

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.019

聚丙烯腈在不同溶剂体系中的化学老化机理

黄焱培^{1,2}, 王辉^{2,3}, 姜彦波^{2,3}, 毛炳淇^{2,3}, 付中禹^{1,2}, 李崇华^{1,2}, 李佳蔚^{1,2}

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012; 2. 吉林省碳纤维产业创新中心, 长春 130012;

3. 吉林碳谷碳纤维股份有限公司, 吉林吉林 132000)

摘要: 聚丙烯腈(PAN)纺丝溶液作为二步法工艺制备PAN原丝的原料,在制备、储存和运输过程中长时间处于最低80℃的环境下,长时间伴随热使纺丝液发生化学老化,影响制备原丝的质量。以最常用于制备碳纤维的有机溶剂的*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)和二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪和旋转黏度计,研究了PAN溶液在高温条件下化学老化过程中的结构变化和溶液黏度变化规律,提出了相应的化学老化机理。实验结果表明,DMF,DMAc,DMSO为溶剂的PAN溶液的颜色均随着老化温度的提高而加深。在FTIR中1684 cm⁻¹出现具有酸性的腈基α-H与相近的腈基分子交联反应生成的—C=N基团的特征峰,说明发生了不可逆的化学反应。3种PAN溶液均出现了溶液表观黏度随处理温度的升高而减小的趋势。这是由于发生了PAN分子内的腈基交联反应,降低了分子间的内聚能,导致溶液黏度降低。不同的是,PAN/DMF溶液在180℃以上出现凝胶化现象,这是由于高温下PAN在DMF体系中更倾向于发生分子链间的交联反应,形成凝胶网络结构。掌握纺丝液化学老化机理能为实际生产提供一定参考意义,比如调节参数规避化学凝胶的出现,或对产生的交联结构加以利用。

关键词: 聚丙烯腈溶液; 红外光谱; 化学老化; 溶剂; 分子内交联

中图分类号: TQ340.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0128-06

Chemical aging mechanism of polyacrylonitrile in different solvents

HUANG Yanpei^{1,2}, WANG Hui^{2,3}, JIANG Yanbo^{2,3}, MAO Bingqi^{2,3}, FU Zhongyu^{1,2}, LI Chonghua^{1,2}, LI Jiawei^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Carbon Fiber Industry Innovation Center of Jilin Province, Changchun 130012, China; 3. Jilin Tangu Carbon Fiber Co., Ltd, Jilin 132000, China)

Abstract : Polyacrylonitrile spinning dope was used as a raw material for the preparation of polyacrylonitrile precursor in a two-step process under long-term exposure to a minimum of 80 °C during preparation, storage and transportation. Thus, long-term heat tracing causes chemical aging of the spinning liquid, which affects the quality of the prepared precursor. Using the most commonly used in the preparation of carbon fiber are *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) and dimethyl sulfoxide (DMSO) as solvents. The structural changes and viscosity changes of polyacrylonitrile solutions under high temperature conditions were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and rotational viscometer, and the corresponding chemical aging mechanism was proposed. The results show that the color of PAN solution with DMF, DMAc and DMSO deepen with the increase of aging temperature. In FTIR, the characteristic peak of the —C=N group formed by the cross-linking reaction of acidic nitrile group α-H and similar nitrile group molecules appeared, indicating that an irreversible chemical reaction occurred. The apparent viscosity of the three PAN solutions decreased with the increase of treatment temperature. This is due to the occurrence of nitrile cross-linking reaction within the PAN molecule, which reduces the cohesion energy between the molecules, resulting in a decrease in the viscosity of the solution. The difference is that PAN/DMF solution gels above 180 °C. This is due to the fact that the cross-linking reaction between molecular chains is more likely to occur in DMF system at high temperatures, forming a gel network structure. Mastering the chemical aging mechanism of spinning solution can provide a certain reference significance for actual production, such as adjusting parameters to avoid the appearance of chemical gels, or making use of the resulting cross-linked structure.

Keywords : polyacrylonitrile solution ; infrared spectroscopy ; chemical aging ; solvent ; intramolecular cross-linking

基金项目: 吉林省重大科技专项 (YDZJ202203CGZH025), 吉林省碳纤维产业创新中心项目(2022C002)

通信作者: 付中禹, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为聚丙烯腈基碳纤维制备技术与产业化

收稿日期: 2024-03-01

引用格式: 黄焱培, 王辉, 姜彦波, 等. 聚丙烯腈在不同溶剂体系中的化学老化机理[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 128-133.

HUANG Yanpei, WANG Hui, JIANG Yanbo, et al. Chemical aging mechanism of polyacrylonitrile in different solvents[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 128-133.

由于碳纤维具有一系列优异的性质,如高比强度、高比模量、低密度、耐腐蚀、耐高温等,在军用以及民用领域都得到了广泛的应用^[1]。根据碳纤维制备前驱体不同可以将其分为聚丙烯腈(PAN)基碳纤维、粘胶基碳纤维和沥青基碳纤维三大类^[2]。由于丙烯腈作为石油裂解的副产物,来源丰富、价格低廉,PAN基碳纤维产量占当前世界碳纤维总产量的90%以上。根据工艺流程可将PAN基碳纤维的制备过程分为两个主要步骤:第一步是PAN原丝的制备,需要经过纺丝原液聚合、脱泡、过滤、纤维凝固成形、预牵伸、水洗、沸水牵伸、上油、干燥致密化、蒸汽牵伸、热定型、干燥等过程;第二步是原丝的预氧化和碳化,其中碳化包括低温碳化和高温碳化,最终得到含碳量90%以上的碳纤维^[3]。

由于PAN的分解温度低于熔融温度^[4],因此无法采用熔融纺丝工艺制备碳纤维原丝,只能选择合适的溶剂溶解配制成纺丝液进行溶液纺丝得到PAN原丝。最常用于溶解PAN的溶剂有 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO)、硫氰酸钠水溶液、氯化锌水溶液等,但是无机溶剂引入的金属离子易在碳化阶段造成结构缺陷^[5],因此,现行工业生产时多采用有机溶剂,如DMF, DMAc和DMSO^[6]。随着国产碳纤维生产技术的发展,以DMAc溶剂为体系的制备工艺凭借低成本、低毒性逐渐成为主流制备路线。不同溶剂对于PAN分子间的相互作用不同^[7],因而不同溶剂体系的PAN溶液的性质也各不相同。

PAN的溶解、纺丝液输送、脱泡储存通常都是在高温伴热条件下进行的,而纺丝液的性质在这一过程中是在发生变化的^[8]。PAN纺丝液长时间伴热会使其化学结构和溶液黏度等性质发生改变,这一过程也称为化学老化。纺丝液往往为高浓度、高黏度的溶液,化学老化易形成凝胶,影响PAN原丝的质量和强度。Brown等^[9]研究了溶液浓度和老化时间两个因素影响下的溶液黏弹性和结构变化,核磁共振和流变学研究表明,溶液长期储存会发生凝胶化以及化学降解。因此有必要研究PAN溶液的化学老化机制,这将为分析PAN纺丝溶液的可纺性和储存提供有用的信息。

Eom等^[10]在对PAN/DMF浓溶液热处理时发现PAN在130℃下发生不饱和键的降解反应,而200℃左右是PAN原丝预氧化的起始温度,故选择

140~200℃为化学老化的研究范围。

综上,笔者选用了目前常用的DMF, DMAc, DMSO 3种有机溶剂,研究在氮气条件下140~200℃范围内,3种溶剂体系的PAN溶液化学老化机理以及黏度变化规律,为后续研究PAN纺丝液的热稳定性质等提供了基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丙烯腈(AN):密度0.806 g/cm³,工业级,纯度99.8%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

亚硫酸铵-水合物(AS):密度1.410 g/cm³,分子量为134.16 g/mol,纯度99.8%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

过硫酸铵(APS):密度1.980 g/cm³,分子量为228.20 g/mol,纯度99.8%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

DMF:无水级,分子量为73.09 g/mol,纯度99.8%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

DMAc:分析纯,分子量为87.12 g/mol,纯度≥99.8%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

DMSO:分析纯,分子量为78.14 g/mol,纯度≥99.8%,上海麦克林生化科技股份有限公司。

PAN均聚物:采用水相沉淀聚合法于实验室自制,黏均分子量 $\overline{M}_\eta = 7.5 \times 10^5$ g/mol。实验过程依次将AS, AN, APS依次加入到配有冷凝管的反应釜中并用氮气保护,调节搅拌速率,从加入APS开始计时,2 h后终止反应,将聚合物浆液进行过滤并用去离子水多次洗涤得到粒径尺寸相近的PAN均聚物,在65℃下真空进行充分干燥后研磨得到白色粉末状PAN聚合物。

1.2 仪器及设备

真空干燥箱:DZF-6021,上海一恒科学仪器有限公司;

数显黏度计:RVTV-2C,上海平轩科学仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS-50,美国Thermo公司。

1.3 试样制备

PAN与溶剂在80℃中搅拌溶解,直至溶液透明均匀,配制浓度为5%的PAN溶液。老化之前,在室温25℃用氮气向瓶内溶液吹扫5 min,排尽空气,防止氧化。PAN/DMAc, PAN/DMF, PAN/DMSO溶液

分别在140, 160, 180, 200 °C温度下进行3 h的热处理。实验操作过程如图1所示。



图1 PAN溶液老化实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PAN solution aging experiment

向老化后PAN溶液加入适量与溶液相同的溶剂充分搅拌配制成约1%稀溶液,倒在已调平的载玻片上,70 °C烘干6 h成膜后,放入盛有甲醇的单口瓶中在60 °C萃取48 h,放入真空烘箱70 °C至少24 h烘干至溶剂和水分完全除去,得到PAN薄膜。

1.4 测试与表征

1.4.1 旋转黏度计测试

测定PAN溶液在20 °C下不同剪切速率和不同溶剂老化后溶液的黏度,为降低测试误差,使用细小转子。测试之前先确保待测样品无气泡,再于20 °C恒温10 min后开始测量。

1.4.2 FTIR 测试

测试条件:透射模式,扫描次数32,分辨率2 cm^{-1} ,扫描范围为400 ~ 4 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 溶剂对PAN溶液和老化后的颜色影响

图2~图4分别为不同溶剂的PAN溶液在140~200 °C老化的颜色变化图。由图2~图4可见,不同溶剂配制的浓度为5%的PAN溶液均呈透明状态。

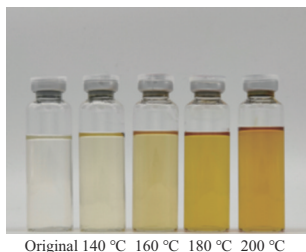


图2 不同温度下的PAN/DMAc溶液样品

Fig. 2 Samples of PAN/DMAc solutions at different temperatures

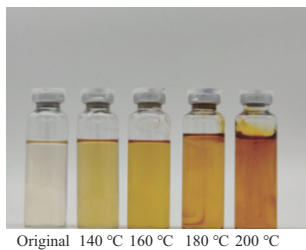


图3 不同温度下的PAN/DMF溶液样品图片

Fig. 3 Samples of PAN/DMF solutions at different temperatures

经过老化后的溶液颜色均有加深,从完全溶解的透明淡黄色溶液逐渐变为黄色,最终变为混有少量不溶物的棕褐色,其中PAN/DMF溶液颜色随老化温度升高变化最明显。

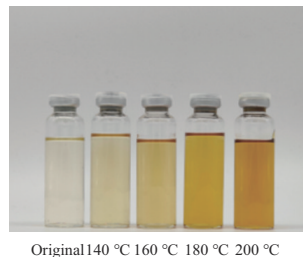


图4 不同温度下的PAN/DMSO溶液样品图片

Fig. 4 Samples of PAN/DMSO solutions at different temperatures

2.2 不同溶剂体系PAN溶液老化的FTIR

图5~图7为不同溶剂的PAN溶液老化前后的FTIR谱图。红外特征峰归属在表1给出。

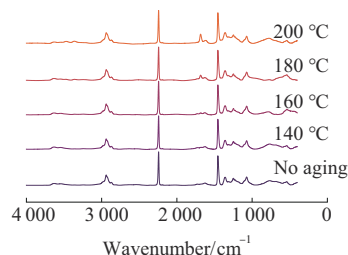


图5 PAN/DMAc溶液在不同温度下老化的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of PAN/DMAc solution aged at different temperatures

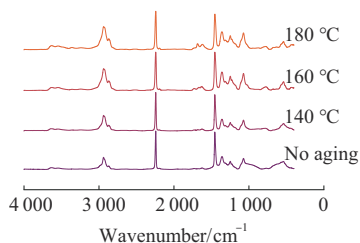


图6 PAN/DMF溶液在不同温度老化的FTIR谱图

Fig. 6 FTIR spectrum of PAN/DMF solution aged at different temperatures

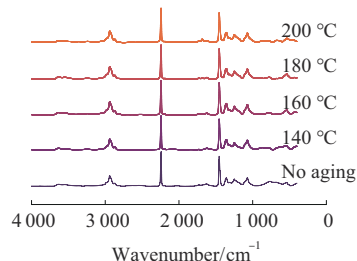


图7 PAN/DMSO溶液在不同温度老化的FTIR谱图

Fig. 7 FTIR spectrum of PAN/DMSO solution aged at different temperatures

其中, $3\,244\text{ cm}^{-1}$ 的宽吸收峰归结为亚胺 $\text{N}=\text{H}$ 的伸缩振动^[11]; $2\,940, 2\,870\text{ cm}^{-1}$ 附近存在双吸收峰, 归属为亚甲基(CH_2)和次甲基(CH)基团的伸缩振动吸收峰^[12]; $2\,243\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基的特征吸收峰^[13], 说明 AN 单元在共聚的 PAN 中呈长链连续性存在; 波数在 $1\,315, 1\,360, 1\,453\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由于不同 $\text{C}-\text{H}$ 键的面外和面内弯曲振动^[14]; $1\,071\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰是 $\text{C}-\text{C}$ 的骨架振动以及 CH_2 和 $\text{C}-\text{CN}$ 的混合变形振动^[14]。

表 1 红外峰归属

Tab. 1 Assignments in the FTIR spectra of PAN solutions

Wavenumber/ cm^{-1}	Assignments	Reference
3 244	$\nu^s_{\text{N}=\text{H}}$	[11]
2 940, 2 870	$\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_2, \text{CH}}$	[12]
2 243	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	[13]
1 684	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	[15], [16]
1 610	$\nu_{\text{C}=\text{N}(\text{conjugated})}, \delta_{\text{N}=\text{H}}$	[17]
1 453, 1 360, 1 315	$\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}}$	[14]
1 071	$\nu_{\text{C}-\text{C}(\text{main chain})}, \delta_{\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{N}}$	[14]

Note: ν^s is symmetrical stretching vibration, ν^{as} is asymmetrical stretching vibration, δ is scissoring vibration.

FTIR 光谱出现新的特征峰说明, 在 $140 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, 已经不仅仅是物理老化分子链构象的变化和去溶剂化现象, 而是已经形成了经过溶剂稀释仍然不可逆的新结构。从图 5~图 7 可以看到, 经过老化的 3 个体系均在 $1\,684\text{ cm}^{-1}$ 出现新的特征峰, 该峰归属于 $\text{C}=\text{N}$ ^[15-16], 且随着温度升高, 峰渐强; 样品 PAN/DMAc 溶液在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和样品 PAN/DMF 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 老化后于 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰明显向低频方向偏移至 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ 左右, 这是因为 $=\text{N}-\text{H}$ 键附近出现了共轭结构, 分散了负电荷, 使 $\text{C}=\text{N}$ 键吸收峰蓝移^[17]。Bashir^[18]报道了均聚的 PAN 的氰基的 α -氢质子被强碱提取发生着色、部分构型反转和交联引发的凝胶化, 说明 PAN 分子链氰基的 α -氢质子具有一定酸性。由此得到结论: PAN 主链 α -H 在一定条件下具有酸性, 可与分子链内临近 $\text{C}\equiv\text{N}$ 发生交联反应。

由于 DMAc 的稳定性大于 DMF^[19], DMF 会在热处理的过程分解出少量的二甲胺, 促进 PAN 分子间的交联反应。而 DMSO 在热处理过程中不会分解出二甲胺, 对于 PAN 分子间的交联反应起到的是物理隔离作用, 交联程度最少。上述讨论与 PAN 溶液的 FTIR 和颜色变化结果一致。根据上述 FTIR 的结果, 可以推测 3 种溶剂的 PAN 溶液可能的化学老化机理为分子链间氰基交联和分子链内氰基交联两种, 见图 8 所示。

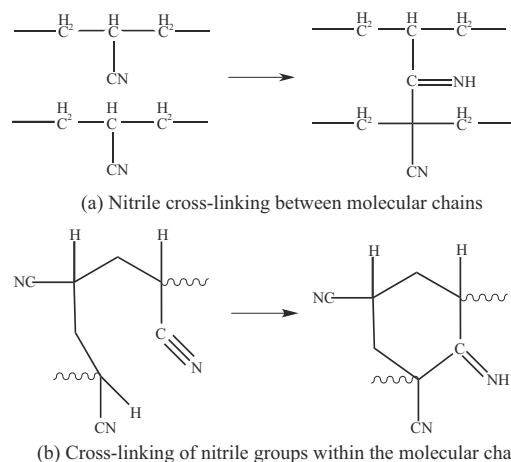
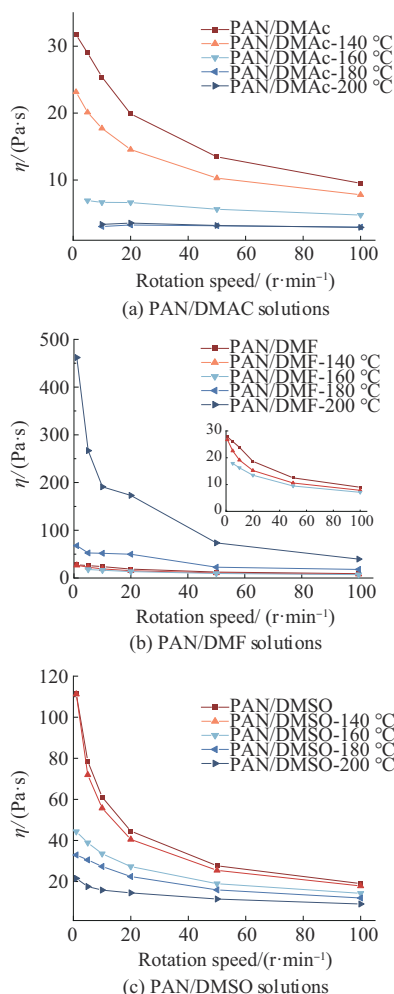


图 8 PAN 热处理发生化学反应示意图

Fig. 8 Schematic diagram of chemical reaction in PAN heat treatment

2.3 不同溶剂体系 PAN 溶液老化黏度变化

图 9 为 PAN/DMAc, PAN/DMF, PAN/DMSO 溶液老化前后的表观黏度变化曲线。PAN 溶液的黏

图 9 PAN 溶液分别在 140, 160, 180, 200 $^\circ\text{C}$ 老化 3 h 后在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 的表观黏度变化曲线Fig. 9 Viscosity change curves of PAN solution at $20\text{ }^\circ\text{C}$ after aging at 140, 160, 180, 200 $^\circ\text{C}$ for 3 h, respectively

度随转速增大而减小,出现剪切变稀现象,表现出非牛顿流体的假塑性行为。这是因为转速增加使得PAN分子链段随剪切方向发生取向,降低了分子链段的内部摩擦,故溶液黏度随剪切频率增加而下降,呈现假塑性。

从图9a和图9c可以看出,随着老化温度升高,PAN/DMAc、PAN/DMSO溶液的黏度呈降低趋势,黏度随转速增大降低的趋势减小,一方面是高温使分子内氰基相互作用增强,PAN分子链更多形成局域链的聚集体,溶剂分子发生去溶剂化效应,溶液黏度降低;另一方面是因为经过高温老化后,PAN分子主链次甲基氢与氰基发生了分子内交联,降低了内聚能,表现为溶液黏度降低。

但是,对于PAN/DMF体系,140~160℃老化后黏度降低,当温度高于180℃时,溶液黏度出现了快速增大现象,200℃时的溶液已不具备流动性,见图10所示。说明180℃下PAN/DMF溶液主要发生主链 α -H与氰基分子间交联,大量分子间的交联反应导致化学凝胶的出现,从而大大提升了溶液黏度。

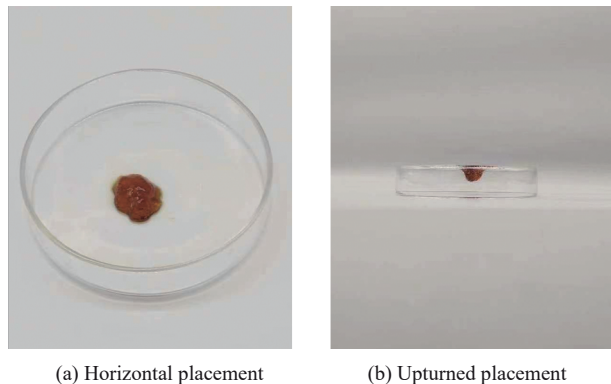


图10 PAN/DMF溶液200℃老化3h所得的弹性凝胶体

Fig. 10 Gel obtained by aging PAN/DMF solution at 200 °C for 3 h

Berlin等^[20]在对PAN/DMF稀溶液热处理发现相比于PAN的单独热处理,在溶液中聚合物与溶剂之间会形成某种络合物;Hamada等^[21]发现DMF中少量二甲胺会促进140℃下PAN中相邻氰基结合生成的环状结构,说明DMF在氧化脱氢过程中起着积极的作用,这也解释了PAN在DMF, DMAc和DMSO中的老化行为的不同。

3 结论

随着老化温度的提高,DMAc, DMF, DMSO 3种溶剂体系的PAN溶液通过氰基与 α -H发生的PAN分子内和分子间的交联反应程度增大,发色团含量增加,溶液颜色加深。3种PAN溶液的热稳定

性次序为PAN/DMSO>PAN/DMAc>PAN/DMF, PAN在DMF中表现为更低的热稳定性。对于PAN/DMSO和PAN/DMAc体系,化学老化过程中少量的分子链内氰基交联反应降低了内聚能密度,使溶液黏度降低。对于PAN/DMF体系,当温度超过180℃时,倾向于分子链间的交联反应,导致黏度急剧增大,甚至失去流动性。

参考文献

- [1] 据裕波,李智,柏挺,等.低成本碳纤维的研究进展与应用[J].工程塑料应用,2023,51(11):181-186.
JU Yubo, LI Zhi, BAI Ting, et al. Research progress and application of low-cost carbon fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11): 181-186.
- [2] 徐樑华,曹维宇,胡良全.聚丙烯腈基碳纤维[M].北京:国防工业出版社,2018.
XU Lianghua, CAO Weiyu, HU Liangquan. Polyacrylonitrile-based carbon fiber[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2018.
- [3] 华夏,崔野,郭万元,等.聚丙烯腈纤维预氧化过程结构演变及与碳纤维结构比较[J].工程塑料应用,2021,49(6):125-130.
HUA Xia, CUI Ye, GUO Wanyuan, et al. Structural evolution of polyacrylonitrile fibers during pre-oxidation and comparison with carbon fiber structure[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(06): 125-130.
- [4] 张放台,任国强,俞玉芳,等.聚丙烯腈纤维[M].北京:化学工业出版社,2014.
ZHANG Fangtai, REN Guoqiang, YU Yufang, et al. Polyacrylonitrile fibers[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [5] 刘栋,陈秋飞,金亮,等.溶剂中金属离子对聚丙烯腈基碳纤维及其原丝的影响[J].合成纤维,2015,44(3):32-34, 45.
LIU Dong, CHEN qiufei, JIN Liang, et al. Effect of metal ions in solvents on polyacrylonitrile-based carbon fibers and their precursors[J]. Synthetic Fiber in China, 2015, 44(3): 32-34, 45.
- [6] 武卫莉,于博文.用于碳纤维的聚丙烯腈原液制备的影响因素[J].工程塑料应用,2019,47(8):62-66.
WU Weili, YU Bowen. Influencing factors of polyacrylonitrile solution preparation for carbon fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8): 62-66.
- [7] SKVORTSOV I Y, MALKIN A Y, KUZIN M S, et al. Rheology and molecular interactions in polyacrylonitrile solutions: Role of a solvent[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119938.
- [8] 吴晓,钱慧,陈梓昶,等.声波振动对聚丙烯腈/二甲基甲酰胺溶液流动性能的影响[J].工程塑料应用,2019,47(8):58-61, 66.
WU Xiao, QIAN Hui, CHEN Zichang, et al. Effect of acoustic vibration on fluidity of polyacrylonitrile/dimethylformamide spin-

- ning solution[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):58–61, 66.
- [9] BROWN T, CHOUDHURY R, MEREE C, et al. Viscoelastic properties and structure of poly(acrylonitrile-co-methacrylic acid) polymer solutions for gel spinning at long aging times[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131. DOI: 10.1002/app.39821.
- [10] EOM Y, PARK Y, JUNG Y M, et al. Effects of conformational change of polyacrylonitrile on the aging behavior of the solutions in *N,N*-dimethyl formamide[J]. Polymer, 2017, 108:193–205.
- [11] SKVORTSOV I Y, MALKIN A Y, KUZIN M S, et al. Rheology and molecular interactions in polyacrylonitrile solutions: Role of a solvent[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119938.
- [12] FU Zhongyu, LIU Baijun, SUN Lihao, et al. Study on the thermal oxidative stabilization reactions and the formed structures in polyacrylonitrile during thermal treatment[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 140:104–113.
- [13] FU Zhongyu, LIU Baijun, LIU Yuyao, et al. Detailed cyclization pathways identification of polyacrylonitrile and poly(acrylonitrile-co-itaconic acid) by in situ FTIR and two-dimensional correlation analysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57:8 348–8 359.
- [14] LOGINOVA E, MIKHEEV I, VOLKOV D, et al. Quantification of copolymer composition (methyl acrylate and itaconic acid) in polyacrylonitrile carbon-fiber precursors by FTIR-spectroscopy [J]. Analytical Methods, 2015, 8. DOI:10.1039/C5AY02264A.
- [15] GRASSIE N, HAY J. Thermal coloration and insolubilization in polyacrylonitrile[J]. Journal of Polymer Science, 1962, 56: 189–202.
- [16] SCHURZ V, BAYZER H, STÜBCHEN H. Untersuchungen an hochpolymeren acrylderivaten. 2. Mitteilung: UV- und UR-spektrographische studien an hochpolymeren acrylderivaten[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1957, 23:152–161.
- [17] COLEMAN M, PETCAVICH R. Fourier transform infrared studies on the thermal degradation of polyacrylonitrile[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1978, 16:821–832.
- [18] BASHIR Z, MANNS G, SERVICE D M, et al. Investigation of base induced cyclization and methine proton abstraction in polyacrylonitrile solutions[J]. Polymer, 1991, 32:1 826–1 833.
- [19] LE BRAS J, MUZART J. Recent uses of *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide as reagents[J]. Molecules, 2018, 23(8). DOI:10.3390/molecules23081939.
- [20] BERLIN A A, DUBINSKAYA A M, MOSHKOVSKII Y S. Heat treatment of polyacrylonitrile in solution in dimethylformamide [J]. Polymer Science USSR, 1964, 6:2 145–2 151.
- [21] HAMADA F, TAKAHASHI G. Studies on the degradation of polyacrylonitrile in dimethylformamide[J]. Kobunshi Kagaku, 1961, 18:721–727.