

# PAN环化反应动力学研究

段雪 馬力 王琪 彭少逸

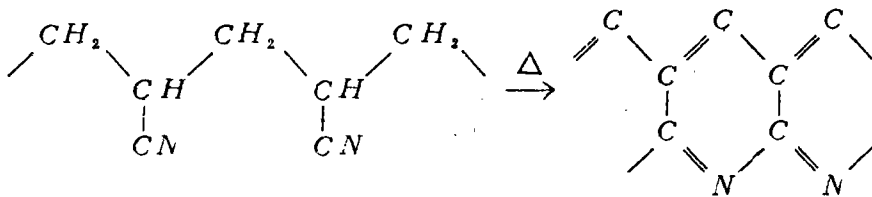
(北京化工学院应用化学系)

## 摘 要

本文以 *DTA*、*TG*、*TPDR* 及本体含氧官能团测定、孔隙结构分析为实验手段，对六种粉末状、纤维状样品进行了研究。结果表明：样品组成不同导致了本体羧基数目不同，而羧基数目增加引起了比表面积下降。不同的样品其环化反应热效应各不相同，纯聚体环化时放热较为剧烈，引入羧基后放热现象减缓。随样品本体羧基数目增加或比表面积下降，环化反应活化能下降，反应易于进行。当 *PAN* 在空气气氛中进行环化反应时，各步骤发生的顺序为：氧化→氰基环化→热解脱氢，且三者互有交叠，样品特性只对前两者具有影响。

## 一、引 言

目前，碳纤维在复合材料领域中占有极为重要的地位。就近年来国内、外的生产状况而言，*PAN* (聚丙烯腈) 则是主要的碳纤维原料之一。前人的工作指出<sup>[1]</sup>：当由 *PAN* 制备碳纤维时，需经热处理过程，使内部形成具有耐热稳定性的梯形结构，以适应更高温度的碳化。这一过程发生的化学变化可表示为一环化反应：



在此环化反应进行时，涉及到氧化、氰基环化和热解脱氢三个主要步骤，其顺序如何，目前尚无定论。另外，已有文献报导<sup>[1]</sup>：*PAN* 纯聚体往往不易得到优质的碳纤维，需采用 *PAN* 共聚体为原料，对此原因，有必要进行深入的探讨。

本文1986年5月9日收到

本文以差热分析 (DTA)、热重分析 (TG)、程序升温分解反应 (TPDR) 并结合本体含氧官能团分析, 孔隙结构分析对六种不同的 PAN 样品进行了有关的研究, 以期得到有益于生产及科研的信息。

## 二、实验部分

### 1. 本体含氧官能团分性

在 20°C, 以 25ml 0.05N 的 NaOH 溶液浸泡 0.2g PAN 样品 100 小时, 尔后用 0.1156N 的 HCl 标准溶液滴定, 测定 NaOH 溶液浓度的变化。

### 2. 孔隙的结构分析

仪器: 意大利 CARLO ERBA 公司生产的 2000 型压汞仪, 最高极限压力为 2000bar。

测试: 称取一定重量的样品装入膨胀计内, 并维持仪器给定的真空条件脱气 30 分钟。装汞。随后将膨胀计放入高压釜内, 排气。升压测试。

### 3. DTA 及 TG 实验

仪器: 日本理学公司生产的热分析仪。

条件: 气氛——空气; 参比物—— $Al_2O_3$  粉; 测试范围——室温 ~ 500°C; 升温速率——5°C/分钟; 样品量——10 毫克。

### 4. TPDR 实验

仪器: 自建 TPDR 装置。

条件: 载气——高纯氮; 流速——40 毫升/分钟; 测试范围——室温 ~ 500°C; 升温速率——5°C/分钟; 样品量——40 毫克。

### 5. 样品

P1: PAN 共聚体, 粉末状, 粒度 > 140 目。

P2: PAN 共聚体, 粉末状, 粒度 > 140 目。

P3: PAN 纯聚体, 粉末状, 粒度 > 140 目。

F1: PAN 共聚体, 纤维状。

F2: PAN 共聚体, 纤维状。

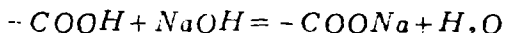
F3: PAN 共聚体, 纤维状。

## 三、结果与讨论

### 1. 样品特性分析

1) 本体羧基数目: 所采用的六种 PAN 样品因组成不同, 其本体含氧官能团数目不等, 以 NaOH 溶液在 20°C 浸泡 100 小时, 考虑共轭酸、碱性及本体含氧官能团的类型, 可知

发生的主要酸碱中和反应为：



由此可根据NaOH溶液浓度的变化计算样品的本体羧基数目，结果见表1。不难看出，样品组成不同导致了本体羧基数目不同。

表1 本体羧基数目

样品编号	P1	P2	P3	F1	F2	F3
本体羧基数目 (mmol/g)	0.3524	0.2584	0.1434	0.03379	0.02947	0.02875

2) 孔隙结构分析：用压汞仪对六种样品进行测试得到表2。与表1对比发现：粉末状及纤维状样品的比表面积均分别随本体羧基数目增加而下降，这可解释为：由于羧基比较庞大，具有一定的体积效应，因此羧基数目增多使主链内旋转受阻，缠结现象减缓，样品趋于疏松，故在宏上表现出平均孔径增大，比表面积下降。但纤维状样品虽然具有较少的本体羧基数目，比表面积却比粉末状样品低许多，我们认为产生这一现象的原因在于纤维状样品的定向结构。

表2 孔隙结构分析数据

样品编号	P1	P2	P3	F1	F2	F3
比表面积(m <sup>2</sup> /g)	30.68	48.82	49.73	1.266	1.350	3.064
平均孔径(A)	978.4	711.1	705.2	4412	3803	1392

## 2. 环化反应热分析

PAN的环化反应是一复杂的化学过程，包括有氧化、氰基环化和热解脱氢三个主要步骤。从反应的热效应来看，在完成上述三个步骤的同时，均伴随放热现象。六种样品的DTA曲线如图1.2所示。DTA曲线的复杂性证实了环化反应为多个步骤构成。另外，从DTA曲

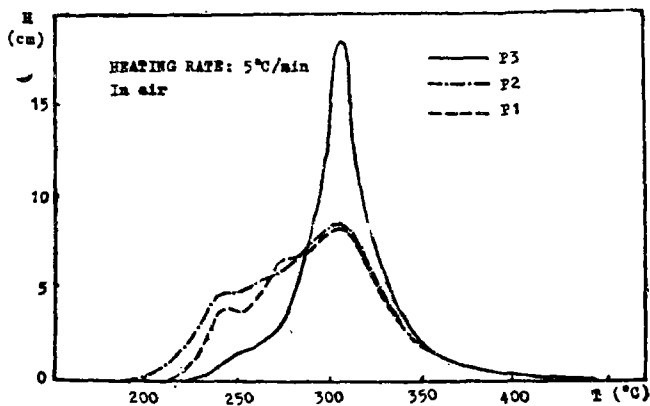


图1 粉末状样品的DTA曲线

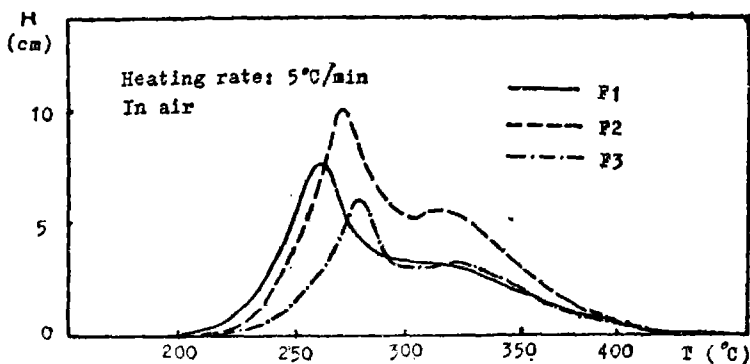


图2 纤维状样品的DTA曲线

线可以看到不同的样品其反应热效应(即曲线形状)各不相同。分析表1.2.3数据发现:粉末状以及纤维状样品的 $H_m$ 及 $T_m$ 分别随其本体羧基数目增加或比表面积下降而降低。 $H_m$ 可用来描述环化反应的最大放热速率,而 $T_m$ 可认为是与放热反应活化能有关的参数<sup>[2,3]</sup>。由此得知: PAN纯聚体(P3)在进行环化反应时,各步骤所需能量较高且基本相同,故一旦反应发生,各步反应热同时逸出(DTA曲线对应简单峰形),造成剧烈的放热现象。从对碳纤维性质的要求而言,显然不希望制备过程中出现急骤的放热现象<sup>[1,4]</sup>,否则会因为不能及时排热造成本体局部过热,导致热解破坏<sup>[1]</sup>。引入羧基后,对环化反应各步骤所需能量的降低效应在程度上有所差异,因此环化反应进行时,各步骤具有各自的能量特征,反应热在不同的温度区间内逸出(DTA曲线对应复杂峰形),减缓了放热现象,使环化反应以适宜的速率进行。

表3. DTA特征数据

样品编号	P1	P2	P3	F1	F2	F3
$H_m$ (cm/g)	3041	3291	5927	1475	2000	2346
$T_m$ (°C)	307.9	310.9	313.4	263.8	271.1	276.9

注:  $H_m$ : 单位重量样品最大峰高;  $T_m$ : 峰温。

### 3. 环化反应动力学分析

由于PAN环化反应各步均有特征放热现象,若认为在反应全程中始终有放热速率正比于环化反应速率,且忽略扩散、熔化、逆反应等情况,可根据DTA曲线用下式描述环化反应速率<sup>[2~3]</sup>,

$$\beta \cdot \frac{dx}{dT} = \nu \cdot e^{-E/RT} \cdot (1-x)^n$$

其中:  $\beta$ ——线性升温速率;  
 $x$ ——环化反应转化率;  
 $T$ ——温度(K);

$\nu$  —— 环化反应频率因子；

$E$  —— 环化反应活化能；

$R$  —— 气体常数；

$n$  —— 环化反应级数。

考虑DTA曲线的全部特征，我们提出了解析DTA曲线，求取动力学参数的计算方法，这在另一文中已有详细论述<sup>[5]</sup>，此处不再赘言。应指出的是，对于PAN的环化反应，DTA曲线描述了包括多个步骤在内的复杂过程，因此求得动力学参数仅在总包反应中具有确定的物理意义。表4为计算得到的PAN环化反应动力学参数。将其与样品本身特性相关联发现：两类样品分别随其本体羧基数目增加或比表面积下降，环化反应活化能降低，即反应所需超越的能垒降低。换言之，样品本体羧基数目增加或比表面积下降，有助于环化反应在能量上选择更为有利的途径，这与前面得出的结论是一致的。

表4 PAN环化反应动力学参数

样品编号	P1	P2	P3	F1	F2	F3
$\nu$ (1/min)	$3.037 \times 10^5$	$3.918 \times 10^5$	$1.103 \times 10^3$	$4.107 \times 10^4$	$5.196 \times 10^6$	$4.348 \times 10^6$
$E$ (kJ/mol)	71.00	71.80	121.0	62.43	84.98	85.06
$n$	1.133	1.163	1.360	1.062	1.225	1.207

#### 4. 环化反应机理分析

图3~6为样品的动力学曲线及速率曲线，其形状与自催化反应的动力学特征有某些相似之处，为此，我们按自催化动力学模型对其进行了有关的计算<sup>[5,6]</sup>，结果表明：对于六种样品均有 $E < 0$ ，由此可以判断在PAN的环化反应中并不存在自催化作用。所谓自催化作

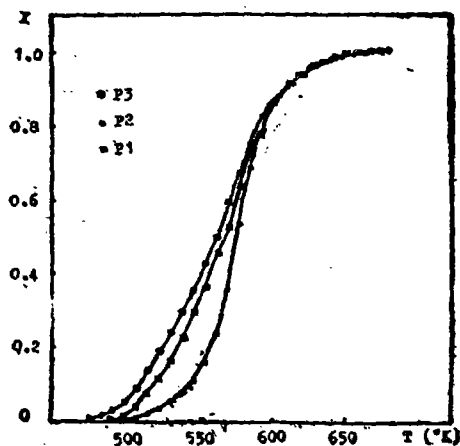


图3 粉末状样品的动力学曲线

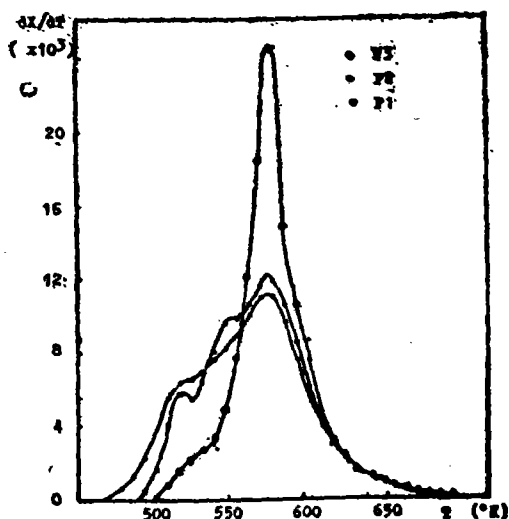


图4 粉末状样品的速率曲线

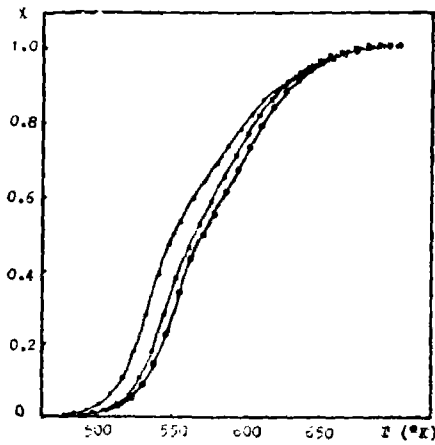


图5 纤维状样品的动力学曲线

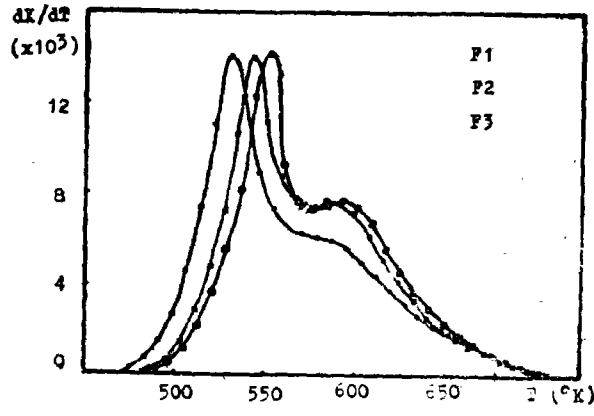


图6 纤维状样品的速率曲线

用,是指在反应过程中,反应产物或中间物对反应本身所起的加速作用。而DTA实验是一程序升温动态过程,在反应过程中外界不断施加给体系的能量增量使反应物的活化分子数增加,有效碰撞几率增大,亦具有对反应的加速作用,从而也会表现出与自催化反应相类似的动力学特征。

从动力学曲线及速率曲线看出,不同的样品在反应后期具有相同的动力学行为,且均不受样品特性的影响,而在反应前期动力学行为各不相同。为此我们进行了TPDR实验,其结果为:反应初期没有观察到氢从本体脱出,但存在放热现象;反应后期氢从本体脱出的同时,亦有放热特征,即发生了热解脱氢,而且各个样品氢的脱出峰温 $T_p$ 基本不变(图7)。若以 $T_p$ 及相应的峰高 $H_p$ 分别描述氢从本体脱出的活化能及最大速率<sup>[7]</sup>,从表5可知PAN环化反应中的热解脱氢不受样品本体羧基数目、比表面积和定向结构的影响,并且在整个环化反应中,热解脱氢是最后完成的步骤。由于在TPDR实验中以氮气为载气,因此忽略氧化作用是合理的,那么脱氢之前的放热现象应是氨基环化的特征。结合DTA及TG数据(表6)发现,当PAN在空气气氛中进行环化反应时,反应前期放热先于失重。此放热现象应主要是氧化或氨基环化所致,根据DTA线曲的特征,可推测PAN在空气气氛中首先发生了氧化,这与前人的结论相吻合<sup>[8]</sup>。

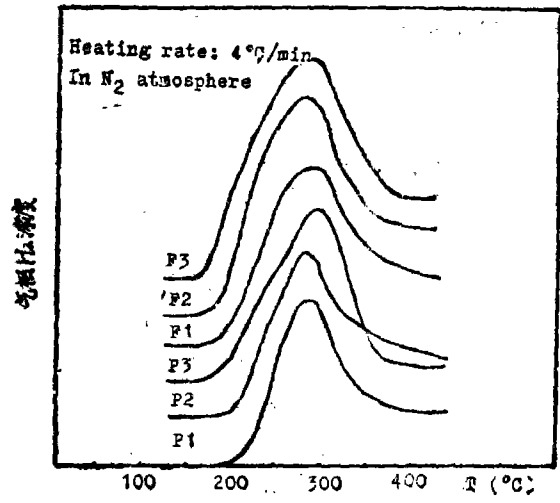


图7 TPDR实验中H<sub>2</sub>的流出曲线

综合实验结果,不难得到PAN环化反应各步骤发生的顺序为,氧化→氨基环化→热解脱氢,当然三者并非截然分开,其间有重叠区存在。

表5 TPDR 特征参数

样品编号	P1	P2	P3	F1	F2	F3
$H_p(\text{cm/g})$	175.0	174.3	177.1	174.6	174.3	175.2
$T_p(^\circ\text{C})$	287.7	286.5	287.1	287.3	286.4	287.0

表6 DTA 及 TG 数据

样品编号	P1	P2	P3	F1	F2	F3
起始失重温度( $^\circ\text{C}$ )	202.7	208.2	266.3	213.4	224.6	232.1
起始放热温度( $^\circ\text{C}$ )	186.8	211.7	214.5	195.1	207.7	209.8

另外,不同的样品其氧化、氰基环化步骤的动力学特征相异,而热解脱氢基本不受影响,即PAN样品的本体羧基数目,比表面积对环化反应前期选择的反应途径有一定影响,而在反应后期不同本体特性样品的动力学行为归于一致。由此来看,不同组成的PAN样品在形成梯形结构时发生的放热环化反应在动力学行为上存在差异,这种差异是因为PAN样品的本体羧基数目、比表面积等特性改变了氧化、氰基环化步骤的动力学行为所引起的。

#### 四、结 论

1. 样品组成不同导致了本体羧基数目不同,而羧基数目的增加引起了比表面积下降。
2. 不同的样品其环化反应热效应各不相同,纯聚体环化时放热较为剧烈,引入羧基后放热现象得以减缓。
3. 随样品本体羧基数目增加或比表面积下降,环化反应活化能降低,反应易于进行。
4. 当PAN在空气气氛中进行环化反应时,各步骤发生的顺序为:氧化→氰基环化→热解脱氢,且三者互有交叠,样品特性只对前两者具有影响。

致谢:李培仁同志热情提供了样品,王静和于淑华同志参加了部分实验工作,在此一并表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] 王茂章、贺福,《碳纤维的制造、性质及其应用》,科学出版社,北京,1984.
- [2] Murry, P. and White, J., Trans. Brit. Ceram. Soc., 54, 204 (1955).
- [3] 陈镜泓、李传儒,《热分析及其应用》,科学出版社,北京,1985.
- [4] 贺福,新型碳材料, (1), 7 (1985).
- [5] 段雪、马力、王琪、彭力逸,首届全国化学反应动力学会会议, H17p, 1986.
- [6] 段雪、王琪,石油学报(石油加工版), 1(1), 53 (1985).
- [7] 段雪、王琪,高等学校化学学报, 7(1), 69(1986).
- [8] 永坂晃,特公昭49-93292.

and matrix is very strong. In addition, the plasma treatment technology is very simple and the cost is very low. This treatment process does not produce any environmental pollution and has a more brilliant foreground for engineering applications.

## THE KINETIC STUDY OF CYCLIGATION REACTION FOR PAN

Duan Xue, Ma Li, Wang Qi and Peng Shaoyi

*Department of Applied Chemistry*

*Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing, China*

(Received May 9, 1986)

### ABSTRACT

Six kinds of PAN samples are studied by DTA, TG, TPDR, determination of functional groups containing oxygen and analysis of pore texture. The results show that the difference of sample composition leads to the difference of carboxy number, and the increase of carboxy number leads to the decrease of special area. Heat effects of cycligation reaction for six samples are different and the pure polymer generates more heat than other samples. The heat generated by the reaction is decreased after the introduction of carboxy group. With increasing of carboxy number of samples bulk or decreasing of special area, activation energy of cycligation reaction is decreased. When cycligation reaction for PAN happened in air, the various steps happen in following order: oxidation, cycligation of cyan-thermal decomposition and dehydrogenation.

## ANALYSIS OF THE CURING REACTION OF ZILI-4 ADHESIVE BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Gao Jiawu

*Department of Materials Science and Engineering,*

*Beijing Institute of Aeronautics and Astronautics, Beijing, China*

(Received April 25, 1986)

### ABSTRACT

An analysis was made on the curing reaction of Zili-4 adhesive composed of epoxy resin 618, tertiary amine-catalyzed dicyandiamide and reinforcer polysulfone resin by using CDR-1 Differential Scanning Calorimetry (DSC). Two interrelated analytical methods,