

聚丙烯腈的研究——丙烯腈在浓无机盐溶液中的氧化还原引发聚合*

丘坤元 安又楨 馮新德

(北京大学化学系)

聚丙烯腈纖維是当今合成纖維中最重要的品种之一。丙烯腈在浓无机盐溶液(硫氰化鈉)中可以通过紫外光及ABN等引发聚合而制备直接紡絲用的溶液^[1]。但是在一般情况下往往分子量过高、溶液粘度較大,对紡絲有一定困难。因此如何制备粘度較小、分子量适当的聚丙烯腈的无机盐紡絲溶液成为十分重要而引人注意的問題。除了应用各种足以降低分子量的添加剂以外,改变引发体系可能是頗見成效的一个方面。

在无机盐溶液中成功地应用氧化还原引发体系的丙烯腈聚合报导不多,有专利^[2]报导可用第三丁基过氧化氢(简称TBH)与某种有机胺作为引发体系所得溶液能直接紡絲,但詳情未載。我們試驗了TBH与若干种有机胺的体系,发现TBH与醇胺的体系很有意义,曾經簡單报导^[3]。在这方面尚未見諸其他报导,而其中以TBH与三乙醇胺(TEA)的結果,最令人满意,TBH与二元醇胺(DEA),TBH与二甲基苯胺(DMA)以及TBH与一乙醇胺(MEA)等次之。本文将报导这四个体系的初步研究結果以及有关引发机理問題。

实 驗 部 分

原料:

丙烯腈(AN): 吉林化工公司产品。将粗丙烯腈进行蒸餾一次后,将蒸出液分別用高錳酸鉀、溴处理及蒸餾,最后經无水氯化鈣干燥后,进行分餾收集沸点76—76.8℃餾分^[3],精制后 $n_D^{25} = 1.3886$, 文献值 $n_D^{25} = 1.3888$ 。

第三丁基过氧化氢(TBH): 英国 B. D. H. 产品,經減压蒸餾后使用,收集沸点 40—41℃/20 毫米, $n_D^{21} = 1.4010$ (文献^[4] 值沸点为 33~34℃/17 毫米, $n_D^{20} = 1.4013$)。

三种乙醇胺、二甲基苯胺及二甲基甲酰胺: 民主德国或国产商品,都以氫氧化鈉干燥后經減压蒸餾收集稳定餾分使用。

硫氰化鈉: 国产商品,所用浓盐溶液的浓度比重为 1.29。

聚合反应:

在一附有磨口的聚合試管中,加入一定重量的TBH及丙烯腈,然后注入含有有机胺的浓硫氰化鈉水溶液 20 毫升,套上磨口塞,待混合均匀后放置在 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恆温水槽中进行聚合,聚合过程中溶液的粘度逐渐增大。經一定時間間隔取出試管,冷冻并加入浓盐溶液,稀释后注入水(或水与乙醇混合液)中沉淀出聚合物,以熔結玻璃漏斗抽滤,用蒸餾

* 1963年12月23日收到。本文部分內容曾在1962年11月,第四次全国高分子論文报告会上宣讀过。

水多次洗滌聚合物直到濾液無硫氰離子為止，最後用乙醇洗滌，在 50℃ 的烘箱中烘乾至恆重，由此重量計算出聚合物轉化率。

分子量數值按 Onyon^[5] 的公式計算：

$$[\eta] = 0.392 \times 10^{-3} M_n^{0.75} \quad (\text{二甲基甲酰胺為溶劑, } 25^\circ\text{C})$$

結 果 及 數 據

(一) **TBH-TEA 體系**：丙烯腈濃度為 10%，在濃硫氰化鈉溶液中，溫度在 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 時，應用 TBH-TEA 體系比單獨使用 TBH，既可以增加聚合速度，又可以提高轉化率，並且降低分子量。以 TBH 濃度為 2.4×10^{-2} 克分子/升，TEA 濃度為 2.92×10^{-2} 克分子/升，二者克分子比為 1:1 左右時，1 小時內轉化率可達 90% 以上，分子量為 8.5 萬左右，

表 1 添加 TEA 對聚合反應的影響
10% AN, $[\text{TBH}] = 2.4 \times 10^{-2}$ 克分子/升
2 小時, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

[TEA] 克分子/升	轉化率, %	分 子 量
0	37.8	11.0×10^4
2.9×10^{-3}	58.5	13.7×10^4
5.8×10^{-3}	65.0	12.9×10^4
14.6×10^{-3}	75.7	8.9×10^4
29.2×10^{-3}	90.4	8.5×10^4
58.4×10^{-3}	92.2	7.1×10^4

見表 1 及圖 1 所示。

如果固定 TEA 濃度，改變 TBH 濃度，則所得結果如圖 2 所示。即增加 TBH 濃度，既能增加聚合速度，也提高聚合轉化率。當 TEA 濃度為 29.2×10^{-3} 克分子/升時，TBH 濃度為 4.8×10^{-3} 克分子/升，二者克分子比為 1.6:1 時，一小時內轉化率可以增加到 95% 以上，而分子量則為 4.6 萬左右，所以改變 TBH 與 TEA 的配料比

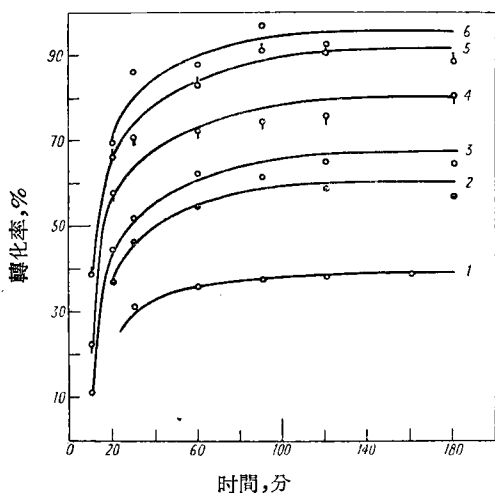


圖 1 10% AN 在不同濃度 TEA 下的聚合轉化率與時間關係

$[\text{TBH}] = 2.4 \times 10^{-2}$ 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

- 1— $[\text{TEA}]/[\text{TBH}] = 0$
- 2— $[\text{TEA}]/[\text{TBH}] = 0.12$
- 3— $[\text{TEA}]/[\text{TBH}] = 0.24$
- 4— $[\text{TEA}]/[\text{TBH}] = 0.6$
- 5— $[\text{TEA}]/[\text{TBH}] = 1.2$
- 6— $[\text{TEA}]/[\text{TBH}] = 2.4$

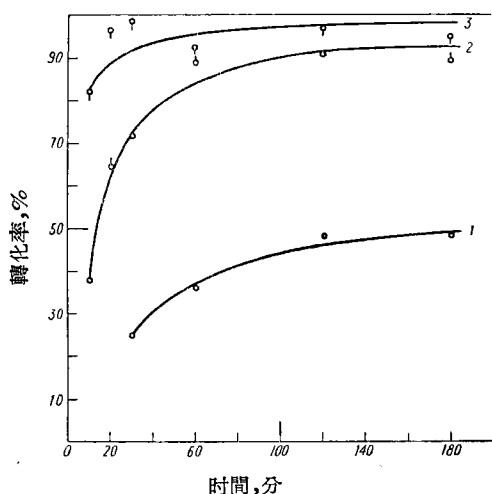


圖 2 10% 丙烯腈在不同濃度 TBH 下的聚合轉化率與時間關係

$[\text{TEA}] = 29.2 \times 10^{-3}$ 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

- 1— $[\text{TBH}]/[\text{TEA}] = 0.33$
- 2— $[\text{TBH}]/[\text{TEA}] = 0.83$
- 3— $[\text{TBH}]/[\text{TEA}] = 1.3$

有可能控制分子量的范围。当丙烯腈浓度增加时,例如从 10% 增大到 15% 对聚合转化率无大影响,但增至 20% 时,则聚合速度反而下降,转化率亦见降低。又当聚合温度增高到 50℃ 时,则聚合转化率也降低,如图 3 所示;这种情况在某些氧化还原引发聚合中也有报导^[6]。聚合物的分子量随温度的上升而下降,如以 10% AN, TBH 浓度为 4.8×10^{-2} 克分子/升, TEA 浓度为 2.9×10^{-2} 克分子/升,聚合温度为 30℃ 时聚合物的分子量为 5.3 万,而 40℃ 时为 4.6 万,50℃ 时下降为 3.6 万。

(二) TBH-DEA 与 TBH-MEA 体系: 采用这二种体系也能比单用 TBH 时增加聚合速度并提高转化率,但都不及 TBH-TEA 体系。它们的结果如表 2 及图 4 所示。

以 TBH 浓度固定在 2.4×10^{-2} 克分子/升时为例,不同醇胺对丙烯腈的聚合速度与转化率有下列次序:

$$\text{TBH-TEA} > \text{TBH-DEA} > \text{TBH-MEA}$$

在水溶液聚合中也有如此的次序^[8]。TBH-TEA 体系的转化率超过 90%, TBH-DEA 则为 60% 左右而 TBH-MEA 仅达 50% 左右。它们对聚丙烯腈的分子量的影响则与上列次序相反,用 MEA 时,分子量为最大:

$$\text{TBH-MEA} > \text{TBH-DEA} > \text{TBH-TEA}$$

表 2 不同醇胺对聚合反应的影响

[TBH] = 2.4×10^{-2} 克分子/升, 2 小时, 10% AN, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

[TEA] 克分子/升	转化率 (%)	分子量 $\times 10^4$	[DEA] 克分子/升	转化率 (%)	分子量 $\times 10^4$	[MEA] 克分子/升	转化率 (%)	分子量 $\times 10^4$
5.8×10^{-3}	65	12.9	7.6×10^{-3}	50	18	6.5×10^{-3}	50	24
14.6×10^{-3}	75.7	8.9	15.3×10^{-3}	58.3	18	14.9×10^{-3}	47.8	20
29.2×10^{-3}	90.4	8.5	29.6×10^{-3}	61.2	12	29.8×10^{-3}	46.3*	18

* 1 小时的转化率。

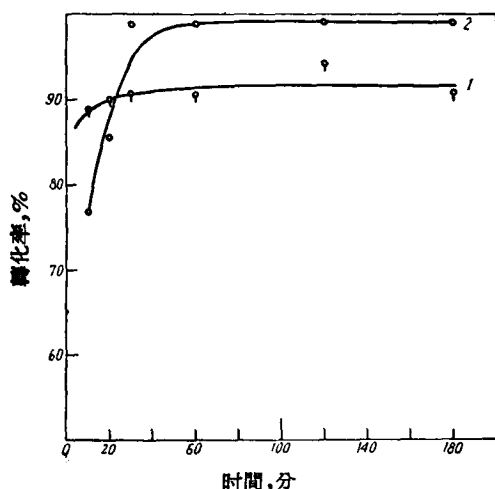


图 3 10% AN 在不同温度下的聚合
转化率与时间关系
[TBH] = 4.8×10^{-2} 克分子/升,
[TEA] = 2.92×10^{-2} 克分子/升
1—30℃ 2—50℃

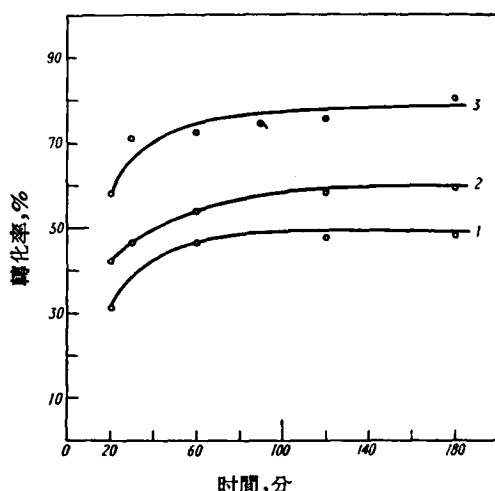
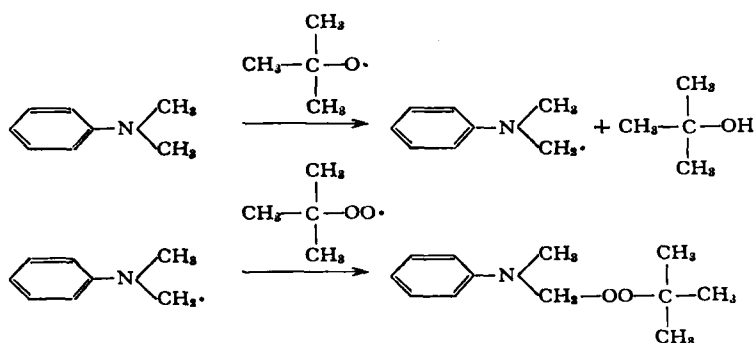


图 4 10% AN 在不同的醇胺下聚合转化率
与时间的关系
[TBH] = 2.4×10^{-2} 克分子/升,
[醇胺]/[TBH] = 0.6, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$
1—MEA 2—DEA 3—TEA

在 TBH-DEA 体系中,与 TBH-TEA 类似,固定 TBH 浓度时增加 DEA 浓度则轉化率与聚合速度也增大,如图 5 所示。

(三) **TBH-DMA 体系:** 与上述 TBH-TEA 体系不同,对此体系虽然当固定 DMA 而增加 TBH 浓度时聚合速度与轉化率增大,见图 6 所示;但当固定 TBH 而增加 DMA 浓度时,聚合速度增加,但轉化率则反而降低,如图 7 所示。因此要得較高轉化率就应当采用較小的 DMA 浓度而較大的 TBH 浓度。这个情形与苯乙烯为单体时,应用过氧化苯酰(BPO)与 DMA 为引发体系时的情况类似^[9]。我們认为,这可能是由于 DMA 本身对苯乙烯具有一定程度的阻聚作用所致^[7],另外在 TBH-DMA 体系,还可能由于 DMA 与 TBH 发生如下反应形成比較稳定的过氧化物^[10]:



因此消耗了引发剂。

至于 TBH-醇胺引发体系的反应机理尚不清楚。据初步推测, TBH 与醇胺首先形成容易分解的复合物(I),然后再分解成烷氧自由基作为引发剂,含氮自由基将再与 OH 离子及 TBH 等作用而得到多元醇或羟基醛及氮氧化物之类的产物。

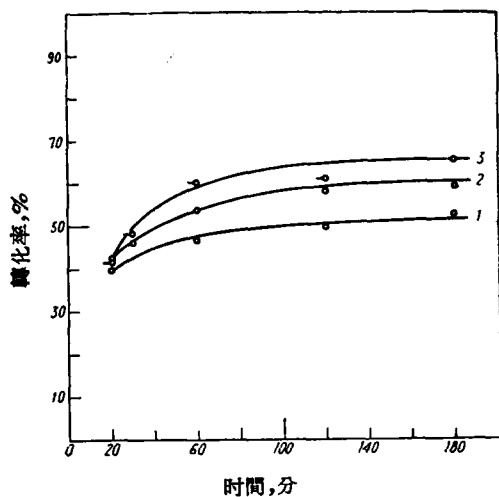


图 5 10% AN 在不同浓度 DEA 下聚合轉化率与时间的关系

[TBH] = 2.4×10^{-3} 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$
 1—[DEA]/[TBH] = 0.32
 2—[DEA]/[TBH] = 0.65
 3—[DEA]/[TBH] = 1.2

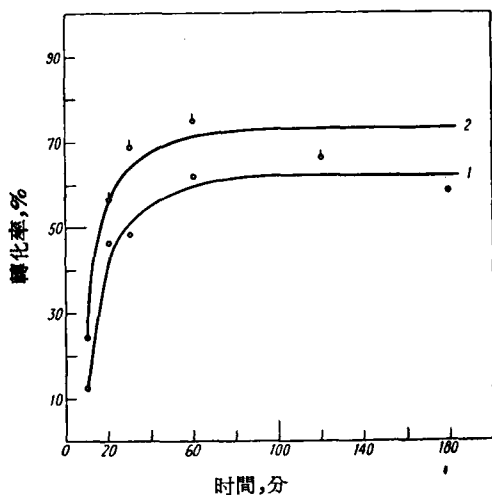
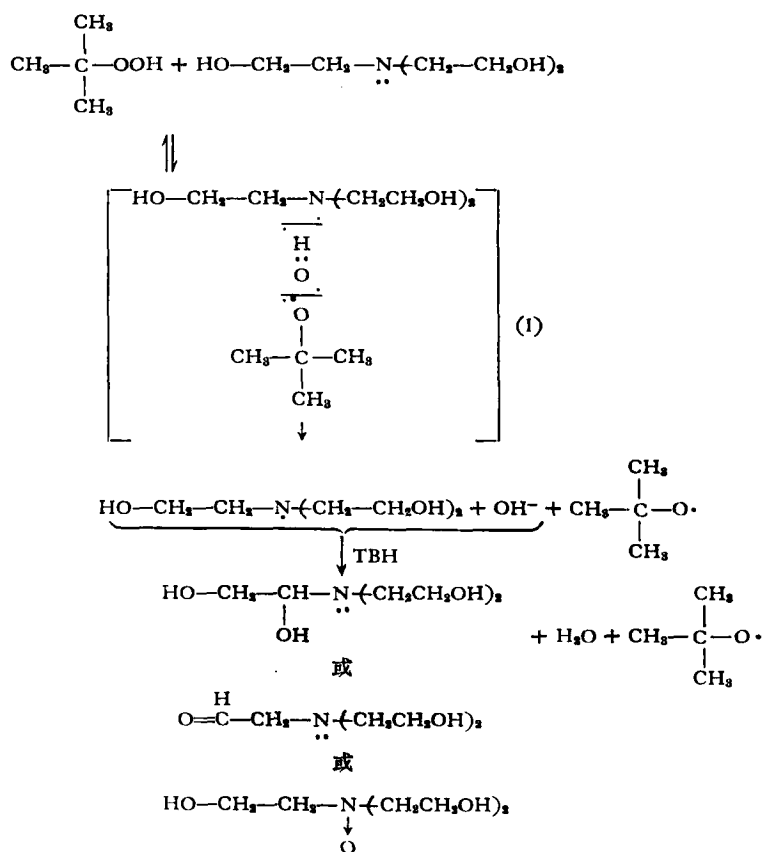


图 6 10% AN 在不同浓度 TBH 下聚合轉化率与时间的关系

[DMA] = 1.2×10^{-3} 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$
 1—[TBH]/[DMA] = 2.0
 2—[TBH]/[DMA] = 4.0



摘 要

丙烯腈在浓硫酸化钠溶液中成功地应用氧化还原引发聚合。所用引发体系为 TBH-TEA, TBH-DEA, TBH-MEA, TBH-DMA 四类。当 TBH 与 TEA 二者克分子比为 1:1 左右时, 1 小时内转化率可达 90% 以上, 分子量为 8.5 万左右, 不同体系的聚合速度与转化率的次序为 TBH-TEA > TBH-DEA > TBH-MEA, 而它们分别所得聚合物的分子量次序则恰恰相反。

当 [TBH]/[TEA] 的克分子比增加时则聚合速度增加, 最高转化率也增加。以 TBH-DMA 为引发体系时, 转化率最高在 60% 左右, 当增加 [DMA]/[TBH] 的克分子比时, 聚合速度增加但最高转化率反而下降, 这与 BPO 与 DMA 体系的情况相同。

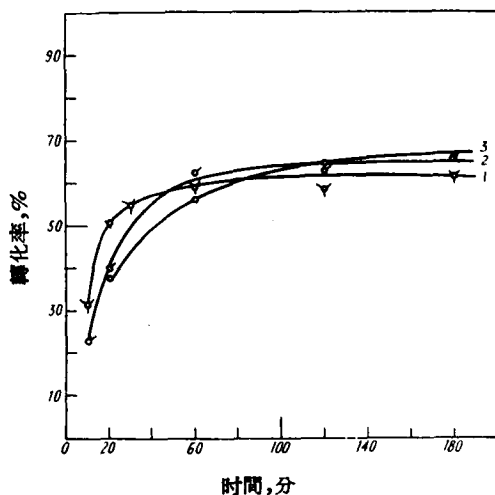


图7 10% AN 在不同浓度 DMA 下聚合转化率与时间的关系
 [TBH] = 2.4×10^{-3} 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$
 1—[DMA]/[TBH] = 1.47
 2—[DMA]/[TBH] = 0.73
 3—[DMA]/[TBH] = 0.30

初步提出了 TBH-醇胺引发体系的反应机理。

参 考 文 献

- [1] 馮新德, 蔣碩健, 丘坤元, 李福綿, 張正柏, 北京大學學報 (自然科學) **5**, 251 (1959); 丘坤元, 化學通報 288 (1962)。W. G. Schmidt, Brit. P. 796, 294(1958)。
- [2] B. W. Brook, H. D. McKenzie, Brit. P. 815, 331 (1959)。
- [3] 井本稔編, “アクリル系纖維”高分子文庫 39 (日文), 1959。
- [4] N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc. **68**, 205 (1946)。
- [5] P. F. Onyon, J. Polymer Sci. **22**, 13(1956)。
- [6] M. Imoto, T. Otsu, K. Kimura, J. Polymer Sci. **15**, 475 (1959)。
- [7] M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, H. Takatsugi, M. Matsuda, J. Polymer Sci. **22**, 137(1956)。
- [8] 毛善庆, 北京大學化學系畢業論文, 1963。
- [9] K. F. O'Driscoll, J. Polymer Sci. **47**, 520 (1960)。
- [10] M. S. Kharasch, A. Fono, J. Org. Chem. **23**, 324 (1958); **24**, 72 (1959); E. G. E. Hawkins, “*Organic Peroxides: Their Formation and Reactions*”, E. & F. F. Spon Ltd., London, 1961, p. 28。
- [11] 丘坤元、安又楨、馮新德, 科學通報 No. 5, 48 (1963)。

STUDIES ON POLYACRYLONITRILE—REDOX INITIATED POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN CONCENTRATED INORGANIC SALT SOLUTION

CHIU KUN-YUEN, AN YOU-TSENG AND VOONG SING-TUH

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

This paper presents the successful results obtained from redox initiated polymerization of acrylonitrile in concentrated aqueous solution of sodium thiocyanate. The redox systems studied were tertiary-butyl hydroperoxide (TBH) with triethanolamine (TEA), diethanolamine (DEA), mono-ethanolamine (MEA) and N,N'-dimethylaniline (DMA) respectively. In the case of TBH-TEA, with mole ratio 1:1 in combination, conversion in one hour was around 90% and the average molecular weight of the polymer obtained was around 85,000. It was found that the polymerization rate and conversion percentage for different redox systems were in the following order: TBH-TEA > TBH-DEA > TBH-MEA, and the order of average molecular weight of polymer obtained was just in the reverse. Both the rate of polymerization and the maximum conversion percentage increased with increase either in TBH or amine concentration. In the case of TBH-DMA, the maximum conversion obtained was around 60%, the rate of polymerization also increased with increase in the mole ratio of DMA/TBH, but the ultimate conversion percentage decreased in comparison with the case of the benzoyl peroxide (BPO)-DMA system for styrene as monomer. A possible reaction mechanism of TBH-amine system was then suggested.