

PAN 纤维在惰性气氛中的热行为研究

郝伟哲^{1,2} 张学军^{1,2*} 田艳红^{1,2}

(1.北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029;

2.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)

摘 要 聚丙烯腈(PAN)纤维在惰性气氛中的热行为主要包括 3 个反应:热致收缩反应、环化反应和热解反应。通过差示扫描量热仪和热重分析仪研究了 PAN 纤维在惰性气氛中的热行为。结果表明,热致收缩和热解反应并无明显的吸放热现象,而环化反应放热剧烈且短促。环化反应过程中存在明显的传热过程,环化反应速率达到最大值时,温度随着升温速率的提高而上升。热解反应使得可发生环化反应的原料总量下降,且随着升温速率的提高,反应放热量下降。分别采用 Ozawa 法与 Kissinger 法计算了环化反应的表现活化能,并建立了修正后的动力学模型。该模型可以有效地描述不同升温速率条件下的反应过程。

关键词 聚丙烯腈纤维,热处理,热行为

Thermal behavior of PAN precursor under inert atmosphere

Hao Weizhe^{1,2} Zhang Xuejun^{1,2} Tian Yanhong^{1,2}

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

Abstract The thermal behavior of PAN precursor under inert atmosphere consisted of heat-inducing shrinking, cyclization reaction and pyrolysis reaction. The thermal behavior of PAN precursor was discussed with differential scanning calorimetry(DSC) and thermal gravimetric analysis(TG). The results showed that there were not any obvious endothermal or exothermal phenomena during heat-inducing shrinking or pyrolysis reaction, while cyclization reaction given out massive heat with short duration. The temperature of cyclization reaction reached maximum with the increase of heating rate, which indicated that there was a heat conduction process within PAN precursor during the rise of heat treatment temperature. The total heat release dropped with the increase of heating rate, which proved that the pyrolysis reaction consumed some of the PAN precursor that could have cyclized. Ozawa method and Kissinger method were used to calculate the apparent activation energy during cyclization reaction, and corrected kinetic model was established. The result showed that the model formula can describe situations with different heating rate.

Key words PAN precursor, heat treatment, thermal behavior

碳纤维作为一种新型碳材料,在我国已得到快速发展^[1-2]。碳纤维具有质轻、高比强度、高比模量、耐疲劳、耐高温、耐腐蚀、抗蠕变以及导电、传热、热膨胀系数低等优异性能^[3]。目前聚丙烯腈(PAN)基碳纤维是发展的主流,占据了全球 90% 以上的市场份额^[4]。PAN 纤维的热处理过程是高性能 PAN 基碳纤维生产的关键步骤,直接决定着后续工序的进行及最终产品的性能。热处理过程是在 180 ~

300℃ 条件下对 PAN 纤维进行处理,使其生成热固性梯形结构^[4-6]。多年来,国内外学者对 PAN 纤维热处理过程中所发生的物理化学变化进行了大量的理论研究,基本认同的观点是:在 PAN 纤维热处理过程中存在 PAN 分子链内部的环化反应以及高温引发的热裂解反应^[7-11]。本研究利用差示扫描量热仪和热重分析仪对 PAN 纤维进行分析,研究了 PAN 纤维在高温下的动力学过程,并初步建立了动力学模型。

基金项目:国家高科技研究发展计划(863 计划)资助(2015AA03A202)

作者简介:郝伟哲(1994-),男,硕士研究生,研究方向为高模量碳纤维及其复合材料。

联系人:张学军(1971-),男,副研究员,研究方向为高模量碳纤维及其复合材料。

1 实验部分

1.1 原料

PAN 纤维,北京化工大学国家碳纤维研究中心生产,线密度为 0.4684g/m。

1.2 测试与表征

使用热重分析仪(TG,NETZSCH 209 型,德国 Netzsch 公司)进行热性能分析,测试范围为常温至 350℃,升温速率为 5K/min;使用差示扫描量热仪(DSC,NETZSCH 404 型,德国 Netzsch 公司)进行分析,测试范围为常温至 450℃,升温速率分别为 5, 10, 20, 25K/min。

2 结果与讨论

2.1 PAN 纤维热处理过程中的热行为

在氮气气氛、升温速率为 5K/min 条件下,PAN 纤维的 DSC-TG 曲线图见图 1。由图看出:PAN 纤维的 DSC 曲线在 270.5℃有 1 个明显的放热峰,而在放热峰温度范围之外没有明显的吸放热峰;在 DSC 曲线的放热峰温度范围内并未出现明显的失重;超过放热峰温度范围后,随着温度继续升高,开始出现明显的失重现象。从 TG 曲线可以明显看出,曲线的斜率在失重开始时较大,但经过很短的时间之后便趋于恒定,说明失重反应速率在刚刚引发时较快,而经过很短的时间后便下降并趋于恒定。

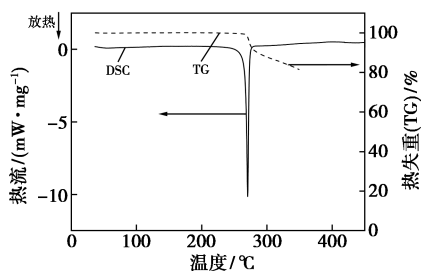


图 1 在氮气气氛、升温速率为 5K/min 条件下 PAN 纤维的 DSC-TG 曲线图

热处理温度低于 240℃时,PAN 纤维首先发生热致收缩反应。将 PAN 纤维看做一个体系,体系温度升高时,其熵值增加,故随着热处理温度的提高,PAN 熵值增加。玻尔兹曼熵定律见式(1):

$$S = k \ln \Omega \quad (1)$$

式中, S 为体系熵值,J/K; k 为玻尔兹曼常数,取 1.38×10^{-23} J/K; Ω 为体系的微态数,单位为 1。

根据玻尔兹曼熵定律可知,体系的熵值 S 由体系的微态数 Ω 决定。由于 PAN 熵值增加,因此体系的微态数 Ω 一定增加。PAN 作为一种高分子化

合物,只有收缩过程可增加体系的微态数 Ω 。利用 DSC 和 TG 在常温至 240℃之间并未检出吸放热峰和明显失重,所以可以认为在此期间 PAN 纤维仅发生热致收缩反应,而不伴随其他化学反应的发生;其次会发生放热量较高的环化反应。环化反应的放热量大,反应速率快,一旦引发便很快反应完全。环化反应过程不伴随气态小分子的生成,这与实验中环化反应前期未检出明显的失重现象相符;之后随着热处理温度的继续升高,将发生吸热的热解反应^[6]。由此可知,PAN 纤维的失重现象由热解反应导致。实验中发现,开始出现失重的温度尚未脱离环化反应放热峰的温度范围,虽然热解反应比环化反应有更高的引发温度,但环化反应放出的热量被纤维吸收,造成纤维的温度短时间内升高,致使热解反应提前发生,这也是导致热解反应初期热解速率不稳定的原因。之后热解速率基本不随热处理温度的提高而变化的现象可以说明热解反应受热处理温度影响较小。

图 2 为 PAN 纤维在不同升温速率条件下的 DSC 曲线图。由图可知,升温速率对 PAN 纤维的热行为有明显的影。具体表现为:升温速率越快,峰值温度越高,放热峰越尖锐。PAN 纤维与纤维周围的惰性气氛存在传热过程,具有一定的滞后性,即在纤维周围惰性气氛的温度已经升高到一定程度时,PAN 纤维内部仍需要一段时间才能达到同样的温度,进而发生环化放热反应;更快的升温速率可以加大 PAN 纤维内部与纤维周围惰性气氛之间的温差,所以当升温速率提高时,PAN 纤维将会在更高的温度下达到最快的环化反应速率;当反应温度提高时,环化反应速率会加快,瞬时放热量会增加。因此,随着升温速率的提高,峰值温度会升高,放热峰会更尖锐。

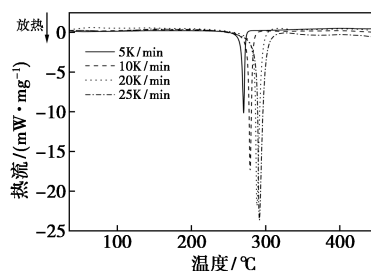


图 2 不同升温速率条件下 PAN 纤维的 DSC 曲线图

对 PAN 纤维在不同升温速率条件下 DSC 曲线中的放热峰进行积分,可得出放热反应焓变(ΔH),结果如表 1 所示。

表 1 PAN 纤维在不同升温速率条件下的放热反应焓变

升温速率/(K·min ⁻¹)	5	10	20	25
$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	-634.0	-610.6	-544.5	-522.3

由表 1 可以看出,反应的放热量随着升温速率的提高而明显降低。在整个升温过程中,只有 PAN 纤维的环化反应为放热反应,故放热量的下降意味着环化反应进行得更加不彻底,而反应不彻底的原因可以理解为原料的流失。此前已经说明在环化反应发生的同时,PAN 纤维还可发生热解反应。而随着升温速率的提高,在环化反应完成之前发生热解的原料质量增加了。这部分原料因发生热解反应而无法发生放热的环化反应,也就造成了上述现象。

2.2 PAN 纤维环化反应的表现活化能

环化反应过程的动力学参数可以通过对不同升温速率的 DSC 曲线图进行数据处理获得。实验中常常应用 Ozawa^[12]法和 Kissinger^[13]法对 PAN 纤维升温过程动力学进行研究。因为 Ozawa 法可以避开反应机理函数的选择直接求得动力学参数,所以此方法常用来验证通过其他实验方法得到的机理函数。

利用 Ozawa 法计算表现活化能见式(2):

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE_a}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (2)$$

式中, E_a 为表现活化能, J/mol; R 为普适气体常数,取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; β 为升温速率, K/s; T_p 为放热峰峰值的绝对温度, K; A 为指前因子, $(\text{mol/L})^{k-1}/\text{s}$, 其中 k 为反应级数; $G(\alpha)$ 为机理函数。

对 $\lg \beta - \frac{1}{T_p}$ 作图进行线性拟合,根据斜率即可求出表现活化能。

利用 Kissinger 法计算表现活化能见式(3):

$$-\frac{E_a}{R} = \frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} \quad (3)$$

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_p} + \ln \frac{RA}{E_a} \quad (4)$$

对 $\ln(\beta/T_p^2) - \frac{1}{T_p}$ 作图进行线性拟合,根据斜率即可求出表现活化能。

利用 Ozawa 法和 Kissinger 法得到 PAN 纤维在环化反应中的表现活化能分别为 185.45, 189.09 kJ/mol。可见 2 种方法求得的表现活化能差异不大,且求得的表现活化能与之前的研究结果

基本相符^[5]。

2.3 PAN 纤维的环化反应动力学模型

动力学模型的一般表达式如下:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

式中, α 为反应进度,取值在 0~1 之间; $f(\alpha)$ 为最概然机理函数; t 为时间, s; T 为温度, K。

为确定 PAN 纤维的动力学模型,首先要求出最概然机理函数。Šesták-Berggren 模型的最概然机理函数表达式如下:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (6)$$

式中, m 和 n 为反应的表现动力学指数。需要指出的是,当 $m=0$ 时, n 即为反应级数。

根据 Šesták-Berggren 模型, Málek 等^[14]对式(5)进行了改写,得到:

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

式中, $y(\alpha)$ 为约化最概然机理函数。

Málek 等^[14]认为,表现活化能不能为负,而且函数 $y(\alpha)$ 取极大值时的反应进度 α_m 须小于 DSC 曲线峰值处的反应进度 α_p 。当满足 $0 < \alpha_m < \alpha_p$ 时,表现动力学指数 m 和 n 具有如下关系:

$$\frac{m}{n} = \frac{\alpha_m}{1-\alpha_m} \quad (8)$$

根据式(7)求出函数 $y(\alpha)$ 取极大值时的反应进度 α_m 以及 DSC 曲线峰值处的反应进度 α_p , 结果见表 2。

表 2 PAN 纤维环化反应动力学参数

升温速率/(K·min ⁻¹)	5	10	20	25
$\alpha_m/\%$	60.94	50.09	35.12	33.37
$\alpha_p/\%$	62.40	52.12	36.65	35.55

由表 2 可以看出,在不同升温速率条件下,结果均满足 $0 < \alpha_m < \alpha_p$ 。故可将式(5)改写成:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (9)$$

令 $P = \frac{m}{n}$, 可得:

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] = \ln A + n \ln[\alpha^P (1-\alpha)] \quad (10)$$

取 $\alpha \in (0.3, 0.7)$ 的部分^[15-17]对 $\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] - \ln[\alpha^P (1-\alpha)]$ 作图并进行直线拟合。该直线的斜率即为式(10)中的 n , $\ln A$ 为截距。再通过式(8)可求出 m 。PAN 纤维在不同升温速率条件下的三动力学参数如 3 所示。

表 3 PAN 纤维在不同升温速率条件下的三动力学参数

升温速率/(K·min ⁻¹)	lnA	n	m
5	43.46	1.280	1.997
10	43.24	1.500	1.510
20	42.55	1.608	0.870
25	42.36	1.562	0.782

注:lnA 单位为 (mol/L)^{k-1}/s, 其中 k 为反应级数。

此前已有研究将不同升温速率下的三动力学参数的平均值^[15-16]带入公式导出最终模型公式。将三动力学参数的平均值带入方程,得到动力学公式:

$$\frac{d\alpha}{dx} = 4.278 \times 10^{18} \exp\left(\frac{186092}{RT}\right) \alpha^{1.29} (1-\alpha)^{1.488} \quad (11)$$

将实验所得数据与未修正模型拟合曲线进行对比,结果如图 3 所示。从图看出,拟合效果很差。

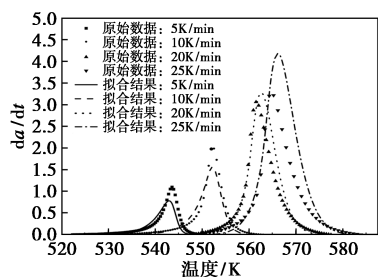


图 3 实验数据与未修正模型拟合曲线图对比

通过对比文献^[15-17]中不同升温速率条件下求出的三动力学参数,可以发现升温速率对动力学参数的影响并不明显,使用平均值的目的是为了降低误差的影响,使得求出的结果更接近真实值。在这种情况下也就默认了组间参数的差异只是误差影响,而不存在升温速率的影响因素。反观本研究导出的动力学参数,可以明显看出参数 m 的组间差异明显。由表 2 可知, α_m 随着升温速率的提高而明显下降。结合 $y(\alpha)$ 的表达式可知,虽然 PAN 纤维在不同升温速率条件下的反应机理相同,但是升温速率的变化明显影响了反应速率与反应进度的对应关系。故在此不应该简单地使用三动力学参数的平均值。

升温速率与反应动力学参数的关系曲线图见图 4。由图可知:升温速率与 α_m 之间存在近似的对数关系[见图 4(a)];而升温速率与 $\ln A$ 之间存在近似的线性关系[见图 4(b)],升温速率与 α_m 、 $\ln A$ 之间的表达式分别见式(12)、式(13):

$$\alpha_m = -0.179 \ln \beta + 0.902 \quad (12)$$

$$\ln A = -0.0578 \beta + 43.77 \quad (13)$$

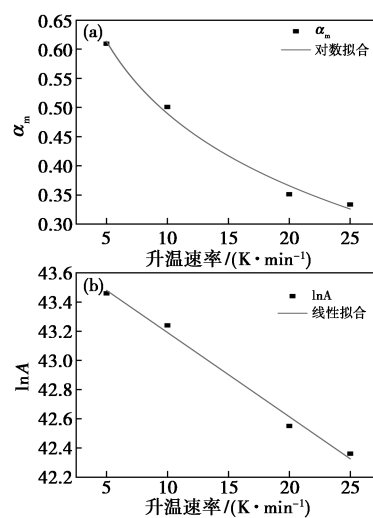


图 4 升温速率与反应动力学参数的关系曲线图

[(a)升温速率与 α_m 关系曲线;(b)升温速率与 $\ln A$ 关系曲线]

故在求解动力学模型公式时,可将上述公式带入方程起到修正的作用。通过计算得到修正后的动力学模型公式:

$$\frac{d\alpha}{dx} = \exp\left[\frac{186092}{RT}(-0.0578\beta + 43.77)\right] \times \alpha^{-0.179 \ln \beta + 0.902} (1-\alpha)^{1.488} \quad (14)$$

将实验所得数据与修正后模型拟合曲线进行对比,结果如图 5 所示。由图可以看出,拟合结果与实验所得数据较为接近。这说明经过经验公式修正后的动力学模型公式可以有效地描述反应过程。

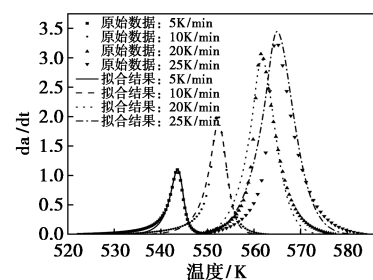


图 5 实验数据与修正后模型拟合曲线图对比

3 结论

(1) PAN 纤维在惰性气氛中主要发生热致收缩反应、环化反应和热裂解反应。随着热处理温度的升高,首先发生热致收缩反应,然后发生环化反应和热解反应。环化反应放热量大,反应速率快,且反应期间存在明显的传热过程。热解反应在环化反应未完全结束之时便开始发生,且其反应速率在一定范围内并不随着热处理温度的提高而变化。

(2) 分别采用 Ozawa 法和 Kissinger 法对 PAN 纤维环化反应的表观活化能进行计算。结果说明,2

种方法均可有效求出环化反应的表现活化能,且与此前研究得到的表现活化能数值基本一致。

(3)通过公式计算证明了升温速率对环化反应进程的影响,并建立了 PAN 纤维在惰性气氛中经过经验公式修正后的动力学模型公式。结果显示,修正后的动力学模型公式可以有效地描述 PAN 纤维升温过程中的热行为。

参考文献

- [1] 张旺玺,王艳芝.聚丙烯腈基碳纤维综述[J].合成技术及应用,1999,14(2):20-22.
- [2] 赵碎彬,鲁盈.碳纤维的发展及其应用现状[J].求知导刊,2016(1):44-44.
- [3] 于美杰,王成国,朱波,等.聚丙烯腈基碳纤维原丝热稳定化研究进展[J].材料工程,2006(11):62-66.
- [4] Yusof N, Ismail A F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: a review[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2012, 93(1): 1-13.
- [5] 肖士洁,昌志龙,童元建,等.聚丙烯腈纤维热稳定化反应动力学研究[J].北京化工大学学报:自然科学版,2011,38(1):87-91.
- [6] Rahaman M S A, Ismail A F, Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber[J]. Polymer Degradation & Stability, 2007, 92(8): 1421-1432.
- [7] Ko T H, Lin C H, Ting H Y. Structural changes and molecular motion of polyacrylonitrile fibers during pyrolysis[J].

Journal of Applied Polymer Science, 2010, 37(2): 553-566.

- [8] Xiao S, Lv H, Tong Y, et al. Thermal behavior and kinetics during the stabilization of polyacrylonitrile precursor in inert gas[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(1): 480-488.
- [9] 于美杰,吴益民,朱波,等.聚丙烯腈纤维预氧化过程中氧化反应和环化反应的动力学研究[J].中南民族大学学报:自然科学版,2011,30(1):29-32.
- [10] 李常清,杨策宇,马晓娜,等.成纤过程对 PAN 纤维晶态结构的影响[J].高分子材料科学与工程,2013,29(1):104-106.
- [11] 杨波,张红波,汪学锋.某国产聚丙烯腈原丝的预氧化研究[J].中南大学学报:自然科学版,2011,42(11):3320-3325.
- [12] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [13] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [14] Málek J, Criado J M. Empirical kinetic models in thermal analysis[J]. Thermochimica Acta, 1992, 203: 25-30.
- [15] 张竞,李全步,蒋英,等.非等温 DSC 法研究高韧性低收缩环氧体系固化动力学[J].高分子材料科学与工程,2009,25(6): 99-102.
- [16] 田建军,张学军,田艳红,等.改性氰酸酯树脂体系的固化动力学[J].高分子材料科学与工程,2012,28(9):36-39.
- [17] 樊孟金,谭家顶,刘嘉林,等.风电叶片用低粘度环氧树脂体系固化反应动力学[C].北京粘接学会学术年会暨粘接技术创新与发展论坛,2012.

收稿日期:2018-01-25

修稿日期:2019-02-22

(上接第 158 页)

3 结语

通过 McMurry 偶联反应成功制备了含 ViBz 单体,并通过 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 确定其化学结构。在紫外光照射条件下,ViBz 单体中的双键基团会发生反应,而糠胺上的双键与噁嗪环不受影响。紫外条件下,双键形成了不稳定的四元环二聚体,而热固化则是形成两两相连的高交联度结构,使得紫外照射后再热固化与直接热固化的树脂相比,热稳定性较差。

参考文献

- [1] 黄进,刘丽,顾宜,等.苯并噁嗪树脂的应用研究进展[J].化工新型材料,2008,36(7):4-6.
- [2] Zhou Changlu, Lu Xin, Xin Zhong, et al. Corrosion resistance of novel silane-functional polybenzoxazine coating on steel[J]. Corrosion Science, 2013, 70: 145-151.
- [3] 杜学锋,莫越奇.高性能苯并噁嗪基复合材料研究进展[J].化

工新型材料,2007,35(9):32-35.

- [4] 张芳芳,扈艳红,杜磊,等.含噁嗪环硅烷偶联剂对石英纤维/含硅芳炔复合材料性能的影响[J].功能高分子学报,2017,30(2):347-353.
- [5] Mohamed M G, Hsu K C, Kuo S W. Bifunctional polybenzoxazine nanocomposites containing photo-crosslinkable coumarin units and pyrene units capable of dispersing single-walled carbon nanotubes[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6: 2423-2433.
- [6] Li Shengfang, Yang Chenglu, Li Chen, et al. Synthesis, characterization of new bisphenol-based benzoxazines and the thermal properties of their polymers[J]. J Therm Anal Calorim, 2017, 128: 1711-1717.
- [7] Lin C H, Chen Z J, Chen C H, et al. Synthesis of a bisbenzylideneacetone-containing benzoxazine and its photo- and thermally cured thermoset[J]. ACS Omega, 2017, 2: 3432-3440.
- [8] Sini N K, Bijwe J, Varma I K. Renewable benzoxazine monomer from vanillin: synthesis, characterization, and studies on curing behavior[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52: 7-11.

收稿日期:2018-01-26