

PAN 分子环化行为对纤维结构及性能的影响

龚勇明 徐樾华* 刘淑金 赵振文 刘岳新
(北京化工大学碳纤维及复合材料研究所,北京 100029)

摘要: 预氧化阶段是链状聚丙烯腈(PAN)分子演变为耐热梯型结构的过程。文中借助 IR, X-ray 及纤维应力-形变关系初步探索了 PAN 纤维预氧化过程中晶区和非晶区分子的环化行为对纤维结构及性能的影响规律。结果表明, PAN 纤维在预氧化初期的环化反应主要发生在纤维的非晶区,中后期反应则在晶区和非晶区进行。从预氧化过程中纤维强度及拉伸-形变曲线变化规律认为 PAN 纤维早期的环化反应主要在分子内进行。

关键词: 聚丙烯腈; 预氧化; 环化; 结构; 性能

中图分类号: TQ342.31

引言

在 PAN 基碳纤维制备过程中,碳化之前必须进行预氧化,目的是使链状 PAN 分子环化脱氢转化为耐热的梯型结构,使纤维在高温碳化时不熔不燃,保持纤维形态。因此,预氧化是形成碳纤维终极结构的关键阶段。国内外的学者针对预氧化过程做了大量的研究工作,对环构化反应机理提出了各种不同的理论^[1-5]。本文根据 Layden 经验方程^[6],借鉴时温等效原理,将预氧化工艺参数转化为预氧化当量时间来反映不同 PAN 纤维的预氧化程度,借助 IR, X-ray 及纤维应力-形变关系研究预氧化过程各阶段 PAN 纤维分子结构、晶区和非晶区的变化特征,从结构变化的角度讨论了 PAN 纤维在预氧化过程中由于分子间内聚能下降导致的纤维抗拉强度下降、拉伸-形变曲线变化的规律。

1 实验部分

1.1 实验样品

以丙烯腈(AN)、甲叉丁二酸(ITA)为单体,二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,AIBN 为引发剂,经自由基聚合得到 PAN 共聚物,再经湿法纺丝得到 PAN 原丝。

1.2 实验方法

自制二元组成的 PAN 原丝在温度梯度不同的若干温区中连续预氧化,得到预氧化程度不同的预氧丝。

1.3 实验表征

傅立叶变换红外光谱仪(NEXUS 670 FTIR RSP),采用溴化钾压片法,仪器分辨率为 8 cm^{-1} 。X 射线衍射仪(Rigaku D/max 2500VB2+/PC 型),采用铜靶 K 射线($\lambda = 1.54056\text{ nm}$)。电子单纤维强力仪(南通宏大 YG001N 型)测单纤维强度及拉伸-形变曲线,拉伸速度为 20 mm/min ,单纤维强度为 25 根纤维强度的平均值。

2 结果与讨论

2.1 预氧化过程中 PAN 纤维分子结构的变化

PAN 分子在含氧气氛中预氧化时,官能团的变化在红外吸收谱图中的表现如图 1。随着预氧化当

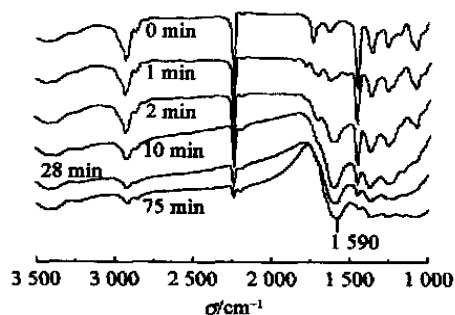


图 1 不同预氧化当量时间的 PAN 纤维 IR 光谱图谱
Fig. 1 IR spectra of PAN fibers with different pre-oxidation times

量时间的延长,一方面,氰基 —C—N (2244 cm^{-1})

收稿日期: 2004-04-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目资助(50333060)

第一作者: 男,1977 年生,硕士生

*通讯联系人

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

特征吸收峰和亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰 (2939 cm^{-1}) 的强度逐渐减弱,而在 1590 cm^{-1} 附近新出现

—强度逐渐增大的吸收峰 ($-\text{C}=\text{N}-$; $\begin{matrix} | \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$)^[7],表明纤维内部链状 PAN 分子发生

了反应, $-\text{C}-\text{N}$ 逐渐转化为 $-\text{C}=\text{N}-$ 。另一方面,随着预氧化的进行,亚甲基的弯曲振动峰 (1454 cm^{-1}) 和伸缩振动峰向低波数移动,说明 PAN 分子中原有的线形亚甲基形成了某种环状结构,并且环状的亚甲基发生了适度的脱氢反应。

图 2 是 PAN 纤维典型的 X-ray 二级衍射特征

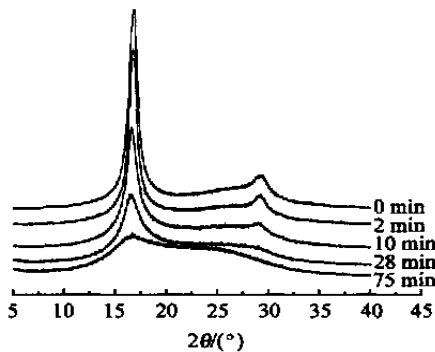


图 2 不同预氧化当量时间的 PAN 纤维 X-ray 曲线

Fig. 2 X-ray diffraction curves of PAN fibers with different pre-oxidation times

图。由图 2 可见,预氧化初期(当量时间为 2 min),16 附近的衍射峰(100)和 29 附近的衍射峰(110)的衍射强度变化不是很明显,表明虽然纤维的晶区结构没有发生变化。而 IR 显示此时已有部分

$-\text{C}-\text{N}$ 逐渐转化为 $-\text{C}=\text{N}-$,即可以认为在预氧化初期,环化反应主要发生在非晶区。在预氧化中后期(当量时间 10 min), (100) 和 (110) 衍射峰的衍射强度下降幅度加大。当预氧化当量时间为 75 min 时, (110) 峰已完全消失, (100) 峰的衍射强度也变得很弱,且峰形变得宽散,而 25 附近的弥散衍射峰变化明显,表明此时的纤维中原有的晶区结构基本消失,转化为一种新的聚集态结构。

将预氧化程度不同的纤维 X-ray 衍射图分峰处理,以预氧化当量时间为 10 min 的样品为例,如图 3 所示,计算各自的芳构化指数 $AI = S_2 / (S_1 + S_2)$ 值^[8],其中 S_1 , S_2 分别为 16° , 25° 附近的衍射峰强度。如表 1 所示,随着预氧化当量时间的延长, AI 值逐渐升高,说明 PAN 链状分子在逐渐演变成梯形

环状分子结构。

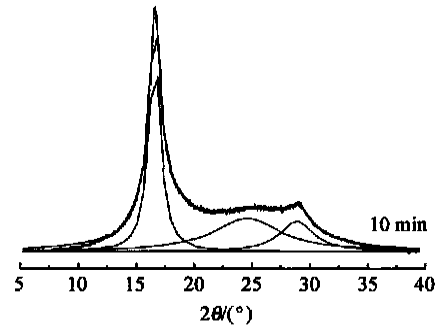


图 3 X-ray 曲线的分峰图

Fig. 3 Profile fitting curves of X-ray diffraction

表 1 不同 PAN 纤维的 AI 值

Table 1 AI of different PAN fibers

预氧化当量时间 / min	AI	预氧化当量时间 / min	AI
2	0.08	28	0.23
10	0.14	75	0.45

2.2 预氧化对 PAN 纤维拉伸性能的影响规律

随着预氧化当量时间的增加, PAN 纤维的拉伸强度出现明显的下降趋势,如表 2 所示。预氧化初期(当量时间 2 min)强度下降幅度达 27%。当量时间从 2 min 增加到 75 min 时,强度下降幅度为 22%。表明在预氧化初期由于强极性基团 $-\text{C}-\text{N}$ 的减少,分子链间的内聚能很快下降,纤维分子要克服此内聚能所需要的负荷下降,导致其拉伸强度的下降。在预氧化后期,由于氧的扩散速度变慢,环化脱氢、氧化等反应渐趋缓和,纤维的拉伸强度下降幅度也就不如初期大。

表 2 不同 PAN 纤维的拉伸强度

Table 2 Tensile strength of different PAN fibers

预氧化当量时间 / min	拉伸强度 / (cN/ dtex)	预氧化当量时间 / min	拉伸强度 / (cN/ dtex)
0	6.73	10	4.51
1	5.52	28	3.70
2	4.93	75	2.84

2.3 预氧化对 PAN 纤维的拉伸-形变曲线的影响

PAN 纤维预氧化时,晶区、非晶区和分子结构的变化对纤维拉伸-形变曲线有显著的影响,如图 4。实验结果显示,随着预氧化的进行,纤维的拉伸形变量发生明显的变化。可以认为这是由于预氧化过程中氨基的逐渐减少,降低了纤维分子链间的内

聚能所致。纤维拉伸形变的变化在预氧化初期和中后期的差异,则与前面论述的晶区及分子结构变化规律相符,由此可以认为 PAN 纤维初期的热环化过程基本上在分子内发生,后期可能在分子间发生。

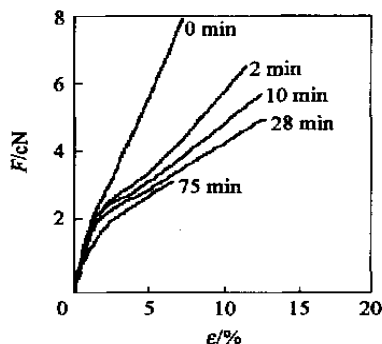


图4 不同预氧化当量时间的 PAN 纤维拉伸-形变曲线

Fig. 4 F -curves of different PAN fibers

3 结论

1) PAN 纤维预氧化进程与纤维的聚集态结构有关,初期的环化反应主要发生在纤维的非晶区,中后期反应在晶区和非晶区进行。

2) PAN 纤维在预氧化初期,受分子结构、非晶区变化的影响,其强度下降幅度大,预氧化中后期因反应速度减缓,纤维的强度下降幅度不如初期大。

3) 纤维拉伸-形变曲线的变化与分子结构、晶区和非晶区的变化相对应,由此认为链状 PAN 分子

转化为耐热梯型结构的初期反应发生在分子内。

参 考 文 献

- [1] 于晓强,庄光山,丁洪太,等.聚丙烯腈基碳纤维预氧化过程中环构化机理[J].山东工业大学学报,1995,25(4):301-311
- [2] 李小佳,罗倩华,朱一均,等.聚丙烯腈基碳纤维预氧化过程组成结构的演变[J].中国科学B辑,2001,31(1):72-77
- [3] Zhang Wang Xi, Liu Jie, Wu Gang. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers [J]. Carbon, 2003, 41 (14): 2805 - 2812
- [4] Bajaj P, Sreekumar T V, Sen K. Thermal behaviour of acrylonitrile copolymers having methacrylic and itaconic acid comonomers [J]. Polymer, 2001, 42 (4): 1707 - 1718
- [5] Hideto K, Kohji T. Mechanism and kinetics of stabilization reactions of PAN and related copolymers[J]. Polym J, 1997, 29(7):557-562
- [6] Dalton S, Heatley F, Budd P M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers [J]. Polymer, 1999, 40 (20): 5531 - 5543
- [7] Layden G K. Retrograde core formation during oxidation of polyacrylonitrile filaments [J]. Carbon, 1972 (1): 59 - 63
- [8] 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,1984,99

Effect of the molecular cyclization on the structure and properties of polyacrylonitrile fibers

Gong Yong-ming Xu Liang-hua Liu Shu-jin Zhao Zhen-wen Liu Yue-xin

(Institute of Carbon Fiber and Composite, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The linear chain structure is transformed into a planar ring structure during the oxidative stabilization of polyacrylonitrile (PAN) precursor fibers. In this paper, the effect of the molecular cyclization in the crystal and amorphous area on the structure and properties of PAN fibers was studied by IR, X-ray diffraction and the F -curve. The results showed that the early cyclization occurs chiefly in the crystal area and the later cyclization takes place both in the crystal and amorphous area. It can be concluded by the fact of the declining of tensile strength and the change of the stress-strain curve during the pre-oxidation of the different PAN fibers that the intramolecule cyclization dominates in the early reaction of PAN fibers.

Key words: polyacrylonitrile; oxidative stabilization; cyclization; structure; properties

(责任编辑 朱晓群)