

· 研究简报 ·

丙烯腈的悬浮聚合*

吴承训 何建明 施飞舟

(中国纺织大学, 化学纤维研究所, 上海200051)

关键词 聚丙烯腈、悬浮聚合、超高分子量

适用于普通溶液纺丝加工成形的聚丙烯腈(PAN)的分子量一般在5—8万范围内, 近年来发展起来的冻胶纺丝方法使得 $\bar{M}_w > 4.0 \times 10^5$ 的超高分子量 PAN 也可以纺丝成形, 成为制备高强高模 PAN 纤维的有效方法之一^[1]。随着 PAN 材料应用领域的开拓, 合成超高分子量的 PAN 是一个首要解决的问题。

丙烯腈的聚合属自由基链式聚合反应, 通常的溶液聚合法难以得到超高分子量 PAN。Stamicarbon^[2], Sarkar^[2] 等采用过硫酸钾-焦亚硫酸钠氧化还原体系以水相沉淀聚合方法得到 $\bar{M}_w \sim 5.0 \times 10^5$ 的 PAN。Sönnerskog^[3] 用悬浮聚合法得到 $\bar{M}_n = 4.4 \sim 7.5 \times 10^4$ 的 PAN, 小桥利行等^[4] 提出悬浮聚合也是制备超高分子量 PAN 较为合适的方法, 但对聚合条件未作深入的研究。本文采用悬浮聚合法, 讨论不同聚合条件对聚合反应及其产物的影响, 该方法反应条件易控制、产率高, 可得到 $\bar{M}_w = 40 \sim 178$ 万的 PAN 均聚物或共聚物, 所得聚合体粉末细而均匀, 易于进一步加工使用。

实验

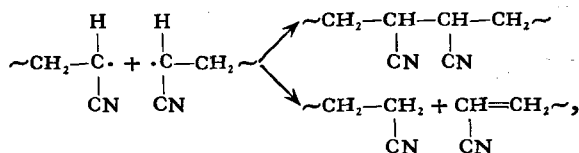
在可通氮保护的聚合釜内加入经重新蒸馏的去离子水, 加入悬浮剂聚乙烯醇(PVA, 聚合度1700, 醇解度88%), 待溶解后再加入单体丙烯腈(AN, 聚合前经重新蒸馏, 取77.8℃馏分), 严格控制温度, 并加入引发剂偶氮二异丁腈(ABIN), 一定时间后用少量阻聚剂终止反应, 取出淤浆, 过滤并多次水洗, 最后在60℃下干燥得到聚合体粉末。

聚合体的特性粘度 $[\eta]$ 用乌氏粘度计通过稀释外推法在30℃下以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂测定, 重均分子量按公式 $[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.72}$ 计算得到^[5]。

分子量分布由Waters 150凝胶渗透色谱仪在25℃下用DMF(0.065mol NaNO₃)为溶剂进行测定, 以 $D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ 来表征分布的宽窄。

聚合温度和时间的影响

在600g H₂O, 200g AN, 3g PVA, 2g ABIN的聚合体系下, 搅拌速率为450转/分, 反应4小时, 聚合温度的影响见表1。对于丙烯腈自由基聚合, 双基结合终止和双基歧化终止两种终止方式均可能发生:



* 1990年2月9日收到; 国家教委博士点资助项目。

表 1 聚合温度对 PAN 分子量和转化率的影响

聚合温度(°C)	55	60	65	70
重均分子量 ($\bar{M}_w \times 10^{-4}$)	91.7	78.4	58.2	34.0
转化率(%)	24.2	52.0	61.1	78.3

表 2 不同搅拌速率对聚合产物的影响

搅拌速率 (转/分)	150	200	300	350	450	550
颗粒形态	分散球状	分散球状	分散球状	分散球状	集结球状	集结球状
颗粒尺寸(mm)	1.0—3.0	0.40—0.80	0.10—0.30	0.05—0.15	0.10—0.25	0.40—0.80
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	91.7	84.4	76.1	73.5	78.4	80.3
$D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$	4.70	—	—	3.05	2.71	—

由于前者的活化能较低,所以较低温度有利于双基结合终止。同时,较低温度亦不利于发生链转移。这些均有益于聚合产物分子量的提高。但聚合温度过低,反应速率则变慢,转化率下降。聚合温度 $>70^{\circ}\text{C}$ 时,则易发生爆聚或结成硬块。ABIN 的使用温度为 $55-75^{\circ}\text{C}$ 。因此,一般地聚合温度取在 60°C 是较适宜的。在此聚合温度下,对应于 2 小时、4 小时及 6 小时反应时间下的转化率分别为 25.3%、52.0% 及 61.8%, $\bar{M}_w$ 随反应时间的增加略有所提高,但分子量分布亦变宽,因此,在本文的聚合体系下,聚合时间一般以 4 小时为宜。

搅拌速率的影响

在同上述聚合体系中(聚合温度和时间为 60°C 及 4 小时),不同搅拌速率的影响见表 2。低于 350 转/分时, PAN 聚合体的颗粒尺寸随搅拌速率的增加而减小; 350 转/分以后,颗粒尺寸因微粒发生集结而增大^[6]。PAN 的 $\bar{M}_w$ 随搅拌速率的变化亦有类似的规律,这是因为引发剂不溶于水,虽然 AN 在水中有一定的溶解度,聚合反应主要是在分散的

单体小液滴中进行。搅拌速率较小时,液滴较大且大小参差不齐,反应热亦不易散发,因此易产生自加速反应,产物的分子量就较高,分子量分布亦变宽,搅拌速率低于 100 转/分时,甚至易发生爆聚。

聚合体颗粒大小和形态对今后加工使用时的可溶解性极为重要,颗粒太粗肯定难被溶解,同样尺寸的颗粒如其由更微颗粒集结而成时则较易溶于溶剂,经验表明,在搅拌速率 450 转/分下得到的大小为 0.10—0.25mm 的微集结状颗粒是较易溶解适合于进一步加工使用的。

引发剂浓度的影响

引发剂用量的影响见图 1。(其它条件同前,搅拌速度为 450 转/分)。随引发剂 ABIN 用量的减少, PAN 的 $\bar{M}_w$ 可由 40 万增至 178 万,而单体转化率则下降,这也是与自由基聚合的

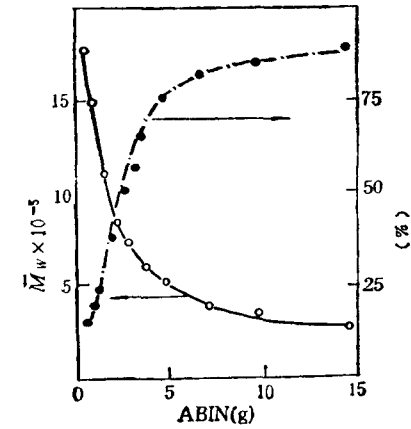


图 1 引发剂 ABIN 用量对转化率及 $\bar{M}_w$ 的影响

减少, PAN 的 $\bar{M}_w$ 可由 40 万增至 178 万,而单体转化率则下降,这也是与自由基聚合的

一般规律相符合的^[6,7]。

单体-水用量比的影响

单体-水用量比的影响见表 3。单体用量大时, 单体液滴之间易相互碰撞而使之增大, 小本体的自加速反应较易发生, 使聚合产物的分子量及单体转化率有所提高, 考虑到控制分子量分布, 一般取单体-水用量比以 1:3 较为适宜。

表 3 单体-水用量比对聚合产物的影响

AN/H ₂ O (Wt/Wt)	1/4	1/3	1/2	2/3
颗粒尺寸 (mm)	0.1—0.2	0.15—0.35	0.2—0.4	0.4—0.6
转化率(%)	47.3	52.1	56.3	60.2
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	78.3	78.4	83.2	90.1
$D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$	—	2.71	—	3.89

表 4 加入第二单体后的转化率及共聚物分子量

AN 用量(g)	190	180	170	180	180
第二单体名称	MA	MA	MA	α -甲基丙烯酸	衣康酸
第二单体用量(g)	10	20	30	20	30.3
转化率(%)	39.5	38.0	48.8	49.5	46.7
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	75.9	97.7	51.0	80.2	91.3

丙烯腈与第二单体的共聚

表 4 给出加入第二单体 MA、 α -甲基丙烯酸或衣康酸的聚合体系下所得共聚产物的结果, 共聚物的红外光谱表明 1740cm^{-1} 处出现吸收带(羰基的伸缩振动), 且该吸收随 MA 加入量增加而增加。引发剂的用量、反应温度和时间、搅拌速率等对共聚产物的影响类似于均聚时的规律。

参 考 文 献

- [1] Stamicarbon, B. V., EP, 1984, 0144793.
- [2] Sarkar, S., Adhikari, M. S., Banerjee, M., and Konar, R. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 36, 1865.
- [3] Sonnerskog, S. H., *Acta Chem. Scand.*, 1954, 8, 579; *ibid*, 1955, 9, 535.
- [4] 小桥利行, 高木唱洋, *JK*, 1984, 59—191704.
- [5] Shibukawa, T., Sone, M., Uchida, A., and Iwahori, K., *J. Polym. Sci., A-1*, 1968, 6, 147.
- [6] 冯新德, 高分子合成化学, 第二章, 科学出版社, 1982.
- [7] 林尚安、陈耘、梁兆熙, 高分子化学, 第五章, 科学出版社, 1982.

SUSPENSION POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

WU Chengxun, HE Jianming and SHI Feizhou

(Chemical Fiber Research Institution, China Textile University, Shanghai 200051)

ABSTRACT

Ultra high molecular weight polyacrylonitrile of $\overline{M}_w = 4.0 \sim 17.8 \times 10^5$ was obtained by suspension polymerization, using azobisisobutyronitrile as initiator and polyvinyl alcohol as suspension agent. The effects of temperature, time, stirring rate, initiator concentration, and monomer to water ratio on the polymerization and the polymer obtained are investigated. By using this method, ultra high molecular weight copolymers of acrylonitrile with methyl acrylate, α -methyl acrylic acid can be also synthesized.

Key words Polyacrylonitrile, Suspension polymerization, Ultra high molecular weight