拉伸倍数,使之大于自然拉伸比而小于最大拉伸比。

本研究主要考察聚丙烯腈纤维在水浴牵伸过程中的应力 - 应变曲线,以及温度、牵伸速率、水分对应力 - 应变曲线的影响。

2 实验

2.1 原材料

丙烯腈的三元共聚物,经过干喷湿纺凝固浴、水洗后所得的水洗丝条。

2.2 实验设备和实验条件

实验设备：
恒温热水浴槽(利用热电偶控温)、三辊牵伸机(装有减速机)、张力仪。

实验条件：
水洗丝 20 cm/次,每束含 1 000 根单丝,单丝平均直径 65.25 μm。

水温：室温(26℃)、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃。

牵伸速率 50 mm/min、200 mm/min、500 mm/min、1 000 mm/min。

3 结果与讨论

3.1 温度对应力 - 应变曲线的影响

图 2 至图 5 分别是牵伸速率为 50 mm/min, 200 mm/min, 500 mm/min, 1 000 mm/min 时聚丙烯腈纤维在不同水浴温度下的应力 - 应变曲线。从图 2 ~ 图 5 可以看出,随着水温的升高,塑性形变越来越显著,在室温 26℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃时纤维呈细颈拉伸,应力 - 应变曲线属于 C 型,纤维的形变分为五个阶段：纤维发生普弹形变的初始阶

段、形变经过屈服点的发展阶段、细颈发生阶段、细颈的发展阶段、纤维发生断裂^[7-16],并且从图中可以看出在细颈拉伸阶段表示塑性形变的水平段随温度的升高而减小。温度继续升高到 80℃、90℃时纤维

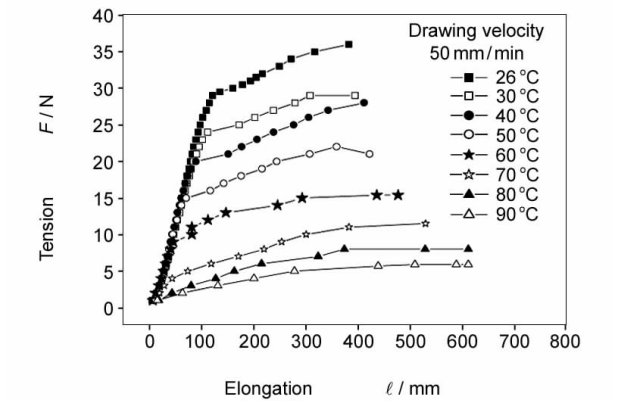


图 2 牵伸速率为 50 mm/min 时不同温度下的应力 - 应变曲线
Fig.2 Tension versus elongation curves at different temperatures when drawing velocity is 50 mm/min

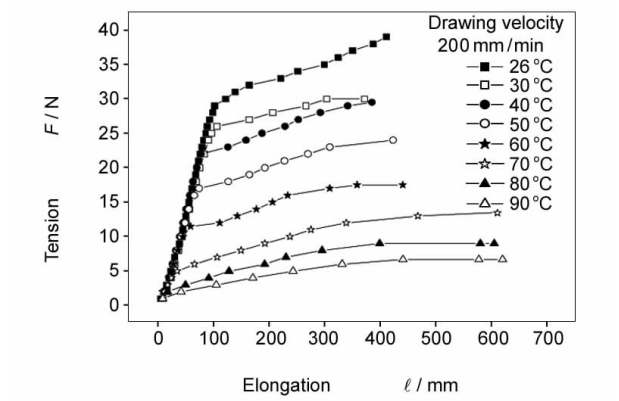


图 3 牵伸速率为 200 mm/min 时不同温度下的应力 - 应变曲线
Fig.3 Tension versus elongation curves at different temperatures when drawing velocity is 200 mm/min

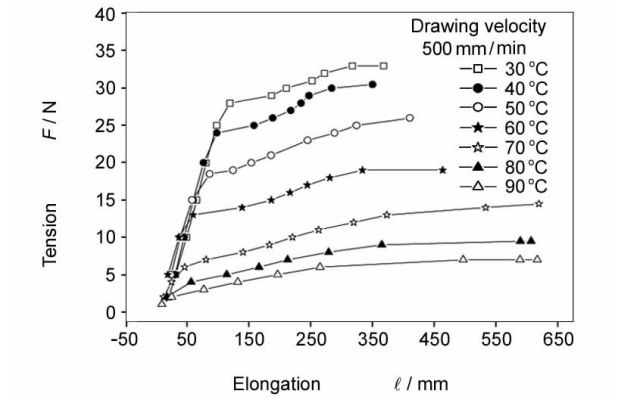


图 4 牵伸速率为 500 mm/min 时不同温度下的应力 - 应变曲线
Fig.4 Tension versus elongation curves at different temperatures when drawing velocity is 500 mm/min

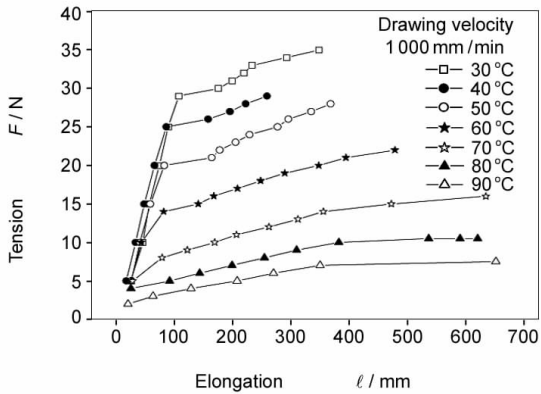


图 5 牵伸速率为 1000 mm/min 时不同温度下的应力 - 应变曲线
Fig.5 Tension versus elongation curves at different temperatures when drawing velocity is 1000 mm/min

显示的是类橡胶体系的均匀拉伸行为,应力 - 应变曲线属于 B 型,纤维在拉伸时不出现细化点,能承受更大的拉伸应力^[7-16],水平段消失,但是由于纤维大分子链间相互作用力很大,分子运动不能像橡胶态那样自由,所以与典型的 B 型曲线既有共同点也有不同之处。

图 6 和图 7 分别是在不同牵伸速率下断裂应力和屈服应力随牵伸温度的变化,从图 2 ~ 图 7 可以看出断裂应力随着水温的升高而减小,并且随着水温越来越高,断裂应力在同一水温,不同牵伸速率下的数值越来越接近;屈服应力随着水温的升高而减小,初始模量随着水温的升高而减小,断裂伸长随着水温的升高而增大;自然拉伸比随水温的升高而减小。这是由于随着水温的升高,分子热运动能量增加所致。

从表 1 和图 2 ~ 图 7 可以看出:从室温到 70 ℃ 下,聚丙烯腈纤维的应力 - 应变曲线属于细颈拉伸,

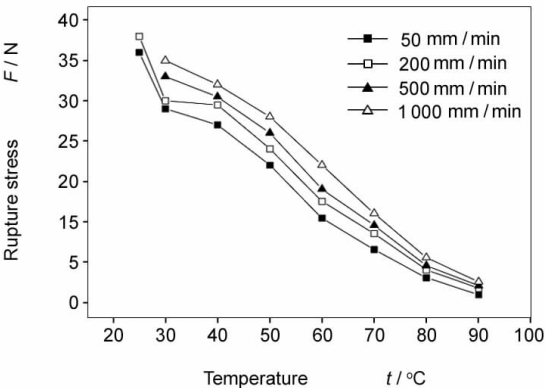


图 6 不同牵伸速率下温度对断裂应力的影响
Fig.6 Effect of temperature on rupture stress at different drawing velocities

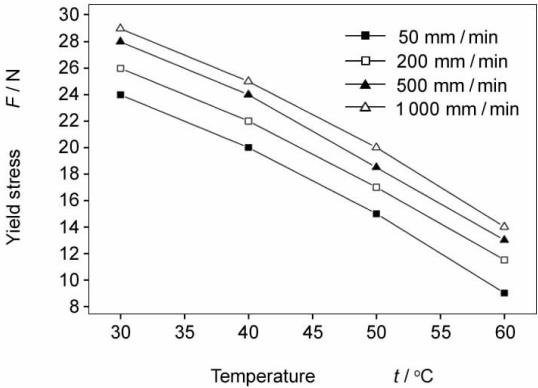


图 7 不同牵伸速率下温度对屈服应力的影响
Fig.7 Effect of temperature on yield stress at different drawing velocities

在这种情况下,要对纤维进行有效、均匀的牵伸,必须使牵伸倍数大于自然拉伸比^[7-16],否则所得的纤维均匀性不好。但是若在室温 26 ℃、30 ℃、40 ℃、50 ℃ 下牵伸,当牵伸倍数很小(小于自然拉伸比)时,纤维就产生毛丝,所得的纤维粗细不均匀而且有毛丝断头,对以后的生产工艺非常不利,所以牵伸时水的温度不能太低,最好在 60 ℃ 以上,在 60 ℃、70 ℃ 牵伸时,要使牵伸倍数大于自然拉伸比,这样才能得到粗细均匀的纤维。

表 1 在不同的温度和牵伸倍数下每束纤维(1000 根单丝)中断丝所占的比例

Table 1	The proportion of ruptured fibers to 1 000 fibers at different temperatures and drawing ratios						
	30 ℃	40 ℃	50 ℃	60 ℃	70 ℃	80 ℃	90 ℃
1.5 times	2 %	○	○	○	○	○	○
2.0 times	—	11‰	○	○	○	○	○
2.5 times	—	—	6‰	○	○	○	○
3.0 times	—	—	—	2‰	○	○	○
3.5 times	—	—	—	—	2‰	○	○

○ : No rupturing fibers

据文献[8]报道,聚丙烯腈初生纤维的玻璃化转变温度 T_g 为 80.62 ℃,水洗牵伸后纤维的 T_g 为 89.90 ℃,烘干后纤维的 T_g 为 95.78 ℃,从图 2 ~ 图 5 聚丙烯腈纤维的应力 - 应变曲线推测 PAN 纤维由于在水中高度溶胀,它在水中的 T_g 很可能小于 80 ℃。

总之,当水浴温度太低时,通过增加机械应力来提高分子活动性的方法,也可以获得一定的取向效果,但是在强迫弹性范围内,形变量有限,而且还容易产生毛丝。当水浴温度适中时,牵伸过程中不会

产生毛丝和断头,而且取向度能得到有效的提高。当高聚物处于高弹态时,达到最佳的拉伸条件,这时高弹形变具有最大值。

3.2 牵伸速率对应力 - 应变曲线的影响

图 8 至图 14 分别是水温为 30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃和 90 ℃时聚丙烯腈纤维在不同牵伸速率下的应力 - 应变曲线。在相同水温下,随牵

伸速率的增大,应力增大。在水温小于 80 ℃或高牵伸速率下,应力 - 应变曲线为存在细颈的拉伸。表明 增大牵伸速率对聚丙烯腈纤维应力 - 应变曲线的影响和降低水温的影响是类似的,都可以使应力 - 应变曲线从类橡胶牵伸向细颈牵伸转变,这符合时间 - 温度等效原理。

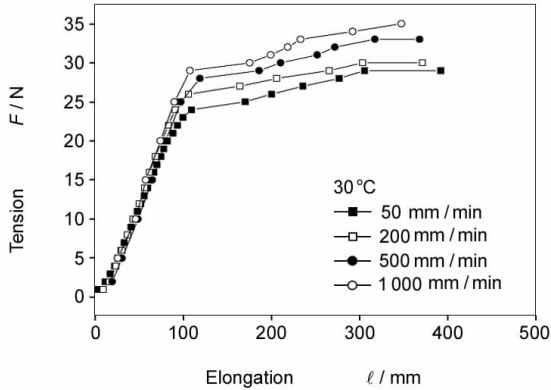


图 8 30 ℃时不同牵伸速率下的应力 - 应变曲线
Fig.8 Tension versus elongation at 30 ℃ and different drawing velocities

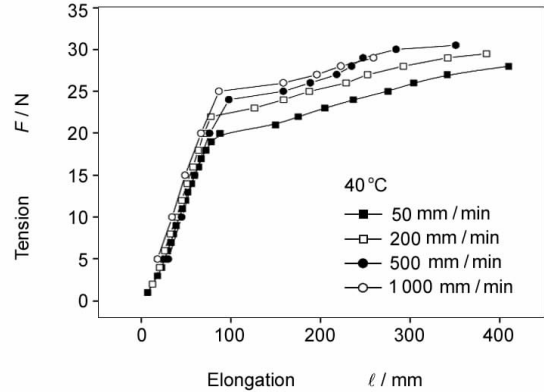


图 9 40 ℃时不同牵伸速率下的应力 - 应变曲线
Fig.9 Tension versus elongation at 40 ℃ and different drawing velocities

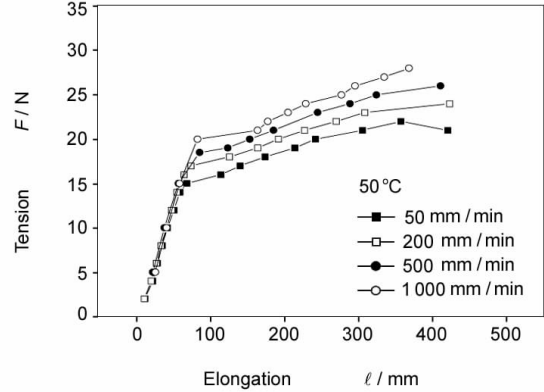


图 10 50 ℃时不同牵伸速率下的应力 - 应变曲线
Fig.10 Tension versus elongation at 50 ℃ and different drawing velocities

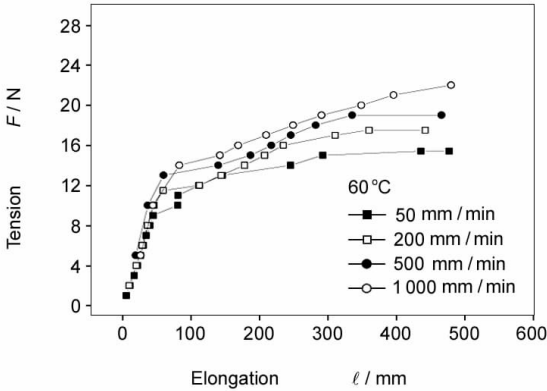


图 11 60 ℃时不同牵伸速率下的应力 - 应变曲线
Fig.11 Tension versus elongation at 60 ℃ and different drawing velocities

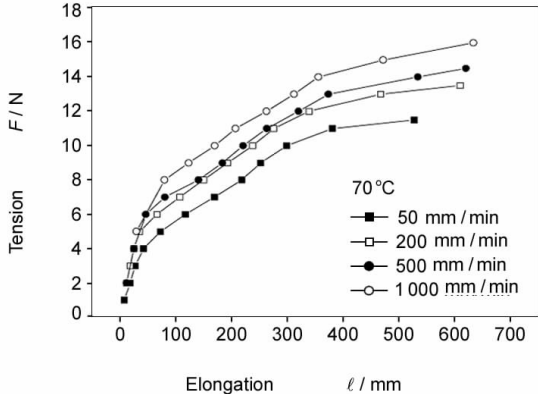


图 12 70 ℃时不同牵伸速率下的应力 - 应变曲线
Fig.12 Tension versus elongation at 70 ℃ and different drawing velocities

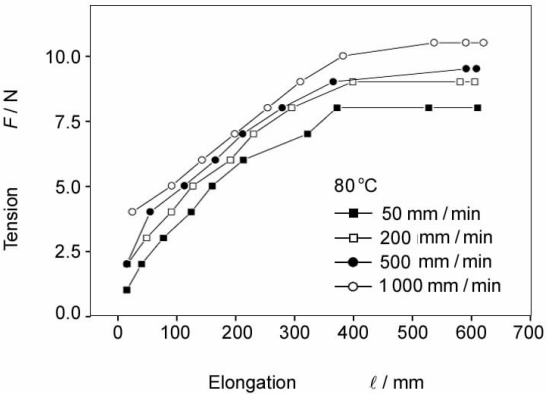


图 13 80 ℃时不同牵伸速率下的应力 - 应变曲线
Fig.13 Tension versus elongation at 80 ℃ and different drawing velocities

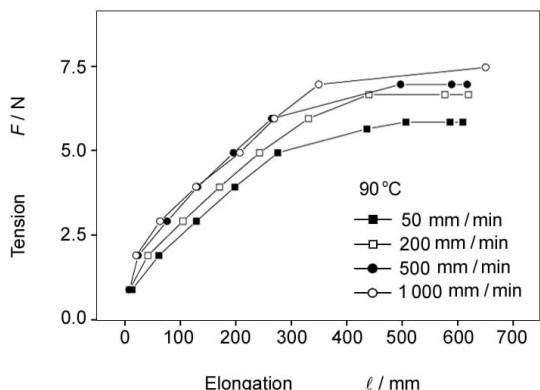


图 14 90 °C 时不同牵伸速率下的应力 - 应变曲线

Fig. 14 Tension versus elongation at 90 °C and different drawing velocities

图 15 和图 16 分别是不同水温下牵伸速率对断裂应力和屈服应力的影响。从图中可以看出:断裂应力随着牵伸速率的增加而增大;屈服应力亦随牵伸速率的增加而增大,且屈服应力与牵伸速率的对数呈线性关系,初始模量随牵伸速率的增加而增大。

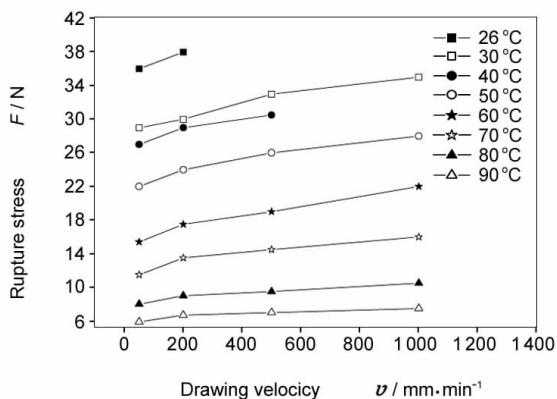


图 15 不同温度下牵伸速率对断裂应力的影响

Fig. 15 Effect of drawing velocity on rupture stress at different temperatures

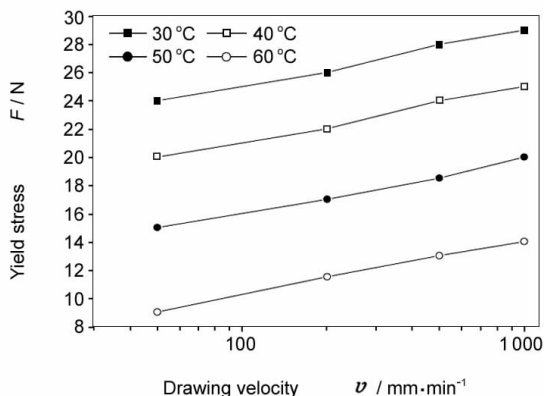


图 16 不同温度下牵伸速率对屈服应力的影响

Fig. 16 Effect of drawing velocity on yield stress at different temperatures

从实验中观察到在 30 °C、40 °C 和 50 °C 时纤维牵伸不到 4 倍就发生脆性断裂,在 60 °C 时,当牵速为 1000 mm/min 时,纤维不到 4 倍时就发生断裂,当牵速分别为 50 mm/min、200 mm/min 和 500 mm/min 时,纤维在同样的牵倍下没有发生断裂,并且速率越小纤维的毛丝越少。在 70 °C 不同的牵伸速率下纤维牵伸到 4 倍时没有发生断裂;但当牵伸速率为 1000 mm/min 时毛丝很多,当牵速为 50 mm/min、200 mm/min、500 mm/min 时只有很少量的毛丝。当温度大于 70 °C 时,当纤维牵伸到 4 倍时,没有发生断裂,也没有毛丝。所以在牵伸过程中,牵伸速率不能太快,并且考虑到生产效率的问题,在所考察的牵伸速率中,200 mm/min、500 mm/min 比较合适。

总之,当拉伸速率过快时,取向和结构重建就不可能达到最理想的状态,会产生毛丝和断头,并且在拉伸倍数还不高时纤维就断裂。拉伸速度适中,没有显著的张力过度,在细颈区建立最佳热平衡,得到纤维的缺陷较少。

3.3 在水中和空气中牵伸时应力-应变曲线的比较

图 17 和图 18 分别是牵伸速率为 50 mm/min 和 200 mm/min 时在水中和空气中牵伸时应力 - 应变曲线的比较。从图中可以看出由于初生纤维中水的浸润,使大分子链间的距离增大,部分次价键力被破坏,减小了大分子间的相互作用力,降低了松弛活化能,使链段和大分子链的运动变得容易,从而使高聚物的 T_g 降低,纤维的断裂应力、屈服应力、初始模量和自然拉伸比减小,断裂伸长增加。同样,加入起增塑作用的水与升高温度、减小牵伸速率一样都能使应力 - 应变曲线由细颈牵伸转变为类橡胶牵伸。

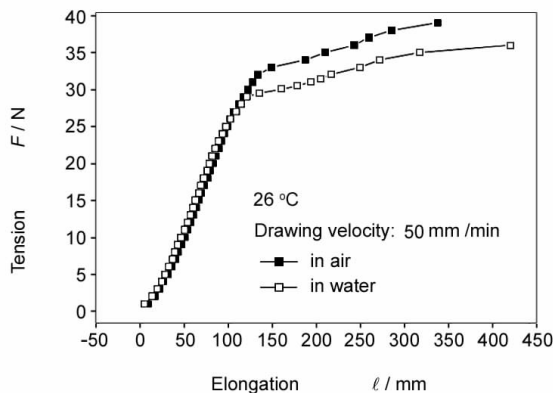


图 17 牵速为 50 mm/min 时水中和空气中牵伸应力 - 应变曲线的比较

Fig. 17 Comparison of tension versus elongation curves in air with in water when drawing velocity is 50 mm/min

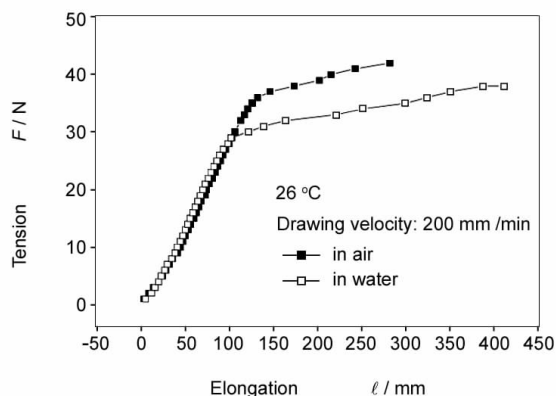


图 18 牵速为 200 mm/min 时水中和空气中牵伸
应力 - 应变曲线的比较

Fig.18 Comparison of tension versus elongation curves in air with in
water when drawing velocity is 200 mm/min

4 结论

(1)随着水浴温度的升高,聚丙烯腈纤维的屈服应力、断裂应力、初始模量、自然拉伸比减小,断裂伸长增加。当水温在室温 26 °C ~ 70 °C 牵伸时,聚丙烯腈纤维的应力 - 应变曲线属于细颈牵伸,当水温高于 70 °C 时,纤维的应力 - 应变曲线属于类橡胶牵伸。从实验中可以看出水温太低,纤维容易产生毛丝,并产生不均匀牵伸,所以牵伸温度不能低于 60 °C 在 60 °C、70 °C 下牵伸时,牵伸倍数不能小于自然牵伸比。

(2)随着牵伸速率的提高,聚丙烯腈纤维的屈服应力、断裂应力和初始模量增大,断裂伸长减小。牵伸速率太快时,纤维容易发生断裂并产生毛丝,在本实验条件下,200 mm/min、500 mm/min 比较合适。

(3)升高温度、减小牵伸速率、加入起增塑作用的水对聚丙烯腈纤维应力 - 应变曲线的影响是一致的。

参考文献：

- [1] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 1-22.
(WANG Mao-zhang, HE Fu. Manufacture, Property and Application of Carbon Fiber[M]. Beijing: Science Press, 1984. 1-22.)
- [2] 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
(HE Fu, WANG Mao-zhang. Carbon Fiber and Composite Material [M]. Beijing: Science Press, 1997.)
- [3] 王茂章. 聚丙烯腈基碳纤维[J]. 新型炭材料, 1998, 13(4): 79.

(WANG Mao-zhang. Pitch based carbon fiber[J]. New Carbon Materials, 1998, 13(4): 79.)

- [4] 贺福, 赵建国. 攻坚碳纤维咽喉工程原丝已是势在必行[A]. 《新型炭材料》编辑部. 第三届全国新型炭材料学术研讨会论文集[C]. 1997. 21-29.
(HE Fu, ZHAO Jian-guo. Improve quality of precursors is imperative under the situation[A]. Editorial Office of New Carbon Materials. Proceeding of the Third National Symposium on New Carbon Materials[C]. 1997. 21-29.)
- [5] 汪晓峰, 倪如青, 沃志坤, 等. 高性能聚丙烯腈基原丝的制备[J]. 合成纤维, 2000, 29(4): 23-27.
(WANG Xiao-feng, NI Ru-qing, WO Zhi-kun, et al. Preparing for high performance PAN precursor [J]. Synthetic Fibers, 2000, 29(4): 23-27.)
- [6] 贺福, 赵建国, 王润娥, 等. 碳纤维开发与碳纤维原丝质量[J]. 新型炭材料, 1998, 13(1): 64-74.
(HE Fu, ZHAO Jian-guo, WANG Run-e, et al. Carbon fiber development and CF precursor quality [J]. New Carbon Materials, 1998, 13(1): 64-74.)
- [7] 高绪珊, 吴大诚. 纤维应用物理学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2001. 355-365.
(GAO Xu-shan, WU Da-cheng. Applied Physics of Fibers [M]. Beijing: Chinese Spinning Press, 2001. 355-365.)
- [8] 董纪震, 罗鸿烈, 王庆瑞, 等. 合成纤维生产工艺学(上册)[M]. 北京: 中国纺织出版社, 1981. 413-437.
(DONG Ji-zhen, LUO Hong-lie, WANG Qing-rui, et al. Productive Techniques of Synthetic Fibers [M]. Beijing: Chinese Spinning Press, 1981. 413-437.)
- [9] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990. 226-228.
(HE Man-jun, CHEN Wei-xiao, DONG Xi-xia. Macromolecule Physics [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1990. 226-228.)
- [10] A. 谢皮斯基. 纤维成形基本原理[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983. 398-406.
(Ziabicki A. Fundamentals of Fiber Formation [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House, 1983. 398-406.)
- [11] K.E. 彼列彼尔金. 化学纤维成形过程的物理化学基础[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1981. 269-324.
(Piliieperjin K E. The Base of Physical Chemistry for Fiber's Formation [M]. Beijing: Spinning Industry Press, 1981. 269-324.)
- [12] 黎晓琼, 韩京雷. 聚丙烯腈纤维热性能表征[J]. 现代科学仪器, 2001(1): 60-61.
(LI Xiao-qiong, HAN Jing-lei. Token thermal performance of PAN fiber [J]. Modern Scientific Instruments, 2001(1): 60-61.)
- [13] WANG Yan-zhi, ZHU Bo, WANG Yan-xiang, et al. Study on the preparing of polyacrylonitrile-based carbon fibers[J]. New Carbon Materials, 2001, 16(4): 12-17.
(王艳芝, 朱波, 王延相, 等. 聚丙烯腈基碳纤维的制备[J]. 新型炭材料, 2001, 16(4): 12-17.)
- [14] 吕春祥, 吴刚平, 吕永根, 等. 聚丙烯腈原丝氧化工艺的研究[J]. 新型炭材料, 2003, 18(3): 186-190.

- (LU Chun-xiang, WU Gang-ping, LU Yong-gen, *et al.* Study on oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers [J]. *New Carbon Materials*, 2003, **18**(3): 186-190.)
- [15] 吴雪平, 杨永岗, 凌立成, 等. 丙烯腈-丙烯酰胺溶液共聚合及其产物热性能研究 [J]. *新型炭材料*, 2003, **18**(3): 196-202.
- (WU Xue-ping, YANG Yong-gang, LING Li-cheng, *et al.* Solution polymerization and thermal properties of acrylonitrile (AN)-acrylamide (AM) copolymer [J]. *New Carbon Materials*, 2003, **18**(3): 196-202.)
- [16] 吴刚平, 吕春祥, 李永红, 等. 气湿度对聚丙烯腈纤维稳定化过程的影响 [J]. *新型炭材料*, 2003, **18**(1): 25-30.
- (WU Gang-ping, LU Chun-xiang, LI Yong-hong, *et al.* Effect of moisture on the stabilization of PAN fibers [J]. *New Carbon Materials*, 2003, **18**(1): 25-30.)

Investigation of stress-strain relationships of PAN fibers during stretching in water

WANG Qin, LU Chun-xiang, LIANG Xiao-yi, HE Fu, ZHANG Rui, LING Li-cheng

(Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Stress-strain curves of PAN fibers during drawing in hot water were investigated at different temperatures and drawing velocities. Comparisons of drawing in water and in air were also performed. Results show that the stress-strain curves indicate necking when the fibers are drawn below 70 °C and are typical rubber-like when the fibers are drawn above 80 °C. The fibers are easily broken when the temperature is too low or the drawing velocity is too high, with optimum temperatures and drawing velocities above 60 °C and between 200 and 500 mm/min respectively. The drawing of PAN fibers in water is better than in air because it gives larger elongations without fracture.

Keywords: PAN; Stress-strain curves; Temperature; Drawing velocity

Foundation item: Creative Item of Chinese Academy of Science (KGCX2-SW-204), Project for Young Scientists Fund of Shanxi Province of China (20021013), The Science and Technology Programs of Taiyuan Qimingxing.

Corresponding author: LING Li-cheng, E-mail: lchling@public.ty.sx.cn

Author introduction: WANG Qin (1979-), female, Master Student, engaged in research of new carbon materials. E-mail: wangqin197948@yahoo.com.cn



久星导热油网

网站内容:

导热油资讯、导热油产品、供求信息、论文中心、俱乐部、化工 e 圈

公司产品:

导热油、热油炉清洗剂、导热油增寿剂、高温链条油、卵磷脂、二氧化氯消毒剂

上海久星化工有限公司

德国施罗德化工集团有限公司合作商

地址: 上海市茂兴路 96 号 (仁恒广场二座) 6G 邮编: 200127

总机: 021-38810490, 58899066 网址: www.9xchem.com

E-mail: bqp@9xchem.com, jiuxingd@online.sh.cn