

无规聚丙烯腈纤维热处理过程相转变行为的同步辐射研究*

王梦梵 焦 娜 苏世州 韩 旭 徐樑华 曹维宇**

(有机无机复合材料国家重点实验室 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室 北京化工大学 北京 100029)

摘 要 使用在线同步辐射广角 X 射线衍射(WAXD)和原位变温傅里叶红外(FTIR)研究了无规聚丙烯腈(at-PAN)纤维热处理过程中晶区的相转变行为. 研究发现, WAXD 图像中由(110)晶面衍射形成的衍射弧在加热过程中其 q 值随温度的变化速率不完全一致, 在 110 °C 存在突变点, 此温度下晶区的热膨胀率从 $4.15 \times 10^{-4} \text{ nm/K}$ (α_1) 突变为 $1.13 \times 10^{-3} \text{ nm/K}$ (α_2), 同时 DSC 曲线在 110 °C 附近出现放热峰, 说明发生了晶胞结构转变. 通过升温 FTIR 测试发现 1230 cm^{-1} 和 1250 cm^{-1} 处吸收峰的相对强度随热处理过程也发生变化, 两峰峰强分别对应纤维中 3_1 螺旋构象与平面锯齿构象的相对含量, 通过 $C = I_{1250}/I_{1230}$ 与热处理温度的关系发现 C 值在 110 °C 突然急剧减小, 说明 at-PAN 纤维晶区分子链在 110 °C 附近发生了平面锯齿构象向 3_1 螺旋构象的剧烈转变, 而正是由于这种转变导致晶区层间距的变化使得 WAXD 图像中衍射弧的位置随温度变化速率不一致, 即相转变行为是由分子链构象的变化引起的.

关键词 at-PAN 纤维, 相转变行为, 在线同步辐射 WAXD, FTIR

PAN 纤维是制备碳纤维的重要前驱体之一^[1,2], 经热处理后逐步转变为碳纤维, PAN 纤维的结构会直接影响最终碳纤维的性能, 因此对 PAN 纤维结构的研究是碳纤维研究中至关重要的一个部分. PAN 是一种结晶性聚合物, 即使是 at-PAN 也具有结晶能力^[3]. 当对 PAN 纤维进行热处理时其内部物理结构包括晶区和非晶区会呈现多种转变, 有关这种转变的研究多是通过动态力学分析(DMA)^[4-7], 介电分析^[8], 差热扫描分析(DSC)^[9,10]等进行的. Minami 等^[6,7]通过对 PAN 样品的 DMA 测试发现 100 °C 与 150 °C 分别存在 $\alpha_{\parallel}$ 和 $\alpha_{\perp}$ 两种热转变行为, 其中较低温度下的 $\alpha_{\parallel}$ 转变是由于非晶区分子链运动产生的而较高温度下的 $\alpha_{\perp}$ 转变则是由于准晶区内的分子链运动产生的, 而 Okajima^[11]的结论则与之相反. 因此, 至今关于 PAN 纤维在热处理条件下的相转变行为并没有统一的认识. 本文采用在线同步辐射 WAXD 方法以及原位 FTIR 分析研究了 PAN 纤维在热场环境下的相转变行为, 并从分子链构象转变的角度解释了 PAN 纤维相转变行为的本质.

1 实验部分

1.1 样品制备

采用丙烯腈(AN)和衣康酸(IA)为共聚单体, 二甲基亚砷(DMSO)为溶剂, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂进行自由基溶液聚合, 聚合所得纺丝原液进行真空脱单脱泡后, 经计量泵、喷丝板进入凝固浴湿法纺丝, 采用两段牵伸得到 at-PAN 纤维, 第一段为沸水牵伸 4 倍, 第二段为蒸汽牵伸 2 倍.

1.2 在线同步辐射 WAXD 分析

在线同步辐射 WAXD 分析是在日本同步辐射研究装置(SPring-8)的 BL40B2 线站上进行的, 贮存环的电子能量为 8 GeV, 入射 X 射线波长为 0.10 nm, 使用 Hamamatsu Flat Panel 为 2D-WAXD 检测器, 样品至检测器的距离为 85 mm, 用两片 1 cm × 1 cm 并中间开孔的铝胶带, 将 PAN 纤维平行的固定在孔中间, 并让纤维将开孔完全盖住, 最后使之成为一个整体. 将样品放在加热单元(Mettler Toledo FP90)中, 将加热单元固定在样品架上. at-PAN 纤维在 N₂ 气氛吹扫下加热, 测试

* 2013-12-13 收稿, 2014-01-16 修稿; 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 项目号 2011CB605603)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: caowu@mail.buct.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13454

温度范围为 35 ~ 290 ℃,升温速率为 10 K/min,曝光时间为 1 ms,间隔时间为 6 s.

1.3 原位升温 FTIR 分析

原位傅里叶红外吸收光谱分析(FTIR)采用美国 Nicolet 公司生产的傅里叶变换红外光谱仪(5700 型),加热装置为 Linkam FTIR600 热台.将 at-PAN 纤维剪成极细粉末状,以 1:100 的比例进行溴化钾(KBr)压片.测试条件:分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 64,扫描波数范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹,测试温度范围限定在 30 ~ 160 ℃,每隔 10 ℃测定恒温条件下的红外谱图.

1.4 示差扫描热分析(DSC)

at-PAN 纤维在热处理过程中的放热行为采用差示扫描热分析(DSC)进行表征.仪器型号为 Q100(TA Company, USA),实验过程中使用 Al 坩埚,样品量为 3 mg 左右,N₂ 气氛,气流量为 50 mL/min,温度范围为 50 ~ 140 ℃,升温速率为

10 K/min.

2 结果与讨论

2.1 热处理过程中晶区结构的变化

图 1 所示为不同温度下在线同步辐射所得 2D-WAXD 图像,从图 1 中可以看出,当热处理温度较低时,在赤道方向 $q = 11.72 \text{ nm}^{-1}$ 处(q 为衍射矢量, $q = 4\pi\sin/\lambda$)有一个较强的衍射弧,在 $q = 21.28 \text{ nm}^{-1}$ 处有较弱的衍射弧,at-PAN 内部晶体中的晶胞主要以正交晶系形式存在,晶胞参数为 $a = 1.03 \text{ nm}$ 和 $b = 0.61 \text{ nm}$.位于 $q = 11.72 \text{ nm}^{-1}$ 处的衍射弧主要对应于纤维中的(110)晶面^[12];而 $q = 21.28 \text{ nm}^{-1}$ 处的较弱衍射,主要是由纤维中的(320)晶面所产生的^[13].随着温度升高,这 2 个衍射弧的位置逐渐向 q 减小的方向移动.到 270 ℃左右,由于发生环化反应,晶区逐渐被破坏,2 个峰的峰强逐渐减弱.

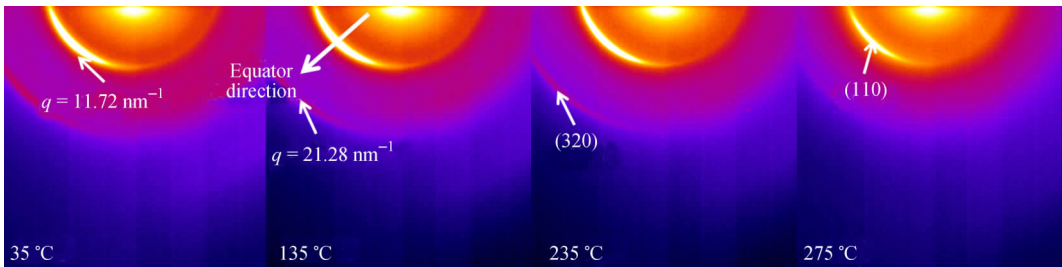


Fig. 1 The 2D-WAXD patterns of at-PAN fibers acquired by synchrotron measurements at different temperatures

为了进一步研究这种变化,将得到的不同热处理温度下的二维衍射图用 Fit-2D 软件进行 2π 积分,获得不同温度下积分强度 I 与 q 的关系,如图 2 所示,由于两衍射弧随热处理温度的变化规律基本一致,本文中只对 $q = 11.72 \text{ nm}^{-1}$ 处较强的衍射弧进行研究.从图 2 中可以看出,衍射峰位置随温度的变化不呈线性关系,为了进一步研究峰位置和热处理温度的关系,读取不同温度下较强衍射弧所对应衍射峰的峰位置,可得到 q 与热处理温度 T 的关系,如图 3(a)所示.可以看出,随着处理温度的升高,较强衍射峰的峰位置向低衍射矢量的方向偏移,表明其晶面间距逐渐变大,这是由于加热导致晶区分子运动加剧,从而发生晶格膨胀而导致的.值得注意的是,如果纤维中仅仅发生晶格膨胀,随处理温度的升高,衍射峰位置的变化应整体呈线性关系,而图 3(a)中 110 ℃左右衍射峰的峰位置随温度变化趋势并不一致,110 ℃前 q 的减小的趋势明显小于 110 ℃后.根

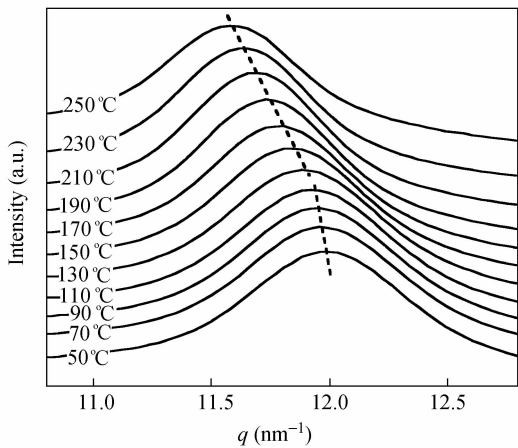


Fig. 2 The WAXD diffraction profiles at equatorial direction for at-PAN fibers at different heat treatment temperatures

据图 3(a) 中(110)晶面衍射峰的位置,可利用 Bragg 方程计算晶面间距 $d_{(110)} = 2\pi/q$, $d_{(110)}$ 随温度的变化如图 3(b)所示.根据其变化规律,可以将层间距随温度的变化分为两个阶段,第 I 阶段

为 110℃ 以前,经过线性拟合,由斜率可得其层间距的热膨胀率为 $\alpha_1 = 4.15 \times 10^{-4} \text{ nm/K}$,而在 110℃ 以后,即第 II 阶段, α_2 值显著增加,达到 $1.13 \times 10^{-3} \text{ nm/K}$. 这一过程所产生的热焓变化采用示差扫描量热法 (DSC) 进行表征,其 DSC 曲线

如图 4 所示,从图 4 中可以看出,DSC 曲线在 110℃ 附近存在放热峰. 以上这些结果表明,在 110℃,晶区发生了相转变,从而导致晶区层间距的数值随温度的变化发生了突变.

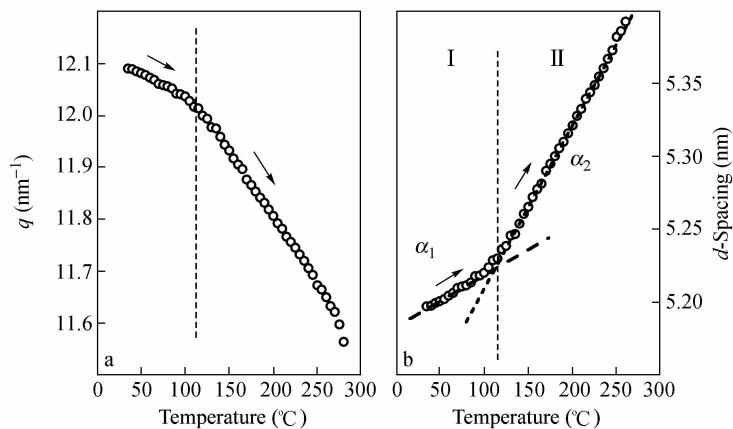


Fig. 3 The change of q (a) and d -spacing (b) with the heat treatment temperature of at-PAN fibers

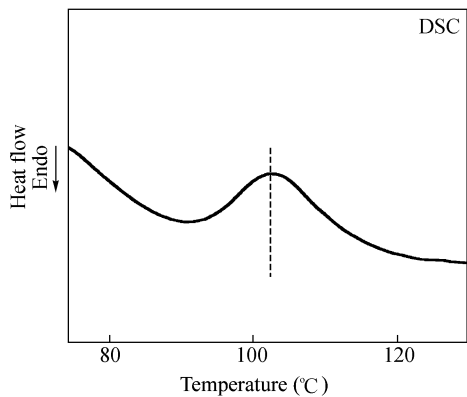


Fig. 4 DSC curve of at-PAN fiber in nitrogen atmosphere
Heating rate is 10 K/min, Gas flow is 50 mL/min.

2.2 at-PAN 纤维相转变的本质

晶区结构改变的根本原因是由分子链运动引起的,为了进一步研究 at-PAN 纤维在热处理过程中所发生相转变的本质,我们对 at-PAN 纤维进行了加热过程中的原位傅里叶红外光谱测试,使用傅里叶红外光谱研究固态样品的热致转变行为的方法已经被很多学者^[14,15]证实是可行的. 对于 at-PAN 内部的分子链的远程结构,基于计算机模拟和 WAXD 图像,Hu 等^[16]提出其中既包含全同构型中的 3₁ 螺旋构象又包含间同和短程无规构型中的平面锯齿构象;Liu 和 Ruland^[17]提出在 at-PAN 中存在一些结点,这些结点将平面锯齿构象打断,从而导致结晶度较低.

通过观察不同温度下的 FTIR 谱图,如图 5 所示(图中 1250 cm⁻¹ 处的吸收峰进行了归一化处理)可以发现 1250 cm⁻¹ 与 1230 cm⁻¹ 处的特征吸收峰强是随温度变化的. 由于整个升温过程温度不高于 160℃ 且加热时间较短,at-PAN 纤维基本没有化学反应的发生,所以化学键也没有发生变化,整个分子链构型不会改变. 但是由于加热过程中分子间作用力会发生变化,而这种变化会引起红外谱图上两个特征吸收峰的相对峰强改变,导致这种分子间作用力变化的直接原因就是分子链构象的变化.

根据 Liang 和 Krimm^[18] 的研究结果,1250

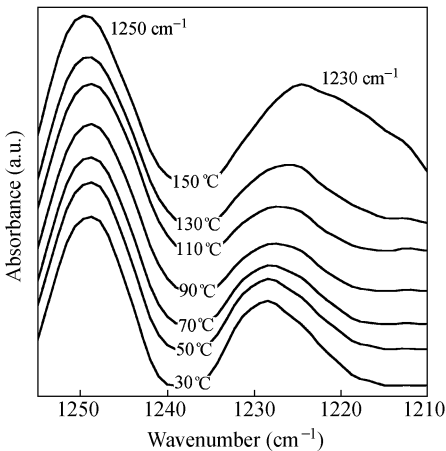


Fig. 5 FTIR spectra of at-PAN fibers with different heat treatment temperatures

cm^{-1} 处的吸收峰主要是 CH 基团的平面摇摆振动 $[\gamma_{\text{w}}(\text{CH})]$ 以及 CH_2 基团的非平面摇摆振动 $[\gamma(\text{CH}_2)]$ 共同作用的结果;而 1230 cm^{-1} 处的吸收主要为 CH_2 基团的扭曲振动 $[\gamma_{\text{t}}(\text{CH}_2)]$ 所产生的. Minagawa^[15] 等利用傅里叶红外光谱测定发现,不同等规度的样品,其红外谱图中的 1250 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 处吸收峰的峰强是不同的,当全同序列占主导地位时, 1230 cm^{-1} 处吸收峰强大于 1250 cm^{-1} ,反之,则 1250 cm^{-1} 处吸收峰强大于 1230 cm^{-1} . 如前所述,全同序列中分子链主要以 3_1 螺旋构象为主,而间同序列中分子链主要以平面锯齿构象为主,所以我们可以用 2 个峰的相对强度表征 3_1 螺旋构象和平面锯齿构象的相对比例. 为了更直观的观察随温度变化纤维中 2 种分子链构象的变化,本文定义 $C = I_{1250}/I_{1230}$ 为 2 种分子链构象的相对比例,它是纤维内部分子链结构变化的直接反应. C 值与温度的关系如图 6 所示,根据图中规律,可将 C 值随温度的变化趋势分为两个阶段,在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现突变点, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前缓慢增加而后急剧减小,说明纤维内部分子链在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前主要以平面锯齿构象存在而 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后主要以 3_1 螺旋构象存在.

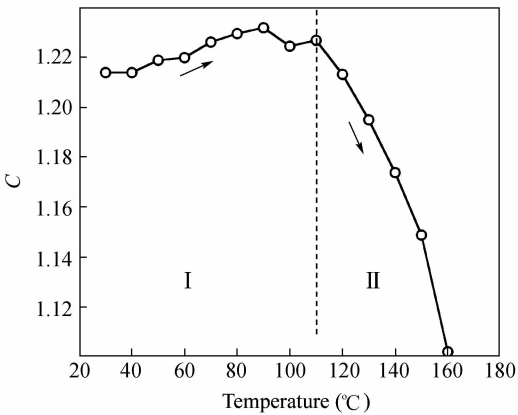


Fig. 6 The change of C with the increasing of heat treatment temperature

通过 Hu 等的研究成果^[9,13,16],平面锯齿构象的 PAN 在 c 轴方向上的晶面间距为 0.247 nm ,而 3_1 螺旋构象的 PAN 在 c 轴方向上的晶面间距为 0.67 nm . 因此两者之间之比为 2.71 ,根据本文的研究结果, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前后 at-PAN 纤维的晶格的热膨胀率发生了突变,其比值为 2.72 ,这和 2 种构象所对应的等同周期之比高度一致. 因此,可以认为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的晶区相转变是由分子链构象从平面锯齿向 3_1 螺旋结构转变而造成的,如图 7 所示.

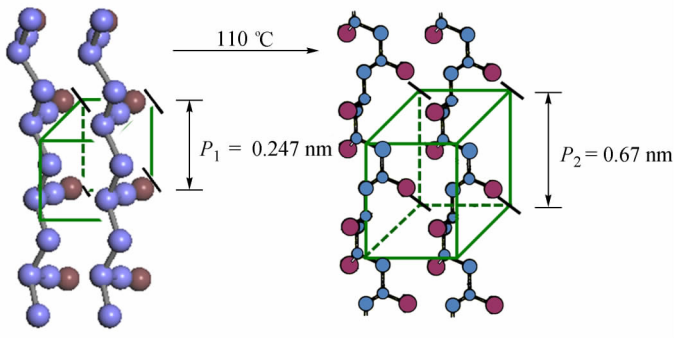


Fig. 7 Schematic illustration of structural changes in crystalline region of at-PAN fibers during heat treatment: (a) planar zigzag conformation and (b) $3/1$ helix conformation

3 结论

使用在线同步辐射 WAXD, DSC 和变温 FTIR 研究了 at-PAN 纤维热处理过程中晶区的相转变行为. 通过对 at-PAN 纤维进行在线同步辐射 WAXD 测试,发现升温过程中在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处 (110) 晶面所对应衍射弧的散射矢量 q 值随热处理温度的变化发生突变,同时通过 DSC 测试发现在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现放热峰,说明晶区发生了相

转变.

使用原位升温 FTIR 测试发现 1230 cm^{-1} 和 1250 cm^{-1} 处吸收峰强随热处理温度也发生变化,两峰峰强比在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 同样存在突变. 通过分析可以认为,这一突变是由于分子链构象转变而引起的,随着热处理温度的升高,纤维内部分子链由平面锯齿构象为主逐渐转变为 3_1 螺旋构象为主,在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 这种变化最为显著,从而导致突变的发生.

REFERENCES

- 1 Edie D D. Carbon, 1998, 36(4): 345 ~ 362
- 2 He Fu(贺福). Carbon Fibers and Its Application Technology(碳纤维及其应用技术). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004. 3 ~ 8
- 3 Sawai D, Kanamoto T, Yamazaki H, Hisatani K. Macromolecules, 2004, 37(8): 2839 ~ 2846
- 4 Bashir Z. J Macromol Sci B, 2001, 40(1): 41 ~ 67
- 5 Sawai D, Kanamoto T, Porter R S. Macromolecules, 1998, 31(6): 2010 ~ 2012
- 6 Imai Y, Minami S, Yoshihara T, Joh Y, Sato H. J Polym Sci B: Polymer Letters, 1970, 8(4): 281 ~ 288
- 7 Rizzo P, Guerra G, Auriemma F. Macromolecules, 1996, 29(5): 1830 ~ 1832
- 8 Gupta A K, Chand N. J Polym Sci Pol Phys, 1980, 18(5): 1125 ~ 1136
- 9 Sawai D, Yamane A, Takahashi H, Kanamoto T, Ito M, Porter R S. J Polym Sci Pol Phys, 1998, 36(4): 629 ~ 640
- 10 Ogura K, Kawamura S, Sobue H. Macromolecules, 1971, 4(1): 79 ~ 81
- 11 Okajima S, Ikeda M, Takeuchi A. J Polym Sci Pol Chem, 1968, 6(7): 1925 ~ 1933
- 12 Yamazaki H, Kajita S, Kamide K. Polym J, 1987, 19(8): 995 ~ 998
- 13 Yamane A, Sawai D, Kameda T, Kanamoto T, Ito M, Porter R S. Macromolecules, 1997, 30(14): 4170 ~ 4178
- 14 Minagawa M, Miyano K, Takahashi M, Yoshii F. Macromolecules, 1988, 21(8): 2387 ~ 2391
- 15 Alter H, Hsiao H Y. J Polym Sci B: Polymer Letters, 1968, 6(5): 363 ~ 367
- 16 Hu X, Johnson D J, Tomka J G. J Text I, 1995, 86(2): 322 ~ 331
- 17 Liu X D, Ruland W. Macromolecules, 1993, 26(12): 3030 ~ 3036
- 18 Liang C Y, Krimm S. J Polym Sci, 1958, 31(123): 513 ~ 522

Phase Transition Behavior of the *at*-Poly(acrylonitrile) during Heat Treatment Based on the *in situ* Synchrotron Measurements

Meng-fan Wang, Na Jiao, Shi-zhou Su, Xu Han, Liang-hua Xu, Wei-yu Cao *

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, The Key Laboratory of Education Ministry on Carbon Fiber and Functional Polymer, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The phase transition behavior of crystalline region in *at*-PAN fiber during heat treatment was investigated based on the temperature-dependence measurements of *in situ* synchrotron wide-angle X-ray diffraction (WAXD), DSC and FTIR. According to the results of WAXD, the position of diffraction arc for (110) planes was shifted to low q value with the increasing of temperature. However, there was an obviously mutation at 110 °C during this shifting. At this temperature, the linear expansion rate of crystalline region increased from 4.15×10^{-4} nm/K (α_1) to 1.13×10^{-3} nm/K (α_2), and the DSC curve also emerged an exothermal peak around 110 °C, which results from the phase transition of crystalline region. From the FTIR measurements, the relative intensity of 1230 cm^{-1} and 1250 cm^{-1} bands, which stands for the 3/1 helix and planar zigzag conformation respectively, was also changed during heat treatment. Through the relationship between $C = I_{1250}/I_{1230}$ and heat treatment temperature, there was also a dramatical change at 110 °C, where C was decreased obviously. It implies that the molecular chains in *at*-PAN fiber were more likely to take the planar zigzag conformation below 110 °C and transferred to 3/1 helix conformation above 110 °C. So it can be concluded that the phase transition of the *at*-PAN fiber at 110 °C was originated from the transformation of planar zigzag to 3/1 helix in chain conformation.

Keywords *at*-Poly(acrylonitrile) fiber, Phase transition behavior, *In situ* synchrotron WAXD, FTIR

* Corresponding author: Wei-yu Cao, E-mail: caowuy@mail.buct.edu.cn