

聚丙烯腈基碳纤维原丝热稳定化研究进展

Review on the Thermal Stabilization of PAN-Based Carbon Fiber Precursors

于美杰¹, 王成国¹, 朱 波¹, 徐 勇²

(1 山东大学 材料科学与工程学院山东省碳纤维工程技术研究中心, 济南 250061; 2 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

YU Mei-jie¹, WANG Cheng-guo¹, ZHU Bo¹, XU Yong²

(1 Carbon Fiber Engineering Center of Shandong Province, College of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2 State Key Lab for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 综述了近年来聚丙烯腈基碳纤维原丝热稳定化过程的研究进展, 结合自己的研究结果系统地评述了热稳定化反应机理、预氧丝的微观组织结构以及工艺参数对热稳定化的影响, 并在此基础上对聚丙烯腈纤维热稳定化的研究前景进行了展望。

关键词: 聚丙烯腈; 碳纤维; 热稳定化

中图分类号: T Q342⁺.3; T Q342⁺.74 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)11-0009-00

Abstract: The research progress of thermal stabilization of polyacrylonitrile-based carbon fiber precursors was reviewed. The mechanism of stabilization reactions, the microstructure of stabilized fibers and the effect of processing parameters were discussed in detail. The study prospective of thermal stabilization was proposed.

Key words: polyacrylonitrile; carbon fiber; thermal stabilization

碳纤维具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变、导电、传热和热膨胀系数小等一系列优异的性能, 被广泛应用在体育休闲用品和高科技工业领域, 特别是在航空航天领域具有极大的应用前景, 被誉为 21 世纪最有生命力的新型材料^[1,2]。其中, 聚丙烯腈 (PAN) 基碳纤维由于具有较高的抗拉强度、弹性模量和碳化收率, 成为当前碳纤维工业生产的主流^[1]。PAN 基碳纤维的制备一般要经过纺丝、热稳定化和碳化三大工艺过程。热稳定化, 又称预氧化, 是整个过程中非常关键且耗时最长的工艺, 对最终碳纤维的结构与性能起着决定性作用。

迄今为止, 碳纤维行业工作者对聚丙烯腈原丝的热稳定化进行了大量的研究, 但由于实验条件和测试方法的差异, 导致对热稳定化反应机理、热稳定化过程中组织结构的演变和工艺参数的影响等问题存在不同的认识。为了进一步掌握 PAN 原丝热稳定化的规律, 本文将结合自己的研究结果, 对国内外的研究进展进行分析评述, 从以上三个方面系统地剖析 PAN 原

丝的热稳定化过程, 从而为制备高性能碳纤维提供一定的理论指导。

1 聚丙烯腈纤维的热稳定化反应机理

1.1 化学变化和结构转变

对于 PAN 纤维热稳定化反应的研究早在 20 世纪 50 年代就开始了, 最初的 PAN 纤维的环化结构是由 Houtz^[3] 提出来的, 他的环化概念被后来的研究者接受并加以改进。Burlant^[4], La Combe^[5], Grassie^[6] 及其合作者分别于 1956, 1957, 1958 年提出了一种部分芳环结构, 这就是现在经常被引用的聚酰亚胺“梯形结构”, 如表 1(2) 所示。然而, 随后一些研究者如 Schurz^[7], Grassie^[8], Conley^[9] 以及 Peebles^[10] 等人又提出了不同的反应机理。有研究者认为热稳定化的主要反应是分子间的反应, 而 Bahl 和 Manocha^[11] 指出, 假如热稳定化反应在分子间进行, 那么随着反应的进行预氧丝的抗拉强度和杨氏模量将会随之增加, 但实

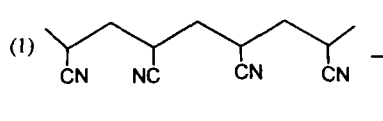
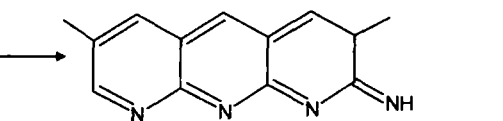
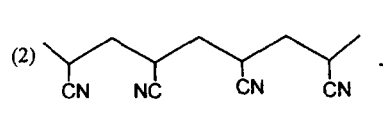
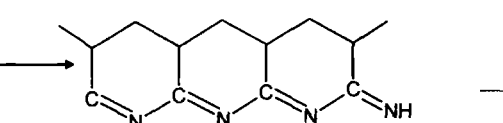
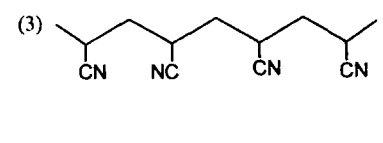
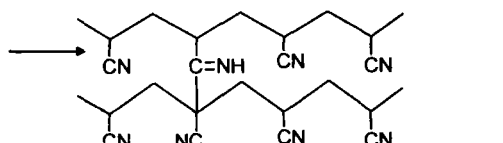
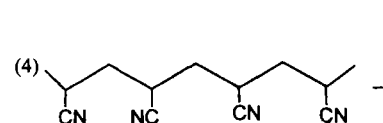
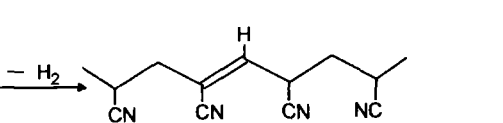
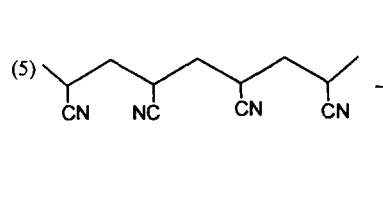
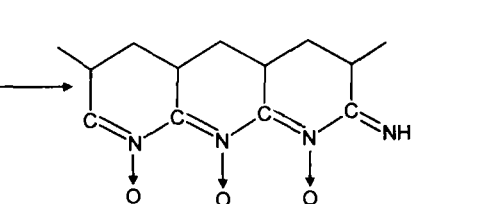
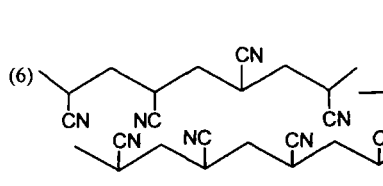
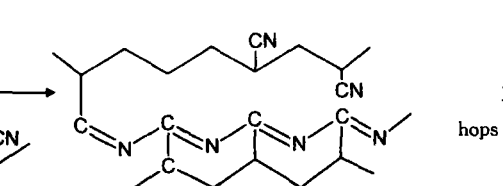
验结果却与此相反。Gupta 和 Harrison^[12] 也认为分子内环化反应才是热稳定化的主要反应, 而分子间交联只能在 300 ℃ 以上的有氧气氛中进行。Warner 等人^[13] 则将热稳定化过程中复杂的化学反应分成两类, 称之为初始反应和相继反应, 同时提出了扩散控制和反应控制两种反应机理。

可见, 迄今为止国内外文献中报道的热稳定化反应机理很多(如表 1 所示), 而且其中甚至有截然不同的观点。经分析, 主要是由以下原因造成的: (1) 不同

的研究者所采用的 PAN 原丝组分和配比可能不同。大量研究表明^[14-17], 共聚单体不同的 PAN 原丝具有不同的热性能, 并由此造成不同的环化反应机制; (2) 所采用的热稳定化实验工艺不同。温度、时间、加热速度、热稳定化气氛等工艺参数都对热稳定化反应的动力学和热力学有直接影响, 例如 Watt 指出, PAN 纤维在惰性气氛和氧化性气氛下具有不同的反应机理^[18]; (3) 热稳定化反应机理的提出, 大部分是建立在红外光谱、核磁共振等分析测试技术上, 因此, 不同研究者对

表 1 文献报道的热稳定化反应机理^[3-10]

Table 1 Stabilization reaction schemes reported in literature

(1) 		Fully aromatic cyclized structure —Houtz (1950)
(2) 		Partially cyclized aromatic structure —Buriat, La Combe, Grassie (1956-1958)
(3) 		Azomethine Crosslink —Schurz et al (1957)
(4) 		1,1,2 trisubstituted olefin —Conley and Bleron (1963)
(5) 		Cyclized nitron structure —Peebles and Brandrup (1966)
(6) 		Propagation crosslink whereby cyclization hops from chain to chain—Grassie and Hay (1962)

谱图解析的差异, 也是造成观点不一致的原因之一。

1.2 物理变化

颜色变化是热稳定化反应的最直观表象, 在 160 ℃ 左右原丝颜色由白色开始转变成淡黄色, 随着温度的升高逐渐变成黄色、棕色、棕黑和黑色。Pai Verneker 和 Shaha^[19] 发现采用碱处理过的 PAN 溶液, 会发生与热稳定化处理时相似的变色反应; McCartney 指出变色是由于氰基的环化反应导致的, 而 Bashir^[20]

则认为颜色转变并不能作为环化反应的判据。笔者的实验结果表明, 在非氧化性气氛下对 PAN 共聚纤维进行热稳定化处理后, 纤维也发生了颜色转变, 在空气中进一步处理后纤维颜色加深, 由此说明环化反应与颜色转变密切相关, 而氧的结合更能促进发色基团的形成, 但氧化性气氛并不是纤维颜色变化的根本原因。

PAN 纤维的伸长或收缩是热稳定化过程中物理化学变化的另一个重要特征。Warner^[21] 等人在不同

实验条件下对原丝的热收缩行为作了详细分析,他们认为纤维经历了一级收缩和二级收缩两个收缩过程。在 PAN 的玻璃化转化温度左右,纤维发生一级收缩,即熵收缩,此类收缩仅与原丝在热定型过程中的牵伸历史有关,而与热稳定化反应无关。随着温度升高,熵收缩导致纤维张力增加,当温度上升到化学反应开始时,纤维发生二级收缩,此类收缩与化学反应有关,故也称为化学收缩。Wang^[22]提出低温预牵伸能抑制纤维收缩,并起到促进环化反应的作用。

目前,对于热稳定化过程中 PAN 纤维的颜色变化,尤其是收缩行为的变化以及由此带来的应力变化的相关研究还停留在宏观层面上,而其内在机理还有待于进一步深入研究。

1.3 原丝组成对热稳定化反应机理的影响

原丝共聚单体的化学结构和性质对改变 PAN 纤维热学性能起到非常重要的作用。共聚 PAN 纤维使热稳定化反应由自由基反应转变为离子型反应。如共聚单体衣康酸(IA)的引入,使环化活化能降低 21~42kJ/mol,起始反应温度向低温侧移动,放热峰宽化,使热稳定化过程顺利可控;此外,共聚单体还起到氧渗透促进剂的作用,提供氧向纤维芯部扩散和渗透的分子级通道,使预氧化反应过程中的扩散反应易于进行,可制得均质、无皮芯结构的预氧丝^[1]。许多研究结果表明^[14-17],丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、衣康酸(IA)、丙烯酰胺(AM)等共聚单体都能在一定程度上促进环化反应或脱氢反应的速度,缓解放热反应。Lynch 和 Wilkinson^[38]提出以胺或胺阳离子中和的含硫酸基团的共聚单体能使共聚物的放热峰显著降低。

2 预氧丝的微观组织结构

均质的预氧丝结构是获得优质碳纤维的一个重要

前提,而实际生产中预氧丝往往会形成“皮芯”结构和缺陷。吕春详等人^[23]采用 XPS 测得预氧丝的表面含氧量高于平均含氧量,指出皮芯结构的形成是由于氧扩散不均匀造成的。Kikuma 等人^[24,25]采用 Auger 技术分析的结果表明 O、N 元素的分布是均匀的,但其化学状态的分布却不均匀。Layden^[26]在均聚 PAN 纤维中发现,皮层与芯部的界面是由内向外推移。Tse-Hao Ko 等人^[27]在体视显微镜中观察预氧丝的断口组织,发现纤维外层是层状环形结构,而芯部则是辐射状结构,他提出的预氧丝微观结构模型如图 1 所示。本工作利用光学显微镜观察了两种不同的制样方法(金相制样法和超薄切片法)获得的预氧丝皮芯结构,结果如图 2 所示。从图中可以看出,经磨抛处理后预氧丝的皮肤层和芯部不在同一平面上,而切片纤维的皮肤颜色较深,芯部颜色较浅。由此说明,预氧丝的皮肤结构主要是由于热稳定化不均匀造成的。皮肤热稳定化比较充分,含氧量高,组织致密,微纤脆性较高,而芯部的热稳定化不足,含氧量低,微纤韧性较高。

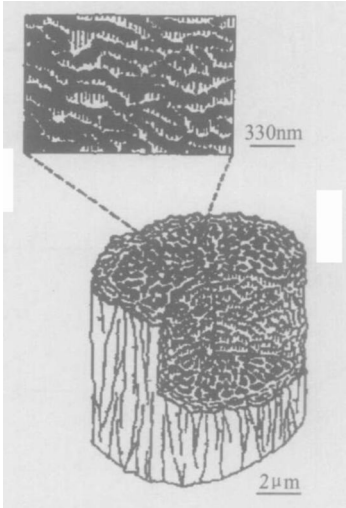


图 1 Tse-Hao Ko 提出的预氧丝微观组织结构模型
Fig. 1 The microstructure model proposed by Tse-Hao Ko

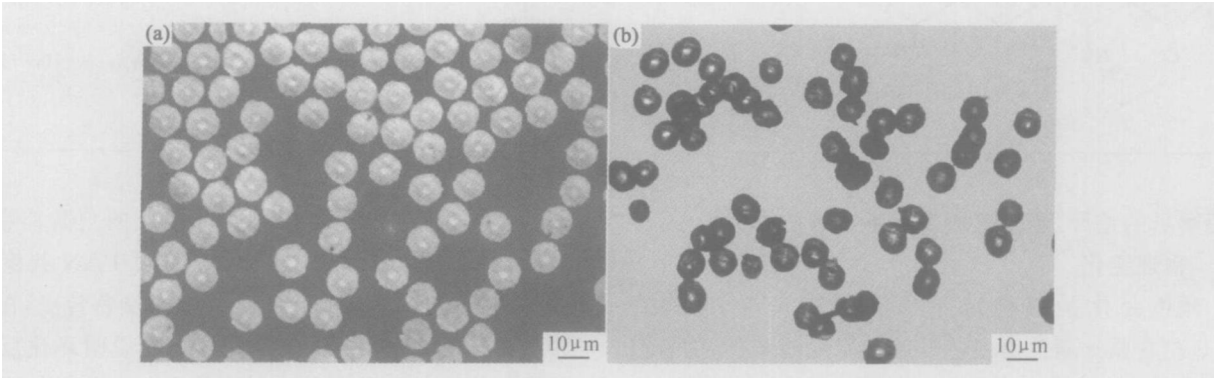


图 2 预氧丝皮芯结构的光学显微图片 (a) 金相制样法; (b) 超薄切片法
Fig. 2 Optical image of “skin-core” microstructure of stabilized fibers (a) metallography; (b) ultra-thin sections

3 热稳定化工艺

3.1 温度和时间

热稳定化温度和时间的优化对控制反应放热、提高反应速度和控制纤维成分和结构变化具有非常重要的作用。一般认为,热稳定化温度在 180~280℃比较合适^[28],因为温度过低,环化反应速度非常缓慢,将使生产效率大大降低^[29];而温度过高,又会导致过度氧化,使碳化收率降低。但 Mathur 等人^[30]却提出了一种新观点,即热稳定化的最高温度应该在 350~400℃范围内。这种高温热稳定化方法虽然具有降低纤维的氢含量,减少碳化过程中焦油产量的优点,对碳纤维的工业化大规模生产非常有利,但却在很大程度上降低了碳纤维的性能。笔者在研究工作中发现,当温度低于 240℃时纤维氧含量的增加非常缓慢,即使延长热稳定化时间,氧含量的增加也不明显;然而当温度高于 270℃以后,纤维的氧含量出现了剧增的趋势,实验结果如图 3 所示。当热稳定化温度过高时,预氧丝会出现皮芯结构,甚至心部出现孔洞,这种缺陷会使碳纤维的抗拉强度大大降低。为获得高性能碳纤维,在 PAN 原丝的热稳定化过程中应严格控制温度与时间的合理匹配。

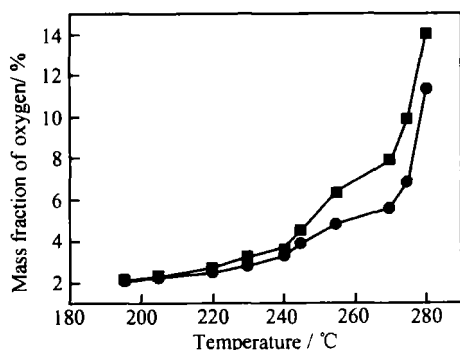


图 3 PAN 纤维氧含量随温度和时间变化
(■每温区加热 8min; ●每温区加热 6min)

Fig. 3 Changes of oxygen content of PAN fibers as a function of time and temperature
(■ heated for 8min in each temperature zone; ● heated for 6min in each temperature zone)

3.2 牵伸

热稳定化过程的张力牵伸是制取高性能碳纤维的必备条件^[31]。早在 1963 年,英国航空研究所的 Watt 等人就在热稳定化过程中对纤维施加了牵伸,打通了制造高性能碳纤维的通道^[1]。但直到目前,牵伸的作用机理仍然不是很清楚。笔者在多次实验中发现,在总牵伸比一定的条件下,牵伸比在不同温度阶段分配的不同,对碳纤维强度会产生不同的影响。在热稳定

化低温阶段如果对纤维施加较大的牵伸比,而高温阶段保持定长时,能够获得较高强度的碳纤维,而如果低温阶段的牵伸比较小,高温阶段牵伸比较大,则会造成碳纤维强度大大降低。Wu^[32]认为在 190~210℃范围内,牵伸具有促进环化反应的作用;而在 210~230℃范围时,牵伸反而会阻碍分子链运动,抑制环化反应的进行。在连续化生产中,热稳定化牵伸比的确定还要充分考虑与后期碳化过程中牵伸比的合理匹配,而且要想更加有效的利用热稳定化牵伸,进一步分析牵伸的作用机理仍是目前亟待解决的重要课题之一。

3.3 日本专利中的热稳定化工艺

在碳纤维的连续化生产中,热稳定化工艺的确定不但要充分考虑原丝成分、纺丝工艺(干纺或湿纺)、原丝性能(纤度、孔隙率和抗拉强度等)等先驱体条件对热稳定化过程的影响,而且还要注意热稳定化工艺与后期碳化工艺的合理匹配。日本东丽、东邦、三菱是国际上生产碳纤维的三大巨头公司,日本专利中报道的热稳定化工艺对我国的碳纤维生产也起到了一定的借鉴作用。如东邦 Tenax 公司在 JK 2004~60126 中报道的生产超高强中模高伸碳纤维时所采用的预氧化工艺是将 12K 原丝在空气中 230~260℃范围内梯度升温,牵伸比为 1.00 倍;三菱人造丝公司在 JK 2004~238779 中报道的对 12K 原丝采用的预氧化温度范围是 220~260℃,气氛也为空气,但牵伸比为 -5%;。东丽在 JK 2004~244771 中报道的对 24K 原丝的预氧化工艺是在 250℃空气中拉伸 0.9 倍^[34]。

4 展望

近年来有关聚丙烯腈基碳纤维原丝的热稳定化研究已经取得了显著的成果,特别是热稳定化反应机理和实验工艺方面的研究较多,但纤维微观组织结构的研究还相对比较匮乏。目前这方面的研究仅仅停留在皮芯结构上,而采用更先进的分析测试技术进行纳米级的精细结构分析尚未见报道。笔者已经利用高分辨透射电镜(HRTEM)分析了 PAN 原丝的精细组织结构^[33],在此基础上进一步研究热稳定化过程中预氧丝微观组织结构的演变,并建立不同阶段的结构模型,将是一个重要研究方向。热稳定化过程中氧扩散及与分子链结合的热力学和动力学,以及牵伸对最终碳纤维性能影响的作用机理目前也尚未明了,有待于进一步研究。另外,迄今为止,国内外文献报道主要是针对小丝束纤维进行的实验研究,这与工业化生产的条件相差较大。因此,开展大丝束纤维的热稳定化实验,掌握工艺参数对物化反应、微观组织和纤维性能的影响规

律,从而指导碳纤维的大规模生产将具有重要的研究意义和研究价值。

参考文献

- [1] 贺福. 碳纤维及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 罗益锋. 世纪之交的世界碳纤维展望[J]. 新型碳材料, 1997, 12 (4): 5- 12.
- [3] HOUTZ R C. Orlon acrylic fiber: chemistry and properties [J]. Textile Research Journal, 1950, 20 (11): 786- 801.
- [4] BURLANT W J, PARSONS J L. Pyrolysis of polyacrylonitrile [J]. Journal of Polymer Science, 1956, 22 (101): 249- 256.
- [5] LA COMBE E M. Color formation in polyacrylonitrile [J]. Journal of Polymer Science, 1957, 24 (105): 152- 154.
- [6] GRASSIE N, HAY J N, MCNEILLI C. Coloration in acrylonitrile and methacrylonitrile polymers [J]. Journal of Polymer Science, 1958, 31 (122): 205- 206.
- [7] SCHURZ J. Discoloration effects in Acrylonitrile polymers [J]. Journal of Polymer Science, 1958, 28 (117): 438- 439.
- [8] GRASSIE N, HAY J N. Thermal coloration and insolubilization in polyacrylonitrile [J]. Journal of Polymer Science, 1962, 56 (163): 189- 202.
- [9] CONLEY R T, BIERON J F. Examination of oxidative degradation of polyacrylonitrile using infrared spectroscopy [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1963, 7 (5): 1757- 1773.
- [10] PEEBLES L H, BRANDRUP Jr J. A chemical means of distinguishing between conjugated and conjugated bonds[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1966, 98 (1): 189- 203.
- [11] BAHLO P, MANOCHAL M. Characterization of oxidized PAN fibers [J]. Carbon, 1974, 12: 417- 423.
- [12] GUPTA A, HARRISON I R. New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers [J]. Carbon, 1996, 34 (11): 1427- 1445.
- [13] WARNER S B, PEEBLES Jr L H, UHLMANN D R. Oxidative stabilization of acrylic fibres. Part 1: Oxygen uptake and general model [J]. Journal of Materials Science, 1979, 14: 556- 564.
- [14] KAKIDA H, TASHIRO K. Mechanism and kinetics of stabilization reactions of polyacrylonitrile and related copolymers II Comparison among the various types of copolymers as viewed from isothermal DSC thermograms and FT-IR special changes [J]. Polymer Journal, 1997, 29 (7): 557- 562.
- [15] SIVY G T, COLEMAN M M. Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers [J]. Carbon, 1981, 19: 127- 131.
- [16] GUPTA A K, PALIWAL D K, BAJAJ P. Effect of the nature and mole fraction of acidic comonomer on the stabilization of polyacrylonitrile [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59: 1819- 1826.
- [17] BANG Y H, LEE S, CHO H H. Effect of methyl acrylate composition on the microstructure changes of high molecular weight polyacrylonitrile for heat treatment [J]. Journal of Applied Polymer science, 1998, 68: 2205- 2213.
- [18] WATT W, JOHNSON W. Mechanism of oxidation of polyacrylonitrile fibers[J]. Nature, 1975, 257, 210- 212.
- [19] PAI VERNEKER V R, SHAHA B. On coloration of polyacrylonitrile: A nuclear magnetic resonance study [J]. Macromolecules, 1986, 19: 1851- 1856.
- [20] BASHIR Z, MANNS G, SERVICE D M, et al. Investigation of base induced cyclization and methine proton abstraction in polyacrylonitrile solutions [J]. Polymer, 1991, 32 (10): 1826- 1833.
- [21] WARNER S B, PEEBLES Jr L H, UHLMANN D R. Oxidative stabilization of acrylic fibres. Part 2: Stabilization dynamics [J]. Journal of Materials Science, 1979, 14: 565- 572.
- [22] WANG P H. Aspects on prestretching of PAN precursor: shrinkage and thermal behavior [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67: 1185- 1190.
- [23] 吕春详, 吴刚平, 吕永根, 等. 聚丙烯腈原丝氧化工艺的研究[J]. 新型炭材料, 2003, 18 (3): 186- 190.
- [24] KIKUMA J, KONISHI T, SEKINE T. Polymer analysis by Auger electron spectroscopy using sectioning and cryogenic cooling [J]. Journal of Electron Spectroscopy, 1994, 69: 141- 147.
- [25] KIKUMA J, WARWICK T, SHIN H J, et al. Tonner. Chemical state analysis of heat-treated polyacrylonitrile fiber using soft X-ray spectromicroscopy [J]. Journal of Electron Spectroscopy, 1998, 94: 271- 278.
- [26] LAYDEN G K. Retrograde core formation during oxidation of polyacrylonitrile filaments [J]. Carbon, 1972, 10: 59- 63.
- [27] KO T H, TING H Y, LIN C H. The microstructure of stabilized fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 35: 863- 874.
- [28] GUPTA A. New aspects in the oxidative stabilization of polyacrylonitrile-based carbon fibers [D]. The Pennsylvania State University, 1996.
- [29] RASKOVIC V, MARINKOVIC S. Temperature dependence of processes during oxidation of PAN fibers [J]. Carbon, 1975, 13: 535- 538.
- [30] MATHUR R B, BAHLO P, MITTAL J. A new approach to thermal stabilization of PAN fibers [J]. Carbon, 1992, 30 (4): 631- 663.
- [31] 王平华, 刘杰, 李仍元. 聚丙烯腈原丝连续预氧化过程中纤维张力的变化[J]. 合成纤维工业, 1991, 14 (5): 32- 35.
- [32] WU G P, LU C X, LING L C, et al. Influence of tension on the oxidative stabilization progress of polyacrylonitrile fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 1029- 1034.
- [33] BAI Y J, WANG C G, LUN N, et al. HRTEM microstructures of PAN precursor fibers [J]. Carbon, 2006, 44: 1773- 1778.
- [34] 罗益锋, 宋铁军. 近期日本PAN原丝及碳纤维专利动向[J]. 高科技纤维与应用, 2006, 31 (1): 16- 21.

基金项目: 国家“863”项目(2002AA304130)

收稿日期: 2006-03-28; 修订日期: 2006-09-03

作者简介: 于美杰(1979-), 女, 在读博士, 现从事聚丙烯腈基碳纤维及其复合材料的研究, 联系地址: 山东大学南校区碳纤维中心(250061)。