

丙烯腈与衣康酸在 DMSO/H₂O 中的聚合及聚合物性能表征*

张旺玺 李木森 徐忠波 王艳芝 王成国

(山东大学材料学院 济南 250061)

摘 要 采用丙烯腈(AN)与衣康酸(IA)为共聚单体,以偶氮二异丁腈为引发剂在混合介质二甲基亚砜/水(DMSO/H₂O)中自由基沉淀共聚,合成了高分子量的聚丙烯腈.通过正交设计方法研究了聚合反应条件,如反应温度、单体浓度、混合介质 DMSO/H₂O 配比等对聚合反应的转化率的影响,还重点探讨了混合介质 DMSO/H₂O 对比对转化率和粘均分子量的影响.采用 DSC, TG, IR 等手段研究了 PAN 均聚物及(PAN-co-IA)的结构与性能.研究表明,增加反应温度,降低单体浓度,降低喂料 AN/IA 配比中 IA 的含量,均有利于提高聚合反应的转化率. AN 与 IA 共聚反应的转化率随着反应介质中 DMSO 含量的增加而降低,同时聚合物的粘均分子量也降低.对于喂料 AN/IA 配比中 IA 含量相同的 P(AN-co-IA)共聚物,高分子量 P(AN-co-IA)共聚物比常规低分子量的放热峰起始温度低,放热峰宽.

关键词 DMSO/H₂O, 聚丙烯腈, 丙烯腈, 聚合

为了生产高性能碳纤维,需要高力学性能的聚丙烯腈原丝,其中采用高分子量聚丙烯腈树脂进行纺丝是生产高强度聚丙烯腈原丝的最有效途径^[1-3].由于国内几十年来,研制聚丙烯腈基碳纤维的方法大都是采用溶液聚合,得到分子量为 10 万左右的丙烯腈-丙烯酸甲酯-衣康酸三元共聚物,然后进行湿法纺丝,所得碳纤维性能不高,长时间没有大的突破.日本、美国等发达国家已有许多通过制备高分子量聚丙烯腈树脂来生产高性能碳纤维的专利^[4],与低分子量聚丙烯腈树脂相比,采用高分子量聚丙烯腈树脂制备的碳纤维拉伸强度和模量有明显提高^[3].合成高分子量聚丙烯腈树脂的主要方法有:混合溶剂的自由基聚合、水相悬浮聚合、反相乳液聚合、离子聚合、紫外线辐照聚合等.本文采用 DMSO/H₂O 混合溶剂合成高分子量聚丙烯腈树脂,研究了聚合反应的条件及聚合物的性能,为了以后进行湿法或干湿法纺丝得到高强聚丙烯腈原丝,以求达到制备高强碳纤维目的.

1 实验部分

1.1 原料

丙烯腈(AN)为齐鲁石化公司石油化工厂生产,工业品,经常压蒸馏除去阻聚剂,取 76~78℃馏分,放入冰箱冷藏贮存备用;亚甲基丁二酸又名

衣康酸(IA)由 Lucky Co Ltd 生产,进口;引发剂偶氮二异丁腈(AIBN),工业品,山东雪银化纤集团提供,经甲醇重结晶提纯;溶剂二甲基亚砜(DMSO)为山西太谷化工总厂生产,工业品,经减压蒸馏;纯净水,市售.

1.2 聚合反应

在三口烧瓶中按顺序加入一定量 DMSO, H₂O, AN, IA, AIBN, 氮气保护下在 50~65℃聚合 2 h.所得聚合物经过滤、分别用丙酮、热水、冷水洗涤,在 50℃真空烘干至恒重.

1.3 测试

聚合反应的转化率采用称重法;用乌氏粘度计以 DMF 为溶剂,在(35±0.5)℃恒温水浴中测定高聚物特性粘数 $[\eta]$,采用公式 $[\eta] = 2.78 \times 10^{-4} M_v^{0.76}$ 求出粘均分子量(M_v);共聚物中 IA 的含量用酸碱滴定法测定,把聚合物配制成 0.2 wt%~0.5 wt% 的 DMSO 溶液,以酚酞作指示剂,用 0.05 mol/L NaOH 水溶液滴定.红外光谱(IR)采用 KBr 压片法在 Nicolet750 Magna-IR 上测试;DSC 和 TG 采用日本岛津公司 C-R6A/40 型热分析仪,在氮气气氛中升温速率 10 K/min.

2 结果与讨论

2.1 利用正交设计研究聚合反应条件

本文选取反应温度、引发剂浓度、DMSO/H₂O

* 2002-03-04 收稿, 2002-04-08 修稿

配比、单体浓度、AN/IA 配比等 5 个参数作为考察对象,其因素和水平如表 1 所示,并建立了如表 2 所示的 $L_{16}(4^5)$ 正交实验表.由表 2 可以看出,在实验所选取的各工艺参数范围内,对聚合反应转化率影响最大的因素是反应温度,极差为 55.7,这与反应体系中采用油溶性 AIBN 引发剂有关,与采用水溶性的氧化还原体系引发剂的常规分子

量聚丙烯腈的水相沉淀聚合相比,聚合反应受温度的影响更大,因此选择合适的聚合温度极为重要.其次为引发剂浓度,极差为 48.4,然后依次是反应介质 DMSO/ H_2O 配比、AN/IA 配比和单体浓度.还发现,适当增加反应温度,降低单体浓度,降低 AN/IA 配比中 IA 的含量,均有利于提高聚合反应的转化率.

Table 1 Level of factor

Factor	Parameters	Level			
		1	2	3	4
A	Reaction temperature($^{\circ}C$)	50	55	60	65
B	Initiator concentration(%)	0.5	1.0	1.5	2.0
C	DMSO/ H_2O (V/V)	30/70	40/60	50/50	60/40
D	Monomer concentration(%)	20	25	30	35
E	IA in feed monomers(mol%)	0.37	0.83	2.10	4.33

Table 2 The condition and result in orthogonal layout

Experimental no	Level and factor					Result
	A	B	C	D	E	Conversion(%)
1	1	1	1	1	1	3.8
2	1	2	2	2	2	7.9
3	1	3	3	3	3	55.1
4	1	4	4	4	4	1.9
5	2	1	1	3	4	0.4
6	2	2	1	4	3	67.6
7	2	3	4	1	2	94.6
8	2	4	3	2	1	91.3
9	3	1	3	4	2	56.4
10	3	2	4	3	1	77.7
11	3	3	1	2	4	44.7
12	3	4	2	1	3	80.7
13	4	1	4	2	3	27.1
14	4	2	3	1	4	94.2
15	4	3	2	4	1	86.8
16	4	4	1	3	2	83.6
I*	68.7	87.7	199.7	273.3	259.6	
II*	253.9	247.4	175.8	171.0	242.5	
III*	259.5	281.2	297	216.8	230.5	
IV*	291.7	257.5	201.3	212.7	141.2	
I/4	17.2(Min)	21.9(Min)	49.9	68.3(Max)	65.0(Max)	
II/4	63.5	61.9	44.0(Min)	42.8(Min)	60.6	
III/4	64.9	70.3(Max)	74.3(Max)	54.2	57.6	
IV/4	72.9(Max)	64.4	50.3	53.2	35.3(Min)	
Range ^b	55.7	48.4	30.3	25.5	29.7	

*I is the sum of Level 1 in Factor A,B,C,D,E respectively; II is the sum of Level 2 in Factor A,B,C,D,E respectively; III is the sum of Level 3 in Factor A,B,C,D,E respectively; IV is the sum of Level 4 in Factor A,B,C,D,E respectively.

^bRange is difference between the maximum and minimum average value of different Level 1,2,3,4 respectively.

2.2 反应介质 DMSO/ H_2O 配比对聚合反应的影响

表 3 是在反应介质中 DMSO/ H_2O 配比对聚合

反应的影响.可见,AN 与 IA 共聚反应的转化率随着反应介质中 DMSO 含量的增加而降低,同时聚合物的粘均分子量也降低.这是因为 DMSO 是强

的质子供体,与增长反应的聚合物自由基容易形成供体-受体络合物,将会导致慢的增长反应^[5]. DMSO 具有高的链转移常数也会降低聚合反应速率和聚合物的分子量.所以聚合反应的终止反应速率会随着反应介质 DMSO/H₂O 配比的变化而变化.在富水相反应介质中,由于聚合物的溶解能力差,增长自由基形成后很快沉淀下来,更多地遵循水相沉淀异相聚合反应的机理;当 DMSO/H₂O 配比发生变化,在富 DMSO 相反应介质中,由于聚合物被 DMSO 溶胀或部分溶解,更多地遵循溶液均相聚合反应的机理.另外,还发现随着反应介质

DMSO/H₂O 配比中 DMSO 组分的增加,共聚物中酸含量增加,也就是,虽然喂料中 AN 与 IA 配比不变,但共聚物中 IA 组分的含量增加.

AN 与 IA 在混合溶剂 DMSO/H₂O 中聚合,由于良溶剂 DMSO 的加入,提高了单体在反应介质中的溶解度,而且沉淀析出的聚合物颗粒的溶胀性有所提高,颗粒结构比较疏松.当反应介质 DMSO/H₂O 配比中,随着 DMSO 组分的增加,聚合物的颗粒特性发生变化,DMSO/H₂O 配比由 (20/80)到(70/30)由结实的不规则珠状到松软的块状.

Table 3 Effect of DMSO/H₂O on polymerization of AN with IA

Polymer	DMSO/H ₂ O (V/V)	IA content in feed (mol %)	Conversion (%)	<i>M_n</i> (10 ⁴)	IA content in copolymer (mol %)
PAN	20/80	0	96.7	53.6	0
P(AN-co-IA) ₁	20/80	2.1	95.9	54.1	2.15
P(AN-co-IA) ₂	30/70	2.1	89.8	47.2	2.35
P(AN-co-IA) ₃	40/60	2.1	85.6	40.7	2.55
P(AN-co-IA) ₄	50/50	2.1	78.7	29.5	2.70
P(AN-co-IA) ₅	60/40	2.1	43.1	21.6	3.25
P(AN-co-IA) ₆	70/30	2.1	10.7	14.8	3.70

Reaction temperature:60℃;Time:2 h;Initiator concentration:1(wt %)

2.3 聚合物的热性能

在氮气气氛中,把大约 4 mg 样品以 10 K/min 的升温速率得到 PAN 均聚物和 P(AN-co-IA)共聚物 DSC 放热曲线图,见图 1.从中得到聚合物的特征放热峰起始温度(*T_i*)、终点温度(*T_f*)、放热峰宽($\Delta T = T_f - T_i$)、放热峰值温度(*T_p*)和放热值(ΔH)列于表 4.聚丙烯腈的 DSC 放热峰是由不同

温度下的各种反应所产生的,这些反应分为氧化反应和环化反应.其中氧化反应主要是小分子的消去反应,如脱除 H₂, CO₂, H₂O, NH₃, HCN 等.同时使 C—C 结构转为 C=C 结构,并可能产生 —C=O 基团.环化反应通过 —C≡N 基团的低聚反应导致梯形结构的形成.P(AN-co-IA)共聚物比 PAN 均聚物放热峰的起始温度低,放热峰宽化,表明共聚单体 IA 能在较低温度时通过离子机理形式引发和缓和聚丙烯腈原丝的氧化、环化放热反应^[6].对于喂料 AN 与 IA 配比中 IA 含量相同的 P(AN-co-IA)共聚物,高分子量 P(AN-co-IA)共聚物比常规低分子量的放热峰起始温度低,放热峰

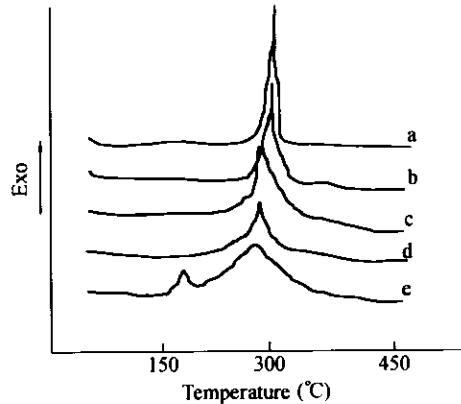


Fig. 1 DSC curves of PAN homopolymer and P(AN-co-IA) copolymer obtained in N₂
a) PAN; b) P(AN-co-IA)-L; c) P(AN-co-IA)-H1;
d) P(AN-co-IA)-H2; e) P(AN-co-IA)-H3

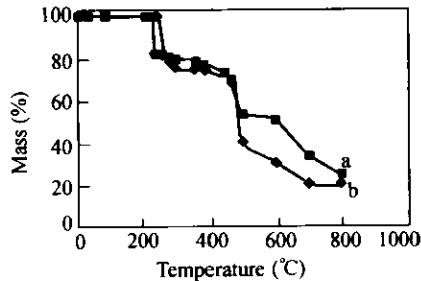


Fig. 2 TG curves of (a) P(AN-co-IA)-H1 and (b) P(AN-co-IA)-L copolymer obtained in N₂

宽,说明采用 DMSO/H₂O 混合介质沉淀聚合制得的高分子量 P(AN-co-IA)更能有效地促进聚丙烯腈原丝在预氧化、碳化过程中形成均匀的环化梯形结构.由 P(AN-co-IA)共聚物的 TG 曲线(见图 2)还发现,常规低分子量 P(AN-co-IA)共聚物的起始失重温度较高,但到 270℃时失重开始加速.

虽然高分子量 P(AN-co-IA)起始失重温度较低,但总的热稳定性要好于常规低分子量 P(AN-co-IA)共聚物,可以预见采用高分子量 P(AN-co-IA)制备的聚丙烯腈原丝有望得到高力学性能的碳纤维.

Table 4 Parameters obtained from DSC exotherms of PAN homopolymer and P(AN-co-IA)copolymer

Serial no	Polymer	$M_n(10^4)$	IA content in copolymer (mol %)	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(\text{J/g})$
1	PAN	30.5	0	258.8	296.4	37.6	281.1	919
2	P(AN-co-IA)-L ^a	7.2	1.23	244.9	289.1	44.2	283.9	789
3	P(AN-co-IA)-H1 ^b	31.8	1.05	240.6	295.5	54.9	276.5	395
4	P(AN-co-IA)-H2	29.5	2.70	227.0	304.1	77.1	275.9	363
5	P(AN-co-IA)-H3	32.6	4.39	156.0	326.0	170	278.1(217.2)	454
Two peaks								

^aP(AN-co-IA)-L: Obtained from solution copolymerization according to Refs. [6,7]
^bP(AN-co-IA)-H: Obtained from suspension copolymerization in DMSO/H₂O(50/50, V/V)

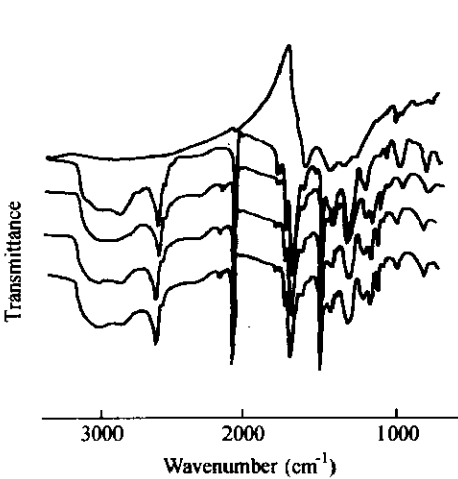


Fig. 3 IR of PAN homopolymer

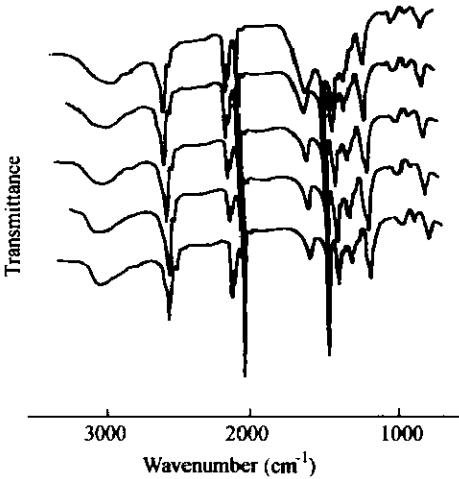


Fig. 4 IR of P(AN-co-IA)copolymer

2.4 IR 研究

图 3 是 PAN 均聚物在 20 ~ 220℃ 不同温度下的 IR 图,图 4 是高分子量 P(AN-co-IA)共聚物在 20 ~ 220℃ 不同温度下的 IR 图.从 20℃ 到 220℃,在空气中分别加热 PAN 均聚物和 P(AN-co-IA)共聚物, PAN 均聚物的 IR 图没有大的变化,而 P(AN-co-IA)共聚物在 220℃ 发生了明显的变化,

如:—C≡N (2240 cm⁻¹), —C=O (1730 cm⁻¹), —CH₂ (2940 cm⁻¹)等原来的一些主要吸附特征峰减弱,而出现了新的特征吸收峰,1655 cm⁻¹处的肩峰和 800 cm⁻¹峰分别归因于=C—H 和 β-二酮结构(共轭酮基团^[8]),表明在 220℃ 高分子量 P(AN-co-IA)共聚物已先于 PAN 均聚物发生了明显的氧化、环化反应.

REFERENCES

1 Keshav V D. Synthetic Fibres, 1997, (10):5 ~ 12
2 Gupta A K, Paliwal D K, Bajaj P. JM-REV Macromol Chem Phys, 1991, C31(1):1 ~ 89
3 Tsai Jinshy, Lin Chunghua. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42:3045 ~ 3050

- 4 Wilkinson K. WO96139552. 1996-12-12
- 5 Pushpa B, Sreekumar T V, Kushal S. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79: 1640 ~ 1652
- 6 Zhang Wangxi(张旺玺). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (3): 287 ~ 291
- 7 Zhang Wangxi(张旺玺), Wang Yanzhi(王艳芝), Wang Yanxiang(王延相), Cai Huasu(蔡华苏), Li Musen(李木森). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (5): 670 ~ 673
- 8 Mittal J, Bahl O P, Mathur R B, Sandle N K. Carbon, 1994, 32(6): 1133 ~ 1136

STUDY ON COPOLYMERIZATION AND PROPERTIES OF P(AN-co-IA) SYNTHESIZED IN DMSO/H₂O

ZHANG Wangxi, LI Musen, XU Zhongbo, WANG Yanzhi, WANG Chengguo

(College of Materials, Shandong University, Jinan 250061)

Abstract High molecular weight polyacrylonitrile (PAN) was obtained by the free-radical suspension copolymerization of itaconic acid (IA) and acrylonitrile (AN) which was carried out in DMSO/H₂O using azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator. Orthogonal design method was used to study the effect of polymerization parameters, such as the reaction temperature, monomer concentration, DMSO/H₂O ratio, initiator content and so on, on the conversion of polymerization. The reaction temperature is the most important factor determining the conversion of copolymerization. The effect of DMSO/H₂O ratio on the conversion and viscosity-average molecular weight was specially introduced. The copolymerization reaction rate and the viscosity-average molecular weight of copolymers may decrease as the result of the high chain transfer constant of DMSO. For copolymerization of AN and IA, with the inclusion of good solvent DMSO, the solution degree of AN in DMSO/H₂O is higher than in water, as a result, the resulting copolymer pellets becomes porous. The structure and properties of PAN homopolymer and P(AN-co-IA) copolymer were also studied by using DSC, TG and IR measurements. It was shown that the conversion of polymerization could be increased by increasing reaction temperature, decreasing monomer concentration and decreasing the IA content in the feed AN/IA ratio. The results also demonstrated that the conversion of copolymerization of IA and AN decreased with the increase of DMSO content in the feed DMSO/H₂O ratio. For the same IA content in the feed AN/IA ratio, the high molecular weight P(AN-co-IA) copolymers have the lower start exothermal reaction temperature and wider DSC exothermal peak as compared to the conventional low molecular weight P(AN-co-IA) copolymers, and these phenomena are consistent with the result of IR studies.

Key words DMSO/H₂O, Polyacrylonitrile, Acrylonitrile, Polymerization