

PAN 纤维预处理条件对其后续反应热性能的影响

吕红红 肖士洁 王 凯 徐樑华*

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 将聚丙烯腈(PAN)纤维在空气气氛中于 180 ~ 240 °C 范围内进行预处理, 利用差示扫描量热仪(DSC)和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)测试手段考察了预处理过程中形成的初期结构及其含量对纤维后续反应热性能的影响。结果表明: PAN 纤维预处理过程中形成的含氧结构影响纤维的后续反应热性能; 初期形成的含氧结构及其含量具有明显的时间效应和温度效应。

关键词: PAN 纤维; 预氧化; 初期结构

中图分类号: TQ342. 741

引 言

预氧化是碳纤维制备过程的关键步骤^[1-2], 该过程中纤维发生了诸多反应, 如环化、脱氢、氧化反应等。预氧化温度范围一般为 200 ~ 300 °C, 当温度在 200 °C 左右时, 纤维开始发生初始预氧化反应, 此阶段形成的纤维结构是更高温度下预氧化反应的基础, 并影响到纤维结构的进一步转变。

国内许多学者对碳纤维的预氧化过程进行了深入的研究, 但是都集中在研究预氧化的整体过程^[3-6], 很少有人将初期处理与其后续的反应过程相结合。为明确预氧初期结构对后续反应热性能的影响规律, 本论文通过选择不同预处理温度及时间, 制备初期结构含量不同的纤维, 应用差示扫描量热仪(DSC)法研究了预氧化初期结构对纤维后续反应热性能的影响作用, 通过傅立叶变换红外光谱(FT-IR)法表征了预氧化初期结构。

1 实验部分

1.1 原料及预处理

PAN 原丝, 规格为 3 K, 吉林石化公司生产。

将 PAN 原丝置于箱式预氧炉内, 在一定温度下保持一定时间。

1.2 测试表征

TA-Q100 型差示扫描量热仪(DSC, 美国 TA 公

司)测试样品的热性能, 测试条件: 扫描温度范围 40 ~ 400 °C, 升温速率 5 °C/min, 氮气气氛。

5700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 公司), 采用 KBr 压片法对纤维粉末进行红外光谱分析。相对环化率计算公式如下^[7]:

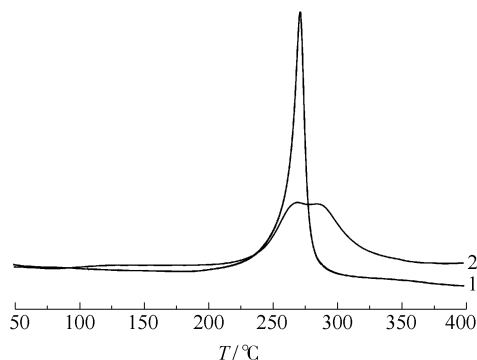
$$R_{Al} = \frac{I_{1600} \times 0.29}{I_{1600} \times 0.29 + I_{2240}} \quad (1)$$

式中 R_{Al} 为相对环化率, I_{1600} 和 I_{2240} 分别表示红外光谱中 $C=N$ 基团和 $C\equiv N$ 基团伸缩振动的吸收峰强度。

2 结果与讨论

2.1 预处理对 PAN 纤维后续热性能的影响

未经预处理的 PAN 原丝及经 220 °C 120 min 处理的纤维的 DSC 曲线如图 1 所示。



1—原丝; 2—220 °C 120 min

图 1 PAN 原丝及经 220 °C 120 min 处理纤维的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves for the PAN precursor and the fiber pretreated at 220 °C for 120 min

对比两曲线可知, 经预处理的 PAN 纤维的放热峰较未经处理纤维的放热峰有明显差异: 未经预处

收稿日期: 2009-07-15

基金项目: 国家重点基础研究项目(2006CB605302)

第一作者: 女, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: xulh@mail.buct.edu.cn

理纤维的放热峰窄且尖,预处理后纤维的放热峰宽且矮,并且出现了明显的双峰现象。说明预处理生成的初期结构可影响纤维的后续反应热性能。

将经过 220 ℃ 120 min 处理后的纤维进行红外测试并与未经处理纤维的红外比较,结果见图 2。由图 2 可见,预处理纤维相对 PAN 原丝,其 2240 (—C≡N)、2940 (—CH₂—)、1454 (—CH₂—) 和 1735 cm⁻¹ (—C=O) 处吸收峰强度明显降低,1600 cm⁻¹ (—C=N) 处有新的特征吸收峰出现,表明纤维在预处理过程中内部确实发生了明显的基团转变和新结构的生成。

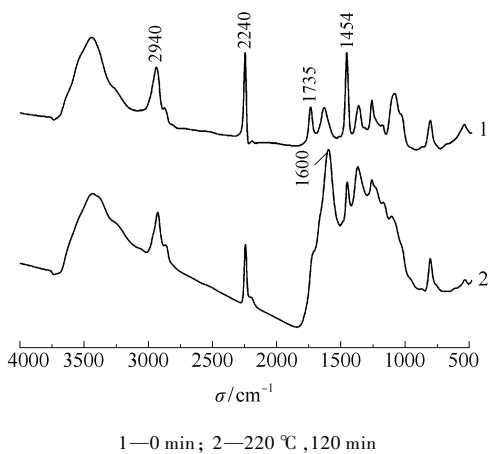


图 2 PAN 原丝和经 220 ℃ 120 min 处理纤维的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of the PAN precursor and the fiber pretreated at 220 ℃ for 120 min

为了验证预处理纤维中的初期结构对后续反应热性能的影响作用,将 PAN 原丝在氮气(无氧气氛)下于 220 ℃ 恒温 120 min,再进行 DSC 测试,所得样品曲线见图 3。由图 3 可见,氮气处理后纤维的

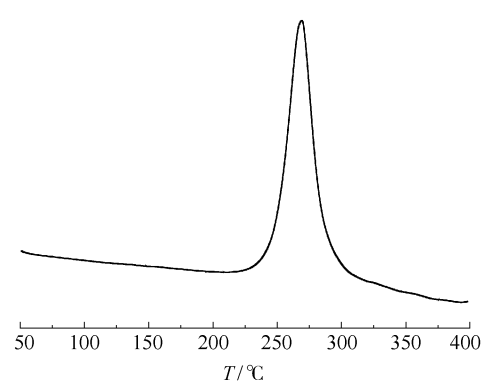


图 3 氮气下 220 ℃ 处理 120 min 纤维的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of the fiber pretreated at 220 ℃ for 120 minutes in N₂

DSC 放热峰为单峰,且峰形窄,与图 1 中经过处理纤维的放热峰形成显著的差异。因此,本论文认为,导致后续反应热性能出现双峰的现象,其主要原因是预处理过程中形成了含氧结构。

2.2 时间对纤维后续反应热性能的影响

对 PAN 原丝进行 220 ℃ 不同时间的恒温预处理,研究预处理中形成的初期结构含量对后续反应热性能的影响规律。所得预处理纤维的 DSC 曲线见图 4。由图 4 可见,随着预处理时间的增加,DSC 曲线形状发生明显变化:当预处理时间为 30 min 时,纤维的 DSC 放热峰和图 1 中原丝的放热峰相比差别不大,说明纤维形成少量的初期结构,不足以影响到后续热性能;当预处理时间为 60 min 时,纤维 DSC 放热峰形状已经发生了明显改变,峰形呈现不对称性;当预处理时间为 90 min 时,纤维 DSC 放热峰出现双峰的趋势;当预处理时间为 120 min 时,放热峰最宽、最矮。说明预处理形成的初期结构对纤维后续反应热性能影响的时间效应明显。

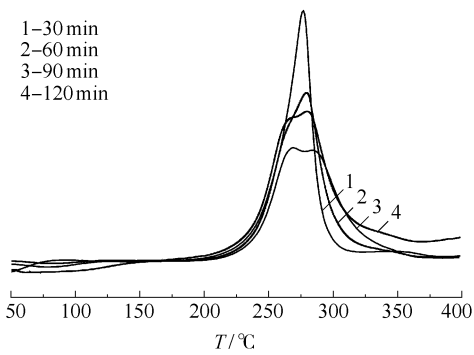


图 4 经 220 ℃ 不同时间处理的纤维的 DSC 图

Fig. 4 DSC curves of the fiber pretreated at 220 ℃ for different times

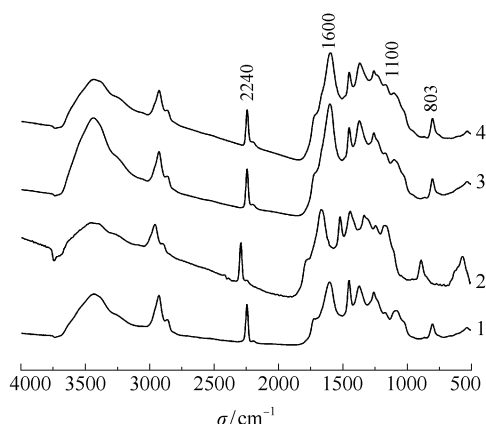
将上述经处理纤维样品进行红外测试,所得结果如图 5 所示,解析红外谱图,计算各纤维的相对环化率见表 1。

表 1 经 220 ℃ 不同时间处理的纤维的相对环化率

Table 1 Cyclization index of the fiber pretreated at 220 ℃ for different times

t/min	R _{AI} /%	t/min	R _{AI} /%
30	18.9	90	29.6
60	24.5	120	32.3

实验结果显示,随着预处理时间的增加,纤维的相对环化率逐渐增加,从 30 min 的 18.9 增加至 120 min 时的 32.3,说明预处理后的初期结构增多。



1—30 min; 2—60 min; 3—90 min; 4—120 min

图 5 经 220 °C 不同时间处理的纤维的 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of the fiber pretreated at 220 °C for different times

为进一步揭示 PAN 纤维经预处理后,纤维内部含氧结构的形成情况,定义参数 R_{MO} 为纤维中氧含量相对值,计算公式如式(2),处理结果见表 2。

$$R_{MO} = I_{1100} / I_{803} \quad (2)$$

其中, R_{MO} 为氧含量相对值, I_{1100} 为醚类中 C—O 特征峰强度, I_{803} 为芳香族中 C—H 弯曲振动峰强度^[8]。

表 2 经 220 °C 不同时间处理的纤维的氧含量相对值

Table 2 R_{MO} values of the fiber pretreated at 220 °C for different times

t/min	R_{MO}	t/min	R_{MO}
30	2.18	90	2.36
60	2.32	120	2.51

由表 2 可见,随着预处理时间的增加, R_{MO} 逐渐增加,表明含氧结构数量逐渐增加。

2.3 温度对纤维后续反应热性能的影响

为了更全面研究预处理中形成的初期结构对后续反应热性能的影响,对不同温度下处理的纤维 DSC 曲线进行讨论。图 6 为不同温度下保持 120 min 后纤维的 DSC 曲线图。由图 6 可见,当预处理温度为 200 °C 时,纤维的 DSC 放热峰开始变得不对称;当预处理温度为 220 °C 时,纤维的 DSC 放热曲线有明显的双峰现象;当预处理温度为 240 °C 时,DSC 放热峰合为一个宽峰。

图 7 为经不同温度处理纤维的红外谱图。由图 7 看出,随着预处理温度的升高,2240 cm^{-1} 特征峰强度降低,1600 cm^{-1} 特征峰强度增加,表明预处理纤维的环化程度提高,初期结构增多。

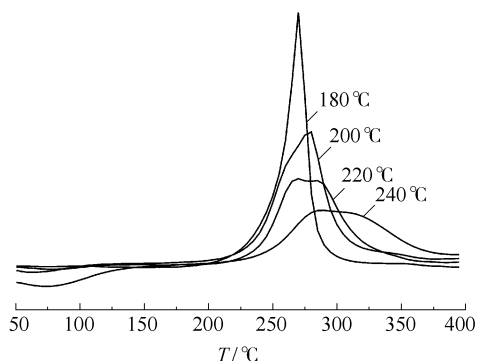


图 6 经 120 min 不同温度处理的纤维 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves for the fiber pretreated at 220 °C for 120 min at different temperatures

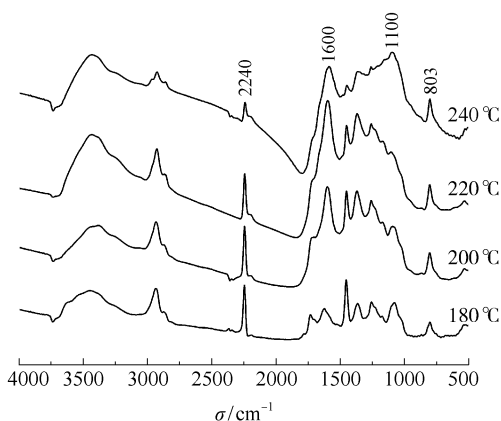


图 7 经 120 min 不同温度处理纤维的 FT-IR 谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of the fiber pretreated for 120 min at different temperatures

由红外所得不同温度下氧含量相对值 R_{MO} 列于表 3。由表 3 可以看出,随着温度的升高,纤维的氧含量不断增加,说明预处理纤维中的含氧结构增多,从而更加显著的影响纤维的后续反应热性能。

表 3 不同温度下氧含量相对值

Table 3 R_{MO} values of the fiber pretreated for 120 min at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	R_{MO}	$T/^\circ\text{C}$	R_{MO}
180	2.32	220	2.60
200	2.36	240	4.12

3 结论

(1) 预处理过程中形成的含氧结构将对纤维的后续反应热性能产生明显影响,导致后续的预氧化反应出现双峰放热现象。

(2) 预处理过程中纤维含氧结构的形成及其含

量增加具有明显的时间效应和温度效应。随时间增加或温度升高, R_{m0} 增加, 推测纤维中的含氧结构增多。

参考文献:

- [1] 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.
Lv C X, Wu G P, Lv Y G, et al. Study on oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers[J]. New Carbon Materials, 2003, 18(3): 186-190. (in Chinese)
- [2] 张旺玺. 聚丙烯腈基碳纤维的新进展[J]. 高科技纤维与应用, 2001, 26(5): 12-16.
Zhang W X. New development of polyacrylonitrile-based carbon fibers[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2001, 26(5): 12-16. (in Chinese)
- [3] 张利珍, 吕春祥, 吕永根, 等. 聚丙烯腈纤维在预氧化过程中的结构和热性能转变[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 144-150.
Zhang L Z, Lv C X, Lv Y G, et al. The structure and thermal performance of PAN fibers during oxidative stabilization[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(2): 144-150. (in Chinese)
- [4] 温月芳, 李辉, 曹霞, 等. 聚丙烯腈纤维预氧化程度的表征[J]. 纺织学报, 2008, 29(12): 1-5.
Wen Y F, Li H, Cao X, et al. Evaluation of preoxidation extent of polyacrylonitrile fibers[J]. Journal of Textile Research, 2008, 29(12): 1-5. (in Chinese)
- [5] 刘岳新, 徐樑华, 赵志娟, 等. 声速仪在 PAN 基碳纤维制备过程中的应用[J]. 纺织学报, 2005, 26(4): 7-9.
Liu Y X, Xu L H, Zhao Z J, et al. Application of sound velocimeter during the preparation of PAN-based carbon fibers[J]. Journal of Textile Research, 2005, 26(4): 7-9. (in Chinese)
- [6] 莫高明, 张新, 童元建, 等. 不同纤度 PAN 纤维预氧化过程研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2008, 35(6): 35-40.
Mo G M, Zhang X, Tong Y J, et al. Study of pre-oxidation processes in PAN fibers with varying fineness[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2008, 35(6): 35-40. (in Chinese)
- [7] Collins G L, Thomas N W, Williams G E. Kinetic relationships between heat generation and nitrile consumption in the reaction of poly(acrylonitrile) in air at 265 °C[J]. Carbon, 1988, 26(5): 671-679.
- [8] Hideto K, Kohiji T, Masamichi K. Mechanism and kinetics of stabilization reaction of polyacrylonitrile and related copolymers I. relationship between isothermal DSC thermogram and FT/IR spectral change of an acrylonitrile/methacrylic acid copolymer[J]. Polymer Journal, 1996, 28(1): 33-34.

Effect of the initial structure of a pretreated fiber on its subsequent thermal properties

LV HongHong XIAO ShiJie WANG Kai XU LiangHua

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polyacrylonitrile fibers were pretreated in air at temperatures ranging from 180 °C to 240 °C. The effect of the initial structure formed during pretreatment and its content on the subsequent thermal properties were studied by DSC and FT-IR. The results showed that structures containing oxygen formed during pretreatment of the PAN fiber and affected the subsequent thermal properties of the fibers. The nature of the oxygen bearing structures and their content varied with the time and temperature employed in the pretreatment step.

Key words: PAN-based fiber; preoxidation; initial structure