

负离子引发丙烯腈沉淀聚合动力学研究^{*}

张 帆¹ 许志献^{1,2} 金日光^{1**}

(¹ 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029) (² 安阳师范学院化学化工学院 安阳 455000)

摘 要 从负离子引发丙烯腈沉淀聚合的亚微观过程出发,建立了动力学模型,并通过初生态沉淀聚集体联结方法数的叠加,推导出了动力学方程.在不同条件下(单体浓度、引发剂浓度、时间)对丙烯腈沉淀聚合进行了研究,用推导的动力学方程处理数据后发现实验数据与理论相吻合.丙烯腈负离子沉淀聚合的聚合反应为对单体浓度的一级反应,对引发剂浓度的一级反应,反应速率方程为 $R_p = k_0 [M]^{1.0} [I]^{1.0}$.

关键词 聚丙烯腈, 沉淀聚合, 反应动力学, 反应级数

聚丙烯腈作为一种重要的碳纤维前躯体,其结构直接决定了原丝质量,进而决定了碳纤维的最后质量.后处理阶段(预氧化与碳化)仅是将前面阶段的形成的结构进行细化与完善化.尽管后处理对碳纤维的性能也会有重要影响,主要是原丝阶段的基本结构确定了碳纤维的高强度与高模量^[1,2].因此合成高等规度聚丙烯腈是提高碳纤维水平的一种很重要的手段.

目前对于聚丙烯腈的聚合动力学研究仅仅局限于自由基聚合.一般的方法是先分析出聚合的基元反应,然后根据稳态假设推导出动力学方程,最后用实验数据验证.典型的反应级数是对单体的一级或一级半反应,对引发剂的半级或一级反应^[3~9].

烷基镁作为引发剂引发丙烯腈聚合可以得到负离子引发丙烯腈^[10~14],全同立构度(mm)最高可达 0.72^[11],但是该聚合反应动力学的研究尚鲜见报道.这个聚合体系中,聚丙烯腈不溶于单体,也不溶于溶剂二甲苯,属于类似氯乙烯的沉淀聚合.聚合物一旦生成具有一定尺寸的初生态沉淀聚集体就会与周围聚集体凝聚而沉淀下来,而单体又充满聚集体之间的空隙中,从而引起“狭窄孔道聚合”.这样整个聚合过程显得很复杂.此类聚合体系既包括了溶液相的聚合,又包括了沉淀表面异相的聚合.反应达稳定状态后,溶液相单体浓度相对稳定,而沉淀相内单体与溶液间的扩散困难,单体浓度随时间减少,因而稳态假设不成立.因异相反应,单体浓度因不同反应区域而不同,故难以写出确切的质量作用定律表达式.

本研究从沉淀聚合的亚微观过程出发,建立了聚丙烯腈负离子沉淀聚合动力学模型,进而推导出了沉淀聚合反应动力学方程,最后通过实验证实了方程的正确性.

1 理论部分

1.1 丙烯腈负离子沉淀聚合动力学模型

图 1 是不同聚合时间聚丙烯腈颗粒的 SEM 图.从图中可以看出不同的聚合时间下,沉淀的 PAN 颗粒的大小逐渐变大,可以认为沉淀颗粒的变大是由于众多的初级沉淀核凝集而成的结果.为此要研究其聚合的动力学,就必须构建沉淀聚合的动力学模型.

对于丙烯腈沉淀聚合,聚合物不溶于单体丙烯腈中,也不溶于溶剂二甲苯中,一旦生成即便沉淀出来.由于考虑到聚合物的沉淀过程是以初生态微小沉淀聚集体为核心,与四周其它聚集体的团聚过程.可用图 2 所示多维作用过程模拟沉淀聚集过程.

沉淀过程可以是某一核心聚集体与另一个聚集体的一维聚集,可以是某一核心聚集体与另外两个聚集体的二维聚集,也可以是三维、四维直至 n 维聚集.每一种聚集方式都以核心聚集体为核,周围聚集着若干空间维数的初生态聚集体,作为整体存在的.

1.2 丙烯腈负离子沉淀聚合动力学方程的建立

令 t 时刻初生态聚集体浓度为 $[P]$,某一沉淀核心聚集体与其他聚集体反应速率常数为 k_{ij} ,其中 i 为维数, j 为第 j 个聚集体, $j \leq i$.再令 $F[P]$

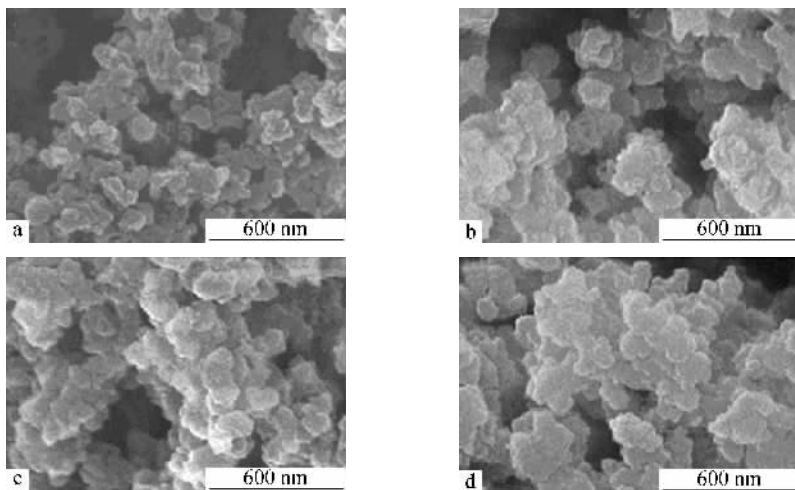


Fig. 1 SEM of PAN at different polymerization times
a) 5 min ; b) 60 min ; c) 120 min ; d) 420 min (1:1)

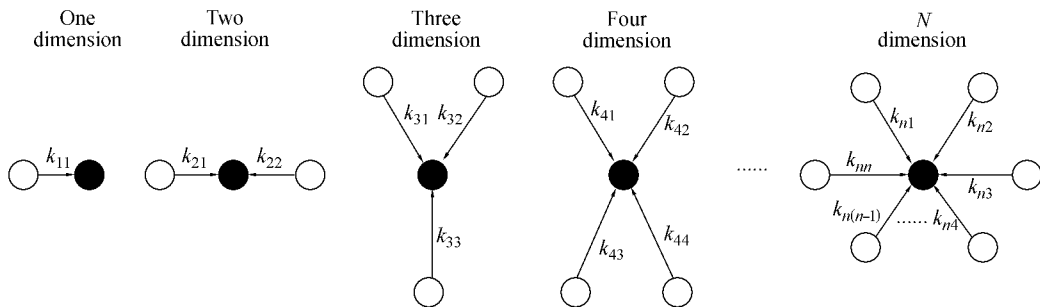


Fig. 2 Condensation ways in precipitation process (1:1)

Filled circle : key primary precipitate aggregate ; Hollow circle : surrounding primary precipitate aggregate

为沉淀过程的多维空间的联结方法数,它表征了某一维度聚集方式的多少,是 $[P]$ 的函数.当沉淀聚集体和一维聚集体系反应时, $F[P]$ 与聚集体系浓度一次方成正比:

$$F[P]_1 = k_{11} [P]^1$$

当沉淀聚集体和二维聚集体系反应时, $F[P]$ 与聚集体系浓度二次方成正比,第二个聚集体系反应速率常数的贡献为第一个的二分之一:

$$F[P]_2 = \frac{k_{21} \times k_{22}}{2 \times 1} [P]^2 = \frac{k_{21} \times k_{22}}{2!} [P]^2$$

当沉淀聚集体和三维聚集体系反应时, $F[P]$ 与聚集体系浓度三次方成正比,第三个聚集体系反应速率常数的贡献为第一个的三分之一:

$$F[P]_3 = \frac{k_{31} \times k_{32} \times k_{33}}{3 \times 2 \times 1} [P]^3 = \frac{k_{31} \times k_{32} \times k_{33}}{3!} [P]^3$$

当沉淀聚集体和 n 维聚集体系反应时, $F[P]$ 与聚集体系浓度的 n 次方成正比,且第 n 个聚集体系反应速率常数的贡献为第一个的 n 分之一:

$$F[P]_n = \frac{k_{nn} \times k_{n(n-1)} \times \cdots \times k_{n2} \times k_{n1}}{n \times (n-1) \times \cdots \times 2 \times 1} [P]^n = \frac{k_{nn} \times k_{n(n-1)} \times \cdots \times k_{n2} \times k_{n1}}{n!} [P]^n$$

如果沉淀聚集体系周围没有聚集体系,则 $F[P]$ 与聚集体系浓度的零次方成正比:

$$F[P]_0 = k_{00} [P]^0 = k_{00}$$

将以上递推过程相加,可得沉淀过程联结方法总数与聚集体系浓度关系:

$$F[P] = \sum_{i=1}^n F[P]_i = k_{00} + k_{11} [P] + \frac{k_{21} \times k_{22}}{2!} [P]^2 + \frac{k_{31} \times k_{32} \times k_{33}}{3!} [P]^3 + \cdots + \frac{k_{nn} \times k_{n(n-1)} \times \cdots \times k_{n2} \times k_{n1}}{n!} [P]^n$$

由于沉淀聚集体系反应速率常数 k_{ij} 为温度的函数,可以认为 $k_{ij} = k_{ji} = k_{00} = k_{11} = \cdots k_{nn}$,从而可将上式简化为:

$$F[P] = \sum_{i=1}^n F[P]_i = k + k [P] +$$

$$\frac{k^2}{2!}[P]^2 + \cdots + \frac{k^n}{n!}[P]^n$$

式中括号部分恰好是 $e^{k[P]}$ 的 Taylor 级数展开,所以上式可变换以下的形式:

$$F[P] = e^{k[P]} \quad (1)$$

由此可清晰地看出 $F[P]$ 的物理意义,即沉淀过程初生态聚集体之间的联结方式总数,显然初生态聚集体总浓度与时间成正比, $[P]-t$, 随时间的增加,聚集体总重量变得越来越大.

同时宏观上,在沉淀聚合的过程中由于单体一旦形成聚合物立即沉淀下来,故 t 时刻的沉淀量就等于消耗的单体量,令 β 为聚丙烯腈生成量,则 $\beta = ([M]_0 - [M])$.

当沉淀聚合发生时,微观上沉淀聚集体联结方法数增加,宏观上表现为沉淀量的增加,所以一定沉淀聚集体联结方法数的微小变化,导致了沉淀量的微小变化,这种同步性,可用下列比例关系来表示:

$$\frac{dF[P]}{F[P]} \sim \gamma \frac{d\beta}{\beta} \quad (2)$$

其中, γ 为比例系数.

将(1)和 $[P]-t$ 带入到(2)可得:

$$\begin{aligned} \frac{d\beta}{\beta} \sim \frac{dF[P]}{F[P]} &= d \ln F[P] = d \ln e^{k[P]} = \\ dk[P] &\sim dk t \\ \frac{d\beta}{dt} &\sim k d\beta \\ \frac{d\beta}{dt} &= k([M]_0 - [M]) \end{aligned} \quad (3)$$

即沉淀聚合为对单体的一级反应.此推导过程展示出了沉淀聚合产生沉淀的亚微观过程,并且将宏观上沉淀量的增加和亚微观上聚集方法数的增加联系起来,更准确地反映了沉淀聚合的内在过程.

在式(3)中 k 实际上包含引发剂浓度因子,设 $\alpha = ([M]_0 - [M])/[M]_0$,所以改写成

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0(1 - \alpha)^1 [I]^1 \quad (4)$$

式(4)中 α 代表单体的转化率,由于转化率属于生成物,所以微分符号前为正号, $(1 - \alpha)$ 代表 t 时刻体系中残留的单体含量. k_0 是速率常数,只是温度的函数.

在一定的引发剂及浓度下 $k = k_0 [I]^1$,解微分方程:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)} = k dt \quad (5)$$

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)} = \int_0^t k dt$$

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = kt \quad (6)$$

由式(6)可以看出当反应为对单体一级反应时, $\ln[1/(1 - \alpha)]$ 对 t 做图为直线,斜率即为表观速率常数 k .

2 实验部分

2.1 实验试剂

实验所用丙烯腈、二甲苯、二丁基镁、三乙基铝、环己二醇、盐酸和甲醇皆为分析纯.其中,丙烯腈常压蒸馏,二甲苯减压蒸馏纯化.二烷基镁和三乙基铝避光保存.

2.2 实验步骤

将四口瓶固定在油浴中,右侧接球型冷凝管,冷凝管上端接无水氯化钙干燥管.四口瓶中间插一根有橡胶塞的温度计,左侧接一根自制的通氮气的玻璃仪器.该仪器右侧有一个接恒压滴液漏斗的磨口,恒压滴液漏斗上端用一磨口玻璃塞堵住.

准确称量 0.054 g 环己二醇,从四口瓶前端磨口处加入,之后放入磁子,用翻口塞堵住该磨口.在接通氮气的环境下,用 20 mL 医用注射器移取 100 mL 二甲苯.氮气的环境下升温至 130℃,在温度计温度到达 75℃ 时打开冷凝水,130℃ 稳定后再保持 30 min.之后移取 1 mL 的二丁基镁(1 mol/L)注入四口瓶,15 min 后移取 1.67 mL 的添加剂三乙基铝(0.6 mol/L)注入.同时移取 3 mL 的丙烯腈单体加入到恒压滴液漏斗中.15 min 后打开恒压滴液漏斗,同时按下秒表.溶液迅速呈现红褐色混浊,表明负离子聚合反应开始,产物沉淀.三乙基铝的作用是除去水汽和含 -OH 化合物,保证负离子催化剂二丁基镁不被水解破坏和负离子聚合的顺利进行.

反应即将结束时于 200 mL 烧杯中加入 50 mL 甲醇和 5 mL 盐酸,配制终止剂.反应结束撤掉仪器,将四口瓶内混合物迅速倒入终止剂中,边加边迅速搅拌,使聚合物充分终止.趁热抽滤,为尽量避免质量损失,只用滤液洗涤烧杯和砂芯漏斗 3 次,而不用丙酮再洗,其中的残留小分子会在真空干燥中去除.将产物收集在滤纸中,50℃ 真空干燥 24 h 至恒重,在分析天平上称量,计算转化率.

本文首先固定温度和引发剂浓度,变换单体

用量分别为 3 mL,2.5 mL,2 mL 和 3.5 mL,合成反应时间分别为 15 min,30 min,45 min 和 60 min 的高等规度聚丙烯腈.共 16 个产品.温度变化范围不能超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

然后在固定温度和单体浓度下,变化引发剂用量,分别为 1 mL,0.8 mL,0.6 mL 和 1.2 mL,合成反应时间分别为 15 min,30 min,45 min 和 60 min.同样得到 16 个产品.

3 结果与讨论

3.1 单体浓度对聚合反应速率的影响,对单体一级反应的实验数据拟合

本文分别合成了 4 组单体浓度的高等规度聚丙烯腈,每组浓度均合成了 15 min,30 min,45 min,60 min 4 个样品.

将每组数据的 $\ln[1/(1-\alpha)]$ 对 t 做图,求得(6)中的聚合反应速率常数 k (见图 3).

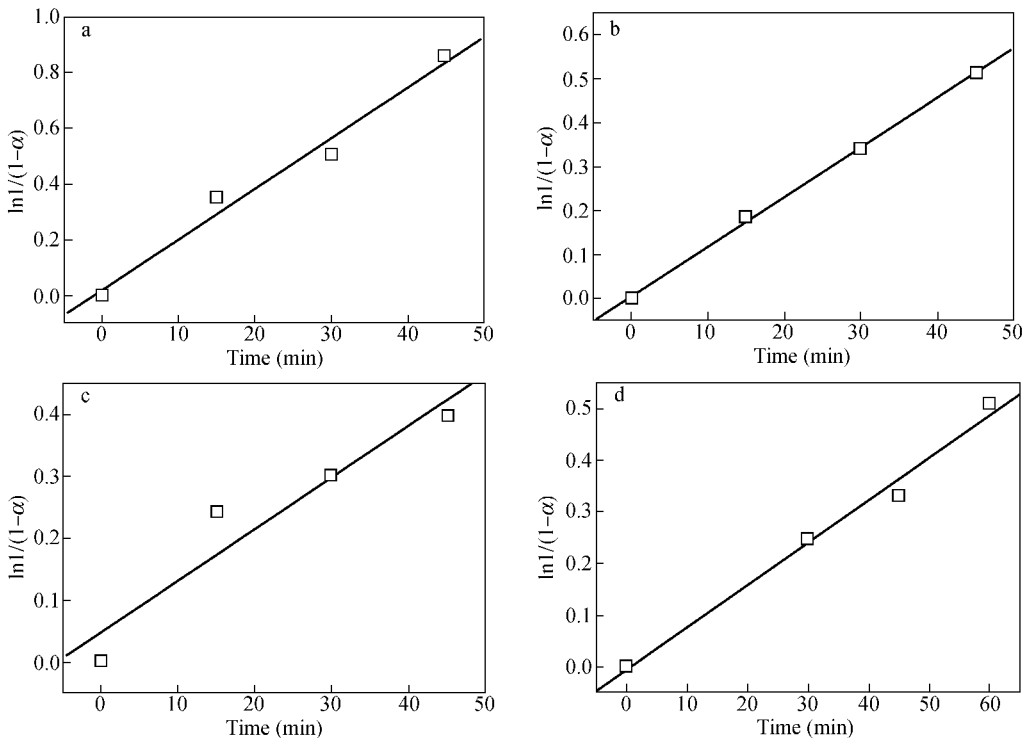
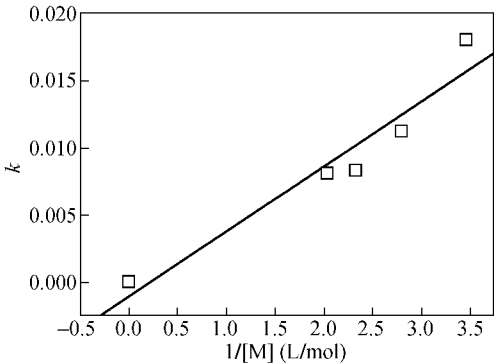


Fig. 3 $\ln[1/(1-\alpha)]$ versus polymerization time t where $[\text{initiator}] = 0.00946 \text{ mol/L}$, seeking reaction rate constant k (0.68:1)

a) $[\text{M}] = 0.288 \text{ mol/L}$, $k = 0.01811$; b) $[\text{M}] = 0.359 \text{ mol/L}$, $k = 0.01131$; c) $[\text{M}] = 0.429 \text{ mol/L}$, $k = 0.00835$; d) $[\text{M}] = 0.496 \text{ mol/L}$, $k = 0.00821$

将每一组的 $1/[\text{M}]$ 对 k 做图,可得图 4.



间的增加而增加,线性关系比较好.由此证明了本文理论部分推导的结论,即丙烯腈沉淀聚合为对单体的一级反应,与前面所确立的模型相吻合.

由图 4 可见丙烯腈沉淀聚合的表现速率常数 k 随单体浓度的增加而减小.这不同于一般的均相聚合,出现这种结果的原因是均相聚合为分子之间的反应,所以反应速率常数只随碰撞的频率和温度变化,与反应物浓度无关.而沉淀聚合为非均相聚合,是初生态聚集体在溶液中的反应,反应速率常数除了碰撞的频率和温度还与初生态聚集体表面的单体排布有关,亦即和初始单体浓度有关.反应中引发剂的量不变,而单体浓度的增加会使引发剂被单体所稀释,导致单位体积中初生态

由图 3 可见丙烯腈单体的 $\ln[1/(1-\alpha)]$ 随时

沉淀聚集体数量减少,即初生态聚集体浓度 $[P]$ 减小,从而降低了反应速率,因而得到上述的结果.

3.2 引发剂浓度对聚合反应速率的影响

由于上一节已经证明丙烯腈沉淀聚合为对单体浓度的一级反应,这一节可以直接用式 (6) $\ln[1/(1-\alpha)] = kt$ 来研究引发剂浓度对聚合反应速率的影响,选择了 0.00568 mol/L, 0.00757 mol/L, 0.00946 mol/L, 0.01135 mol/L 对聚合反应速率的影响.

同样的,实验将每组数据的 $\ln[1/(1-\alpha)]$ 对 t 做图,进一步证明了它们之间的线性关系,在此从

略,但通过 k 值与引发剂浓度之间关系得到下列结果(见图 5).

由图 5 可见在单体的量不变的条件下,丙烯腈沉淀聚合的表观速率常数随引发剂浓度增加而线性增加.在此,引发剂浓度的增加导致了单位体积中初生态沉淀聚集体数量增加,即初生态聚集体浓度 $[P]$ 增加,从而提高了反应速率,因而会出现上述结果.

由图 5 还可以看出 $k = k_0 [I]^1$,所以高等规度聚丙烯腈沉淀聚合为对引发剂的一级反应.本文也考察了不同温度下的反应速率常数,但是由于溶剂因素使聚合温度范围受到限制,从初步的实验结果看,温度对反应速率常数的影响不如自由基聚合那样大,比较接近于负离子型聚合反应的机理,有待进一步考察.

4 结论

建立了丙烯腈负离子沉淀聚合的动力学模型,并且推导出了动力学方程.以此动力学方程处理实验数据可以得到很好的吻合.最终可以得出结论,丙烯腈负离子沉淀聚合为对单体的一级反应,对引发剂的一级反应, $R_p = k_0 [M]^{1.0} [I]^{1.0}$.

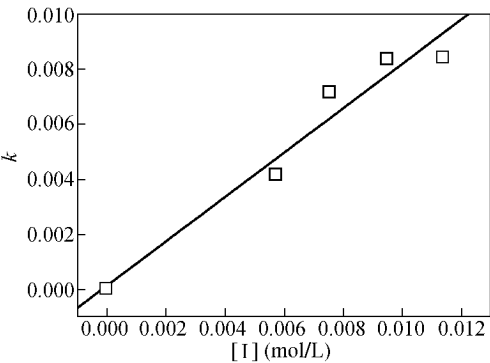


图 5 Reaction rate constant k versus $[I]$, where $[M] = 0.429 \text{ mol/L}$ (0.68:1)

REFERENCES

1 Chen J C, Harrison I R. Carbon, 2002, 40 25 ~ 45
2 Zhang W X, Liu J, Wu G. Carbon, 2003, 41 2805 ~ 2812
3 Vajjiravel M, Umapathy M J, Bharathbabu M. J Appl Polym Sci, 2007, 105 3634 ~ 3639
4 Rai S K, Shivakumar K, Sherigara B S. Euro Polym J, 2000, 36 1339 ~ 1346
5 Balakrishnan T, Damodarkumar S. J Appl Polym Sci, 2000, 76 1564
6 Mahdavian A R, Abdollahi M. J Appl Polym Sci, 2007, 103 3253 ~ 3260
7 Mahadevaiah, Demappa T. J Appl Polym Sci, 2006, 102 5877 ~ 5883
8 Maity A, Biswas M. J Appl Polym Sci, 2005, 96 276 ~ 280
9 An Q F, Qian J W, Yu L Y, Luo Y W, Liu X Z. J Polym Sci Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43 1973 ~ 1977
10 Opitz G, Heller A, Schelier D, Berg W. Acta Polym, 1996, 47 67 ~ 73
11 Nakano Y, Hisatani K, Kamide K. Polymer International, 1994, 35 207 ~ 213
12 Nakano Y, Hisatani K, Kamide K. Polymer International, 1994, 35 249 ~ 255
13 Nakano Y, Hisatani K, Kamide K. Polymer International, 1994, 34 397 ~ 405
14 Nakano Y, Hisatani K, Kamide K. Polymer International, 1995, 36 87 ~ 99

KINETIC STUDIES ON PRECIPITATION POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE INITIATED BY ANIONIC INITIATOR

ZHANG Fan¹, XU Zhixian^{1,2}, JIN Riguang¹

⁽¹⁾ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

⁽²⁾ Chemistry and Chemical Engineering, Anyang Normal College, Anyang 455000)

Abstract The precipitation polymerization of acrylonitrile for preparing high isotactic polyacrylonitrile (PAN) by using dibutylmagnesium as initiator was carried out in xylene solvent. The kinetics of precipitation polymerization was studied. High isotactic PAN was prepared by using several monomer concentrations (0.288 ~ 0.496 mol/L), initiator concentrations (0.00568 ~ 0.01135 mol/L) and different polymerization times (15 ~ 60 min). The kinetic model was proposed from the sub-micro process of precipitation polymerization. A kinetic equation was then deduced by using the concept of total ways of the primary precipitate aggregates ($F[P]$). The final first-order kinetic equation $\ln[1/(1-\alpha)] = kt$ where α represented conversion rate and t polymerization time was based on Taylor series expansion of $F[P]$ and the relation between $F[P]$ and precipitation amount. $\ln[1/(1-\alpha)]$ and polymerization time (t) had a linear relationship which proved the first-order kinetic equation was in good agreement with the experiment data. The reaction rate constant k was decreased with the concentration of monomer increased. It suggested that the initiator was diluted by monomer which made the total ways of the primary precipitate aggregates decreased and then k decreased. On the contrary, k was increased as the concentration of initiator increased. However, the reaction orders with respect to monomer and initiator were both found to be 1.0 in the acrylonitrile's precipitation polymerization. The kinetic equation of the precipitation polymerization was $R_p = k_0 [M]^{1.0} [I]^{1.0}$.

Keywords PAN, Precipitation polymerization, Kinetic, Reaction orders