

改性 PAN 共聚纤维在预氧化过程中的 热应力应变 *

刘 杰 刘 扬 梁 节 英

(北京化工大学)

摘 要 用傅立叶红外光谱仪、广角 X 射线衍射仪、元素分析仪等表征了改性纤维和未改性纤维的结构变化和基本物化性质, 测量了改性纤维和未改性纤维在预氧化过程中的热应力应变行为, 研究了 KMnO_4 改性对纤维结构均一性的影响。结果表明: 改性纤维的热应力与热应变的变化与纤维聚集态结构、化学组成、热化学反应变化具有良好的关联性; 热应力表征可用于控制纤维结构。改性提高了 PAN 纤维的均一性。与未改性纤维相比, KMnO_4 改性纤维化学反应主导的热应力提前出现约 20 °C, 预氧化纤维的热应力增加约 25%; 在负荷相同的条件下, 易收缩, 难伸长; 在牵伸比相同的情况下, 取向度高 7.8%, 微晶尺寸小 9.9%。通过改性可制备出结构更规整, 更利于碳化的预氧化纤维。

关键词 有机高分子材料, 聚丙烯腈, 碳纤维, 化学改性, 预氧化, 热应力应变

分类号 TQ342

文章编号 1005-3093(2005)04-0389-06

Thermal stress and strain of modified PAN fiber during thermal-oxidation stabilization process

LIU Jie** LIU Yang LIANG Jieying

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50172004 and No.50333070. Manuscript received August 18, 2004; in revised form April 15, 2005.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)64438729,

E-mail:liuj@mail.buct.edu.cn

ABSTRACT Comparative studies on the thermal stress and strain for polyacrylonitrile(PAN) precursors before and after modified during thermal-oxidation stabilization process were performed, for testifying the improvement of homogeneity of structure of PAN precursors which were modified by using KMnO_4 . FT-IR, WAXD and EA were employed to characterize the effects of modification on the structure and properties of all fibers. The results show that there are direct relationships between thermal stress and strain and structure of congeries, chemical buildup and reaction of modified fibers. The stress change resulted from chemical reaction for modified precursors appeared ahead about 20 °C and the thermal stress of fibers in the end of stabilization process increased about 25%. For the same pre-load, modified fibers shrunk easily and elongated difficultly. For the same stretch ratio, modified

* 国家自然科学基金 50333070 和 50172004 资助项目。

2004 年 8 月 18 日收到初稿; 2005 年 4 月 15 日收到修改稿。

本文联系人: 刘 杰, 教授, 北京市 100029, 北京化工大学新型高分子材料的制备与加工北京市重点实验室

fibers displayed an increase of 7.8% in the orientation index. Modification contribute to preparation of high-performance carbon fiber.

KEY WORDS organic polymer materials, polyacrylonitrile, carbon fiber, chemical modification, thermal-oxidation stabilization, thermal stress and strain

纤维的轴向、径向的高次形态结构缺陷是产生断裂应力缺陷、阻碍力学性能提高的主要因素^[1]. 因而, 减少聚丙烯腈(PAN)纤维轴向、径向的缺陷可提高碳纤维力学性能. 围绕这一目的, 近年来各国研究人员在丙烯腈聚合、纺丝、预氧化和碳化等方面进行了较为全面的研究^[2~6].

日美两国的研究人员通过纺制低旦特种原丝, 以减少纤维单位截面内缺陷的方法, 研制出抗张强度 5.0 GPa 以上, 断裂伸长为 2.1% 的高应变碳纤维^[7]. 该方法以降低碳纤维直径(原为 7 μm 降到 <5.5 μm) 为代价, 提高了碳纤维的力学性能. 这一方面使碳纤维制备成本大幅度增加, 另一方面, 该方法也难以使力学性能进一步提高的困境.

对聚丙烯腈纤维进行化学改性, 是改善碳纤维的结构缺陷、提高力学性能的有效方法之一^[8~12]. 因而, 系统地研究改性 PAN 纤维在碳纤维制备过程中的变化显得尤为重要. PAN 共聚纤维在碳纤维制备过程中的热应力应变的变化, 是 PAN 大分子聚集态结构、化学组成、热化学反应能力的综合体现. 本文研究改性 PAN 纤维在预氧化过程中的热应力应变, 以及改性对纤维微观结构变化以及纤维性能的影响.

1 实验方法

实验用碳纤维为 3 K 聚丙烯腈共聚纤维, 标记为未改性纤维 U. 共聚组分及比例为: 丙烯腈(AN): 甲叉丁二酸(IA): 丙烯酸甲酯(MA)=92.8:1.2:6.0. 上述 PAN 纤维经 5%(质量分数)高锰酸钾水溶液处理后即成为高锰酸钾改性纤维, 标记为改性纤维 K.

在三段加热的热处理炉中进行预氧化实验. 氧化介质为空气, 热处理温度在 50~350 $^{\circ}\text{C}$ 范围内调节, 空气流量为 1 L/min, 升温速率为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 单丝负荷分别为 10×10^{-3} 、 20×10^{-3} 、 50×10^{-3} 、 100×10^{-3} 、 150×10^{-3} 、 $200 \times 10^{-3} \text{cN/dtex}$.

用 YG-001A 型单丝强力仪测定纤维的力学性能, 夹距 20 mm, 纤维拉伸速度 10 mm/min, 纸速 30 cm/min, 强度为 50 根单丝的平均值. 使用 60SXB 型红外光谱分析仪测定纤维的红外光谱, KBr 研磨压片, 扫描频率 4 cm^{-1} . 采用 Vario EL 型元素分析仪, 结果取两次的平均值. 在正庚烷与四氯化碳配制的密度梯度管中进行密度测试, 在 $(25 \pm 1) ^{\circ}\text{C}$ 下稳定 4 h 后测量样品与标准球高度. 用 2037 型 X 射线衍射仪分析纤维的组成, $\text{CuK}\alpha$ 射线, Ni 滤波, 波长 $\lambda=0.154178 \text{ nm}$ 测试 WAXD, 取向指数: $f=(180^{\circ}-H)/180^{\circ}$, 式中 f 为取向指数, H 为纤维在 $2\theta=17^{\circ}$ 处衍射峰的半高宽, 晶区尺寸: $L_{\text{hkl}}=K\lambda/\beta\cos\theta$, 式中 L 为晶区尺寸, λ 为入射 X 射线波长, θ 为衍射角, β 为衍射峰的半高宽, K 为常数 0.9.

2 结果与讨论

2.1 改性 PAN 纤维的热应力

如图 1 所示, 在热处理初期, 改性 PAN 纤维与未改性纤维的应力均增大, 且变化趋势相近. 在这一阶段, 应力的变化主要是由分子链构象改变引起的, 为物理变化区. 温度升高使分子链卷曲收缩, 而收缩被抑制, 从而纤维的取向应力增大. 改性和牵伸改变了 PAN 共聚纤维原有的化学结构和序态结构, 改性纤维的氰基含量下降(图 2), 微晶尺寸变小, 取向指数增高(表 1), 因而改

性纤维的内应力增大, 分子链的活动能力增强, 在这一阶段应力增长速度快于未改性纤维。

未改性纤维的应力曲线在 160~200 °C 呈下降趋势, 而改性纤维 K 的应力曲线则快速上升。这表明未改性纤维在 200 °C 前几乎未发生化学反应, 只出现应力松弛。而改性纤维 K 的化学反应从 175 °C 就开始了, 反应起始温度较未改性纤维提前约 20 °C, 并且反应的速率较快。这说明改性纤维的化学反应时间较长, 利于纤维平缓放热, 从而减少了纤维内部的缺陷。

表 1 纤维 U、K 及其预氧化纤维的结构参数

Table 1 Structure index of sample U, K and their pre-oxidation fibers

	Orientation index/%	Crystal size/nm	Proportion of atom on chain element
Fiber U	82.6	7.31	C _{3.00} H _{3.13} N _{0.938} O _{0.125}
Fiber K	84.7	7.12	C _{3.00} H _{3.11} N _{0.938} O _{0.214}
Pre-oxidation fiber of U	69.3	3.83	C _{3.00} H _{2.36} N _{0.908} O _{0.296}
Pre-oxidation fiber of K	74.7	3.45	C _{3.00} H _{2.63} N _{0.912} O _{0.308}

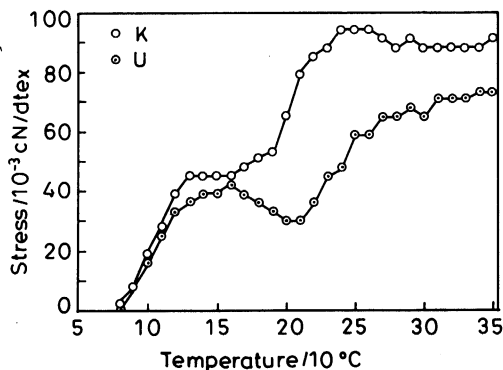


图 1 改性纤维 K 和未改性纤维 U 在定长条件下的应力变化

Fig.1 The stress of modifies and unmodified fibers in the condition of length fixedness

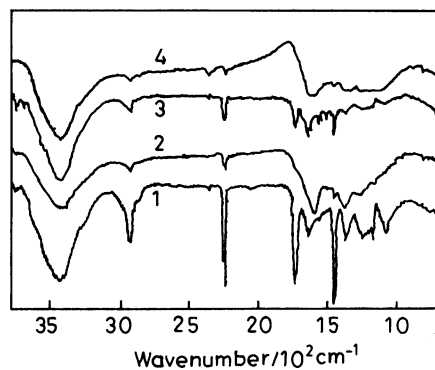


图 2 U、K 的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR spectrum of fiber U and K
1.fiber U; 2.U in 240 °C; 3.fiber K; 4.K in 240 °C

图 2 给出了两种纤维的化学反应状况。2240 cm^{-1} (氰基 $-\text{C} \equiv \text{N}$)、2930 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$ 的收缩震动) 处的吸收峰趋于减少, 说明纤维中氰基和链式结构的含量减少, 1590 cm^{-1} (C=N、C=C、N-H 混合)、810 cm^{-1} (C=C-H) 处峰增长则说明大分子发生了环化反应, 分子链向梯形结构转变。同时, 在反应程度上, 呈现出 $K > U$ 的趋势。表 2 表明, 纤维密度随着预氧化反应的进行逐渐增大, 也呈 $K > U$ 的趋势。由于密度的增长源于分子内环化导致的体积收缩, 氧的结合导致丙烯腈链节分子量增长以及限制收缩时链间的堆砌和充填等因素, 故密度基本可反映出纤维预氧化反应进行的程度^[2]。所以在相同的温度下, 预氧化程度 $K > U$ 。与此同时, 纤维的抗张强度却随着反应的进行逐渐降低, 且 $K < U$, 这既证实了氰基含量随着反应的进行逐渐减少^[9], 又说明在预氧化阶段纤维的强度与应力和化学反应成反比。以上结果说明, 应力的变化与纤维聚集

态结构、化学组成、热化学反应变化等有很好的关联性. 可通过调控纤维的应力来控制连续制备中纤维结构的变化. 从表 1 可见, 改性后纤维 K 的含氧量比未改性纤维高 70%, 其 240 °C 取样在 1700 cm^{-1} 处先出现“肩状”峰 (环状 C=O) 也说明反应过程中氧含量较高. 而氧又是环化和交联等反应的活性中心, 故而改性纤维 K 的预氧化反应速度较快, 热应力较大, 其预氧化结束时热应力比未改性纤维高约 25%. 这说明改性促进了环化和氧化交联^[13,14]. 改性纤维 K 的热应力在 250 °C 后基本保持不变, 主体预氧化反应基本完成. 而未改性纤维的热应力随着温度的上升继续增大, 其热应力上升速度较快, 放热相对集中, 容易造成结构上的缺陷. 280 °C 以后未改性纤维的应力变化趋于平缓, 这是预氧化比较完全所致.

表 2 纤维 U、K 及其预氧化纤维基本物化性质

Table 2 Properties of sample U, K and their pre-oxidation fibers

Fiber	Density/g·cm ⁻³	Tensile strength/GPa
U	1.1971	0.66
Fiber U and its' pre-oxidation fiber		
250 °C	1.2788	0.36
270 °C	1.3657	0.32
300 °C	1.4489	0.30
K	1.2128	0.58
Fiber K and its' pre-oxidation fiber		
250 °C	1.3343	0.34
270 °C	1.3891	0.31
300 °C	1.4737	0.28

2.2 改性 PAN 纤维的热应变

图 3 表明, 在小负荷下未改性纤维 U 和改性纤维 K 均收缩, 且改性纤维 K 的收缩率较大. 这是因为, 在物理收缩阶段, 阻碍收缩的主要因素是氰基的强极性和氢键导致分子链难以进一步卷曲; 在化学收缩阶段, 环化和交联反应进行的越完全收缩量也就越大. 而改性纤维 K 的热化学反应前移, 其氧含量也高, 因此改性纤维 K 的收缩率大. 温度-应变曲线的第一个拐点所对应的温度可看作化学反应起始温度, 改性纤维 K 为 175 °C, 未改性纤维为 195 °C. 这也证明了, 改性纤维 K 的化学反应起始温度比未改性纤维提前约 20 °C.

在较大负荷下, 未改性纤维 U 和改性纤维 K 均伸长, 且改性纤维 K 的伸长率较小. 其原因

是, 在物理变化区改性纤维 K 已经牵伸, 其取向指数比未改性纤维高 2.5%(表 1), 内应力也大. 到化学伸长阶段, 改性纤维 K 内部含氧量比未改性纤维高, 环化程度高, 形成了较大区域的环状和氧化交联结构, 分子链的刚性较强, 不易拉伸. 改性纤维 K 的热形变小, 如保持相同的牵伸比, 则可以施加更大的张力, 获得较高的取向, 较小的微晶尺寸. 其预氧化纤维的取向指数比未改性

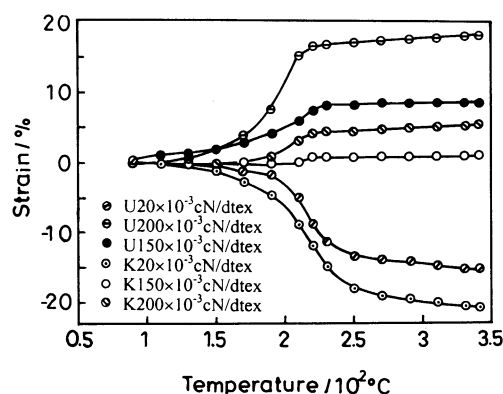


图 3 未改性纤维和改性纤维 K 不同负荷下的应变

Fig.3 Strain of fiber U and K in different load

纤维高 7.8%, 微晶尺寸小 9.9%(表 1), 为制备高性能碳纤维奠定良好的基础 [15,16].

2.3 负荷对改性纤维应力变化的影响

在外加张力的作用下, 纤维因内应力和分子链运动能力的不同呈现出不同的现象 [17,18]. 在图 4 中, 曲线的下降部分表示纤维的内应力小于当时的外力, 为了抵消张力的影响, 分子链会松弛; 曲线的上升部分则说明纤维的内应力比前一阶段外加张力大.

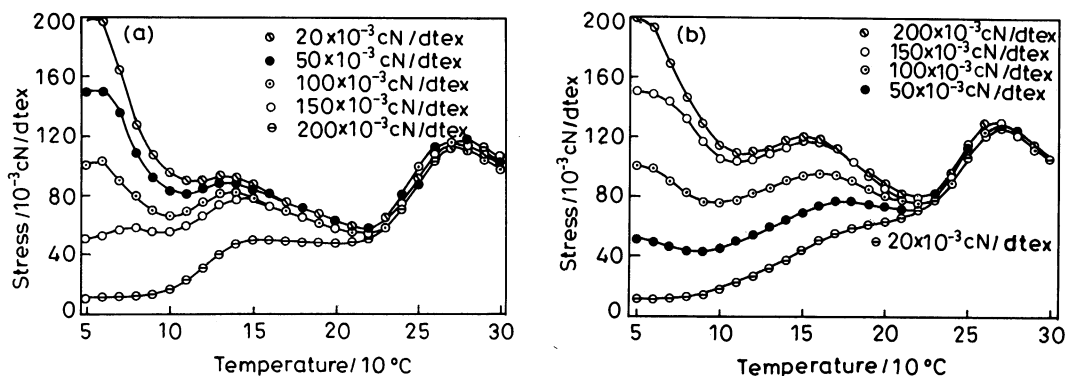


图 4 未改性纤维 U(a) 和改性纤维 K(b) 在不同负荷下的应力变化

Fig.4 Stress of sample U (a) and K (b) in different pre-loads

PAN 纤维分别在 70 和 140 °C 左右表现出两个玻璃化转变温度. 前者为 PAN 大分子链开始活动的温度, 后者为 PAN 大分子中氰基间缔合影响的结果. 在图 4 中, 从室温到纤维的第一玻璃化温度, 在较大的负荷 ($\geq 100 \times 10^{-3} \text{cN/dtex}$) 作用下, 两种纤维均出现应力松弛现象. 由于抑制收缩, 纤维的取向应力得到松弛, 预负荷越大, 应力松弛越显著, 改性纤维 K 的应力松弛量较小. 这一现象的产生是由于改性纤维 K 取向指数高, 内应力大, 应力松弛相对缓慢. 在小负荷下, 应力因链段的运动而增大. 改性纤维在 $50 \times 10^{-3} \text{cN/dtex}$ 的外力下, 应力值减小, 说明其内应力大于外力. 从第一玻璃化温度到第二玻璃化温度, PAN 碳链的链段活动能力增强, 两种纤维应力均增大. 未改性纤维应力增长的速度比改性纤维 K 高, 说明其纤维内部的规整度和均一性比改性纤维差.

当热处理温度超过 PAN 纤维的第二玻璃化温度 (约 140 °C) 后, 氰基分子之间的缔合作用有所减弱, 分子链的运动能力显著增强 [19,20]. 在较大的外力作用下, 纤维继续发生应力松弛, 应力的下降较快. 随着温度的继续升高, 出现热化学反应的迹象, 纤维应力变化的主导因素, 逐渐由物理效应转变为化学效应. 在 160 °C 以上, 纤维分子链主链尺寸的变化决定着应力的变化, 应力显著上升. 负荷的大小对纤维应力的影响则逐渐减小. 225 °C 改性纤维 K 平衡化学应力约为 $80 \times 10^{-3} \text{cN/dtex}$, 而未改性纤维 U 的约为 $60 \times 10^{-3} \text{cN/dtex}$, 比改性纤维 K 约低 25%. 预氧化阶段 PAN 纤维平衡应力值越大, 表示化学反应能力越强, 梯形分子链含量越高. 从而使纤维的均一性也相对较高, 有利于碳化过程纤维结构缺陷减少. 在 270 °C 以上, 纤维密度和抗张强度的结果 (表 2) 表明, 纤维的预氧化反应基本完成.

3 结 论

1. 高锰酸钾改性纤维的热应力与热应变的变化与纤维聚集态结构、化学组成、热化学反应变化有良好的关联性. 热应力和热应变的变化具有几乎完全相同的温区, 反映了纤维结构的变化. 应力随着温度变化的趋势显著, 可用于控制纤维结构.

2. 高锰酸钾改性提高了 PAN 纤维聚集态的结构和化学组成的均一性, 使化学反应主导的热应力提前出现; 改性纤维的内应力大, 取向指数高, 收缩易, 伸长难. 在物理变化阶段应力松弛缓慢, 在化学变化阶段平衡化学应力提高. 改性纤维的热形变小、取向指数高, 结构更规整、更利于碳化.

参 考 文 献

- 1 K.Hideto, T.Kohji, *Polymer J.*, **29**(7), 557(1997)
- 2 LIU Jie, LIN Hongyun, LI Rengyuan, *Synthetic Fiber Industry*, **16**(3), 37(1993)
(刘 杰, 林宏云, 李仍元, *合成纤维工业*, **16**(3), 37(1993))
- 3 W.X.Zhang, J.Liu, J.Y.Liang, *J. Mater. Sci. Technol.*, **20**(4), 369(2004)
- 4 LIU Jie, GUO Yunxia, LIANG Jieying, *Acta Materiae Compositae Sinica*, **21**(4), 40(2004)
(刘 杰, 郭云霞, 梁节英, *复合材料学报*, **21**(4), 40(2004))
- 5 W.X.Zhang, J.Liu, G.Wu, *Carbon*, **41**, 2805(2003)
- 6 ZHANG Wangxi, LIU Jie, *Synthetic Technology and Application.*, **19**(1), 6(2004)
(张旺玺, 刘 杰, *合成技术及应用*, **19**(1), 6(2004))
- 7 ZHAO Jiexiang, WANG Manxia, *New Carbon Materials*, **15**(1), 68(2000)
(赵稼祥, 王曼霞, *新型炭材料*, **15**(1), 68(2000))
- 8 J.Mittal, R.B.Mathur, O.P.Bahl, *Carbon*, **36**(7-8), 893(1998)
- 9 J.Liu, P.H.Wang, R.Y.Li, *Journal of Applied Polymer Science*, **52**(2), 945(1994)
- 10 V.K.Kaushik, *Polymer Testing*, **19**(4), 17(2000)
- 11 J.Mittal, R.B.Mathur, O.P.Bahl, *Carbon*, **35**(12), 1713(1997)
- 12 P.Bajaj, T.V.Streekumar, K.Sen, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **86**, 773(2002)
- 13 LIU Jie, WANG Peihua, LIU Chuan, CUI Ning, *Fabrication of High Strain High Tensile Strength Carbon Fiber*, CN99116758.9(2000)
(刘 杰, 王培华, 刘 川, 崔 宁, *超高应变高强度碳纤维制备*, CN99116758.9(2000))
- 14 W.X.Zhang, Y.Z.Wang, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **85**, 153(2002)
- 15 LIU Jie, LIANG Jieying, *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, **29**(3), 24(2002)
(刘 杰, 梁节英, *北京化工大学学报*, **29**(3), 24(2002))
- 16 LIU Jie, HE Zhenkun, WANG Shaotang, *New Carbon Materials*, **16**(3), 42(2001)
(刘 杰, 何振坤, 王绍堂, *新型炭材料*, **16**(3), 42(2001))
- 17 LIU Chuan, LIU Jie, WANG Peihua, *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, **26**(4), 30(1999)
(刘 川, 刘 杰, 王培华, *北京化工大学学报*, **26**(4), 30(1999))
- 18 LIU Jie, WANG Pinghua, *New Carbon Materials*, **14**(1), 48(1999)
(刘 杰, 王平华, *新型炭材料*, **14**(1), 48(1999))
- 19 P.H.Wang, J.Liu, Z.R.Yue, *Carbon*, **30**(1), 113(1992)
- 20 J.C.Chen, I.R.Harrison, *Carbon*, **40**, 25(2002)