

氯化亚铜预处理聚丙烯腈纤维热稳定化作用的研究*

赵根祥 陈邦杰**

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原)

摘 要

本文用原位红外光谱法考察了用氯化亚铜 (CuCl) 预处理过的和未处理的聚丙烯腈 (PAN) 试样在空气和氮气条件下热稳定化过程。发现反应体系中的环化速率大于脱氢速率, 环化反应在 $240\text{--}300^\circ\text{C}$ 间进行得最激烈。处理过的试样显示出芳香度发展得快, 结构更加稳定。PAN 结构中所结合的 CuCl 在空气中可提高环化速率约 1.4 倍 (260°C), 在氮气中可提高环化速率约 43% (340°C)。

关键词 氯化亚铜、聚丙烯腈纤维、热稳定化

通常, 从 PAN 基纤维转变成碳纤维的一个关键步骤是将前驱体在含氧气氛中加热到 300°C 。在这段过程中试样发生了各种化学结构变化, 引起了许多学者对其反应机理的研究^[1-4]。由于一些氧结合到变型的聚合物中, 起到了稳定化作用, 伴随发生了许多侧链反应, 其结果形成复杂的杂环结构。红外光谱技术提供了测定氧所起的作用以及 PAN 受热所发生的化学变化。

本文选用 CuCl 作为一种添加物, 借助原位红外光谱法来考察试样的动态热氧化机理以及 CuCl 处理过的 PAN 试样随加热温度变化的规律; 对各试样在热解期间分子结构的转变过程进行了探讨。

实 验 部 分

1. 试样

试样由山西省榆次化学纤维厂提供的大丝束 (80K) PAN 纤维, 其共聚组成比为: 丙烯腈: 烯丙基磺酸钠: 丙烯酸甲酯 = 96:1.5:2.5 (重量百分比)。

2. 实验仪器

实验所用的红外光谱仪为美国 DigiLab 公司生产的 FTS-15/C 型傅立叶变换红外光谱仪。所用的红外吸收池是根据实验要求自行特殊设计的变温样品池。红外光谱的测量采用单光束操作, 其它操作条件为: 分辨率 4cm^{-1} , 10 次累加扫描。

3. 实验步骤

(1) 化学处理 PAN 原丝: 将 PAN 纤维束用 CuCl 饱和的酸溶液进行迴流一定时

* 1987 年 9 月 26 日收到; ** 参加工作的还有韩京萍同志。

间。然后,用冷的和热的蒸馏水冲洗至没有氯离子。而后,在烘箱中烘干到恒重。(2)原位红外光谱的测定:将纤维(未处理和处理过的)剪碎,溶于 N,N -二甲基甲酰胺溶液中,把溶好的样品均匀地涂在 $NaCl$ 片上,将 $NaCl$ 片移至红外灯下烘烤,使溶剂挥发成膜。然后,把附有样品薄膜的盐片移入 $60^{\circ}C$ 真空干燥箱中,进一步除去残留溶剂。将附有聚合物薄膜的 $NaCl$ 片放入特制的可加热的吸收池内,并把吸收池移入光路中。通入空气或高纯氮气,以 $3^{\circ}C/分$ 的升温速度从室温升到 $380^{\circ}C$ 。在此温间连续测定各温度下固态残留物的光谱。

结果与讨论

1. 试样在空气流中热解时化学结构的变化

由图 1 可见, $>CH_2$ 基 ($2935cm^{-1}$) 和 $-C \equiv N$ 基 ($2243cm^{-1}$) 伸缩振动特征吸收峰^[1,2]随温度的升高而减弱,且 $-C \equiv N$ 基比 $>CH_2$ 基的吸收峰强度下降更快。但是,至直加热到 $380^{\circ}C$,两峰也未完全消失。这表明样品结构中仍残留少量 $-C \equiv N$ 基和 $>CH_2$

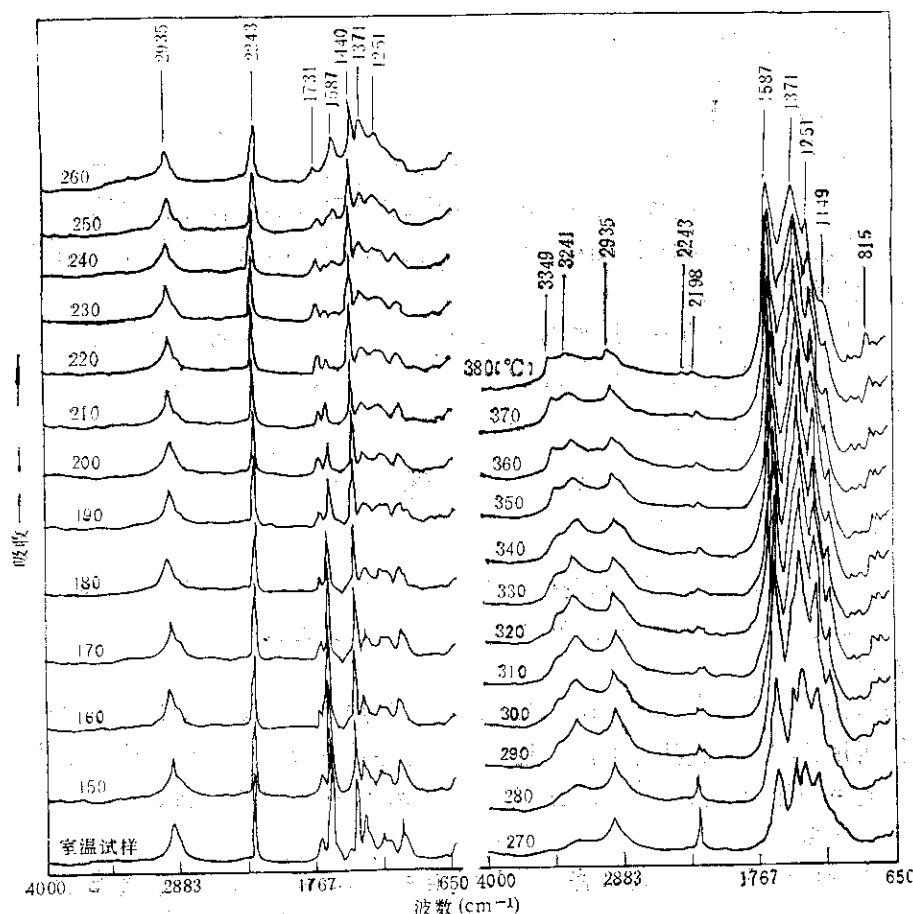
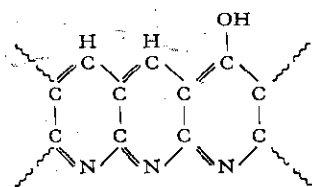


图 1 在空气流中未处理试样随温度而变化的红外光谱系列图

基基团。当温度升到 220°C 以后, 在 2198cm^{-1} 处出现了 $\text{>C}=\text{C}-\text{N}=\text{C}<$ 共轭腈基伸缩振动吸收^[6], 新峰的强度随升温而增加, 表明体系中聚合加深, 显示了环序列结构浓度增加的可能性。从 $1750-650\text{cm}^{-1}$ 光谱区中来看, 谱图峰形变宽, 吸收增强。这是由于试样在热解过程中其结构变为复杂的形式。当温度升到 270°C 以后, 在 $1750-1300\text{cm}^{-1}$ 光谱区中有峰的重叠, 呈现出宽峰的存在。当温度升到 220°C 时, 在 1587cm^{-1} 波数处所观察到的新峰归属于 $\text{>C}=\text{C}-\text{N}=\text{C}<$ 基伸缩振动吸收^[3,4,7]。它的产生进一步证实了腈基已发生聚合^[8]。而且, 在 250°C 以后它的吸收强度有明显地增加以及在 1731cm^{-1} 处的酯基吸收峰却有明显地减弱, 表明大分子中的酯基发生分解, 形成了羰基活性中心, 参与环化反应^[9]。当温度升到 260°C 以后, 1371cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}$ 基和含酮基碳-碳骨架伸缩振动) 谱带强度与 1440cm^{-1} 波数处 >CH_2 和 CH_3 基的变形振动吸收强度相比较有明显地增加, 表明在环化反应之后, 主要地发生脱氢反应, 形成 $\text{C}=\text{C}$ 键, 构成了芳环结构。同时, 在 815cm^{-1} 处也出现了芳烃 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动吸收。另外, 在 1251cm^{-1} 和 1149cm^{-1} 处吸收峰的出现和加强是由于 $\text{C}-\text{OH}/\text{C}-\text{N}$ 基伸缩振动的缘故。 3349cm^{-1} 和 3241cm^{-1} 处的吸收峰的出现归属于 $\text{O}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$ 基的伸缩振动吸收。因此, 试样在热氧化过程中所构成梯形结构的可能结果如下所示。



从图 2 看出, 经 CuCl 处理过的试样热解红外光谱系列图的变化规律与图 1 大致相似。所不同的, 当温度升至 340°C 以后在 2935cm^{-1} 处 >CH_2 基吸收谱带基本上消失, 比未处理试样脱氢反应进行的程度更完全。当温度升到 230°C 以后被归属于含氧功能团的吸收峰 (1731cm^{-1} 和 3349cm^{-1}) 逐渐加强, 表明体系中氧化反应进行的更激烈。当温度升到 290°C 以后, 从谱图上基本上看不出有腈基 (2243cm^{-1}) 吸收谱带的存在, 仅观察到有共轭腈基特征基团的吸收。而且, 在 1587cm^{-1} 处出现的 $\text{>C}=\text{C}-\text{N}=\text{C}<$ 基强吸收和在 815cm^{-1} 处出现的弱吸收比未处理试样分别提前了 10°C 和 20°C 。这进一步确证了大分子发生环化的程度和分子中的 $\text{C}=\text{C}$ 结构主要以 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 形式存在。综上所述, 这些实验结果表明, CuCl 具有氧化、脱氢的催化作用, 进而促使了环化反应的发生和加深。

2. 试样在氮气流中热解时化学结构的变化

从图 3 可知, 随着热解温度的升高 $\text{>C}=\text{C}-\text{N}=\text{C}<$ 基 (1587cm^{-1}) 吸收峰随温

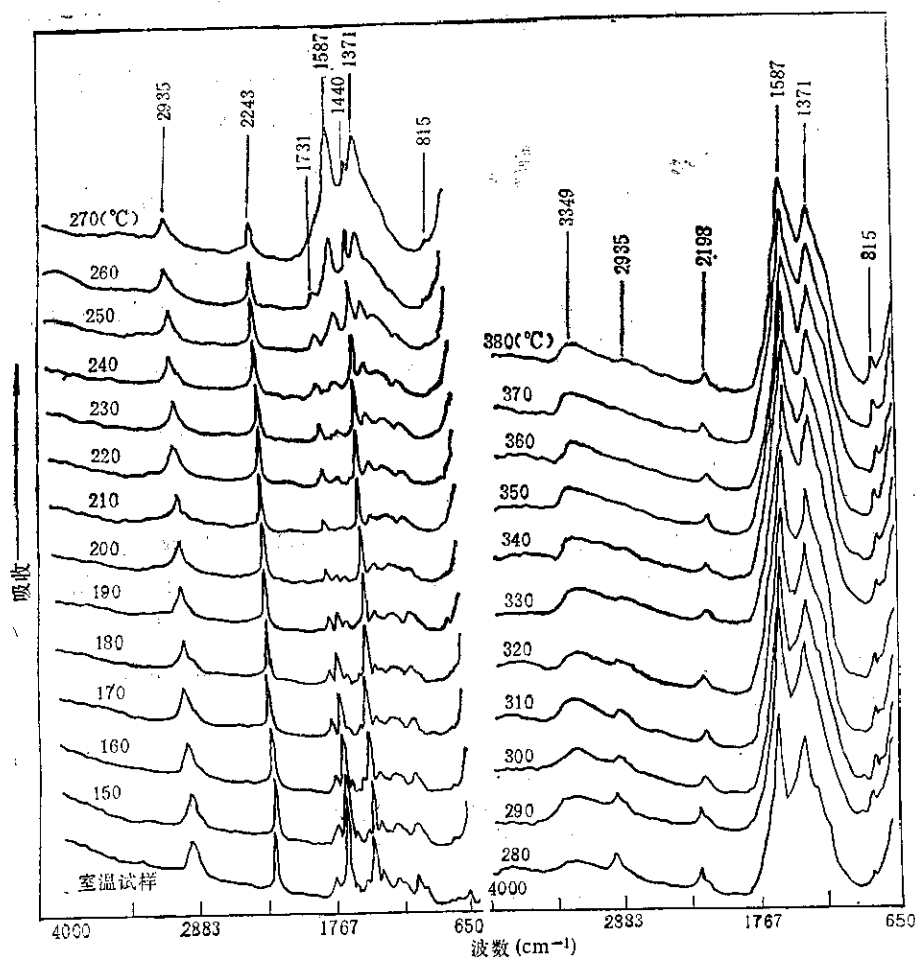


图2 在空气流中经 CuCl 处理过的试样随温度而变化的红外光谱系列图

度升高也是逐渐加强。而且,在 300°C 以后, $\text{C}\equiv\text{N}$ 基 (2243cm^{-1}) 吸收峰迅速变弱和 2198cm^{-1} 处也出现了共轭腈基的特征吸收。同时,在 815cm^{-1} 波数处出现了一较弱的

$\text{C}-\text{H}$ 面外振动吸收峰。另外, $=\text{C}-\text{H}$ 基 (1371cm^{-1}) 吸收峰也明显地增加,且该峰超过了 >C=C-N=C< 基吸收峰的强度。这些现象表明,加热引起环化以及环化反应发生在脱氢之前。从图 3 还可看出,270°C 以后在 3349cm^{-1} 和 3241cm^{-1} 处也出现了氢键缔合的 $\text{O}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$ 基吸收峰^[10],且后者的吸收强度大于前者。同时,在 1251cm^{-1} 和 1149cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{OH}/\text{C}-\text{N}$ 吸收峰的强度也得到加强。这表明样品中的氧以羟基的形式和不饱和碳原子相连。

3. 在惰性气氛中热解和氧化热解过程特点的比较

根据 815cm^{-1} 处吸收峰能表征三相邻芳香 $\text{C}-\text{H}$ 基团之浓度且较少地受到其它基团存在的影响^[11],我们用 815cm^{-1} 和 2935cm^{-1} 处吸收峰强度比值近似地表征芳香缩合反应的深度。由图 4 可知,(1)、(2)和(3)分别从 260°C 和 280°C 开始随加热温度升高而上升,

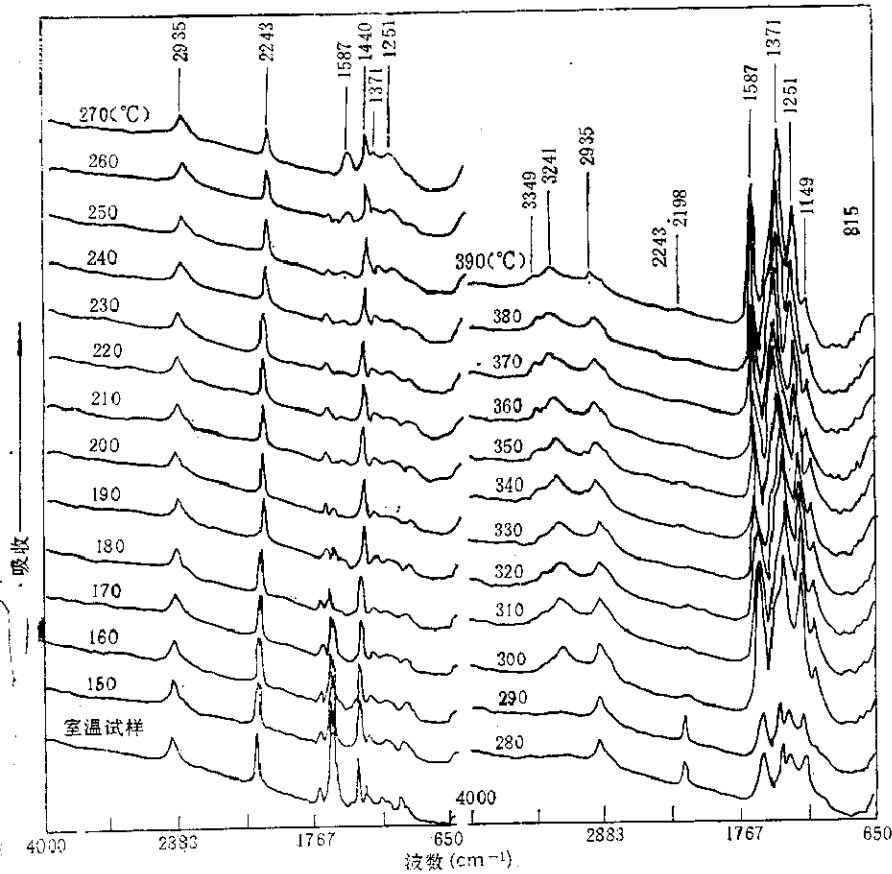


图3 在氮气流中经 CuCl 处理过的试样随温度而变化的红外光谱系列图

表1 在不同温度和气氛中未处理试样 (A_0) 和 CuCl 处理过试样 (A) 的 $\text{>C}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{C}<$ 基吸收强度的实验结果

温度(℃)	气氛		空 气				氮 气			
	吸收强度 ($\times 10^{-2}A$)		A	A_0	A/A_0	增加量 (%)	A	A_0	A/A_0	增加量 (%)
220			1.23	0.99	1.24	24.20				
240			4.32	2.45	1.76	76.33				
260			20.52	8.52	2.41	140.85				
280			53.57	26.04	2.06	105.72	15.48	13.73	1.13	12.75
300			70.58	42.33	1.67	66.73	45.35	34.70	1.31	30.69
320			72.08	45.92	1.57	56.97	36.11	27.44	1.34	33.78
340			71.44	47.52	1.50	50.34	31.37	21.83	1.44	43.70
360			68.70	44.69	1.54	53.73	27.93	19.73	1.42	41.56
380			60.92	38.66	1.58	57.58	26.99	18.66	1.44	44.64

且(2)上升的更快。这表明经 CuCl 处理过的试样在热氧化条件下芳香分子的脱氢缩合反应快于未处理试样,而在氮气中其脱氢程度稍低于未处理样品。从图4中还显示出,

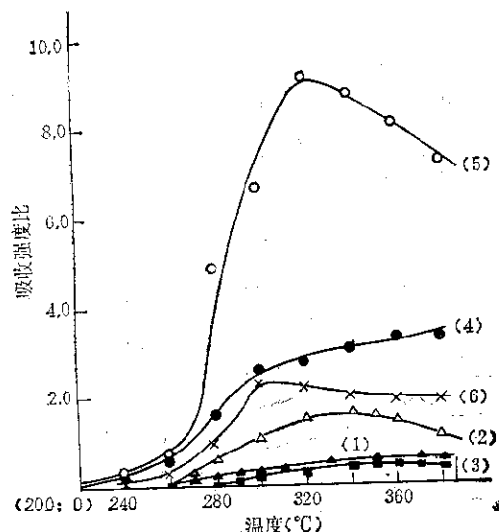


图4 在不同气氛中热解试样时温度对吸收强度之比值 ($815\text{cm}^{-1}/2935\text{cm}^{-1}$ 和 $1587\text{cm}^{-1}/2935\text{cm}^{-1}$) 的影响 (1)在空气中未处理试样 ($815\text{cm}^{-1}/2935\text{cm}^{-1}$); (2)在空气中经 CuCl 处理过的试样 ($815\text{cm}^{-1}/2935\text{cm}^{-1}$); (3)在氮气中经 CuCl 处理过的试样 ($815\text{cm}^{-1}/2935\text{cm}^{-1}$); (4)在空气中未处理试样 ($1587\text{cm}^{-1}/2935\text{cm}^{-1}$); (5)在空气中经 CuCl 处理过的试样 ($1587\text{cm}^{-1}/2935\text{cm}^{-1}$); (6)在氮气中经 CuCl 处理过的试样 ($1587\text{cm}^{-1}/2935\text{cm}^{-1}$).

(4)、(5)和(6)分别从 220°C 和 240°C 开始随温度升高其吸收强度比值 ($1587\text{cm}^{-1}/2935\text{cm}^{-1}$) 在增加,在 260°C — 310°C 温区三者的比值增加更快,且(5)和(6)的增加速度大于(4)。但是, 310°C 以后(5)和(6)的比值则降下来,而(4)的值还在随温度而上升,只是增加的较缓慢。这进一步表征出经 CuCl 处理过的试样与未处理试样在热解过程中环化和脱氢反应的程度。

另外,我们研究在不同温度和气氛中未处理和 CuCl 处理过试样的 $\text{>C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}<$ 基 (1587cm^{-1}) 吸收谱带的有关强度数值 (表1)时,发现在聚丙烯腈结构中所结合的 CuCl 在空气中热解时可提高环化速度约1.4倍 (在 260°C 下) 以及在氮气中可提高环化速度约43% (在 340°C 下)。这组实验数据更证实了 CuCl 对此体系所起的催化作用,它促使了反应体系氧化、脱氢反应的进行,进而产生大量的 $\text{>C}=\text{C}-\text{N}=\text{C}<$ 基基团,

保证了环化聚合反应的发生和沿丙烯腈碳链发生一系列关环反应形成梯型结构,而未处理的试样常常存在着链终止的情况,在结构内部相对地存在着更多的无定形区,热解时易发生分解和断链,这对于制取高性能碳纤维是不利的。因此,可以预示,经 CuCl 处理过的试样有可能得到良好力学性能的碳纤维。

致谢 本工作所用样品由山西省榆次化学纤维厂提供,特表谢意。

参 考 文 献

- [1] Liang, C. Y. and Krimm, S., *J. Polym. Sci.*, **1958**, 31, 513.
- [2] Bailey, J. E. and Clarke, A. J., *Nature*, **1971**, 234, 529.
- [3] Standage, A. E. and Matkowsky, R., *Nature*, **1969**, 224, 689.
- [4] Varma, S. P., Lal, B. B. and Srivastava, N. K., *Carbon*, **1976**, 14, 207.
- [5] Clark, A. J. and Bailey, J. E., *Nature*, **1973**, 243, 146.
- [6] Coleman, M. M. and Petcavich, R. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1978**, 16, 821.
- [7] Bahl, O. P. and Manocha, L. M., *Carbon*, **1974**, 12, 417.
- [8] Казаков, М. Е., Касаголкин, В. Е., *ХИМ. В олоква*, **1972**, 4, 10.
- [9] Simitzis, J., *Colloid and Polymer Sci.*, **1977**, 255(11), 1074.
- [10] 岛内武彦, 红外线吸收光谱析法, 科学出版社, **1960**, p. 44, 71.

- [11] Bellamy, L. J., "The infrared spectra of complex molecules", Third Edition, Chapman & Hall Ltd., London, 1975, p. 84; 124.

A STUDY ON THE THERMAL STABILIZATION OF POLYACRYLONITRILE FIBRES PRETREATED WITH CUPROUS CHLORIDE

ZHAO Genxiang and CHEN Bangjie

(*Institute of Coal Chemistry, Academia Sinica, Taiyuan*)

ABSTRACT

In this paper the process of the thermal stabilization of polyacrylonitrile (PAN) fibres pretreated with cuprous Chloride (CuCl) have been studied in air and nitrogen atmosphere by in-situ infrared spectroscopic method. From the results it was found that the rate of cyclization proceeded furiously at 240—300°C region and is much faster than the rate of dehydrogenation. It may be inferred that for CuCl treated PAN fibres the aromatization of the structure developed extensively and the formed structure more stabilized. It was shown that the incorporation of Cu Cl in the PAN structure enhances the rate of cyclization by about 1.4 time in air (260°C) and by about 43% in nitrogen (340°C).

Key words Cuprous chloride, Polyacrylonitrile fiber, Thermal stabilization