

1-烯丙基-3-甲基咪唑离子液体单体与丙烯腈 共聚行为的研究*

张贵宝** 刘晓辉 李百祥 白云刚

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 以1-烯丙基-3-甲基咪唑盐酸盐([AMIM]Cl)作为离子液体单体,偶氮二异丁腈作为引发剂,二甲基亚砜为溶剂,实现了与丙烯腈(AN)在不同反应条件下的自由基共聚合.研究了AN/[AMIM]Cl二元共聚合的动力学,得到了相应的竞聚率数据($r_{AN} = 8.11$, $r_{[AMIM]Cl} = 0$).用 ^1H -NMR、GPC、DSC、TGA等手段对共聚物进行了表征.通过对AN/[AMIM]Cl二元共聚及AN/IA/[AMIM]Cl三元共聚的研究发现,[AMIM]Cl在与丙烯腈共聚时具有双重作用,一部分离子单体进入到共聚物的分子链中调节其亲水性及可纺性,剩下的大部分留在纺丝液中可显著降低纺丝液的黏度,从而使高分子量高固含量纺丝液的纺制成为可能,有望得到高性能的碳纤维原丝.

关键词 1-烯丙基-3-甲基咪唑盐酸盐,离子液体单体,丙烯腈,自由基共聚合,碳纤维

共聚单体的种类和含量对碳纤维的性能有着重要影响^[1,2].同时,聚合方法及聚合物的改性也会对原丝及碳纤维产生一定的影响^[3,4].有研究^[5,6]表明,提高聚丙烯腈树脂的亲水性,有利于控制初生丝条的凝固过程,抑制快速相分离,从而获得致密、少缺陷的高品质原丝.近几年有文献报道^[7,8]采用丙烯酰胺为共聚单体来改善聚丙烯腈树脂的亲水性.另外,用衣康酸铵为共聚单体也可提高聚丙烯腈树脂的亲水性,进而提高碳纤维的性能^[9,10].

李俊杰等^[11]利用无保护的糖内酯与甲基丙烯酸2-氨基酯盐酸盐反应合成了一种新颖的直链糖,并用水相沉淀聚合的方法将其与丙烯腈进行了共聚合,可以提高聚丙烯腈树脂的亲水性.

近年来有很多研究表明丙烯腈是在离子液体中进行自由基均聚及共聚的,如在离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([bmim][BF₄])中^[12],但也仅仅是以绿色无毒的离子液体代替了传统的有机溶剂而已^[13].用可聚合的离子液体作为共聚单体来制备高亲水性聚丙烯腈基碳纤维纺丝液,目前尚鲜见文献报道.

我们以1-烯丙基-3-甲基咪唑盐酸盐([AMIM]Cl)离子液体作为离子单体与丙烯腈进行共聚合来制备高亲水性纺丝液.当成纤共聚物的分子链中含有这种亲水性的结构单元后,导致

共聚物的亲水性大大增加,原丝在高压水蒸汽牵伸过程中能与水蒸汽更好地结合浸润;由于水对聚丙烯腈能起到增塑作用,这样在热蒸汽条件下,原丝更易被牵伸,原丝内部缺陷也更易弥合,这有利于提高取向度和减少原丝中的孔洞,同时也避免了因其它杂质元素的引入而导致的最终碳纤维质量的下降.另外,由于[AMIM]Cl的分子体积较大,对可纺性的提高及原丝在预氧化过程中的双扩散都有极大的促进作用,因此可降低共聚物中所需共聚单体的用量,最终导致碳纤维性能的提高.[AMIM]Cl分子中刚性的咪唑环能够减弱大分子中腈基—CN的强相互作用,从而改善其溶液中的大分子缠结,减少在进行干湿纺时的断丝,并可提高预氧化时氧进入纤维内部的速率,使预氧化后的纤维内部结构更加均匀,从而改善碳纤维的性能.

1 实验部分

1.1 原料的制备与纯化

丙烯腈(天津市福晨化学试剂厂,AR级)精馏收集76~77℃馏分,衣康酸(中国医药集团上海化学试剂公司,CP级)在使用前用蒸馏水进行重结晶、偶氮二异丁腈(北京化工厂,CP级)在使用前用丙酮进行重结晶.二甲基亚砜(天津市天力化学试剂有限公司,AR级)用CaO干燥后通过减压

* 2008-05-26 收稿,2008-07-07 修稿;国家重点基础研究发展计划(973计划,项目号2006CB605301)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: gbzhang@ciac.jl.cn

蒸馏进行纯化,[AMIM]Cl按照文献自制^[14].

1.2 聚合物的制备

将二甲基亚砜(DMSO)、丙烯腈(AN)、衣康酸(IA)、[AMIM]Cl及自由基引发剂偶氮二异丁腈(AIBN),在常温下混合,氮气鼓泡 20 min 后,在选定聚合温度下恒温反应 24 h,然后真空脱除残余单体和气泡,得纺丝液.取少量样品用蒸馏水沉淀,甲醇抽提,50℃真空干燥至恒重.

共聚动力学研究实验方法是将二甲基亚砜、丙烯腈、共聚单体、偶氮二异丁腈、加入到 Schlenk 聚合管中,经过 3 次液氮冷冻—抽真空—解冻循环除去氧气,在氮气保护下常压 60℃聚合反应.至预定时间后,将混合物加入到过量甲醇中沉淀、过滤、洗涤、抽提、50℃真空干燥至恒重.

1.3 聚合物的结构表征及所用仪器

样品的 ¹H-NMR 谱由 Bruker-300 型核磁共振仪测定.聚合物的分子量分布指数由美国 Waters 公司生产的凝胶色谱仪-光散射仪测定,二甲基甲酰胺作淋洗液,流速 1.0 mL/min,温度为 40℃,2414 视差检测仪及 VISCOTEK TDA302 光散射仪作为检测器.聚合物的亲水性的测定按文献方法进行^[15].DSC 曲线由 Perkin Elmer Pysis 1 DSC 差热分析仪测定.TGA 曲线由 PerkinElmer Pysis 1 TGA 热重分析仪来测定.单体的总转化率通过称重法进行测定^[16].共聚物的组成通过定量计算 ¹H-NMR 谱中的咪唑环的含量得到.根据共聚物的定

量 ¹H-NMR 图谱中 [AMIM]Cl 结构单元中两个氮原子之间的 CH 与 AN 结构单元中的 CH 这两种氢原子(谱中位置依次为 δ = 7.74,3.11)的相对数量,可计算出共聚物中 [AMIM]Cl 与 AN 的摩尔比,进而得到共聚物的组成.

丙烯腈聚合物的重均分子量按经验公式^[17] $[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} [M_w]^{0.72}$ (in DMF at 30℃) 计算.

2 结果及讨论

2.1 [AMIM]Cl/AN 二元共聚动力学

2.1.1 竞聚率的测定 两种单体进行二元共聚时,其竞聚率的计算公式为:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \tag{1}$$

式中 F_1 为共聚物中 M_1 的摩尔分数, f_1 、 f_2 为原料液中 M_1 、 M_2 的摩尔分数, r_1 、 r_2 为 M_1 、 M_2 的竞聚率.

从表 1 可以看出,[AMIM]Cl 不能进行均聚,只能与 AN 进行共聚.根据单体的投料组成及相应的共聚物组成,采用 Kelen-Tudos 方法^[18],可得到单体的竞聚率,分别为 $r_{AN} = 8.11$, $r_{[AMIM]Cl} = 0$.随着投料中 [AMIM]Cl 比例的增加,共聚物中 [AMIM]Cl 含量随之增加,但与料液组成的差别非常大,同时共聚物的 DSC 曲线的放热峰值温度逐步向高温区移动.

Table 1 Effect of [AMIM]Cl on the polymerization of AN

Feed (wt%)	Conversion	Polymerization rate	Peak temperature	Copolymer composition	P, Q
[AMIM]Cl:AN	(%)	$\times 10^4 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	(DSC Curve)	[AMIM]Cl (wt%)	r_{AN} , $r_{[AMIM]Cl}$
0:100	3.17	4.59	271.9℃	0	
5:95	2.51	1.82	287.8℃	0.83	
10:90	3.97	1.27	300.0℃	2.18	$P = 287.40$
20:80	4.51	1.06	318.6℃	3.10	$Q = 654.76$
30:70	3.43	0.72	311.4℃	5.53	$r_{AN} = 8.11$
50:50	1.43	0.27	310.4℃	8.68	$r_{[AMIM]Cl} = 0$
60:40	1.09	0.16	310.5℃	11.28	
100:0	0	0	—	—	

2.1.2 表观共聚合速率 对传统的自由基聚合反应来说,当引入一定量的共聚单体进行共聚,且第二单体(M_2)的浓度较低时,其共聚速率可用下式表示^[19]

$$R_p^2 = \frac{R_{p0}^2}{1 + P \left(\frac{[M_2]}{[M_1]} \right) + Q \left(\frac{[M_2]}{[M_1]} \right)^2} \tag{2}$$

式中 P 、 Q 为表征共聚单体阻聚效应的复合常

数,与自由基的终止及交换效应有关. R_p 与 R_{p0} 分别是含与不含共聚单体时的聚合速率.

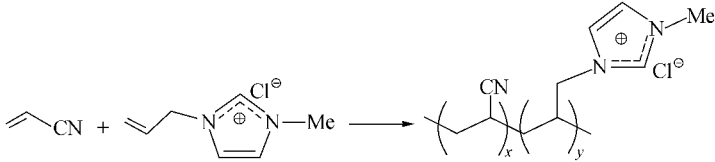
由表 1 可知,随着料液中 [AMIM]Cl 比例的增加,表观共聚合速率逐渐下降.

通过公式(2),由表 1 前 3 行的聚合速率数据可得 [AMIM]Cl 与 AN 共聚的复合常数 P 、 Q 值为 $P = 287.40$, $Q = 654.76$.

2.2 引入[AMIM]Cl的丙烯腈共聚合

2.2.1 AN/[AMIM]Cl 二元共聚 示意图 1 表示的是 AN 与 [AMIM]Cl 的二元共聚合反应,图 1 为 [AMIM]Cl 的投料比例对 AN/[AMIM]Cl 二元共聚物的特性黏度及单体转化率的影响曲线.从图中可以看出,随着 [AMIM]Cl 投料比例的增加,共聚时的转化率呈逐步下降的趋势,但共聚物的特

性黏度却呈现先上升后下降的趋势,在 $f_{[AMIM]Cl} = 0.3$ 左右时出现极大值.我们认为转化率的降低主要是由 [AMIM]Cl 分子中的烯丙基的阻聚效应引起的.当 [AMIM]Cl 的比例较低时,会使 PAN 的链节长度增加,而当 [AMIM]Cl 的比例较大时,因 [AMIM]Cl 分子中的烯丙基的阻聚效应,会阻碍分子链的进一步增长.



Scheme 1 Copolymerization of AN with [AMIM]Cl

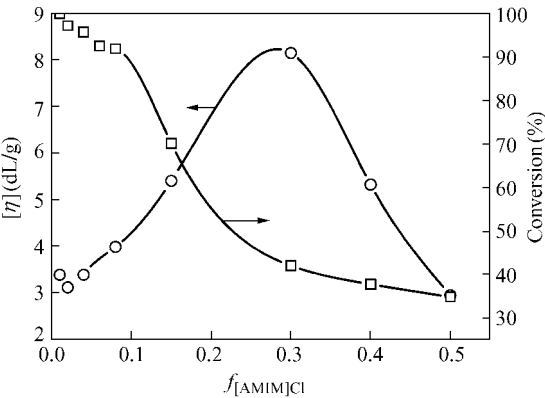


Fig. 1 Plots of copolymer $[\eta]$ (○) and monomer conversions (□) versus feed molar fraction of [AMIM]Cl
AIBN = 0.5% ; Monomer concentration = 20% ; Reaction time = 24 h ; Solvent : DMSO ; $T = 60^{\circ}\text{C}$

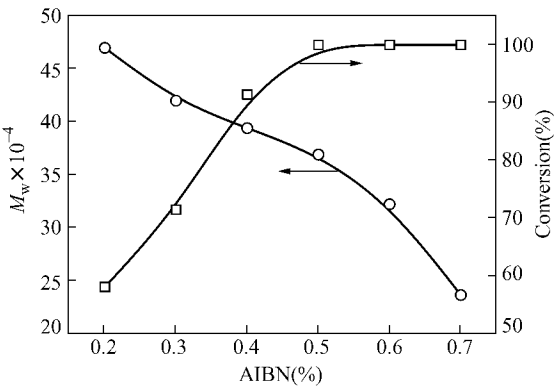


Fig. 2 Plots of copolymer M_w s (○) and monomer conversions (□) versus proportion of AIBN
AN : [AMIM]Cl = 90 : 10 ; Monomer concentration = 20% ; Reaction time = 24 h ; Solvent : DMSO ; $T = 60^{\circ}\text{C}$

从图 2 中可以看出,随着引发剂用量的增加,AN/[AMIM]Cl 二元共聚物的重均分子量逐渐下降,转化率逐步上升直至接近完全转化.这一结果与自由基聚合的一般规律是完全相符的.

2.2.2 AN/IA/[AMIM]Cl 三元共聚 将 [AMIM]Cl 引入到传统的丙烯腈/衣康酸/丙烯酸甲酯三元共聚体系,采用丙烯腈/衣康酸/丙烯酸甲酯/[AMIM]Cl 四元自由基共聚的方法,使得纺丝液的亲水性大大提高.另外,由于 [AMIM]Cl 兼具改善亲水性及可纺性的双重作用,省去了丙烯酸甲酯,采用丙烯腈/衣康酸/[AMIM]Cl 三元自由基共聚的方法,得到了高分子量较低黏度高亲水性纺丝液.共聚物的重均分子量在 $10 \times 10^4 \sim 40 \times 10^4$ 可调,分子量分布指数可控制在 2.3 ~ 2.8 之间.与不加 [AMIM]Cl 相比,加入 [AMIM]Cl 后聚合物与水的接触角可由 69.5° 减小到 35.5° ,表明

[AMIM]Cl 的引入使共聚物的亲水性大大提高.

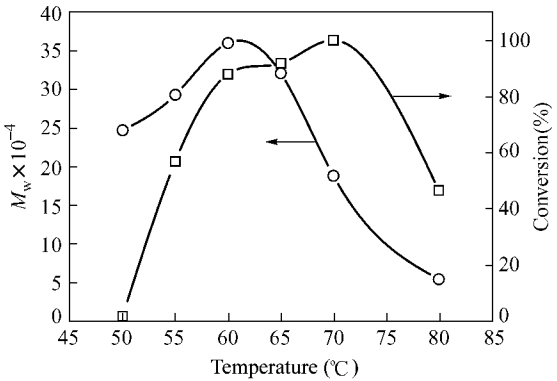


Fig. 3 Plots of copolymer M_w s (○) and monomer conversions (□) versus polymerization temperature
AN : IA : [AMIM]Cl = 97 : 1 : 3 ; Monomer concentration = 20% ; $w(\text{AIBN}) = 0.5\%$; Reaction time = 24 h ; Solvent : DMSO

图3表述的是聚合温度对AN/IA/[AMIM]Cl三元共聚物的重均分子量及转化率的影响.从该图中可以发现,当聚合温度从50℃升至80℃时,共聚物的重均分子量及转化率均呈现先升高后下降的趋势,分子量在60℃左右有极大值,而转化率在70℃左右出现极大值.这表明[AMIM]Cl在不同温度下对丙烯腈的聚合有着不同程度的影响.当温度过高时,[AMIM]Cl分子中烯丙基的阻聚作用占主导地位.

2.2.3 [AMIM]Cl对纺丝液落球黏度的影响

图4表示的是[AMIM]Cl对固含量为20%的高、中、低3种分子量(□,○,△的重均分子量依次为 35.0×10^4 、 13.5×10^4 和 7.2×10^4)的丙烯腈/衣康酸/丙烯酸甲酯三元共聚物(98:1:1)纺丝液的落球黏度的影响.从图中可以看出,[AMIM]Cl对纺丝液有较好的降低黏度作用,加入纺丝液总重量的0.3%~3%的[AMIM]Cl即可调控其落球黏度,尤其对高分子量高黏度纺丝液的降低黏度效果非常明显.

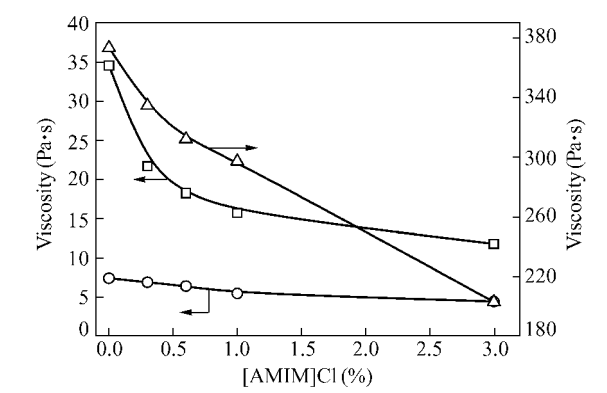


Fig. 4 Plots of dope viscosity (□, ○, △) versus content of [AMIM]Cl in the dope

2.2.4 共聚产物的DSC及TGA分析 由图5可知,PAN分子链中引入[AMIM]Cl结构单元后,其DSC环化放热峰向高温区移动,并且峰宽加宽;当[AMIM]Cl在共聚物组成中达到4.06 mol%时(曲线d),环化放热峰消失,可能原因是过多的[AMIM]Cl破坏了PAN分子链中腈基的有序排列,阻碍了环化反应的进行.当分子链中同时引入衣康酸时,其放热峰变宽,且向低温区移动.

图6表示的是不同共聚组成的AN/[AMIM]Cl二元共聚物的热重分析图.从图中可以看出,当PAN分子链中引入少量的[AMIM]Cl后,会使聚合物的热稳定性增加,碳收率增大(见曲线b);但过

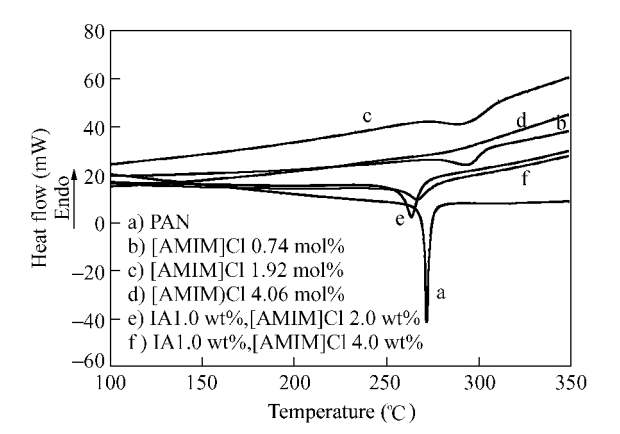


Fig. 5 DSC thermograms of copolymers with various compositions of [AMIM]Cl
5 K/min under nitrogen atmosphere

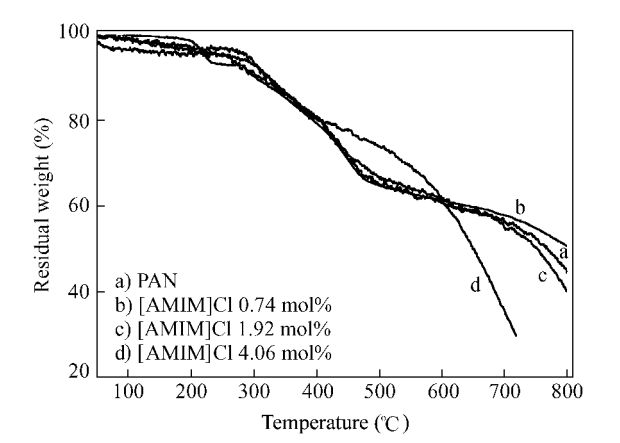


Fig. 6 Typical TGA curves of copolymers with various compositions of [AMIM]Cl
10 K/min under nitrogen atmosphere

量后反而会使共聚物的稳定性下降.

3 结论

以[AMIM]Cl为共聚单体,可通过自由基溶液聚合的方法得到新型的二元或三元丙烯腈共聚物纺丝液,进一步可纺制碳纤维原丝.该类纺丝液的优点如下.

(1) 因[AMIM]Cl与AN的竞聚率差别很大,[AMIM]Cl除一部分做为共聚单体嵌入到分子链中改善共聚物的可纺性、可牵伸性及预氧化可控性外,其余部分留在纺丝液中做为黏度调节剂,可降低纺丝液的黏度.

(2) [AMIM]Cl的存在使共聚物的分子量大大增加,重均达 50×10^4 (AN:[AMIM]Cl=90:10,60℃,24 h),转化率95%,固含量19%,共聚物中[AMIM]Cl含量为2.18 wt%.若为AN/IA/MA体

系,则纺丝液在这种固含量及分子量的条件下极其黏稠,不能纺丝.但在该 AN/[AMIM]Cl 体系中,由于 [AMIM]Cl 在分子链及溶液中的双重作用,使得纺丝液的黏度适中,可纺性极好,这就使得高分子量高固含量的纺丝液的纺制成为可能,有望提

高原丝的综合性能.
(3)由于 [AMIM]Cl 是离子型的,可大大提高共聚物的亲水性,对纺丝过程中提高原丝的性能及控制原丝截面的形状都有非常大的促进作用.

REFERENCES

1 Gupta A K,Paliwal D K,Bajaj P.J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys,1991,C31(1) 1~89
2 Chen H,Liu J S,Liang Y,Wang C G.J Appl Polym Sci,2006,99(4) 1940~1944
3 Zhang Wangxi(张旺玺),Li Musen(李木森),Xu Zhongbo(徐忠波),Wang Yanzhi(王艳芝),Wang Chengguo(王成国). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(1) 83~87
4 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
5 Xiao Changfa(肖长发),Hu Xiaoyu(胡晓宇),An Shulin(安树林),Jia Guangxia(贾广霞). Journal of Textile Research(纺织学报),2007,28(8) : 12~14
6 Liu Jianjun(刘建军),Wang Chengguo(王成国). Science & Technology in Chemical Industry(化工科技),2003,11(4) 1~3
7 Wu Xueping(吴雪平),Lu Chunxiang(吕春祥),Wu Gangping(吴刚平),Ling Licheng(凌立成),He Fu(贺福). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2005,21(2) 132~134
8 Wang Yanxiang(王延相),Wang Chengguo(王成国),Liu Jianjun(刘建军),Zhang Wangxi(张旺玺),Wan Xianghui(万祥辉). Synthetic Technology and Application(合成技术及应用),2003,18(1) 4~7
9 Ge H Y,Liu J J,Chen J,Wang C G.J Polym Res,2007,14 91~97
10 Chen H,Liang Y,Wang C G.J Appl Polym Sci,2004,94(3) 1151~1155
11 Li Junjie(李俊杰),Yang Qian(杨谦),Wu Jian(吴健),Dai Zhengwei(代正伟),Xu Zhikang(徐志康). Chemistry Online(化学通报),2006,(10) 781~784
12 Cheng L,Zhang Y M,Zhao T L,Wang H P. Macromol Symp,2004,216(1) 9~16
13 Kubisa P. Prog Polym Sci,2004,(29) 3~12
14 Ren Qiang(任强),Wu Jin(武进),Zhang Jun(张军),He Jiasong(何嘉松),Guo Meili(过梅丽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(3) 448~451
15 Zang Jinguang(臧瑾光). Physical Chemistry Experiment(物理化学实验). Beijing(北京) :Beijing Institute of Technology Press(北京理工大学出版社),1995. 138~144
16 Chen Xi(陈稀),Huang Xiang'an(黄象安). Chemical Fiber Experimental Course(化学纤维实验教程). Beijing(北京) :Textile Industrial Press(纺织工业出版社),1988. 247~258
17 Hurata M,Tsunashima Y,Brandrup J,Immergut E H. Polymer Handbook,3rd ed. New York :Wiley,1989. 103~120
18 Kelen T,Tudos F. Journal of Macromol Sci Chem,1981,A16(7) 1283~1297
19 Reghunathan Nair C P. Polym Int,1998,46 313~317

SOLUTION COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH
1-ALLYL-3-METHYL-IMIDAZOLIUM

ZHANG Guibao, LIU Xiaohui, LI Baixiang, BAI Yungang

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Ionic liquid comonomer 1-allyl-3-methyl-imidazolium chloride ([AMIM]Cl) was first used to copolymerize with acrylonitrile (AN) successfully in various conditions. This was achieved by using azobisisobutyronitrile as the initiator and dimethyl sulfoxide as the solvent. The kinetics of the above copolymerization was studied. The values of monomer apparent reactivity ratios were calculated. The apparent reactivity ratios of AN and [AMIM]Cl are as follows $r_{AN} = 8.11$, $r_{[AMIM]Cl} = 0$. The copolymers were obtained with high molecular weights and high hydrophilicity. [AMIM]Cl has dual functions in the dope: the part in the molecular chains can mediate the hydrophilicity and spinnicity of the copolymers, and the other part in the solution can decrease the viscosity of the dope. The copolymers were characterized by $^1\text{H-NMR}$, GPC, DSC and TGA. The copolymers may be potentially useful in preparing precursor fibers and carbon fibers.

Keywords 1-Allyl-3-methyl-imidazolium chloride, Ionic liquid comonomer, Acrylonitrile, Radical copolymerization, Carbon fiber