http://pmse.scu.edu.cn

纯聚丙烯腈在密闭空间中高温热解的分子动力学

刘怡婷[1]，王庚乾[1]，和小虎[1]，邱选兵[1]，田亚莉[1]，郭古青[1]，宫 廷[1]
孙小聪[1]，周月婷[1]，李传亮[1]，李光跃[2]
（1. 太原科技大学 应用科学学院 山西省精密测量与在线检测装备工程研究中心 山西省光场调控与融合应用技术创新中心，山西 太原 030024；2. 华北理工大学 化学工程学院，河北 唐山 063210）

摘要：聚丙烯腈（PAN）是一种典型的高分子聚合物，在电化学、纤维工业等方面有广泛应用。当前对纯PAN高温热解的理论研究还不够充分，机理尚不明确。文中使用基于ReaxFF力场的分子动力学方法对该体系展开了研究。对聚合度为10和20的PAN体系进行了恒温热解模拟，设定1800 K，2400 K，2800 K和3200 K这4种温度。计算发现，较低温度时以“环化与交联”反应为主，而较高温度时“脱氢”和“环化与交联”反应都很显著。另外，主要气体产物为H_2，大部分碳原子通过交联反应生成少数的多碳分子，且几乎没有发生“脱氮”反应。结果表明，PAN的真空高温热解不利于纯碳结构的生成，但是可能有助于氮掺杂碳材料的研究。

关键词：聚丙烯腈; 高温热解; ReaxFF力场; 分子动力学
中图分类号：TQ342$^+$.742 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）06-0040-09

1950年，Houtz[1]研究了聚丙烯腈(PAN)的热稳定性、不同溶剂中的溶解行为等物理化学变化，之后国内外学者围绕PAN的理化性质与应用开展了许多研究工作。PAN的分子式是$[C_3H_3N]_n$（n代表聚合度），其典型构型是一种以碳元素为骨架的长链状分子，目前在碳材料、电化学及纤维工业等方面有广泛应用。碳材料方面，PAN可用于制备碳纳米球、炭膜、多孔碳等多种碳材料[2,3]。电化学方面，PAN纤维或聚合物经过热处理、炭化处理可以得到二维及三维的碳结构材料，常被用来制作电极、超级电容等材料[4,5]。纤维工业方面，PAN是重要的原材料，制成的纤维具有优异的物理、化学和力学性能[6]，在航空航天、汽车、体育器材等领域中有重要应用[7]。

国内的研究大多是针对PAN纤维及其共聚物体系，研究热稳定化、失重过程及低温热降解等。20世纪60~90年代，吴学周[8]和赵根祥等[9,10]使用傅里叶变换红外光谱（FT-IR）、差示扫描量热法（DSC）和X射线法等技术研究了PAN及其多种二元、三元共聚物体系的低温热解、热稳定化和热氧化过程。2000年后，徐国亮[11]、邹均庭[12]等对PAN的分子结构、脱氢与环化、PAN原丝微观结构、热稳定及热氧化过程展开了更多的实验和理论研究，其中，徐国亮等通过理论计算提出，PAN分子链的稳定构型为“反式构象”，与邹均庭提出的“全同立构”一致，这也是本文使用的PAN分子链构型。

国外对PAN的研究开始较早，20世纪70~80年代，Grassie[13,14]，Varshavskii[15]及其合作者对PAN及共聚物进行了一系列研究，考察了脱氢、脱氮和炭化过

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0102
收稿日期：2024-06-08
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52076145，62475182，12304403）；山西省科技创新人才团队专项资助（202304051001034）；山西省重点研发计划（202302150101006）；中央引导地方科技发展资金项目（YDZJSX2025C026）；山西省留学人员科技活动项目（20230031）；山西省省筹资金资助回国留学人员科研资助项目（2023-151）；山西省基础研究计划（202303021221147，202203021222204，202303021212224）；江淮前沿技术协同创新中心追梦基金课题（2023-ZM01C002）；太原科技大学启动资金（20222121，20232033）
通讯联系人：和小虎，主要从事分子光谱与分子动力学研究，E-mail: xiaohuhe@tyust.edu.cn；
邱选兵，主要从事分子光谱与分子动力学研究，E-mail: qiuxb@tyust.edu.cn

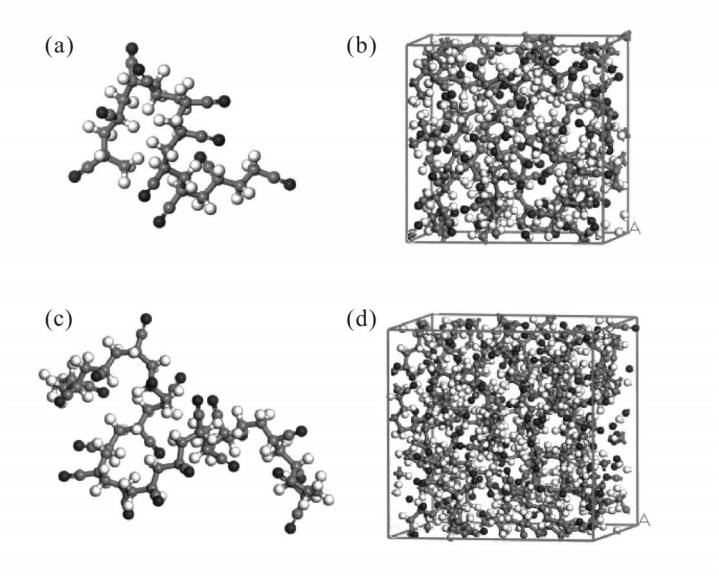


Fig. 1 PAN molecular model (a) single-chain optimization structure with *n*=10; (b) periodic cubic structure with *n*=10; (c) single-chain optimization structure with *n*=20; (d) periodic cubic structure with *n*=20 (Gray：C； White：H；Black：N)

程。2012年，Saha等[16]对有10个重复单元的梯形氮杂环PAN分子链进行了ReaxFF-MD热解理论计算，详细分析了气体产物和生成的多元环结构的数量情况及反应机理。2023年，Ishikawa等[17]对合成的聚合度为9的PAN分子进行热解并制取碳纤维，发现热解过程中可生成波状石墨烯网络，最终能提升碳纤维的拉伸强度。

上述文献显示，以往大部分研究针对2种PAN体系进行：一是经过预热或预氧化的PAN体系，二是PAN的共聚物体系，且实验研究多于理论研究；另外，前人研究的热解温度范围较低。综上，为了深入了解纯PAN分子链的高温热解机理，本文使用基于ReaxFF反应力场的分子动力学方法对其进行了计算。基于Saha[16]，Ishikawa等[17]的工作，本文选择聚合度为10的PAN分子链作为研究体系，为了研究聚合度的不同对PAN热解机理的影响，本文对n = 10和20的2种体系进行了不同温度的恒温热解模拟。本文研究了不同热解温度时的“环化与交联”反应和“脱氢”反应；研究了聚合度对热解反应机理的影响。

1　计算过程

1.1　力场及分子动力学方法

ReaxFF反应力场由Van Duin等开发[18]，描述了键级、键距、键角及其与能量之间的关系，可用于确定任意2个原子之间的连接，从而能够表征原子之间化学键的断裂和形成。Saha[16]等的工作表明，ReaxFF力场可以很好地再现PAN中主要基团的结合能，适用于PAN热解理论模拟计算。因此，本文选用2019年密度泛函理论改进的ReaxFF力场[18]。本文使用分子动力学软件LAMMPS[19]结合ReaxFF力场开展PAN热解模拟计算。

1.2　PAN热解的计算

PAN是以丙烯腈单体为重复单元构成的长链聚合物。本文选择丙烯腈单体聚合度n = 10和n = 20的长链作为初始单链构型。首先对单个PAN分子链进行能量最小化处理，得到稳定的分子构型，其主链CC键、支链CC键和CN键键长分别为0.1559 nm，0.1407 nm和0.1158 nm，和徐国亮等[11]的结果一致，优化后n = 10的单链分子模型如Fig.1(a)所示。在单链的基础上构建了周期性立方体，n = 10的立方体大小为3 nm×3 nm×3 nm，随机放置8条分子链，对该模型进行能量最小化处理，随后使用NPT系综（固定粒子数、压强和温度）进行循环退火处理，以消除不合理构型，使密度达到1.6 g/cm^3[16]，最终得到的构型如Fig.1(b)所示。用相同方法构建了n = 20的体系，如Fig.1(c)和Fig.1(d)所示，n = 20的立方体大小为3.5

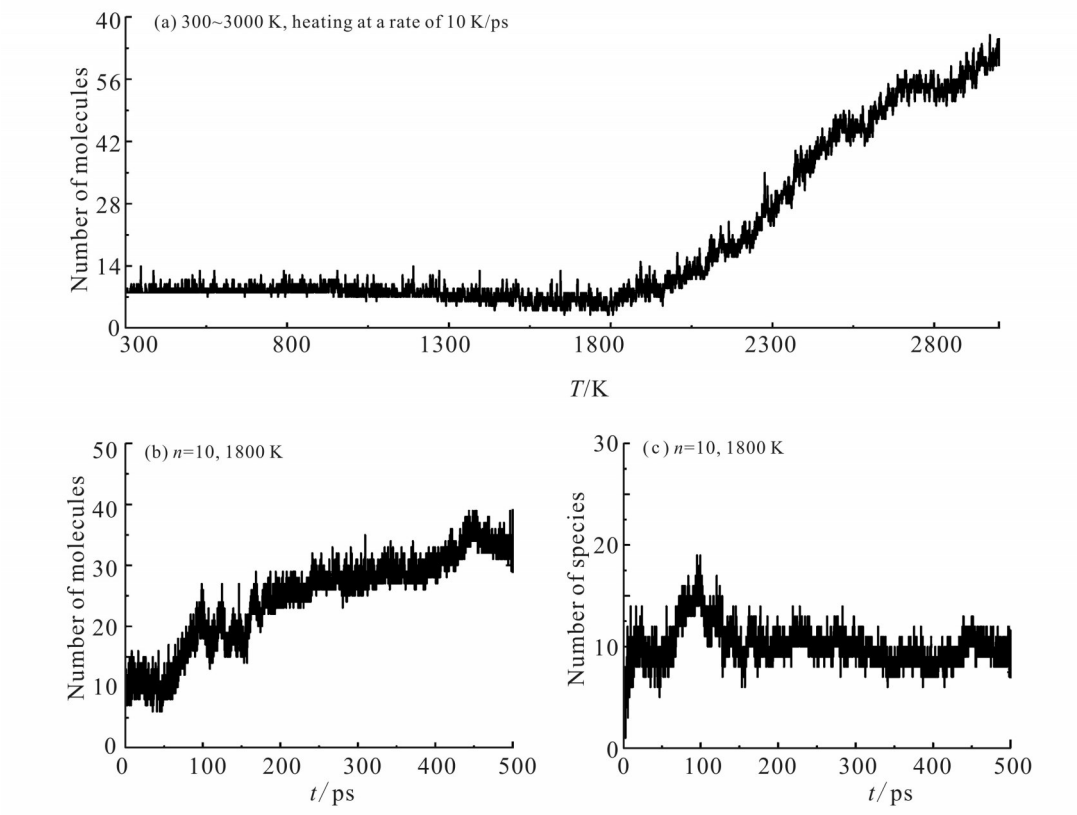


Fig. 2 (a) Number of molecules changing with time during 300~3000 K pyrolysis of PAN system with *n*=10, heating rate of 10 K/ps; (b) number of molecule and (c) number of species of PAN system with *n*=10 simulated at 1800 K for 500 ps

nm×3.5 nm×3.5 nm，放置8条分子链。

使用ReaxFF反应力场进行分子动力学模拟需要接受一个假定[16,20,21]：研究体系的低温热解和高温热解具有大致相同的反应机理，不同之处只在于反应速率：高温快，低温慢。这个假定在很多体系的分子动力学计算中经过了验证[16,20,21]，被认为是可以接受的。在恒温热解模拟之前先进行完备的测试计算（2.1节），之后在NVT系综（固定粒子数、体积和温度）下对n = 10和n = 20的PAN体系(Fig.1(b)和Fig.1(d))进行恒温热解的模拟计算，模拟温度为1800 K，2400 K，2800 K和3200 K，模拟时长为200 ps。

2 结果与讨论

2.1 PAN等温热解

为保证动力学计算的合理性和准确性，首先进行2组测试计算：第1组是对n = 10的PAN体系(Fig.1(b)) 以10 K/ps的升温速率进行了300~3000 K的升温热解模拟 (Fig.2(a))，第2组是对n = 10的PAN体系在1800 K进行了500 ps时长的恒温热解模拟(Fig.2(b)和Fig.2(c))。

Fig.2(a)显示了升温热解过程中分子总数随温度的变化，从图中看出，300~1800 K升温过程中分子总数变化很小，但在1800~3000 K升温过程中分子总数急剧增加，这表明1800 K是一个标志性的转变温度：低于1800 K温度PAN几乎不能热解，高于1800 K时热解反应变得剧烈，产生了很多碎片。根据对Fig.2(a)的分析，选择1800 K为最低的恒温热解温度，此外，还选择了2400 K，2800 K和3200 K进行计算，用于对比不同温度的恒温热解机理。

Fig.2(b)展示了500 ps模拟时长恒温热解过程中的分子总数：0~200 ps范围内分子数急剧增加，而200~500 ps范围内分子数增加明显放缓。Fig.2(c)展示了物种总数：0~200 ps范围内物种数明显剧烈波动，但在200~500 ps范围内波动程度明显降低，物种数大致维持在10种左右。综合分析Fig.2(b)和Fig.2(c)可知，180 ps之后的分子数和物种数的变化都较180 ps之内小，这表明进行总时长200 ps的模拟计算基本上可以得到收敛的结果，可以对热解反应机理

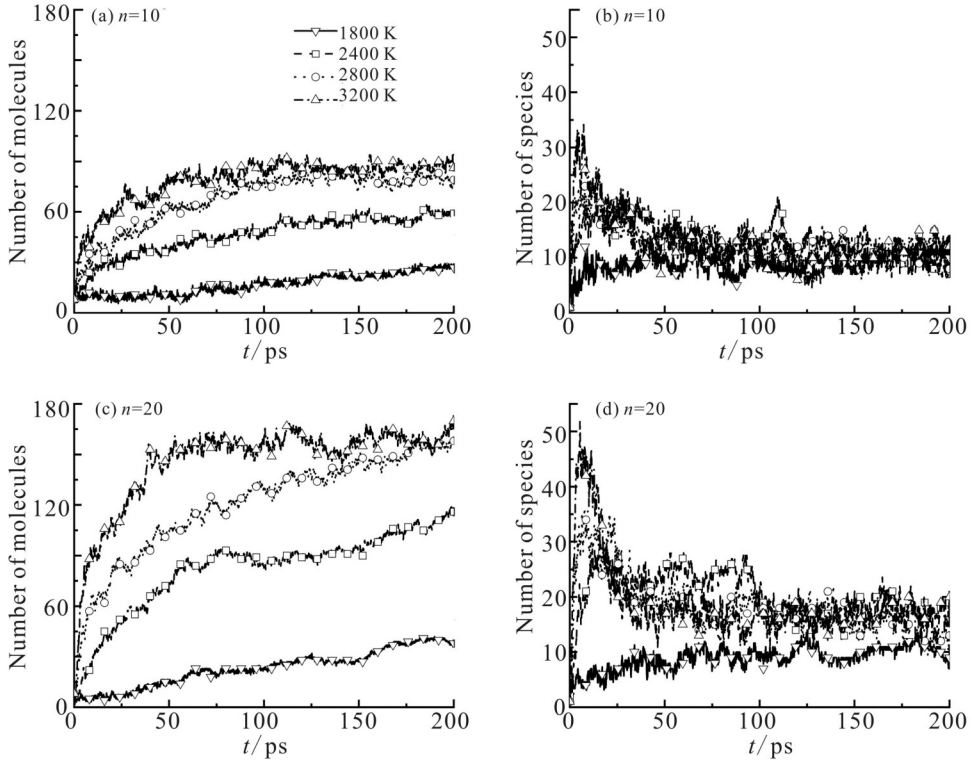


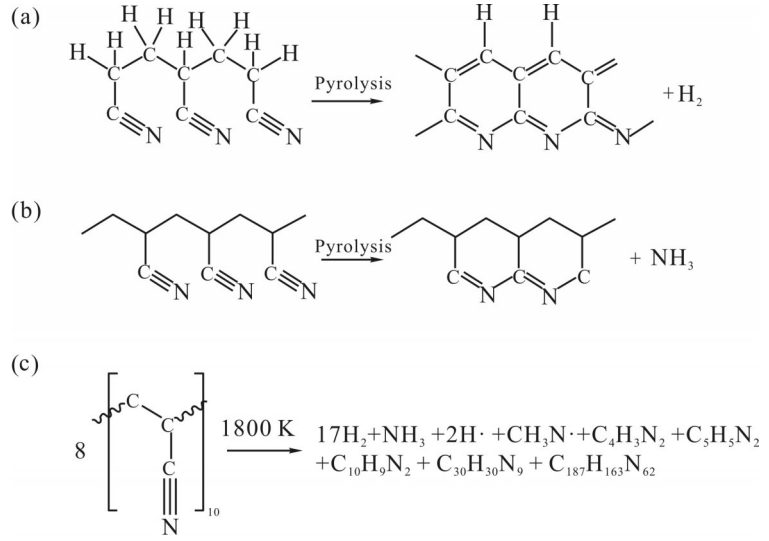
Fig. 3 Numbers of product molecule ((a) and (c)) and species ((b) and (d)) of PAN thermostatic pyrolysis with ((a), (b)) *n*=10 and ((c), (d)) *n*=20

进行合理分析。为了对比不同温度的热解机理,本文对2400 K,2800 K和3200 K 3个温度同样进行了200 ps时长的模拟。

2.2　不同聚合度PAN的热解

本文对n = 10和n = 20的体系分别进行了四组恒温热解模拟。Fig.3(a)是n = 10的产物分子数随反应时间的变化,可以看出,所有温度下分子数都随反应时间增加,温度越高分子数越多;另外,2800 K和3200 K的反应前期(0 ~125 ps)分子数有明显差异,反应末期(175 ~200 ps)基本相同,表明在该温度范围内碎片化程度达到极限。Fig.3(b)是n = 10的物种数变化,很明显,在0 ~75 ps范围内1800 K的热解与其他3个温度有很大区别:1800 K时物种数为5 ~10种;其他3种温度时,物种数先是随反应时间急剧上升,在25 ps内达到峰值(3200 K的峰值在30种左右,2400 K和2800 K的峰值在20种左右),然后呈下降趋势,在75 ps处回落到5 ~15种;在随后的反应进程中,4种温度的物种数始终维持在与75 ps处一样的水平。物种数先增加后降低的变化表明,在高温下碳骨架先被打散成多种碳原子含量的分子类型,然后这些分子聚集在一起形成碳原子数较多的少数几种分子。

Fig.3(c)是n = 20的分子数变化,与n = 10相比,两者在相同热解温度有类似的变化趋势,但n = 20的产物分子数大约是n = 10的1.5~2倍,因为相对分子质量多了1倍,产物分子数也会增加大致相同的倍数;另外,2800 K和3200 K的反应末期分子数也几乎相同,与n = 10一致。Fig.3(d)是n = 20的物种数变化,可以看出,1800 K之上的3个温度的物种数变化趋势与n = 10基本一致;但是,峰值和低位值比n = 10的稍大,n = 20的峰值在30 ~50种,高于n = 10的20 ~30种,n = 20的低位值是10 ~20种,高于n = 10的5 ~15种。在100 ps之后的反应进程中,n = 20的物种数维持在10 ~20种,比n = 10的物种数稍大。由于n = 20的PAN有着更长的分子链,生成的物种数会比n = 10的更多。从Fig.3可知,高聚合度导致产物分子数几乎成倍增加,但是物种数量增加有限,这表明2种PAN有着基本一致的热解机理。



Scheme 1 (a) Reaction mechanism of H_2; (b) reaction mechanism of NH_3; (c) final product of the PAN system with polymerization of *n*=10 after pyrolysis for 200 ps at 1800 K

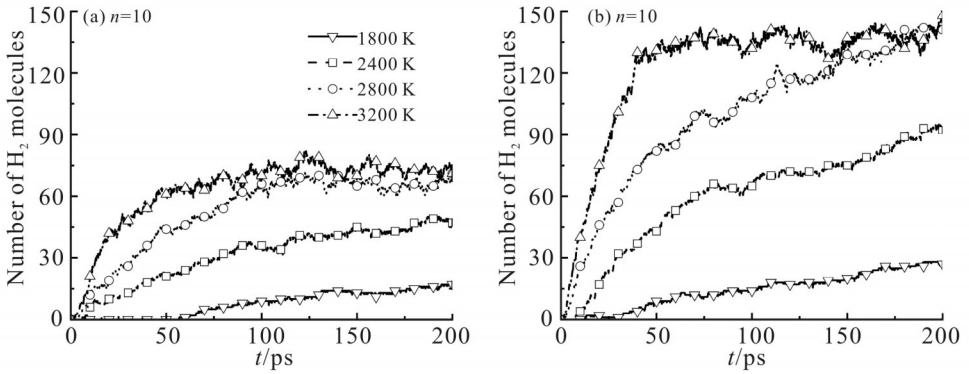


Fig. 4 Change in the amount of pyrolysis product H_2 over time: (a) *n*=10; (b) *n*=20

2.3 主要产物

为了深入理解PAN的热解机理，还需要分析热解产物。首先是气体产物，计算显示，纯PAN在真空条件下热解的主要气体产物是H_2，Fig.4给出了n = 10和20的产物H_2分子数随时间的变化。此外，热解过程中还有极少量的HCN，NH_3等气体产物生成，几乎不生成N_2。总体上，H_2分子数随反应时间增加，更高的热解温度有更多H_2分子产生；n = 20的H_2分子数是n = 10的大约2倍。这一计算结果和以往的理论推断及实验相符合：PAN热解会发生强烈的脱氢反应[11]。1983年高温热解PAN纤维实验中，Varshavskii[15]观察到了剧烈的脱氢反应，并给出了PAN原丝的热解过程：由PAN全同立构顺式构象发生氢原子的脱附得到梯形PAN聚合物，体系接着脱去HCN形成中间体。这与笔者先发生大量脱氢接着产生少量HCN的模拟结果相一致。沈曾民等[22]在1983年的实验研究中将聚丙烯腈均聚纤维在高纯度氮气中进行热处理，纤维中氢含量明显下降，表示发生了明显的脱氢反应。结合Fig.3和Fig.4可发现，产物总分子数随反应时间的变化趋势和H_2分子数的变化趋势几乎相同，这是因为产物分子中大部分是H_2分子，n = 10的PAN在2800 K进行热解，200 ps附近会产生约80个分子，其中约70个是H_2分子。PAN分子链的各种振动模式中，C—H键的相对振动强度强于其他振动模式，造成C—H键的剧烈运动，因而容易发生断键从而脱氢[11]。Scheme 1(a, b)分别给出了H_2和NH_3的生成机理，PAN从顺式构象发生环化的过程会发生碳氢键及碳氮键的断裂，生成H_2和NH_3等气体产物。Scheme 1(c)给出了单链聚合度n = 10，由8条链构成的PAN体系在1800 K恒温热解200 ps

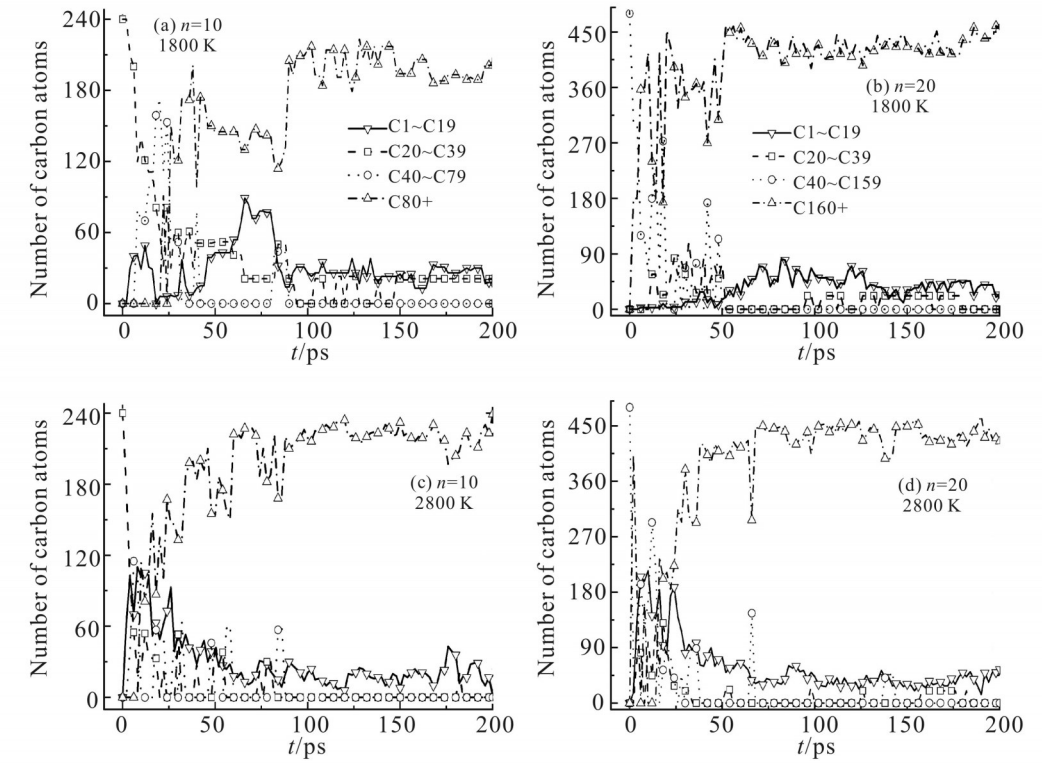


Fig. 5 Distribution of carbon-containing molecules during the pyrolysis process of PAN system at ((a), (b)) 1800 K and ((c), (d)) 2800 K. ((a), (c)) corresponding to *n*=10; ((b), (d)) corresponding to *n*=20

后得到最终产物的方程式。

PAN热解的含氮气体产物(NH_3,HCN,N_2等)非常少,大部分氮元素在热解之后没有从PAN的碳链上脱出,而是与碳元素形成了复杂的环状结构(环化与交联),这与以往的研究一致[8,11,15,16]。因此,本文对含有不同碳原子个数的产物分子进行了分析(Fig.5)。根据分子中碳原子的个数,本文将n = 10的热解产物分成4类,含有大于等于80个碳原子的分子归为一类,少于80个碳原子的分子分成3类(1~19个为一类,20~39个为一类以及40~79个为一类);n = 20的热解产物也分为4类,大于等于160个碳原子的分子归为一类,少于160个碳原子的分子分成3类(1~19个为一类,20~39个为一类以及40~159个为一类)。计算中针对2种聚合度都设置了8条分子链,因此n = 10的体系一共有240个碳原子,n = 20的体系一共有480个碳原子。

Fig.5中的曲线代表某类分子的碳原子总数,或者说是碳原子在不同种类分子中的分布或集中程度。为了分析简便,Fig.5只展示了1800 K (Fig.5(a)和Fig.5(b)) 和2800 K (Fig.5(c)和Fig.5(d)) 2种温度的结果。整体来看,0~50 ps内反应最为剧烈,多种碳含量的分子出现并相互转化,在25 ps之前转化最明显,从Fig.3可知,此时产物物种数达到峰值;25~50 ps内,大部分碳原子集中到了C80+(n = 10)或C160+(n = 20)的分子内,剩余少量碳原子集中在C1~C19的分子内;随后的反应进程中,碳原子分布"两极分化"十分明显。0~50 ps内2种温度的热解反应有不同特点:1800 K的热解反应是碳原子数量高的两类分子存在竞争关系,Fig.5(a)显示,在该时间段内,C40~C79和C80+两类分子占主导低位,且彼此争夺碳原子;2800 K的热解反应则是碳原子数量最高的一类分子与其他3类分子相互争夺碳原子,Fig.5(c)显示,反应初期(0~25 ps)4类分子分布相对均衡,随后(25~50 ps)C80+分子逐渐吸纳碳原子并占据主导低位。整体上n = 20与n = 10类似,但是可以看出n = 20的反应稍快,这可能是因为n = 20的体系有更长的分子链,使得碳原子更容易向多碳分子集中。

结合Fig.3,Fig.4和Fig.5分析,很明显0~50 ps是物种数变化最大的时间段,在这个时间段内有2种不

同的反应模式：1800 K时H_2分子出现极少，因此对分子数和物种数贡献最大的是含碳的各种分子，这可能是由于“环化交联”反应的活化能相对较低，对温度敏感性不高，在较低温度下其反应速率较快，含碳分子的生成更为显著；2800 K时这个时间段已经产生了大量H_2分子，占据了最终H_2分子数的1/2，含碳的各种分子在这个阶段出现并且基本完成“两极分化”。多碳分子的出现对应着“交联”反应，因此，可以把热解反应机理总结为在较低温度下，“环化和交联”反应相较于“脱氢”反应，其反应速率相对较大，因此显现为对应反应产物“多碳分子”出现更早、积累更多；而在较高温度下，“环化交联”反应的速率显著加快，几乎与脱氢反应同时发生，但随后“环化与交联”反应几乎停滞，而“脱氢”反应则持续进行。这样的反应过程机理的差异导致了不同温度下产物分布的显著差异。1984年，赵根祥等[23]用原位红外光谱法研究丙烯腈共聚物在氮气气氛的低温热解中，特征基团吸收强度比值的结果表明低温热解过程中前期主要发生环化反应，达到某个温度值后则是脱氢反应先进行。笔者总结的高温热解机理与沈曾民[22]在1983年根据差热、失重和红外光谱试验结果得到的结论相一致：高温快速预氧化工艺得到的试样，大分子链状聚合物形成梯形聚合物的过程中，脱氢、裂解和环化是同时进行的。前人的研究证实了“环化与交联”反应可在不同的条件（低温热解、PAN共聚物体系等）下发生，该反应主要源于PAN链中的氰基与碳链形成的杂环结构[8,11,24~26]。本文的设定更接近“纯实验条件”[27]的热解过程；另外，本文表明，特定条件下稀少的“脱氮”反应可能有利于氮掺杂碳材料的研究[28]。

3 结论

本文使用基于ReaxFF力场的分子动力学方法模拟了聚合度10和20的纯PAN在真空状态下的高温热解反应，在理论方面探讨了链状结构的纯PAN在“脱氢”、“环化”等不同阶段的特征产物及反应机理，对于研究原子层面PAN热解中间体，如梯形聚合物、二维碳环平面网状结构等都具有一定的参考意义。同时为PAN原丝石墨化制备碳纤维提供了理论依据。计算结果表明，高温和真空条件下基本没有“脱氮”反应，不利于纯碳结构的生成，因此本文可能促进氮掺杂碳材料的研究。本文有望加深对“纯实验条件”下PAN热解机理的理解，在后续研究中笔者将继续探索不同气氛下的PAN高温热解过程。

参考文献：

[1] Houtz R C. "Orlon" acrylic fiber: chemistry and properties[J]. Textile Research Journal, 1950, 20: 786-801.

[2] Zaporotskova I, Kakorina O, Kozhitov L, *et al*. Polymer nanocomposite based on pyrolyzed polyacrylonitrile doped with carbon nanotubes: synthesis, properties, and mechanism of formation[J]. Polymers, 2024, 16: 1308.

[3] Ma C D, Bai J L, Hu X, *et al*. Nitrogen-doped porous carbons from polyacrylonitrile fiber as effective CO_2 adsorbents[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 125: 533-543.

[4] Ma Y, Li L, Wei X, *et al*. Polyacrylonitrile-sodium lignosulfonate-derived nitrogen-doped three-dimensional hierarchical porous carbon for supercapacitors[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 134: 495-503.

[5] Ah S K, Jin H P, Kyung S K, *et al*. Carbon nanofiber electrodes derived from polyacrylonitrile/cucurbituril composite and their supercapacitor performance[J]. Carbon Letters, 2024, 34: 723-730.

[6] 马雷, 黄有平. 纺丝方式对PAN基碳纤维原丝形貌、结构及性能的影响[J]. 高科技纤维与应用, 2021, 46(6): 30-35.
Ma L, Huang Y P. Effect of spinning mode on morphology, structure and properties of PAN-based carbon fiber precursor[J]. Hi-Tech Fiber Application. 2021, 46(6): 30-35.

[7] 张明, 顾红星, 张淑斌, 等. 聚丙烯腈原丝对碳纤维及拉挤成型复合材料性能的影响[J]. 化工新型材料, 2021, 49(12): 153-157.
Zhang M, Gu H X, Zhang S B, *et al*. Influence of PAN precursor on property of carbon fiber and its pultruded composite.[J] New Chemical Materials, 2021, 49(12): 153-157.

[8] 吴学周, 朱晋锟, 林祖纶. 聚丙烯腈热处理的反应机理[J]. 高分子通讯, 1964(6): 428-437.
Wu X Z, Zhu J C, Lin Z L. The reaction mechanism of the heat treatment of polyacrylonitrile[J]. Gaofenzi Tongxun, 1964(6): 428-437.

[9] 赵根祥,陈邦杰. 原位红外光谱法研究丙烯腈/二丙酮丙烯酰胺/丙烯酸甲酯共聚物热稳定化期间化学结构的变化[J]. 光谱学与光谱分析, 1984, 4(2): 16-21.
Zhao G X, Chen B J. A study on the change of chemical constitution of acrylonitrile/diacetone acrylamide/methyl acrylate

copolymers during thermal stabilization by in- situ infrared spectroscopic method[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1984, 4(2): 16-21.

[10] 赵根祥, 陈顺英. PAN纤维低温热氧化过程的结构变化[J]. 合成纤维工业, 1999, 22(2): 13-16.
Zhao G X, Chen S Y. Study on structural transformation of PAN Fiber during low-temperature thermo-oxidative process[J]. China Synthetic Fiber Industry, 1999, 22(2): 13-16.

[11] 徐国亮, 朱正和, 马美仲, 等. 聚丙烯腈PAN分子链的第一性原理研究[J]. 化学物理学报, 2005, 18(6): 962-966.
Xu G L, Zhu Z H, Ma M Z, *et al*. First principles calculation for the polyacrylonitrile chain[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2005, 18(6): 962-966.

[12] 邹均庭. 全同立构聚丙烯腈的合成、表征及其热性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
Zou J T. The study of synthesis, characterization and thermal properties of completely isotactic polyacrylonitrile[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.

[13] Grassie N, Mcguchan R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers—I. thermal analysis of polyacrylonitrile[J]. European Polymer Journal, 1970, 6: 1277-1291.

[14] Grassie N, Mcguchan R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers—III. Thermal analysis of preheated polymers [J]. European Polymer Journal, 1971, 7: 1357-1371.

[15] Varshavskii V Y. Kinetics and mechanism of high- temperature pyrolysis of polyacrylonitrile[J]. Polymer Science U.S.S.R., 1983, 25: 958-966.

[16] Saha B, Schatz G C. Carbonization in polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers studied by ReaxFF molecular dynamics simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116: 4684-4692.

[17] Ishikawa T, Tanaka F, Kurushima K, *et al*. Wavy graphene- like network forming during pyrolysis of polyacrylonitrile into carbon fiber[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145: 12244-12254.

[18] Kowalik M, Ashraf C, Damirchi B, *et al*. Atomistic scale analysis of the carbonization process for C/H/O/N- based polymers with the ReaxFF reactive force field[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2019, 123: 5357-5367

[19] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short- range molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117: 1-19.

[20] Zhang Z J, Guo L T, Zhang H Y. A ReaxFF molecular dynamics study on the hydropyrolysis process of Huadian oil shale kerogen [J]. Molecular Simulation, 2021, 47: 334-345.

[21] Wei X, Yu J, Du J X, *et al*. New insights into the pyrolysis behavior of polycarbonates: a study based on DFT and ReaxFF-MD simulation under nonisothermal and isothermal conditions [J]. Energy Fuels, 2021, 35: 5026-5038.

[22] 沈曾民, 董庆年, 王敏容,等. 聚丙烯腈纤维热处理过程中结构性能的变化[J]. 石油化工, 1983, 12(4): 190-198.
Shen Z M, Dong Q N, Wang M R, *et al*. The changes in structure and performance of polyacrylonitrile fibers during thermal treatment[J]. Petrochemical Technology, 1983, 12(4): 190-198.

[23] 赵根祥,陈邦杰. 在位红外光谱法研究丙烯腈、二丙酮丙烯酰胺和丙烯酸甲酯三元共聚物的低温热解[J]. 高分子通讯, 1984 (1): 45-52.
Zhao G X, Chen B J. Study on low temperature pyrolysis of AN/DAA/MA copolymers using on- line IR method[J]. Gaofenzi Tongxun, 1984(1): 45-52.

[24] Gupta A K, Paliwal D K, Bajaj P. Acrylic precursors for carbon fibers[J]. Journal of Macromolecular Science, Part C, 1991, 31: 1-89.

[25] Tay S Y, Liu M, Lim K S J, *et al*. Phthalonitrile prepolymer and PAN blends: new strategy for precursor stabilization and pyrolytic char yield enhancement[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 172: 109056.

[26] 刘秋实, 王晓娜, 魏香宛,等. 聚丙烯腈基纳米纤维纱线的制备及其热稳定研究[J]. 广州化学, 2020, 45(6): 17-23.
Liu Q S, Wang X N, Wei X W, *et al*. Preparation of PAN-based nanofiber yarn and study of its post- drawn and thermal stabilization process[J]. Guangzhou Chemistry, 2020, 45(6): 17-23.

[27] Gribanov A V, Sazanov Y N. Polyacrylonitrile: carbonization problems[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2008, 81: 919-932.

[28] Du J, Yu Y F, Liu L, *et al*. Confined- space pyrolysis of polystyrene/polyacrylonitrile for N- doped hollow mesoporous carbon sphere with high supercapacitor performance[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2: 4402-4410.

High-Temperature Pyrolysis Molecular Dynamics of Pure Polyacrylonitrile in a Closed Space

Yiting Liu[1], Gengqian Wang[1], Xiaohu He[1], Xuanbing Qiu[1], Yali Tian[1], Guqing Guo[1], Ting Gong[1]
Xiaocong Sun[1], Yueting Zhou[1], Chuanliang Li[1], Guangyue Li[2]

(*1. School of Applied Science, Shanxi Engineering Research Center of Precision Measurement and Online Detection Equipment, Shanxi Center of Technology Innovation for Light Manipulations and Applications, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China*)

ABSTRACT: Polyacrylonitrile (PAN) was a typical polymer with extensive applications in the fiber industry and electrochemistry. The current theoretical research on the high-temperature pyrolysis of pure PAN under vacuum conditions was deemed insufficient, and the mechanism remained unclear. Therefore, a study on the vacuum and high-temperature pyrolysis of PAN through ReaxFF force field-based molecular dynamics method was conducted in this work. Isothermal pyrolysis simulations were carried out for PAN systems with polymerization degrees of 10 and 20. The temperature settings were 1800 K, 2400 K, 2800 K, and 3200 K, and the simulation duration was set to 200 ps. The calculation shows that at lower temperatures, the "cyclization and crosslinking" reactions dominate, while at higher temperatures, both "dehydrogenation" and "cyclization and crosslinking" reactions are significant. In addition, the primary gas product is H_2, and most of the carbon atoms undergo crosslinking reactions to form a small number of multicarbon molecules. In the meantime, there is almost no occurrence of "denitrification" reaction. The results indicate that the vacuum and high-temperature pyrolysis of PAN is adverse to the formation of pure carbon structures, but may be helpful for the study of nitrogen doped carbon materials.

Keywords: polyacrylonitrile; high-temperature pyrolysis; ReaxFF force field; molecular dynamics