

# 丙烯腈水相沉淀聚合引发机理的研究

Research on the Initiation Mechanism of Aqueous  
Deposited Polymerization of Acrylonitrile

赵亚奇, 王成国, 朱 波, 王延相, 王启芬

(山东大学 材料科学与工程学院碳纤维中心, 济南 250061)

ZHAO Ya-qi, WANG Cheng-guo, ZHU Bo, WANG Yan-xiang, WANG Qi-fen

(Carbon Fiber Center, School of Materials

Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

**摘要:** 综述了无机引发剂引发丙烯腈水相沉淀聚合的反应机理, 其特点是在主氧化剂(过硫酸盐或氯酸盐)存在的无机引发体系中, 易产生离子型自由基引发丙烯腈的水相沉淀聚合反应。

**关键词:** 丙烯腈; 水相沉淀聚合; 引发机理

中图分类号: T Q340.13 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)03-0077-04

**Abstract:** The initiation mechanism of aqueous deposited polymerization of acrylonitrile initiated by inorganic initiators was reviewed. Ionic radicals were easily produced to initiate the aqueous deposited polymerization of acrylonitrile in the presence of main oxidants, such as persulfate and chlorate in the inorganic initiation systems.

**Key words:** acrylonitrile; aqueous deposited polymerization; initiation mechanism

碳纤维具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗辐射、导电、传热、减震、降噪和比重小等一系列优异性能, 属于典型的高性能纤维, 已广泛应用于航空航天、国防军事等尖端领域以及高级体育用品、医疗器械等民用行业<sup>[1-4]</sup>。在制备碳纤维的众多前驱体中, 由聚丙烯腈(PAN)纤维烧蚀得到的碳纤维综合性能最好<sup>[5,6]</sup>, 占生产总量的90%以上, 使其成为生产碳纤维最具潜力的前驱体。

聚丙烯腈的生产主要有溶液聚合一步法(均相聚合)和水相沉淀聚合二步法(非均相聚合), 前者聚合物溶于反应溶剂, 经脱单体和脱泡处理后, 无需进行造粒和溶解工序即可进行纺丝, 后者聚合物以颗粒状在反应介质——水中沉淀出来, 需经分离干燥和溶解工序, 并脱泡后才能制得纺丝原液。鉴于水相沉淀聚合采用链转移反应常数为0的水作为反应介质, 使获得的丙烯腈(AN)共聚物比前者具有较高的平均分子量, 可为制备高性能的聚丙烯腈原丝提供分子量合适的纺丝原液, 丙烯腈的水相沉淀聚合已越来越受到人们的关注。

国内外文献报道的水相沉淀聚合较多用于腈纶的生产, 用于生产高性能碳纤维的技术报道较少。采用含有碱金属离子的水溶性氧化-还原体系作引发剂<sup>[7-14]</sup>, 易在配制纺丝溶液时引入碱金属离子。在纺

丝前进行去金属离子处理, 不但增加了生产环节和成本, 也可能会引入其它杂质, 而关于采用不含碱金属离子的水溶性体系作引发剂合成聚丙烯腈的报道较少。本文主要讨论了无机引发剂引发丙烯腈水相沉淀聚合的反应机理。

## 1 丙烯腈的水相沉淀聚合

聚丙烯腈的合成一般遵循自由基反应机理, 而自由基聚合反应的引发剂, 按其溶解能力分为: 油溶性引发剂(如偶氮二异丁腈AIBN、过氧化苯甲酰BPO等)和水溶性引发剂(如过硫酸钾 $K_2S_2O_8$ 、过硫酸钠 $Na_2S_2O_8$ 等)<sup>[15]</sup>。丙烯腈(AN)的溶液聚合一般采用油溶性引发剂引发反应, 而水相沉淀聚合采用水溶性引发剂引发聚合反应。水相沉淀聚合以水作为反应介质, 单体在水中具有一定的溶解度, 聚合物不溶于水而不断地从水相中沉淀出来。水相沉淀聚合具有下列优点<sup>[16]</sup>:

(1) 通常采用水溶性氧化-还原引发体系, 引发剂的分解活化能较低, 聚合可在30~55℃之间甚至更低的温度下进行, 所得产物色泽较白。

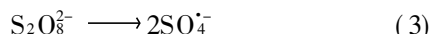
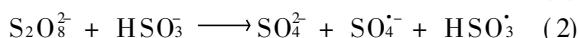
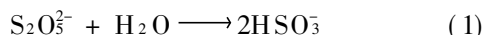
(2) 反应热容易控制, 得到的产品分子量分布较窄。

(3) 聚合速度较快, 聚合转化率较高。

由于丙烯腈在水中具有一定的溶解度<sup>[17]</sup>, 因此聚丙烯腈的合成可以采用水相沉淀聚合。AN 的水相沉淀聚合一般采用水溶性氧化-还原体系作为引发剂, 国外早在 20 世纪 40 年代中期就着手研究, 世界上最早生产腈纶的(1950 年)是美国 Du Pont 以二步法聚合, 开始年产 13 万吨的腈纶(商品名 Orlan)<sup>[18]</sup>。J. R. Ebdon 等<sup>[7,8]</sup>采用焦亚硫酸钠-过硫酸铵(或过硫酸钾)组成的氧化-还原引发体系合成了 PAN 均聚物, P. Bajaj 等<sup>[19]</sup>采用焦亚硫酸钠-过硫酸铵组成的引发体系分别合成了丙烯腈和丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸的共聚物。韩娜等<sup>[11]</sup>采用过硫酸钾-亚硫酸氢钠组成的氧化-还原引发体系合成了丙烯腈-丙烯酸甲酯的共聚物。

## 2 丙烯腈水相沉淀聚合的引发机理

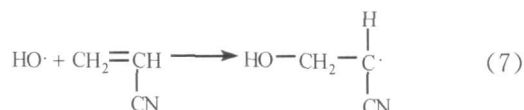
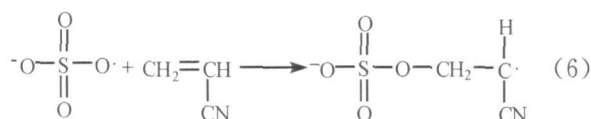
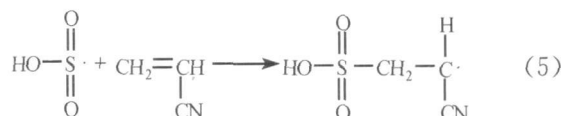
### 2.1 过硫酸盐-焦亚硫酸盐(或亚硫酸氢盐)氧化-还原引发体系



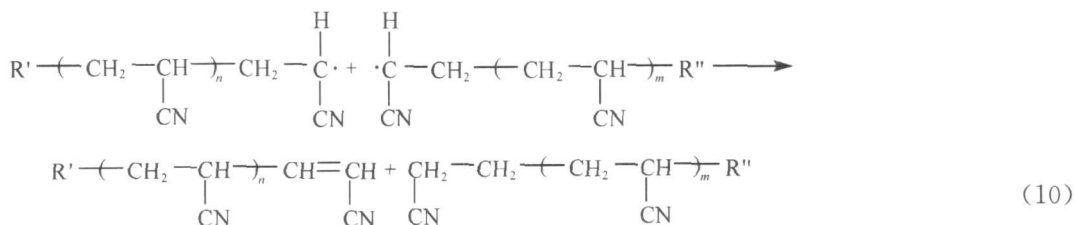
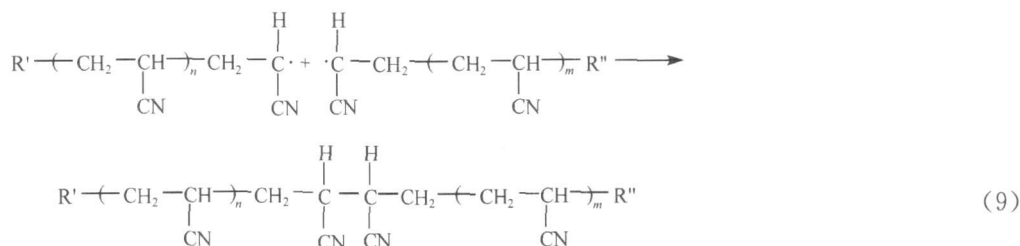
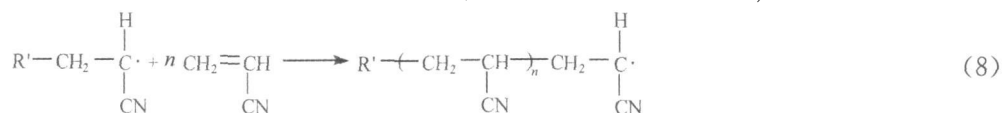
在过硫酸盐-焦亚硫酸盐(或亚硫酸氢盐)引发合成聚丙烯腈的过程中, 过硫酸根离子( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )与亚硫

酸氢根离子( $\text{HSO}_3^-$ , 在焦硫酸根离子 $\text{—S}_2\text{O}_8^{2-}$ 存在时,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与  $\text{H}_2\text{O}$  首先起作用生成  $\text{HSO}_3^-$ , 如反应(1)所示)相互作用生成硫酸根离子自由基( $\text{SO}_4^{\cdot -}$ )和亚硫酸氢根自由基( $\text{HSO}_3^{\cdot}$ )。一般认为, 在 40℃ 时, 反应(2)是主要反应。反应(3)中, 过硫酸根离子分解生成硫酸根离子自由基一般在接近 60℃ 的温度时发生。反应(4)中, R 代表反应中生成的任一自由基, 该反应对自由基的形成具有一定作用。

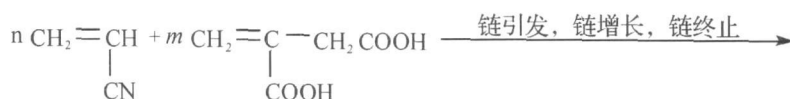
由上述反应可知, 在过硫酸盐-焦亚硫酸盐(或亚硫酸氢盐)作引发剂时, 主要有以下链引发反应发生:

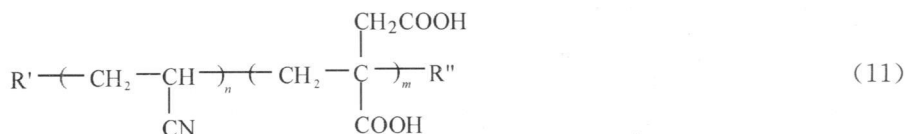


当带有丙烯腈单元的链自由基生成时, 即可进行链增长反应, 如反应式(8)所示。当两个具有活性的链自由基相遇时, 即可发生链终止反应(包括偶合终止和歧化终止两种方式)<sup>[15]</sup>, 如反应式(9), (10)所示, 其中式(9)代表偶合终止, 式(10)代表歧化终止(注: 反应式中  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  代表任一聚合物端基)。

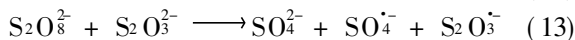
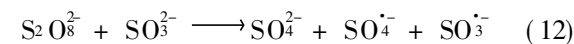


例如采用衣康酸(IA)与 AN 共聚时, 就可以按照下述简式进行聚合反应。

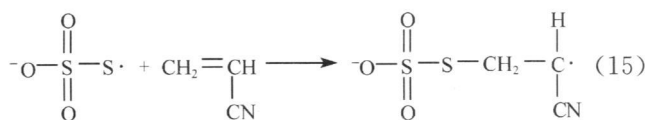
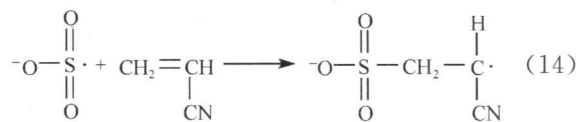




## 2.2 过硫酸盐-亚硫酸盐(或硫代硫酸盐)氧化-还原引发体系



在过硫酸盐作氧化剂,亚硫酸盐(或硫代硫酸盐)作还原剂时,根据反应(12)和(13),分别生成两个离子自由基,引发丙烯腈的水相沉淀聚合,如反应式(6),(14)和(15)所示。



## 2.3 单一过硫酸盐引发体系

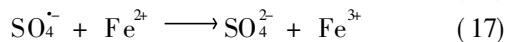
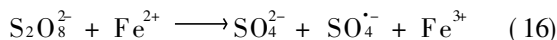
由于在一定温度下,单一过硫酸盐也可以分解为硫酸根离子自由基,如反应式(3)所示,因此采用单一过硫酸盐作引发剂可用于丙烯腈的水相沉淀聚合。

本研究选择单一的不含碱金属离子的水溶性铵盐——过硫酸铵作引发剂,采用水相沉淀聚合工艺合成了高分子质量的丙烯腈(AN)/衣康酸铵(AIA)的共聚物<sup>[20]</sup>。通过对AN/AIA共聚物进行氧(O)含量和红外光谱(IR)结构分析<sup>[21]</sup>,研究发现O元素含量随聚合单体中AIA含量的增加而增大,在IR谱图的官能团区有N-H单键和羰基C=O的伸缩振动,而在指纹区778cm<sup>-1</sup>可归因于S-O单键的伸缩振动<sup>[7,8]</sup>,表明在AN/AIA聚合物链上有AIA的引入,在聚合物端基有硫酸酯基团的引入。

## 2.4 过硫酸盐-亚硫酸氢盐-亚硫酸盐氧化-还原体系

在以过硫酸盐为主氧化剂的引发体系中,吴林波等<sup>[13,14]</sup>采用过硫酸钾-亚硫酸氢钠-硫酸亚铁铵组成的引发体系研究了丙烯腈-丙烯酸甲酯-苯乙烯磺酸钠的三元共聚,其自由基产生机理如反应式(2),(3)所示。另外,过硫酸根离子(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)与亚铁离子(Fe<sup>2+</sup>)相互作用也会产生离子自由基,如反应式(16)所示。由于亚铁离子的存在,使得引发剂热分解时的活化能大大降低<sup>[15]</sup>。若引发体系中仅有过硫酸钾-硫酸亚铁铵存在时,此引发反应属于双分子反应,1分子氧化剂只形成1个离子自由基。如还原剂(亚铁离子)过量,将进一步与自由基反应,使活性消失,如反应式(17)所

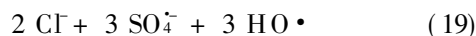
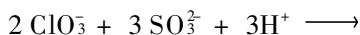
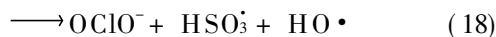
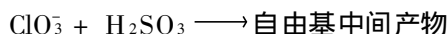
示。



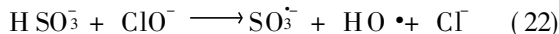
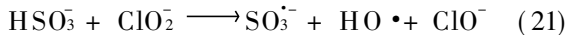
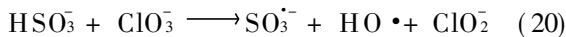
## 2.5 其它氧化-还原引发体系

### (1) 氯酸盐-亚硫酸盐氧化-还原体系

对于氯酸盐-亚硫酸盐引发体系,只有当pH值低于4.5时,才能引发反应,合适的pH值为1.9~2.2<sup>[22]</sup>。当反应体系的pH值控制在该范围时,引发剂分解产生自由基,如反应式(18),(19)所示。该引发体系包括两种自由基引发机理,前者<sup>[22]</sup>产生亚硫酸氢根自由基和羟基自由基,后者<sup>[17]</sup>产生硫酸根离子自由基和羟基自由基。自由基产生之后,即可按反应(5)~(7)进行链增长反应,分别在聚合物链端引入端磺基和硫酸酯基。

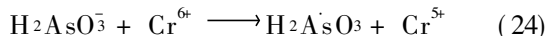
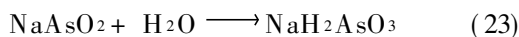


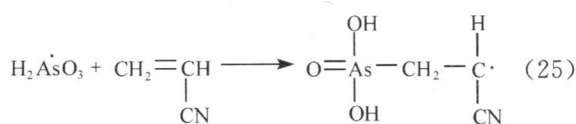
贾墨等<sup>[19]</sup>采用氯酸钠-焦亚硫酸钠的水溶性氧化-还原体系,在pH值为2~3的范围内,以水相沉淀聚合工艺,合成了高分子量的PAN聚合体。张林等<sup>[10]</sup>采用相同的引发体系,对水相沉淀聚合合成聚丙烯腈进行了工艺研究。根据反应式(1)可知,采用氯酸钠-焦亚硫酸钠的氧化-还原体系,在酸性条件下,产生的HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>与ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>相互作用生成亚硫酸根离子自由基和羟基自由基,其反应机理如下所示<sup>[12]</sup>:



### (2) 铬酸钾-亚砷酸钠氧化-还原体系

Arjun Maity等<sup>[23]</sup>采用铬酸钾-亚砷酸钠的氧化-还原体系合成了PAN的均聚物。对于铬酸钾-亚砷酸钠氧化-还原引发体系,仅有单一的氧化剂或还原剂存在,聚合反应不能发生。当两者共存时,即可快速引发丙烯腈的聚合反应,反应机理如反应式(23),(24)所示。通过红外光谱研究发现,在聚合物链上有As-C键和As-O键的伸缩振动,表明聚合物端基有亚砷酸二氢根自由基的存在。





### (3) 高锰酸钾-草酸氧化-还原体系

如同铬酸钾-亚砷酸钠组成的氧化-还原体系一样,单一的高锰酸钾或者草酸都不能用作引发剂,但两者组合后,却可成为引发体系,反应在 10~30℃ 下进行,活化能低达 39 kJ/mol<sup>[15]</sup>。关于该引发体系用于合成聚丙烯腈的研究目前还未见报道。

## 3 展望

随着国家“十一五”科技攻关和“973”项目对生产可用于高科技领域的高性能的聚丙烯腈基碳纤维重视程度的日益提高,除丙烯腈的溶液聚合工艺外,水相沉淀聚合已越来越受到人们的青睐。国内崔传生等<sup>[24,25]</sup>仅对 AN 和 AIA 的水相沉淀聚合反应的竞聚率和粘度特性进行了研究,而未对合成的 AN 共聚物的结构及其性能进行研究。因此,关于该方面仍需进行更深入的研究,从而为制备高性能的聚丙烯腈原丝和碳纤维提供重要的理论指导意义。

### 参考文献

- [1] KOBETSIP, DEE VIS. Carbon fibers: Structure and mechanical properties [J]. *Composites Science and Technology*, 1997, 57: 1571–1580.
- [2] 贺福,赵建国,王润娥. 碳纤维工业的长足发展 [J]. *高科技纤维与应用*, 2000, 25(4): 9–13.
- [3] 罗益锋. 新世纪初世界碳纤维透视 [J]. *高科技纤维与应用*, 2000, 25(1): 1–7.
- [4] 罗益锋. 碳纤维的新形势与新技术 [J]. *新型炭材料*, 1995, 10(4): 13–25.
- [5] SEN K, BAHRAMI S H, BAJAJ P. High performance acrylic fibers [J]. *Journal of Macromolecular Science: Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, c36: 1–7.
- [6] 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: 1–89.
- [7] EBDON J R, HUCKERBY T N, HUNTER T C. Free radical aqueous slurry polymerizations of acrylonitrile: 1. End-groups and other minor structures in polyacrylonitriles initiated by ammonium persulfate/sodium metabisulfite [J]. *Polymer*, 1994, 35: 250–256.
- [8] EBDON J R, HUCKERBY T N, HUNTER T C. Free radical aqueous slurry polymerizations of acrylonitrile: 2. End-groups and other minor structures in polyacrylonitriles initiated by po-

tassium persulfate/sodium metabisulfite [J]. *Polymer*, 1994, 35: 4659–4664.

- [9] 贾翌,杨明远,毛萍君,等. 用水相沉淀聚合合法制备高分子量 PAN [J]. *山西化纤*, 1998, (1): 1–5.
- [10] 张林,孙钟,杨明远. 水相沉淀聚合合法合成聚丙烯腈的工艺研究 [J]. *现代塑料加工应用*, 1998, 10(2): 8–10.
- [11] 韩娜,张兴祥,王学晨. 丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物的合成、结构与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(6): 48–50.
- [12] 贾翌,杨明远,毛萍君,等. 合成中等分子质量聚丙烯腈聚合反应的研究 [J]. *现代塑料加工应用*, 1998, 10(5): 4–7.
- [13] 吴林波,曹堃,李宝芳,等. 高单体进料浓度下丙烯腈连续水相沉淀共聚的研究 I 转化率和分子量及其分布 [J]. *化学反应工程与工艺*, 1999, 15(4): 364–372.
- [14] 吴林波,李宝芳,曹堃,等. 高单体进料浓度下丙烯腈连续水相沉淀共聚的研究 II 聚合物颗粒形态 [J]. *化学反应工程与工艺*, 1999, 15(4): 373–381.
- [15] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [16] 薛金秋. 化纤机械 [M]. 北京: 中国纺织工业出版社, 1999.
- [17] 李克友,张菊花,向福如. 高分子合成原理及工艺学 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [18] 赵建青,李伯耿,袁惠根,等. 丙烯腈水相沉淀聚合研究进展 [J]. *高分子通报*, 1992, (1): 1–8.
- [19] BAJAJ P, SEN K, BAHRAMI S H. Solution polymerization of acrylonitrile with vinyl acids in dimethylformamide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59: 1539–1550.
- [20] 赵亚奇,王成国. 过硫酸铵引发丙烯腈/衣康酸铵的共聚合工艺研究 [J]. *合成技术及应用*, 2007, 22(1): 12–15.
- [21] 赵亚奇,王成国,崔传生,等. 过硫酸铵引发丙烯腈/衣康酸铵共聚合研究 [J]. *化学工程*, 2007, (4): 53–56.
- [22] 上海纺织工学院. 腈纶生产工艺及其原理 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1976.
- [23] MAITY A, BISWAS M. Kinetics and mechanism of the K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-NaAsO<sub>2</sub> redox-initiated aqueous polymerization of acrylonitrile [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96: 276–280.
- [24] CUI C S, WANG C G, ZHAO Y Q. Monomer reactivity ratios for acrylonitrile-ammonium itaconate during aqueous-deposited copolymerization initiated by ammonium persulfate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 100: 4645–4648.
- [25] CUI C S, WANG C G, JIA W J, ZHAO Y Q. Viscosity study of dilute poly(acrylonitrile-ammonium itaconate) solutions [J]. *Journal of Polymer Research*, 2006, 13: 293–296.

基金项目: 国家自然科学基金(50673052)

收稿日期: 2007-05-16; 修订日期: 2007-09-25

作者简介: 赵亚奇(1985—),男,硕士研究生,主要从事聚丙烯腈的合成与性能表征. 联系地址: 山东大学南校区材料科学与工程学院碳纤维中心(250061)。E-mail: zhyq5891@163.com