

# 碳酸乙烯酯溶剂中丙烯腈的聚合行为

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** 以碳酸乙烯酯为溶剂, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 采用溶液自由基聚合的方法对丙烯腈(AN)均聚合、丙烯腈/衣康酸(AN/IA)二元共聚及丙烯腈/衣康酸/丙烯酸甲酯(AN/IA/MA)三元共聚进行了研究。考察了反应温度对丙烯腈均聚合, 以及聚合单体浓度对丙烯腈共聚的影响, 在60℃合成了相对分子质量高于 $4.5 \times 10^5$ 、单体转化率高于85%的丙烯腈均聚物及共聚物。采用正十二烷基硫醇(DDT)和甲酰基哌啶(FP)作为链转移剂, 对AN均聚物、AN/IA及AN/IA/MA共聚物的相对分子质量进行调控, 考察了链转移剂浓度对聚合物相对分子质量和单体转化率的影响。结果表明,  $w(\text{DDT})$ 为0.25%时(以单体质量计), 聚合物相对分子质量可有效调节到 $1 \times 10^5$ , 而单体转化率保持在80%以上。

**关键词** 碳酸乙烯酯, 衣康酸, 丙烯酸甲酯, 丙烯腈, 链转移剂

中图分类号: O631.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)09-0990-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00498

碳纤维是具有高比强度、高比模量、耐热、耐腐蚀、耐疲劳和抗蠕变等特性的一种高性能纤维材料<sup>[1-2]</sup>。其中聚丙烯腈基碳纤维由于其突出的力学性能<sup>[3-6]</sup>, 作为增强材料已广泛应用于航空航天、国防建设、体育休闲用品、医疗器械和建筑等行业。聚合物强度通常随着相对分子质量的增加而增加, 因此采用相对相对分子质量高的聚丙烯腈聚合物是生产高强度碳纤维的重要途径<sup>[7-8]</sup>。目前工业上生产聚丙烯腈纤维最常用的工艺为丙烯腈自由基溶液聚合, 采用的溶剂主要有极性有机溶剂和无机盐溶剂<sup>[9-10]</sup>。无机盐溶剂中的金属离子残余很难从聚合物中除去, 在高温下碳化时产生空隙, 使碳纤维强度下降<sup>[11]</sup>。采用强极性的DMF和DMSO等有机溶剂, 使原丝具有取向度高、强度高、结构致密和结晶度高等优点<sup>[12]</sup>, 但是由于其链转移常数大, 难以得到相对分子质量高的聚丙烯腈<sup>[9]</sup>。为了得到相对分子质量高的聚丙烯腈, 通常要改变聚合反应的介质和引发剂的组合, 或采用新的聚合方法等<sup>[10]</sup>。本文采用链转移常数小, 且更为环保的碳酸乙烯酯(EC)作为溶剂体系进行丙烯腈自由基溶液聚合, 合成了具有相对分子质量较高的丙烯腈均聚物及其共聚物, 并考察了不同反应条件对丙烯腈聚合反应的单体转化率和聚合物的相对分子质量的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

丙烯腈(天津市福晨化学试剂厂), 分析纯, 精馏收集76~77℃馏分; 衣康酸(中国医药集团上海化学试剂公司), 化学纯, 在使用前用蒸馏水进行重结晶提纯; 偶氮二异丁腈(北京化工厂), 化学纯, 在使用前用丙酮进行重结晶提纯; 丙烯酸甲酯MA, 北京东方泛海化工有限公司, 分析纯, 使用前先用分子筛干燥然后减压蒸馏; 正十二烷基硫醇(DDT, 南京华晨精细化工有限公司), 化学纯, 直接使用; 甲酰基哌啶(FP, 中国医药集团上海化学试剂公司), 化学纯, 直接使用。碳酸乙烯酯(EC, 上海腾越化工原料有限公司), 工业级, 直接使用。

1835型乌氏粘度计(上海密通科技有限公司); 真空干燥箱; 电子天平; 秒表。

### 1.2 实验方法

按配比将引发剂AIBN、聚合单体和溶剂EC加入装有机械搅拌器和冷凝管的三口烧瓶中, N<sub>2</sub>气鼓

泡 20 min 除去体系中的 O<sub>2</sub> 气,然后在一定温度、N<sub>2</sub> 气保护和机械搅拌下进行单体自由基聚合反应 24 h。反应结束后在热水中沉淀拉丝,经甲醇抽提,60 ℃ 干燥至恒重。

1.3 相对分子质量的测定

用乌氏粘度计以 DMF 为溶剂,在 35 ℃ 恒温水浴中测定聚合物的粘度,丙烯腈聚合物的质均相对分子质量按下面的经验公式计算<sup>[13]</sup>:

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

采用称重法<sup>[14]</sup>测定单体的总转化率。

2 结果与讨论

2.1 温度对丙烯腈均聚反应的影响

聚合反应温度对丙烯腈(AN)均聚合反应单体转化率和聚合物相对分子质量的影响如图 1 所示。

图 1 表明,温度升高,提供给体系的能量增加,使引发剂分解的速率加快,同一时刻参加反应的单体增多,促使活性中心与单体的碰撞机率增加,从而使反应速率加快,聚合反应的转化率升高。当温度为 50 ℃ 时,由于引发剂分解速率慢,生成的自由基活性中心少,反应速率慢,且反应数小时后,聚合体系粘度较大,可能使单体被包埋而无法参与反应,导致单体转化率低于 80%,而相对分子质量高达 8 × 10<sup>5</sup> 以上。当温度为 70 ℃ 时,聚合转化率增加至 90% 以上,而相对分子质量则降至 2.5 × 10<sup>5</sup> 左右。由此可见,升高温度能加快聚合速率,提高单体转化率,但使聚合物相对分子质量降低。

2.2 不同单体浓度对聚合反应的影响

AN 均聚物制成的纤维缺乏柔韧性,在制备碳纤维的预氧化过程中放热集中,易断丝。加入共聚单体后在制取碳纤维时可使纤维反应活化能降低,有利于环化和交联,缓和预氧化放热反应,改善纤维的致密性和均匀性,且能减少主链断裂机会,保证碳纤维的

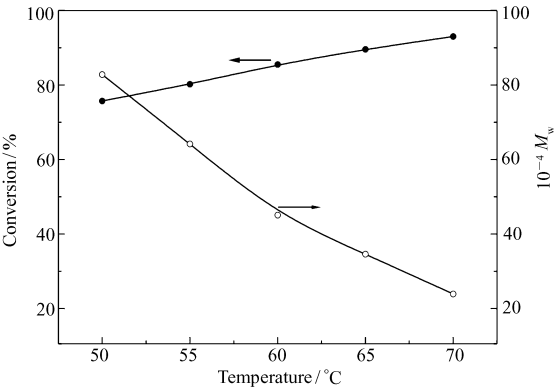


图 1 单体转化率和相对分子质量与聚合温度的关系曲线

Fig. 1 Plots of polymer *M<sub>w</sub>*s and monomer conversions versus temperature

*w* (monomer) = 20%, *w* (initiator) = 0.5%; temperature: 60 ℃; reaction time: 24 h; solvent: EC

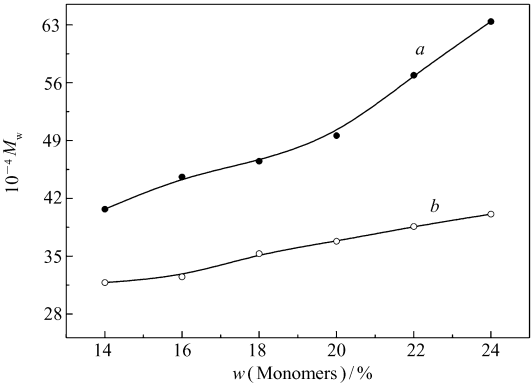


图 2 聚合物相对分子质量与单体质量分数的关系曲线

Fig. 2 Plots of polymer *M<sub>w</sub>*s versus monomer mass fraction

*m* (AN) : *m* (IA) : a. 99 : 1; b. 98 : 2. *w* (initiator) = 0.5%; temperature: 60 ℃; reaction time: 24 h; solvent: EC

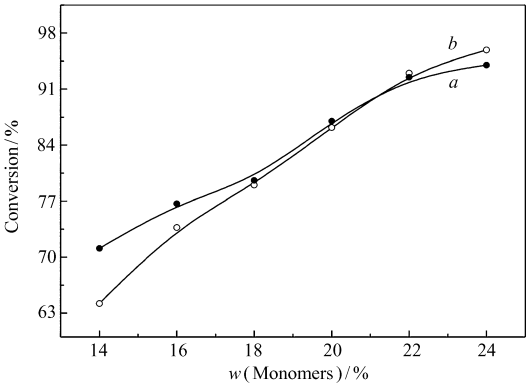


图 3 共聚单体转化率与单体质量分数的关系曲线

Fig. 3 Plots of monomer conversions versus monomer mass fraction

*m* (AN) : *m* (IA) : a. 99 : 1; b. 98 : 2. *w* (initiator) = 0.5%; temperature: 60 ℃; reaction time: 24 h; solvent: EC

强度<sup>[15-16]</sup>。图 2 为 EC 体系中加入共聚单体 IA 时单体浓度变化对 AN 溶液自由基共聚合的影响。

从图 3 可看出,当  $m(\text{AN}):m(\text{IA}) = 99:1$  时,AN/IA 二元共聚物相对分子质量高于  $4 \times 10^5$ ,且当单体质量分数增加至 24% 时,聚合物相对分子质量增加至  $6.3 \times 10^5$  左右;当  $m(\text{AN}):m(\text{IA}) = 98:2$  时,聚合物相对分子质量也为  $3 \times 10^5$ ,可见 IA 的增加使聚合物相对分子质量有所下降。从图 3 可见,单体配比对单体质量分数和转化率间的关系影响不大,只要单体质量分数大于 20%,单体转化率均高于 85%。

图 4 和图 5 为单体浓度变化对 AN/IA/MA 三元共聚物相对分子质量和单体转化率的关系曲线。随着单体浓度的变化,单体转化率和聚合物相对分子质量呈同方向变化的趋势。在单体配比为  $m(\text{AN}):m(\text{IA}):m(\text{MA}) = 96:1:3$ ,单体质量分数由 14% 增加至 24% 时,聚合物相对分子质量由  $3.8 \times 10^5$  增加至  $6.0 \times 10^5$  左右;当单体质量分数大于 22% 时,聚合物相对分子质量高于  $5.0 \times 10^5$ ,单体转化率高于 85%。

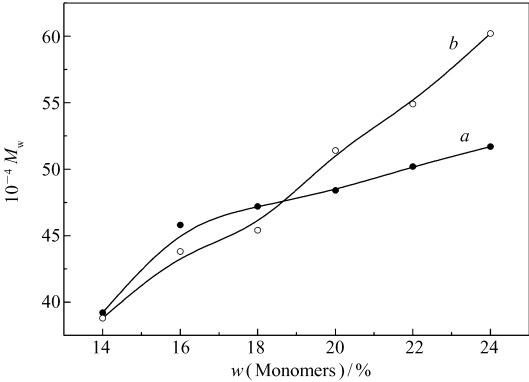


图 4 共聚物相对分子质量与单体质量分数的关系曲线  
Fig. 4 Plots of polymer  $M_w$ s versus monomer mass fraction  
 $m(\text{AN}):m(\text{IA}):m(\text{MA})$ : a. 97:1:2; b. 96:1:3.  $w(\text{Initiator}) = 0.5\%$ ; temperature:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; reaction time: 24 h; solvent: EC

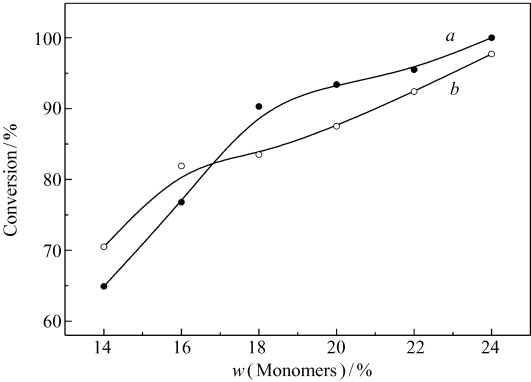


图 5 共聚单体转化率与单体质量分数的关系曲线  
Fig. 5 Plots of monomer conversions versus monomer mass fraction  
 $m(\text{AN}):m(\text{IA}):m(\text{MA})$ : a. 97:1:2; b. 96:1:3.  $w(\text{Initiator}) = 0.5\%$ ; temperature:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; reaction time: 24 h; solvent: EC

2.3 链转移剂对聚合反应的影响

在 EC 体系中,由于 EC 链转移常数小,合成得到的聚合物相对分子质量较高,有利于聚合物力学性

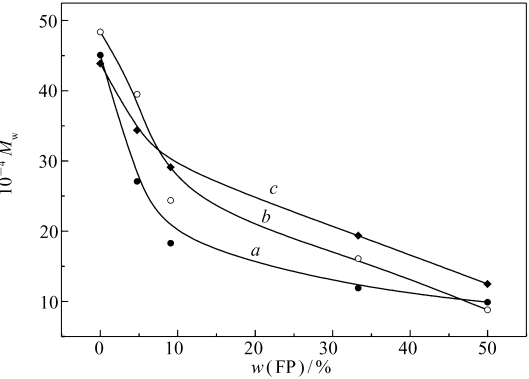


图 6 聚合物相对分子质量与 FP 含量的关系曲线  
Fig. 6 Plots of polymer  $M_w$ s versus FP mass fraction  
 $m(\text{AN}):m(\text{IA}):m(\text{MA})$ : a. 100:0:0; b. 99:1:0; c. 98:1:1.  $w(\text{initiator}) = 0.5\%$ ; temperature:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; reaction time: 24 h; solvent: EC

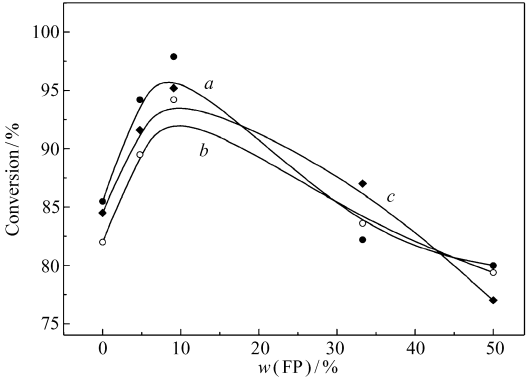


图 7 聚合单体转化率与 FP 含量的关系曲线  
Fig. 7 Plots of monomer conversions versus FP mass fraction  
 $m(\text{AN}):m(\text{IA}):m(\text{MA})$ : a. 100:0:0; b. 99:1:0; c. 98:1:1.  $w(\text{initiator}) = 0.5\%$ ; temperature:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; reaction time: 24 h; solvent: EC

能的提高。但是聚合物纺丝液粘度太大,不利于纺丝,需要加入链转移剂调控其相对分子质量。在单体质量分数为 20% 的条件下,考察两类不同链转移剂甲酰基哌啶 (FP) (图 6,图 7) 和正十二烷基硫醇 (DDT) (图 8,图 9) 对 EC 体系丙烯腈溶液自由基均聚和共聚的调控行为。

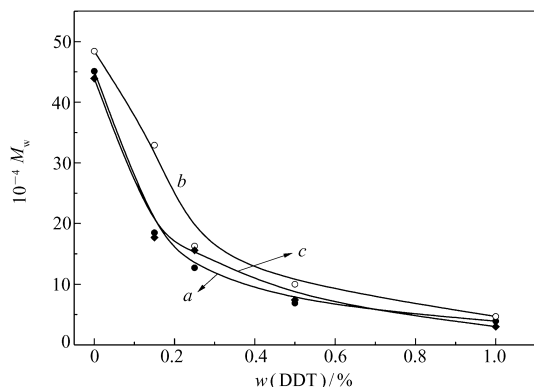


图 8 聚合物相对分子质量与 DDT 含量的关系曲线

Fig. 8 Plots of polymer  $M_w$ s versus DDT mass fraction

$m(\text{AN}):m(\text{IA}):m(\text{MA})$ ; a. 100:0:0; b. 99:1:0; c. 98:1:1.  
 $w(\text{initiator}) = 0.5\%$ ; temperature: 60 °C; reaction time: 24 h;  
solvent: EC

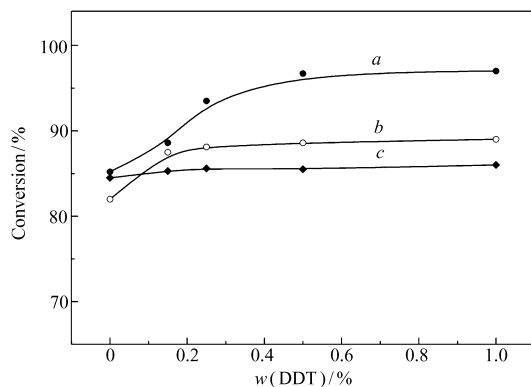


图 9 聚合单体转化率与 DDT 含量的关系曲线

Fig. 9 Plots of monomer conversions versus DDT mass fraction

$m(\text{AN}):m(\text{IA}):m(\text{MA})$ ; a. 100:0:0; b. 99:1:0; c. 98:1:1.  
 $w(\text{initiator}) = 0.5\%$ ; temperature: 60 °C; reaction time: 24 h;  
solvent: EC

图 6 为以甲酰基哌啶 (FP) 作为链转移剂对 AN 均聚和 AN/IA 二元共聚以及 AN/IA/MA 三元共聚物相对分子质量的影响。从图 6 可以看到, AN 无论是均聚还是共聚合, 均需要加入较多的 FP 才能有效的降低聚合物的相对分子质量。这无疑会增加聚合体系中的杂质, 不利于聚合物的提纯和分离。图 7 为加入 FP 对聚合转化率的影响。由图 7 可见, 随着 FP 的增加, 单体转化率先增加后降低, 这主要是由于加入少量的链转移剂 FP 后使聚合体系粘度下降, 从而使单体转化率有所提高。但当 FP 的量大于 9.1% 后, 聚合体系粘度过大, 造成单体被包埋, 不能充分反应, 导致单体转化率下降; 由图 8 可以看到, 正十二烷基硫醇对聚合物相对分子质量的调节作用显著,  $w(\text{DDT})$  为单体质量的 0.25% 时, 聚合物相对分子质量即可调节至  $10^5$ 。而对单体的转化率 (图 9) 的影响不大, 均能保持在 80% 以上。因此, 以正十二烷基硫醇作为链转移剂比较合适。

### 3 结 论

以碳酸乙烯酯为溶剂, AIBN 引发 AN 溶液自由基聚合, 在 60 °C 下, 单体总质量分数为聚合体系的 20% 时, 可以得到单体转化率高于 80%、聚合物相对分子质量适中 ( $3.5 \times 10^5 \sim 4.5 \times 10^5$ ) 的丙烯腈均 (共) 聚物。随着温度的升高, 单体转化率增加但聚合物相对分子质量明显下降。单体转化率和聚合物相对分子质量随单体浓度变化呈同方向变化。正十二烷基硫醇对聚合物相对分子质量的调节作用显著, 含量为单体质量的 0.25% 时, 聚合物相对分子质量就可调节到  $1 \times 10^5$ 。

### 参 考 文 献

- [1] ZHANG Wangxi, WANG Yanzhi, WANG Chengguo, *et al.* Study of the Manufacture Process of Polyacrylonitrile Based Carbon Fibers[J]. *Sci Technol Chem Ind*, 2001, 9(5): 12-15 (in Chinese).  
张旺玺, 王艳芝, 王成国, 等. 聚丙烯腈基碳纤维的制备工艺过程和纤维结构研究[J]. 化工科技, 2001, 9(5): 12-15.
- [2] WANG Zhanwu, JI Zhen. Investigation of the Properties of Polyacrylonitrile Precursors[J]. *Carbon Tech*, 1999, (3): 14-18 (in Chinese).  
王占武, 纪箴. 聚丙烯腈原丝性能研究[J]. 炭素技术, 1999, (3): 14-18.
- [3] Kate S R Dha, Bahl O P. Effect of Carbon Fiber Surface Functional Groups on the Mechanical Properties of Carbon Composites with HTT[J]. *Carbon*, 2003, 41(7): 1193-1203.
- [4] Lanicin M, Marhic C. TEM Study of Carbon Fiber Reinforced Aluminium Matrix Composites; Influence of Brittle Phases and

- Interface on Mechanical Properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2000, **20**(10):1493-1503.
- [5] WANG Maozhang. PAN Based Carbon Fiber[J]. *New Carbon Mater*, 1998, **13**(4):79 (in Chinese).  
王茂章. 聚丙烯腈基碳纤维[J]. 新型碳材料, 1998, **13**(4):79.
- [6] ZHAO Jiaxiang, WANG Manxia. Development and Application of High Properties Carbon Fibers for Composite Materials [J]. *New Carbon Mater*, 2000, **15**(1):68-75 (in Chinese).  
赵稼祥, 王曼霞. 复合材料用高性能碳纤维的发展和应用[J]. 新型碳材料, 2000, **15**(1):68-75.
- [7] ZHANG Wangxi. PAN Based Carbon Fiber[M]. Shanghai: Donghua University Press, 2005:28-39 (in Chinese).  
张旺玺. 聚丙烯腈基碳纤维[M]. 上海: 东华大学出版社, 2005:28-39.
- [8] Bajaj P, Streekumar T V, Sen K. Structure Development during Dry-jet-wet Spinning of Acrylonitrile/Vinyl Acids and Acrylonitrile/Methyl Acrylate Copolymers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, **86**:773-787.
- [9] Morgan P E. Carbon Fibers and Their Composites[M]. London: Taylor & Francis Group Press, 2005.
- [10] ZHANG Wangxi, LI Musen, WANG Chengguo, *et al.* Manufacture and Properties of High Average Molecular Weight Polyacrylonitrile and Its Application[J]. *Polym Bull*, 2002, (5):49-53 (in Chinese).  
张旺玺, 李木森, 王成国, 等. 高平均相对分子质量聚丙烯腈的制备、性能和应用[J]. 高分子通报, 2002, (5):49-53.
- [11] SUN Jinfeng, CHEN Jie, LIU Weiling, *et al.* Discussion of the Effect of PAN Precursor on the Property of Carbon Fiber[J]. *Hi-Tech Fiber Appl*, 2006, **31**(2):37-41 (in Chinese).  
孙金峰, 陈杰, 刘伟凌, 等. PAN 原丝性能对碳纤维强度影响的探讨[J]. 高科技纤维与应用, 2006, **31**(2):37-41.
- [12] DONG Xuemei, GUAN Xi, WANG Yanxiang. The New Development of PAN-based Carbon Fibers and Spinning Process [J]. *J Laiyang Agric College*, 2003, **20**(1):32-35 (in Chinese).  
董雪梅, 管欣, 王延相. 聚丙烯腈碳纤维及其原丝纺丝工艺的新发展[J]. 莱阳农学院学报, 2003, **20**(1):32-35.
- [13] Hurata M, Tsunashima Y, Brandrup J, *et al.* Polymer Handbook[M]. 3rd Ed. New York: Wiley, 1989:VIII/8.
- [14] CHEN Xi, HUANG Xiang'an. Chemical Fiber Experimental Course[M]. Beijing: Textile Industrial Press, 1988:12 (in Chinese).  
陈稀, 黄象安. 化学纤维实验教程[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1988:12.
- [15] Bang Y H, Lee S, Cho H H. Effect of Methyl Acrylate Composition on the Microstructure Changes of High Molecular Weight Polyacrylonitrile for Heat Treatment[J]. *J Appl Polym Sci*, 1998, **68**(13):2205-2213.
- [16] Chang S H. Thermal Analysis of Acrylonitrile Copolymers Containing Methyl Acrylate[J]. *J Appl Polym Sci*, 1994, **54**:405-407.

## Acrylonitrile Polymerization Behavior in the Ethylene Carbonate

BAI Yungang, ZHANG Guibao\*, LI Baixiang, LI Yuesheng

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

**Abstract** An homopolymer and acrylonitrile/itaconic acid (AN/IA) bipolymer and AN/IA/MA (methacrylate) terpolymer were prepared in ethylene carbonate (EC) solution using azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator *via* the free radical solution polymerization method. Effect of reaction temperature on AN homopolymerization and effect of monomer concentration on the copolymerization were investigated. AN copolymer with a relative molecular mass of  $4.5 \times 10^5$  and monomer conversion of 85% was synthesized. Relative molecular masses of AN homopolymer, AN/IA and AN/IA/MA copolymers were controlled through *N*-formylpiperidine (FP) and 1-dodecanethiol (DDT) as chain transfer agents. Influence of the mass fraction of chain transfer agents on the molecular mass and conversion rate of the copolymers were also studied. The results shows that a polymer with molecular mass of  $1 \times 10^5$  and monomer conversion of 80% was obtained by 0.25% mass fraction of DDT as chain transfer agent.

**Keywords** ethylene carbonate, itaconic acid, methylacrylate, acrylonitrile, chain transfer agent