

衣康酸对聚丙烯腈原丝结构和性能的影响*

张旺奎

(山东工业大学材料学院 济南 250061)

摘 要 控制单体配比,采用丙烯腈(AN)与衣康酸(IA)自由基溶液共聚,以偶氮二异丁腈为引发剂在溶剂二甲基亚砷中合成了聚丙烯腈原丝纺丝溶液,并纺制了碳纤维前驱体聚丙烯腈原丝.通过元素分析、IR、DSC、 ^{13}C -NMR等手段,讨论了共聚单体 IA 对共聚反应及聚丙烯腈原丝结构和性能的影响.共聚反应时,共聚单体 IA 的加入量控制在 $\text{AN}/\text{IA}=98/2(\text{W}/\text{W})$ 较合适.利用 IR 谱,可定量分析 IA 在共聚中的摩尔分数.经 ^{13}C -NMR 分析,随着共聚单体 IR 在共聚物中的摩尔分数的增加,共聚物的全同规整度增加,达到一定值后又呈下降趋势.共聚单体 IA 能在较低温度时引发聚丙烯腈原丝的氧化、环化放热反应,且能减缓放热效应.

关键词 聚丙烯腈原丝,衣康酸,丙烯腈,结构和性能,碳纤维

通过共聚,可以改进高聚物的许多性能,如机械强度、弹性、塑性等^[1].用纯聚丙烯腈原丝制取碳纤维,由于其化学结构存在大量的一CN基团,大分子间作用力强,又无侧链,致使预氧化和碳化作用周期长,而使产品成本高,强度低.通过加入共聚组分,如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酸甲酯等,在制取碳纤维时可使纤维反应活化能降低,有利于促进环化和交联,缓和预氧化放热反应,改善纤维的致密性和均匀性,且能减少主链断裂机会,保证碳纤维强度^[2].但是,两种单体共聚时,由于其化学结构不同,两者活性也有差异,制得共聚物组成与单体配料组成往往不同.在共聚过程,先后生成的共聚物组成也不一致,存在着组成序列分布和平均组成问题,其各种结构和性能与均聚物相比都有一定差异.特别是用于制备碳纤维的聚丙烯腈原丝,在预氧化和碳化过程中,逐渐形成近似石墨结构的梯形环化结构.所以,最初的共聚物结构和性能决定了最终碳纤维的结构和性能.国内有文献[3~4]对制造碳纤维的工艺过程进行了粗略的报道,但共聚单体对聚丙烯腈原丝结构和性能的影响的详细研究较少.国外相关的报道有丙烯腈与丙烯酰胺、丙烯酸在二甲基甲酰胺与水的混合溶剂中的三元共聚^[5],各种丙烯酸盐与丙烯腈的共聚^[6].本文利用丙烯腈与衣康酸二元溶液共聚,以二甲基亚砷为溶剂合成了适于纺制碳纤维前驱体聚丙烯腈原丝的纺丝溶液,并纺制了聚丙烯腈原丝.通过元素分析、IR、DSC、

^{13}C -NMR 对共聚物的结构和性能进行了表征,讨论了在共聚物中不同衣康酸配比对聚丙烯腈原丝结构和性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

AN 经常压蒸馏除去阻聚剂,二次蒸馏取 76~78℃ 馏分,放入冰箱冷藏贮存备用. IA 由 Lucky Co Ltd 生产,进口.引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)由山东雪银化纤集团公司提供.溶剂二甲基亚砷(DMSO)为分析纯,北京中联化工试剂厂生产.

1.2 试样制备

在 10L 不锈钢聚合釜中,两种单体按不同配比混合投料,引发剂 AIBN 占共聚单体总重量的 1%.在 60℃,氮气气氛条件下,单体浓度为 23%,聚合反应 48h,制得纺丝溶液,升温至 80~85℃,经脱单、脱泡、过滤再经计量后通过喷丝帽(1500h, $L/d=2:1$)纺入 50% DMSO 水溶液中,室温凝固成形,水洗,牵伸,烘干,制得聚丙烯腈原丝.

1.3 测试

元素分析用 PE2400(II)-EA,用于分析 PAN 原丝的氮含量;用三支管乌氏粘度计以二甲基甲酰胺为溶剂在 35℃ 测 PAN 原丝的特性粘度,用 $[\eta]=0.0278M_{\eta}^{0.76}$ 计算粘均分子量^[7];采用 Nicolet750Magna-IR,测得 PAN 原丝的红外光谱, PAN 原丝经洗涤,溶解纯化制取薄膜;由

* 1999-01-08 收稿,1999-03-25 修稿;山东省十大高新技术项目,国家自然科学基金(基金号 59783002)和山东省科委资助

Varian 公司生产的 UNITY INOVA-300MHz 记录 PAN 原丝的¹³C-NMR 谱. 60℃ 下测定, 用 DMSO-d₆ 作溶剂制得浓度 8%~10% 的溶液; DSC 采用日本岛津公司 C-R6A/40 型热分析仪, 升温速率 10℃/min, 氮气、空气气氛下分别测定.

2 结果与讨论

2.1 IA 对共聚反应的影响

AN 与 IA 溶液共聚反应的一些参数见表 1. 从表中可知, 共聚单体 IA 活性比 AN 大, 这与 Bajaj 等^[8]采用 Finemann-Ross 方法计算出的竞聚率结果 $r_1(\text{AN})=0.87, r_2(\text{IA})=2.52$ 相一致. 作者^[9]也曾利用 $Q-e$ 图计算出 AN 与 IA 共聚时竞聚率分别为 $r_1(\text{AN})=0.408, r_2(\text{IA})=1.811$. 都表明 AN 与 IA 共聚为非理想共聚. 对于起始共聚单体 IA 的组成总小于相对应的瞬时共聚物组成, 这就使得单体中 IA 残留组成递减, 同时, 形成相应共聚物的组成也递减. 结果, 在相同的反应条件下, 加入少量的共聚单体 IA, 如 IA 在单体中的摩尔分数为 0.008, 共聚反应速率比 AN 均聚

反应速度快, 即转化率提高, 还能提高聚合物的粘均分子量. 但是, IA 在单体中的摩尔分数超过该值后, 随着 IA 在单体中的摩尔分数的增加, 共聚反应转率呈下降趋势, 所得的共聚物的粘均分子量下降, 所得纤维强度也由好变差. 同时, 共聚物中 IA 的摩尔分数 m_2 与单体中的摩尔分数 M_2 之比(m_2/M_2)呈下降趋势. 可见, 随着共聚单体 IA 加入量的增加, 参加共聚反应的 IA, 即共聚物中的 IA 的摩尔分数 m_2 增加了, 但参加反应的 IA 与供料时加入的 IA 总量之比, 即 IA 的转化率下降了, 从而导致了总的单体转化率的下降. 其中的原因可能是 IA 分子尺寸比较大, 在自由基反应时空间位阻效应比较大, 自由基难以进攻 IA 的季碳离子. 另外, 共聚反应中加入大量的 IA 单体, 即 M_2 增加, 导致 m_2 增加, 制得的 PAN 的原丝引入了过多的 IA, 从而使纤维在预氧化、碳化过程中, 环化反应时会形成一定的分子结构缺陷, 导致碳纤维强度大幅度下降. 所以, 为制得高性能的聚丙烯腈碳纤维, 共聚单体 IA 的加入量控制在 $\text{AN}/\text{IA}=98/2(\text{W}/\text{W})$ 较合适.

Table 1 Some parameters for copolymerization of AN and IA

Polymer	AN/IA feed (W/W)	M_2 (Mol fraction)	m_2 (Mol fraction)	Nitro(%)	$m_2/M_2(\times 100)$	Conver(%)	M_n
PAN	100/0	0	0	26.46*	—	70.5	51000
P(AN-co-IA)	98/2	0.008	0.199	25.16	248.75	99.1	67100
P(AN-co-IA)	95/5	0.021	0.403	23.95	191.90	98.9	52000
P(AN-co-IA)	90/10	0.043	0.823	21.65	191.40	98.2	44500
P(AN-co-IA)	85/15	0.067	0.900	21.26	134.33	87.6	41600
P(AN-co-IA)	80/20	0.092	1.127	20.14	122.50	80.5	41200

Theoretical value 26.39

2.2 红外光谱研究

PAN 均聚物与 P(AN-co-IA) 共聚物的红外光谱图的比较见图 1. 在均聚物及共聚物中, 波数 2243.1cm⁻¹ 是 C≡N 基的特征吸收峰, 在 2935~

2939cm⁻¹附近的吸收峰归因于 CH、CH₂、中 C—H 的伸缩振动. 不同形式的 C—H 的变角振动发生在 1460~1440, 1370~1350 和 1270~1220cm⁻¹

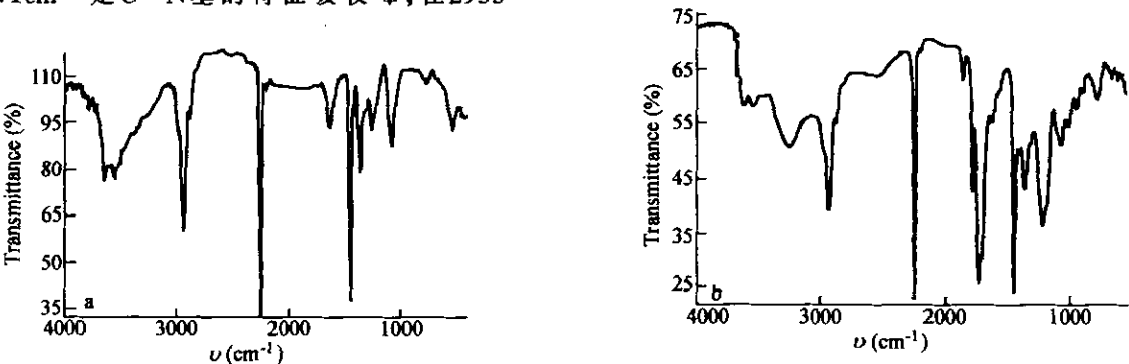


Fig. 1 IR spectra of (a) PAN, (b) P(AN-co-IA)

区间.在 1732cm^{-1} 处的吸收峰是由于 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,随着共聚单体 IA 在共聚物中的摩尔分数的增加,该吸收峰强度增加.可借此定量分析共聚物中各单体组分的摩尔分数.因为 IA 单体的均聚物是很难得到的^[10],可用 PAN 与 IA 的机械混合物得到以 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰与 $\text{C}\equiv\text{N}$ 特征峰的吸收强度比 ($I_{\text{CO}}/I_{\text{CN}}$) 为纵坐标 Y ,以 IA 在 PAN 与 IA 混合物中的摩尔分数为横坐标 X 的线性工作曲线,见图 2.通过直线拟合得方程 $Y=0.240+0.271X$.这样通过这条工作曲线就可得到共聚单体在共聚物中的摩尔分数 m_2 ,发现其结果与用元素分析法由共聚物氮含量而计算出的 m_2 非常吻合.

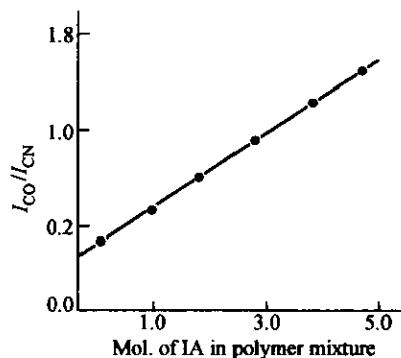


Fig. 2 Contents of IA as a function of ratio of intensities of —CO to —CN

2.3 ^{13}C -NMR 研究

PAN 均聚物与 P(AN-co-IA) 共聚物的 ^{13}C -NMR 谱见图 3.化学位移在 $\delta=27, 32, 119$ 分别归属于 CH 、 CH_2 和 CN 基团,其中 CH 和 CN 基团的特征吸收峰是立体规整的,呈现立体化学分裂,在放大的谱图中可清楚看到.对于 CN 基团的 ^{13}C 信号峰,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,对 PAN 均聚物其相对强度大约为 $3:4:2.5$.而对于 CH 基团的 ^{13}C 信号峰则与其相反,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.这种分裂受共聚组分,构型及序列分布的影响.根据文献^[11]可计算聚合物的规整度及组合序列长度.基于 CH 基团的 ^{13}C 信号峰计算出的 PAN 均聚物及 P(AN-co-IA) 共聚物的全同规整度见表 2.

首先,共聚物 P(AN-co-IA) 与 PAN 均聚物相比全同规整度下降,但开始随着共聚单体 IA 在共聚物中摩尔分数的增加,共聚物的全同规整度

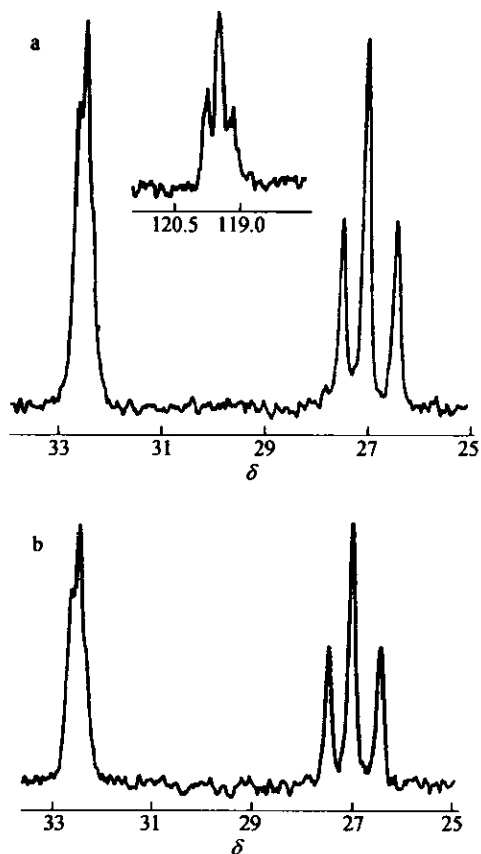


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of (a) polyacrylonitrile (PAN) and (b) acrylonitrile-itaconic acid copolymer P (AN-co-IA) recorded in $\text{DMSO-}d_6$ at 60°C

Table 2 Percentage tacticity of PAN and P(AN-co-IA)

Serial No	Polymer	m_2 (Mol fraction)	Isotacticity of PAN ^a (%)
1	PAN	0	30.57
2	P(AN-co-IA)	0.0074	27.79
3	P(AN-co-IA)	0.0137	30.65
4	P(AN-co-IA)	0.0182	32.60
5	P(AN-co-IA)	0.0203	32.50
6	P(AN-co-IA)	0.0237	29.10
7	P(AN-co-IA)	0.0403	27.00

^a Determined by ^{13}C -NMR spectra

增加,在达到一定数值(2%左右)后,共聚物的全同规整度又呈下降趋势.这其中原因主要是单体与反应介质、自由基与反应介质、单体与自由基的相互作用影响了增长链的立体规整化学结构^[8].

2.4 DSC 分析

由 PAN 均聚物及 P(AN-co-IA) 共聚物的 DSC 放热曲线图,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 3。从中可知,对于 PAN 均聚物在氮气气氛下放热峰明显比在空气气氛下窄,而且放热峰起时温度高。在空气气氛下放热峰起时温度低,并有一定的放热值,且有一定的分峰,这可能是与氮气气氛相比,在空气气氛下有一些附加的氧化放热反应发生。对于 P(AN-co-IA)共聚物的 DSC 放热曲线与 PAN 均聚物相比有相似的结果,即在氮气气氛下放热峰比在

空气气氛下窄,且放热峰起时温度高,在空气气氛下放热值大,有更明显的分峰。但在氮气和空气两种气氛下,P(AN-co-IA)共聚物均比 PAN 均聚物放热峰的起始温度低,表明共聚单体 IA 能在较低温度时通过离子机理形式引发聚丙烯腈原丝的氧化、环化放热反应。而且,与 PAN 均聚物相比, ΔT 变宽,说明 IA 还能减缓该放热反应,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,最终提高碳纤维的力学性能。

Table 3 Parameters obtained from DSC exotherms of PAN homopolymer and P(AN-co-IA)copolymer

Polymer	Atmosphere	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{J/g})$
PAN	Nitrogen	282	304	22	294	435
	Air	251	424	173	329	3681
P(AN-co-IA)	Nitrogen	272	309	37	290	187
	Air	208	423	215	325	2976

综上所述,采用 AN 和 IA 共聚反应可制得良好结构和性能的聚丙烯腈原丝,共聚合时共聚单体 IA 的加入量以控制在 $\text{AN/IA} = 98/2 (\text{W/W})$ 较合适。随着共聚物中共聚单体 IA 的摩尔分数的增加,红外光谱中的 C—O 的伸缩振动峰吸收强度增加,并能定量分析出 IA 在共聚物中的摩

尔分数。经 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析,随着共聚物中共聚单体 IA 的摩尔分数的增加,共聚物的全同规整度增加,在达到一定值后又呈下降趋势。聚丙烯腈原丝的 DSC 放热曲线表明,共聚单体 IA 能在较低温度时引发聚丙烯腈原丝的氧化、环化放热反应,且能减缓该放热反应。

REFERENCES

- 1 Pan Zhuren(潘祖仁). Macromolecule Chemistry(高分子化学). Beijing: Chemical Industrial Press, 1986. 77~80
- 2 Zhang Shujun(张树钧). Modified and Special Fibers(特种纤维与改性纤维). Beijing: China Petrochemical Press, 1995. 380~381
- 3 Bi Jigao(毕继高), Wang Jinhai(王金海). New Carbon Materials(新型炭材料), 1995, (4): 27~30
- 4 Chen Guangda(陈光大). New Carbon Materials(新型炭材料), 1994, (2): 33~36
- 5 Ismail Mathakiya, Veena Vangani, Animesh Rakshit. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(2): 217~228
- 6 Roychen Joseph, Surekha Devi, Animesh Kumar Rashit. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50(1): 173~180
- 7 Fudan University(复旦大学编). Gaofenzi Shiyen Jishu(高分子实验技术). Shanghai: Fudan University Press, 1996. 372~373
- 8 Bajaj P, Paliwal D K, Gupta A K. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 49(4): 823~833
- 9 Zhang Wangxi(张旺玺), Jiang Qingli(姜庆利), Liu Jianjun(刘建军), Wang Yanzhi(王艳芝), Cao Huaihua(曹怀华), Cai Huasu(蔡华苏). Journal of Shandong University of Technology(山东工业大学学报), 1998, 28(5): 1~4
- 10 Ottenbrite R M, Takemoto K, Miyata M. Functional Monomers and Polymers. New York: Marcel Dekker Press, 1987. 447~448
- 11 Han Zhewen(韩哲文). Macromolecule Chemistry(高分子化学). Shanghai: Huadong Ligong Daxue Chubanshe, 1994. 173~175

EFFECT OF ITACONIC ACID ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PAN PRECURSOR

ZHANG Wangxi

(College of Materials, Shandong University of Technology, Jinan 250061)

Abstract Free-radical solution copolymerization of itaconic acid (IA) and acrylonitrile (AN) was carried out in DMSO at 60℃ using azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The resulting polymerization solution was spun to form PAN precursors of carbon fibers, which were then characterized by elemental analysis, IR, ^{13}C -NMR, DSC and so on. The effect of the itaconic acid content in copolymers on the structure and properties of PAN precursors was investigated. The comonomer content in the copolymer was analyzed quantitatively by IR. The adequate feed ratio of AN/IA was found to be 98/2 (W/W). Copolymers having about 2 mol% of comonomer appeared to have higher isotacticity as calculated from methine group signals in the ^{13}C -NMR spectra. Furthermore, in the case of P (AN-co-IA) copolymers, the cyclization may start at a lower temperature and propagate at a slower rate.

Key words PAN precursor, Itaconic acid, Acrylonitrile, Structure and property, Carbon fiber