

沥青纤维不熔化过程的红外光声光谱研究^{*}

刘秀英 邓继勇 冯春祥

(国防科大材料科学与应用化学系 长沙 410073)

摘要 沥青纤维在其不熔化过程中,发生了一系列复杂的化学变化。本文应用红外光声光谱法,分析研究沥青纤维以空气作不熔化介质,在不同温度下,所得一系列沥青不熔化纤维的组成与结构的变化。

关键词 沥青纤维, 不熔化处理, 红外光声光谱

分类号 TQ340.14

IR Photoacoustic Spectroscopic Analysis of Pitch Carbon Fiber

Liu Xiuying Deng Jiyong Feng Chunxiang

(Department of Material Science and Applied Chemistry, Changsha, 410073)

Abstract Some complex chemical changes happened in curing process of pitch fiber. In this paper, IR photoacoustic spectroscopic analysis of a series of changes in the composition and the structure of pitch fibers under different temperatures of air pre-curing are presented.

Key words pitch carbon fiber, curing process, IR photoacoustic spectrum

沥青碳纤维在制造过程中分为三个阶段,第一阶段是纺丝;第二阶段是原丝的稳定化,此阶段又叫预氧化或不熔化处理阶段;第三阶段是不熔化纤维的炭化。其中沥青纤维在不熔化处理阶段,发生了一系列重要而复杂的化学变化。不熔化处理工艺及效果严重地影响着沥青碳纤维的性能。

根据不熔化处理介质的不同,沥青纤维的不熔化处理方法有多种,其中以空气作不熔化处理介质的方法,是目前最经济、最安全、最简便的方法。本文用红外光声光谱法,分析研究沥青纤维在以空气作不熔化介质的不同温区中,其组成与结构的变化。

* 1996年2月15日收稿

1 实验部分

1.1 实验仪器与设备

红外光谱仪 (日立270-30型); 红外光谱仪 (NICOIET IR 170SX); 光声池 (MTEC mode 100, MTEC photoacoustics, INC., U.S.A)

1.2 实验操作

第一步是先把光声池固定于红外光谱仪 (NICOIET IR 170SX) 的光路上, 将光声池的信号输出线与该红外光谱仪的信号输入线联结。为了除去空气中 CO_2 气体对测量的干扰, 光声池备有充气系统。在该实验中, 用 He 气作为样品纤维的测量环境。

第二步是将样品纤维直接置于光声池的样品架之上后, 扳动密封开关将光声池密封, 这时就可以开始扫描。这样我们就得到了样品纤维的红外光声光谱图。图1中的曲线(1)是沥青原纤维的红外光声光谱图; 曲线(2)是沥青原纤维经空气介质不融化处理至 120°C , 所得不融化纤维的红外光声光谱曲线; 曲线(3)、曲线(4)、曲线(5)、曲线(6), 分别是沥青原纤维经空气介质不融化处理至 160°C 、 200°C 、 240°C 、 280°C , 所得沥青不融化纤维的红外光声光谱曲线。

要得到上述沥青原纤维的普通红外光谱曲线, 必须先将样品纤维在玛瑙研钵中研成粉末, 加 KBr 粉末共混压片, 将所得混合物片置于日立270-30型红外光谱仪的样品架上, 将样品架安装于仪器的样品光路中, 然后开始扫描, 得到图2所示的沥青样品原纤维的普通红外光谱曲线。

2 谱图分析

为了便于直观, 我们根据图1提供的信息, 制成表1。图1中的曲线(1)告诉我们, 沥青原纤维在红外光声光谱图中, 不同波数位置的吸收峰, 都一一对应地表示沥青纤维的组成和结构, 见表1。同时, 表1还列出了图1中从曲线(1)到曲线(6)的变化趋势。表1告诉我们, 沥青纤维在不融化处理的各个阶段, 其组成与结构均发生了不同程度的变化。

表2进一步分析了沥青纤维在不融化处理过程中, 随着温度的缓慢上升, 其被氧化程度逐步深入, 并不断伴有新的物质生成。其中 $200^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$ 阶段, 是沥青纤维整个不融化处理过程中氧化反应最为剧烈的温区。当温度达到 280°C 时, 沥青纤维的不融化处理过程基本完成。

3 分析结果与讨论

本文通过对沥青纤维经空气介质中不同温度下进行不融化处理后所得系列不融化纤维进行红外光声光谱的分析与研究, 得到如下结果:

(1) 沥青纤维是由多种复杂成分组成的混合物。它含有少量脂肪烃及其衍生物, 更多的是芳香烃, 包括单环芳烃与稠环芳烃, 及它们的衍生物。

(2) 沥青纤维的不融化处理, 主要是脂肪烃及其衍生物 C-H 上的氢, 以及芳香烃及其衍生物 C-H 上的氢, 包括芳环 C-H 上的氢被氧化, 而芳核比较稳定。氧化的结果是

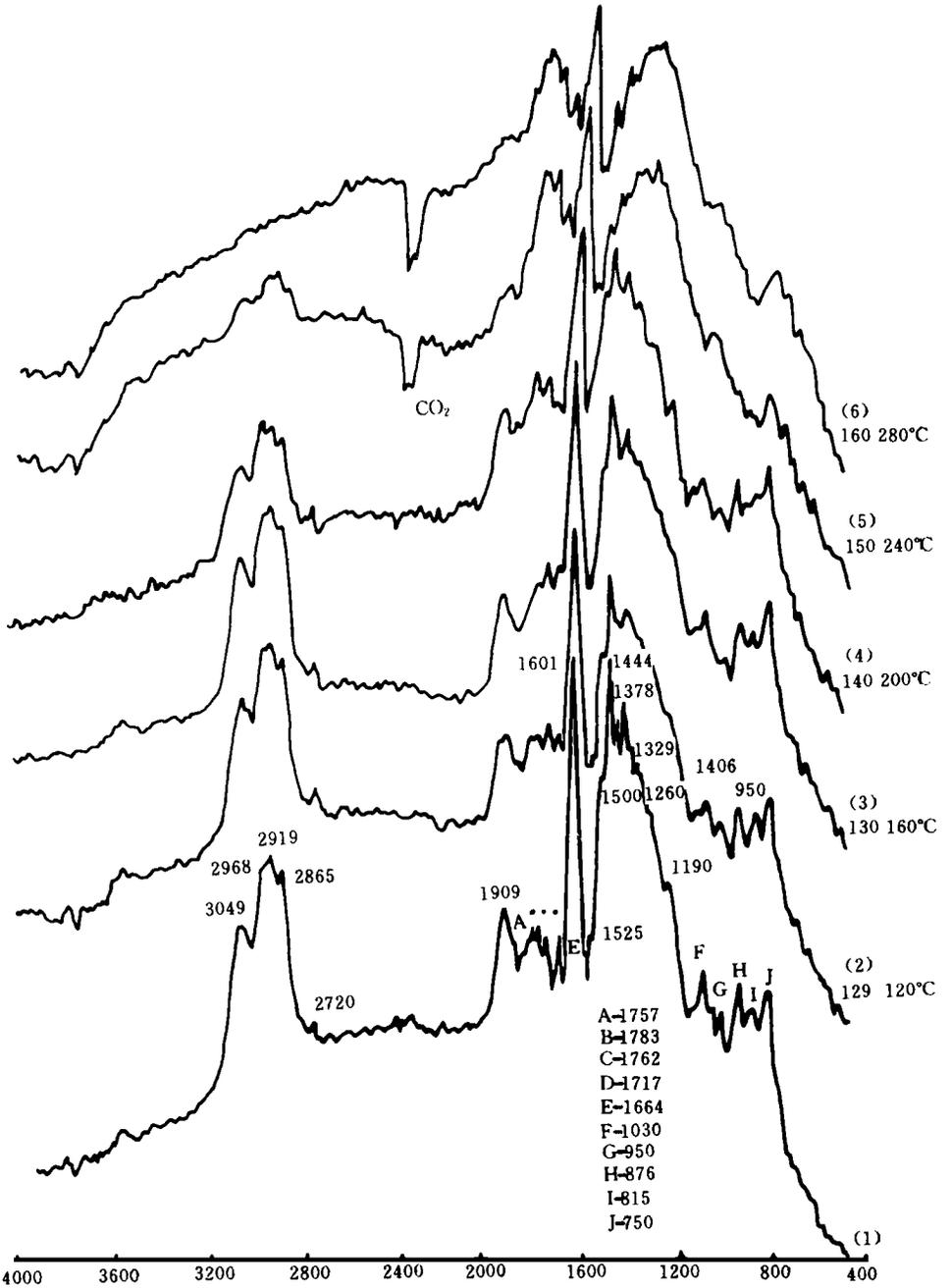


图 1 沥青纤维在空气预氧化过程中不同温区时的红外光声光谱图

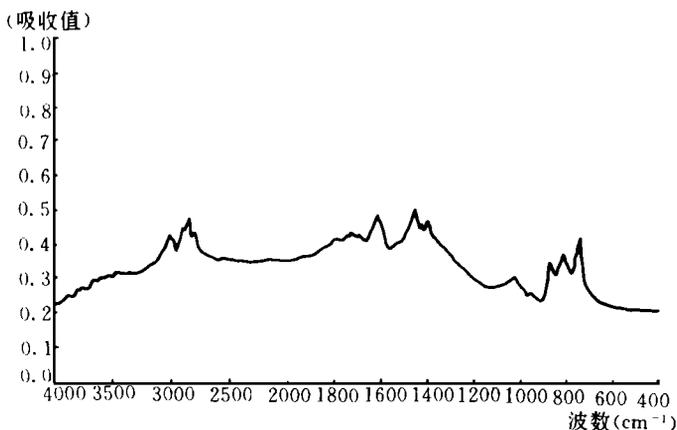


图 2 沥青原纤维的普通红外光谱曲线

表 1 沥青纤维的结构在空气预氧化过程中的变化

吸收位置 结构条件 及变化	沥青原纤维	空气预氧化过程中吸收值的变化				
		160 以前	160 ~ 200	200 ~ 240	240 ~ 280	
3049	不饱和烃之 C-H 伸缩	下	大	大	消	
2968	饱和烷烃中 CH ₃ -C-H 吸收		下	下		
2919	饱和烷烃中 CH ₂ -C-H 吸收	降	降	降	失	
2865	饱和烷烃中 CH ₂ -C-H 吸收 (反对称)					
1909	链状不饱和烃中 -C=C-C- 吸收	稳定	稳定	大下降	消失	
1857	五元环状酸酐 C=O 吸收	稳定		大	吸	
1783	环状酸酐、芳酐 C=O 吸收	吸	加	拓	收	
1762	非环状酸酐 C=O、酮酯 C=O	收		宽	增	
1727	芳酯、脂肪酯 C=O 吸收	加	强	加	强	
1664	芳酮 C=O 吸收	强		强		
1601	苯环骨架 C=C 吸收	稳定	稳定	稳定	稳定	
1525	稠环芳烃骨架 C=C 吸收	稳定	稍加强	加强	加强	
1406	芳酯、脂肪醛中 C-C			拓	拓	
1329	芳基、烷基酮类 C-C-C, 酯类 C-O	稳	稳	宽	宽	
1190	酯类 C-O		定	加	加	
1030	芳酐 C-O	定	定	强	强	
876	芳环 1, 2, 4, 5- 四取代 C-H 吸收	稳定	稳定	拓宽		
815	芳环 1, 4- 二取代 C-H 吸收	稳	下降	包	包	
750	芳环 1, 2- 四取代 C-H 吸收	定	稳定	住	住	

使芳烃引入热反应性高的含氧官能团($\begin{matrix} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{matrix}$ 或 $-\text{COOH}$)。引入热反应性高的含氧官能团, 目的是利用这一反应, 促使沥青纤维尽可能在熔点以下温区内进行缩合反应, 逐步形成稳定的、交联的三维网状结构, 完成其不熔化处理过程。

表 2 沥青纤维在不同预氧化温度下的红外光声光谱分析

	吸收值变化	结 论
160 以前	3049- 2865 cm^{-1} 处吸收下降	1. 脂肪烃上 C- H 开始被氧化 2. 有少量酯类、酮类生成
	1783- 1664 cm^{-1} 吸收稍有增强	
	其余均稳定	
160 至 200	3049- 2865 cm^{-1} 吸收大大下降	1. 脂肪烃上的 C- H 继续被氧化 2. 芳烃1, 4- 二取代上 C- H 被氧化 3. 有新的酯类、酮类生成, 其中尤其有新的芳酮和芳酯生成
	857- 1664 cm^{-1} 吸收增强	
	1406- 1030 cm^{-1} 拓宽	
	1610 cm^{-1} 稳定	
	1525 cm^{-1} 稍有加强	
	876 cm^{-1} 处吸收稳定	
200 至 240	815 cm^{-1} 下降	1. 脂肪烃上 C- H 进一步被氧化 2. 有各种芳酯、芳酮、酸酐生成, 其中更多的是稠环芳烃
	750 cm^{-1} 稳定	
	3049- 2865 cm^{-1} 吸收大大下降	
	1857- 1664 cm^{-1} 吸收大大增强	
	1406- 1030 cm^{-1} 拓宽加强	
240 至 280	1601 cm^{-1} 稳定	1. 饱和烃、不饱和烃上 C- H 全被氧化 2. 有更多的芳酮、芳酯、芳酐生成
	1525 cm^{-1} 加强	
	876- 750 cm^{-1} 拓宽包住	
	3049- 2865 cm^{-1} 消失	
	1857- 1664 cm^{-1} 增强	
240 至 280	1406- 1030 cm^{-1} 拓宽加强	1. 饱和烃、不饱和烃上 C- H 全被氧化 2. 有更多的芳酮、芳酯、芳酐生成
	1601 cm^{-1} 稳定	
	1525 cm^{-1} 加强	
	876- 750 cm^{-1} 包住	

(3) 沥青纤维的整个不融化过程, 不断有新的物质生成。新生物中, 除有少量的脂肪烃衍生物, 含酮类、酯类及酸酐外, 大量的是芳香酮、芳香酯, 与芳香酸酐等等。

对比沥青原纤维的普通红外光谱曲线, 我们认为, 用红外光声光谱分析沥青纤维系列样品, 不仅具有制样方便、操作简单的优点, 尤其可贵的是, 它在不破坏原样品纤维的外形下, 可全面地、真实地反应出样品的组成与结构。这是普通红外光谱法难以实现的。

本文的分析结果还告诉我们, 用红外光声光谱法, 来检验沥青纤维不融化处理的效果, 是目前最理想、最可靠、最有效的分析手段。

本文中沥青纤维的红外光声光谱分析实验, 得到了中国科技大学结构中心光谱组老师们的大力支持和帮助, 今特此致谢。

参 考 文 献

- 1 赵贵文等译. 光声光谱法及其应用. 安徽教育出版社, 1985
- 2 荆熙瑛等编著. 红外光谱实用指南. 天津科学技术出版社, 1992
- 3 Sujak K, Wlochowiec A, Wysocki M. IR spectroscopic analysis of changes in the molecular structure of pitch carbon fiber precursor during oxidation, Acta. Polym., 1984, 35(9): 580

(责任编辑 卢天凯)