

研究简报

聚丙烯腈纤维的远红外线热辐射氧化效应的研究*

曾汉民 丛广民 徐小华

(中山大学高分子研究所)

聚丙烯腈(PAN)在空气中热处理时,通过氧化-环化反应可转化为含六元环的大共轭体系的梯形高聚物,它具有半导体性能和很好的耐热性能。长期以来人们对PAN的热处理效应及其机理进行了大量的研究工作^[1-6]。为了避免PAN大分子链的裂解,往往需要缓慢进行热氧化-环化反应。我们考虑到PAN如同许多物质一样易于吸收远红外线的特点,当PAN大分子吸收一定波长的远红外线辐射能后,就会产生共振现象,引起分子和原子的振动和转动加剧,增加运动的能量,使高聚物自身发热。因此,通过加热远红外线辐射器使热能转化为远红外线辐射能,直接辐射到置于空气中的PAN纤维,引起分子共振而加速升温,并有利于空气中的氧扩散到纤维内部,从而有可能加速PAN纤维的氧化-环化反应和减少能源耗费。故研究在远红外线热辐射作用下PAN纤维的氧化-环化效应及其结构和性能关系具有理论和实际意义。

本文着重总结用红外光谱、差热分析(DTA)、差动扫描量热计(DSC)、元素分析、X-射线结构分析和电子显微镜等方法研究PAN纤维的远红外线热辐射氧化效应的初步结果。

实 验 方 法

PAN纤维是共聚纤维,含1.5%的衣康酸。采用远红外辐射器,在空气中对PAN纤维热处理,其条件如表1

表1 PAN纤维处理条件

编号	温度(°C) 时间(分)	250	270	280	300	320
1	12	12	—	—	—	—
2	12	12	12	—	—	—
3	12	12	12	12	—	—
4	12	12	12	12	12	12

* 曾在中国化学会1980年高分子学术会议上宣读。本刊于1980年5月23日收到。

结 果 和 讨 论

1. 远红外线热辐射氧化 PAN 纤维的结构变化

从(图 1)红外光谱可以看到, PAN 纤维经过远红外线热辐射氧化作用后, PAN 链上的亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰(2940 厘米^{-1} 和 1450 厘米^{-1})很快消失, 经过 48 分钟这样氧化的 PAN 纤维(试样 3)的亚甲基已经基本消失;

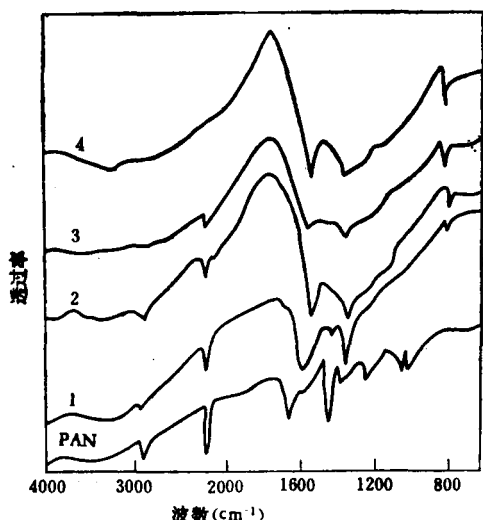


图 1 PAN 纤维及氧化 PAN 纤维的红外光谱

化的 PAN 纤维(试样 3)的亚甲基已经基本消失;与此同时, PAN 大分子中腈基 $-\text{CN}$ 的吸收峰(2240 厘米^{-1})也是随远红外线热辐射氧化温度的提高和时间的延长, 以较快的速度变弱, 最后基本消失. 此外, 本实验所用的 PAN 纤维是硝酸法制得, 部分 $-\text{CN}$ 水解

成酰胺基 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$, 它的吸收峰(1670 厘米^{-1})也很快消失. 这些被远红外线热辐射氧化的 PAN 纤维均在 $1595-1575\text{ 厘米}^{-1}$ 内出现新的吸收峰, 而且随着氧化-环化的加深, 1595 厘米^{-1} 吸收峰向 1575 移动和变宽. 这个结果表明, PAN 大分子在远红外线热辐射氧化作用下 $\text{>C}=\text{C}<$ 和 $\text{>C}=\text{N}-$ 共轭

结构的生成和增长;与此同时, 还在 805 厘米^{-1} 处出现一个新的吸收峰, 它表明大分子中产生 $\text{C}=\text{C}$, 而且随着这种处理程度的加深, 此吸收峰的强度增加(见图 1) 这些吸收峰的变化和生成说明 PAN 纤维在远红外热辐射作用下, 通过脱氢和环化生成具有萘啶环的大共轭结构的梯形高聚物. 从图 2 可以看到在本实验中 PAN 大分子的脱氢和环化是同时进行的, 而且随着脱氢环化反应的深入进行同时发生氧化反应, 致使氧化 PAN 纤维的含氧量越来越高最后含量可达 17.8% (表 2). 尤其是当温度从 270°C 到 300°C 时, 纤维含氧量急剧增加, 这是因为远红外线辐射器的温度越高, 辐射的能量越大, 而且随着温度的升高, 远红外线辐射能量最强的波长区间向短波方向移动, 这时更符合于 PAN 大分子的特征吸收, 从而

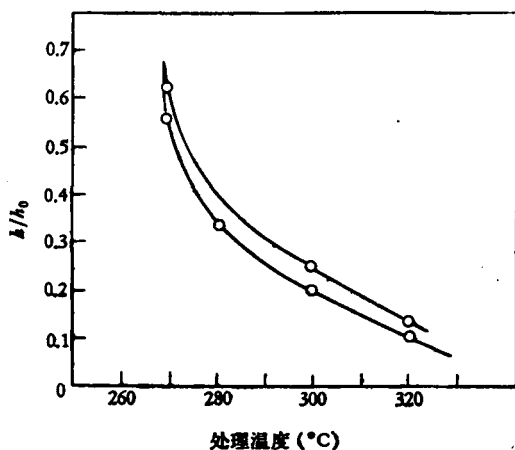


图 2 腈基、亚甲基红外吸收的变化*

○ — $-\text{CH}_2-$; ● — $-\text{CN}$

* $\gamma = \frac{\text{氧化 PAN 的 } -\text{CN 或 } -\text{CH}_2 \text{ 峰高}}{\text{PAN 的 } -\text{CN 或 } -\text{CH}_2 \text{ 峰高}}$

表 2 氧化 PAN 纤维元素分析

试样品	组分 含量(%)	C	H	N	O
1		64.5	5.1	24.5	6.3
2		61.9	4.6	21.8	11.8
3		59.0	3.8	20.2	17.0
4		58.7	3.2	20.4	17.8

增强 PAN 纤维分子运动,有利于空气中的氧向内部扩散,加速氧化和增加含氧量。事实上,远红外热辐射氧化比一般空气直接氧化 PAN 纤维可在较短时间内得到含氧量较高氧化纤维,例如一般加热方法氧化 PAN 纤维往往需要二小时,纤维含氧量才能达到 13% 左右^[4-6]。

实验结果表明, PAN 纤维在远红外线热辐射作用下,随着氧化-环化程度的增加,纤维的抗张强度下降(表 3),这可能是由于 PAN 大分子中—CN 转化为 >C=N— 后使大分子链间内聚能大大降低所引起。因此,对氧化-环化的 PAN 纤维只需要较小的负荷就可以克服此内聚能,所以纤维强度下降,而且越多的一CN 转化为 >C=N— 则强度下降越多。这里氧化-环化纤维强度降低与取向度下降也有密切关系。这些结果还预示出在远红外线热辐射作用下,氧化反应是发生在分子内,而不是在分子间,因为若是大分子间发生氧化交联,则纤维强度应增加。这种现象类似于一般空气氧化 PAN 纤维得到的结果^[3]。

表 3 氧化 PAN 纤维的强度和取向度

试 样	直 径 (μ)	强 度 (kg/cm^2)	取 向 度 (%)
1	12.1	4600	82
2	12.4	3150	74
3	10.6	3260	70
4	10.6	2960	69

2. 远红外线热辐射氧化的 PAN 纤维热稳定性及其皮芯效应

从 PAN 纤维及远红外线热辐射氧化-环化程度不同的 PAN 纤维的 DTA 曲线(图 3)可以看出,从 PAN 纤维到经过 60 分钟远红外线热辐射氧化的 PAN 纤维(试样 4)的最大放热峰的位置,随着氧化-环化程度的加深,依次向高温方向移动,而且放热峰也变得越来越低,并逐步变宽,最后变得平坦。这些结果表明氧化纤维的耐热性能逐步提高,试样 4 已经具有很好的热稳定性,在 400℃ 以下不再放热了。从远红外线热辐射氧化 PAN 纤维的热性能的研究结果可知,这样氧化的 PAN 纤维和一般空气氧化的 PAN 纤维有类似的热性能。但是,一般空气氧化 PAN 时,需要较长的时间才能达到较好的热稳定性。此外,

我们从远红外线热辐射氧化 PAN 纤维的颜色变化, DSC 曲线和用电子显微镜研究皮 芯效应得到的结果也证明, 远红外线热辐射氧化 PAN 纤维能大大提高氧化-环化反应速度。例如同样在 230℃ 下氧化 15 分钟的 PAN 纤维, 用远红外线热辐射加热纤维已变为深棕色, 而用一般加热方法时纤维只变为金黄色。图 4 表明, 同一种 PAN 纤维, 在空气中, 同样

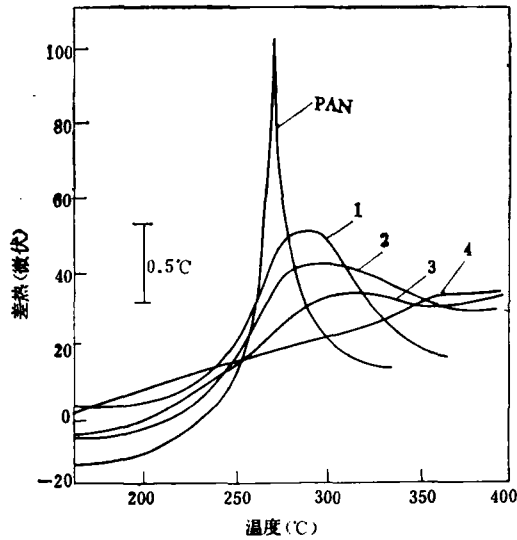


图 3 PAN 纤维及氧化 PAN 纤维 DTA 曲线

经过 260℃, 30 分钟, 280℃, 30 分钟的热处理, 用远红外线热辐射氧化的 PAN 纤维的热稳定性 (曲线 2), 远较一般空气氧化的 PAN 纤维 (曲线) 的热稳定性要好。

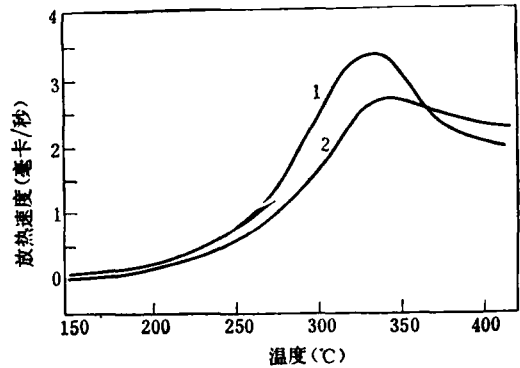


图 4 不同氧化条件的氧化 PAN 纤维 DSC 曲线

PAN 纤维在氧化-环化反应过程中会出现皮芯效应, 即随着氧化-环化反应的进行, 耐热的皮层逐渐增厚。因此, 从透射电子显微镜 (TEM) 观察纤维超薄切片的横截面可以计算出单位时间内生成的皮层的厚度, 所得数据可以用来表征 PAN 纤维的氧化-环化速率。从图 5 列出的一般空气氧化 120 分钟的 PAN 纤维 (a) 和远红外线热辐射氧化 45 分钟的 PAN 纤维 (b) 横截面的 TEM 图可知单位时间内 PAN 纤维形成的皮层厚度, 前者为



(a) 一般空气氧化 120 分钟



(b) 远红外线热辐射氧化 45 分钟

图 5 氧化 PAN 纤维横截面的 TEM 图

1.5 微米/小时,后者为 3.8 微米/小时,因此,远红外线热辐射热氧化-环化速度约是一般空气氧化-环化速度的 2.5 倍。

以上研究结果表明,远红外线热辐射氧化法比一般空气氧化法可更有效地使 PAN 纤维加速氧化-环化反应,形成热稳定性高的梯形高聚物。经这两种不同氧化方法氧化的 PAN 纤维有相类似的结构性能变化,但是,用远红外线热辐射氧化 PAN 纤维时,单位时间内形成的皮层较厚,纤维的含氧量也较高。因此,我们认为使热能转化为远红外热辐射能,直接作用于高聚物上,引起分子共振,加速大分子反应,很值得进一步研究其反应历程和动力学及其产物的结构性能。

参 考 文 献

- [1] 唐明道, 中国科学院高分子学术会刊, 长春(1961).
- [2] Watt, W., *Proc. Roy. Soc., London, A*, 319, 5(1970).
- [3] Bahe, O. P., *Carbon*, 12, 417(1974).
- [4] Layden, G. K., *Carbon*, 10, 59(1972).
- [5] Watt, W., Johnson, W., *Natur*, 257(5323), 212 (1975).
- [6] Bahe, O. P., Manocha, L. M., *Carbon*, 13, 297(1975).

STUDY OF THE OXIDATION-EFFECT OF THE PAN FIBER UNDER RADIATION OF FAR-INFRARED-RAY

Zeng Hanmin, Chong Guanmin, Xu Xiaohua
(Research Institute of Polymer, Zhongshan University)

ABSTRACT

This paper is an attempt to describe the role of the radiation of the far-infrared ray in oxidation of the PAN fiber by heating in air. Oxidation-effect of the PAN fiber by heating in air under radiation of the far-infrared ray has been investigated by infrared spectroscopy, DSC, DTA, elemental analysis, X-ray and electron microscopy techniques. The analytical results indicate that radiation of the Farinfrared ray effectively promotes oxidizing-cyclizing reactions of the PAN fiber by heating in air. The most important characterisities of the oxidized fiber (by heating in air with radiation of the far-infrared ray) appear to be the presence of more oxygen and the formation of oxidized-cyclized more thick sheath. During oxidation, unsaturation, hydroxyl and carbonyl groups are introduced, and thermally stable ladder polymer is formed.