

用在位 X-射线衍射技术对 PAN 纤维的 动态热解特征和环化动力学的研究*

赵根祥

陶 琨

(中国科学院山西煤炭化学研究所,太原,邮政编码:030001)

(清华大学材料科学系,北京,邮政编码:100084)

摘 要

本文用在位 X-射线衍射技术研究了 PAN(聚丙烯腈)纤维的预氧化过程。由广角测得不同温度下试样随热解时间而变化的一系列的解析谱图中计算出样品的结晶度、微晶尺寸、晶面间距和芳构化指数,并对这些参数随实验条件变化的瞬间情况给予了解释。同时,还描述了 PAN 纤维在预氧化过程中的环化动力学行为。求解了各温度下的环化反应速率和活化参数。

关键词 PAN 纤维、热解特征、环化动力学、在位 X-射线衍射技术

随着当代文明三大支柱之一的材料科学突飞发展,作为对国计民生有前景的碳纤维得到各国科学家和企业家们的高度重视。特别是对制取碳纱的原料之一——PAN 纤维的热分解进行了广泛地研究^[1-4]。采用在位技术来跟踪反应长过程中体系组成结构的变化虽有着无可比拟的优越性,但是,利用在位 X-射线衍射法对 PAN 纤维热解过程进行跟踪,至今文献中报道较少。

为了更好地观察 PAN 纤维低温热解过程中的动态变化,本文用在位 X-射线衍射技术研究了 PAN 纤维的瞬时动态热解特征,跟踪试样在热解期间所发生的结构变化。从而,得出更能反映序态瞬间变化行为的结构细节和以结构变化来表征 PAN 中腈基环化动力学历程。

实验部分

1. 试样

本文所用试样由吉林化学工业公司试剂厂提供。该 PAN 纤维束是每束1000根。其性能为纤维的纤度(掣)、强度(克/掣)和伸长(%)分别是1.10,4.57和14.60;纤维中碳、氢、氮和氧的含量(wt%)分别为65.56、5.76、24.51和2.77。

2. 仪器和实验条件

实验是在日本理学 D/max-rA 12kw 转靶阳极 X-射线衍射仪的2311B1高温装置上进

* 1991年9月2日收到;得到北京中关村地区联合分析测试中心的部分资助

行. 装置控制系统指示温度, 事先用标准热电偶进行了校正. 将严格平行排列好的纤维试样放入铂丝电炉中的样品台内, 控温热电偶固定在试样的侧表面. 然后, 由计算机按设定的程序以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 速度升到预定的温度, 开始每间隔一定时间(或温度)进行一次 X-射线衍射扫描, 扫描范围 2θ 从 12° 到 32° . X-射线实验试样是在空气状态下动态测量的, 衍射条件为: Cu 靶辐射源; 石墨单色器; 管压40千伏, 管流80毫安; 入射狭缝 1° , 接收狭缝0.4毫米, 散射狭缝 1.2° ; 用定时步进阶梯扫描方式收集数据, 阶宽为 0.02° , 时间0.5秒.

结果与讨论

1. 在空气气氛中 PAN 纤维的结构随热解温度和时间的变化规律

由图1可知, 在 $2\theta=16.16^{\circ}$ 处有一个很强的衍射峰(100面), 它是分子片中分子链间距的反映; 在 $2\theta=28.67^{\circ}$ 处有另一个较弱的衍射峰(110面), 它反映了近于平行的分子片之间的距离^[5], 这种二级衍射的特征代表了该试样具有较高的侧向序态结构, 它是与 Wegener^[6]和 Gupta^[7]等人所报道的结果相吻合. 同时, 谱图中还显示出在这两个衍射峰之间存在着一个宽的漫反射区, 表明无序相以非离散方式遍布于整个结构^[8].

在空气中连续加热该试样时, 在 195°C 以前其衍射强度变化不大; 195°C 以后便有明显地下降, 且在 $2\theta=24.78^{\circ}$ 处呈现出新的(101)衍射峰; 当温度升至 250°C 时, (110)峰已基本消失, 而(100)峰的衍射强度大大地减弱和峰形变得宽散以及(101)峰强明显增加. 这就意味着该体系因温度引起纤维中的丙烯腈结构的分子链遭致破坏, 造成结晶降解, 使得微晶尺寸变小; 同时, 纤维的分子边缘处的丙烯腈单元开始形成聚酰亚胺梯形聚合物并逐步变成芳香梯形结构.

由图2可见, 在空气气氛中和 195°C 的条件下, 试样随着加热时间的延长, (100)峰和(110)峰的衍射强度有所减弱, 而半峰宽在加热30分钟之前是稍有窄化, 这表明纤维分子链趋向有序化, 使其 Warner 等人^[9]所提出的 PAN 纤维两相序态结构中的无序区和有序区间的序态规整性差异趋向减少. 但是, 在30分钟以后半峰宽却变宽, 且在 $2\theta=24.78^{\circ}$ 处所呈现出的(101)峰愈来愈明显, 这标志着原来的序态结构逐渐破坏和新的序态结构逐渐形成. 因此, 可以认为(101)峰是在热解期间纤维试样内分子形成的环化结构逐步进行堆积的结果.

从图2还看出, (100)衍射峰的峰位也是从低角向高角度位移, 但移动的数值(2θ)仅仅介于 16.16° — 16.33° 之间. 这种微小的变化, 在一般 X-射线衍射的间断性光谱测定中是难以得到的. 它既反映了纤维所受的热和机械历史, 也相关于纤维高分子的结构和形态. 特别是试样随热解条件引起存在于内应力的改变, 导致了衍射线位置有所位移.

在 220°C 和 235°C 下分别加热50分钟, 试样在 $2\theta=24.78^{\circ}$ 处同样也出现一个新的弥散衍射峰(谱图从略), 其衍射强度随时间而增加的速度较 195°C 时快, 说明此时环化结构堆积序态较 195°C 时显著. 而且, (100)峰的衍射强度较 195°C 明显减弱, 半峰宽亦增大; 同时, (110)特征衍射峰逐渐消失. 这些现象意味着纤维分子中的腈基发生反应, 且热处理温度越高, 反应速度越快.

图3示出了在 250°C 下不同恒温时间的 X-射线衍射强度曲线. 可以明显地看出, 随着

加热时间的延长,各衍射峰的变化规律虽与上述各温度时相似,但是,(100)峰的衍射强度下降得更加厉害,(110)峰已基本消失,而(101)峰随时间增强的趋势较235℃时更明显.这一实验事实是与前文所报道的在热稳定化过程中 PAN 分子间的主要作用和决定有序排列的 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 基不断的减少和共轭腈基 $\text{—C}=\text{N—}$ 逐渐增大的结果是相一致的^[10].

2. 给定温度和恒温时间对 PAN 纤维结构参数的影响

根据晶粒尺寸对 X-射线衍射峰宽的贡献,在不考虑引起衍射峰宽化的其它因素时,我们按照谢乐(Scherrer P.)经验公式^[11],通过自编程序,微机算出各谱图中的(100)衍射峰的半峰宽,取谢乐常数为0.89,用半高宽法直接求出了在不同温度和恒温时间条件下试样的微晶尺寸(见表1).同时,我们还采用了文献[12]给出的方法对该试样在不同温度和恒温时间下的结晶度进行了计算,其结果也列在表1中.

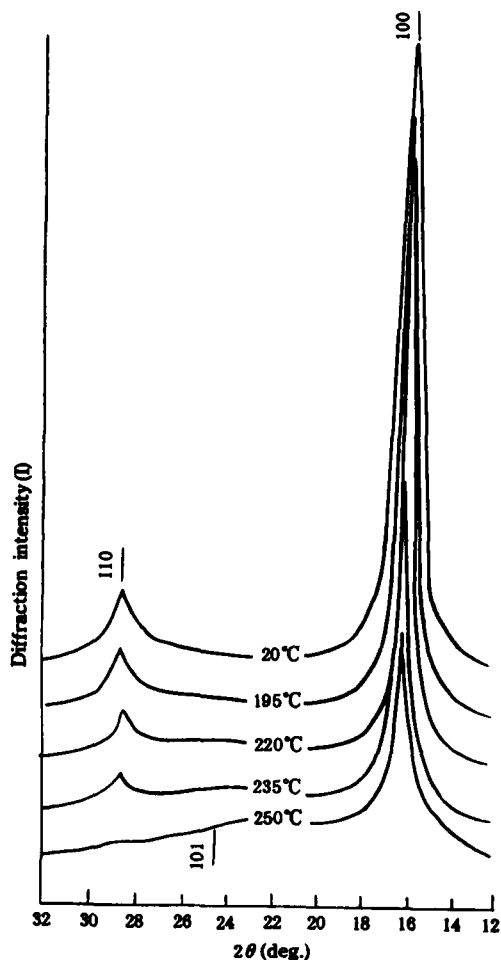


Fig. 1 Serial patterns of X-ray diffraction for a variation of the sample with temperature in air atmosphere

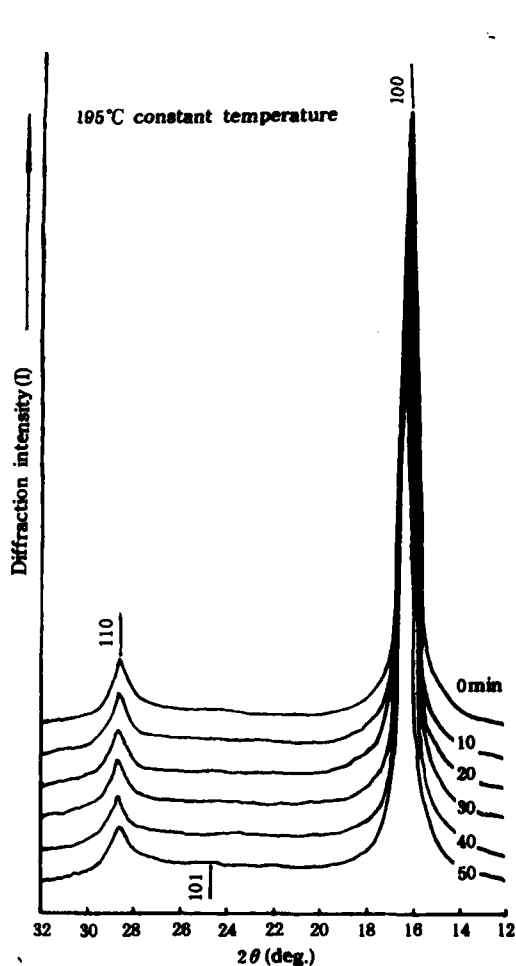


Fig. 2 X-ray diffraction profiles of the sample pyrolyzed under different times of constant temperature at 195°C

Tab. 1 The microcrystalline size and the degree of crystallinity of PAN fibers at the different temperatures and various times of constant temperature

Temp. (°C)	195		220		235		250	
	Micro-crystalline size	degree of crystallinity	Micro-crystalline size	degree of crystallinity	Micro-crystalline size	degree of crystallinity	Micro-crystalline size	degree of crystallinity
	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)
0	13.24	50.24	11.87	46.85	9.46	34.34	9.93	17.83
10	13.23	49.75	10.18	35.54	7.23	21.98	6.62	8.51
20	13.23	49.84	9.93	29.99	6.62	17.53	4.97	5.93
30	12.43	45.45	9.69	25.82	6.11	14.35	4.41	3.93
40	12.04	45.85	9.24	22.51	5.68	13.03	3.97	3.69
50	11.68	45.48	8.82	19.87	4.97	10.56	3.31	2.48

由表1可知,随着热处理温度的升高,试样的微晶尺寸在逐渐变小和结晶度下降得更加激烈.按照 Minagawa 等人^[13]的观点,化学反应与分子的内聚状态有关.所以,PAN 纤维在热稳定化过程中化学反应首先发生在低序区,逐步向高序区发展,这预示出预氧化反应在有序区周界进行,使间隙原子发生重排,导致这些区域平均尺寸的降低.在该实验条件下,温度越高,反应进行得越迅速,决定有序结构排列的 C≡N 基再迅速地减少,使得微晶尺寸变化也最大.

同时,从表1中还明显地看出,随着热解时间的延长,在195°C下该两结构参数有所波动,但在220°C以后,微晶尺寸和结晶度随热解时间的变化相当明显,这

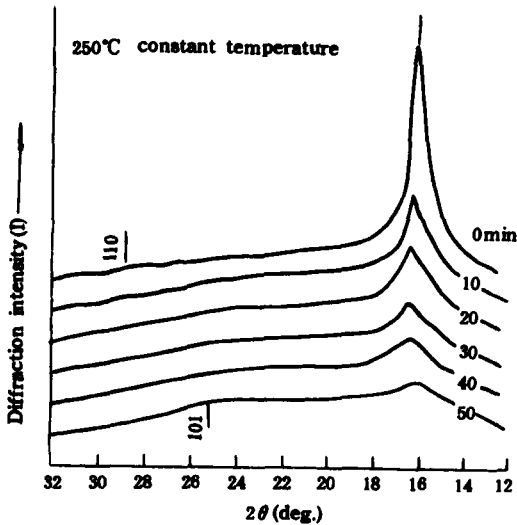


Fig. 3 X-ray diffraction profiles of the sample pyrolyzed under different times of constant temperature at 250°C

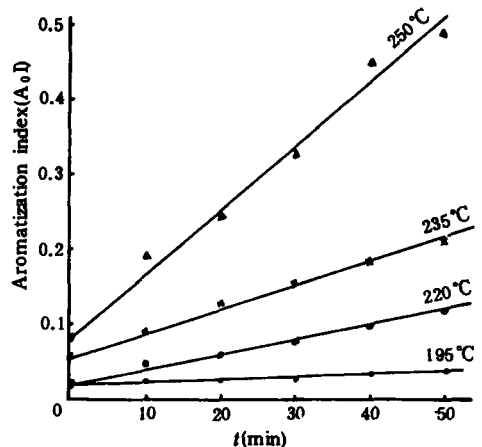


Fig. 4 Relationship between an aromatization index and the pyrolytic time when PAN fibers pyrolyzed at different temperatures
Aromatization index (A_0I)
time (min)

表明纤维原有的序态结构改变很大.而且,这种结构变化不是瞬间完成的,经历一个过程,即随着反应进行,PAN 分子中的氢键逐渐遭到破坏,由氢键决定的分子间的原来有序排列也逐渐遭到破坏,从而导致上述两值明显变小.

基于 Uchida 等人^[14]所定义的芳构化指数(AI),我们用(101)峰的衍射强度同(101)峰加(100)峰的衍射强度的和之比,得出试样在各实验条件下的芳构化指数.图4示出了不同温度下热解时间对芳构化指数的影响.

由图4可见,在该实验的不同温度下热解纤维试样时,由于预氧化反应引起样品内分子发生芳构化,其芳构化指数均与热解时间呈线型关系.但是,在195℃、220℃和235℃热解试样时,其芳构化指数随热解时间缓慢地增加,只是后者比前者增加的更加快一些,表明在此期间缩合芳环产生的还不太多.而在250℃下芳构化指数随热解时间迅速上升,这表明形成的缩合芳环速率大大地增加,使该纤维的线型结构转变成耐温性较高的类似片状的梯型聚合物结构^[15].

从图4可知,在195℃的恒温条件下,试样的晶面间距(d_{100})看不出有所变化,而在220℃和250℃的恒温条件下,其晶面间距均在10分钟之后呈下降现象,且在220℃条件下恒温20分钟以后已基本稳定下来,但在250℃恒温条件下其 d_{100} 值仍继续下降.这可能是由于在本实验条件下微纤内的一个晶粒或晶粒之间发生点阵畸变的缘故.

3. 环化动力学的活化参数的求取

我们基于化学反应引起纤维结构的变化,归结构的破坏与新结构的形成在反应动力学上的一致性,将(101)衍射峰作为新形成的芳构化结构.根据在任何瞬间,反应的速度仅与当时该物质所存在的量有关,我们便可通过各变温谱的全线型分析求出在195℃、220℃、235℃和250℃下的环化速率常数(K)分别为: $1.63 \times 10^{-3} \text{秒}^{-1}$; $2.43 \times 10^{-3} \text{秒}^{-1}$; $3.82 \times 10^{-3} \text{秒}^{-1}$ 和 $4.63 \times 10^{-3} \text{秒}^{-1}$.然后,按 Arrhenius 理论,即 $\ln K = \ln A - E/RT$,其符

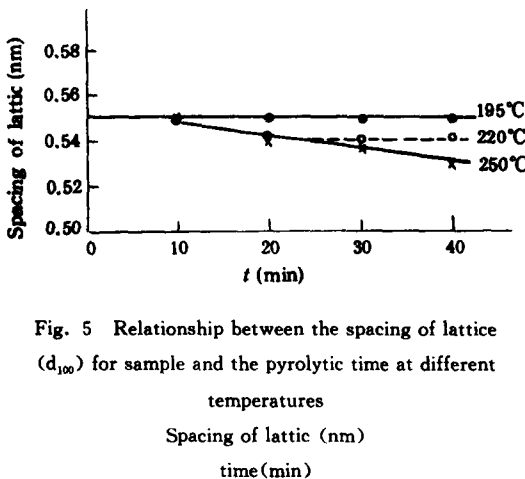


Fig. 5 Relationship between the spacing of lattice (d_{100}) for sample and the pyrolytic time at different temperatures
Spacing of lattic (nm)
time(min)

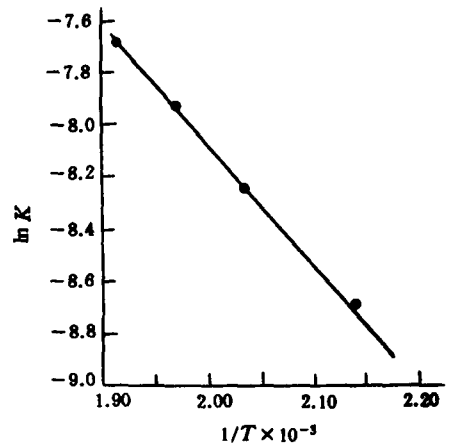


Fig. 6 Relationship between $\ln K$ and $1/T$
 $\ln K$
 $1/T \times 10^{-3}$

号为通常意义,将 $\ln K$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得到直线关系(如图6所示).从图6中的直线斜率求得试样的环化反应的活化参数为95.5966千焦/摩尔.

综上所述,在位X-射线衍射技术为了解PAN纤维的动态热解特征和瞬间的结构变化提供了充分而又可靠的数据以及分子中有关环化反应的动力学行为.从而,为生产和试制高性能的PAN基碳纤维在热稳定化过程中的优化控制给出了重要的科学信息.

致谢 本工作所用样品由吉林化学工业公司试剂厂提供.

参 考 文 献

- [1] Collins, G. L., Thomas, N. W., Williams, G. E., *Carbon*, **1988**,26,671
- [2] Raskovic, V., Marinkovic, *Carbon*, **1975**,13,535
- [3] Mun-Soo Lee, Keizo Miyasaka, 纤维学会志, **1990**,46,263
- [4] Warner, S. B., Peebles, L. H., Uhlmann, D. R., *J. Mater. Sci.*, **1979**,14,565
- [5] 胡恒亮、穆祥祺, X-射线衍射技术, 纺织工业出版社, **1988**, P. 43
- [6] Wegener, W., Merkle, R., *Ges. Z., Textile Industrie*, **1971**,73,303
- [7] Gupta, A. K., Chand, N., *Eur. Polym. J.*, **1979**,15,899
- [8] Bohn, C. R., Schaeffgen, J. R., Statton, W. O., *J. Polym. Sci.*, **1961**,55,531
- [9] Warner, S. B., Uhlmann, D. R., *J. Mater. Sci.*, **1979**,14,1893
- [10] 赵根祥、陈邦杰, 应用科学学报, **1988**,6,3,278
- [11] Debye, P., Scherrer, P., *Physik. Z.*, **1917**,18,291
- [12] Alexander, L. E., "X-Ray Diffraction Methods In Polymer Science", Wiley-Interscience, New York, **1969**, p. 167-168
- [13] Minagawa, M., Okamoto, M., Ishizuka, O., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edition*, **1978**,16,11,3031
- [14] Uchida, T., Shinoyama, I., Ito, Y., Nukuda, K., Proc. of the 10TH Bienn. Conf. on Carbon, Bethlehem, PA, **1971**, p. 31
- [15] Gupta, A. K., Singhal, R. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1983**,21,2243

INVESTIGATION ON THE CHARACTERISTICS OF THE DYNAMIC PYROLYSIS AND THE KINETICS OF THE CYCLIZATION FOR PAN FIBERS USING IN-SITU X-RAY DIFFRACTION TECHNIQUES

ZHAO Genxiang

(Shanxi Institute of Coal Chemistry, Academia Sinica, Taiyuan Post code: 030001)

TAO Kun

(Department of Materials Science, Qinghua University, Beijing Post code: 100084)

ABSTRACT

The preoxidizing process of polyacrylonitrile (PAN) fiber is investigated with in-situ X-ray diffraction techniques in this paper. Through experiment, we determined the curve of wide angles diffracting intensity. From the resolution charts which were gained of different times from the determination of PAN WAXD(wide-angle X-ray diffraction), one can calculate the crystallinity, the microcrystalline sizes, the spacing of lattice and the "aromatization index" values for the samples. And all this, these parameters with transient case of the change of the experimental condition were discussed in detail. Simultaneously, the behaviour of the cyclizatic kinetics during the processing of PAN fiber to preoxidized fiber was described. The rate constant of cyclization reaction and the activation parameter of cyclization at each temperature were calculated. The studies of these structural parameters and kinetics may provide some fundamental information for the optimizing control for the industrial process of the high-performance PAN-based carbon fibers.

Key words PAN fiber, Pyrolytic characteristics, Kinetics of cyclization, In-situ X-ray diffraction techniques