

# 聚丙烯腈纤维热稳定化过程的光电离质谱研究

王 毓<sup>1</sup>, 袁晓红<sup>1</sup>, 沈志刚<sup>1</sup>, 许中强<sup>1</sup>, 李亚敏<sup>2</sup>, 潘 洋<sup>2</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司, 上海石油化工研究院, 上海 201208;  
2. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

**摘要:** 利用热解-单光子电离飞行时间质谱(Py-SPI-TOF MS)和热重-质谱(TG-MS)联用仪研究了聚丙烯腈(PAN)原丝在氮气和空气两种气氛下的热稳定化过程。结果表明, PAN原丝在发生热失重之前已形成部分环化结构, 随着温度的升高, PAN原丝在氮气气氛下呈现出2个热分解阶段: 第1阶段为线性分子链的断裂以及含氮小分子的脱除, 主要生成HCN、NH<sub>3</sub>、丙烯腈单体、二聚体以及三聚体等热解产物; 第2阶段为环化结构的热裂解, 伴随着较多成环化合物和轻质烯烃的产生。而在空气气氛中, 氧化作用有利于环化结构的形成和稳定, 明显抑制了第2阶段的热分解。此外, 较慢的升温速率也有助于环化结构的形成。依据光电离质谱实时在线的研究结果, 证明了氧气和温控条件在PAN原丝热稳定化过程中具有关键性作用。

**关键词:** 聚丙烯腈(PAN); 原丝; 热分解; 光电离质谱; 热重-质谱(TG-MS)

**中图分类号:** O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2018)02-0158-13

**doi:** 10.7538/zpxb.2017.0040

## Study of Thermal Stabilization Process of Polyacrylonitrile Fiber with Photoionization Mass Spectrometry

WANG Yu<sup>1</sup>, YUAN Xiao-hong<sup>1</sup>, SHEN Zhi-gang<sup>1</sup>, XU Zhong-qiang<sup>1</sup>,  
LI Ya-min<sup>2</sup>, PAN Yang<sup>2</sup>

(1. Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China;  
2. National Synchrotron Radiation Laboratory,  
University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

**Abstract:** Carbon fibers are excellent materials with light weight and high mechanical strength, and have already been widely used in the automotive industries, sports apparatus and the field of aerospace. Polyacrylonitrile (PAN) precursor fiber is one of the most popular raw materials for the production of high performance carbon fibers. Generally, the manufacturing process of PAN based carbon fibers consists of three main steps: peroxidation, carbonization and graphitization. Among these, peroxidation is the most complex and time-consuming step, which has a great influence on the final proper-

收稿日期: 2017-03-06; 修回日期: 2017-05-29

基金项目: 中国石化项目(214077)资助

作者简介: 王 毓(1990—), 男(汉族), 安徽合肥人, 工程师, 博士, 从事光电离质谱技术应用研究。

E-mail: wangyu\_sshy@sinopec.com

通信作者: 袁晓红(1966—), 女(汉族), 江苏丹阳人, 高级工程师, 从事微结构分析及表征。E-mail: yxh\_sshy@sinopec.com

网络出版时间: 2017-12-08; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20171207.1602.010.html>

ties of carbon fibers. In this work, the thermal stabilization processes of PAN precursor fiber in both nitrogen and air atmosphere were studied using pyrolysis single-photoionization time-of-flight mass spectrometry (Py-SPI-TOF MS) and thermogravimetry-mass spectrometry (TG-MS). TG-MS was used to identify different decomposition stages of PAN precursor fiber and to evaluate the evolved gases simultaneously. As to the products with relatively higher molecular weight (ionization energy 10.6 eV), Py-SPI-MS was applied to analysis. Thanks to the "soft" near-threshold photoionization character of SPI-TOF MS, few or even no fragments of molecular ions can be formed in the ionization process. This makes the identification and interpretation of complex decomposition products in real time possible. The mass spectra of decomposition products at isothermal temperatures and temperature-evolved profiles of selected species during the thermal stabilization processes were measured. The experimental results indicate that cyclization structures were formed without loss of any material. As to the thermal decomposition of PAN in nitrogen atmosphere, two evident thermal decomposition stages were observed as the heating temperature increased. The first stage can be attributed to the acrylonitrile (AN) chain scissions and liberation of nitrogen-containing gases, during which HCN, NH<sub>3</sub>, AN monomers, dimers and trimers were generated. The decomposition of the unstable cyclization structures took place in the second stage, mainly producing cyclization compounds and light olefins. However, in air atmosphere, oxygen accelerated the formation and stabilization of the cyclization structures. Such a process suppressed further decomposition of the cyclization structures to a great extent. Moreover, in order to study the effects of thermal stabilization temperature, thermal decomposition processes of PAN precursor fibers under different heating rates were performed. The results indicated that the formation of cyclization structures prefers lower heating rates. These findings obtained with Py-SPI-TOF MS in real time prove that both oxygen and temperature condition play important roles in thermal stabilization processes of PAN fibers. Nevertheless, the application of Py-SPI-TOF MS is still limited since it cannot be used to detect compounds with ionization energy over 10.6 eV. Therefore, future works on the study of thermal stabilization of PAN fibers can be made with synchrotron radiation SPI-TOF MS, ionization source of which has a broad photon-energy range.

**Key words:** polyacrylonitrile; precursor fiber; thermal analysis; photoionization mass spectrometry; thermogravimetry-mass spectrometry (TG-MS)

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维是一种高性能的纤维材料,从PAN原丝至碳纤维的工艺流程通常分为3个阶段:预氧化、碳化和石墨化<sup>[1]</sup>。其中预氧化过程是关键步骤,将制备好的PAN原丝置于200~300℃的有氧环境(通常为空气)中,保持牵伸状态,处理时间从1 h到24 h不等<sup>[2]</sup>,过程中伴随着复杂的化学反应和结构变化,最终形成较稳定的预氧丝。深入研究PAN在此过程中的反应机理对优化其热稳定化工艺,提高最终碳纤维材料的力学性能、碳

收率以及生产效率具有重要意义。

PAN纤维的热稳定化是一个极为复杂的放热过程,国内外碳纤维工作者对其反应机理开展了大量研究<sup>[3-11]</sup>。总体来说,PAN原丝在空气气氛下的热处理过程中会发生环化、氧化以及脱氢3类反应,它们的协同作用促进了PAN纤维稳定结构的形成。自1950年Houtz<sup>[12]</sup>提出PAN会在降解过程中形成共轭的完全芳杂化环状结构后,关于PAN大分子环化结构的讨论一直存在,目前业界普遍认可

的是 Grassie 等<sup>[13]</sup>提出的部分芳杂环结构,即所谓的“梯型结构”,但针对环化反应主要发生在 PAN 分子内还是分子间的问题,仍然没有定论。当热稳定化过程中有氧气参与时,可以得到力学性能更高的碳纤维,而相应的反应机理也会变得更加复杂。目前已相继提出多种预氧化结构模型,如氧吸附于  $\text{—C}\equiv\text{N}$  上形成的硝酮结构<sup>[14]</sup>和带有羰基的嘧啶结构<sup>[15]</sup>等,然而,对于氧化和环化反应的先后,业界尚存争议。脱氢反应贯穿了整个热稳定化过程,无论是 PAN 线型分子链还是“梯型结构”均可经脱氢反应生成  $\text{C}=\text{C}$ ,继而形成共轭结构,氧的存在则会明显促进脱氢反应的进行<sup>[16]</sup>。

在探究 PAN 纤维热稳定化机理的过程中,研究者们采用了众多表征手段,如元素分析<sup>[5]</sup>、热重 (TG) 分析<sup>[17]</sup>、差示扫描量热法 (DSC)<sup>[18]</sup>、红外光谱<sup>[19]</sup>、核磁共振<sup>[20]</sup>、裂解气质联用 (Py-GC/MS)<sup>[21]</sup> 以及其他相关技术的联用<sup>[22-24]</sup> 等。然而,前人的研究多数是间歇性的,缺少在 PAN 纤维热处理过程中实时在线的动态研究。近年来,热解-单光子电离飞行时间质谱 (Py-SPI-TOF MS) 依靠实时在线的检测方式以及“软”电离技术的应用,已被成功应用于生物质热解<sup>[25]</sup>、煤炭催化裂解<sup>[26]</sup> 以及高分子催化裂解<sup>[27]</sup> 等研究领域。本工作将以 PAN 原丝的程序升温过程模拟其实际的热稳定化程序,从该过程中释放的热解产物入手,利用 Py-

SPI-TOF MS 技术辅以热重质谱联用仪 (TG-MS),实时检测不同条件下产物的变化趋势,探讨产物的生成规律及影响因素,继而推断出 PAN 原丝内部分子结构的转变机理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料与试剂

实验所用的 PAN 原丝以及氧化程度递增的 3 种 PAN 预氧丝(分别标记为预氧丝 1#, 2#, 3#)均由上海石油化工研究院自行制备。PAN 原丝由丙烯腈和衣康酸经过二元共聚、脱单、脱泡和纺丝得到,所用溶剂为二甲基亚砜,引发剂为偶氮二异丁腈。

### 1.2 热重-质谱联用仪

热重-质谱联用仪 (TG-MS): 德国 Netzsch 公司产品,由 STA449F3 型综合热分析仪与 QMS403 型质谱仪串联组成;实验中单次进样量约为 3 mg;温度以  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  由室温升高至  $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;吹扫气分别为高纯氮气和空气,流速均为  $40\text{ mL}/\text{min}$ ;保护气为氮气,流速为  $20\text{ mL}/\text{min}$ ;质谱配备电子轰击电离源 ( $70\text{ eV}$ ),逸出产物传输线温度为  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.3 在线光电离质谱平台

光电离质谱研究在中国科学技术大学国家同步辐射实验室质谱实验线站 (BL04B) 上完成。实验中所用的 Py-SPI-TOF MS 在线热解实验装置结构示于图 1<sup>[27]</sup>。该装置由管式裂解

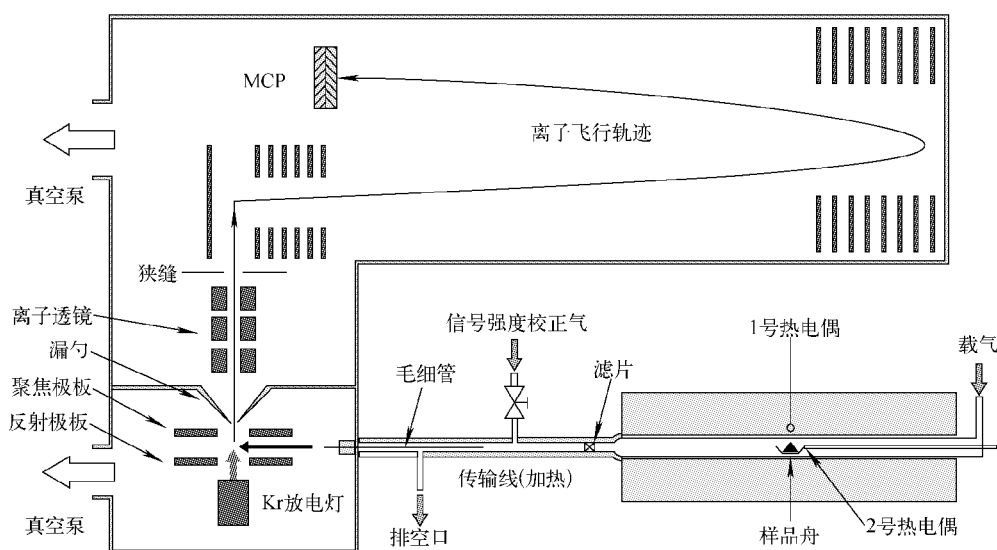


图 1 热解-单光子电离飞行时间质谱平台结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Py-SPI-TOF MS system

炉、产物传输线和反射式飞行时间质谱仪 3 部分组成。其中管式裂解炉上安装了 2 个热电偶,1 号热电偶用于炉体的控温,2 号热电偶用于获取样品的准确温度。热解产物通过毛细管取样的方式被引入光电离质谱的电离室,为了避免半挥发性产物在传输过程中冷凝,整个传输线被加热至 250 °C;产物由直流放电 Kr 灯 (PKS106,德国 Heraeus 公司产品)发出的真空紫外光(光子能量为 10.6 eV)电离形成离子,随后被反射式飞行时间质谱探测。实验模式分为恒温热解和程序升温热解(升温速率分别为 10、20 和 40 °C/min),其中恒温热解在氮气气氛中完成,程序升温热解则分别在氮气和空气气氛中完成,载气流量均为 200 SCCM,单次进样量均为(40±0.5) mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TG-MS 结果分析

PAN 原丝在空气和氮气气氛中的 TG 曲线以及微分热重(DTG)曲线示于图 2。样品在

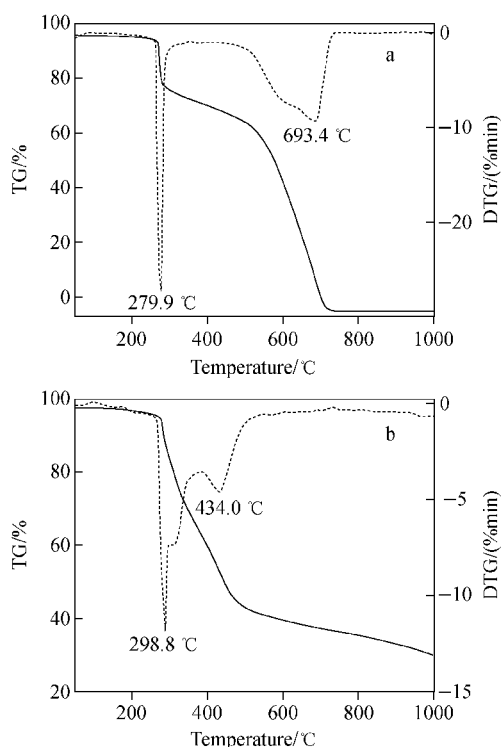


图 2 PAN 原丝在空气(a)和氮气(b)气氛中的热重分析曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of PAN fiber in air (a) and nitrogen (b) atmosphere

两种气氛下的热失重趋势截然不同。在氮气气氛中的热失重过程可分为 3 个阶段:第 1 阶段(265~300 °C)、第 2 阶段(300~375 °C)以及第 3 阶段(375~540 °C),其中第 1 和第 3 阶段失重较为明显,这与文献<sup>[9]</sup>中的结果一致,然而前人并没有给出详细的解释。两种气氛下热失重过程中热解产物离子流示于图 3。由图 3a 可知,第 1 阶段的失重主要是由于丙烯腈单体或者其低聚物的碎片离子( $m/z$  41、53)、HCN( $m/z$  27)等产物的释放,对应 PAN 大分子中链型分子链的断裂, $H_2O$ ( $m/z$  18)的释放表明环化反应由衣康酸引发<sup>[11]</sup>。然而,从产物离子流的趋势上很难推断出第 2 和第 3 阶段的失重原因。

相比之下,在有氧环境中 PAN 原丝只呈现出 2 个明显的热失重阶段:第 1 阶段(260~310 °C)和第 2 阶段(520~740 °C),氧气促进了热分解反应的进行,使 PAN 原丝的初始失重温度比在氮气中的低。结合热解产物离子流(图 3b)中  $CO_2$ ( $m/z$  44)的变化趋势,可知第 2 阶段对应的是样品残渣在高温下的氧化分解,最终致使失重率达到 100%。这一阶段温度过高,并不属于 PAN 纤维热稳定化研究的范畴。根据产物离子流可知,第 1 阶段同样对应线型分子链的裂解,不同之处是虽然 DTG 曲线只有一个峰值,但除去 HCN(产量较低)外的热解产物离子流均存在 2 个峰值,参考相关文献报道<sup>[10]</sup>,推断这一现象很可能是由氧气的扩散作用导致,热失重过程中原丝外层优先与氧气接触反应,而内层纤维滞后一些,由此导致了离子流谱峰的分裂,其分裂程度由氧气的扩散速度决定。这种现象一般在样品量较少、加热区域较集中的 TG 实验中表现明显。

为了进一步研究 PAN 纤维在热稳定化过程中的结构变化,需要获取更多的热解产物信息。与 TG-MS 相比,Py-SPI-TOF MS 允许装填更多的样品量,其较短的传输系统也大大提高了大质量热解产物的通过效率,可显著改善热解产物质谱和离子流的整体信噪比。

### 2.2 热解产物的分类

根据 PAN 原丝在氮气气氛中的 TG 结果,选取 600 °C 作为样品恒温热解温度,在该温度

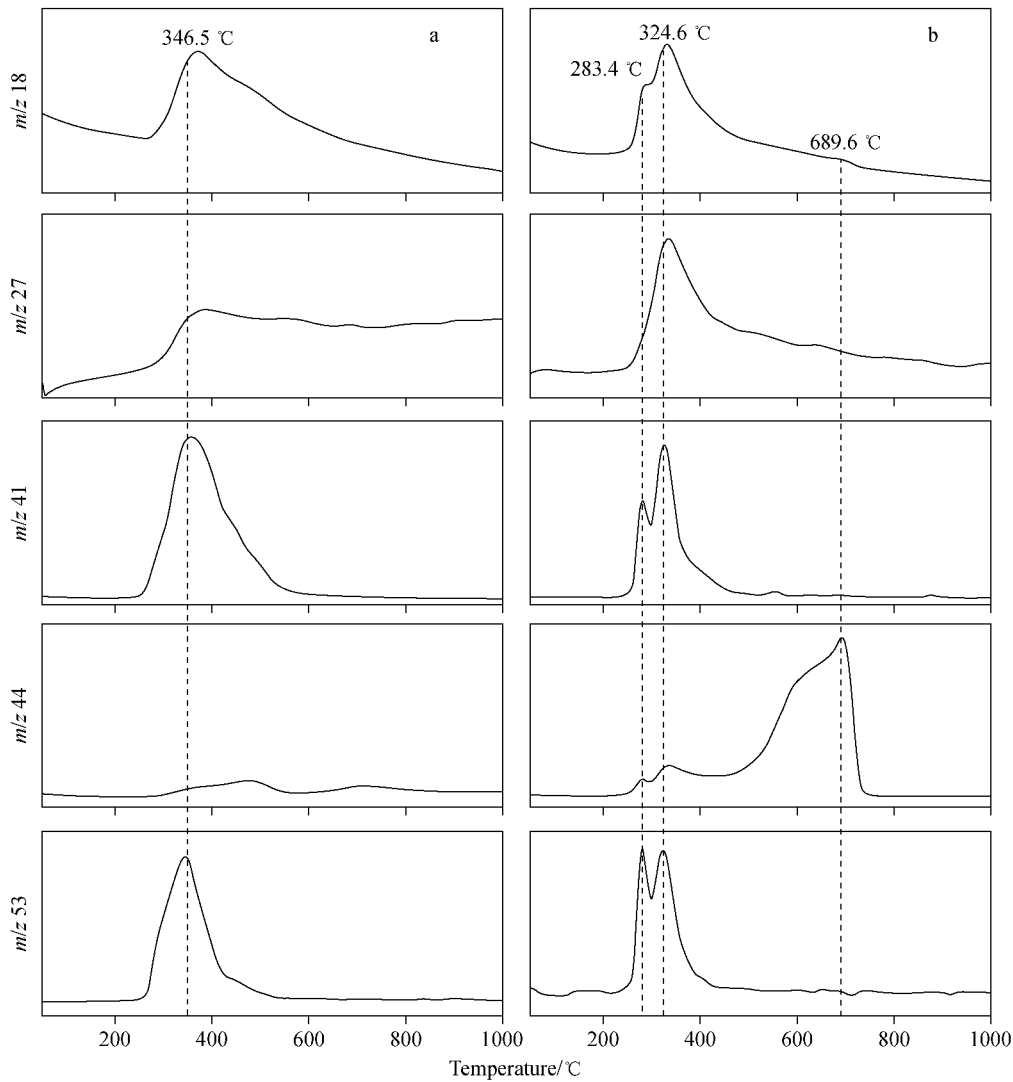


图3 TG-MS采集的氮气(a)与空气(b)气氛下PAN原丝典型热解产物离子流图

Fig. 3 Ion currents of major decomposition products of PAN fibers in air (a) and nitrogen (b) atmosphere obtained by TG-MS

下PAN大分子能够快速、充分地裂解,同时产生的小分子碎片不至于过多,有利于从质谱图上获取较为准确的结构信息,从而鉴别样品之间的微小差异,这一点与Py-GC/MS的温度选择原则相同,但其整体分析速度要明显优于Py-GC/MS。PAN原丝以及3种预氧丝的热解产物光电离质谱图示于图4。与商用质谱常用的电子轰击电离源(70 eV)不同,单光子电离源发出的真空紫外光能量为10.6 eV,可以实现对热解产物分子(电离能低于10.6 eV)的“软”电离,即光电离质谱图中单个质谱峰只对应一种质量数的热解产物,几乎没有碎片离子峰的存在,这大大降低了质谱的解析难度。根

据产物质量数、元素组合规律以及文献结果<sup>[6,28]</sup>,完成了对4种PAN样品热解产物的全面定性,主要热解产物的质谱鉴定结果列于表1。HCN、CO和CO<sub>2</sub>等产物的电离能高于10.6 eV,这里不予讨论。

将表1中的热解产物进行归纳,基本可以分为5类。第1类是含氮小分子气体,主要为NH<sub>3</sub>,围绕NH<sub>3</sub>的形成机理,前人做了大量工作并提出了各自的解释。其中一种观点认为六元环的“梯型结构”在热处理过程中会转变为五元环结构,同时释放出NH<sub>3</sub><sup>[4]</sup>;另一种观点则认为“梯型结构”的芳香化过程导致了NH<sub>3</sub>的生成<sup>[11]</sup>,NH<sub>3</sub>以及环化结构的形成机理示于

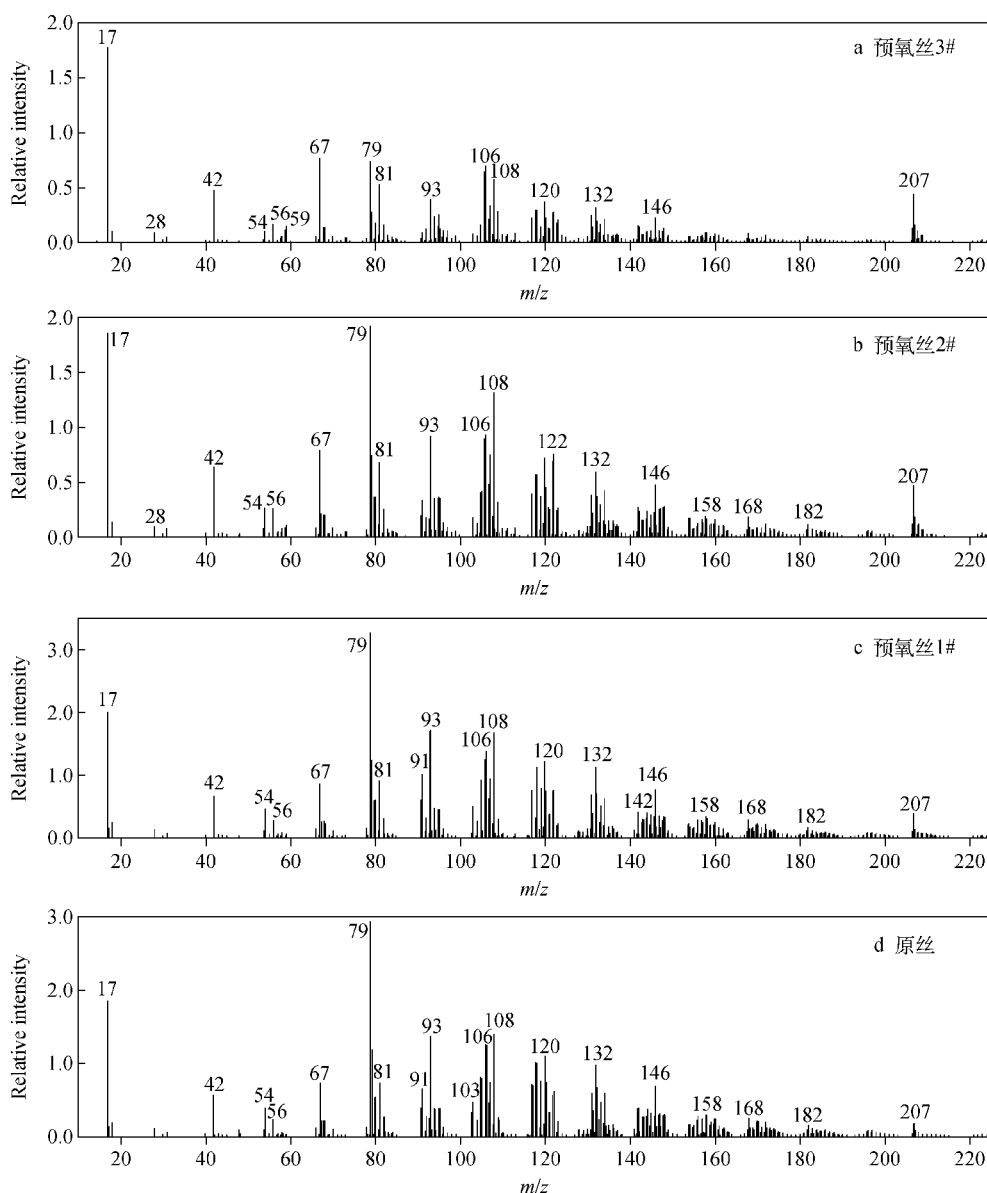


图 4 600 °C 下 3 种预氧丝和 PAN 原丝的热解产物的光电离质谱图

Fig. 4 Photoionization mass spectra of pyrolysis products of preoxidized PAN fibers and PAN fiber at 600 °C

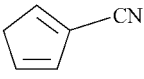
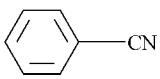
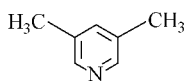
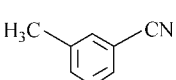
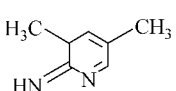
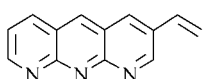
图 5a。目前,大多数研究者认同后者,依据此观点, $\text{NH}_3$  的生成与环化结构的形成直接关联。第 2 类是丙烯腈单体、二聚体和三聚体,这些产物是由高温下 PAN 线型分子链的碳骨架断裂而产生,且随着分子质量的升高,产量总体呈现下降趋势。第 3 类是轻质烯烃,包括单烯烃和二烯烃,脱氢反应是形成该类产物的首要条件。一方面 PAN 初始分子链通过该过程形成  $\text{C}=\text{C}$  双键的共轭结构,随后通过主链断裂形成烯烃;另一方面“梯型结构”在高温下的裂解可能会对烯烃的形成有所贡献。第 4 类是成环化合物,包括

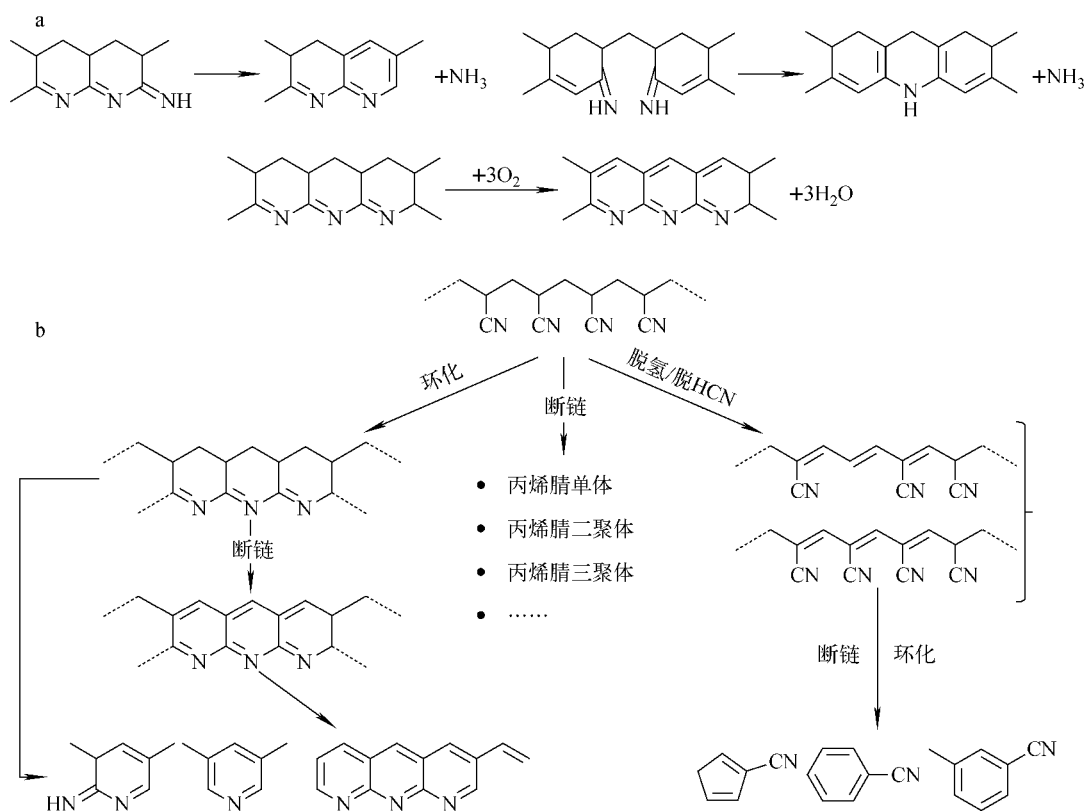
五元环、六元芳环以及芳杂环结构,这些产物的生成表明,PAN 大分子在裂解过程中发生了主链的断裂、重排以及环化等过程。第 5 类是环化结构片段,典型产物是质量数为 207 的环化结构分子,这一产物的生成是 PAN 纤维在热稳定化过程中发生环化反应的直接证明。值得注意的是,PAN 原丝的热解产物光电离质谱中也出现了  $m/z$  207 的质谱峰,这表明原丝在高温裂解过程中也发生了一定程度的环化反应。综上所述,PAN 原丝热解反应过程中存在 3 个主要的竞争性路径,示于图 5b。

表1 PAN原丝的主要热解产物  
Table 1 Major pyrolysis products of PAN fibers

产物分类 Product classification	$m/z$	分子式 Formula	结构式 Structural formula
含氮小分子	17	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$
轻质烯烃	28	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
	42	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
	54	$\text{C}_4\text{H}_6$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}_2$
	56	$\text{C}_4\text{H}_8$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3$
丙烯腈单体	67	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3 \\   \\ \text{CN} \end{array}$
	79	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{H} \end{array}$
	81	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{H} \end{array}$
	93	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CN} \quad \text{H} \end{array}$
丙烯腈二聚体	106	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{CN} \end{array}$
	108	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{CN} \end{array}$
	118	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{CN} \end{array}$
	120	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{H} \quad \text{CN} \end{array}$
	132	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{H} \quad \text{CN} \end{array}$
	134	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{CN} \end{array}$
	146	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{CN} \end{array}$
丙烯腈三聚体	147	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{H}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{CN} \end{array}$
	159	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{H}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{CN} \end{array}$
	161	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{H}_2 \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{CN} \end{array}$

续表 1

产物分类 Product classification	$m/z$	分子式 Formula	结构式 Structural formula
成环化合物	91	$C_6H_5N$	
	103	$C_7H_5N$	
	107	$C_7H_9N$	
	117	$C_8H_7N$	
	122	$C_7H_{10}N_2$	
环化结构片段	207	$C_{13}H_9N_3$	

图 5 PAN 纤维热稳定化过程中  $NH_3$  以及环化结构的形成机理 (a) 和 PAN 纤维的热解反应路径 (b)Fig. 5 Reaction scheme showing the formation of  $NH_3$  and cyclization structure during the thermal stabilization of PAN fibers (a) and thermal decomposition pathways of PAN fibers (b)



比较图 4 中各样品的热解产物质谱图可知, 预氧化的 PAN 纤维并没有在裂解过程中释放出新的产物, 这说明 PAN 原丝和预氧丝的高温裂解机理基本相同。但是各产物质谱峰的强度却有明显的变化, 随着预氧化程度的增加, 热解产物的总体强度呈下降趋势, 这表明 PAN 纤维中稳定分子结构的比例逐渐提高, 高温热解的能量不足以破坏其稳定的结构。具体分析几类主要热解产物的变化情况, 其中丙烯腈单体、二聚体以及三聚体的下降尤为明显, 这证明在预氧化过程中 PAN 线型分子链的环化是最主要的反应形式; 同理可推测, 主要由 PAN 线型分子链经脱氢、断链以及环化而生成的烯烃和成环化合物也会相应减少, 这与实验结果一致; 对于  $\text{NH}_3$  而言, 虽然其绝对产量在逐渐减少, 但相比于丙烯腈单体等产物, 其相对含量呈递增趋势。依据文献报道的  $\text{NH}_3$  形成机理<sup>[11]</sup>,  $\text{NH}_3$  的生成和“梯型结构”的形成有直接关联, “梯型结构”占比的提高会使纤维结构中亚胺端基数量增加, 而这些亚胺端基是  $\text{NH}_3$  的直接来源, 这一结果也间接否定了  $\text{NH}_3$  是由“梯型结构”直接脱除, 继而转化为五元环的反应机理。作为 PAN 纤维环化结构的代表, 环化结构片段  $m/z$  207 的质谱峰强度的变化趋势完全符合预期, 和样品的预氧化程度成正相关。利用 Py-SPI-TOF MS 的恒温热解模式, 可以得到 PAN 纤维的热解产物信息, 进而推断出它在不同热稳定化阶段的结构信息, 然而, 这并不足以解释 PAN 纤维在 TG 过程中呈现出的多阶段现象, 相比之下, 纤维内部结构实时的演化规律才是更应关心的问题, 这也正是 Py-SPI-TOF MS 的优势所在。

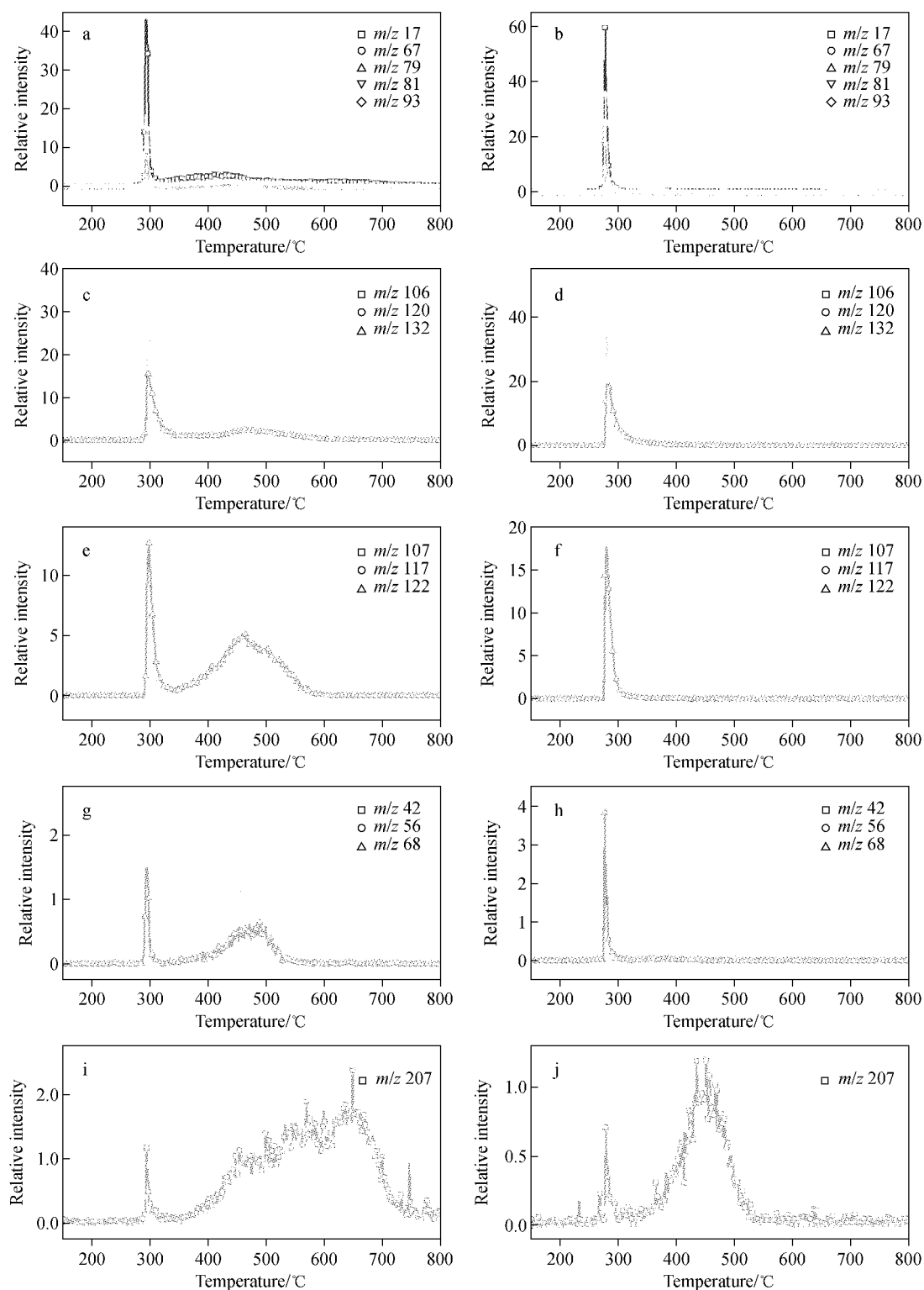
### 2.3 氧气对热稳定化过程的影响

为了实时在线地研究 PAN 原丝在热稳定化过程中的内部结构变化以及氧气对整个过程中的影响, 利用 Py-SPI-TOF MS 采集氮气和空气气氛下 15 种典型 PAN 热解产物随温度变化的离子流图, 结果示于图 6。与 TG 分析结果类似, 氮气气氛下的产物离子流均呈现出 2 个明显阶段, 而空气气氛下的产物离子流基本上只存在一个峰值 ( $m/z$  207 除外), 可见氧气的作用十分显著。下面依据典型热解产物的生成趋势来推断其作用机理。

首先分析氮气气氛下的产物离子流。前述

的 5 类主要热解产物在第 1 阶段便已生成, 结合产物的形成路径(图 5b), 可推断 PAN 纤维在热失重前就已经形成了部分环化的分子结构, 包括“梯型结构”和六元芳杂环结构, 这与文献中利用 DSC 技术得出的结论一致<sup>[11]</sup>, 即此时的 PAN 纤维中同时包含了环化结构、线型分子链结构以及分子间的交联结构。从第 1 阶段的热解产物分布上来看, 丙烯腈单体和二聚体占据了绝对比例, 这说明该阶段以未环化的线型分子链断链反应为主。随着温度的升高, PAN 热解进入第 2 阶段, 与第 1 阶段相比, 各产物离子流的相对强度发生了明显的变化, 其中  $\text{NH}_3$ 、丙烯腈单体和二聚体的产量相对较低, 而成环化合物、轻质烯烃和环化结构片段的产量则显著增加, 这一现象意味着第 2 阶段的产物生成路径发生了改变。推测这一阶段的反应机理: 温度的升高使得未完善的环化结构发生裂解, 原本连续的长链环化结构分子发生了断链, 转化成了短链环化结构以及新的线型分子链, 其中短链环化结构按照图 5b 的路径生成环化结构片段和部分成环化合物, 结构中的亚胺基在此过程中脱除, 释放少量  $\text{NH}_3$ ; 与此同时, 新的线型分子链也会经过断链、环化继而生成相应的轻质烯烃和部分成环化合物。综上所述, 在氮气气氛下, PAN 纤维热稳定化过程的两个失重阶段分别对应着 PAN 线型分子链的断裂和纤维中未完善环化结构的裂解。

在空气气氛下, 先前第 2 阶段的热分解过程已基本消失, 仅生成了一定量的环化结构片段, 这说明氧气的引入使得 PAN 纤维中环化结构的稳定性得到了大幅提升。氧气的存在能够促进脱氢反应的进行, 这与该阶段的作用机理密切相关。在 PAN 大分子发生初始环化反应阶段, “梯型结构”会逐渐脱氢形成更加稳定的芳杂环结构, 氧元素起到了中间桥梁作用, 先与“梯型结构”上的亚甲基结合形成羟基/羰基官能团, 随后脱去  $\text{H}_2\text{O}$  形成  $\text{C}=\text{C}$ (图 5a), 加强了环化结构的稳定性。空气气氛下  $m/z$  207 离子流呈现出的二阶段现象, 很可能是由于该阶段的 PAN 分子链中存在着少量孤立的三芳杂环结构, 高温下便会直接释放出来, 而并非由未完善的环化结构裂解生成, 这一点从其较低的产量上也可得到佐证。



注:(a,b).  $\text{NH}_3$  与丙烯腈单体;(c,d). 丙烯腈二聚体;(e,f). 成环化合物;(g,h). 轻质烯烃;(i,j). 环化结构片段

图6 氮气(a,c,e,g,i)与空气(b,d,f,h,j)气氛下PAN原丝典型热解产物离子流图

Fig. 6 Ion currents of major decomposition products of PAN fibers in nitrogen (a, c, e, g, i) and air (b, d, f, h, j) atmosphere

除此之外,从热解产物产量(离子流积分面积)的角度来看,空气气氛下 PAN 原丝在热稳定化的第 1 阶段释放出了更多的各类产物 ( $m/z$  207 除外),尤其是丙烯腈单体和二聚体,这一结果说明氧气在一定程度上加快了 PAN 中未环化线型分子链的裂解,氧气的这种作用在多种高分子材料的热解过程中都有所体现<sup>[29-30]</sup>,这显然不利于提高 PAN 碳纤维的碳收率,因此需要通过调整热稳定化过程的条件来降低这一影响。下面将探讨升温速率对 PAN 纤维热稳定化过程的作用机理。

## 2.4 升温速率对热稳定化过程的影响

在空气气氛中,3 种不同升温速率下采集了 6 种 PAN 原丝典型热解产物的离子流图,示于图 7。随着升温速率的增加,产物离子流发生以下 3 种变化:首先,各产物的起始生成温度向高温段偏移,这是因为升温速率的提高造成了样品舟与热电偶之间传热速率差异的扩大,由此产生了明显的滞后现象;其次,部分产物离子流的趋势发生了较大的变化,如升温速率为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时,丙烯( $m/z$  42)的离子流在高温下出现了新的谱峰,整体呈现出了两个阶

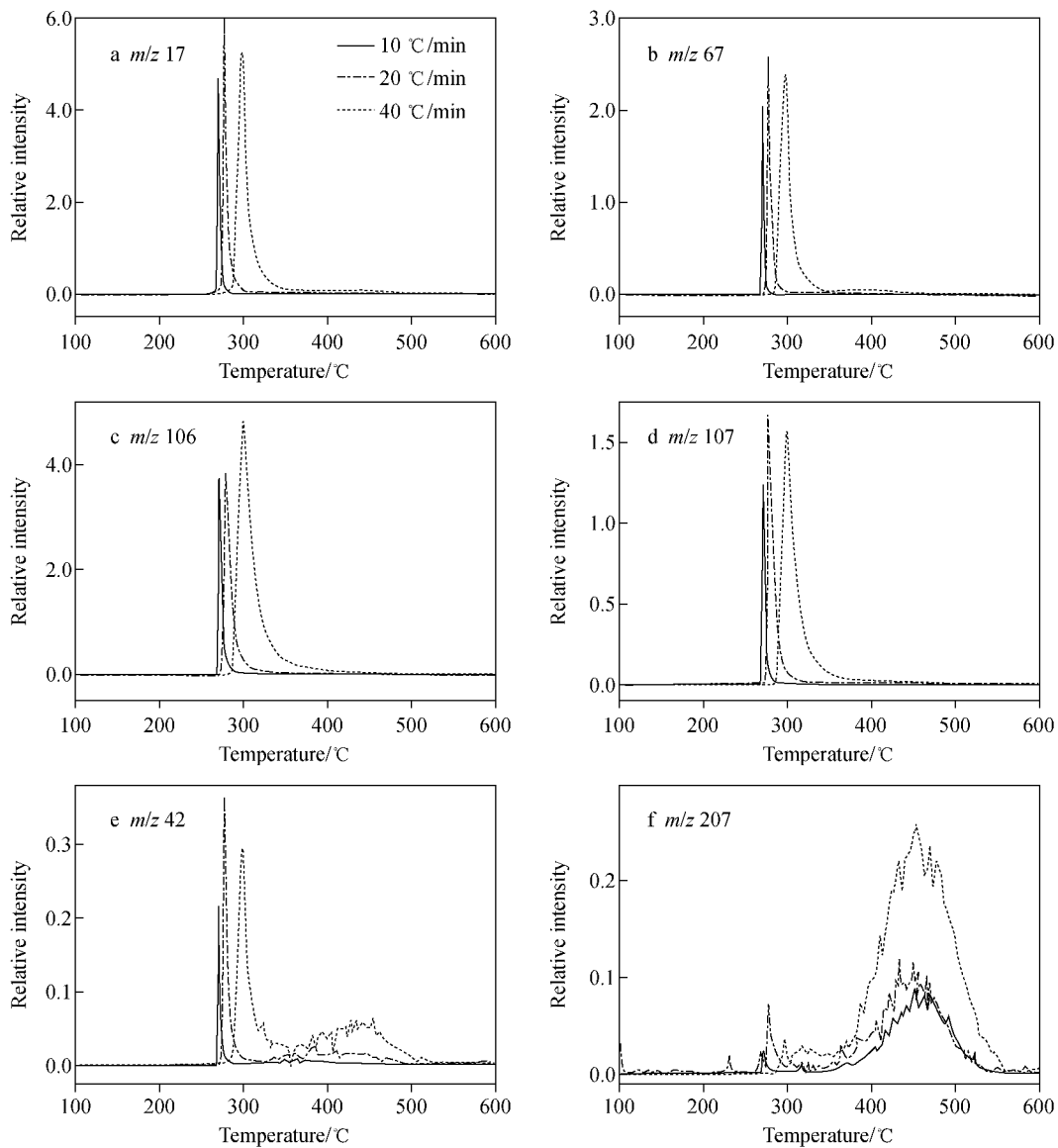


图 7 空气气氛中不同升温速率下 PAN 原丝典型热解产物离子流图

Fig. 7 Ion currents of major decomposition products of PAN fibers in air with different heating rates

段,当升温速率进一步提高时,这一现象愈发明显。根据 2.3 节的结论可知,这一阶段的丙烯主要来自 PAN 纤维中未完善环化结构的裂解,即升温速率的提高不利于 PAN 纤维中环化结构的稳定;最后,各类热解产物的产量出现了明显的上升趋势,这说明较高的升温速率会加速 PAN 纤维的分解,在较低温度下的停留时间越长,越有利于纤维结构的稳定。所以,在 PAN 原丝的实际预氧化过程中,应该选择较低的升温速率或是阶梯型的恒温处理方式。

### 3 结论

利用 TG-MS 和 Py-SPI-TOF MS 两种技术实时在线地研究了 PAN 原丝在氮气和空气气氛下的热稳定化过程,两种技术很好地形成了互补,前者倾向于小分子气体的检测,后者则在复杂产物的检测上展现了优势。TG-MS 的结果表明,PAN 原丝在氮气气氛中的热分解过程至少存在 2 个阶段,而氧气的加入使得第 2 阶段的热分解过程基本消失。依据 Py-SPI-TOF MS 采集的热解产物光电离质谱图,确定了 PAN 原丝在热稳定化过程中生成的 5 类主要产物;分析两种气氛下 5 类产物的离子流,得出氮气气氛下热分解的 2 个阶段分别对应于 PAN 线型分子链的断裂和纤维中未完善环化结构的裂解,而氧气的存在加强了环化结构的稳定性;对比不同升温速率下的产物离子流,发现较低的升温速率有利于获得更加稳定的 PAN 预氧丝。本工作在 TG-MS 研究结果的基础上,依靠 Py-SPI-TOF MS 这一新的技术手段,对 PAN 纤维典型热解产物的变化规律进行了分析,最终证明了氧气和温控条件在其热稳定化过程中起到了关键性作用。

#### 参考文献:

- [1] JAIN M K, BALASUBRAMANIAN M, DESAI P, et al. Conversion of acrylonitrile-based precursors to carbon-fibers 2 precursor morphology and thermooxidative stabilization[J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22(1): 301-312.
- [2] RAHAMAN M S A, ISMAIL A F, MUSTAFA A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2007, 92(8): 1 421-1 432.
- [3] WATT W. Pyrolysis of polyacrylonitrile [J]. *Nature*, 1969, 222(5 190): 265-266.
- [4] BELL F A, LEHRLE R S, ROBB J C. Polyacrylonitrile degradation kinetics studied by the micro-pyrolysis-g. l. c. technique[J]. *Polymer*, 1971, 12(9): 579-599.
- [5] WATT W. Nitrogen evolution during the pyrolysis of polyacrylonitrile[J]. *Nature Physical Science*, 1972, 236(62): 10-11.
- [6] USAMIT, ITOH T, OHTANI H, et al. Structural study of polyacrylonitrile fibers during oxidative thermal-degradation by pyrolysis-gas chromatography, solid-state C-13 nuclear-magnetic-resonance, and fourier-transform infrared-spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 1990, 23 (9): 2 460-2 465.
- [7] CHATTERJEE N, BASU S, PALIT S K, et al. An XRD characterization of the thermal degradation of polyacrylonitrile[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 1995, 33(12): 1 705-1 712.
- [8] GUPTA A K, PALIWAL D K, BAJAJ P. Effect of an acidic comonomer on thermooxidative stabilization of polyacrylonitrile[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 58(7): 1 161-1 174.
- [9] NIELSEN M, JURASEK P, HAYASHI J, et al. Formation of toxic gases during pyrolysis of polyacrylonitrile and nylons [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 1995, 35(1): 43-51.
- [10] GUPTA A, HARRISON I R. New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers: II [J]. *Carbon*, 1996, 34(11): 1 427-1 445.
- [11] XUE T J, MCKINNEY M A, WILKIE C A. The thermal degradation of polyacrylonitrile[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 1997, 58 (s1/2): 193-202.
- [12] HOUTZ R C. "Orlon" acrylic fiber: chemistry and properties [J]. *Textile Research Journal*, 1950, 20(11): 786-801.
- [13] GRASSIE N, HAY J N, MCNEILL I C. Coloration in acrylonitrile and methacrylonitrile polymers[J]. *Journal of Polymer Science*, 1958, 31 (122): 205-206.
- [14] PEEBLES L H J, BRANDRUP J. A chemical

- means of distinguishing between conjugated, and conjugated, bonds[J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 2003, 98(1): 189-203.
- [15] WATT W, JOHNSON W. Mechanism of oxidation of polyacrylonitrile fibres[J]. *Nature*, 1975, 257(5 523): 210-212.
- [16] FITZER E, MÜLLER D J. The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of pan as carbon fiber precursor[J]. *Carbon*, 1975, 13(1): 63-69.
- [17] 陈厚,王成国,崔传生,等. 丙烯腈共聚物低温热解反应动力学[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004,20(4):181-183.  
CHEN Hou, WANG Chengguo, CUI Chuansheng, et al. Study of the degradation kinetics of copolymers of acrylonitrile[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2004, 20(4): 181-183(in Chinese).
- [18] SUN T, HOU Y, WANG H. Mass DSC/TG and IR ascertained structure and color change of polyacrylonitrile fibers in air/nitrogen during thermal stabilization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(1): 462-468.
- [19] ZHAO J, ZHANG J, ZHOU T, et al. New understanding on the reaction pathways of the polyacrylonitrile copolymer fiber pre-oxidation; on-line tracking by two-dimensional correlation FT-IR spectroscopy[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(6): 4 397-4 409.
- [20] MARTIN S C, LIGGAT J J, SNAPE C E. In situ NMR investigation into the thermal degradation and stabilisation of PAN[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2001, 74(3): 407-412.
- [21] MINAGAWA M, ONUMA H, OGITA T, et al. Pyrolysis gas chromatographic analysis of polyacrylonitrile[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 79(3): 473-478.
- [22] SURIANARAYANAN M, UCHIDA T, WAKAKURA M. Evolved gases by simultaneous TG-MS technique and associated thermal hazard in drying of polyacrylonitrile[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 1998, 11(2): 99-108.
- [23] GULCAN O, JALE H, AHMET M O. Pyrolysis mass spectrometry analysis of electrochemically grafted polyacrylonitrile with thiophene[J]. *Journal of Macromolecular Science Part A*, 2005, 42(10): 1 387-1 397.
- [24] JIN R. TG-FTIR study of degradation mechanism and pyrolysis products of high molecular polyacrylonitrile with different oxidation degree [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(15): 8 797-8 802.
- [25] JIA L, BRECH Y L, MAUVIEL G, et al. On-line analysis of biomass pyrolysis tar by photoionization mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(3): 1 555-1 563.
- [26] ZHU Y, CHEN X, WANG Y, et al. Online study on the catalytic pyrolysis of bituminous coal over HUSY and HZSM-5 with photoionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(3): 1 598-1 604.
- [27] YU W, QUE H, ZHOU Z, et al. Online study on the pyrolysis of polypropylene over the HZSM-5 zeolite with photoionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(2): 1 090-1 098.
- [28] SURIANARAYANAN M, VIJAYARAGHAVAN R, RAGHAVAN K V. Spectroscopic investigations of polyacrylonitrile thermal degradation[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2015, 36(14): 2 503-2 512.
- [29] PETERSON J D, SERGEY VYAZOVKIN A, WIGHT C A. Kinetic study of stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate)[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1999, 20(9): 480-483.
- [30] GOLEBIEWSKI J, GALESKI A. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA[J]. *Composites Science & Technology*, 2007, 67(15): 3 442-3 447.