

# 高等规度聚丙烯腈的合成

徐 晶 许志献 代永强 徐桦华 金日光\*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 研究了在不同的反应条件下二丁基镁引发的丙烯腈阴离子聚合反应,得到了等规度较高的聚丙烯腈(PAN),通过对碳的核磁谱图( $^{13}\text{C}$ -NMR)分析得出聚合产物中三单元组全同立构、间同立构及无规立构的含量,三单元组等规立构的质量分数可以达到56.49%。将二丁基镁引发的PAN等规立构含量与偶氮二异丁腈(AIBN)引发的自由基聚合得到的PAN等规立构含量进行了比较,通过示差扫描量热分析(DSC)测试,结果表明等规度较高的PAN在预氧化过程中放热量大,易于氧化成环。

**关键词:** 聚丙烯腈(PAN); 等规立构; 二丁基镁

**中图分类号:** TQ050.425

## 引 言

目前聚丙烯腈(PAN)基碳纤维是各种纤维中产量最高,品种最多,应用最广的一种碳纤维。生产高性能的碳纤维就必须有优质的原丝,而原丝制作过程中决定原丝品质的因素有许多,其中分子的空间规整性是重要影响因素之一<sup>[1]</sup>。

近几年来,合成等规度高的PAN一直是人们所关注的问题,日本旭化成工业公司用高空间规整性聚丙烯腈原丝制成了性能优良的碳纤维,该原丝是通过有机金属催化剂法(正己烷基镁的庚烷溶液)制得的高等规度(52%)聚丙烯腈纺制而成的<sup>[2]</sup>。Kamide等人在较高温度下(100℃以上),用二烷基有机金属化合物等作引发剂引发丙烯腈的阴离子聚合,合成了三单元组等规立构的质量分数为(50±2)%及70%左右的PAN<sup>[3-5]</sup>。上海东华大学化学纤维研究所通过对合成高等规立构PAN的聚合优化方法的研究,提出了用阴离子模板聚合合成较高立构规整性的聚丙烯腈<sup>[6-7]</sup>。但是没有涉及这种原丝对碳纤维性能的影响。一般工业制造PAN基碳纤维原丝的过程中不关心PAN聚合物的立构规整性,大多是通过自由基聚合方法,PAN分子链的立构规整性无法控制,得到的仅是无规立构的PAN

聚合物,三单元组等规立构的质量分数为25%。有关高等规PAN基碳纤维性能方面的研究很少报道。

本文用二丁基镁作引发剂在高温下进行丙烯腈的阴离子聚合,对不同的溶剂体系对等规度的影响进行了研究,并和自由基聚合得到的结果进行了对比。该研究结果可为纺制高性能PAN原丝提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

丙烯腈(AN),北京市兴津化工厂生产,分析纯,在76~78℃下经常压蒸馏除去阻聚剂,放入冰箱冷藏储存备用;甲苯,天津市文达稀贵试剂化工厂,分析纯,氢化钙除水,蒸馏提纯,内置分子筛密封保存;二甲苯,北京化工厂,分析纯,氢化钙除水,蒸馏,内置分子筛密封保存;1,3,5-三甲苯,Alfa Aesar,分析纯,氢化钙除水,蒸馏,内置分子筛密封保存;十二烷,Haltermann Co (Germany),分析纯,浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 洗涤,10%  $\text{NaHCO}_3$ 洗涤,再水洗,无水 $\text{CaCl}_2$ 干燥,蒸馏后内置分子筛密封保存;异丙苯,天津市光复精细化工研究所,分析纯,浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 洗涤,10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 洗涤,再水洗,无水 $\text{MgSO}_4$ 干燥后蒸馏,内置分子筛密封保存;乙苯,天津市化学试剂二厂,化学纯,浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 洗涤,10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 洗涤,再水洗,无水 $\text{MgSO}_4$ 干燥,加金属钠蒸馏,内置分子筛密封保存;四氢化萘,天津天泰精细化学品有限公司,化学纯,无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥,加金属钠减压分馏;十氢化萘,成都市科龙化工试剂厂,分析纯,浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 洗涤,10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 洗涤,再水洗,无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥,加金属钠

收稿日期: 2007-03-01

第一作者: 女,1976年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: jin.riguang@163.com

减压蒸馏,内置分子筛密封保存;正丁醚,天津市文达稀贵试剂化工厂,分析纯,无水  $\text{CaCl}_2$  干燥,加金属钠蒸馏;二氧六环(Dox),北京益利精细化学品有限公司,分析纯,固体氢氧化钾干燥,金属钠存在下蒸馏,蒸馏后内置分子筛密封保存;二丁基镁,Aldrich,1 mol/L 庚烷溶液中。

1.2 PAN的合成

在氮气气氛下,向干燥的 250 mL 四颈瓶(带有可控温的磁力搅拌器、冷凝装置、温度计、恒压滴液漏斗)中加入 40 mL 溶剂,搅拌升温至反应温度,用注射器加入二丁基镁(二丁基镁与丙烯腈的物质的量的比为 1 150)于四颈瓶中,再加入三乙基铝(与二丁基镁的物质的量比为 1 1)保温 15 min。通过恒压滴液漏斗逐滴滴加丙烯腈 5 mL,溶液迅速呈现红褐色,表明阴离子聚合反应开始,产物沉淀。反应时间 7 h,加入盐酸/甲醇溶液( $V_{\text{盐酸}}/V_{\text{甲醇}}$  为 1 10) 10 mL 终止反应。沉淀出的产物先用 50 mL 丙酮洗 2 次,再用 10 mL 去离子水洗分别洗 3 次,再 10 mL 丙酮分别洗涤 2 次,放入 50 真空干燥箱中干燥 24 h,得到淡黄色丙酮不溶物聚丙烯腈粉末。

1.3 结构和热性能表征

Bruker 公司 AV 600 高分辨液体核磁共振波谱仪(5 mm 样品管);AV 300 固体核磁共振波谱仪(4 mm 样品管);STA 449C 热分析仪,在空气气氛下以 5 / min 的升温速率在 25 ~ 500 测样品的 DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 全同(mm)含量与反应中所用溶剂的关系

如表 1 所示,高温下,二丁基镁在不同溶剂下引发的丙烯腈的阴离子聚合反应。从表 1 中可以看出丙烯腈在极性较强的溶剂(二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、乙氰、乙酸异戊酯和苯甲醚)中不发生聚合反应。在弱极性的庚烷、甲苯、二甲苯、十二烷、1,3,5-三甲苯(TMB)、乙苯和异丙苯中发生聚合反应,全同含量很高。而在四氢化萘、十氢化萘和正丁醚中虽发生聚合,但产率极低。庚烷沸点低,聚合温度在 90 下进行,产物全同立构的质量分数达到 40.42%。甲苯为溶剂,聚合温度在 110 ,产物全同立构的质量分数达到 46.76%,而二甲苯、十二烷和 TMB 作溶剂,聚合温度在 130 ,全同含量提高。

表 1 不同溶剂中二丁基镁引发的 PAN 结构的比较  
Table 1 Comparison of the structures of PAN formed by dibutylmagnesium in different solvents

溶剂	T/	产率/ %	w/ %			溶剂介电常数
			mm	无规(mrr)	间规(rr)	
庚烷	90	35.98	40.42	41.42	18.16	1.924(25 )
甲苯	110	37.22	46.76	36.58	19.57	2.24(20 )
$V_{\text{甲苯}}/V_{\text{二甲苯}} = 1/1$	130	24.14	47.3	35.10	17.55	
二甲苯	130	23.44	48.20	35.53	16.27	2.374(20 )
十二烷	130	16.54	49.16	32.84	18.00	2.016(20 )
1,3,5-三甲苯	130	6.20	53.42	31.19	15.39	2.279(20 )
二甲苯/1 mol Dox	130	24.81	55.83	29.40	14.77	
二甲苯/0.8 mol Dox	130	19.85	55.39	29.09	15.52	
二甲苯/1 mol 2G*	130	16.13	49.54	30.87	19.59	
异丙苯	130	32.26	53.68	30.26	16.06	2.384 ~ 2.363(20 ~ 30 )
乙苯	130	29.78	56.49	28.41	15.10	2.403 ~ 2.381(20 ~ 30 )
四氢化萘	130	8.77	42.26	35.77	21.97	2.733(20 )
十氢化萘	130	9.40	48.17	34.22	17.61	2.197 ~ 2.172(20 )
正丁醚	130	1.42	32.94	42.80	24.26	3.06(25 )
苯甲醚		—		4.33(25 )		
乙酸异戊酯		—		4.63(30 )		
DMF		—		36.71(25 )		
乙氰		—		7.5(20 )		
DMSO		—		48.9(20 )		

\* 2G 指二缩二乙二醇二甲醚

TMB 作溶剂,全同立构的质量分数达到 53.42%,乙苯的全同立构的质量分数可以达到 56.49%,如图 1 所示。说明在高温下合适的溶剂使二丁基镁聚集程度小才能得到等规度高的 PAN。在二甲苯中加入少量的极性溶剂如二缩二乙二醇二甲醚和 Dox,实验证明比单独用二甲苯作溶剂时等规度提高。这是因为丁基镁类引发剂由于它的缺电子特性易形成集合体,这些极性添加剂和引发剂活性种发生络合作用(理论上极性添加剂与活性中心的摩尔比为 1),络合放出的能量使活性种的状态发生改变,即由集合体状态解缔为较低聚合体或非集合体状态,使活性种活性提高,聚合物的立体结构发生改变。本实验使 PAN 的等规立构明显提高,加 Dox 比 2G 全同含量提高的大,说明 Dox 的解缔作用强于 2G 的解缔作用。聚合温度、引发剂用量、极性添加剂的种类对 PAN 等规立构都有很大的影响,有待于进一步的研究。

由图 1 和图 2 计算得出,乙苯作溶剂时 130 二丁基镁引发的聚合物中全同立构的质量分数 56.49%、无规立构(mr)的质量分数 28.41%、间同立构(rr)的质量分数 15.10%。DMSO 作溶剂 60~70 时,AIBN 引发的聚合物中全同立构的质量分数 28.29%、无规立构的质量分数 49.59%、间同立构的质量分数 22.12%,两种聚合物的立体构型不同。乙苯作溶剂二丁基镁引发的阴离子聚合的全同立构的质量分数比 DMSO 作溶剂 60~70 AIBN 引发的自由基聚合的全同立构的质量分数高 28.20%、无规立构的质量分数低 21.18%。

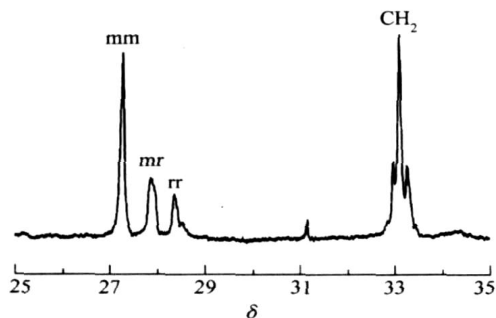


图 1 乙苯中用二丁基镁为引发剂合成的 PAN 的  $^{13}\text{C}$  核磁谱图

Fig. 1  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of PAN obtained using dibutylmagnesium as an initiator in ethylbenzene at 130

## 2.2 不同等规度的 PAN 的热性能

预氧化过程中,分子间及分子内发生了化学反

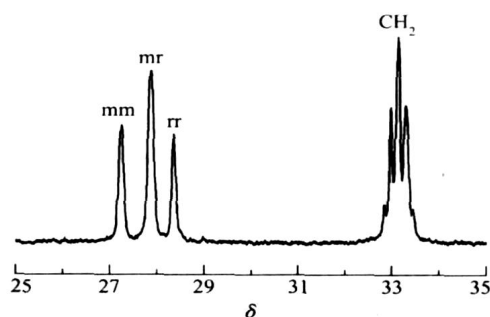


图 2 60 下 DMSO 溶剂中以 AIBN 为引发剂合成的 PAN  $^{13}\text{C}$  核磁谱图

Fig. 2  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of PAN obtained by a free-radical polymerization method using AIBN as an initiator in DMSO at 60

应(环化反应、氧化反应和脱氧反应等),链状大分子结构逐渐变成稳定性较好的梯形分子结构,其间主要发生了,这个化学反应过程是一个放热反应的过程。从自由基聚合的低等规度聚丙烯腈(A-PAN)和阴离子聚合的高等规度聚丙烯腈(I-PAN)的 DSC 图(图 3)可以看出(1) I-PAN 的 DSC 的放热峰宽( $T = 260$ )。这是因为在 I-PAN 分子链中含有较多的相邻比较近的  $-\text{CN}$  基团,只需较低的能量,通过分子链中  $\text{C}-\text{C}$  键的旋转就能达到同一平面而发生环化反应,因此在较低的温度下就有较明显的放热。(2) I-PAN 有较大的放热量(4941 J/g, A-PAN 为 3183 J/g)表明有较多的  $-\text{CN}$  基团发生了环化反应形成了梯形结构分子,进一步说明 I-PAN 分子链中含有较多的能够发生环化反应的  $-\text{CN}$  基团,这是由 I-PAN 特殊的微观结构决定的,分子链中全同的比例较高。这些都决定着形成的碳纤维的性能。

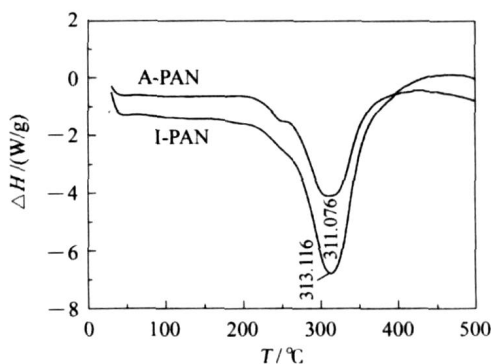


图 3 空气气氛中 A-PAN 和 I-PAN 的 DSC 图

Fig. 3 DSC spectra of A-PAN and I-PAN in air

### 3 结论

(1) 在非极性溶剂中, 二丁基镁引发下, 高温下有利于全同立构的提高, 比普通的自由基聚合三单元组全同含量提高 20 % ~ 28 %。

(2) 在一定条件下, 在溶剂中加少量的极性溶剂如 2 G、Dox 可以使阴离子引发剂解缔, 使聚合物等规立构含量增加。

(3) 在预氧化过程中 F-PAN 比 A-PAN 放热量大, 易于成环生成耐热梯形稳定结构。

#### 参考文献:

- [1] 许登堡, 吴叙健. 聚丙烯腈基碳纤维原丝[J]. 广西化纤通讯, 2000(2): 19 - 25.
- [2] 日本东丽公司. 氧化聚丙烯腈纤维制造方法: 日本, 5-156523[P]. 1993-06-22.
- [3] HELLER A, SCHELLER W, BERGER W. Polymerization of acrylonitrile with magnesiumdialkyls: Reaction conditions and stereospecificity[J]. Acta Polymer, 1996, 47: 67 - 73.
- [4] NAKANO Y, HISATANI K. Synthesis of highly isotactic ( $mm > 0.70$ ) polyacrylonitrile by anionic polymerization using diethylberyllium as a main initiator[J]. Polymer International, 1994, 35: 207 - 213.
- [5] NAKANO Y, HISATANI K, KAMIDE K. Effect of addition of organoaluminum and organoboron compounds in the stereospecific polymerization of acrylonitrile using dialkylmagnesium as catalyst[J]. Polymer International, 1994, 34: 397 - 405.
- [6] 吴承训, 万钢俊, 赵炯心, 等. 阴离子模板聚合法合成较高立构规整性的聚丙烯腈[J]. 合成技术及应用, 1999, 15(1): 17 - 19.
- [7] 万钢俊, 赵成学, 钱宝均. 合成高等规立构 PAN 的聚合优化方法的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6): 48 - 50.
- [8] 程珏, 金关泰, 张兴英, 等. 路易氏碱在阴离子聚合领域中的应用[J]. 弹性体, 1998, 8(3): 37 - 41.

## Synthesis of highly isotactic polyacrylonitrile

XU Jing XU ZhiXian DAI YongQiang XU LiangHua JIN RiGuang

(College of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The anionic polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by dibutylmagnesium has been investigated using different reaction conditions and the triad tacticities of the resulting polyacrylonitrile (PAN) were analyzed by  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy. Relatively highly isotactic polyacrylonitrile samples were obtained, with the maximum isotactic triad content being 56.49 %. The polyacrylonitrile samples were compared with that obtained by free-radical polymerization of AN using AIBN as initiator. Differential scanning calorimeter (DSC) showed that the highly isotactic polyacrylonitrile releases more heat during the pre-oxidation step which promotes the subsequent cyclization process.

**Key words:** polyacrylonitrile; isotacticity; dibutylmagnesium