

预氧结构对 PAN 纤维热裂解行为的影响

徐盼盼¹ 李常清^{1,2*} 张 校¹ 贾龙飞² 任 瑞² 徐樑华¹

(1.北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,北京 100029;

2.北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029)

摘 要 通过采用固体 ^{13}C 核磁谱图(^{13}C -NMR)、元素分析(EA)、热失重-红外联用(TG-IR)和拉曼光谱分析仪(Raman)等研究了热处理聚丙烯腈(PAN)纤维的结构演变及其热裂解行为。结果表明,随着预氧化温度的升高,环化结构与含氧结构相对含量的比值先升高后降低。过多的含氧结构在后续热裂解过程中携带碳原子脱除,降低了预氧纤维的热稳定性和最终碳纤维的有序度。在充分环化的基础上,环化结构与含氧结构比值为 10.39 时,PAN 预氧纤维热稳定性最佳。

关键词 聚丙烯腈纤维,预氧结构,相对含量,热裂解

Influence of pre-oxidized structure on thermal cracking of PAN fiber

Xu Panpan¹ Li Changqing^{1,2} Zhang Xiao¹ Jia Longfei² Ren Rui² Xu Lianghua¹

(1.Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer,Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029;2.State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029)

Abstract The chemical structure evolution and their influence on thermal cracking of PAN pre-oxidized fibers were investigated through using solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra (^{13}C -NMR), elemental analysis (EA),thermo gravimetric-infrared spectroscopy (TG-IR) and Raman spectroscopy(Raman).The result showed that the ratio of cyclic structure against oxygen-bearing structure increased at first and decreased subsequently.Too much oxygen-bearing structure be removed during subsequent carbonization,thus this had negative impact on thermal stability and order degree of PAN-based carbon fibers.Besides,on the basis of fully cyclization,pre-oxidized fibers had best thermal stable when the ratio of cyclic structures against oxidized structures was 10.39.

Key words PAN fiber,pre-oxidized structure,relative content,thermal cracking

聚丙烯腈(PAN)纤维在热稳定化过程中发生剧烈的结构转变^[1-3],前人针对预氧结构与碳化结构的关联关系做了大量的研究,表明预氧纤维的结构对碳纤维的致密性有重要影响^[4-6],且环化结构与氧化结构对预氧纤维的高温裂解作用有所不同,氧化结构越多,裂解缺陷越多,纤维致密性越差,力学性能越低^[7-9]。但没有氧化结构而只有环化结构的情况下,PAN 预氧纤维的热稳定性差,且无法得到高性能的纤维。

因此,探究预氧过程形成的含氧结构、环化结构及其相对含量对热裂解行为的影响机制是合理调控预氧结构、提高碳收率和碳纤维性能的前提和理论基础。本研究主要探究了预氧纤维各结构的相对含

量对纤维热稳定性的影响,以及含氧结构对低温热裂解过程的影响机理。

1 实验部分

1.1 原料

实验室自制 PAN 原丝。

1.2 样品制备

将 PAN 原丝在空气气氛不同温度下恒温热处理 1h,并在 800℃对预氧纤维进行在线碳化处理。

1.3 测试与表征

(1)元素分析(EA):采用德国 Elementary Analysensysteme Gob 的 VAEIO EL 3 型元素分析仪测定,取 3mg 左右的样品,1000℃柱温,通入

基金项目:国家科技部 863 项目(2015AA03A202)

作者简介:徐盼盼(1990-),女,硕士研究生,从事 PAN 纤维预氧化反应及结构调控研究。

联系人:李常清(1968-),女,副研究员。

2min 的高纯氧气,测出 C、H、N 的元素含量,并采用差减法获得 O 元素含量。

(2)热失重-红外光谱联用分析(TG-IR):采用德国 NETZSCH 公司 STA-409-C/3/F 型热失重-红外联用仪,表征含氧量不同的预氧纤维在模拟碳化裂解过程中小分子的释放情况及其相对含量的变化,氮气气氛下,以 ramp 升温模式,速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 80°C ,在 80°C 下脱水 0.5h,继续以 ramp 升温模式在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下升温到 1000°C 。

(3) ^{13}C 固体核磁谱(^{13}C -NMR):将 PAN 预氧纤维剪成很细的粉末,采用 Bruker 公司 AV-300 型核磁共振谱仪测定其预氧结构的生成和累积,CP/MAS 探头 4mm,脉冲宽度 $6.6\mu\text{s}$,共振频率 73.5MHz,转子旋转频率为 12kHz,累积扫描 10000 次。

(4)拉曼分析(Raman):采用英国雷尼绍公司 inVia RM2000 型激光共焦拉曼光谱分析仪表征碳纤维的有序程度,波长 532nm,物镜倍数 100,曝光时间 10s,累积次数 3。

2 结果与讨论

2.1 PAN 纤维预氧结构的形成及演变

采用固体核磁分析预氧纤维各结构随预氧化温度升高的变化,如图 1 所示。核磁谱图中 1.22×10^{-4} 处代表 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 的特征峰与 $-\text{C}=\text{C}-$ 的特征峰(1.15×10^{-4})的合峰,随着温度的升高峰位不断向高能段偏移,即 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 逐渐减少, $-\text{C}=\text{C}-$ 逐渐增多。代表 $-\text{C}=\text{N}$ 结构的 1.53×10^{-4} 处特征峰峰强,随着温度的升高不断变大,即升高温度加速了环化反应的进行。 2.9×10^{-5} 处为 $-\text{CH}_2$ 特征峰(3.0×10^{-5})与 $-\text{CH}$ 特征峰(2.8×10^{-5})的合峰,随预氧化温度升高该合峰强度逐渐变弱,且代表 $-\text{C}=\text{CH}-$ 的 1.39×10^{-4} 处的特征峰不断增强,表明升高温度可促进脱氢反应快速进行。 1.75×10^{-4} 处代表含氧结构的特征峰强度随着预氧化温度的升高持续变大,即升高温度能够促进氧化反应的进行。

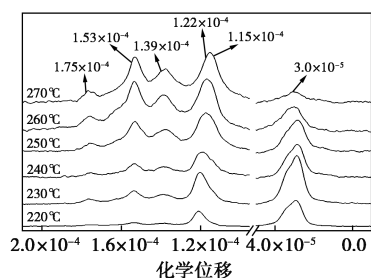


图 1 不同预氧温度 PAN 纤维的核磁谱图

由此可知,升高温度有利于预氧化过程 PAN 纤维中氰基环化、脱氢及氧化反应的快速进行。

对核磁谱图进行分峰积分,分析各结构相对含量及环化程度随温度的变化,结果如图 2。可以看出,随温度的升高,纤维中 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{CH}$ 等环化结构的含量不断增加,但预氧化温度超过 250°C 后,纤维中各环化结构的相对含量及环化度均出现平台区,这是由于 250°C 下预氧纤维的环化、脱氢反应基本进行完全,继续升高温度对预氧纤维的环化结构的影响不大。 $\text{C}=\text{O}$ 结构含量在整个预氧化温度范围内始终有明显的增大趋势。

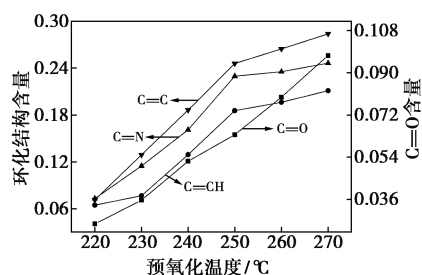


图 2 不同预氧温度 PAN 纤维中各结构的相对含量

2.2 预氧结构对 PAN 纤维热裂解的影响

分析空气气氛不同温度下制备的预氧纤维的热失重及环化结构/含氧结构相对含量比值变化情况,结果如图 3 所示。随着温度的升高,环化结构/含氧结构先升高后降低,拐点为 250°C 。随着预氧化温度的升高,PAN 纤维的质量损失先降低后增大,拐点为 250°C 。预氧纤维质量损失变化与环化结构/含氧结构变化趋势相反且两者拐点均为 250°C ,即 PAN 预氧纤维的热稳定性不仅与环化结构及含氧结构的含量相关,还与两者的比值相关,当环化结构/含氧结构达到最大值 10.39 时,PAN 纤维的热失重最小,热稳定性最好。

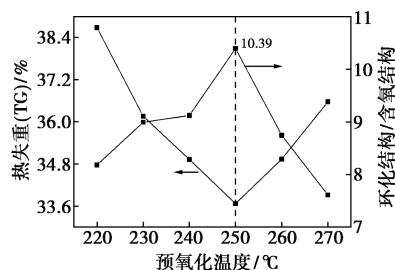


图 3 预氧温度对 PAN 纤维环化结构/含氧结构及热失重的影响

利用热失重微分曲线研究了预氧化程度不同的预氧纤维在热裂解不同阶段的热失重情况,结果如图 4 所示。图中预氧纤维的氧含量分别为 7.07%、

10.65%、12.48%、14.71%、16.48%、17.46%。含氧量不同的预氧纤维的热失重微分曲线峰值主要集中于 400℃ 左右。含氧量不同的预氧纤维在不同的热裂解温度范围内纤维的失重情况变化有所不同。200~500℃ 范围内随氧含量的升高预氧纤维的热失重速率逐渐变小,热裂解逐渐缓和,这是由于该阶段的失重主要是由分子链段中未环化的线性链段的断链所引起的^[10],由于随着温度的升高,环化、脱氢反应程度变大,纤维中残余氰基及线性分子链段较少。PAN 纤维在该阶段的二次环化及线性链段断链热裂解反应趋于缓和,热裂解失重降低。500~800℃ 范围内,纤维的热裂解随着氧含量的升高越来越剧烈。

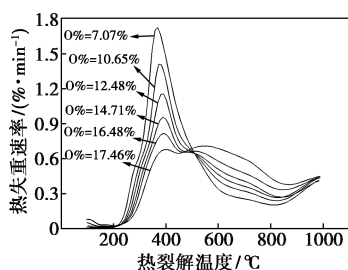


图 4 不同含氧量的 PAN 预氧纤维热失重速率

为探究 500~800℃ 范围内热失重随氧含量的变化机理,采用热重红外联用的方法分析氧含量分别为 7.07%、10.65%、12.48%、14.71%、16.48% 的预氧纤维的热裂解产物释放情况,结果如图 5。随着 PAN 纤维处理温度的提高,纤维中氧含量升高使裂解气体中 CO、CO₂ 的相对含量不断升高,这一阶段氧元素的脱除带走碳元素,使得 PAN 纤维的碳收率减少,这就解释了图 4 中 500~800℃ 范围内,纤维中氧含量上升,纤维热失重更加剧烈的现象。PAN 预氧纤维热稳定性出现图 3 中先升高后降低的趋势,是由于小于 250℃ 时环化结构不断升高,环结构对热稳定性提高的正效应起主导作用,温度大于 250℃ 下制备的预氧纤维含氧结构相对含量不断升高,含氧结构对热稳定性的负效应起主导作用。

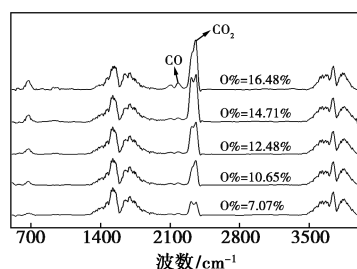


图 5 不同含氧量的预氧纤维的 IR-TG 联用谱图

2.3 预氧结构对碳纤维结构的影响

采用拉曼谱图表征氧含量不同的预氧纤维的碳纤维有序度,如图 6 所示。随着氧含量变大,D 峰半峰宽逐渐增大,即随着氧含量的变大碳纤维有序度变小。这是由于纤维中的含氧结构在碳化过程中裂解生成小分子物质脱除,形成不完整的六元环结构,sp³ 杂化形式的无序碳原子及纤维结构缺陷增多^[11]。

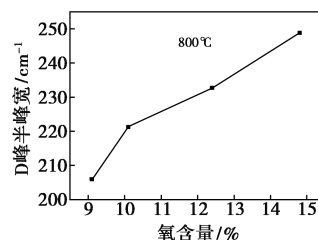


图 6 不同含氧量 PAN 预氧纤维得到的碳纤维拉曼谱图 D 峰半峰宽

因此在充分环化的前提下,合理控制预氧化反应程度,控制氧结构的相对含量在适宜的范围内是提高碳收率和碳纤维有序度的关键。

3 结论

(1)随预氧化温度升高,环化结构、含氧结构含量增加,但增加幅度不同,温度<250℃ 时,环化结构含量增加幅度更大,温度>250℃ 时,含氧结构含量增加幅度更大,250℃ 时环化结构/含氧结构达最大值 10.39。

(2)PAN 预氧纤维的含氧结构在热裂解过程中以 CO、CO₂ 等含碳小分子脱除,一方面降低纤维收率,另一方面导致最终碳纤维中 sp³ 杂化形式的无序碳原子及纤维结构缺陷增多,最终碳纤维的有序度降低。

(3)就 PAN 纤维热稳定性而言,环化结构/含氧结构存在最佳值。因此,可通过控制 PAN 预氧纤维的环化结构/含氧结构在适宜的范围,提高 PAN 预氧纤维的热稳定性,提高碳收率。

参考文献

- [1] Arbab S, Zeinolebadi A. Quantitative analysis of the effects of comonomers and heating conditions on the stabilization reactions of polyacrylonitrile fibers as carbon fiber precursors[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 139: 106-117.
- [2] Nunna S, Naebe M, Hameed N, et al. Investigation of progress of reactions and evolution of radial heterogeneity in the initial stage of thermal stabilization of PAN precursor fibres[J]. Polymer Degradation Stability, 2016, 125: 105-114.

(下转第 100 页)