

较高等规度丙烯腈成纤聚合物的合成^{*}

白云刚 张贵宝^{**} 李百祥 李悦生

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 以无水氯化镁为添加剂,考察了不同条件下的丙烯腈聚合反应,研究了溶剂种类、聚合温度和氯化镁与丙烯腈的摩尔比对聚合反应及聚合物等规度的影响,并确定了最佳反应条件,正己烷为溶剂,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,聚合温度为60℃,氯化镁与丙烯腈的摩尔比为2:1.在此条件下,研究了单体浓度和引发剂浓度对丙烯腈(AN)均聚合、丙烯腈/衣康酸(AN/IA)二元共聚合和丙烯腈/衣康酸/丙烯酸甲酯(AN/IA/MA)三元共聚合反应的影响,并获得了较高等规度(三单元组全同分数30.2%~55.9%)的丙烯腈均聚物和共聚物.不同等规度的丙烯腈聚合物的热分析(DSC及TGA)表明,随着聚合物等规度的提高,聚合物的环化放热峰值温度向高温区移动,而且随着聚合物等规度的提高,环化放热峰变宽.随着聚合物等规度的提高,聚合物的热稳定性变差,热失重增加,碳收率降低.

关键词 无水氯化镁,聚丙烯腈,较高等规度,热分析

自由基聚合方法简单,实验条件容易控制,在多种聚合物的工业生产中得到了广泛的应用.然而,自由基聚合很难控制聚合物的等规度,因为活性电中性的增长自由基不能与其他试剂有效相互作用^[1];而聚合物的主链立体结构对聚合物的性能又有很大影响,因此,烯炔单体的自由基聚合等规度的控制倍受关注,一直是合成高分子化学的主要课题之一^[2].

通过一定的聚合方法,对聚丙烯腈(PAN)的分子链结构进行调控,制备出高质量的丙烯腈聚合物及PAN原丝,是获得高性能PAN基碳纤维的关键因素之一.到目前为止,有2种比较成功的合成高等规度PAN的方法:(1)在低温下用(射线辐射AN-脲管道络合物的自由基聚合^[3~5],但聚合效率低下;(2)在较高温度下,用二烷基镁等作引发剂引发AN的负离子聚合,但得到的聚合物分子量很低,而且聚合条件苛刻,反应不易控制,导致其副反应程度较大^[6~11].另外,还有一些其它方法来获得高等规度的聚丙烯腈,例如:东华大学采用负离子模板聚合法制备了较高等规度的聚丙烯腈^[12,13],但只能制备均聚物且等规度不太高;稀土金属的路易斯酸对丙烯酰胺类及丙烯酸酯类单体自由基聚合物立构规整度有明显的提高^[1,2,14],然而对提高聚丙烯腈的等规度却没有明

显的效果,且稀土金属的路易斯酸价格昂贵,不易回收.有专利表明^[15],通过低温先形成丙烯腈单体-路易斯酸复合物,然后加入自由基引发剂,20℃聚合48 h可以得到三单元组全同分数高于50%的高等规聚丙烯腈,但是该方法所需聚合时间较长,聚合单体转化率较低.有文章报道了不同等规度丙烯腈聚合物性能方面的研究^[16,17],然而聚合条件的变化对PAN基聚合物等规度及其性能的影响的报道很少.

本课题以无水氯化镁为添加剂,在不同条件下进行丙烯腈溶液自由基聚合,制备了较高等规度的丙烯腈成纤聚合物.本文系统考察了原料配比、聚合条件等因素对聚合反应的影响,确定了最佳反应条件,并对不同等规度的丙烯腈均聚物及共聚物的热性能进行了DSC及TGA表征,得到了一些初步的规律.

1 实验部分

1.1 原料的制备与纯化

丙烯腈(AN,天津市福晨化学试剂厂,AR级)精馏收集76~77℃馏分,衣康酸(IA,中国医药集团上海化学试剂公司,CP级)在使用前用蒸馏水进行重结晶提纯,2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二异庚腈(ABVN)(北京化工

^{*} 2011-05-12 收稿,2011-07-21 修稿;国家重点基础研究发展计划(973计划,项目号2011CB605601)资助项目; ^{**} 通讯联系人,

E-mail: gbzhang@ciac.jl.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11150

厂,CP级)在使用前用丙酮进行重结晶提纯.丙烯酸甲酯(MA)先用分子筛干燥然后减压蒸馏,正己烷经过溶剂处理系统干燥纯化,无水粉末状氯化镁由Aldrich买来不经处理直接使用.

1.2 聚合物的制备

在氮气保护下将一定量粉末状无水氯化镁和溶剂加入带有机械搅拌的圆底烧瓶中,然后在冰水浴中冷却到5℃以下,再在氮气保护下按一定比率加入聚合单体,机械搅拌40 min左右.因为极性的丙烯腈单体与无水氯化镁混合会产生非共价分子间相互作用,这种单体与路易斯酸之间非共价的分子间相互作用使丙烯腈与氯化镁形成白色粉末状的络合物.然后加入自由基引发剂进行单体的非均相聚合,在设定温度下于油浴中反应24 h,最后得到白色粉末状的聚合物-路易斯酸络合物.将最终的混合物用甲醇沉淀、过滤,将聚合物粗产品依次用1 mol/L的盐酸、热的去离子水、丙酮洗涤并过滤使聚合物与氯化镁分离,最终得到白色粉末状的丙烯腈聚合物于50℃真空干燥至恒重.

1.3 聚合物的结构表征及所用仪器

样品的¹³C-NMR谱由Bruker-300型核磁共振仪测定.DSC曲线由PerkinElmer Pysis 1 DSC差热分析仪测定.TGA曲线由PerkinElmer Pysis 1 TGA热重分析仪来测定.红外光谱用FTIR-8300PCS红外光谱仪测定.单体的总转化率是通过称重法进行测定的^[18].丙烯腈聚合物的重均分子量按下面的经验公式计算^[19]:

$$[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} [M_w]^{0.72} (\text{in DMF at } 30^\circ\text{C})$$

2 结果及讨论

2.1 不同溶剂条件对丙烯腈聚合物等规度的影响

2.1.1 不同溶剂条件下丙烯腈的传统自由基聚合

首先研究了不同温度下,常用溶剂对丙烯腈聚合物等规度的影响.从表1中的数据可以看出,在丙烯腈的传统自由基聚合方法中,采用一般的极性溶剂在不同温度下得到的丙烯腈聚合物的等规度较低,不同条件下的聚合物等规度在24.3%~26.9%之间.上述结果表明,传统的自由基聚合方法很难获得较高等规度的丙烯腈聚合物.

Table 1 Effect of solvent on the polymerization of AN

Solvent	Monomer concentration (wt%)	Initiator concentration (wt%)	Time (h)	Temperature (℃)	Conv. (%)	Triad tacticity (mm)
DMSO	20	0.5	24	35	55.7	25.2
TFE	20	0.5	24	35	35.2	26.3
DMF	20	0.5	24	35	58.4	25.0
DMSO	20	0.5	24	60	89.6	26.9
TFE	20	0.5	24	60	51.3	24.6
DMF	20	0.5	24	60	88.4	24.3
EC	20	0.5	24	60	91.3	26.3

Using ABVN as an initiator at 35℃; Using AIBN as an initiator at 60℃; DMSO: dimethylsulfoxide; TFE: 2,2,2-trifluoroethanol; DMF: *N,N*-dimethylformamide; EC: ethylene carbonate

2.1.2 以无水氯化镁为添加剂时不同溶剂条件下丙烯腈的自由基聚合

以无水粉末状氯化镁为添加剂,研究了不同温度下,甲苯、正己烷和四氯化碳等非极性溶剂对丙烯腈自由基聚合的影响.从表2的数据中可以看出,以无水粉末状氯化镁为添加剂,不同溶剂下所得到的AN聚合物的等规度明显高于一般的AN传统自由基聚合物;而以极性弱且质子惰性的正己烷为溶剂时,丙烯腈聚合物的等规度有显著提高,三单元全同分数可以达到44.6%.这是因为在极性弱且质子惰性的正己烷中,极性的丙

烯腈单体与无水氯化镁之间会产生非共价分子间相互作用,这种单体与路易斯酸之间非共价的分子间相互作用使丙烯腈与氯化镁配位,形成稳定而单体排列规则的络合物.这种稳定而单体排列规则的络合物保证了聚合可以得到较高等规度的丙烯腈聚合物.同时我们可以发现在同一溶剂不同温度下,聚合物的等规度差异不大,而聚合单体转化率在60℃时要明显高于35℃.实验数据表明,采用正己烷为溶剂,在60℃以AIBN为引发剂的丙烯腈自由基聚合为最佳,此条件下聚合单体转化率较高且聚合物等规度明显提高.

Table 2 Effect of solvent on the polymerization of AN in the presence of MgCl_2

Solvent	Monomer concentration (wt%)	MgCl_2/AN (mol)	Time (h)	Initiator concentration (wt%)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Conv. (%)	Triad tacticity (mm)
Toluene	20	2:1	24	2	35	36.5	30.9
Hexane	20	2:1	24	2	35	26.3	44.6
CCl_4	20	2:1	24	2	35	77.0	31.3
Toluene	20	2:1	24	2	60	60.2	31.6
Hexane	20	2:1	24	2	60	65.8	43.5
CCl_4	20	2:1	24	2	60	82.5	29.6

Using ABVN as an initiator at 35°C ; Using AIBN as an initiator at 60°C

2.2 较高等规度的丙烯腈聚合物的合成及表征

2.2.1 单体浓度和 MgCl_2/AN 摩尔比对丙烯腈的自由基聚合的影响

分别考察了 35°C ABVN 引发和 60°C AIBN 引发时,不同单体浓度和氯化镁与丙烯腈的摩尔比对聚合单体转化率和聚合物等规度的影响.从图 1 和图 2 的结果可以发现, 60°C AIBN 引发时聚合单体转化率明显高于 35°C ABVN 引发.无论是 35°C ABVN 引发还是 60°C AIBN 引发,随着无水氯化镁与丙烯腈的摩尔配比增加,聚合单体转化率明显下降;随着单体浓度的增加, 35°C ABVN 引发时,聚合单体转化率有增加的趋势,而 60°C AIBN 引发时,聚合单体转化率随着单体浓度的增加而略有降低,这一结果和自由基聚合的一般规律相反.而且从图 3 和图 4 中还可以发现,聚合单体浓度为 20.0%,无水氯化镁与丙烯腈摩尔配比为 2:1 时,聚合物等规度较高,全同三单元组分数达到 43.5%,且不同温度下等规度差异不大.综上所述,以正己烷为溶剂,无水氯化镁与丙烯腈摩尔配比为 2:1,高温 60°C AIBN 引发丙烯腈自由基聚合,为最优聚合条件.

总单体浓度对丙烯腈均聚和共聚反应的单体转化率的影响见图 5.随着总单体浓度的增加,对于 AN 均聚和 AN/IA/MA 三元共聚,单体转化率都随着单体浓度的增加而有所降低;当总单体浓度为 10.0% 时,AN 均聚合反应的单体转化率为 59.8%,三元共聚合的单体转化率为 51.8%;当总单体浓度增加为 30.0% 时,AN 均聚合反应单体转化率略微下降为 54.3%,而三元共聚合单体转化率下降为 36.3%.对于 AN/IA 和 AN/MA 二元共聚合,当单体浓度为 15.0% 时,聚合单体转化率分别达到最大值 54.0% 和 66.5%,而随着单体浓度从 15.0% 增加到 30.0% 时,聚合单体转化率又分别下降到 39.8% 和 54.0%.同时还可以发现,在此体系中,共聚单体 IA 的加入也使聚合反

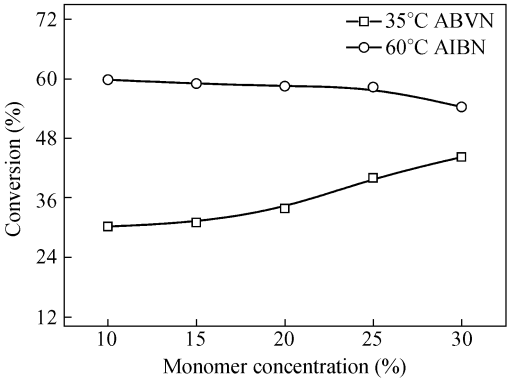


Fig. 1 Plots of monomer conversions versus monomer concentration at various polymerization temperatures
Initiator concentration = 2 wt%; Reaction time = 24 h;
 $\text{MgCl}_2/\text{monomer}$ = 2:1 (molar ratio); Solvent: hexane

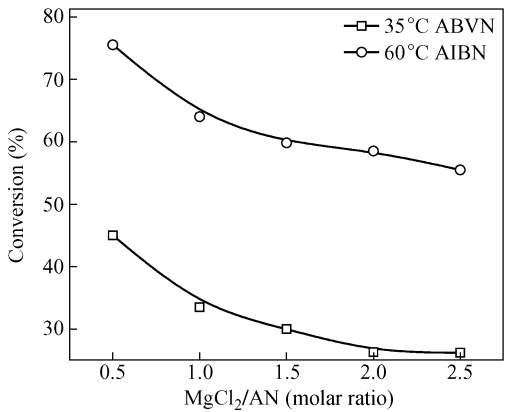


Fig. 2 Plots of monomer conversions versus the molar ratio of MgCl_2/AN
Monomer concentration = 20 wt%; Initiator concentration = 2%; Reaction time = 24 h; Solvent: hexane

应的单体转化率下降.

按照自由基聚合的一般规律,随着总单体浓度的增加,聚合物分子量有增加的趋势.图 6 显示了本体系中单体浓度变化对聚合物重均分子量的影响.对于 AN 均聚和 AN/MA 二元共聚,聚合物的重均分子量随着单体浓度的增加而有所增加,

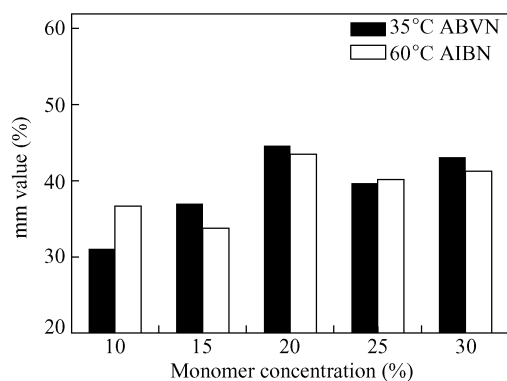


Fig. 3 Effect of the monomer concentration on the triad isotacticity (mm) at various polymerization temperatures
Initiator concentration = 2 wt%; Reaction time = 24 h;
 $\text{MgCl}_2/\text{monomer} = 2:1$ (molar ratio); Solvent; hexane

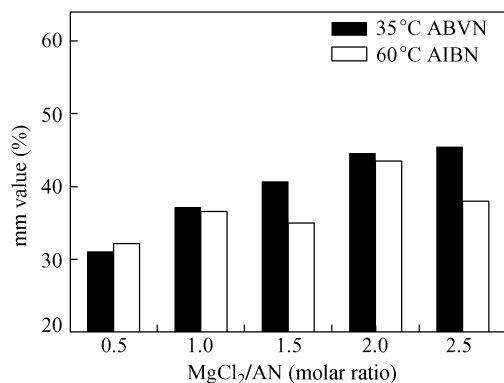


Fig. 4 Effect of the molar ratio of MgCl_2/AN on the triad isotacticity (mm) at various polymerization temperatures
Monomer concentration = 20 wt%; Initiator concentration = 2%; Reaction time = 24 h; Solvent; hexane

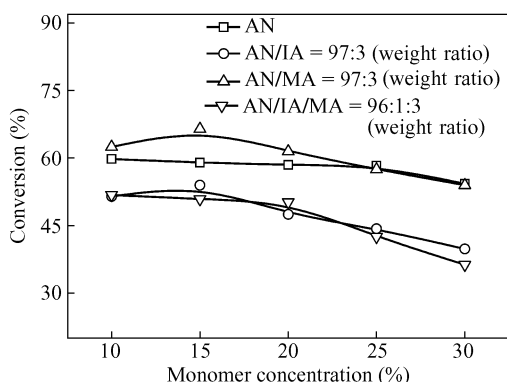


Fig. 5 Plots of monomer conversions versus monomer concentration
Initiator concentration = 2 wt%; $T = 60^\circ\text{C}$; Reaction time = 24 h; $\text{MgCl}_2/\text{monomers} = 2:1$ (molar ratio); Solvent; hexane

当单体浓度从 10.0% 增加到 30.0% 时,聚合物的

重均分子量分别从 6.3×10^4 和 7.7×10^4 增加到 14.1×10^4 和 11.2×10^4 ; 对于 AN/IA 二元共聚和 AN/IA/MA 三元共聚,聚合物的重均分子量随着单体浓度的增加变化不大,在 4.0×10^4 到 6.3×10^4 之间,重均分子量较低.

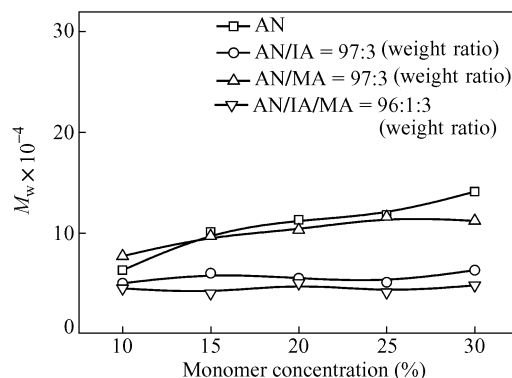


Fig. 6 Plots of polymer M_w s versus monomer concentration
Initiator concentration = 2 wt%; $T = 60^\circ\text{C}$; Reaction time = 24 h; $\text{MgCl}_2/\text{monomers} = 2:1$ (molar ratio); Solvent; hexane

图 7 显示了总单体浓度对丙烯腈均聚物和共聚物等规度的影响. 我们可以发现,单体浓度的变化对聚合物等规度有一定的影响. 随着单体浓度的增加,AN/IA 二元共聚物的等规度先增加后降低,当单体浓度为 10.0% 时,二元共聚物的等规度最低为 30.2%,随着单体浓度的增加,当单体浓度为 25.0% 时,聚合物的规整度为最大的 46.1%. 对于 AN 均聚物,当单体浓度为 15.0% 时,聚合物等规度为最低的 33.8%,当单体浓度为 20.0% 时,聚合物等规度为最大的 43.5%. AN/MA 二元共聚物和 AN/IA/MA 三元共聚物,分别在单体浓度为 15.0% 和 25.0% 时,聚合物的等规度获得最低和最大值. 由此可见,此体系下,单体浓度对丙烯腈聚合物的等规度有一定的影响,随着聚合单体浓度的变化,聚合物等规度变化的规律性较差.

2.2.2 引发剂浓度对丙烯腈自由基聚合的影响

对于一般自由基聚合反应,引发剂浓度对聚合反应有着明显的影响. 引发剂浓度对丙烯腈聚合反应单体转化率的影响如图 8. 可以发现,以氯化镁为添加剂,以正己烷为溶剂时,无论丙烯腈均聚还是共聚,聚合单体转化率都随着引发剂浓度的增加而增加,这一规律和传统自由基聚合规律相符合. 对于 AN 均聚和 AN/MA 二元共聚,随着引发剂浓度从 0.5% 增加到 3.0%,聚合单体转化

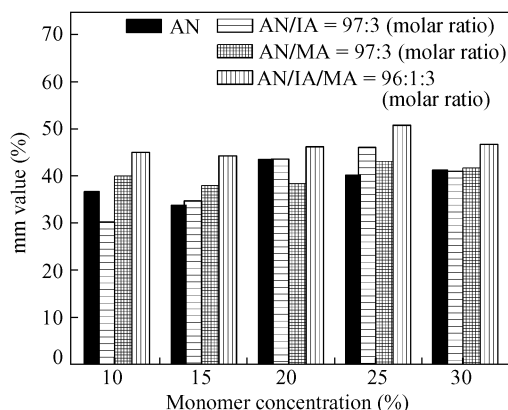


Fig. 7 Effect of the monomer concentration on the triad isotacticity (mm)

Initiator concentration = 2 wt%; $T = 60^{\circ}\text{C}$; Reaction time = 24 h; $\text{MgCl}_2/\text{monomers} = 2:1$ (molar ratio); Solvent: hexane

率分别从 38.3% 增加到 63.0% 和从 39.0% 增加到 63.0%。对于 AN/IA 二元共聚及 AN/IA/MA 三元共聚, 转化率虽然也是随着单体浓度的增加而增加, 但与其相对应的不含 IA 的 AN 均聚和 AN/MA 二元共聚相比较, 发现, 共聚单体 IA 的加入, 使聚合单体转化率明显下降。

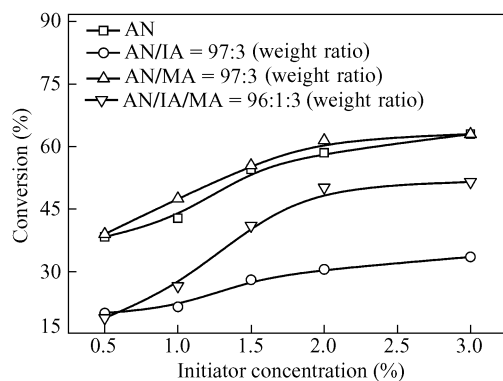


Fig. 8 Plots of monomer conversions versus initiator concentration

Monomer concentration = 20 wt%; $T = 60^{\circ}\text{C}$; Reaction time = 24 h; $\text{MgCl}_2/\text{monomers} = 2:1$ (molar ratio); Solvent: hexane

图 9 表明, 引发剂浓度对丙烯腈均聚物和共聚物的重均分子量影响甚微。对于丙烯腈均聚, 聚合物重均分子量基本保持在 12×10^4 左右; 对于 AN/MA 二元共聚, 聚合物的重均分子量基本保持在 10×10^4 左右; 而 AN/IA 二元共聚和 AN/IA/MA 三元共聚的重均分子量较低, 基本维持在 5×10^4 左右。

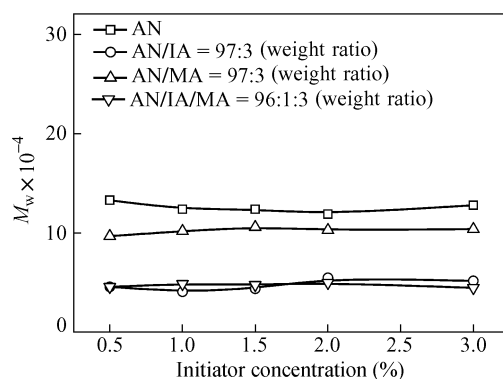


Fig. 9 Plots of polymer M_w s versus initiator concentration
Monomer concentration = 20 wt%; $T = 60^{\circ}\text{C}$; Reaction time = 24 h; $\text{MgCl}_2/\text{monomers} = 2:1$ mol; Solvent: hexane

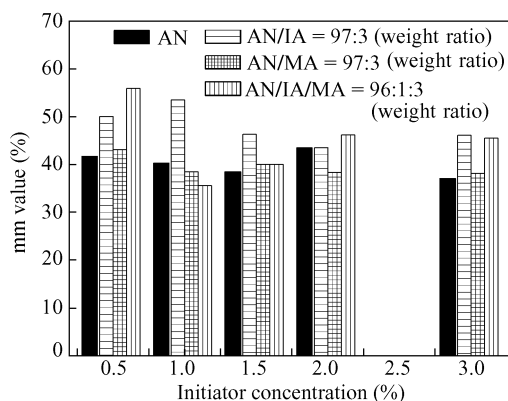


Fig. 10 Effect of the initiator concentration on the triad isotacticity (mm)

Monomer concentration = 20 wt%; $T = 60^{\circ}\text{C}$; Reaction time = 24 h; $\text{MgCl}_2/\text{monomers} = 2:1$ (molar ratio); Solvent: hexane

从图 10 中可以看出, 引发剂浓度从 0.5% 增加到 3.0%, 聚合物的等规度均可以保持在 35% 以上。同时可以发现, 共聚单体 IA 的引入, 有利于 AN/IA 二元共聚物等规度的提高, 在引发剂浓度为 1.0% 时, 聚合物等规度可以达到 53.5%。AN 均聚物和 AN/MA 二元共聚物的等规度基本接近, 在 37.1% ~ 43.5% 之间。对于 AN/IA/MA 三元共聚, 聚合物等规度随引发剂浓度变化较大, 当引发剂浓度为 0.5% 时, 三元共聚物的等规度最高达到 55.9%, 而当引发剂浓度为 1.0% 时, 聚合物等规度只有 35.6%。

2.2.3 较高等规度丙烯腈聚合物的表征

图 11 是 PAN 的 CN 基团的 ^{13}C -NMR 谱图。在 -CN 基团的放大谱图中可以看出, -CN 基团的碳峰分为 3 组峰, 按化学位移从高到低依次呈

现等规(mm)、无规(mr)和间规(rr)3单元组信号峰。

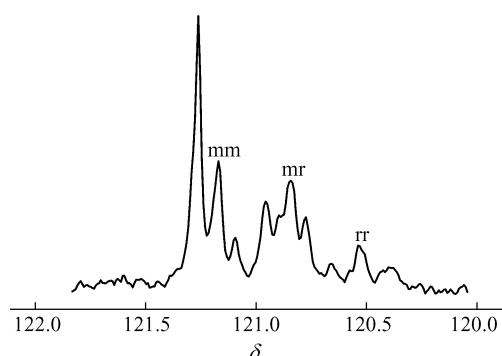


Fig. 11 ^{13}C -NMR spectrum of PAN

研究了此体系下 AN/IA 二元共聚合,通过红外表征(图 12)发现,和 AN 均聚物相比,AN/IA 的二元共聚物红外谱图上,波数在 1710 cm^{-1} 左右出现了明显的羧基峰,由此可以看出,以无水粉末状 MgCl_2 为添加剂,以正己烷为溶剂,不仅可以合成较高等规度的 AN 均聚物,还可以有效合成较高等规度的 AN/IA 二元共聚物。

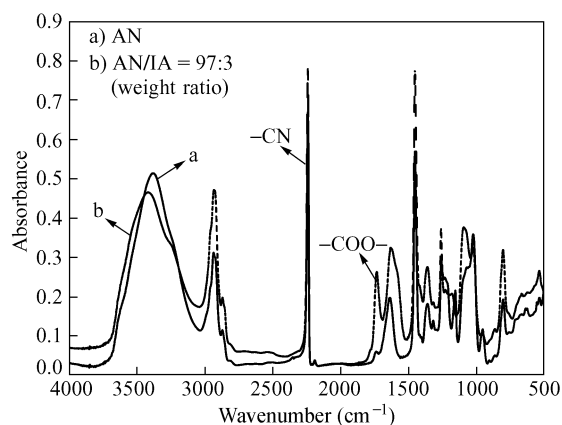


Fig. 12 FTIR spectra of samples of AN homopolymer and AN/IA copolymer

同时对不同等规度的丙烯腈均聚物和 AN/IA 二元共聚物进行了 DSC 及 TGA 测试. DSC 结果(如图 13 和图 14)表明,随着聚合物规整度的提高,聚合物的环化放热峰值温度向高温区移动,而且随着聚合物等规度的提高,环化放热峰变宽. TGA 结果(如图 15)表明,随着 AN/IA 共聚物等规度的提高,AN/IA 共聚物的热稳定性变差,热失重增加,碳收率降低。

3 结论

本文采用无水氯化镁为添加剂,正己烷为溶

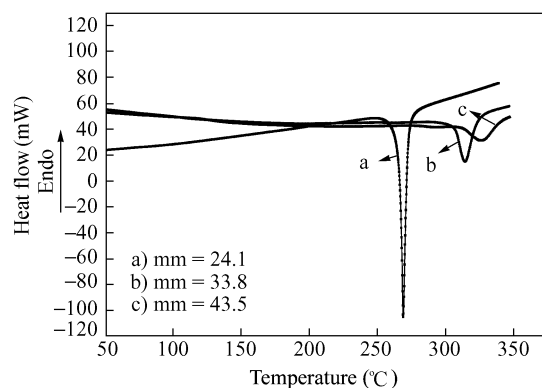


Fig. 13 DSC curves of homopolymers with various mm values
At 5 K/min under nitrogen atmosphere

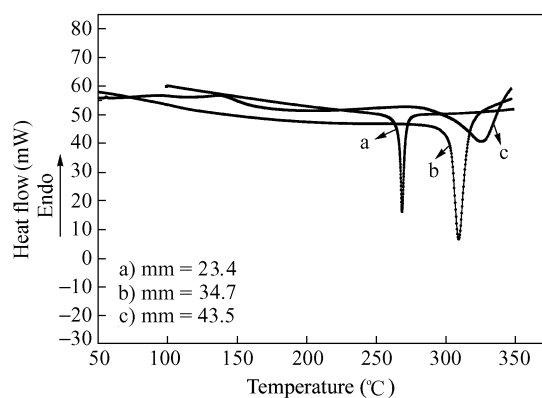


Fig. 14 DSC curves of AN/IA copolymers with various mm values
At 5 K/min under nitrogen atmosphere

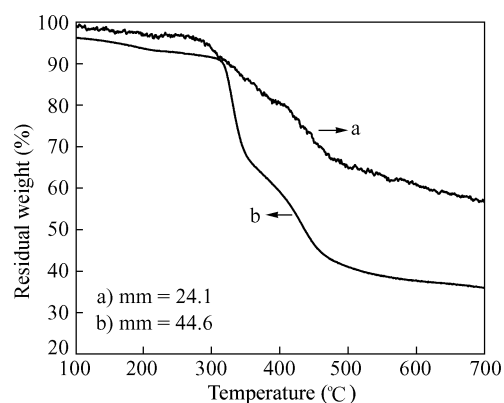


Fig. 15 Typical TGA curves of copolymers with various mm values
At 10 K/min under nitrogen atmosphere

剂,进行了丙烯腈自由基聚合反应,获得了较高等规度的丙烯腈均聚物和共聚物. 最优的聚合条件为无水氯化镁与聚合单体的摩尔配比为 2:1, 60°C AIBN 引发自由基聚合. 通过对聚合单体浓度

和引发剂浓度的变化对此体系丙烯腈自由基聚合反应的研究发现,引发剂浓度变化对聚合物分子量影响很小;聚合物的等规度因单体浓度和引发剂浓度变化而变化明显.不同等规度的 AN 均聚物和 AN/IA 二元共聚物的 DSC 及 TGA 热分析表

明,随着聚合物等规度的提高,聚合物的环化放热峰值温度向高温区移动,而且随着聚合物等规度的提高,环化放热峰变宽;较高等规度的 AN/IA 共聚物热稳定性差,热失重增加,碳收率低.

REFERENCES

- 1 Isobe Y, Suito Y, Habaue S, Okamoto Y. J Polym Sci A: Polym Chem, 2003, 41(7): 1027 ~ 1033
- 2 Isobe Y, Nakano T, Okamoto Y. J Polym Sci A: Polym Chem, 2001, 39(9): 1463 ~ 1471
- 3 Yamazaki H, Miyazaki Y, Kamide K. Polym J, 1991, 23(6): 765 ~ 779
- 4 White D M. J Am Chem Soc, 1960, 82: 5678 ~ 5685
- 5 Matsuzaki K, Okada M, Uryu T. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1971, 9: 1701 ~ 1714
- 6 Kamide K, Oni H, Hisalani K. Polym J, 1992, 24(9): 917 ~ 930
- 7 Xu Jing(徐晶), Xu Zhixian(许志献), Dai Yongqiang(代永强), Xu Lianghua(徐樑华), Jin Riguang(金日光). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2007, 34(6): 608 ~ 611
- 8 Nakano Y, Hisatani K. Polym Int, 1994, 34(4): 397 ~ 405
- 9 Nakano Y, Hisatani K. Polym Int, 1994, 35(2): 207 ~ 213
- 10 Nakano Y, Hisatani K. Polym Inter, 1994, 35(3): 249 ~ 255
- 11 Nakano Y, Hisatani K. Polym Inter, 1995, 36(1): 87 ~ 99
- 12 Wu Chengxun(吴承训), Wan Ajun(万钢俊), Zhao Jiongxin(赵炯心), Zhang Bin(张斌). Synthetic Technology and Application(合成技术及应用), 1999, 15(1): 1 ~ 5
- 13 Wan Ajun(万钢俊), Zhao Chengxue(赵成学), Qian Baojun(钱宝钧). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2001, 17(6): 48 ~ 50
- 14 Habaue S, Isobe Y, Okamoto Y. Tetrahedron, 2002, 58: 8205 ~ 8209
- 15 Kuwahara H, Suzuki H, Matsumura S. JP patent US2006/018334 A1. 2006-08-17
- 16 Sawai D, Kanamoto T. Macromolecules, 2004, 37: 2839 ~ 2846
- 17 Chen H, Liang Y, Wang C G. J Polym Res, 2005, 12: 325 ~ 329
- 18 Chen Xi(陈稀), Huang Xiang'an(黄象安). Chemical Fiber Experimental Course(化学纤维实验教程), Beijing(北京): Textile Industrial Press(纺织工业出版社), 1988. 6 ~ 10
- 19 Hurata M, Tsunashima Y, Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook, 3rd ed. New York: Wiley, 1989. VI/8

SYNTHESIS OF HIGHLY ISOTACTIC POLYACRYLONITRILE

Yun-gang Bai, Gui-bao Zhang, Bai-xiang Li, Yue-sheng Li

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

Abstract Acrylonitrile (AN) homopolymerization and the copolymerization were examined under various conditions in the presence of anhydrous magnesium chloride (MgCl_2). The polymers were obtained with high isotacticity. The effect of solvents, reaction temperature, the molar ratio of MgCl_2 and AN on AN homopolymerization and the copolymerization and the tacticity of the polymers were investigated. The optimum reactive conditions to obtain the polymers with high isotacticity are as follows: hexane as the solvent, 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as the initiator, the temperature of 60°C and the molar ratio (MgCl_2/AN) of 2:1. The effects of monomer concentration and initiator concentration on the AN homopolymerization, AN/IA (itaconic acid) copolymerization, AN/IA/MA (methylacrylate) copolymerization were investigated. The homopolymers and copolymers with highly triad isotactic content (30.2% ~ 55.9%) have been obtained. The polymers were characterized by ^{13}C -NMR and Fourier transform infrared (FTIR) spectra. At the same time, the thermal properties of the polymers were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry analysis (TGA). The DSC results show that the exothermic peak temperature of the copolymers increases with the degree of isotacticity, as well as the exothermic peaks of copolymers become wider. The TGA results reveal the copolymer with high isotacticity shows rapid weight loss when the temperature is higher than approximately 300°C , the char-yields and thermal stability of the copolymers are decreased with the increasing of the degree of isotacticity.

Keywords Anhydrous magnesium chloride, Polyacrylonitrile, Isotacticity, Thermal analysis