

聚丙烯腈纤维的预氧化过程的研究*

刘启东 侯国政 罗伯良 徐振森 吴人洁

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文通过差热分析、热机械行为、红外光谱、自由基浓度和模量的变化等实验, 对采用均聚和共聚的两种聚丙烯腈原丝在氧化过程中出现的现象进行分析, 可以看出均聚纤维的自由基反应引发环化较为明显, 但由于存在水解反应, 因此也存在离子型反应引发环化, 而共聚纤维似以离子型引发为主。

制备碳纤维可用聚丙烯腈或用聚丙烯腈的共聚物为原料。碳纤维的制备分为预氧化和碳化两个阶段, 而预氧化阶段是影响碳纤维质量的关键步骤。本文试图通过一些实验手段, 对聚丙烯腈(PAN)及其共聚物两种纤维的预氧化过程进行研究。

实 验 部 分

1. 仪器

纤维声速模量测定仪^[1], 自制; 聚丙烯腈纤维形变测定装置^[2], 自制; 顺磁共振仪, 天津矿山实验仪器厂产品; 差热分析仪为日本岛津 DT-2A 型; 红外光谱仪为德意志民主共和国产 Zeiss 型; 粘弹谱仪采用日本岩本制造所 VES-N 型。

2. 样品

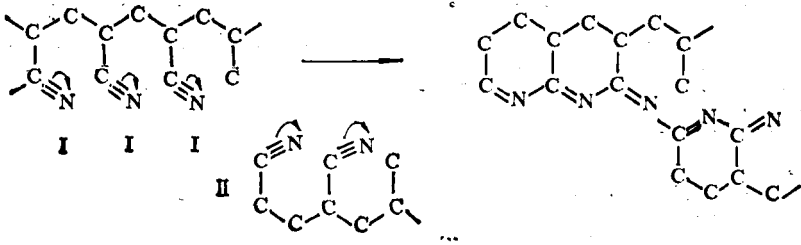
采用吉林化学工业公司研究院硝酸法生产的聚丙烯腈共聚和均聚纤维, 由于生产过程中有部分腈基发生水解而生成丙烯酰胺, 因此本文中标称的均聚和共聚纤维, 实际上存在少量的丙烯酰胺结构。

吉林聚丙烯腈 1[#] 共聚纤维, 组成 (W, %): 丙烯腈: 衣康酸 = 98.5:1.5, 牵伸 9 倍, 纤度为 1.5 袋, 干强 4.3 克/袋。吉林聚丙烯腈 2[#] 均聚纤维, 牵伸 9 倍, 纤度为 1.5 袋, 干强 4.5 克/袋。

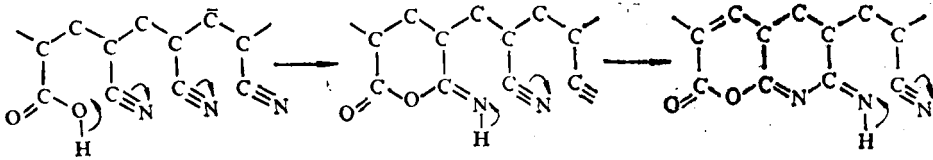
结 果 与 讨 论

聚丙烯腈纤维在空气中, 以一定的张力和温度条件进行预氧化处理, 纤维发生化学结构和分子形态的变化, 使之成为耐焰纤维, 此阶段关系到最终形成碳纤维的质量, 主要的反应是分子内环化反应和分子间的交联反应^[3]

* 1984 年 5 月 25 日收到。



I、I 为分子内反应, I、II 为分子间反应,关于环化的反应机理,文献中已有不少报道^[4,5],例如: Grassie 认为,对于均聚纤维由于热引发使 $C \equiv N$ 键上 α C 原子上产生自由基,从而形成碳环结构。也有认为是 β 位置的活泼氢产生自由基^[6]。而共聚纤维由于加入了衣康酸的共聚组分,引发环化反应为离子型反应,即反应过程中有氢离子转移的过程:



我们用共聚,均聚两种原丝试样进行了差热分析测定,见图 1,可以看出:均聚纤维氧化放热峰尖而陡,起始放热温度较高(245.6°C),而共聚纤维放热峰宽,起始放热温度较低(234°C)。这主要是由于衣康酸结构诱发离子型环化,降低了环化反应的活化能(可以计算出含有 0.06 克分子的衣康酸含量,可使环化反应活化能下降 5—10 千卡/克分子),所

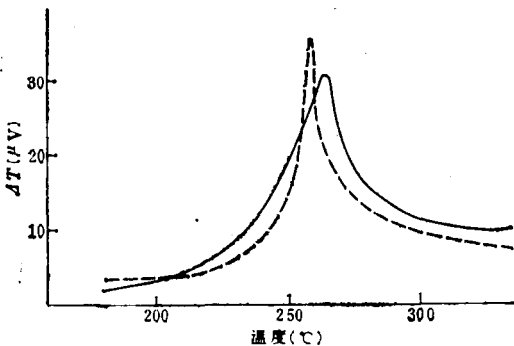


图 1 共聚 1* 和均聚 2* 原丝的 DTA 曲线
样品用量: 50mg; 加热速度 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
—— 共聚 1*; ---- 均聚 2*

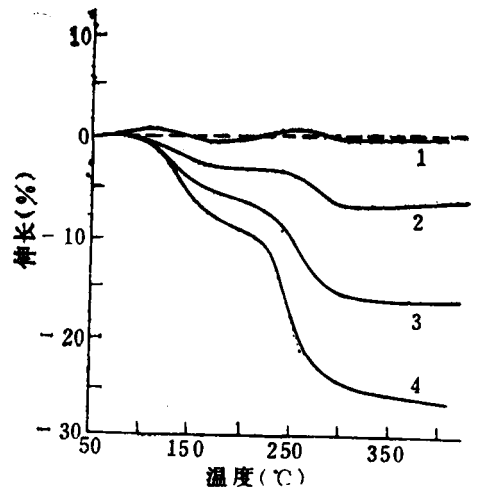


图 2 共聚 1* 原丝的相对长度变化与温度的关系
在空气中;升温速度 $7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 负荷: 曲线 1,
165.2g; 曲线 2, 119.5g; 曲线 3, 63.2g; 曲线
4, 16.3g

以在温度较低时就开始环化与交联反应。而且由于初始引发速度较慢,使环化、交联反应所放出的热量容易分散,从而避免集中剧烈地放热使分子断链,差热曲线的放热峰宽度较大。当然,无论是对共聚还是均聚纤维,在空气中进行热处理,由于氧的作用,形成含氧基团,氧化反应释放出的热量也是热效应中不可忽视的。

在预氧化过程中,发生纤维长度的变化是与聚丙烯腈大分子结构的变化和大分子形态上的变化密切相联系。前文已经论述过开始纤维收缩表明环化交联反应已经进行。从图 2、3 中可以看出,共聚 1* 原丝起始化学收缩的温度比均聚 2* 低,以图中曲线 4 为例,共聚纤维收缩为 227℃,而均聚纤维为 252℃,同样也反映出共聚纤维由于含有衣康酸组分,诱发了离子型环化所造成起始化学收缩温度低的现象。

为了进一步说明两种纤维的环化反应过程,采用顺磁共振谱仪对这两种原丝进行了测定,在预氧化温度分别为 215℃ 和 290℃ 时,观察随预氧化时间增加,自由基浓度的变化。如图 4 所示,高温预氧化 (290℃)

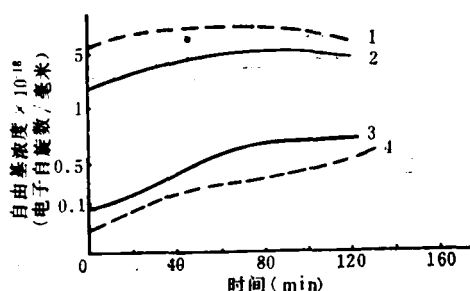


图 4 共聚 1*、均聚 2* 纤维原丝在氧化过程中自由基浓度与氧化时间的关系

氧化条件: 空气中; 负荷: 120g

—— 共聚 2* 原丝; ---- 均聚 1* 原丝

曲线 1, 2 为 290℃; 曲线 3, 4 为 215℃

样品: 以 7.5℃/min 从室温升至 215℃ 作为时间的零起点; 纤维在 215℃ 恒温 15min 再以 7.5℃/min 升至 290℃ 作为 290℃ 时间零起点

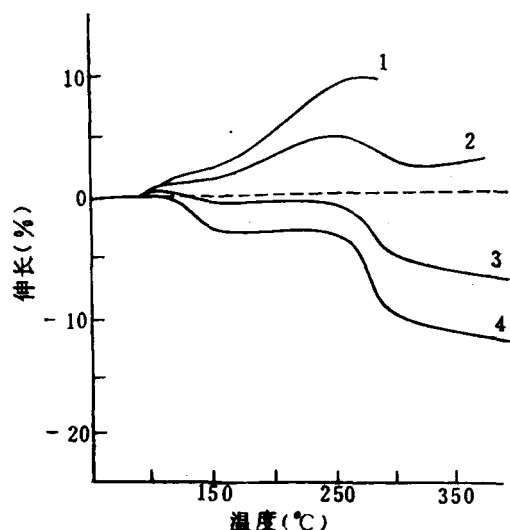


图 3 均聚 2* PAN 原丝相对长度变化与温度的关系实验条件同图 2

比低温 (215℃) 自由基浓度大约大一个数量级。说明温度高, 自由基引发速度快。

在 290℃ 时, 均聚纤维 (曲线 1) 的自由基浓度比共聚纤维 (曲线 2) 大得多, 而且氧化初期均聚纤维的斜率大, 表明自由基增长速度快。当氧化时间近两小时, 自由基浓度有下降的趋势, 可能是由于自由基的链终止反应增加, 表明环化交联已经到了结构较稳定的阶段。共聚纤维虽因含有衣康酸组分诱发离子型环化反应, 但不能排除聚丙烯腈链段在热处理过程中同样可产生自由基环化反应, 只是自由基浓度低于均聚纤维。

但是在低温预氧化时 (215℃), 共聚纤维自由基浓度 (曲线 3) 反而高于均聚纤维 (曲线 4)。

我们认为由于自由基生成需要达到一定的温度条件的热引发, 215℃ 可能还未达到充分引发自由基的条件。然而共聚纤维由于优先诱发了离子型环化的放热反应, 使纤维内部升到较高的温度, 从而引发了自由基反应, 所以表现出自由基浓度大。随加温时间的延长, 由于均聚纤维中因环化所积累的热量加大, 同时还有存在丙烯酰胺结构也能产生离子引发的作用也促使自由基引发, 从而使自由基浓

度猛增,并有超过共聚纤维的趋势(参见图中2小时以后的曲线)。因此,从顺磁实验也能反映出两种原丝的不同反应历程。同时也说明均聚纤维在低温下需要较长的处理时间。

预氧化过程中聚丙烯腈的结构变化,可以从红外光谱中看出,以共聚纤维 1* 为例,如图 5 所示。在 215℃ 时,随预氧化时间的增加,在 2240cm^{-1} 的 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基团振动的特征吸收峰逐渐小,经 8 小时后,此吸收峰几乎消失,而在 1587cm^{-1} 的 >C=N-C= $\text{C}<$ 共轭的特征吸收峰和 800cm^{-1} 的芳烃 C-H 基面外振动的特征吸收峰逐渐增加,说明出现了环化、交联反应。而预氧化温度由 215℃ 升到 290℃ 时,在 2240cm^{-1} 的 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基团的特征吸收峰几乎消失,说明温度高,环化交联的速度加快,使之趋于完全。

将红外分析结果与纤维模量的变化结合讨论,预氧化过程中聚丙烯腈环化交联的程度可表现出纤维模量的增加。因此模拟预氧化条件用声速法连续测定了纤维预氧化阶段

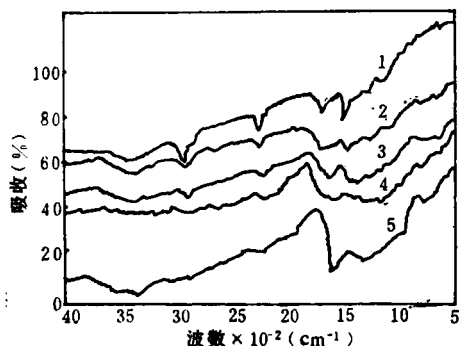


图 5 共聚 1* 纤维在氧化过程中的红外光谱

曲线 1: 215℃, 0min; 2: 215℃, 15min;
3: 215℃, 120min; 4: 215℃, 480min;
5: 290℃, 0min. 其它条件同图 4.

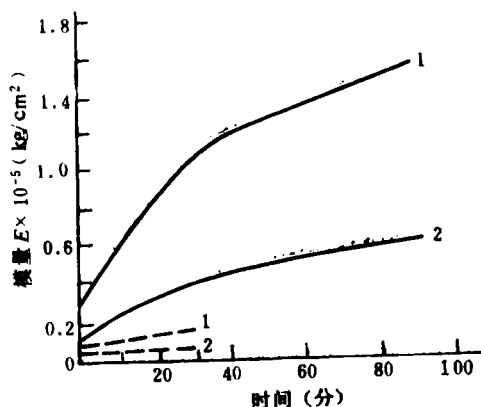


图 6 纤维在氧化过程中的模量变化

氧化条件: 空气中, 215℃, 30min; 290℃, 90min, 负荷 105g 1* 共聚纤维; 原丝模量: $7.32 \times 10^4 \text{kg/cm}^2$; 2* 均聚纤维, 原丝模量: $2.71 \times 10^4 \text{kg/cm}^2$; —— 290℃; ---- 215℃

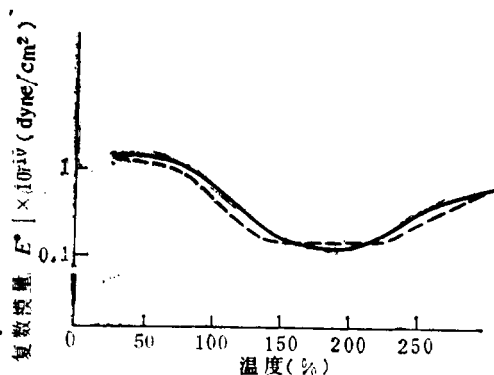


图 7 共聚 1* 和均聚 2* 原丝的粘弹谱仪测定结果

实验条件: 在空气中, 试样在交变应力作用下, 升温速度: $2^\circ\text{C}/\text{min}$
—— 共聚纤维; ---- 均聚纤维

的模量,其变化关系见图 6。可以看出,共聚纤维在上述处理过程中模量增加的斜率大,说明环化、交联反应的速度大于均聚纤维。这是共聚纤维既有低温下诱发离子型环化反应,又有自由基反应所造成的。

在动态粘弹谱仪测定复数模量与温度变化的关系见图 7。共聚纤维模量开始升高的温度比均聚纤维低,即在较低的温度下共聚纤维已开始环化交联反应,而且模量随温度升高的斜率较陡,说明共聚纤维模量升高的速度较快。这些同样反映了二种原丝在预氧化过程中具有不同的化学反应历程。但图中的模量数值与图 6 有差别,主要是由于二种实验是在不同的温度条件,不同的施加张力方式的情况下进行的,但仍很清楚地表明模量随温度变化的趋势,这种趋势表明聚丙烯腈纤维在加热过程中,当达到玻璃化转变温度时,使分子链发生解取向,模量大大降低。随着温度的升高,开始发生氧化、环化交联反应,这种环化和交联增加了分子链的刚性,使纤维模量又开始增加。当温度继续升高时,环化交联反应的速度加快,出现图 6 所示纤维模量继续增加的现象,上述情况说明,工业生产中采用共聚纤维可以明显缩短预氧化时间是合理的。

参 考 文 献

- [1] 刘启东、侯国政、罗伯良、徐振森、吴人洁,合成纤维,1985,(4),1.
- [2] 刘启东、侯国政、罗伯良、吴人洁,合成纤维工业,1983,(5),18.
- [3] Gupta, S. K., *Chem. Age India*, 1976, 27, 961.
- [4] Grassie, N., Hay, J. N., *J. Polym. Sci.*, 1962, 56, 189.
- [5] Grassie, N., Mcguchan. R., *Eur. Polym. J.*, 1972, 8, 257.
- [6] Brandrup, J., Peebles, L. H., *Makromol. Chem.*, 1968(1), 64.

STUDY ON THE OXIDATION PROCESS OF POLYACRYLONITRILE FIBRE

LIU Qidong, HOU Guozheng, LUO Boliang, XU Zhenmiao, and WU Renjie
(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Homopolymer and copolymer PAN precursors can be used in the carbon fiber manufacture process. These two kinds of precursors have different mechanism during oxidation reaction.

The phenomena which take place in the oxidation process for two kinds of precursors are investigated by means of DTA, thermal mechanical measurement, ESR which measures the concentration of free radicals and acoustic propagation method which measures the variation of Young's modulus. It was observed that homopolymer PAN precursor is mainly cyclized by free radical process, but since this sample has already partly hydrolyzed, so that it also can be induced by ion transfer process. Meanwhile for copolymer precursor, it seems that ion transfer process is the main one.