

衣康酸和辐照改性对聚丙烯腈环化反应的协同作用

洪万峰¹ 张帆² 任婉宁³ 熊智² 安雅睿¹ 张文礼² 吴国忠^{2,3}

¹(上海理工大学 上海 200093)

²(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

³(上海科技大学 上海 200031)

摘要 以衣康酸(IA)作为第二单体,采用水相沉淀聚合法制备出IA含量不同的聚丙烯腈(PAN)粉末,在室温及空气气氛中对衣康酸丙烯腈共聚物(P(AN-co-IA))粉末进行电子束辐照(EB)处理,吸收剂量为25~200 kGy。通过傅里叶红外光谱仪对P(AN-co-IA)进行化学结构表征,通过差示扫描量热仪及热失重分析仪研究IA含量对PAN环化的影响,及辐照对P(AN-co-IA)粉末热性能的影响。结果表明,EB改性通过自由基机制促进了PAN的环化反应,使其在较低温度下发生;引入IA改性PAN则通过离子机制引发环化反应。两种改性方法对环化的促进作用可以叠加,有协同作用,但随着吸收剂量和IA含量的增加,这种协同作用效果逐渐减小。定义吸收剂量每增加10 kGy, P(AN-co-IA)放热焓的减少量为影响系数,吸收剂量小于100 kGy时,电子束辐照对P(AN-co-IA)放热焓的减少有显著影响,但其影响随着吸收剂量的增加而快速减小,超过100 kGy后,影响系数的减小趋势开始变缓和。

关键词 聚丙烯腈, 电子束辐照, 衣康酸, 环化反应, 协同作用

中图分类号 TQ314, TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0123

引用该文:

洪万峰, 张帆, 任婉宁, 等. 衣康酸和辐照改性对聚丙烯腈环化反应的协同作用[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, 41(5): 050203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0123.

HONG Wanfeng, ZHANG Fan, REN Wanning, *et al.* Synergistic effect of itaconic acid and irradiation modification on cyclization of polyacrylonitrile[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(5): 050203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0123.



Synergistic effect of itaconic acid and irradiation modification on cyclization of polyacrylonitrile

HONG Wanfeng¹ ZHANG Fan² REN Wanning³ XIONG Zhi²

AN Yaru¹ ZHANG Wenli² WU Guozhong^{2,3}

¹(University of Shanghai Science and Technology, Shanghai 200093, China)

²(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

基金资助: 中国科学院上海应用物理研究所重大科技项目(E215101031)资助

第一作者: 洪万峰,男,1998年4月出生,2020年于衢州学院获得学士学位,现为上海理工大学在读硕士研究生,化学工程专业

通信作者: 吴国忠,研究员, E-mail: wuguozechong@sinap.ac.cn; 张文礼,助理研究员, E-mail: zhangwenli@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2022-11-09; 修回 2023-02-27

Supported by Major Scientific and Technological Project of Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences (E215101031)

First author: HONG Wanfeng (male) was born in April 1998, and obtained his bachelor's degree from Quzhou University in 2020. Now he is a graduate student at University of Shanghai Science and Technology, majoring in chemical engineering

Corresponding author: WU Guozhong, professor, E-mail: wuguozechong@sinap.ac.cn; ZHANG Wenli, assistant professor, E-mail: zhangwenli@sinap.ac.cn

Received 09 November 2022; accepted 27 February 2023

³(ShanghaiTech University, Shanghai 200031, China)

ABSTRACT Polyacrylonitrile (PAN) powders with different itaconic acid (IA) contents were prepared using aqueous precipitation polymerization with IA as the second monomer. The powders of the copolymer P(AN-co-IA) were then subjected to electron beam (EB) irradiation treatment at room temperature and under an air atmosphere, with an absorbed dose ranging from 25 to 200 kGy. The chemical structure of P(AN-co-IA) was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy. The effect of the IA content on PAN cyclization and the effect of EB irradiation on the thermal properties of the P(AN-co-IA) powders were investigated using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The results showed that EB modification promoted the cyclization of PAN through a free radical mechanism, enabling cyclization at lower temperatures. In contrast, IA modification triggered cyclization through an ionic mechanism. Both modification methods synergistically promoted cyclization; however, their synergistic effect gradually decreased with increasing absorbed dose and IA content. The coefficient of influence was defined as the decrease in the exothermic enthalpy per 10 kGy increase in the absorbed dose. When the absorbed dose was less than 100 kGy, EB irradiation significantly affected the decrease in the exothermic enthalpy; however, the influence decreased rapidly with increasing absorbed dose. Moreover, when the absorbed dose exceeded 100 kGy, the rate of decrease of the coefficient of influence became reduced.

KEYWORDS Polyacrylonitrile, Electron beam irradiation, Itaconic acid, Cyclization reaction, Synergism

CLC TQ314, TL13

碳纤维拥有耐高温、耐腐蚀、高比强度、高比模量、良好的导电导热性能、良好的柔韧性和力学性能等一系列特性，属于典型的高性能纤维，近年来已广泛应用于航空航天、风力发电、体育用品以及医疗器械等行业^[1-4]。在制备碳纤维的众多前驱体中，聚丙烯腈（PAN）基碳纤维综合性能最好，占全球生产总量的90%以上。单一聚丙烯腈聚合物经过纺丝得到的聚合物弹性差，质地脆，需要经过添加第二单体、第三单体进行改进。常用的与丙烯腈（AN）进行共聚的第二单体，如衣康酸（IA）、丙烯酸甲酯（MA）等，可有效改善聚丙烯腈（PAN）纺丝原液的可纺性，并降低其后续预氧化过程的环化反应速率，从而实现调控最终PAN原丝力学性能的目的。聚丙烯腈基碳纤维预氧化碳化过程复杂，耗时长，能耗高。为了降低生产成本，减少能耗，国内外有关缩短预氧化时间的研究层出不穷，其中，Miao等^[5]发现经过电子束辐照之后PAN能在较低温度下进行环化反应且环化速度更快，残碳量更高，并观察到温度差大幅度降低的广泛放热；Hye等^[6]利用电子束辐照预处理PAN原丝，发现电子束辐照处理能够降低与PAN前体相关的热反应的活化能；热处理之后，PAN环化转化随着温度和保持时间的增加而增加；王忠泽等^[7]通过采用溴化1-烯丙基3-乙基咪唑（VIM-Br）与AN自由基溶液共聚以偶氮

二异丁腈为引发剂在二甲基亚砷中合成了PAN纺丝溶液，并用湿法纺丝法制得PAN原丝。对其热性能研究后发现Br原子借助其较强的得电子倾向，对不饱和的碳正离子进行亲核攻击，破坏PAN分子链上—C≡N的 π 键，最终以较低的起始反应温度引发环化反应。空气中的等离子体可以产生非常活跃的物质，如臭氧、氧原子等和氧相关的官能团，它们能有效地扩散到PAN纤维中，其中一些体积小，活性足够强的，可以渗透到纤维中并氧化它们；Fu等^[8]得出物质的量百分数为0.5%~1.0%的PAN共聚物具有更大的调整制造参数的空间来制备高性能的PAN基碳纤维；Park等^[9]发现了等离子体加速PAN预氧化过程中的氧化反应；Zhang等^[10]研究了高剂量电子束对PAN预氧化的影响，发现高剂量电子束辐照过程中，聚丙烯腈纤维发生了氧化反应，辐照之后，PAN纤维在较低的温度下就可以发生环化反应，研究表明，辐照处理显著提高了预氧化初期的反应速度，对预氧化中后期的反应速度也能提升2~5倍。

辐照处理和引入共聚单体两种改性方法都能够显著加快PAN的预氧化反应，是改善PAN纤维预氧化反应的最常用的手段。然而，两种改性方法对预氧化处理的影响能否有效叠加尚未确定，两种改性方法的效果差异也缺乏研究。因此，为了评估两种改性方法，本文采用研究最广泛、来

源最丰富且可明显优化碳纤维性能的IA作为共聚单体, 选用适用范围广、操作简单、处理时间短、对产品的氧化损伤小的电子束辐照来设计实验。设置实验参数: 衣康酸质量分数为0%~4%, 辐照吸收剂量为0~200 kGy。定义影响系数来评估这两种改性方法在实用区间内的影响程度, 研究协同作用并进行了预氧化评估, 对改善碳纤维的生产工体提供了数据支持。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

AN、IA、过硫酸铵(APS)、乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 含IA的聚丙烯腈P(AN-co-IA)粉末的制备

1.2.1 原料配比

根据碳纤维工业生产中的标准, PAN纤维中共聚单体的质量分数在2%左右最合适, 最大不能超过5%。因此, 设计制备的PAN聚合物中共聚单体的含量符合工业生产标准, 又添加设计了单体质量分数大于生产标准的样品进行实验做理论支持。聚合方法如下: 总单体质量分数为总质量的22%, 其中, AN与IA按不同比例称量(质量比为100:0、99:1、98.5:1.5、98:2、97:3、96:4), 去离子水为总质量的78%, APS为总单体质量的10%^[11]。

1.2.2 实验步骤

取适量去离子水倒入三颈烧瓶中, 加入不同比例的AN和IA, 通入氮气30 min, 赶走容器内多余的空气及溶解氧, 打开油浴锅加热开关, 打开机械搅拌器(250 r/min), 待容器内温度达到65℃, 加入引发剂APS, 同时保持容器的密封性, 开始水相沉淀聚合反应, 3 h后反应完成, 滤出沉淀并超声清洗, 洗净的粉末颗粒在60℃烘箱内烘干12 h, 便可得到实验所需P(AN-co-IA)粉末样品。将PAN均聚物和含质量分数为1%、1.5%、2%、3%、4% (物质的量分数分别为2.4%、3.6%、4.8%、7.1%、9.3%) IA的P(AN-co-IA)共聚物样品分别用P0、P1、P2、P3、P4、P5表示。

1.3 辐照处理

电子束辐照采用中科海维DD-1.5 MeV型(江苏中科海维科技发展有限公司)纳米电子加速器,

将聚合制得的P(AN-co-IA)粉末用自封袋分装后, 使用电子加速器进行电子束辐照。加速器能量: 1.5 MeV; 辐照条件: 室温, 空气气氛; 吸收剂量率为0.625 kGy/s, 吸收剂量为25 kGy、50 kGy、75 kGy、100 kGy、150 kGy和200 kGy。

1.4 测试表征

1.4.1 红外光谱测试

采用Bruker Tensor 27 (德国Bruker Tensor公司)型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪对样品粉末进行红外光谱分析。将样品粉末与溴化钾粉末烘干研磨混合压片后, 采用全反射装置在4 000~400 cm⁻¹范围内进行测定。

1.4.2 差示热量扫描测试

采用DSC3 (瑞士Mettler Toledo公司)型差示热量扫描(DSC)仪对P(AN-co-IA)粉末的热性能进行分析。将样品粉末充分在坩埚中压实, 分别在空气和氮气气氛下, 以10℃/min的升温速率从30℃加热到380℃。

1.4.3 热重分析

采用TG209F3型(美国Perkin-Elmer公司)热重分析(TGA)仪, 对辐照前后P(AN-co-IA)样品粉末的热分解行为进行分析。在氮气气氛保护下以10℃/min的升温速率从室温最高升到800℃。

2 结果与讨论

2.1 P(AN-co-IA)样品粉末的红外表征

水相沉淀聚合实验用量及结果见表1。

PAN均聚物以及P(AN-co-IA)共聚物FTIR光谱如图1所示。对于PAN均聚物, 在2 243 cm⁻¹处有一个尖锐而强的吸收峰, 归因于-C≡N基团的伸缩振动。大约2 940 cm⁻¹和1 454 cm⁻¹处的峰分别归属于-CH₂基团的伸缩振动和弯曲振动^[12-13]。约1 628 cm⁻¹处的弱峰归因于聚合过程中AN的水解^[14-16]。1 360 cm⁻¹和1 074 cm⁻¹附近的峰归因于-CH₃基团的对称弯曲振动和-C≡N基团的弯曲振动。然而, 与PAN均聚物相比, P(AN-co-IA)共聚物约在1 735 cm⁻¹处表现出新的吸收峰, 这归因于-COOH基团的伸缩振动, 且该峰的相对强度随着IA含量的增加而变强, 该峰用于量化PAN大分子链上-COOH基团的含量。根据Lambert-Beer定律, 1 735 cm⁻¹和2 243 cm⁻¹ (S_{1735}/S_{2243}) 吸收峰

的面积之比与 PAN 大分子链上 IA 和 AN 的含量之比成正比。

1735 cm^{-1} 处吸收峰是由于 C=O 的伸缩振动, 随着共聚单体 IA 在共聚物中的物质的量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物质的量分数, 以 C=O 的特征峰与

C≡N 特征峰的吸收峰面积比 ($S_{\text{CO}}/S_{\text{CN}}$) 为纵坐标 Y, 以 IA 在 PAN 与 IA 混合物中的物质的量分数为横坐标 X 做线性曲线 (图 2), 通过直线拟合得方程 $Y = 0.15534X + 0.63717$ 。其结果与用元素分析法和共聚物氮含量而计算出的物质的量分数相吻合^[17], 因此聚合得到的样品符合 $x=0、1、2、4$ 。

表 1 聚合得到的 P(AN-co-IA) 样品
Table 1 Aggregate acquired P(AN-co-IA) samples

聚合物 Polymer	丙烯腈 / mL AN	丙烯腈 / g AN	衣康酸 / g IA	IA 质量分数 / % IA mass fraction	过硫酸铵 / g APS	转化率 / % Conversion ratio
P0	41.0	33.00	0	0	0.33	90.33
P1	40.5	32.60	0.330 2	1.0	0.33	91.14
P2	40.3	32.45	0.495 0	1.5	0.33	89.98
P3	40.1	32.30	0.660 1	2.0	0.33	90.60
P4	39.7	32.10	0.990 2	3.0	0.33	89.70
P5	39.3	31.68	1.320 6	4.0	0.33	91.35

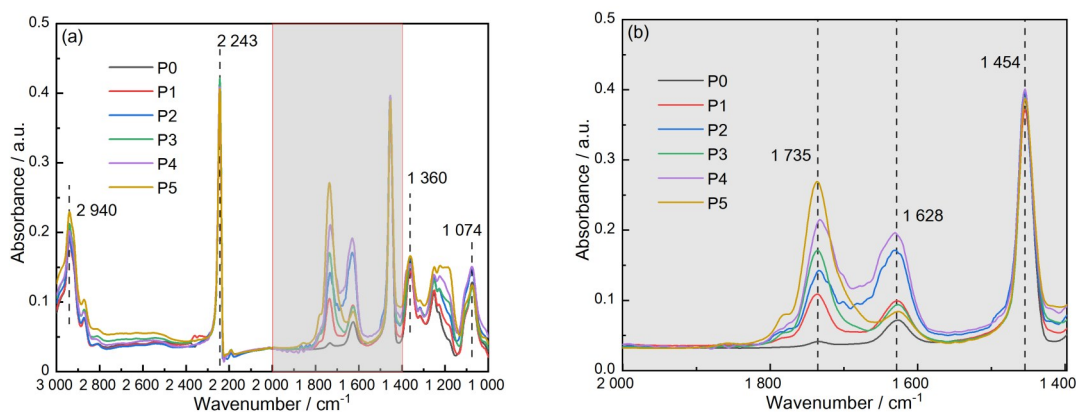


图 1 P(AN-co-IA) 样品 FTIR 光谱图(a)与局部放大图(b)(彩色见网络版)
Fig.1 FTIR spectra of the P(AN-co-IA) samples (a) and partial enlarged image (b) (color online)

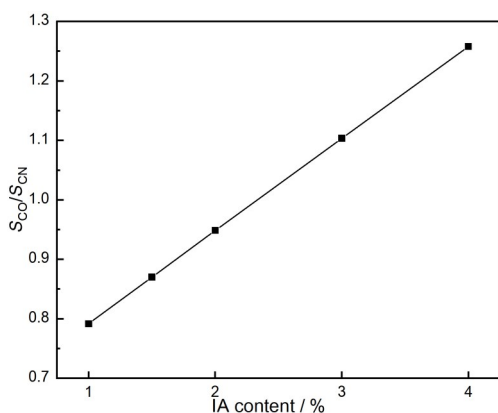


图 2 不同 IA 的含量作为强度比的函数
Fig.2 Content of IA as a function of ratio of intensities of
-COOH to -C≡N

2.2 P(AN-co-IA) 样品粉末预氧化后的红外表征

图 3 为不同样品经过 220 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 30 min 后的

FTIR 谱图: (a) P0~P5 样品未经预辐照处理; (b) P0~P5 样品经过吸收剂量为 75 kGy 预处理; (c) P3 样品经过不同吸收剂量预辐照处理。如图 3 (a) 所示, 样品在 220 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 30 min 后, 2243 cm^{-1} 处的吸收峰强度随着 IA 含量的增多略微减弱, 看到 P0 的吸收峰与图 1 中的 P0 相比没有明显的变化, 而 P1~P5 在 1707 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 该峰属于环状结构中的 -C=O 吸收峰, 说明 IA 成功引发了环化反应; 与此同时, P0~P5 均在 1613 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 且随着 IA 含量增多峰强度逐渐增大, 此峰属于 -C=C 和 -C=N 的混合吸收峰, 说明此时所有样品都通过环化反应形成了环状结构。如图 3(b) 所示, 预辐照吸收剂量为 75 kGy 的各个样品与未辐照样品相比, 在 1613 cm^{-1} 处的吸收峰强度均有所增大, 表明辐照处理在 IA 引发环化

反应的基础上进一步促进了环化反应的发生。如图3(c)所示,以P3样品为例,不同吸收剂量下P3样品随着吸收剂量的增大,1613 cm⁻¹处的吸收峰强度大幅增大,说明辐照吸收剂量越大,P3通过环化反应形成的环状结构越多。

Dalton^[18]提出了用反应程度(Extent of reaction, EOR)来表征PAN的预氧化程度,可以反映PAN环化反应的进程。PAN的EOR是通过红外光谱的数据计算得到的,计算见式(1)。

$$EOR = \frac{I_{1600}}{I_{1600} + I_{CN}} \quad (1)$$

式中: I_{1600} 和 I_{CN} 分别表示红外光谱中位于1600 cm⁻¹处的吸收峰强度和CN的吸收峰强度。

图3(d)为(a)、(b)、(c)中各样品预氧化220 °C

30 min后的EOR图。不同吸收剂量下不同IA含量的样品经过预氧化220 °C 30 min后的EOR图,通过纵向比较,未经辐照处理的均聚物P0反应程度为0.297, P1~P5的反应程度分别为0.586、0.699、0.745、0.812和0.856。可以看出,引入IA后,经过相同预氧化温度和时间后反应程度均明显增大;通过横向比较,各组样品随着辐照吸收剂量的增大,经过相同预氧化温度和时间后反应程度都有增大的趋势,且在0~75 kGy剂量范围内反应程度增大明显,在75~200 kGy范围内反应程度的增幅趋于平缓,P3-200 kGy样品反应程度最大,达到0.922。说明IA单体的引入和电子束辐照对PAN粉末前体的环化反应有协同作用。

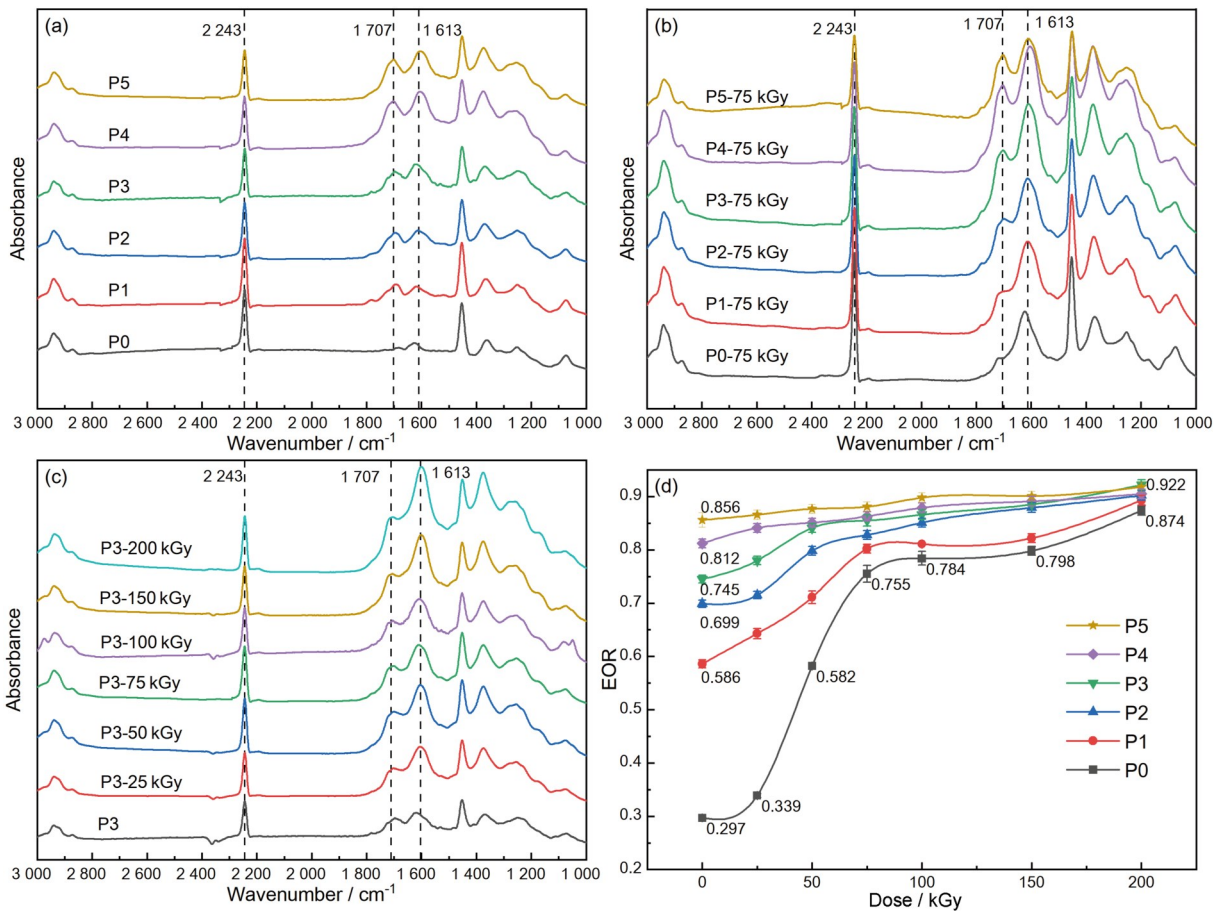


图3 不同样品经过220 °C热处理30 min:(a)P0~P5样品的FTIR谱图;(b)P0~P5样品经过吸收剂量为75 kGy预处理的FTIR谱图;(c)P3样品经过不同吸收剂量辐照处理的FTIR谱图;(d)所有样品的EOR结果图

Fig.3 Different samples were heat treated at 220 °C for 30 min: (a) FTIR spectra of P0~P5 samples; (b) FTIR spectra of P0~P5 samples after pretreatment with an absorbed dose of 75 kGy; (c) FTIR spectra of P3 samples after irradiation with different absorbed doses; (d) EOR result chart of all samples

2.3 吸收剂量对P(AN-co-IA)样品粉末热性能的影响

PAN在预氧化过程中,发生环化、氧化和脱

氢等反应,释放热量,并伴随着质量的变化,所以常用DSC、TG等手段研究PAN纤维的热性能,并作为制定预氧化条件的重要依据。显示了PAN

共聚物在氮气气氛下以 10 °C/min 从环境温度加热到 380 °C 的 DSC 曲线 (图 4)。将起始温度 (T_i)、峰值温度 (T_p) 及其终止温度 (T_f) 标于中, 将放

热反应温度区间 ($\Delta T = T_f - T_i$)、放热焓 (ΔH) 和放热速度 ($\Delta H / \Delta T$) 列于等参数结果做于图 5。

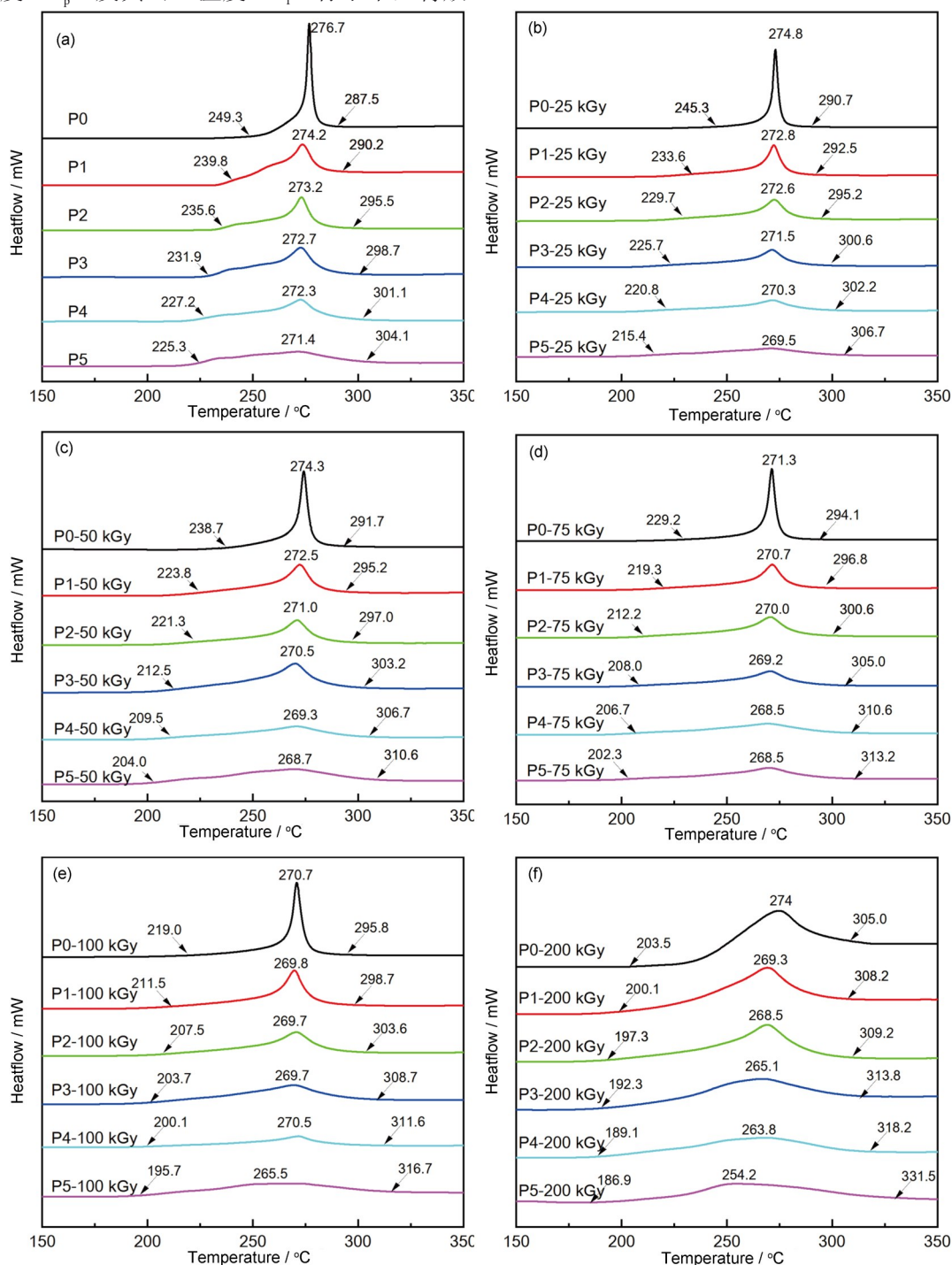


图 4 P(AN-co-IA)粉末在氮气气氛中辐照不同剂量的 DSC 曲线:

(a) 0 kGy; (b) 25 kGy; (c) 50 kGy; (d) 75 kGy; (e) 100 kGy; (f) 200 kGy

Fig.4 DSC curves of P(AN-co-IA) powder irradiated at various doses in nitrogen atmosphere

(a) 0 kGy; (b) 25 kGy; (c) 50 kGy; (d) 75 kGy; (e) 100 kGy; (f) 200 kGy

由图 4 (a) 可知, P0 的 T_i 和 T_f 分别约为 249.30 °C 和 287.50 °C, ΔT 约为 48.20 °C。环化的 T_p 约为 276.7 °C, P1、P2、P3、P3、P5 共聚物的 T_i

分别约为 239.8 °C、235.6 °C、231.9 °C、227.2 °C 和 225.3 °C 均低于均聚物 P0, IA 共聚单体的加入显著降低了放热峰的 T_i 。PAN 均聚物在没有氧气的

情况下通过自由基机制进行环化反应，需要在相对较高的温度下引发^[19]。具有-COOH亲核基团的IA共聚单体能够通过离子反应机制在较低温度下引发环化反应^[20-21]。随着IA含量的增加，PAN共聚物的 T_i 从249.30 °C下降到225.30 °C，这表明IA共聚单体的引入可以改变腈基环化反应的机理^[22]。P1、P2、P3、P3、P5共聚物的 T_i 分别约为290.2 °C、295.5 °C、298.7 °C、301.1 °C和304.1 °C，均高于均聚物P0， T_p 随着IA含量而增加。因此IA含量较高的共聚物具有较宽的放热温度范围 ΔT 。

研究电子束辐照吸收剂量对P(AN-co-IA)环化

反应的影响。由图4(b)、(c)、(d)、(e)、(f)，PAN均聚物及共聚物经过电子束辐照（25 kGy、50 kGy、75 kGy、100 kGy、150 kGy、200 kGy）处理后，样品的环化反应的温度有明显下降。这是因为电子束辐照对PAN通过自由基机制在较低温度下引发环化反应，经过辐照处理的PAN粉末在预氧化初期(<220 °C)的聚多烯自由基生成速度可以达到未辐照样品的数十倍^[10]。从放热起始温度（即环化温度）的降低来看，经过辐照改性及引入IA单体进行改性的共聚物在两种改性方法下对PAN预氧化中的环化反应有协同的促进作用。

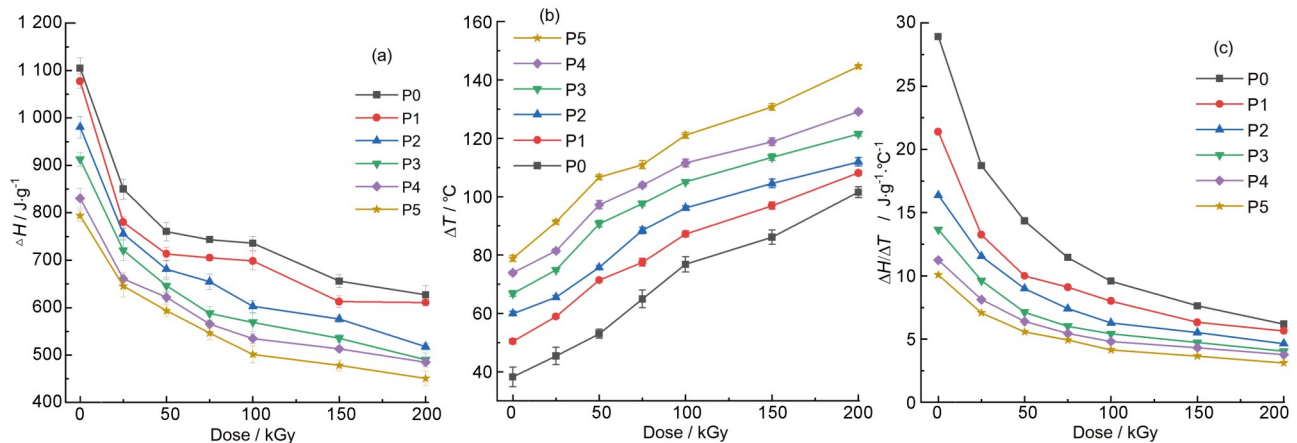


图5 不同吸收剂量,不同IA含量样品DSC结果:(a)放热焓;(b)放热温度区间;(c)放热速率
Fig.5 DSC results of samples with different absorbed doses and IA contents: (a) released heat; (b) difference between initiation temperature and termination temperature; (c) velocity of releasing heat

由图5可见，仅比较引入IA单体样品，随着IA含量增大放热焓 ΔH 减小，放热反应温度区间 ΔT 增大且放热速度($\Delta H / \Delta T$)减小，其中P5放热焓约为793.67 J/g，远低于P0的1140.7 J/g，P5放热温度区间为78.8 °C，大于P0的38.2 °C，放热速率从P0的28.92 J/(g·°C)降至10.07 J/(g·°C)。对经过辐照后的PAN样品粉末而言，其现象与仅引入IA单体的现象规律一致，且这种现象随吸收剂量的增加变得更加明显，P0-200 kGy样品的放热焓降至626.87 J/g，放热温度区间扩展至101.5 °C，放热速率更是降至6.18 J/(g·°C)。因此，电子束辐照对于PAN放热的缓和作用相较于IA的引入更加明显，大幅缓和了放热集中和放热量大的问题；同时，通过电子束辐照对PAN进行改性与引入IA单体进行共聚改性并没有冲突，两种改性方法对PAN预氧化反应的促进作用能够有效叠加。

为了更清晰地对比两种改性方法的效果。本文中设定了一个影响系数 ρ ，用来直观表述两种改

性方式对P(AN-co-IA)环化反应的影响。取10 kGy吸收剂量为单位尺度，定义吸收剂量每增加10 kGy，P(AN-co-IA)放热焓的减少量为影响系数，定义见式(2)。

$$\rho = \frac{\Delta H_x - \Delta H_0}{D/10} \quad (2)$$

式中： ΔH_x 表示经过电子束辐照后P(AN-co-IA)的放热焓； ΔH_0 表示前者对应的P0、P1、P2、P3、P4、P5的未经辐照的放热焓； D 表示吸收剂量。

图6所示，吸收剂量在25~200 kGy范围内，吸收剂量越小，对PAN均聚物与共聚物放热焓的影响越剧烈；电子束辐照对P1的放热焓影响系数最大，对P5的共聚物影响系数相对较低，说明IA含量越多，提高相同比例的吸收剂量对焓值的影响越小。结合图3(d)，得出以下结论：影响系数随着吸收剂量和IA含量的增加而减少；影响系数在吸收剂量达到100 kGy后，影响系数的减少趋势变缓。吸收剂量超过100 kGy后，再增加吸收剂量，影响效果会降低。

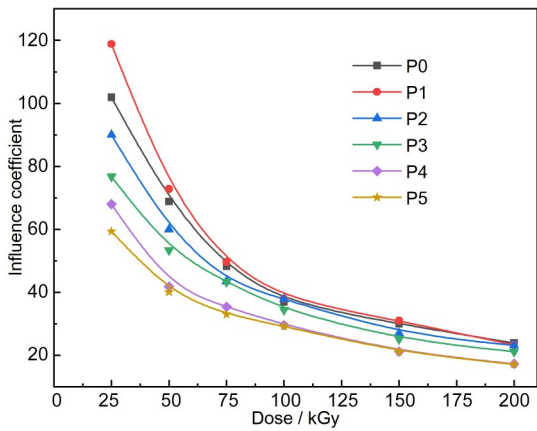


图6 两种改性方式对P(AN-co-IA)环化反应的影响系数
Fig.6 Influence coefficient of two modification methods on the cyclization reaction of P(AN-co-IA)

2.4 辐照处理对P(AN-co-IA)样品粉末热稳定的影响

图7和图8分别显示了以10 °C/min加热的P(AN-co-IA)及其经过不同吸收剂量辐照后的TG曲线和DTG的结果。从TG和DTG曲线可以明显看出,根据失重的程度,这些曲线可以大致分为4个阶段。

第一阶段达到270 °C左右,这一阶段样品失重很小。我们观察到,P(AN-co-IA)开始产生重量损失比PAN发生得早,这归因于脱氢反应。这是因为IA共聚单体的存在促进了环化反应,形成了比均聚物更稳定的阶梯结构^[20],这些梯状结构在一定程度上促进了脱氢作用^[23]。

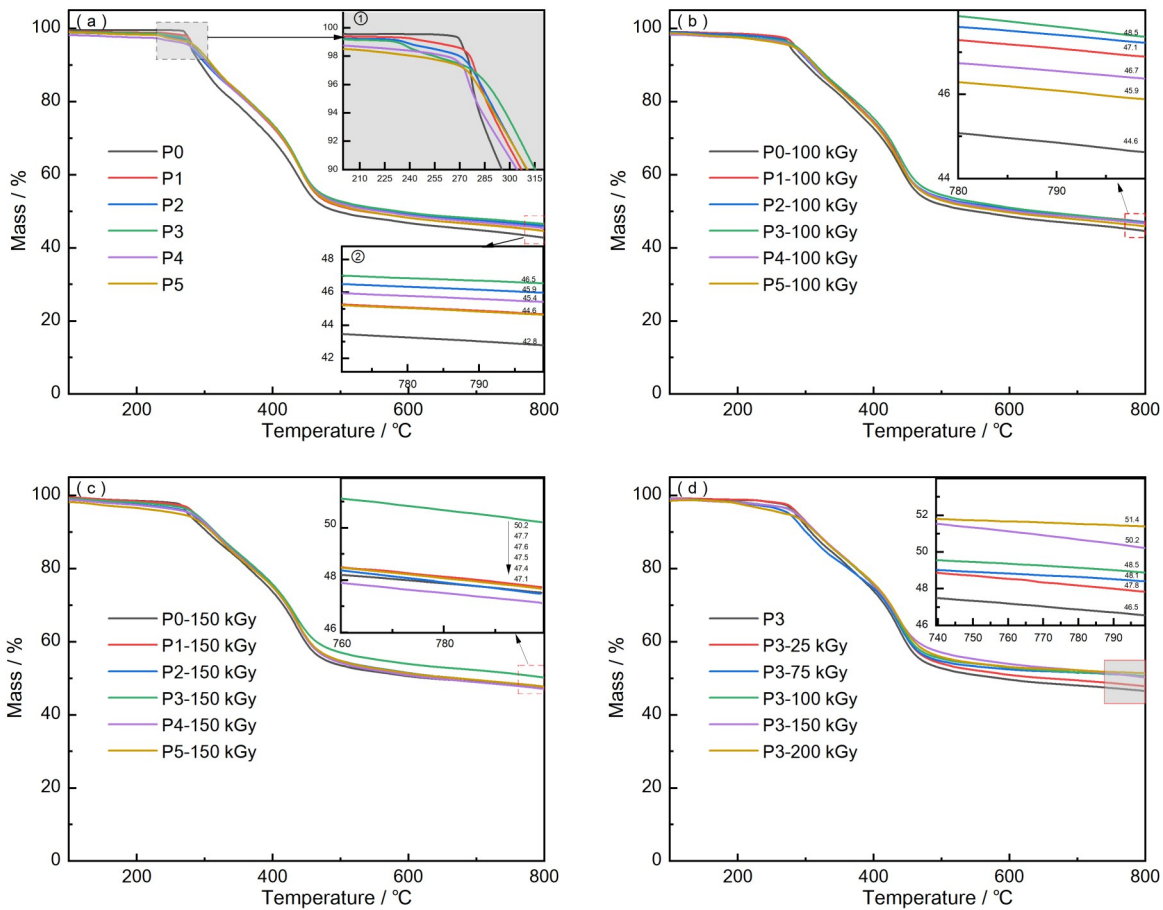


图7 10 °C/min升温的部分粉末样品的TG曲线:(a)未经电子束辐照;(b)经过100 kGy电子束辐照;(c)经过150 kGy电子束辐照;(d)P3经过不同吸收剂量电子束辐照(彩色见网络版)

Fig.7 TG curves of a part of powder samples heated at 10 °C/min: (a) not irradiated by electron beam; (b) irradiated by 100 kGy electron beam; (c) irradiated by 150 kGy electron beam; (d) P3 samples irradiated by electron beam with different absorbed doses (color online)

第二阶段是达到约350 °C,这一阶段样品发生了巨大且迅速的失重。这样快速的失重归因于线性PAN链的大量随机断裂,而这些链在热处理期间不参与环化反应。然而通过图8(a)很明显的

看到,PAN均聚物的随机断裂发生温度低于P1~P5,且失重速率更快;同时,P1~P5的最大失重速率的温度为280.3 °C、279.2 °C、296.1 °C、304.5 °C和308.2 °C,皆高于PAN均聚物的最大失

重速率的温度 275.8 °C，最大可高约 31.5 °C。图 8 (b)、(c)所示，经过吸收剂量为 75 kGy 和 150 kGy 电子束辐照后的样品粉末也呈现相同的规律。如图 8(d)所示，不同吸收剂量对 P3 样品失重趋势没有明显影响，但吸收剂量越大，随机断裂发生温度略有降低，且失重速率略有减少。以上结果表明，PAN 均聚物不能通过自由基机制形成巨大而完美的梯状结构，但 P(AN-co-IA)共聚物可以通过离子机制并结合电子束辐照的自由基机制协同作用共同实现这一点。因此，我们认为这一步的趋势表明了环化反应的程度和形成的阶梯结构的完善程度。

第三阶段达到约 520 °C，经过这一阶段，各样品粉末都达到了保留期，这段 TG 曲线表明其形成了一些更稳定的结构，如图 8 所示。在此阶段，P(AN-co-IA)和 PAN 都表现出相对较快的失重速度，这主要是由于从阶梯结构转变为石墨状结构

引起的脱氢反应。然而，在趋势上存在一些差异，P(AN-co-IA)的失重速率比 PAN 快。也就是说，P(AN-co-IA)从梯形结构到石墨状结构的转化比 PAN 更快更容易。但经过两图对比可知，电子束辐照对该阶段的石墨化转变并无太大影响。

第四阶段，样品的 TG 和 DTG 曲线趋于平缓，样品失重率基本保持不变，PAN 均聚物在 800 °C 时的残碳量为 42.7%，随着 IA 含量增大，共聚物残碳量均增大，但 P3 样品在不同吸收剂量下的残碳量皆最大，如图 7(d)所示，从小到大分别是 46.5%、47.6%、48.1%、48.5%、50.2% 和 51.4%，残碳量提高了 8.6%。与 FTIR、DSC 结果不同的是，随着 IA 含量的增大，残碳量表现的趋势为先增大后减小，这是因为 P4、P5 样品的 IA 含量过高，导致 PAN 在高温下分解，使其结晶度降低，进而失去稳定性。

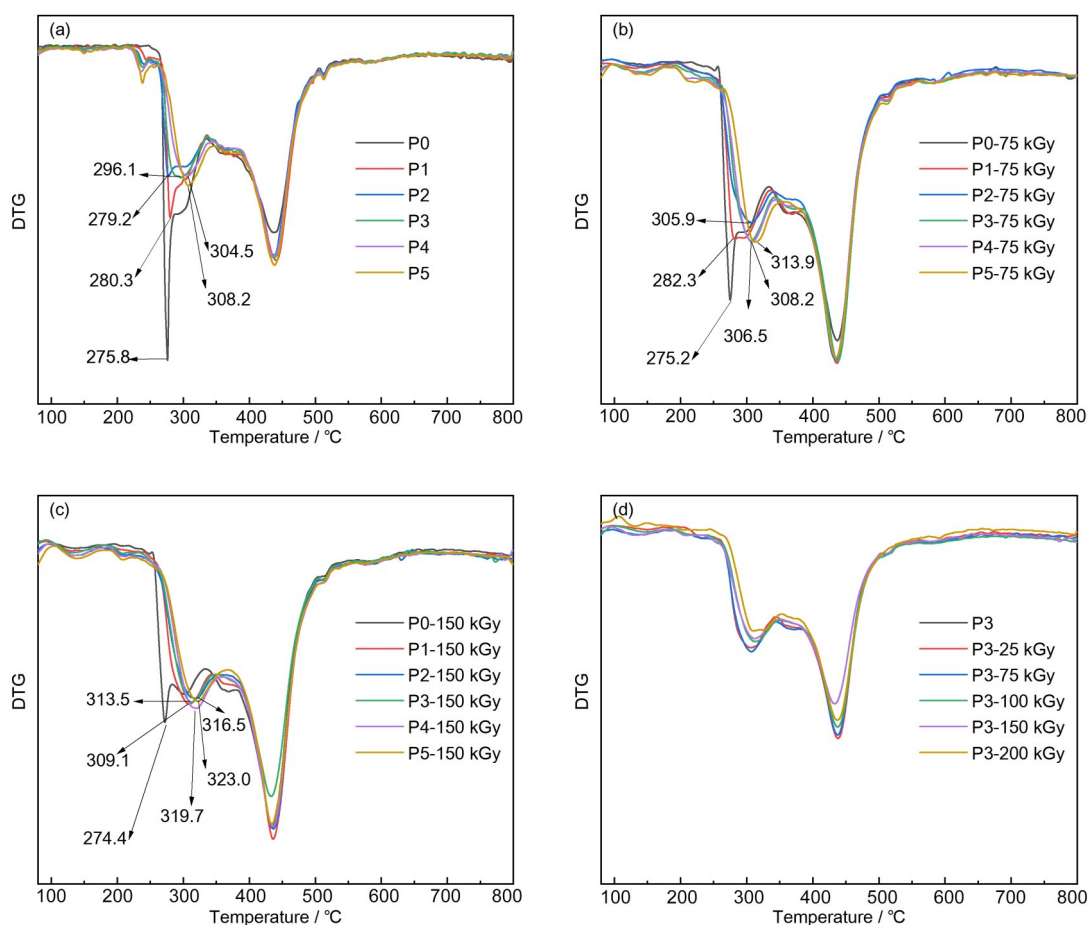


图 8 10 °C/min 升温的部分粉末样品的 DTG 曲线：(a) 未经电子束辐照；(b) 经过 75 kGy 电子束辐照；(c) 经过 150 kGy 电子束辐照；(d) P3 经过不同吸收剂量电子束辐照(彩色见网络版)

Fig. 8 DTG curves of a part of powder samples heated at 10 °C/min: (a) not irradiated by electron beam; (b) irradiated by 75 kGy electron beam; (c) irradiated by 150 kGy electron beam; (d) P3 samples irradiated by electron beam with different absorbed doses (color online)

3 结论

以单一的水溶性无机铵盐 APS 为引发剂, 采用水相沉淀法聚合工艺制备出高分子量的 P(AN-co-IA) 聚合物。P(AN-co-IA) 粉末在空气中经过电子束辐照后, 发生明显的辐射氧化, 并引入含氧官能团。辐照处理可在室温引发 PAN 的环化反应, 产生 $-C=N-$ 共轭结构, 有效降低环化放热峰的强度并缓和放热行为。根据本实验结果, 得出了以下结论: (1) 经过电子束辐照或引入 IA 均降低了 PAN 粉末的起始放热温度, 降低了放热峰值温度, 扩大了放热温度区间, 放缓了放热反应的进行; (2) 电子束辐照对于 PAN 放热的缓和作用相较于 IA 的引入更加明显; (3) IA 共聚单体通过离子机制引发的环化反应和电子束辐照通过自由基机制引发的环化反应, 两种改性方法的作用可以相互叠加, 有协同作用, 共同促进预氧化过程中的环化反应, 但随着辐照吸收剂量的增加和 IA 含量的增加, 这种协同作用效果逐渐减小; (4) 影响系数随着吸收剂量和 IA 含量的增加而减少; (5) 影响系数在吸收剂量达到 100 kGy 后, 影响系数的减少趋势变缓。吸收剂量超过 100 kGy 后, 再增加吸收剂量, 影响效果会降低。

作者贡献声明 洪万峰、张文礼提出研究思路, 设计研究方案并进行了实验; 洪万峰、熊智、张帆进行表征; 洪万峰、任婉宁进行数据分析; 张文礼和吴国忠对初稿进行了修改。所有作者均已对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

- Perepelkin K E. Oxidized (cyclized) polyacrylonitrile fibres—oxypan. A review[J]. *Fibre Chemistry*, 2003, **35**(6): 409-416. DOI: 10.1023/B: FICH. 0000020769. 42823.31.
- Serkov A T, Budnitskii G A, Radishevskii M B, *et al.* Improving carbon fibre production technology[J]. *Fibre Chemistry*, 2003, **35**(2): 117-121. DOI: 10.1023/A: 1024838312261.
- Heo G Y, Yoo Y J, Park S J. Effect of carbonization temperature on electrical conductivity of carbon papers prepared from petroleum pitch-coated glass fibers[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, **19**(3): 1040-1043. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.11.028.
- Jeong E, Kim J, Cho S H, *et al.* New application of layered silicates for carbon fiber reinforced carbon composites[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, **17**(2): 191-197. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.02.032.
- Miao P K, Wu D M, Zeng K, *et al.* Influence of electron beam pre-irradiation on the thermal behaviors of polyacrylonitrile[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**(9): 1665-1671. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2010.05.028.
- Shin H K, Park M, Kang P H, *et al.* Preparation and characterization of polyacrylonitrile-based carbon fibers produced by electron beam irradiation pretreatment[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, **20**(5): 3789-3792. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.12.080.
- 王中泽, 钟珊, 张博文, 等. 共聚单体改性 PAN 原丝热性能研究[J]. *化工新型材料*, 2017, **45**(3): 116-118. WANG Zhongze, ZHONG Shan, ZHANG Bowen, *et al.* Study on pre-oxidation thermal behavior of PAN precursor by comonomer modification[J]. *New Chemical Materials*, 2017, **45**(3): 116-118.
- Fu Z Y, Liu B J, Deng Y J, *et al.* The suitable itaconic acid content in polyacrylonitrile copolymers used for PAN-based carbon fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, **133**(38): 43919. DOI: 10.1002/app.43919.
- Park S, Kil H S, Choi D, *et al.* Rapid stabilization of polyacrylonitrile fibers achieved by plasma-assisted thermal treatment on electron-beam irradiated fibers[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, **69**: 449-454. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.10.008.
- 张文礼. 聚丙烯腈纤维的高剂量率电子束辐照效应及对预氧化的影响[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2020. ZHANG Wenli. High dose rate electron beam irradiation effect of polyacrylonitrile fiber and subsequent effect on pre-oxidation[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- 王成国, 朱波. 聚丙烯腈基碳纤维[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 29-41. WANG Chengguo, ZHU Bo. Polyacrylonitrile based carbon fiber[M]. Beijing: Science Press, 2011: 29-41.
- Zhao Y Q, Wang C G, Wang Y X, *et al.* Aqueous deposited copolymerization of acrylonitrile and itaconic acid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **111**(6): 3163-3169. DOI: 10.1002/app.29381.
- Simitzis J C, Georgiou P C. Functional group changes of polyacrylonitrile fibres during their oxidative,

- carbonization and electrochemical treatment[J]. Journal of Materials Science, 2015, **50**(13): 4547-4564. DOI: 10.1007/s10853-015-9004-2.
- 14 Zhang H L, Quan L, Shi F J, *et al.* Rheological behavior of amino-functionalized multi-walled carbon nanotube/polyacrylonitrile concentrated solutions and crystal structure of composite fibers[J]. Polymers, 2018, **10**(2): 186. DOI: 10.3390/polym10020186.
- 15 Kim D, Kim K S, Ko S, *et al.* Assessment of geotechnical variability of Songdo silty clay[J]. Engineering Geology, 2012, **133**: 1-8. DOI: 10.1016/j.enggeo.2012.02.009.
- 16 Paiva M C, Kotasthane P, Edie D D, *et al.* UV stabilization route for melt-processible PAN-based carbon fibers[J]. Carbon, 2003, **41**(7): 1399-1409. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00041-1.
- 17 张旺玺. 衣康酸对聚丙烯腈原丝结构和性能的影响[J]. 高分子学报, 2000(3): 287-291. DOI: 10.3321/j. issn: 1000-3304.2000.03.007.
ZHANG Wangxi. Effect of itaconic acid on the structure and properties of pan precursor[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000(3): 287-291. DOI: 10.3321/j. issn: 1000-3304.2000.03.007.
- 18 Dalton S, Heatley F, Budd P M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres[J]. Polymer, 1999, **40**(20): 5531-5543. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00778-2.
- 19 Fu Z Y, Gui Y, Liu S, *et al.* Effects of an itaconic acid comonomer on the structural evolution and thermal behaviors of polyacrylonitrile used for polyacrylonitrile-based carbon fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, **131**(19): 40834. DOI: 10.1002/app.40834.
- 20 Yu M J, Wang C G, Zhao Y Q, *et al.* Thermal properties of acrylonitrile/itaconic acid polymers in oxidative and nonoxidative atmospheres[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009: 1207-1212. DOI: 10.1002/app.31664.
- 21 Zhang H L, Quan L, Gao A J, *et al.* Thermal analysis and crystal structure of poly(acrylonitrile-Co-itaconic acid) copolymers synthesized in water[J]. Polymers, 2020, **12**(1): 221. DOI: 10.3390/polym12010221.
- 22 Mittal J, Konno H, Inagaki M, *et al.* Denitrogenation behavior and tensile strength increase during carbonization of stabilized pan fibers[J]. Carbon, 1998, **36**(9): 1327-1330. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00113-4.