

水溶性偶氮盐引发制备高分子量聚丙烯腈工艺研究

赵亚奇¹ 蔡甜甜¹ 郭雯静² 马浩龙¹ 吴颐曼¹ 雷顺天¹

(1.河南城建学院材料与化工学院,平顶山 467036;2.郑州大学化工与能源学院,郑州 450001)

摘 要 采用水溶性偶氮盐——偶氮二异丁腈盐酸盐(V50)为引发剂,以丙烯腈/丙烯酰胺/衣康酸(AN/AM/IA)为共聚合反应单体,根据正交试验方案,采用混合溶剂沉淀法合成了具有不同聚合反应转化率和平均分子量的聚丙烯腈(PAN)共聚物。结果表明:反应时间和反应温度是分别影响聚合反应转化率和聚合产物平均分子量最明显的因素。结合不同反应因素的影响显著性,进行验证性实验表明:通过改进正交试验获得的聚合工艺条件能够制备出具有高转化率和高分子量的 PAN 共聚物。PAN 产物的红外谱图上存在较强的氰基($C\equiv N$)和不同波数的羰基($C=O$)吸收峰,表明 AM 和 IA 单体与 AN 发生了共聚合反应。

关键词 混合溶剂沉淀,聚丙烯腈,偶氮二异丁腈盐酸盐,正交试验

Study on preparation process of high molecular weight PAN initiated by water-soluble azo salt

Zhao Yaqi¹ Cai Tiantian¹ Guo Wenjing² Ma Haolong¹ Wu Yiman¹ Lei Shuntian¹

(1.School of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036; 2.School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract With acrylonitrile/acrylamide/itaconic acid (AN/AM/IA) as reaction monomers, according to the orthogonal design experiments, polyacrylonitrile (PAN) terpolymers with different polymerization conversions and average molecular weights were successfully synthesized using the water-soluble azo-salt (R, R' -azo diisobutyramidine dihydrochloride; V50) as initiator through mixed-solvent precipitation method. The experiment results showed that reaction time and reaction temperature were the most significant factors influencing the polymerization conversion and the average molecular weight, respectively. Combined with the influence significance of different reaction factors, it was shown from confirmatory experiments that the PAN terpolymers with high conversion and high molecular weight could be prepared by improving the polymerization process conditions obtained from the orthogonal experiments. In the fourier transform infrared spectrum of PAN products, stronger absorption peaks of nitrile group ($C\equiv N$) and carbonyl group ($C=O$) with different wave numbers can testify that AN/AM/IA monomers was copolymerized during the reaction process.

Key words mixed-solvent precipitation polymerization, polyacrylonitrile, V50, orthogonal experiment

碳纤维在我国国民生活和航空航天领域具有极高的应用前景,而要得到高质量的碳纤维,需对制备碳纤维的常用前驱体聚丙烯腈(PAN)有较为严格的要求^[1-3]。目前工业生产中合成 PAN 的方法很多,常用的聚合工艺主要有均相溶液聚合和水相沉淀聚合两种^[2-4]。其中,水相沉淀聚合采用水作为反应介质,可以减少向溶剂的链转移反应,有利于制备高分子量的 PAN 聚合物。此外,另两种水相聚合

体系,即水相悬浮聚合和混合溶剂沉淀聚合,其反应介质全部(或部分)由水组成,也是制备高分子量 PAN 聚合物的重要途径。关于这两种合成方法的报道也较多,并且混合溶剂沉淀聚合兼具其他 3 种合成方法的优点,具有尤为重要的研究意义^[5-8]。另一方面,各反应因素对合成高品质 PAN 共聚物的影响程度又不尽相同,故探究各因素对 PAN 聚合工艺的影响规律,确定最佳制备工艺条件,对工业

基金项目:国家自然科学基金(51803047);河南省高等学校重点科研项目计划(15A430017)

作者简介:赵亚奇(1985-),男,博士,讲师,主要从事聚丙烯腈的合成及表征研究。

合成高质量 PAN 具有很大的现实意义。

在丙烯腈 (AN) 的混合溶剂沉淀聚合工艺方面,部分学者进行研究时均采用单一油溶性偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂,合成了具有高转化率和分子量的 PAN 共聚物,而关于单一水溶性引发剂的研究却较少^[9-12]。本课题组依据正交试验方案,采用偶氮二异丁腈盐酸盐 (V50) 为聚合反应引发剂,以丙烯酰胺 (AM)、衣康酸 (IA) 为共聚单体,在水/二甲基亚砜 ($H_2O/DMSO$) 混合溶剂中,合成了具有不同高分子量的 PAN 共聚物。根据正交试验结果,分析了控制该聚合反应转化率和聚合产物分子量的影响因素,确定了混合溶剂法进行 AN/AM/IA 三元共聚合的最佳制备条件。同时利用傅里叶变换红外光谱仪对 PAN 共聚物的化学结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 材料

丙烯腈 (AN, 化学纯), 郑州派尼化学试剂厂; 二甲基亚砜 (DMSO, 分析纯), 天津市大茂化学试剂厂; 丙烯酰胺 (AM)、衣康酸 (IA), 均为分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 偶氮二异丁腈盐酸盐 (V50, 纯度 98%), 进口试剂; 去离子水 (H_2O), 市售纯净水。

1.2 实验步骤

1.2.1 PAN 的制备

(1) 由于该聚合反应采用混合溶剂法制备 AN 三元共聚物, 因此单体浓度 $[M]$, 第二单体 AM 用量 $[AM]$, 引发剂浓度 $[V50]$ (占单体浓度), $H_2O/DMSO$ 配比 (以混合溶剂中 $[H_2O]$ 表示), 反应温度 T 和反应时间 t 都会影响最终 PAN 聚合物的转化

率和平均分子量, 采用如表 1 所示的 6 因素 5 水平正交试验表, 其中 $[]$ 代表质量浓度。进行聚合反应时, 以 AN、AM、IA 总量为 100% 进行计算, 固定第三单体 IA 用量为 1%。

(2) 实验步骤: 在三口圆底烧瓶中, 分别加入一定量的 AN、AM、IA 及引发剂 V50, 使之溶解于不同比例的 $H_2O/DMSO$ 混合溶剂中, 固定机械搅拌转速为 500 r/min, 在恒温水浴锅中连续搅拌一段时间, 得到白色聚合物淤浆, 经抽滤、洗涤、烘干后即可得到 PAN 共聚物产品。

(3) 根据建立的正交试验表, 获得具体的试验结果, 对所得聚合反应的最佳制备条件进行验证实验, 从而获得制备高转化率和高分子量 PAN 共聚物的最佳工艺条件。

1.2.2 聚合反应转化率和产物黏均分子量的测定

聚合反应转化率 y 采用称重法进行测量; 产物黏均分子量利用乌氏黏度计在 $30 \pm 0.2^\circ C$ 的恒温玻璃水浴中进行测量, 根据“一点法”公式和 Mark-Howink 方程计算出黏均分子量 M_v ^[13]。

1.2.3 化学结构表征

将干燥后的 PAN 共聚物颗粒样品研成粉末, 经红外光谱仪 (FT-IR, Frontier 型, 美国 PE 公司) 的衰减全反射 (ATR) 附件扫描 16 次, 扫描范围为 $650 \sim 4000 cm^{-1}$, 得归一化谱图。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

在不考虑交互因素条件下, 根据“6 因素 5 水平”正交试验表进行 25 次试验, 所有聚合反应转化率和聚合物黏均分子量的试验结果, 及其所对应的均值和极差见表 1。

表 1 “6 因素 5 水平”正交试验结果

因素	$[M]/\%$	$[AM]/\%$	$[V50]/\%$	$[H_2O]/\%$	$T/^\circ C$	t/h	$y/\%$	$M_v/\times 10^4$
1	17	1	0.4	30	55	1.5	72.78	69.91
2	17	2	0.5	40	58	1.75	74.63	56.46
3	17	3	0.6	50	60	2.0	79.80	61.26
4	17	4	0.7	60	62	2.25	80.43	43.88
5	17	5	0.8	70	65	2.5	78.51	32.57
6	20	1	0.5	50	62	2.5	80.70	39.75
7	20	2	0.6	60	65	1.5	79.97	36.73
8	20	3	0.7	70	55	1.75	58.50	53.85
9	20	4	0.8	30	58	2.0	83.70	27.13

续表

因素	[M]/%	[AM]/%	[V50]/%	[H ₂ O]/%	T/℃	t/h	y/%	M _v /×10 ⁴
10	20	5	0.4	40	60	2.25	80.67	42.38
11	22	1	0.6	70	58	2.25	83.85	59.25
12	22	2	0.7	30	60	2.5	88.42	19.25
13	22	3	0.8	40	62	1.5	86.70	26.20
14	22	4	0.4	50	65	1.75	79.21	43.60
15	22	5	0.5	60	55	2.0	78.36	61.12
16	25	1	0.7	40	65	2.0	85.95	23.39
17	25	2	0.8	50	55	2.25	86.16	42.91
18	25	3	0.4	60	58	2.5	90.83	53.86
19	25	4	0.5	70	60	1.5	68.78	47.43
20	25	5	0.6	30	62	2.0	82.03	26.25
21	27	1	0.8	60	60	1.75	80.43	35.97
22	27	2	0.4	70	62	2.0	76.20	59.53
23	27	3	0.5	30	65	2.25	82.89	19.02
24	27	4	0.6	40	55	2.5	88.22	42.18
25	27	5	0.7	50	58	1.5	86.27	40.08
y 均值 1	77.230	80.742	79.938	81.964	76.804	78.900		
y 均值 2	76.708	81.076	77.072	83.234	83.856	73.192		
y 均值 3	83.308	79.744	82.774	82.428	79.620	81.007		
y 均值 4	82.750	80.068	79.914	82.004	81.212	82.800		
y 均值 5	82.802	81.168	83.100	73.168	81.306	85.336		
y 极差	6.600	1.424	6.028	10.066	7.052	12.144		
M _v 均值 1	52.816	45.654	53.856	32.312	53.994	44.670		
M _v 均值 2	39.968	42.976	44.756	38.722	47.356	47.470		
M _v 均值 3	42.484	43.438	45.134	45.520	41.258	43.113		
M _v 均值 4	38.768	40.844	36.090	46.312	39.722	41.488		
M _v 均值 5	39.356	40.480	33.556	50.526	31.062	37.522		
M _v 极差	14.048	5.174	20.300	18.214	22.932	9.948		

从表 1 中不同试验因素的极差大小看出,所选范围内的各试验因素对聚合反应转化率影响最明显的因素是 t ,其次是 $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{M}]$ 、 T 和 $[\text{V50}]$,影响最不明显的因素是 $[\text{AM}]$ 。根据均值大小分析得出,PAN 产物转化率最高的制备工艺条件为: $[\text{M}]=22\%$ 、 $[\text{AM}]=5\%$ 、 $[\text{V50}]=0.8\%$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]=40\%$ 、 $T=58^\circ\text{C}$ 、 $t=2.5\text{h}$,并定义该工艺条件为“工艺 A”。同样,对于分子量的试验结果分析可知,影响黏均分子量最明显的因素为 T ,其次是 $[\text{V50}]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{M}]$ 和 t ,影响最不明显的因素是 $[\text{AM}]$ 。

试验得出 PAN 产物黏均分子量最高的制备工艺条件为: $[\text{M}]=17\%$ 、 $[\text{AM}]=1\%$ 、 $[\text{V50}]=0.4\%$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]=70\%$ 、 $T=55^\circ\text{C}$ 、 $t=1.75\text{h}$,同时定义该工艺条件为“工艺 B”。此外,从正交试验中确定产物最低黏均分子量的制备工艺条件为: $[\text{M}]=25\%$ 、 $[\text{AM}]=5\%$ 、 $[\text{V50}]=0.8\%$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]=30\%$ 、 $T=65^\circ\text{C}$ 、 $t=2.5\text{h}$,同时定义该工艺条件为“工艺 C”。

对比“工艺 A”、“工艺 B”和“工艺 C”发现,共聚单体 AM 含量对提高聚合反应转化率和聚合物平均分子量的影响程度较小,影响较大的试验因素是

$[\text{H}_2\text{O}]$ 、 T 和 $[\text{M}]$ 。由于采用水溶性引发剂,当 $[\text{M}]$ 不变时, $[\text{H}_2\text{O}]$ 间接影响了 $[\text{V50}]$ 。较短的 t 不利于链增长反应的有效发生,进而影响该聚合反应的转化率。因此,为了获得较高的聚合反应转化率,一般需要高的 $[\text{M}]$ 和 $[\text{V50}]$,略高的 T 和较长的 t ,这些反应因素均能有效的提高单位时间内活性中心的浓度,从而使聚合反应速率增加,聚合反应转化率提高。由于 V50 的水溶性,“工艺 C”中较高的 T 、 $[\text{V50}]$ 和较低的 $[\text{H}_2\text{O}]$ 均能有效加快链终止反应进行,从而使动力学链长降低^[14]。由此可见,从正交试验中获得的最佳工艺条件与水溶性引发剂制备 PAN 共聚物的自由基聚合机理是一致的。

2.2 正交试验结果的验证及分析

依据“工艺 A”、“工艺 B”和“工艺 C”的试验条件,进行 3 组验证性试验,结果见表 2。

表 2 不同工艺的试验验证结果

聚合 工艺	$[\text{M}]$ / %	$[\text{AM}]$ / %	$[\text{V50}]$ / %	$[\text{H}_2\text{O}]$ / %	T / ℃	t / h	y / %	M_v / $\times 10^4$
工艺 A	22	5	0.8	40	58	2.50	86.24	28.60
工艺 B	17	1	0.4	70	55	1.75	6.63	32.09
工艺 C	25	5	0.8	30	65	2.50	83.95	10.71

从表 2 数据可以看出,采用“工艺 A”制备 PAN 共聚物的聚合反应转化率,其数值仅比最高聚合反应转化率组(18)低了 4.59%,且该工艺获得的 PAN 聚合产物颜色较黄。而对于“工艺 B”,根据自由基聚合机理,虽然其每项试验因素都有利于制备高分子量的 PAN 共聚物,但针对该工艺而言,仅在实验进行到 1.5h 后聚合体系才开始出现乳白色产物,造成该实验转化率较低,导致该 PAN 共聚物的分子链链长不足以增至最长。而 6.63% 的聚合反应转化率仍使该工艺的 PAN 产物具有高达 32.09×10^4 的黏均分子量,表明“工艺 B”具有制备高分子量 PAN 共聚物的潜力。“工艺 C”与“工艺 B”对比,前 5 个试验因素均与“工艺 B”取值大小相反,仅制得具有 10.71×10^4 的低分子量 PAN 产物,且低于上述 25 组试验数据中的最低分子量组(试验 23,其值为 19.02×10^4)。这同样与自由基动力学机理是一致的^[14]。

为了便于对比,固定 $t = 2\text{h}$,在“工艺 A”和“工艺 B”的基础上进行改进,具体工艺参数见表 3。“工艺 A-1”相对于“工艺 A”改变了试验因素 $[\text{AM}]$ 和 $[\text{V50}]$,且这两因素是影响转化率显著性最弱和

次弱的试验因素,均对应于“第二大均值”。“工艺 B-1”相对于“工艺 B”改变了影响产物分子量的第四显著性因素的试验因素 $[\text{M}]$,同样对应于“第二大均值”。同时,采用“工艺 D”作为综合改进方案进行对比。上述 3 个工艺的具体试验结果见表 3。

表 3 基于表 2 的改进试验方案

聚合 工艺	$[\text{M}]$ / %	$[\text{AM}]$ / %	$[\text{V50}]$ / %	$[\text{H}_2\text{O}]$ / %	T / ℃	t / h	y / %	M_v / $\times 10^4$
工艺 A-1	22	2	0.6	40	58	2	90.18	39.49
工艺 B-1	22	1	0.4	70	55	2	52.12	97.66
工艺 D	22	1	0.5	70	60	2	83.97	63.40

从表 3 可知,改变了两个试验因素的“工艺 A-1”,在 t 略短的条件下,仍取得了高的聚合反应转化率,基本接近试验 18 获得的最大转化率,其分子量由于 $[\text{V50}]$ 的降低而提高。改变了不利于聚合反应进行的实验因素 $[\text{M}]$ 的“工艺 B-1”,其聚合反应转化率和产物分子量均获得大幅度提高,尤其是产物分子量超过了上述 25 次正交试验的最大值。而综合改进方案“工艺 D”(即 $[\text{M}] = 22\%$, $[\text{AN}] = 98\%$, $[\text{AM}] = [\text{IA}] = 1\%$, $[\text{V50}] = 0.5\%$, $[\text{H}_2\text{O}/\text{OMSO}] = 70/30$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 2\text{h}$) 的试验结果处于上述改进工艺之间,较好地协调了聚合反应转化率和产物分子量之间的关系。

2.3 FT-IR 分析

对“工艺 A”、“工艺 A-1”、“工艺 B”、“工艺 B-1”、“工艺 C”和“工艺 D”制备的 6 种 PAN 共聚物(PAN-A、PAN-B、PAN-C、PAN-A1、PAN-B1、PAN-D)以及在相似试验条件下($[\text{M}] = 22\%$, $[\text{AM} + \text{IA}] = 0\%$, $[\text{V50}] = 0.5\%$, $[\text{H}_2\text{O}] = 50\%$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 2\text{h}$) 制备的 PAN 均聚物(Homo-PAN)进行 FT-IR 测试,结果见图 1。

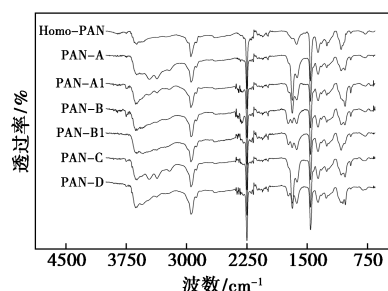


图 1 不同 PAN 聚合物的 FT-IR 谱图

由图 1 可知, 2940cm^{-1} 和 2870cm^{-1} 左右的吸收峰归因于 CH 、 CH_2 中的 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动^[15];

2240 cm^{-1} 附近的吸收峰归因于—CN的伸缩振动,说明AN单元在共聚物中呈长链连续性存在^[16]; 1375 cm^{-1} 和1083 cm^{-1} 附近的吸收峰是由于C—H单键的面内弯曲振动引起的;500~1000 cm^{-1} 范围内的特征吸收峰主要归因于C—H单键的面外弯曲振动。1730 cm^{-1} 和1680 cm^{-1} 的特征吸收峰是由于C=O的伸缩振动引起的,前者对应于—COOH基团中C=O的伸缩振动,后者对应于—CONH基团中C=O的伸缩振动^[17]。可以看出,单体AM和IA与AN单体发生了共聚反应^[18-19]。对比6种不同工艺制备的PAN共聚物,由于固定了IA单体的用量,1730 cm^{-1} 对应C=O的吸收峰强度变化不明显;而AM单体用量的变化使得1680 cm^{-1} 对应C=O的吸收峰强度变化较为明显,尤其以PAN-A、PAN-A1和PAN-C这3种共聚物的吸收峰强度最强,主要是由于其喂料时AM单体含量较多引起的,这充分说明三元共聚合的复杂性。但是,1627 cm^{-1} 明显存在于7种不同的PAN聚合物中,以及1730 cm^{-1} 和1680 cm^{-1} 两个波数对应的C=O较弱的吸收峰也明显存在于Homo-PAN聚合物中,主要是由于AN在聚合反应中,—CN易发生水解生成含C=O的—COOH和—CONH基团^[19-20]。随着各单体配比的变化,其对应特征吸收峰谱峰的位置基本不发生变化。

3 结语

综上所述,采用混合溶剂沉淀聚合工艺,对AN/AM/IA进行三元共聚合的改进方案为:单体浓度 $[M]=22\%$,共聚合反应单体中 $[AN]=98\%$ 、 $[AM]=[IA]=1\%$,引发剂浓度 $[V50]=0.5\%$,混合溶剂质量配比为 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}=70/30$,反应温度 $T=60^\circ\text{C}$,反应时间 $t=2\text{h}$,可制得具有高转化率和高分子量的PAN共聚物。

参考文献

- [1] 王成国,朱波.聚丙烯腈基碳纤维[M].北京:科学出版社,2011,11-15.
- [2] Gupta A K, Paliwal D K, Bajaj P. Acrylic precursors for carbon fibers[J]. Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 1991, C31(1): 1-89.
- [3] Sen K, Bahrami S H, Bajaj P. High-performance acrylic fibers[J]. Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 1991, C36(1): 1-76.
- [4] 赵亚奇,杜玲枝,张俊超,等.非均相聚合工艺制备高分子量聚丙烯腈的研究进展[J].化工新型材料,2013,41(1):22-24.
- [5] Bajaj P, Sreekumar T V, Sen K. Effect of reaction medium on radical copolymerization of acrylonitrile with vinyl acids[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79: 1640-1652.
- [6] Moghadam S S, Bahrami S H. Copolymerization of acrylonitrile-acrylic acid in DMF-water mixture[J]. Iranian Polymer Journal, 2005, 14(12): 1032-1041.
- [7] Chen H, Liu J S, Liang Y, et al. Copolymerization of acrylonitrile with methyl vinyl ketone[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99: 1940-1944.
- [8] 陈厚,张旺玺,王成国,等.悬浮与溶液聚合合法合成丙烯腈共聚物的对比[J].合成纤维,2002,31(3):10-13.
- [9] Chen H, Qu R J, Ji C N, et al. Copolymerization kinetics of acrylonitrile with amino ethyl-2-methyl propenoate in $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ mixture[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101: 2095-2100.
- [10] Tsai J S, Lin C H. Effect of comonomer composition on the properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 43: 679-685.
- [11] Tsai J S, Lin C H. The effect of the side chain of acrylate comonomers on the orientation, pore-size, and properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42: 3039-3044.
- [12] 张旺玺,李木森,徐忠波,等.丙烯腈与衣康酸在 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ 中的聚合及聚合物性能表征[J].高分子学报,2003(1):83-87.
- [13] 张兴英,李齐方.高分子科学实验(第二版)[M].北京:化学工业出版社,2007,152-155.
- [14] 潘祖仁.高分子化学(第五版)[M].北京:化学工业出版社,2011,65-98.
- [15] Mathakly I, Vanganl V, Rakshit A K. Terpolymerization of acrylamide, acrylic acid, and acrylonitrile: synthesis and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69: 217-228.
- [16] Minagawa M, Miyano K, Takahashi M, et al. Infrared characteristic absorption bands of highly isotactic poly(acrylonitrile)[J]. Macromolecules, 1988, 21: 2387-2391.
- [17] 杨万泰.聚合物材料表征与测试[M].北京:中国轻工业出版社,2008,17-18.
- [18] 王永伟,朱波,赵亚奇,等.水相沉淀法制备丙烯腈/丙烯酰胺共聚物的工艺研究[J].化工新型材料,2010,38(1):88-91.
- [19] 于宽,朱波,王永伟,等.水相沉淀法制备丙烯腈-丙烯酰胺共聚物及其结构研究[J].功能材料,2012,43(18):2573-2576.
- [20] Bajaj P, Paliwal D K, Gupta A K. Acrylonitrile-acrylic acids copolymers: I. synthesis and characterization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 49: 823-833.

收稿日期:2018-12-29

修稿日期:2019-03-18