

聚丙烯腈热结构化研究进展

唐建国

(青岛大学纺织服装学院, 青岛, 266033)

提要 本文概述了近年来,特别是90年代以来,国内外文献中对聚丙烯腈热结构化反应的原理、产物结构、热结构化动力学模型和产物的机械性能、阻燃性能、电性能和电化学性质等的研究成果。

关键词 聚丙烯腈,热结构化,热稳定化,预氧化

1 前言

1.1 丙烯腈聚合物热结构化发展简况

在本世纪40年代,经过10年的努力,聚丙烯腈(PAN)得以商品化(Du Pont,美国),1952年制备丙烯腈与第二单体的共聚物得以成功^[1]。经许多人的努力^[2,3],利用聚丙烯腈纤维制备碳纤维获得成功,聚丙烯腈的热结构化伴随着碳纤维的发展而同时诞生并不断发展。在以PAN、黏胶(Rayon)、沥青(Pitch)为原料制备碳纤维的技术中,仍以PAN为最佳。

近几年,对热结构化研究的内容发生了转移,由单纯的工艺研究转入反应机理、动力学模型、性能等方面的研究,由制备碳纤维为目的的研究转入不燃烧性能、多孔电极材料、电性能的研究,呈方兴未艾之势。本文将对上述研究成果,特别是90年代以来的文献,加以评述。

1.2 热结构化的概念

以制备碳纤维为目的的热结构化处理,分为两个主要阶段,在300℃以下的热稳定化或预氧化和升温至1000℃以上的碳化(Carbonization),其原理是基于对聚丙烯腈中的侧氰基($-\text{C}\equiv\text{N}$)在高于200℃的温度下进行热聚合, $-\text{C}\equiv\text{N}$ 转化为以 $-\text{C}=\text{N}-$ 为特征的环境结构或大分子之间的交联结构。在空气介质中进行这种热处理时,伴随着氧化反应的发生。在700℃~900℃的温度下热处理的产物就已具有接近碳纤维的导电性,电导率为 10^1S/m 。随着对非碳纤维制备的热处理工艺研究的发

展,上述名词已不再能准确地反映这种热处理的内涵,进入90年代以来,文献中^[4,5]将900℃以下的热处理称为热结构化。实际上,PAN在大于200℃的温度下受热,无论处在惰性气体(氮气)中,还是在空气(氧气)中,其结构总在发生变化,不同的受热阶段得到的产物性能也是不同的,所以,广义上说,热结构化一词适用于热处理的整个温度范围。鉴于文献报道内容,本文侧重于900℃以下的PAN热结构化的介绍。

2 PAN的物理结构和氰基聚合化学

2.1 PAN的螺旋结构

固态的PAN链的排列影响 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基的热聚合反应。1950年Houtz^[6]总结了PAN的侧序结构(Laterally Ordered Structure)。由于PAN分子内 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基的排斥作用致使PAN分子内形成“无规棒状螺旋”结构,1979年Olive等^[7]将其描写为如图1(1)所示的结构,这些棒状螺旋以图1(2)的方式堆砌。在高拉伸的



唐建国 男,1958年生。青岛大学纺织服装学院应化系副教授。1982年毕业于原山东纺织工学院化学纤维专业,后在浙江大学研修高分子工程。自1988年以来从事导电高分子材料和导电纤维的研究工作,先后主持省级研究课题多项,在国内外有影响的刊物上发表论文10余篇。目前的研究方向是饱和碳链聚合物导体的理论和应用。

情况下链发生取向,但“螺旋”并不伸展为全反式构象,而作为“棒”发生相互位移。

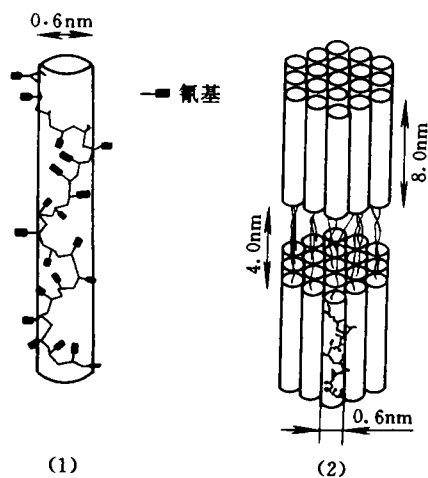


图1 PAN链(1)棒状螺旋结构及
(2)棒状结构的堆砌结构

2.2 成环的立体化学

在PAN热结构化中,基于对立体化学的考虑和“侧序”排列,文献中常将分子内氰基的聚合产物表示为聚亚胺(Polyimine)侧链(图2),在全反式构象的全同立构状态下PAN的环化,其产物结构如图3所示^[8]。

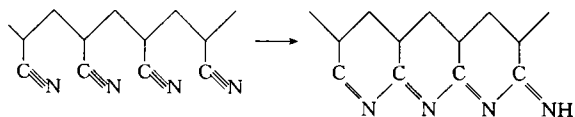


图2 聚丙烯腈中的侧氰基热聚合产物聚亚胺示意图

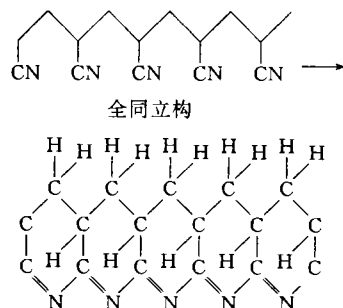


图3 全同立构PAN通过氰基聚合得到部分
芳环结构的环化产物

间同结构的环化将得到一个折绉熔环结构(图4),这种环呈现较高的能态,实验证明,全

同立构、间同立构和无规立构都能环化,等规立构没有特别的优势。

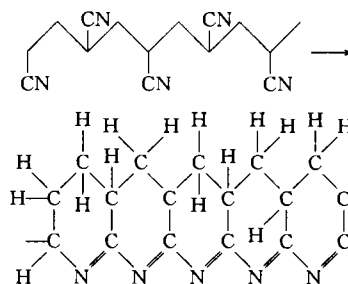


图4 间同立构PAN通过氰基聚合而得到非
平面的折皱环

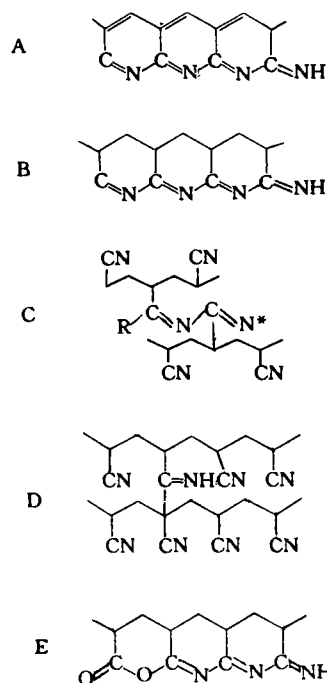
图1所示的“棒状螺旋链”是由分子内相邻氰基的非平行排列引起的低能量状态,这种情况下就容易产生分子间的交联聚合^[8]。显然,这种分子间的氰基聚合是无立构规整度选择性的。

2.3 热结构化产物的结构

从50年代起,就有人陆续提出各自对热结构化产物结构的看法,现将为人们所接受的主要结构列于图5。

大量的文献报道说明,以生产碳纤维为目的的热结构化中,氧气介质下的热结构化产物所产生的碳纤维的物理机械性能优于氮介质,氧介质参与反应及所生成产物的结构示于图6。

对纤维束的连续热结构化所得产物的形态结构的研究^[9]表明,在拉伸状态下的热稳定化产物,其链有序度、取向指数和晶体尺寸都略大于零拉伸(即,定长条件下)状态下热结构化产物的相应参数,并且,在215℃附近,以上3个参数都出现极大值,而后趋于下降。关于拉伸比对热结构化产物取向的影响,Tse-hao Ko^[10]的研究结果表明,罗拉速比在1.5时取向最大,环化指数AI随罗拉速比的增加而几乎呈线性增加。对PAN在650℃~900℃的热结构研究^[5]表明,700℃热结构化的PAN具有1510mm³/g的孔体积,孔径在3~15 nm范围,是导电的多孔材料,它在离子渗透电极材料方面有应用价值。

图5 文献中报导的 PAN 热结构化产物的结构^[8]

A—全芳环结构;B—部分芳环结构(大部分文献接受的结构);C—分子间的对偶极氮反应,自由基引发;D—偶氮甲基;E—共聚单体引发的环化

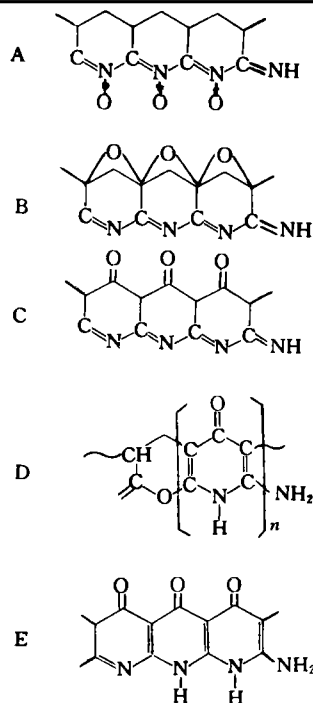
2.4 热结构化反应的调节和一些重要的影响因素

2.4.1 PAN 分子量的影响 Jin-shy Tsai 等人^[11]近期研究了 PAN 分子量($\bar{M}_w = 1.65 \sim 4.29 \times 10^5$)对热结构化产物和最终碳纤维性能的影响,发现随分子量增加,PAN 原纤维的截面呈扁豆型,热结构化中起始放热温度变高,热结构化产物的环化指数 AI 较高,最终碳纤维的机械性能也随分子量的增加而增加。

2.4.2 催化和增塑

共聚单体的羰基催化作用^[11~13]已被认可,而采用低分子化合物预处理的增塑和催化,近几年研究较多。

Mathur 等^[14]选用醋酸为催化剂,在 92℃~95℃,使 PAN 纤维吸收 5.8(wt)%的醋酸,在零负荷(完全自然松弛)的状态下热处理,纤维大分子的取向得到改善。若醋酸处理后,再用 5%高锰酸钾水溶液(82℃,3 分钟)处理,起到

图6 聚丙烯腈与氧反应的产物^[8]

A—环化氮结构;B—带环氧桥结构;C—酮氧结构;
D—梯形结构的形成;E—丙烯酰胺

催化环化的作用,活化能由 119.32kJ/mol 降至 108.12kJ/mol,起始环化温度降至 190℃,放热量增加至 134J/g(意味着环化的上升),热收缩值得以降低。相应的机理可能是:(1)醋酸增塑是因为低分子物质渗入纤维内部并发生如图 7(1)所示的作用;(2)高锰酸钾的催化作用表现为如图 7(2)所示的作用,即碱负离子催化。

Wen-yen Chiang^[15]以伯胺作为改性试剂,用自制的均聚和共聚 PAN,在 150℃以下的低的热处理温度得到—C≡N 反应程度与反应时间的关系曲线(如图 8 所示)。由图可知,在 150℃、3 小时下,—C≡N 反应程度为 60%。其反应机理如图 9 所示。此种改性方法将加入了伯胺的 PAN 均聚或共聚物溶液浇膜,干燥后再热处理。在 100℃、6 小时处理 PAN—EDA(EDA 为 1,2-乙二胺)共聚物所得产物的吸水量可达到 18%,当伯胺量增至很大,可变为水溶性的产物。

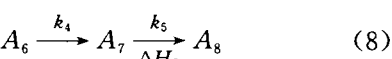
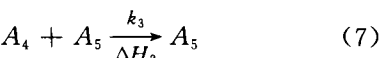
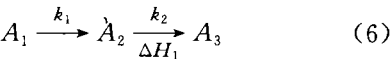
利用铜盐羟胺水溶液对 PAN 热处理的催

$$\begin{aligned} & \text{式中 } ABS(2240\text{cm}^{-1}) \\ &= E(2240) \cdot L \cdot A(2240) \quad (2) \\ & \quad \quad \quad ABS(1590\text{ cm}^{-1}) \\ &= E(1590) \cdot L \cdot A(1590) \quad (3) \\ & \frac{E(2240)}{E(1590)} = \frac{ABS(2240\text{ cm}^{-1})_{t=0}}{ABS(1590\text{ cm}^{-1})_{t \rightarrow \infty}} \quad (4) \\ & f = \frac{E(2240)}{E(1590)} \quad (5) \end{aligned}$$

式中 E ——相应的吸收强度常数；
 L ——光路径长度；
 ABS ——测得的吸收值；
 f ——吸收强度常数比。

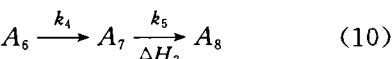
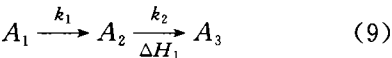
实验中测得 $f=0.29$ ，以 1.5d 的 PAN 纤维和含有 5% 的甲磺酸($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)的 PAN 膜作为对比样，按对应于 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 聚合的放热模型考虑，动力学过程如下。

(1) 对 PAN 膜而言，含有两个串联一级反应和一个自动加速反应：



式中 $A_1 \sim A_8$ 为设定的热结构化过程产物的表示符，其中， A_1 和 A_6 表示氰基； $k_1 \sim k_5$ 为反应速度常数； $\Delta H_1 \sim \Delta H_3$ 为相应反应的反应放热量，实验结果作于图 10。

(2) 对 PAN 纤维而言，含两个串联一级反应：



所得动力学实验曲线和拟和曲线如图 11。

M · G · Dunhan^[21] 对连续变化温度的热结构化动力学模拟的研究对丝束连续热处理过程很有意义。Dunhan 将纤维束处理为圆柱体，将反应机理归纳简化为 3 组反应：(1) 环化反应；(2) 脱氢反应；(3) 与氧的反应，为求取速度常数寻得了方便。他将无因次物料平衡方程、氧

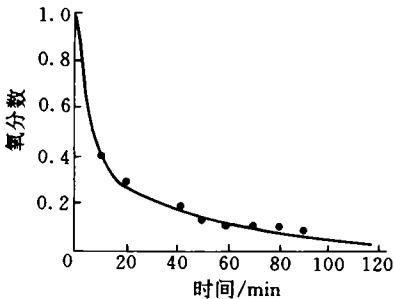


图 10 PAN 膜 265 C 下空气介质中双重串联一级动力学分析

● 实验数据；—— 计算结果； $(A_1)_0=0.6814[(A_1)_0$ 是式(6)中的起始氰基团的红外吸收强度，相应的表示 A_1 的浓度]， $k_1=0.5462$ ， $k_2=0.2435$ ， $k_4=0.1865$ ， $k_5=0.0168$

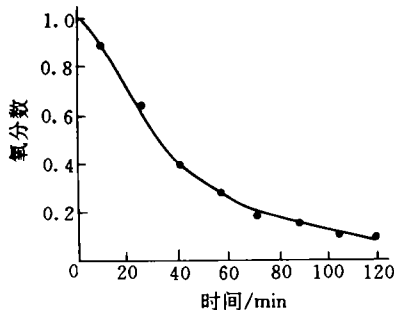


图 11 1.5 d(旦)PAN 纤维 265 C 下空气介质中的双重串联一级反应动力学分析

● 实验数据；—— 计算结果； $(A_1)_0=0.627[(A_1)_0$ 是式(9)中 A_1 的红外吸收强度，相应的表示 A_1 的浓度]， $k_1=0.0719$ ， $k_2=0.0585$ ， $k_4=0.3683$ ， $k_5=0.0112$

沿纤维束径向扩散的无因次浓度方程和能量平衡方程联立求数值解得到预测结果并与实验结果相比较，得到图 12 和图 13。图 12 说明模型预测的丝束中心温度很好地拟合实测温度。从图 13 可看出预测的纤维组成能很好地拟合最终测定结果。

4 热结构化产物的性能

300℃下的热结构化研究^[22]，采用 190℃-225℃-275℃-200℃的温度程序所得碳纤维的机械性能比 190℃-225℃-275℃-300℃的要好，前者的模量为 198GPa、抗张强度为 3.31GPa、密度1.766g/cm³、片层堆砌高度 L_c

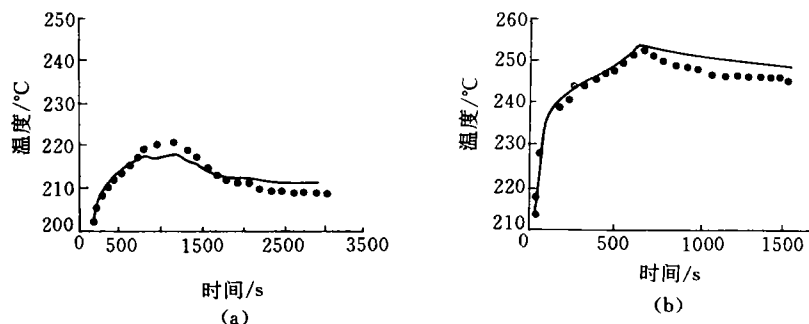


图 12 模型预测和实测的丝束中心的温度比较

(a) 60000 单纤; (b) 12000 单纤;

(曲线为预测值; 点为实验值)

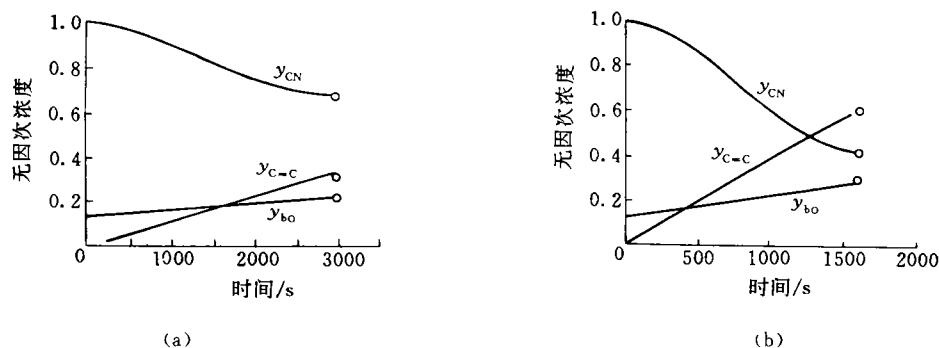


图 13 模型预测和实测的丝束中心的纤维组成的比较

(a) 60000 单纤; (b) 12000 单纤

— 预测值; ○ 实验值; y_{CN} , $y_{C=C}$, y_{bo} 分别为氰基团、脱氢聚合物和结合氧的无因次浓度

(nm) 为 1.72, 后者的相应值为 180GPa、2.27GPa、1.69g/cm³ 和 1.45nm。多数研究者还在持续升温的条件下研究性能的变化, Wang Pinghua 等^[9]在相应阶段温度下取样测负荷伸长曲线(如图 14 所示)、负荷伸长性能随结构化反应的进展变劣。但在对比实验中发现, 在改变热结构化张力条件时, 如在拉伸下进行热结构化处理, 其产物的抗张强度下降要小(相差 0.529cN/dtex), 伸长率下降要略大一些(相差约 3%)。

改变 PAN 热结构化中的拉伸比^[10, 22], 对纤维密度(图 15)、热结构化皮芯差异(皮芯比, 图 16)、阻燃性能(氧指数 LOI , 图 17)均有相应的影响。从相应的图中可发现随拉伸比的增加, 密度出现极大值、皮芯比单调下降、氧指数亦随拉伸比增加而增加。

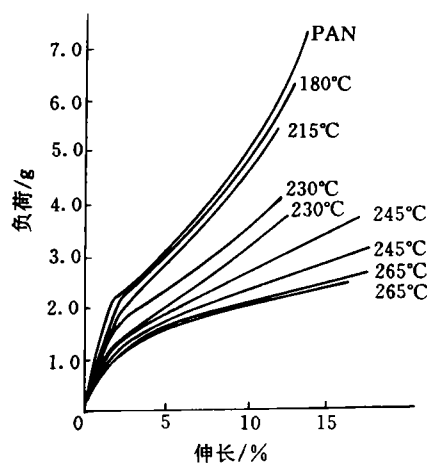


图 14 PAN 纤维和拉伸下的热结构化纤维的负荷-伸长曲线

将 PAN 短纤维进行热结构化^[23], 并将其进一步与 Cu⁺ 化合物反应制得导电化产物, 其

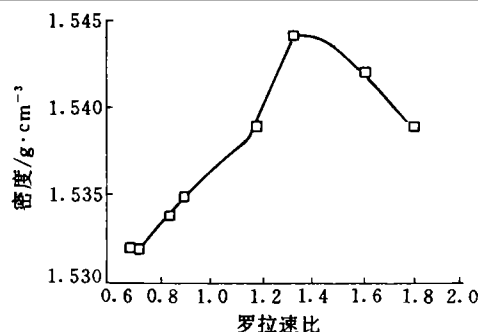


图 15 热结构化中改变拉伸比引起的密度变化

DSC 图上无明显的吸热和放热峰,表明其具有良好的耐热性,导电率达 10^4 S/m 。700℃下获得的热结构化产物^[4,5,24],是多孔结构的导电材料(其电流(C)-电压(V)特性曲线^[24]示于图 18)在 0.5~4.5V 范围内具有氧化还原的可逆性,它可作为电极和离子渗透材料。

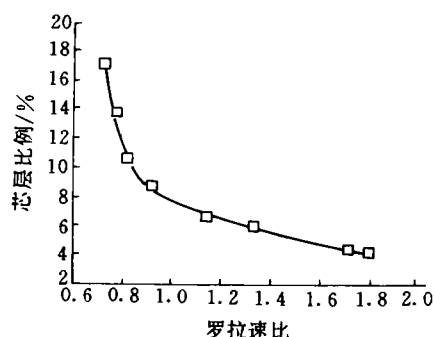


图 16 热结构化中改变拉伸比引起的未充分热结构化的芯层比例

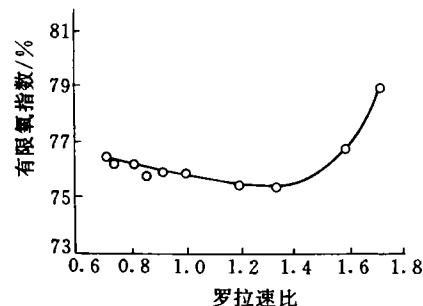


图 17 氧指数随热结构化拉伸比的变化

5 结语

综上所述,PAN 纤维在 200℃以上进行热结构化处理,依其处理的温度时间不同,所得到的产物性能具有很大的差异,但各有其相应的

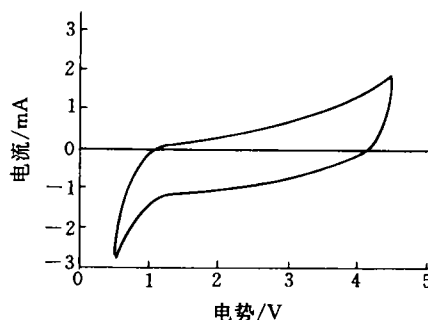


图 18 700℃热结构化 PAN 的电流(C)-电压(V)特性曲线
(电压变化速率 1 mV/s)

应用价值。300℃以下热处理温度的热结构化产物是制备碳纤维的优质原料,500~900℃的热结构化产物是导电的优质多孔电极材料。热结构化处理的动力学模拟虽尚不成熟,但确有重要的应用价值。

6 参考文献

- 1 Ford J E. Textiles, 1992, 2: 10~14
- 2 Henrici-Olive G and Olive S. Advances in Polymer Science 51: Industrial Developments. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1983, 1~60
- 3 Johnson J W, Phillips L N and Watt W. Brit. Pat 1110791. 1968
- 4 Sawtschenko L, Jobst K and Schwarenborg M, et al. Synth Met, 1991, 41~43: 1165~1168
- 5 Eichler M. Synth Met, 1991, 41~43: 1123~1126
- 6 Houtz R C. Textile Res J, 1950, 20: 786
- 7 Olive G H and Olive S. Adv Polym Sci, 1979, 32: 123
- 8 Bashir Z A. Carbon, 1991, 29(8): 1081~1090
- 9 Wang P H, Lin J and Yue Z, et al. Carbon, 1992, 30(1): 113~120
- 10 Ko T H. J Appl Polym Sci, 1993, 47: 707~715
- 11 Tsai J S and Lin C H. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 3045~3050
- 12 Rajalingam P and Ganga R. Macromol Chem Phys, 1991, C31(283): 301~310; 1993, 47: 707~715
- 13 Kim J, et al. Polym Engin and Sci, 1993, 33(22): 1452~1457
- 14 Mathur R B, Mittal J and Bahl O P. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 469~476

(下转第 216 页)

Preparation of Hydrogels and Their Applications

Liu Feng, Zhuo Renxi

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072)

Summary This paper describes the preparation methods of “general” and “environmental - sensitive” hydrogels, and their applications as biomaterials in immobilization of enzymes and cells, immunoassay, and controlled release of drugs.

Key words Hydrogels, Immobilized enzymes, Immobilized cells, Immunoassay, Drug controlled delivery

(上接第 233 页)

- 15 Chiang W Y and Hu C M. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1990, 28: 1623~1636
- 16 李建明. 中国纺织大学学报, 1992, 18(4): 22~28
- 17 杨年慈, 从斌, 吴宗铨. 合成纤维, 1989, 12(5): 26~32
- 18 Joseph J R. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1984, 22: 1211~1222
- 19 Shimada I and Takahagi T. J Polym Sci, Part A, Polym

Chem, 1986, 20: 1989~1995

- 20 Collins G L, Thomas N W and Williams G E, et al. Carbon, 1988, 5: 671~679
- 21 Dunham M G and Ediet D D. Carbon, 1992, 3: 450~435
- 22 Ko T K. J Appl Polym Sci, 1991, 142: 1949~1957
- 23 唐建国, 李祚启和王有泉等. 纺织学报, 1995, 1: 4~10
- 24 Sawtschenko L, Jobst K and Froehner J, et al. Synth Met, 1993, 51: 109~114

Thermally Structurizing Polyacrylonitrile

Tang Jianguo

(Textile and Garment Faculty, Qingdao University, Qingdao, 266033)

Summary A review with 27 references on thermally structurizing principles, product structure, kinetic model of polyacrylonitrile, and physical mechanical characteristics of thermally structurized polyacrylonitrile.

Keywords Polyacrylonitrile, Stabilization, Preoxidative, Structurized

• 书 讯 •

《安全工程大辞典》

该书是我国安全科学与工程领域的第一部大型工具书。它按照安全科学学科分类的内在逻辑和工程领域的长期实践以及安全科学与工程技术的未来发展的需要, 收集、整理和规范了近 2000 个词条。全书共十八篇, 涉及化工、石油化工、冶金、矿山、核工程、机械、纺织、轻化、建材、基本建设、交通运输等行业以及劳动安全、公安消防、防灾保险、设计科研、安全监督、监察、检察等部门的广泛领域以及相关的经济部门, 生产科研领域等。该书 1995 年 11 月已由化学工业出版社出版。欲订阅者请与化工出版社期刊部联系, 电话/电传(010) 4918318。定价 120 元。