

## 技术进展

# 连续水相沉淀聚合法合成聚丙烯腈的反应机理研究进展

王成国, 赵亚奇, 王启芬

(山东大学材料科学与工程学院碳纤维中心, 山东 济南 250061)

**摘要:** 从成粒机理、反应场所和引发体系 3 个方面, 探讨了连续水相沉淀聚合法合成聚丙烯腈的反应机理。结果表明, 聚丙烯腈的成粒经历由小到大、由不规则到规则、逐渐凝聚的过程, 其成粒过程同时在水溶液相和聚合物颗粒相进行。当采用水溶性无机盐引发体系时, 易产生离子型自由基, 进而发生链引发、链增长和链终止反应。

**关键词:** 聚丙烯腈; 水相沉淀聚合; 反应机理

中图分类号: TQ340.13

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)01-0018-04

## Advances in reaction mechanism of synthesizing PAN by continuous aqueous depositional polymerization

WANG Cheng-guo, ZHAO Ya-qi, WANG Qi-fen

(Carbon Fiber Center, School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** The reaction mechanism of synthesizing polyacrylonitrile (PAN) by the continuous aqueous depositional polymerization is investigated from the three aspects including particle forming mechanism, reaction site and initiation system. The results indicate that the formation of PAN particles is simultaneously carried out in aqueous solution phase and polymer particle phase, gradually agglomerated from small to big, irregular to regular. When water-soluble inorganic salt initiation systems are adopted, ionic radicals are easily produced to initiate chain generation, chain propagation and chain termination reactions of the polymerization.

**Key words:** polyacrylonitrile; aqueous depositional polymerization; reaction mechanism

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, 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<sup>[1-2]</sup>。选择高性能的聚丙烯腈原丝用于生产聚丙烯腈基碳纤维已成为碳纤维工业的发展趋势。高品质的聚丙烯腈聚合物是制备高质量的聚丙烯腈原丝的前提条件, 一般须具备如下特点: 高纯度、高分子质量及合适的分子质量分布; 少的分子结构缺陷; 理想的共聚单体及含量。通常, 就平均分子质量不同的同系聚合物而言, 断裂强度随平均分子质量的增加而提高<sup>[3]</sup>。因此利用高分子质量的 PAN 进行纺丝是制备高强高模碳纤维的主要方法<sup>[4-7]</sup>。为了生产高性能碳纤维, 需要高力学性能的聚丙烯腈原丝, 同样采用高分子质量的 PAN 进行纺丝是生产高强度 PAN 原丝的最有效途径<sup>[2,8-10]</sup>。

丙烯腈(AN)的聚合绝大多数采用溶液聚合法, 根据所用溶剂不同, 又可分为均相溶液聚合和非均相沉淀聚合 2 种。前者所用溶剂既能溶解单体, 又能溶解反应后所生成的高聚物。反应完毕, 聚合液可直接用于纺丝, 称为一步法。后者所用溶剂只能溶解或部分溶解单体, 而不能溶解所得到的 PAN 聚合物。在聚合过程中聚合物不断地呈白色沉淀析出, 如用作纺丝, 还需经过分离, 用另外的溶剂重新溶解制成纺丝原液, 过滤脱泡之后, 才可纺丝成形, 因此称为二步法。又由于非均相聚体的溶剂大多数采用水, 故又称水相沉淀聚合<sup>[11]</sup>。

### 1 连续水相沉淀聚合法合成 PAN

沉淀聚合不论溶剂为水或为非水溶剂, 聚合体系中生成的聚合物均不溶于单体, 或不溶于溶剂, 产

收稿日期: 2007-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50673052)

作者简介: 王成国(1958-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事聚丙烯腈原丝及碳纤维产品的研究; 赵亚奇(1985-), 男, 博士生, 通讯联系人, zhyq5891@yahoo.com.cn。

生相分离从聚合体系中沉析出来,因此聚合体系属于非均相体系。一般沉淀聚合时,当聚合反应未开始之际聚合体系为均匀的相,聚合一开始则产生浑浊,随反应程度加深,聚合体系的浑浊程度也增加。反应结束,聚合体系分为上下2层,上部液体较清,下部液体较为浑浊,体现了沉淀聚合的特征现象,即有浓相(聚合物相)和稀相(单体相)出现<sup>[12]</sup>。水相沉淀聚合则是指以水作为反应介质,单体在水中具有一定的溶解度,当水溶性引发剂引发聚合时,聚合产物不溶于水而不断地从水相中沉淀出来。

由于水相沉淀聚合采用水作为反应介质,聚合介质混合均匀,对聚合体系各单体的竞聚率没有特别要求,故选择第二、第三单体的余地较大。在聚合过程中,水的链转移系数为零,几乎不发生链转移反应,使得PAN聚合物的平均分子质量比溶液聚合的高很多。当进行混合溶剂沉淀聚合时,一般采用水和其他聚丙烯腈的良溶剂组成混合体系,在聚合过程中也有链转移反应存在,从而降低PAN聚合物的平均分子质量。

## 2 连续水相沉淀聚合法合成 PAN 的反应机理

丙烯腈在水中具有一定的溶解度,如60℃时为9.10%(质量分数)<sup>[13]</sup>,采用水溶性的引发体系引发聚合反应时,聚合可在水相中进行。当PAN聚合度约为10时,即有从水相中沉淀出来的可能,形成聚合物颗粒<sup>[14]</sup>。由于聚合反应体系在初始条件下即有两相(水相和未溶于水的单体相)存在,并且随着反应的进行,新相(聚合物颗粒相)的产生使得聚合反应机理复杂化。

在有共聚单体存在时,共聚单体溶于水,或与丙烯腈相互溶,因此在聚合反应未开始时聚合体系分为2层。进行搅拌时,在剪切力的作用下单体液层将分散成液滴,大液滴受力还会变形,继续分散成小液滴。单体和水之间的界面张力力图使液滴保持球形。界面张力越大,则保持球形的能力也越大。相反,界面张力越小,所形成的液滴也越小;过小的液滴还会聚并成较大的液滴。剪切力是液-液分散的推动力,界面张力则是阻力,两者构成平衡。液-液分散和液滴的聚并也构成平衡,最终达到一定的平均粒度。但聚合釜内各处的搅拌强度不一,因此产物的粒度有一定的分布<sup>[15]</sup>。

由于水相沉淀聚合一般不采用分散剂,搅拌停止后,液滴将聚并变大,最后仍与水分层,这是未聚合的情况。聚合到一定的转化率,聚合物颗粒相在

水相中沉淀下来,在搅拌的作用下形成具有一定粒度和白度的丙烯腈共聚物,并且可能发生粘结,粘结性的大小与聚合反应的搅拌强度、聚合反应的程度有很大关系。

### 2.1 成粒机理

任国强等<sup>[16]</sup>研究AN的连续水相沉淀聚合发现,聚合反应初期生成的聚合物呈疏松状,一部分吸附在种子体表面聚合,另一部分分散在水相中增长,颗粒形态很不规则。随着聚合的进行,新粒子不断增大,逐渐趋于紧密圆整,形成的粒径分布较窄。反应继续进行,新的球状小粒子形成,且粒径分布较宽。

伊藤精一<sup>[17-18]</sup>认为连续水相沉淀聚合的AN粒子分为3个等级:首先由水相形成的初级粒子 $P_1$ (粒径0.1~0.2 $\mu\text{m}$ )凝聚成二级粒子 $P_2$ (粒径0.5~5.0 $\mu\text{m}$ );其次, $P_2$ 又通过向已有的三级粒子 $P_3$ (粒径20~60 $\mu\text{m}$ )沉降而受吸附进而增长;最后, $P_1$ 粒子或 $P_2$ 粒子相互间凝聚而产生 $P_4$ 粒子。

任国强等<sup>[19]</sup>利用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)研究发现,PAN颗粒是由许多小粒子堆砌起来的宏观粒子,在颗粒内部存在粒径为0.1~0.5 $\mu\text{m}$ 的微小粒子,即 $P_2$ 粒子。 $P_2$ 粒子相互凝聚而成为具有单个粒子外形和特性的 $P_3$ 粒子(粒径1~3 $\mu\text{m}$ )。同时, $P_2$ 粒子和 $P_3$ 粒子进一步相互凝聚构成了PAN的宏观微粒,粒径通常在10~50 $\mu\text{m}$ ,称为 $P_4$ 粒子。PAN颗粒的宏观形态主要取决于 $P_2$ 和 $P_3$ 粒子的大小、分布和相互凝聚的状态,这与伊藤精一<sup>[17-18]</sup>和赵建青<sup>[20]</sup>的观察结果基本一致。

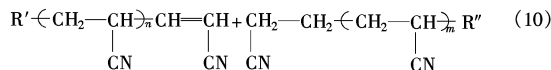
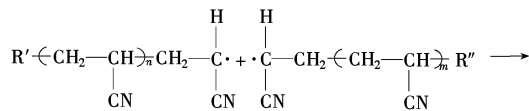
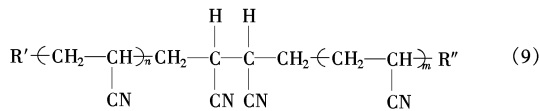
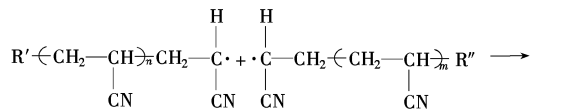
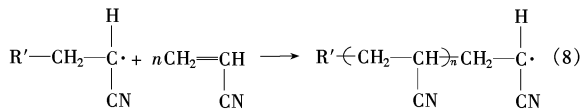
笔者认为,进行AN的连续水相沉淀聚合反应时,PAN颗粒经历由小到大、由不规则到规则、逐渐凝聚的变化历程,粒径分布逐渐均匀。聚合反应转化率的增加过程就是PAN聚合物颗粒的“形成→凝聚→长大→再形成新粒子”的变化过程。与间歇水相沉淀聚合相比,连续水相沉淀聚合获得的PAN聚合体是比较细密的圆形粒子,粒子分布范围比较窄<sup>[21]</sup>。

### 2.2 反应场所

丙烯腈的水相聚合是一种非均匀的聚合过程,其聚合机理比较复杂。对于连续聚合过程,当达到一定转化率后,在聚合体系内呈多层粒子、多分散性的微粒,并均匀地分散在水相中。这种粒子将溶于水中的单体、自由基或初生活性链吸附在粒子内外表面,构成一个聚合场,聚合反应和新粒子的形成就发生在此聚合场,当连续聚合过程达到稳态时,聚合



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2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)<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R'、R''代表任一聚合物端基)。



### 3 结语

目前,连续水相沉淀聚合法合成的聚丙烯腈多用于腈纶的生产。由于连续水相沉淀聚合法合成的PAN聚合物的平均分子质量较高,因此具有制备高性能聚丙烯腈原丝及碳纤维的巨大潜力,该工艺已越来越受到人们的重视。但是连续水相沉淀聚合较多地采用含有碱金属离子的水溶性引发体系,聚合釜釜壁容易结疤,釜内聚合体容易沉淀堆积,不仅不利于提高聚丙烯腈原丝的性能,而且降低了聚合釜的导热性和有效容积,影响聚合温度和聚合时间,同时沉淀物的脱落沉积易使管道堵塞,聚合釜的搅拌功率上升<sup>[35]</sup>。关于采用连续水相沉淀聚合二步法制备聚丙烯腈原丝的报道较少,因此采用连续水相沉淀聚合工艺,合成可用于制备高性能聚丙烯腈原丝的纺丝原液,仍有许多亟待解决的问题。

### 参考文献

- [1] Sen K, Hajir B S, Bajaj P. High-performance acrylic fibers[J]. *Journal of Macromolecular Science: Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, C36:1-7.
- [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, C31:1-89.
- [3] 张旺玺,王艳芝.高分子量聚丙烯腈的结构表征[J]. *中原工*

- 院学报, 2004, 15(4):19-23.
- [4] 黄平. 高强高模聚乙烯醇纤维的研究进展[J]. *合成纤维工业*, 2001, 24(5):26-30.
- [5] Lyoo W S, Kim J P. Low temperature suspension polymerization of vinyl acetate using 2,2'-zaobis(2,4-dimethylvaleronitrile) for the preparation of high molecular weight poly(vinyl alcohol) with high yield[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1998, 276(11):951-959.
- [6] 黄玉东. PBO 超级纤维研究进展及其表面处理[J]. *高科技纤维与应用*, 2001, 26(1):11-15.
- [7] 陈自力,刘兆峰. 高强高模聚乙烯纤维及其在复合材料中的应用(上)[J]. *产业用纺织品*, 1998, 16(4):7-10.
- [8] Keshav V D. PAN fibre variants[J]. *Synthetic Fibres*, 1997(10):5-12.
- [9] 齐志军,宋威,林树波. PAN 原丝生产过程对碳纤维强度的影响因素[J]. *高科技纤维与应用*, 2001, 26(5):17-20.
- [10] Tsai J, Lin Chunhua. The effect of molecular weight on the cross section and properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42:3045-3050.
- [11] 薛金秋. 化纤机械[M]. 北京:中国纺织工业出版社, 1999.
- [12] 杨超,黎钢,何彦刚. 沉淀聚合理及反应条件因素影响的研究[J]. *化工中间体*, 2005(12):22-25.
- [13] 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.
- [14] Dainton F S, James D G L. The polymerization of acrylonitrile in aqueous solution: II. The reaction photosensitized by  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+} \text{OH}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{I}^-$  ions[J]. *Journal of Polymer Science*, 1959, 39(135):299-312.
- [15] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京:化学工业出版社, 1999.
- [16] 任国强,史子瑾,童克锦. 混合对丙烯腈连续水相沉淀共聚的影响: I. 转速和挡板数的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 1993, 10(1):29-38.
- [17] 伊藤精一,吉田完尔. 单体比和亚硫酸盐/过硫酸盐比对丙烯腈水相连续聚合的影响[J]. *高分子论文集*, 1983, 40(5):307-315.
- [18] 伊藤精一. 丙烯腈和醋酸乙烯酯水相连续共聚的粒子形成过程[J]. *高分子论文集*, 1984, 41(8):445-452.
- [19] 任国强,史子瑾,童克锦. 混合对丙烯腈连续水相沉淀共聚的影响: II. 丙烯腈共聚物的颗粒形态[J]. *合成树脂及塑料*, 1993, 10(2):13-18.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 洪璋传. 丙烯腈连续水相聚合的过程分析及控制[J]. *合成纤维工业*, 1997, 17(2):37-41.
- [23] 城内宏,渡边正元. 丙烯腈水相连续聚合中的 pH 值上升[J]. *工业化学杂志(日文)*, 1963, 66(3):370-373.
- [24] 城内宏,西尾稔. 过硫酸铵-三乙醇胺引发丙烯腈水相聚合的聚合物分子量分布及末端基含量[J]. *工业化学杂志(日文)*, 1964, 67(9):1476-1478.
- [25] 杉森辉彦,西川新三. 氧化还原体系引发丙烯腈水相沉淀聚合的速率[J]. *高分子化学(日文)*, 1972, 29(331):817-825.

(下转第 23 页)

右。而甘蔗渣在真空热解条件下热解温度为<sup>[3]</sup>:半纤维素主要分解发生在 200 ~ 250℃,纤维素主要分解发生在 280 ~ 320℃。真空条件下热解温度相对较低。较低的加热的速率下进行的真空热裂解也能取得较高的生物油产量<sup>[4]</sup>。

加拿大拉瓦尔大学(Laval University)的 Roy 等分别采用常规热解、快速热解和真空热解对软木质树皮进行了热裂解。结果发现,真空热解过程生物油的产率与闪速热解过程生物油的产率接近,两者产率较高,常规热解过程生物油产率最低。如表 1 所示。

表 1 软木质树皮的热解产物及产率

工艺	产率(质量分数)/%		
	液体	木炭	气体
常规热解	40	38	22
快速热解	58	22	20
真空热解	56	28	16

另有研究发现,生物质真空热解液化后,其副产物焦炭的性能比常规热解及快速热解后焦炭的性能优越。印度尼西亚 Ismajji 等<sup>[5]</sup>采用柚木屑的真空热解固体产物制备活性炭,发现在同样的活化条件下,真空热解固体产物制备的活性炭在表面积、孔隙量上明显优于常压热解固体产物制备的活性炭,其 Brunauer-Emmett-Teller 表面积和孔隙量分别为 1 150 m<sup>2</sup>/g 和 0.43 cm<sup>3</sup>/g。

## 2 真空热解装置

小型实验室装置可根据不同的实验要求来设

计。据文献报道,国外已实现连续加料生产的生物质真空热解装置有多层真空热解磨反应器和熔盐加热真空热解反应器。

### 2.1 多层真空热解磨反应器

Roy 等<sup>[6]</sup>开发的多层真空热解磨反应器由 6 层重叠放置的直径为 0.7 m 的热反应床构成,主体高 2 m。生物质由顶部加入,由于重力和每层刮板的作用而逐渐下落。如果反应充分,在最底层只残留一些炭,很容易清除。顶层床的温度是 200℃,温度逐渐上升到底层床的 400℃。热解蒸汽从每一层及时抽出,整个反应器气压力维持在 1 kPa 左右,降低了热解蒸汽的停留时间,大大减少了二次裂解。利用该装置进行生物质的真空热解液化,产油率较高。例如当木屑加入量为 30 kg/h 时,液体产率为 65%<sup>[7]</sup>。

### 2.2 熔盐加热真空热解反应器<sup>[8-10]</sup>

该装置是由 Pyrovac 研究所与 Roy 课题组协作开发的一种新的真空热解液化工艺<sup>[11]</sup>,其工艺流程为:较冷物料在一定真空度下进入到反应器后,落在有搅拌功能的加热盘上,加热盘下方是内有炽热熔盐流动的管道,热解气从反应器上方的出口导出,送入冷凝装置得到生物油。该工艺的优点是以熔盐为传热介质,并佐以电子感应调温,容易实现严格中温控制条件下的热解。2000 年,由处理能力为 50 kg/h 的实验室规模扩大到了处理能力为 3 500 kg/h 的示范工厂<sup>[12]</sup>。

Roy 课题组在真空热解装置的技术改进、扩大、数据库的建立等方面做了大量研究工作,主要包括真空热解反应器传热性能的改进<sup>[13]</sup>,真空热解反应器

(上接第 21 页)

- [26] 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.
- [27] 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 potassium persulfate/sodium metabisulfite[J]. *Polymer*, 1994, 35: 4659 - 4664.
- [28] 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.
- [29] 贾墨, 杨明远, 毛萍君, 等. 用水相沉淀聚合制备高分子量 PAN[J]. *山西化纤*, 1998(1): 1 - 5.
- [30] 吴林波, 曹墨, 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.

- [31] 吴林波, 李宝芳, 曹墨, 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.
- [32] Cui Chuansheng, Wang Chengguo, Zhao Yaqi. 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.
- [33] Cui Chuansheng, Wang Chengguo, Jia Wenjie, et al. Viscosity study of dilute poly(acrylonitrile-ammonium itaconate) solutions[J]. *Journal of Polymer Research*, 2006, 13: 293 - 296.
- [34] 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.
- [35] 董纪震, 赵耀明, 陈雪英, 等. *合成纤维生产工艺学: 下册*[M]. 2 版, 北京: 中国纺织出版社, 1994. ■