

# X 射线衍射法研究聚丙烯腈原丝的晶态结构

韩曙鹏 徐桦华\* 曹维宇 姚 红

(北京化工大学碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029)

**摘 要:** 用 X 射线衍射法研究了成纤过程中聚丙烯腈原丝晶态结构的演变规律, 给出了各阶段聚丙烯腈的晶态结构模型。结果表明, 成纤过程中聚丙烯腈原丝的晶态结构由最初的两相准晶结构经致密化后演变成单相仲晶结构。初生纤维的两相结构中含有“准晶区”(有序区)和非晶区(无序区)。“准晶区”中聚丙烯腈大分子以不规则螺旋棒的形式堆砌。致密化过程中非晶区向有序区转变并和原有的有序区相互渗透形成单相“仲晶区”, 在这种单相结构中, PAN 大分子以一种类 Z 字形不规则螺旋棒的形式存在, 棒与棒之间相互重叠、交叉、缠绕交织, 相邻棒间结合紧密。

**关键词:** 聚丙烯腈原丝; 晶态结构; X 射线衍射; 模型

**中图分类号:** TQ342.31

## 引言

聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN) 原丝在碳纤维的制备中扮演着极其重要的角色<sup>[1-2]</sup>。但对于 PAN 的晶态结构却一直存在争论, 部分学者<sup>[3-5]</sup>基于其具有玻璃化转变等现象提出两相准晶结构 (two-phase semi-crystalline structure), 在这种两相模型中包含了“准晶区”(有序区)以及非晶区(无序区)。而另外的观点<sup>[6]</sup>则是单相仲晶结构 (single-phase para-crystalline structure)。Hitoshi Yamazaki 等<sup>[7]</sup>报道了一种由  $\gamma$ -ray 辐射引发聚合得到的 PAN 通过稀溶液培养可以得到类单晶 PAN。X 射线衍射在 PAN 晶态结构的研究上有着重要应用, PAN 典型的 X 射线衍射图显示有两条强烈的赤道衍射弧 (点阵面间距约为 0.52 nm 和 0.30 nm), 子午线方向则出现一个大的漫反射弧。

本文用自由基溶液聚合制得的纺丝液经湿法纺丝制备 PAN 原丝。通过 X 射线衍射研究了 PAN 原丝的晶态结构及其在成纤过程中的演变规律, 用 X 射线衍射极图研究了晶区取向, 并用模型对晶态结构及其形成演变过程进行了解释。

收稿日期: 2004-09-03

基金项目: 国家自然科学基金 (50333060)

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

\*通讯联系人

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

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

丙烯腈 (AN) 经常压蒸馏收集 76~78 之间的馏份; 二甲基亚砷 (DMSO) 经减压蒸馏收集 < 90 之馏份; 甲叉丁二酸 (ITA) 经砂芯漏斗精滤处理; 偶氮二异丁腈 (AIBN) 无水乙醇重结晶精制。

### 1.2 试样制备

在 5 L 不锈钢聚合釜中, 两种单体按一定配比投料, AIBN 为引发剂、氮气气氛下自由基溶液聚合, 制得的纺丝液经脱单、脱泡待用。纺丝液经计量泵、喷丝板进入凝固浴湿法纺丝成纤维, 经预牵伸、水洗、致密化、再牵伸制得聚丙烯腈原丝。并且在凝固成形、预牵伸、致密化及再牵伸后收取四个纤维样品 ( $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  及  $F_4$ ), 其中凝固成形初生纤维用丙酮处理, 除去纤维中残余溶剂和水。

### 1.3 X 射线衍射测试

所用仪器: 日本理学公司 (Rigaku) D/max 2500VB2 + / PC 型 X 射线衍射仪。实验条件: Cu K 辐射 ( $\lambda = 0.154056$  nm), 40 kV, 200 mA。

2 扫描: 将纤维处理成尽可能细的碎段平铺于深 1 mm 的铝槽中, 应做到纤维平铺表面尽量平整。扫描区间为 5°~40°, 速率为 0.12 s/扫描 0.01°。通过计算机分峰, 用式 (1) 计算纤维结晶度。

$$\text{结晶度} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $A_c$  ——晶峰面积  $A_a$  ——非晶峰面积

极图扫描:直接将 PAN 纤维平行缠绕于矩形铝框上(15 mm ×15 mm),缠绕密度以不透光为宜,施加一定张力使纤维处于平行伸直状态。极角扫描区间:0°~360°,扫描间隔:5°;扫描区间:15°~90°,扫描间隔:5°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAN原丝晶态结构的形成

图 1 为四个纤维样品的 X 射线衍射图。从中可以看出凝固初生纤维( $F_1$ )在 17°和 29°附近有两个结晶峰,对应(010),(300)面,正交晶系计算晶胞参数  $a = 0.912 \text{ nm}$ ,  $b = 0.530 \text{ nm}$ 。 $b$  方向有周期性, $a$  方向有部分周期性,存在较大的晶格畸变,只能形成一种所谓的“准晶”结构。25°附近是大而弥散的非晶漫射峰。

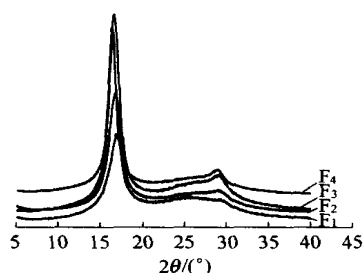


图 1 成纤过程中 PAN 纤维的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction figures of PAN fibers

凝固成形阶段纤维的晶态结构已经基本形成,但牵伸和干燥致密化过程会对纤维晶态结构产生影响,特别是致密化过程。从图 1 中可以看出,随着牵伸和致密化的进行,两个结晶峰强度增大,而非晶峰强度下降,致密化后纤维( $F_3$ )的非晶峰强度已经较低,衍射线宽化现象也减小,说明纤维在  $a$ ,  $b$  方向的周期性均变强,到 PAN 原丝可认为  $b$  方向具有完全周期性。而  $a$  方向随着干燥致密化过程中诱导结晶的进行,晶格畸变减少,周期性逐渐变强,因此 PAN 原丝有较好的二维周期性。

成纤过程中纤维的结晶度逐步升高(表 1)。在预牵伸过程中,初生纤维中含有大量溶剂,原纤仍可以看作处于一种塑性状态,牵伸使大分子迅速沿纤维轴向排列,有利于凝固过程中形成的晶态结构进一步完善,因此纤维结晶度升高。干燥致密化过程在 PAN 大分子玻璃化温度之上进行,在环境热作用下非晶区分子运动重排,有序区诱导非晶区结晶,同时有序区自身也进一步生长和完善,因此纤维结晶

度变大。再牵伸过程中纤维的结晶度也得到提高。

表 1 致密化和牵伸对 PAN 纤维结晶度的影响

Table 1 Effect of dry and draw process on crystallinity of PAN fibers

样品	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$
结晶度/%	51.35	59.94	63.62	69.71

### 2.2 PAN原丝的晶区取向

通过四个纤维样品的 X 射线衍射极图(图 2)可以定性地看出纤维晶区取向的演变规律,成纤过程中晶区分子在纤维轴向的择优取向逐渐增强。凝固初生纤维(图 2,  $F_1$ )在纤维轴向上无择优取向,几近无规。预牵伸后,纤维的取向态结构初步形成,在纤维轴向上有了一定的择优取向(图 2,  $F_2$ ),但不是很稳定,容易发生解取向。预牵伸过程中,纤维可视为处于一种塑性状态,牵伸对纤维的取向只起一种引导作用,在大量溶剂存在的情况下,纤维的取向态结构也不宜稳定下来,这样不利于干燥致密化的进行。纤维致密化后,由于整体收缩使取向度有所下降,但同时取向态结构得到了固定,只是取向度不高(图 2,  $F_3$ )。再牵伸过程中,纤维的取向度得到实质性的提高(图 2,  $F_4$ )。

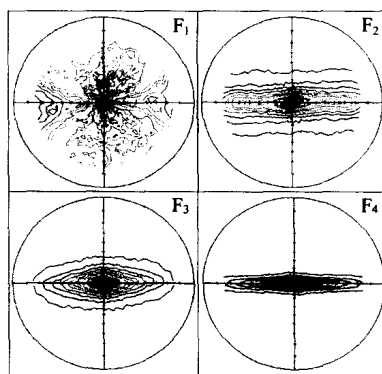


图 2 PAN 纤维的 X 射线衍射极图

Fig. 2 X-ray diffraction pole figures of PAN fibers

### 2.3 纤维晶态结构的模型表示

2.3.1 凝固成形阶段 由 2.1 的讨论可以得知 PAN 原丝的晶态结构在凝固成形阶段已经初步形成,以一种存在严重点阵畸变的正交晶系形式堆砌,结晶度低,X 射线衍射图(图 1,  $F_1$ )上结晶峰和非晶峰可以明显区分。因此可以推断,凝固成形初生纤维的晶态结构可以用两相准晶结构模型来描述(图 3)。

凝固成形初生纤维的晶态结构主要包括“准晶

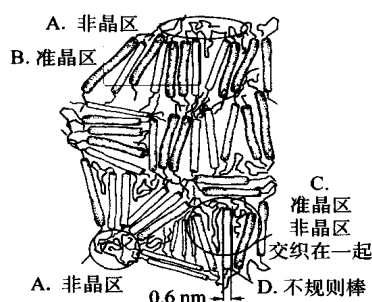


图3 初生纤维的晶态结构模型图

Fig. 3 Schematic of crystalline structure of initial PAN fiber

区”(图3,B)和非晶区(图3,A)。由于氰基强极性形成的分子内、间的斥力和引力以及氢键的作用使PAN大分子呈一种不规则的螺旋结构排列,“准晶区”分子以一种不规则棒(图3,D)的形式堆砌在一起,棒的直径大约为0.6 nm<sup>[3]</sup>。棒的堆砌并没有典型结晶高聚物那么规整,棒的长短并不相同,且在同一层内对位不整齐,即c轴无序,因此初生纤维只具有一定二维周期性,并不具备真正意义上的三维有序。非晶区则由弯曲、折皱、缠结、端基、缺陷、共聚组成以及连接链等组成,同时还存在着“准晶区”和非晶区交织在一起的情况(图3,C)。凝固成形初生纤维中含有的大量溶剂和水降低了PAN大分子间的作用力,使纤维结构疏松,加之湿法纺丝形成的孔洞,因此“准晶区”和非晶区内分子堆砌的都不是那么紧密,特别是非晶区分子,体现在图3中相邻分子间距较大,这样也就造成非晶区分子容易向“准晶区”蔓延,从而夹杂在“准晶区”内。综合以上结果可知初生纤维的有序区不能形成典型结晶高聚物那样规整的晶区,而只能形成所谓的“准晶区”,同时非晶区也不如典型非晶高聚物那样无序。

X射线衍射极图显示凝固成形初生纤维在纤维轴向几乎没有取向,可认为处于无规状态。这一点体现在模型中就是“准晶区”不规则棒在纤维轴向排列方向性不强。

**2.3.2 预牵伸过程** 纤维的结晶度和晶区取向在预牵伸过程中都得到了提高(表1,图2),这主要是因为预牵伸过程中非晶区PAN大分子在饱和水蒸气中会运动重排,有序性变强,“准晶区”分子在取向的作用下规整度也逐渐提高。但从X射线衍射图中仍可以明显地看出大而弥散的非晶峰(图1,F<sub>2</sub>),因此预牵伸过后PAN纤维的晶态结构仍然是一种两相准晶结构,其模型见图4。

预牵伸后,PAN纤维中仍存在着“准晶区”(图4,B)和非晶区(图4,A),这和凝固初生纤维一样,但“准晶区”和非晶区交织在一起的区域逐渐减少,大分子运动重排的结果使部分非晶区分子形成了一种“柔软棒”(图4,C),这种“柔软棒”不如“准晶区”分子棒那么规整,更容易和别的螺旋棒互相缠绕,交织在一起。不过这种以“柔软棒”形式存在的区域的有序性还是比原来的非晶区要高,但在预牵伸过程中这种“柔软棒”形成的数量非常有限,因此纤维晶态结构不产生实质性的改变,但“准晶区”内螺旋棒堆砌比凝固初生纤维更加紧密,部分已经开始相互缠绕。

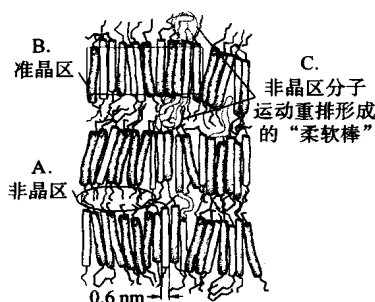


图4 预牵伸后PAN纤维的晶态结构模型图

Fig. 4 Schematic of crystalline structure of pre-drawn PAN fiber

预牵伸后纤维的晶区取向明显增大(图2),这在模型中也有反应,表现在“准晶区”不规则棒大部分沿着纤维轴向排列,并没有凝固初生纤维那样沿纤维轴向的杂乱。

**2.3.3 干燥致密化过程** 干燥致密化在PAN纤维成纤过程中扮演了重要的角色,起到了承上启下的作用。干燥致密化在PAN大分子的玻璃化温度以上进行,通过环境热与纤维内部水的交换而达到纤维致密化的作用。致密化之前纤维经过水洗已经除去了绝大部分的溶剂,这有利于纤维致密化。从X射线衍射图(图1,F<sub>3</sub>)上可以看出两个结晶峰变得尖锐,大的非晶弥散峰减弱,纤维结晶度进一步提高(表1)。非晶区PAN大分子在玻璃化温度以上容易运动重排,在“准晶区”的诱导下结晶而形成新的规整性不及原有“准晶区”的有序区。通过上述分析可以认为,在致密化过程中PAN纤维的晶态结构发生了巨大变化,由两相准晶结构转变成一种单相伸晶结构,其模型见图5。

干燥致密化过程中,非晶区大部分的PAN分子重排运动后由一种无序排列转变成一种以类似于

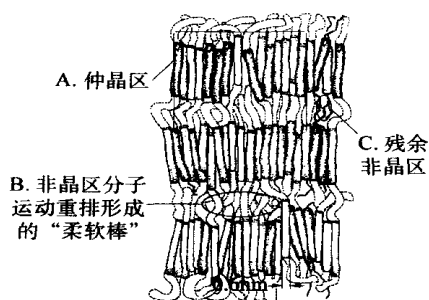


图5 致密化后 PAN 纤维的晶态结构模型图

Fig. 5 Schematic of crystalline structure of compacted PAN fiber

“柔软棒”(图 5,B)的形式排列,这些“柔软棒”有的类似于“准晶区”螺旋棒那样规则排列,大部分则由于扭曲而相互缠绕在一起,形成有一定规整性的新的有序区。当然,这种有序区的规整性比起纤维原有的“准晶区”要低,但仍不失为有序区。“准晶区”分子在致密化过程中由于水的消失也会运动,羧基与水分子的作用完全被羧基与羧基之间的作用所代替,分子间结合得更加紧密,因此“准晶区”的规整度也有所提高。同时原有的“准晶区”和由非晶区演变形成的新的有序区会相互作用,主要体现在“准晶区”分子诱导非晶分子结晶,因此这两个区域相互渗透,最终形成如模型中所示的新的“仲晶区”(图 5,A)。虽然新的有序区的规整性不如凝固成形时形成的有序区高,而且还存在有少部分没有转变成有序区的非晶区(图 5,C),但对于 PAN 这种特殊的介于结晶和非晶之间的高聚物来说,可以认为它的晶态结构能用这种单相仲晶模型来描述。在这种模型中,PAN 大分子以一种不规则螺旋棒状的形式存在,既相互吸引又互相排斥,最终缠绕交织在一起。分子以正交晶系的形式堆砌,但在  $a$ 、 $b$  两方向都存在着点阵畸变,其中  $a$  方向的畸变较大。另外,由于不规则棒长短不一,同一区域内对位也不齐,因此  $c$  轴几乎无序,即 PAN 纤维只具有一定的二维周期性,致密化过程中纤维晶区取向得到了固定,PAN 分子沿纤维轴向排列。

**2.3.4 再牵伸过程** 再牵伸的主要作用是提高 PAN 原丝取向度,从而改善纤维的力学性能,与此同时纤维的晶态结构也会发生一些变化。致密化后 PAN 纤维已经具有单相仲晶结构,再牵伸过程中这种“仲晶”结构会得到进一步的优化。PAN 原丝晶态结构可以用如图 6 所示的单相仲晶结构模型来表示。

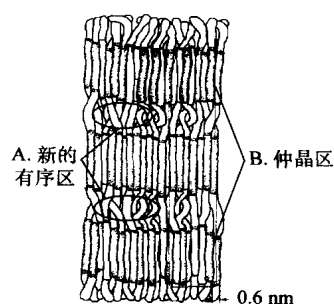


图6 PAN 原丝的晶态结构模型图

Fig. 6 Schematic of crystalline structure of PAN precursor

X 射线衍射极图(图 2,  $F_4$ )说明 PAN 大分子链在纤维轴向有很强的择优取向,体现在模型中就是螺旋棒均沿纤维轴向排列,只在棒的端部有少许卷曲,而形成一种类 Z 字形的不规则螺旋棒,棒与棒之间相互重叠、交叉、缠绕交织在一起,相邻分子间结合紧密。非晶区转变得到的有序区(图 6,A)内的分子棒更容易扭曲而相互缠绕,因此规整性不如原有“准晶区”那么高。为此,可以认为 PAN 纤维是以一个大的“仲晶区”(图 6,B)存在,这体现在最终 PAN 原丝的 X 射线衍射图(图 1,  $F_4$ )上结晶区衍射峰更加锐利,而非晶区弥散峰强度下降,PAN 原丝的结晶度上升至约 70 % (表 1)。

### 3 结论

(1) PAN 原丝的晶态结构具有一定的准晶结构,二维周期性好,有一定的三维周期性。 $b$  方向有完全周期性,晶格畸变小; $a$  方向有部分周期性,部分无序,晶格畸变大。正交晶系实测晶格常数: $a = 0.912 \text{ nm}$ ,  $b = 0.530 \text{ nm}$ 。

(2) PAN 原丝的晶态结构可以用单相仲晶结构模型描述。在这个单相模型中,PAN 大分子以一种类 Z 字形的不规则螺旋棒的形式存在,棒与棒之间相互重叠、交叉、缠绕交织,相邻棒之间结合紧密,从而堆砌成一个大的“仲晶区”。

(3) 湿法纺丝过程中 PAN 纤维的晶态结构会发生一定的变化。凝固成形初生纤维和预牵伸后纤维适合于两相准晶结构模型,其中包含了明显的“准晶区”和非晶区。致密化过程中非晶区分子在环境热的作用下重排运动而形成一种“柔软棒”,这些“柔软棒”和原有的不规则螺旋棒一起构成了新的“仲晶区”,从而最终形成了 PAN 原丝的单相仲晶结构。

## 参 考 文 献

- [1] 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
- [2] 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
- [3] Warner S B. Oxidative stabilization of acrylic fibers: Part 3 Morphology of polyacrylonitrile [J]. *J Mater Sci*, 1979, 14:1893
- [4] Gupta A K. Effect of copolymerization and heat treatment on the structure and X-ray diffraction of polyacrylonitrile [J]. *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, 1983, 21: 2243 - 2262
- [5] Bashir Z. A critical review of the stabilization of polyacrylonitrile [J]. *Carbon*, 1991, 29(8): 1081 - 1090
- [6] Liu X D, Ruland W. X-ray studies on the structure of polyacrylonitrile fibers [J]. *Macromolecules*, 1993, 26: 3030 - 3036
- [7] Hitoshi Yamazaki, Shuji Kajita, Kenji Kamide. Solution-grown single crystal of polyacrylonitrile polymerized by  $\gamma$ -ray irradiation on urea-acrylonitrile canal complex: preparation and preliminary structure analysis [J]. *Polym J*, 1987, 19(8): 995 - 998

## X-ray diffraction studies on crystalline structure of pan precursors

HAN Shu-peng XU Liang-hua CAO Wei-yu YAO hong

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

**Abstract:** The transformation law of crystalline structure of polyacrylonitrile precursors in the process of fiber formation was studied by means of X-ray diffraction (XRD), and a new model for polyacrylonitrile precursor was presented. The results show that, in the process of fiber formation, the crystalline structure of polyacrylonitrile precursors are transformed from a two-phase semi-crystalline structure, with distinct semi-crystal (ordered) region and amorphous (disordered) region, into a single-phase para-crystalline structure, which is made by interlacing of the new ordered region transformed from amorphous region and initial semi-crystal region. In the single-phase para-crystalline structure, the polymer molecules are assumed to be a contorted helical shape to form rods (like zigzag), and the rods stack tightly via interactional overlapping, intersecting and intertwisting.

**Key words:** polyacrylonitrile precursors; crystalline structure; X-ray diffraction; model

(责任编辑 朱晓群)

## 《北京化工大学学报(自然科学版)》入选中国科技期刊精品数据库

通过对《中国期刊全文数据库》中近 8 000 种期刊 10 年的引文分析与综合评价,经《中国知识资源总库》专家委员会审核,遴选 500 种科技类期刊编辑出版“中国科技期刊精品数据库”,《北京化工大学学报(自然科学版)》被正式选入。