

·研究简报·

丙烯腈与衣康酸的溶液共聚合*

姜庆利 张旺奎 刘建军 蔡华苏

(山东工业大学碳纤维中心 济南 250061)

关键词 丙烯腈, 衣康酸, 溶液聚合, 二甲基亚砷

为了获得性能优越的碳纤维, 聚丙烯腈(PAN)纤维已经成为应用最广泛的前驱体之一^[1]. 事实表明, 碳纤维的性能在很大程度上依赖于前驱体纤维的性能^[1], 利用丙烯腈与少量其它单体进行共聚, 可使聚合物的力学性能(机械强度、弹性、塑性等)得到明显的改善. 由已报道的文章可知, 与丙烯腈共聚时所采用的其它单体主要有丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酰胺、衣康酸等^[2~7], 所采用的溶剂主要为二甲基甲酰胺(DMF). 对在二甲基亚砷(DMSO)为溶剂中的聚合条件, 并未见详细报道. 本文以DMSO为溶剂, 用偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 对丙烯腈(AN)与衣康酸(IA)共聚的反应条件进行了探讨. 实验结果表明, 在DMSO溶液中的聚合速度约为在DMF溶液中的2.6倍; 当(AN + IA)% = 20, IA% = 1, AIBN% = 0.2, 在58℃反应24h时, 所生成的聚合物溶液能够满足碳纤维前驱体一步湿法纺丝的工艺要求. 对所得聚合物进行了粘均分子量的测定和红外、核磁共振分析, 结果与文献一致^[6].

1 实验

在通氮气保护的聚合釜内加入溶剂二甲基亚砷(DMSO), 加入单体衣康酸(IA), 搅拌使其溶解完全. 然后加入单体丙烯腈(AN)(常压蒸馏, 取76~78℃馏分)和引发剂偶氮二异丁腈(AIBN), 搅拌使其溶解完全并混匀. 在一定温度下反应一定的时间, 然后取样进行分析.

称取一定重量的聚合物溶液, 用玻璃片压成薄膜, 用重蒸去离子水反复冲洗干净, 在120℃恒温箱内烘干1h. 然后将聚合物薄膜放于干燥器内冷至室温, 称重, 计算转化率并作进一步的红外和核磁共振分析.

聚合体的特性粘度 $[\eta]$ 用乌氏粘度计通过稀释外推法在20℃下以DMSO为溶剂进行测定, 粘均分子量按公式 $[\eta] = 3.21 \times 10^{-2} M_v^{0.75}$ 计算得到^[8].

2 溶剂的选择

当在相同条件下使AN和IA分别在DMF和DMSO两种溶剂中聚合并测其转化率, 其结果见表1.

Table 1 Effect of solvent on conversion

Solvent	(AN + IA) %	AN: IA (W/W)	AIBN %	Temperature(℃)	Time(h)	Conversion %
DMF	20	98:2	0.2	58	8	30.0
DMSO	20	98:2	0.2	58	8	77.4

由表1可以看出, 在相同条件下, 在DMSO中聚合反应的转化率约是在DMF中的2.6倍. 这是由于在AIBN的引发下, AN向DMSO进行链转移的常数远小于向DMF进行转移的常数. 为了使聚合反应

* 1999-03-15 收稿, 1999-06-27 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59783002)

具有更高的转化率,以满足一步湿法纺丝的工艺要求,本实验选择了 DMSO 作聚合反应的溶剂。

3 反应物浓度和反应时间的选择

当 AIBN % = 0.2, 重量比 AN:IA = 98:2, 控制反应温度为 58℃, 考察单体 (AN + IA) 的浓度变化 (18% ~ 25%) 对单体转化率和聚合物分子量的影响, 如表 2 所示。

Table 2 Effect of monomer concentration on conversion and molecular weight

Time (h)	Conversion (%)				Molecular weight ($M_n \times 10^{-4}$)			
	18 (%) (AN + IA)	20 (%) (AN + IA)	22 (%) (AN + IA)	25 (%) (AN + IA)	18 (%) (AN + IA)	20 (%) (AN + IA)	22 (%) (AN + IA)	25 (%) (AN + IA)
4	36.3	58.1	70.1	80.0	11.8	9.52	4.97	4.43
8	59.4	77.4	98.6	98.8	11.6	8.25	4.86	3.86
24	90.3	98.0	99.0	99.2	10.5	8.10	4.70	3.60

从表 2 可以看出, 当单体 (AN + IA) 的浓度增加时, 聚合反应的转化率相应的增加, 但聚合物的粘均分子量却下降。为了兼顾工艺上对转化率 (>90%) 和粘均分子量 ($8 \sim 10 \times 10^4$) 两方面的要求, 以保证原液有较好的可访性, 单体 (AN + IA) 的含量选 20% 为宜, 反应的时间选为 24h 为合适。

用与以上类似的方法可确定引发剂 AIBN 的浓度为 0.2%。

考察衣康酸的投料量对其在共聚物中含量的影响, 结果如表 3 所示。

Table 3 Effect of AN/IA feed on IA % in P(AN-co-IA)

AN/IA feed (W/W)	98:2	95:5	90:10	85:15	80:20
IA % in P(AN-co-IA)	4.65	9.00	16.80	18.81	21.70

由表 3 可知, 增加 IA 的投料量, 可使共聚物中 IA 的含量增加。由于竞聚率 $r_2(\text{IA}) = 2.58$ 大于 $r_1(\text{AN}) = 0.87^{[9]}$, 使 IA 在共聚物中的比例大于投料中的比例。由于增加 IA 的投料量会使转化率和分子量降低, 且在 PAN 原丝中引入过多的 IA 会使纤维在环化反应时形成一定的分子缺陷, 影响碳纤维的强度, 故加入 IA 量不应太多, 控制投料重量比 AN:IA = 98:2 较好。

4 温度的影响

考察温度对聚合反应的影响, 实验结果如表 4 所示。

Table 4 Effect of temperature on conversion and molecular weight

Temperature (℃)	50	55	58	60	65	70
Conversion (%)	77.2	89.0	98.0	98.2	98.5	99.0
Molecular weight ($M_n \times 10^{-4}$)	10.5	9.80	8.50	5.37	4.76	1.80

从表 3 可以看出, 升高温度固然有利于转化率的提高, 但却不利于分子量的增加。考察到这两方面的影响, 实验的温度控制为 58℃。

5 红外、核磁共振分析

将纯 PAN 与所得 (AN-IA) 的共聚物分别进行红外分析, 结果如图 1、图 2 所示。

与纯 PAN 的红外谱图 (图 1) 相比, 在 (AN-IA) 共聚物的红外谱图 (图 2) 中主要增加了两个强的吸收谱带。其中一条吸收谱带位于 1732.0cm^{-1} 处, 与文献 [6] (1730cm^{-1}) 基本一致。这主要是由衣康酸单体所提供羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动所引起的。另一吸收谱带位于 3250cm^{-1} 附近, 这主要是由衣康酸链

节所提供羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动所引起的.

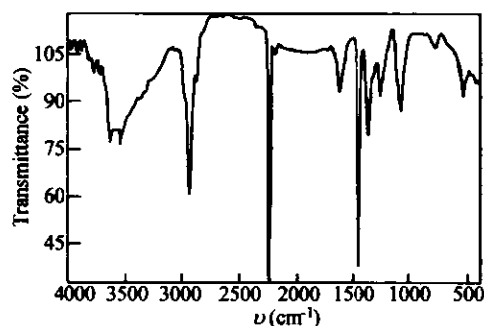


Fig. 1 IR spectrum of PAN

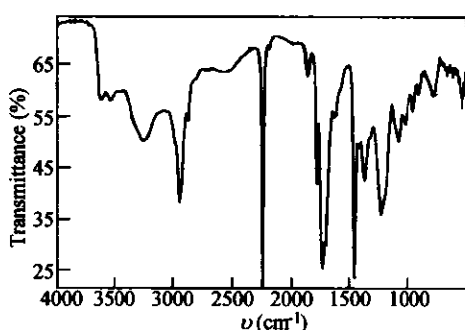


Fig. 2 IR spectrum of P(AN-co-IA)

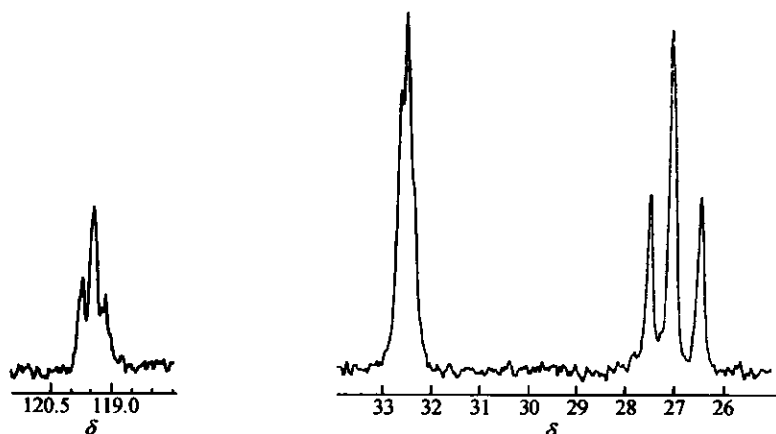


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of P(AN-co-IA)

(AN-IA)共聚物的 ^{13}C -NMR谱如图3所示.

图3中化学位移 $\delta = 26.45, 27.02, 27.48$ (文献[6]为 $\delta = 27$ 左右)是由次甲基($-\text{CH}$)引起的;化学位移 $\delta = 32.48$ (文献[6]为 $\delta = 32.7$)是由亚甲基($-\text{CH}_2$)引起的;化学位移 $\delta = 119.45, 119.73$ (文献[6]为 $119.45 \sim 120.2$)是由于 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 中的C的共振所引起的.其中 $-\text{CN}$ 和 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 的化学位移是立体规整的,呈现立体化学分裂.对于 $-\text{CH}$,化学位移由高到低呈现间同(rr)、杂同(mr)、全同(mm)三元组结构信号峰.而对于 $-\text{C}\equiv\text{N}$,其顺序则相反,化学位移由高到低呈现全同(mm)、杂同(mr)、间同(rr)三元组结构信号峰.

REFERENCES

- 1 Tsai J S, Lin C H. *J Appl Polym Sci*, 1991, 43: 679~685
- 2 Joseph R, Devi S, Rakshit A K. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50: 173~180
- 3 Amalvy J I. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59: 339~344
- 4 Zou Yousi(邹友思), Guo Jinquan(郭金华), Lan Tao(兰涛), Dai Lizong(戴立宗), Pan Ronghua(潘容华). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1996, 17: 1162~1163
- 5 Tsai J S, Lin C H. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42: 3039~3044
- 6 Bajaj P, Sen K, Bahrami S H. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59: 1539~1550
- 7 Mathakiya I, Vangani V, Rakshit A K. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 217~228

- 8 Fujisaki Y, Kobayashi H. *Kobunshi Kagaku* (Chem High Polymer, Tokyo), 1962, 19, 7380
9 Bajaj P, Paliwal D K, Gupta A K. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49: 823~833

SOLUTION POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH ITACONIC ACID

JIANG Qingli, ZHANG Wangxi, LIU Jianjun, CAI Huasu

(*Research Center of Carbon Fibre, Shandong University of Technology, Jinan 250061*)

Abstract In order to prepare a polymer solution for making carbon fibre precursor by wet spinning, solution polymerization of acrylonitrile (AN) with itaconic acid (IA) was carried out in DMSO using azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The effects of (AN + IA) and AIBN concentration, AN to IA ratio, temperature on conversion rate and molecular weight were investigated. The polymerization rate in DMSO was 2.6 time as fast at that in DMF. The copolymers were characterized by IR and NMR analysis.

Key words Acrylonitrile, Itaconic acid, Solution polymerization, Dimethyl sulfoxid