

丙烯腈与偏氯乙烯的共聚合

王秀崗 葛增蓓 胡亞东

(中国科学院化学研究所)

聚丙烯腈纖維是优良的羊毛代用品。但是由于聚丙烯腈不易染色和需要特殊溶剂来进行紡絲,因而它的發展受到了限制。我們研究了丙烯腈与偏氯乙烯的共聚合,目的在于制造成本較低的內烯腈共聚纖維。目前已投入扩大实验阶段,下面是实验室的工作简报。

丙烯腈与偏氯乙烯是在脂肪族磺酸盐的乳液中进行共聚的。聚合引發系統采用了氧化还原方法,以过硫酸鉀 $K_2S_2O_8$ 为氧化剂,亞硫酸氫鈉为还原剂,并加入少量硫酸銅。經過多次条件試驗,找到了比較合适的反应条件:

丙烯腈	40(重量份数)
偏氯乙烯	60
$K_2S_2O_8$	0.35
$NaHSO_3$	0.35
乳化剂	1—1.5
1/1000 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶液	5
水	500
温度	25°C

丙烯腈与偏氯乙烯共聚物的组成是决定共聚物在丙酮中的溶解度和机械物理性能的主要因素。影响共聚物组成的因素主要是单体的反应活性,即动力学因素。丙烯腈在 60° 时的竞聚率为 0.91 ± 0.10 , 偏氯乙烯为 0.37 ± 0.10 ^[2]。在乳液中由于两种单体的溶解度差别很大,因此共聚物的组成就不能根据竞聚来计算^[2]。实验证明在较高转化率(80%)情况下,共聚物的组成与反应前单体的组成相近。但是水相与油相的比例仍是影响共聚物组成的主要因素。乳化剂的用量及种类对共聚物的组成及性能也有一定程度的影响(见表 1)。

表 1

反 应 条 件	实 验 编 号			
	5811	5812	5813	5814
丙烯腈.....	40	40	40	40
偏氯乙烯.....	60	60	60	60
$K_2S_2O_8$	0.35	0.35	0.35	0.35
$NaHSO_3$	0.35	0.35	0.35	0.35
.001N $CuSO_4$ 溶液.....	5	5	5	5
水.....	500	500	500	500
乳化剂.....	2.5*	1.5*	1.5**	1**
温度 °C.....	39	25	25	25
反应时间.....	1:30	—	2:15	2:30
转化率, %.....	—	—	76.8	79.7
丙酮溶解度.....	劣	良好	良好	优
η_{sp} / c ***.....	—	0.102	0.103	0.103
偏氯乙烯含量, %.....	50.62	55.75	52.90	58.45

* 五碳硫酸钠。

** 十二碳硫酸钠。

*** 2.5 克聚合物 升丙酮, 25°C。

抽丝过程是在丙酮-水的体系中的进行的。15% 的共聚物的丙酮溶液经过过滤, 计量泵, 喷嘴头而进入 4—6% 的丙酮水浴中, 温度保持 45° 左右, 凝固成丝的共聚物在凝固浴中经过 1.5 米, 然后引出水面, 干燥, 在甘油或 $CaCl_2$ 水溶液的牵伸浴中牵伸 5—10 倍, 牵伸温度为 120°, 丝在浴中经过约一米; 洗涤, 干燥, 切断后即得丙烯腈与偏氯乙烯的共聚纤维。

根据实验结果可以看出共聚物组成对其在丙酮中的溶解度有很大影响, 当共聚物中丙烯腈含量超过 48% 或小于 40% 以下都不能溶于丙酮中。乳化剂用量对共聚物组成有一定程度影响, 乳化剂用量多时共聚物中丙烯腈含量较高, 这也证明了共聚合反应是在胶束中进行的。

参 考 文 献

[1] F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1701 (1945).

[2] 胡亚东, Диссертация “Кополимеризация диизопропила с нитридом акриловой кислоты”, Ленинград, 1955.