

AS 共聚物组成和序列结构与 PAN/AS 共混纤维微孔结构的关系*

秦建 刘兆峰 杨明远 毛萍君 李繁亭

(中国纺织大学)

【提要】 作者在聚丙烯腈(PAN)中加入少量丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS共聚物)进行湿法纺丝,制得了内部具有大量微孔、吸水性能优良的共混纤维;用红外光谱仪测定了AS共聚物的腈基伸缩振动谱带频率;根据Harwood的计算方法,求得了表征AS共聚物中序列分布的参数——交替次数R;总结了AS共聚物组成和序列结构与PAN/AS共混纤维微孔结构和吸水性能的关系,得到了交替次数与共混纤维孔隙率、微孔半径及微孔数量呈线性关系的结论;解释并用实验证明了这一结论的内在联系。

目前,采用高聚物共混手段研制多孔质吸水性腈纶的技术受到人们的普遍重视。我们在丙烯腈三元共聚物(PAN)中加入少量丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)进行湿法纺丝,制得了内部具有大量微孔、有高吸水性能的共混聚丙烯腈纤维,改善了腈纶的亲水性能。

由于添加的高聚物是共聚物,因此在研究共混纤维结构和性能的关系时,不仅要讨论共聚物组成对共混纤维结构和性能的影响,而且要看到共聚物的序列结构对共混纤维结构和性能也有影响。

共聚物组成对结构和性能的影响研究得较多,但共聚物序列结构对结构和性能的影响报道甚少。特别对于共聚物共混体系,共聚物序列结构与共混纤维结构和性能的关系,至今未见报道。本文采用Harwood^[1]所提出的表征序列分布的方法,根据大井等人^[2]的实验,在红外分光光度计上对AS共聚物进行了腈基($C\equiv N$)谱带波数位移测定,计算了AS共聚物的交替次数和平均序列长度,讨论了AS共聚物序列结构与PAN/AS共混纤维微孔大小及分布的关系,并解释和证明了引起这种变化的原因。

一、实验方法

1. 高聚物及共混纤维制备

丙烯腈三元共聚物和丙烯腈-苯乙烯共聚物均采用乳液聚合合法聚合。丙烯腈-苯乙烯共聚物的组成用裂解色谱法进行分析。共混纤维的纺丝方法、纺丝工艺与普通湿纺腈纶完全一致。溶剂采用二甲基甲酰胺(DMF)。

2. 红外吸收光谱测定

红外吸收光谱测定在PE-588型红外分光光度计上进行。AS共聚物制成10%(以重量计)的DMF溶液,并制成薄膜进行测定。为了准确测量腈基谱带位移,横坐标作20倍扩展,扫描速度为10厘米⁻¹/分。

3. 电子显微镜试验

PAN/AS共混物制成厚度约为0.1毫米的薄膜,将薄膜置于丁酮中浸泡12小时,取出后放入真空烘箱中(40°C,760毫米汞柱)干燥一天。处理后的薄膜用扫描电子显微镜观察其形态。

4. 纤维微孔结构测定

收稿日期:1985年9月24日。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

用 J5-70 型测孔仪测定共混纤维内部微孔孔径分布。测定共混纤维的浸润密度 d_1 和汞密度 d_2 ^[3]，用下式计算共混纤维孔隙率：

$$V.P.(%) = (1 - d_2/d_1) \times 100$$

用 JB-1 型气吸附法比表面测定仪测定共混纤维的比表面积。

5. 纤维保水性测定

采用离心脱水法^[4]测定共混纤维的保水率 $W.R.(%)$ 。

二、计算方法

1. AS 共聚物序列结构参数计算

Harwood 等用交替次数 R 来表示共聚物的序列结构。 R 是在共聚物大分子链上每一百个单体中序列交替的次数。序列变化的次数越多， R 越大；序列的长度越长， R 越小。

在忽略端基影响的前提下，Harwood 推导出表征二元共聚物序列结构的计算公式。

$$\langle A \rangle = \%A / (R/2)$$

$$\langle B \rangle = \%B / (R/2)$$

$$P_{AA} = (\%A - R/2) / \%A$$

$$P_{BB} = (\%B - R/2) / \%B$$

式中： $\langle A \rangle$ 和 $\langle B \rangle$ 是共聚物中 A 和 B 单元的数均序列长度。 $\%A$ 和 $\%B$ 为共聚物中 A 和 B 单元的克分子百分数。 P_{AA} 和 P_{BB} 是 $A-A$ 键接和 $B-B$ 键接的几率。

因此，只要知道了共聚物组成 ($\%A$, $\%B$) 和 $A-A$ 键接几率 P_{AA} ，就可用上式求得交替次数和数均序列长度。

大井等^[2]在 DMF 溶液中测量了 AS 共聚物的腈基伸缩振动谱带，发现共聚物中 $AN-AN$ 键接几率 P_{AN-AN} 与腈基谱带数位置呈线性关系。

我们采用这一方法，用红外光谱对 AS 共聚物进行测定，根据腈基谱带波数位置求得共聚物的 P_{AN-AN} ，然后进一步求得 AS 共聚物的交替次数 R 及 AN 和 S 的数均序列长度 $\langle AN \rangle$ 和 $\langle S \rangle$ 。

2. PAN/AS 共混纤维微孔结构参数计算

Craig^[5]假设了一种孔结构模型，计算纤维的微孔和原纤大小的公式如下：

$$R_p = 2 / Ad_1$$

$$R_s = 3(d_1 - d_2) / Ad_1 d_2$$

$$N_s = A / 4\pi R_s^2$$

式中： R_p 为原纤半径； R_s 为球形微孔的半径； N_s 为微孔数量； d_1 、 d_2 和 A 分别为纤维的浸润密度、汞密度和比表面积。

三、结果与讨论

1. AS 共聚物组成与 PAN/AS 共混纤维结构和性能的关系

在 PAN 中添加少量 AS 共聚物后进行湿法纺丝，可制得内部具有微孔结构的共混纤维^[6]。用不同组成的 AS 共聚物与 PAN 共混纺丝，所得纤维的孔隙率和保水率都不同。从图 1 可看到：PAN/AS 共混纤维孔隙率与 AS 组成的关系跟保水率与 AS 组成的关系完全一致，即大的孔隙率对应于高的保水率。共混纤维之所以有较高的保水率是由于内部有较多的微孔。另外，共混纤维孔隙率和保水率与 AS 组成不成线性关系，而是存在一个最大值，最大值对应的 AS 组成为： $AN/S = 34.05/65.95$ (以重量计) = $50.33/49.67$ (以摩尔计)，这表明当 AS 共聚物中两种单

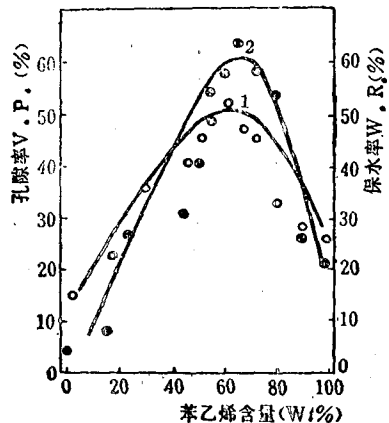


图 1 AS 组成对 PAN/AS 共混纤维孔隙率和保水率的影响
1-孔隙率； 2-保水率。

体在数量上各占一半时, PAN/AS共混纤维有最大孔隙率。

2. AS 共聚物组成与序列结构的关系

表 1 AS共聚物的腈基振动频率和序列分布参数

AS中AN含量(%)		VC≡N (厘米 ⁻¹)	P _{AN-AN}	R	⟨AN⟩	⟨S⟩
以重量计	以摩尔计					
100	100	2239.6	1.00	—	—	—
75.64	85.90	2239.4	0.96	6.87	25.00	4.10
54.66	70.29	2238.6	0.84	22.49	6.25	2.64
45.64	62.23	2237.5	0.58	26.14	4.76	2.89
34.05	50.23	2235.5	0.18	41.27	2.44	2.41
20.25	33.26	2234.8	0.04	31.93	2.08	4.18

表 1 是 AS 共聚物的腈基伸缩振动频率和序列分布参数的计算值。可以看到: 随着 AS 共聚物中苯乙烯含量的增加, 则腈基谱带逐渐向低频位移, 其原因是由于苯乙烯单体存在, 减弱了腈基间的偶极作用, 使 C≡N 键的电子云密度降低。

图 2 为 AS 共聚物组成与交替次数的关系。当 AS 共聚物中 AN 和 S 按分子比各占一半时, R 值达最大; 而当 AN 单体数目多于 S 或 S 单体数目多于 AN 时, R 值均降低, 降低量随共聚物中两种单体组分差增加而增大。R 的大小可以表征共聚物的平均序列长度。R 越大, 序列变化的次数越多, 两种单体在共聚物大分子链上分布就越均匀。当 R = 100 时, 所得共聚物为交替共聚物, 交替共聚物中两种单体在大分子链上达到最佳均匀分布(或称极限均匀分布)。图 3 是数均序列长度 ⟨AN⟩ 和 ⟨S⟩ 与 AS 共聚物组成的关系, 同样可看到: 当 AS 共聚物中 AN 和 S 按分子比各占一半时, ⟨AN⟩ 和 ⟨S⟩ 均达最小, 这也说明此时 AN 和 S 两种单体在 AS 大分子链上分布得很均匀。这一结果与图 2 一致。图 3 中虚线是假想 S 增加时 AS 中 ⟨S⟩ 的变化规律。

通过讨论可知: 当 AS 共聚物中 AN (或 S) 含量过高(或过低)时, 交替次数都较低,

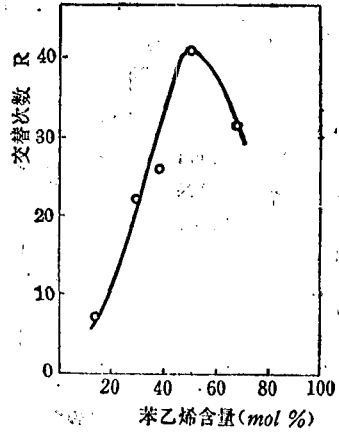


图 2 AS共聚物中交替次数与苯乙烯含量的关系

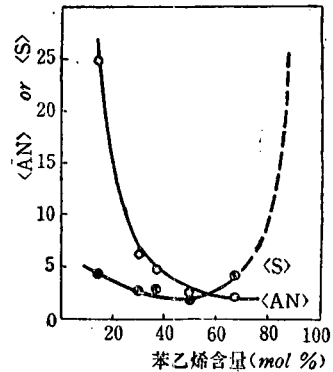


图 3 AS共聚物中平均数均序列长度与苯乙烯含量的关系

共聚物中两种单体的序列分布不均匀, 只有当两种单体分子各占一半时, 交替次数达最大, 数均序列长度达最小, 两种单体在大分子链上分布得最均匀。交替次数与 AS 共聚物组成的关系和共混纤维孔隙率与 AS 共聚物组成的关系完全一致(比较图 1 和图 2)。

3. AS 序列结构与 PAN/AS 共混纤维微孔结构的关系

表 2 是 PAN/AS 共混纤维的微孔结构参数。图 4 和图 5 是 PAN/AS 共混纤维微孔结构参数与所用 AS 共聚物序列长度的关系。随 ⟨AN⟩ 和 ⟨S⟩ 增加, 共混纤维孔隙率先增后减, 存在最大值, 且最大值对应的 ⟨AN⟩ 等于 ⟨S⟩, 约为 3, 该点与交替次数最大值相对应。这说明: AS 大分子链上 AN 和 S 都处于

表2 PAN/AS 共混纤维微孔结构参数

AS 中 AN 含量(wt%)	d_1 (克/厘米 ³)	d_2 (克/厘米 ³)	A(米 ² /克)	R_p (埃)	R_s (埃)	N_s (个孔/克)	V.P.(%)
100	1.1704	0.998					14.7
75.64	1.1456	0.749	12.73	1370	1089	8.54×10^{15}	34.6
54.66	1.1420	0.68	19.34	906	903	1.89×10^{14}	39.9
45.64	1.1528	0.596	28.03	620	867	2.77×10^{14}	48.3
34.05	1.0936	0.524	46.71	392	638	9.13×10^{14}	52.1
20.25	1.1328	0.770	10.90	1620	1145	2.99×10^{14}	32.0
0	1.1639	0.870					25.3

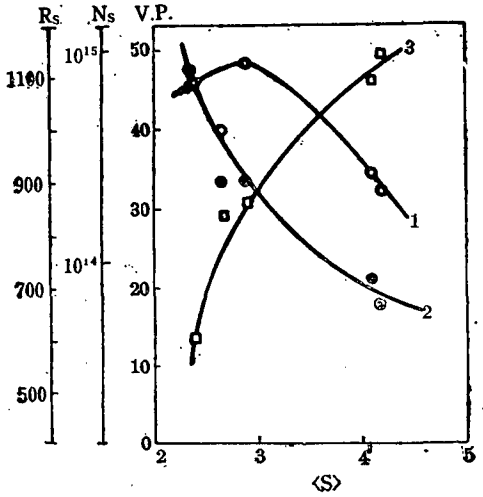


图4 PAN/AS 共混纤维结构参数与 AS 共聚物平均序列长度<S>的关系
1—V.P.(%); 2— N_s (孔/克); 3— R_s (Å)。

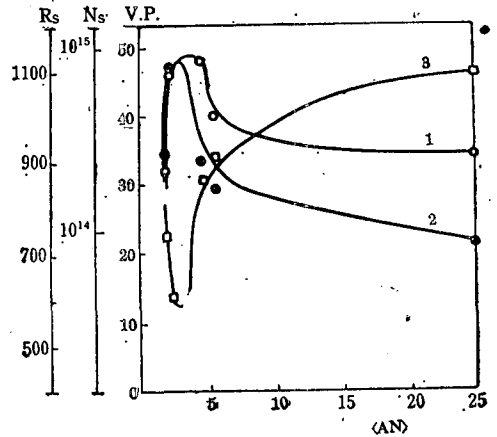


图5 PAN/AS 共混纤维结构参数与 AS 共聚物平均序列长度<AN>的关系
1—V.P.(%); 2— N_s (孔/克); 3— R_s (Å)。

均匀分布时, PAN/AS 共混纤维内部才具有大的微孔体积。微孔的平均半径 R_s 随 $\langle S \rangle$ 增加而增大, 随 $\langle AN \rangle$ 增加先减后增。微孔数量 N_s , 则与微孔半径 R_s 正好相反, 微孔平均半径大的则数量少, 小的则数量多。图6是 PAN/AS 共混纤维微孔结构参数与 AS 共聚物交替次数 R 的关系曲线。孔隙率和微孔数量随 R 增加而增加, 而微孔半径则随 R 增加而变小, 且都呈线性关系。共聚物 AS 的序列分布越均匀, 所得 PAN/AS 共混纤维中微孔数量越多, 微孔体积越大, 微孔半径则越小。

图7是几种 PAN/AS 共混纤维微孔分布图。当 AS 共聚物组成为 AN/S=50.33/49.67(以摩尔计), 即对应的交替次数 R 最大时, 对应的 PAN/AS 共混纤维内部微孔半径

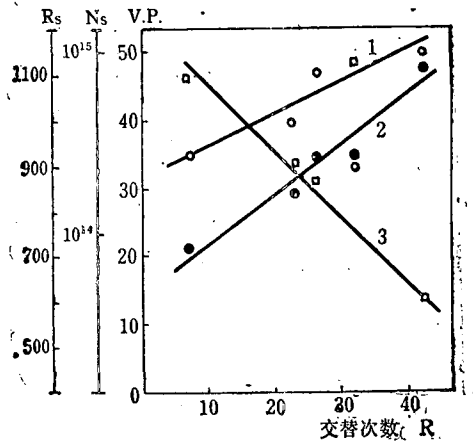


图6 PAN/AS 共混纤维结构参数与 AS 共聚物交替次数 R 的关系
1—V.P.(%); 2— N_s (孔/克); 3— R_s (Å)。

最小, 微孔数量最多, 孔径分布最窄。而当 AS 交替次数依次减小时, PAN/AS 共混纤维的孔径逐渐增大, 孔数逐渐减少, 孔径分

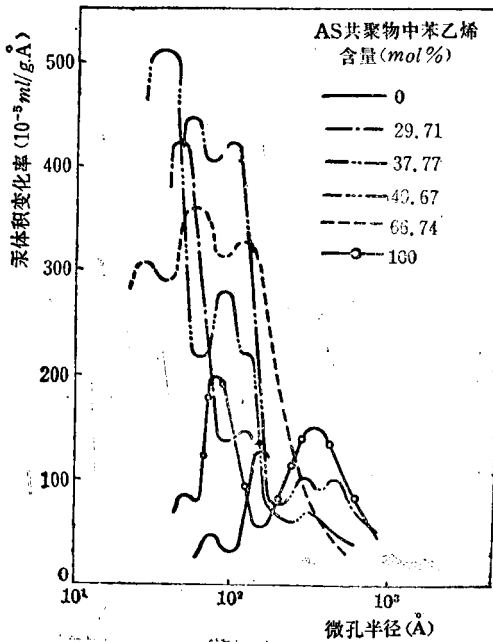


图7 PAN/AS共混纤维微孔孔径分布曲线

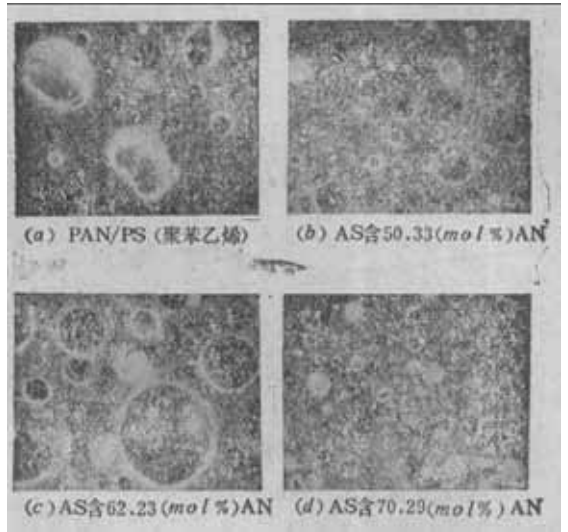


图8 丁酮处理后 PAN:AS=90:10 共混薄膜电镜照片(1500倍)

布则逐渐加宽。

4. 解释与证明

图6得到交替次数与纤维孔隙率、微孔半径及微孔数量都呈线性关系的重要结论。我们认为：造成共混纤维内部微孔大小及分布变化的最根本原因是分散高聚物颗粒的大小及分布。AS共聚物序列分布均匀，PAN与AS间相互作用均匀，使AS分散颗粒相对稳定，不易聚集成大颗粒；反之则将造成AS分散颗粒不稳定，作用弱部分易聚集，使分散相不能达到精细分散。AS共聚物的序列分布越均匀，AS在PAN中分散得就越精细，在共混比一定的条件下，分散颗粒就越多，两相界面就越大，在凝固成纤维时，相界面微孔的孔容就越大，微孔数量就越多，微孔半径则越小。

为了用实验来进一步证明上述关系，我们选用丁酮作为选择性溶剂处理PAN/AS共混物薄膜，处理后的薄膜用扫描电镜观察留下微孔的大小及数量(图8)，间接地证明分散相颗粒的分散状态。由图8能清楚地看到

序列结构与分散状态的关系，结果与前面解释完全一致。

四、结论

1. AS共聚物组成不同，PAN/AS共混纤维的孔隙率和保水率也不同，孔隙率大则保水率也大。
2. AS共聚物中AN和S单体各占一半时，交替次数R达最大；最大R对应的AS大分子链上，AN和S达最均匀序列分布。
3. AS共聚物的R越大，则PAN/AS共混纤维的微孔越多，孔隙体积越大，孔径越小，孔径分布越窄；反之则相反。
4. AS共聚物的序列结构是影响AS在PAN中分散的主要原因。分散状态不同解释了PAN/AS共混纤维孔隙率与AS组成的非线性关系。

参 考 资 料

[1] «J. Polymer Sci.», 1964, Vol. B2, p.601.
 [2] «高分子化学», 1972, Vol.29, p.388.
 [3] «合成纤维», 1980, No.4, p.9.
 [4] «纺织学报», 1982, Vol.3, No.11, p.5.
 [5] «Text. Res.J.», 1962, Vol.32, No.6, p.435.
 [6] «高分子材料科学与工程», 1985, Vol.1, No.1, p.44.