

力场效应在聚丙烯腈分子热分解环化初期的作用

刘子铭 董元建 王琼丽 徐[✉]华*

(北京化工大学碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029)

摘 要: 采用 X-射线衍射、声速仪和红外光谱研究了聚丙烯腈(PAN)纤维在分子热分解—环化演变初期张力的作用,结果表明:在 PAN 纤维氰基热分解环化初期,张力可以增加纤维中分子聚集态结构的有序化程度;有利于 PAN 纤维构型的转变和完善原丝原有结构,随张力的增大,PAN 纤维的全取向度和结晶度也是增加的;另外,张力可以促进 PAN 纤维分子的热分解环化反应,尤其是分子内的环化反应,当牵伸达到 4%以后可以使微晶尺寸变小,这对提高纤维强度是有利的。

关键词: 聚丙烯腈;有序化;微晶尺寸;结晶度;全取向度

中图分类号: TQ342.31

在聚丙烯腈(PAN)纤维分子的热分解环化过程中,对纤维施加张力,是制取高性能碳纤维的重要处理手段^[1-5]。在这一过程中,施加张力不仅可以抑制纤维的收缩而且可以使大分子链、梯形结构保持对纤维轴的取向,同时,张力可能对 PAN 纤维内的分子构型产生作用,使分子内氰基的空间距离缩小,从而促进 PAN 分子的热分解环化反应。PAN 原丝的组成不同,热性能有显著差异,施加的张力也就不同。在热处理初期(190~200℃),对于热塑性 PAN 原丝施加张力使其正牵 5%~8%,以保持大分子链对纤维轴的取向度;在 200℃以上,则施加张力以控制化学收缩程度^[6]。但张力在 PAN 分子结构演变初期是如何起作用的,国内对这方面的报道还很少。

张力场是影响碳纤维分子有序化的一个重要因素,本文通过改变 PAN 基碳纤维制备过程中的张力条件,比较不同条件对纤维结构的影响,研究力场效应在 PAN 分子结构演变初期的作用,以便对今后的研究做理论指导。

1 实验部分

1.1 原材料及其热处理

PAN 原丝,纤度 1.27 dtex,数据模量 103.51

收稿日期:2006-11-17

基金项目:国家自然科学基金重点项目(50333060)

第一作者:男,1981年生,硕士生

*通讯联系人

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

cN/dtex,断裂强度 5.41 cN/dtex,断裂伸长率 13.95%,结晶度 70.31%,吉林化学工业公司。在空气中对其进行热处理,通过改变张力场,得到不同张力下的样品。

1.2 测试与表征

1.2.1 广角 X-射线衍射分析(XRD) 使用日本理学公司生产的 D/max2500VB 型 X-射线衍射仪,通过粉末衍射法进行测试。测试条件:Cu K α 辐射,Ni 滤波,管压 40 kV,管流 200 mA,扫描速度 5(°/min),扫描范围 5~45°。微晶尺寸依据 Scherrer (1)式^[7]计算。

$$L_c = K / \cos \theta \quad (1)$$

式中, L_c 为微晶尺寸,nm;K为 Scherrer 常数,取 0.89; λ 为入射 X-射线的波长,为 0.15418 nm; θ 为衍射角; $\Delta 2\theta$ 为衍射峰的半高峰宽。

1.2.2 红外光谱分析(FT-IR) 使用 Perkin-Elmer 公司生产的 560ESP 型傅里叶变换红外光谱仪,采用 KBr 压片法对纤维粉末进行红外光谱分析。根据谱图中 1590 和 2240 cm⁻¹处 2 个峰强弱可计算出相对环化率。

1.2.3 纤维全取向度的测定 使用数字式纤维声速-取向度测定仪。全取向度采用公式(3)计算。

$$F = 1 - (c_u/c)^2 \quad (2)$$

式中, c_u 为声波在完全未取向 PAN 中的传播速度,取 2100 m/s^[8];c为声波在试样中的传播速度;F为纤维全取向因子。

1.2.4 束丝的拉伸形变曲线 使用日本岛津生产的 AG-IS 型纤维束丝拉伸实验仪,试样长度 200

mm, 拉伸速率为 20 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 张力导致的纤维牵伸对 PAN 分子聚集态结构的影响

图 1 是 PAN 纤维随氰基的热分解环化结构演变过程中纤维全取向度变化曲线。实验发现, 随着氰基热分解环化程度的加深, PAN 纤维的全取向度是在不断下降的, 因为在这个过程中, 原丝原有的晶体结构会被逐渐的破坏, 进而转变为耐热的梯形结构, 正是这种新的结构导致了纤维全取向度的下降。

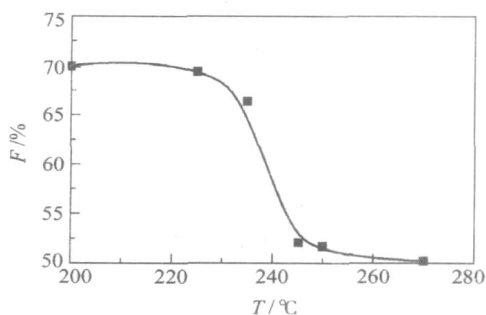


图 1 无力场作用时 PAN 纤维的全取向度曲线

Fig. 1 Curve of drawing ratio of a PAN fiber in zero field

图 2 表示的是 PAN 纤维热分解环化初期不同张力对纤维全取向度的影响, 可以看出, 无张力的时候 PAN 分子的热分解环化反应使原丝的全取向度下降, 这是由于 $-C \equiv N$ 的减少使分子链发生松弛和解取向的缘故。

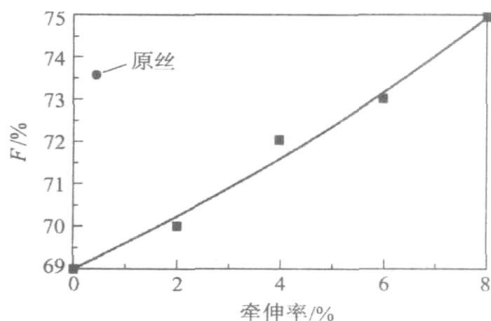


图 2 不同牵伸率对纤维全取向度的影响

Fig. 2 Effect of varying drawing ratio on overall orientation degree

实验还发现, 在一定的热处理时间和温度条件下, 虽然部分 PAN 分子的氰基发生了分解环化反应, 但纤维的全取向度仍随张力的增加而增大。这说明对已具有高度取向结构的 PAN 纤维, 在氰基热分解环化过程中, $-C \equiv N$ 的位阻效应是下降的, 同

时分子间的内聚能下降, 因此张力的增加使分子有序化程度增加。

结合图 1 可以认为, 在 PAN 纤维氰基的热分解环化过程中, 张力对提高纤维的序态结构是有利的。实验结果表明, 张力的积极作用是存在的, 而从纤维的分子聚集态结构分析也表明, 张力使纤维分子结构有序化增加 (如图 3)。

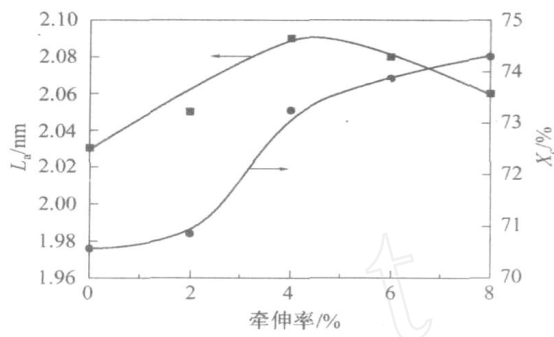


图 3 不同牵伸率对 PAN 纤维微晶尺寸和结晶度的影响

Fig. 3 Effect of varying the drawing ratio on crystallite size and crystallinity

图 3 为 PAN 原丝原有的微晶尺寸和结晶度与张力之间的关系曲线, 由图 3 可知, 随张力的增加, (100) 晶面的微晶尺寸先增大到峰值, 然后减小, 而结晶度的变化是逐渐增加的, 微晶尺寸峰值对应的牵伸为 4%, 同时, 该牵伸以后, 结晶度的增加趋势变缓。表明在本实验条件下, 牵伸达到 4% 后微晶在张力的作用下开始被拉长变细, 而 (100) X-衍射峰上的微晶尺寸恰好反映的是变细方向的微晶尺寸, 所以使得牵伸在 4% 以后尺寸开始下降, 但此时原丝原有晶区的完整性并没有受到破坏, 所以纤维的结晶度仍然呈增加的趋势, 说明在 PAN 纤维氰基热分解环化初期, 施加张力使牵伸达到 4% 以后, 可以减小微晶尺寸, 这对提高纤维的强度是有利的^[9-10]。由以上分析可知, 在 PAN 分子结构演变的初期, 张力对原丝原有结构起完善的作用, 对全取向度是正效应。

2.2 张力场对 PAN 纤维分子热分解环化反应的影响

表 1 是不同张力下 PAN 纤维的分子相对环化率对照表, 实验发现, 随着张力的增加, 相对环化率也是在逐渐增大的。PAN 原丝主要有全同立构和间同立构两种构型。对于全同立构, 氰基之间准确相隔 3 个碳原子, 并使全部的氰基以相同的转角沿

螺旋线均匀分布,在环化反应进行过程中,相邻氰基需要克服一定的旋转能垒以形成平面六元环排列,使环化反应容易进行。全同立构中也大量的手性结构,为了结构的稳定,通常是反式构型,相邻氰基不在同一平面,为使环化反应进行,须首先将氰基转成位于同一平面的顺式构型,它需克服较高能垒^[11]。在热分解环化初期施加张力就可以使构型发生反转,张力越大可克服的能垒就越多,产生顺式转化的构型就越多,环化的氰基越多,相对环化率越高。由此认为,在热处理初期施加张力可以促进 PAN 纤维分子的热分解环化反应的进行。

表 1 PAN 纤维牵伸率与相对环化率对照表

Table 1 Correlation between stretching ratio and relative cyclization efficiency for different fibers

样品	牵伸率/ %	相对环化率/ %
1	0	36
2	2	39
3	4	44
4	6	48
5	8	50

2.3 张力场对 PAN 纤维形变性能的影响

图 4 是 PAN 纤维的束丝拉伸形变曲线,由图 4 可以看出,随着张力的增加,PAN 纤维的断裂拉力、模量以及断裂伸长率都不断降低,这是因为宏观上施加的张力作用于微观,拉大了分子间的距离,使得分子间环化变难,相对增加了分子内环化的几率,纤维力学性能的变化可以反映出不同的环化程度,热分解环化过程中 C—N 逐渐转变成 C=N,分子链的内聚能降低,引起纤维塑性变大,断裂拉力下降,相对

环化率增加(如表 1),也说明热处理初期的张力可以促进 PAN 纤维的热分解环化反应,增加环化的程度。实验还发现,在相同拉力作用下,张力越大的纤维其伸长越大,因为随着环化反应的进行,氰基数量在不断减少,所引起的空间位阻效应也减小,使得超分子结构容易相对滑移,进而增加了纤维的形变性能。

3 结论

(1) 在 PAN 纤维氰基热分解环化初期,张力可以增加纤维中分子聚集态结构的有序化程度,改变 PAN 纤维的分子构型,促进热分解环化反应的进行。

(2) 随着张力的增加,PAN 纤维的断裂拉力模量及断裂伸长率不断降低。

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.

[2] 张旺玺,刘杰,吴刚,等. 聚丙烯腈原丝的预氧化[J]. 合成技术及应用, 2003, 18(4): 24 - 27.

[3] ZHAO L R, JIANG B Z. The oxidation behaviour of low-temperature heat-treated carbon fibers [J]. Mater Sci, 1997, 32(11): 2811 - 2819.

[4] 李仍元,过梅丽,吕锡慈. 碳纤维和石墨纤维复合材料技术[M]. 北京:科学出版社, 1987:112.

[5] DOBIASOVA L, STARY V, VALVADA V, et al. Analysis of carbon fibers and carbon composites by symmetric X-ray diffraction technique[J]. Carbon, 1999, 37(3): 421 - 426.

[6] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:77.

[7] 莫志深,张宏放. 晶态聚合物结构和 X-射线衍射[M]. 北京:科学出版社, 2003:229.

[8] 刘岳新. 预氧化过程中 PAN 纤维聚集态结构对原丝聚集态结构继承与演变的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2004: 43 - 44.

[9] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:262.

[10] 王延相,王成国,朱波,等. 聚丙烯腈基纤维的结构设计及其演变性研究[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 1(30): 10 - 14.

[11] 于晓强,庄光山,丁洪太. 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 - 304.

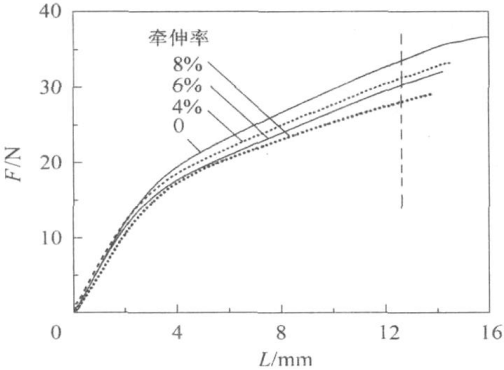


图 4 PAN 纤维束丝拉伸曲线

Fig.4 Stress-strain curves for different PAN fibers

Effect of tensility on the thermal decomposition and decomposition and initial cyclization of the cyano groups in polyacrylonitrile (PAN) fiber

LIU ZiMing TONG YuanJan WANG QiongLi XU LiangHua

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

Abstract: The effect of a tensile force on the thermal decomposition and initial cyclization in polyacrylonitrile (PAN) has been studied by X-ray diffraction , sound velocimetry and IR spectroscopy. The results showed that in the initial stage of thermal decomposition and cyclization of the cyano groups of the PAN fiber , the tensile force can (1) ,effectively enhance the degree of order in the fiber molecule , (2) has a beneficial effect on the structural transition of the PAN fiber and enhances the primary structure of the precursor such that the degree of overall orientation and crystallinity of the PAN fiber is increased by application of the tensile force and (3) can accelerate the rates of both thermal decomposition and cyclization , particularly intramolecular cyclization. When the drawing ratio exceeds 4 % , the crystallite size begins to decrease , leading to an increase in the strength of the fiber.

Key words: polyarylonitrile ; order ; crystallite size ;crystallinity ;overall orientation degree

(上接第 384 页)

Structure characterization of high purity liquid epoxy resin and its curing behaviour kinetics

LUO Yi CHENG Jue

(College of Materials Science and Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract: A liquid bisphenol-A epoxy resin E51 was fractionated using a column separation technique , and a single composition epoxy resin (high purity epoxy , HPE) with a molecular weight of 340 was collected. The structure of HPE was characterized by FTIR , $^1\text{H-NMR}$ and ESFMS. DSC was employed in order to monitor the curing reaction kinetics of E51 epoxy resin and HPE with 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS) as hardener. The calculated apparent activation energies were 134.85 and 152.15 kJ/mol for the E51/DDS and HPE/DDS systems respectively. DSC measurements showed that the T_g of the HPE/DDS system was approximately 10 higher than that of the E51/DDS system , with the values being 212.4 and 202.2 respectively.

Key words: epoxy resin ; column separation ; silica gel ; curing kinetics