

综述

# 辐射引发丙烯腈聚合研究进展

葛学武 张志成

(中国科学技术大学, 合肥 230026)

**摘要** 对辐射引发 AN 聚合的方法、聚合机理、聚合动力学等方面进行了综述。

**关键词** 丙烯腈, 辐射引发, 聚合方法, 聚合机理, 聚合动力学

聚丙烯腈(PAN)是合成纤维的重要原料之一, 广泛应用于轻纺工业。由于 PAN 经高温热处理后可以制成碳纤维, 受到航天航空和军事工业的青睐, 所以被广泛地研究。有关化学法合成 PAN 的情况已有文献报道<sup>[1~3]</sup>。

辐射引发 AN 聚合的研究工作开展得很早, 在本世纪 50 年代前后就已进行了大量实验工作。Charlesby<sup>[4]</sup> 和 Chapiro<sup>[5]</sup> 分别在 1960 年和 1962 年著书, 较详细地阐述了辐射引发 AN 聚合的发展情况, 并对其机理进行了讨论。后来, 有许多学者对 AN 辐射聚合进行了更为深入的研究, 特别是在聚合物形态和应用方面做了许多有益的探索。

AN 聚合方法很多, 可以用氧化还原法引发聚合, 亦可用 X、 $\gamma$ -射线或光引发聚合。纵观 AN 辐射聚合体系, 可以分为异相聚合、均相聚合(即聚合后体系为均相)和固相聚合。异相聚合又可分为本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合, 固相聚合可分为一般单体固相聚合和晶道聚合; 而溶液聚合包括水溶液聚合、甲醇溶液聚合和二甲基甲酰胺(DMF)增溶水溶液聚合等等。本文综述其聚合方法和机理。

## 1 本体聚合

众所周知, PAN 不能溶解在单体 AN 中, 在 AN 本体聚合中, 一经产生聚合物就会沉淀出来, 分散成细小粉粒, 这一现象与引发聚合的方式无关, 只与 AN 对 PAN 的溶解能力有关, AN 只能轻微溶胀 PAN(常温下溶解度小于 5%)<sup>[6]</sup>, 而不能溶解 PAN。

### 1.1 凝胶效应

在聚合反应进行的初期, 随着辐照时间的增加, PAN 不断产生, 并不断从单体中析出、聚集而沉淀, 在聚合速率的曲线中出现了加速期, 聚合速率增加很快, 随后进入平稳期(转化率小于 3%), 即“假稳态”。这是沉淀聚合的动力学现象, 是由于长链增长自由基沉淀后被包埋, 难以链终止所致。这些被包埋的活性自由基可能导致支链聚合物形成, 甚至形成交联网络。

### 1.2 剂量率的影响

Berstein 等<sup>[7]</sup> 于 1953 年首次报道了 X 射线引发聚合剂量率对 AN 本体聚合速率的影响。他们是在用纯 AN 作为可视化学剂量计的可行性研究中做这一工作的, 从这一研究报道中可以得出如下关系<sup>[5]</sup>:  $R = KI^{0.68}$ , 式中 R 为聚合速率, K 为常数, I 为剂量率, 以下类同。剂量率范围:  $2.8 \times 10^{-5} \sim 2.6 \times 10^{-2} \text{Gy/s}$ 。Prevot-Bernas 和 Sebban-Dannon<sup>[8]</sup> 在辐照剂量率为  $5.8 \times 10^{-5} \text{Gy/s}$

收稿日期: 初稿 1994-09-04, 修改稿 1994-11-28

~ $7.4 \times 10^{-2} \text{Gy/s}$  范围内,研究了聚合速率与剂量率的关系,认为:  $R = KI^{0.8}$ 。Wada 等<sup>[9]</sup>研究了在 20℃下 AN 本体聚合动力学,得到:  $R = KI^{0.9}$ 。在类似的研究工作中,也发现聚合速率与剂量率的关系既不是 0.5,也不是 1.0,而是介于两者之间,变化较大。笔者认为,这可能是选用剂量率范围和测量方法及温度范围不同而造成的。

在  $R = KI^\alpha$  关系式中,  $\alpha$  值偏离 0.5 的原因,是沉淀聚合造成了增长链之间碰撞几率减小,甚至使终止反应难以进行,终止反应主要依靠初生自由基向颗粒内部扩散,与增长链自由基反应而终止,或增长链自由基链转移而终止,造成终止反应速率下降,而链增长速率受影响则较小。

### 1.3 “后效应”

AN 本体聚合,由于其聚合物沉淀而造成的增长链自由基难以终止,在相当长的时间内保持其引发活性。Bensasson 等<sup>[10]</sup>研究了 AN 本体辐射聚合的“后效应”(或称后聚合),发现在 20℃时“后效应”的聚合速率随着时间增加而下降,初始速率  $(V_0)_{pp}$  不依赖于辐射聚合转化率,而约等于辐射聚合的表现速率<sup>[11]</sup>,  $(V_0)_{pp} = KI^{0.8}$ 。如果辐照在 20℃进行,而“后效应”在较高温度下进行(如在 50℃左右),则  $(V_0)_{pp}$  随辐射转化率的增加而增加,“后效应”的表现活化能高达 147 kJ/mol。再者,有“后效应”的聚合产物比没有“后效应”的聚合产物在溶剂中难溶,并且前者的粘度低于后者,说明后聚合将产生支链聚合物。“后效应”的聚合机理可以归纳为:链增长:  $RM_n \cdot + M \rightarrow RM_{n+1} \cdot$ ; 链终止:  $RM_n \cdot + RM_m \cdot \rightarrow P_{n+m}$ (或  $P_n + P_m$ ),动力学处理得到“后效应”的聚合速率为:  $R_A = K_p[RM \cdot][M] = K_p[RM \cdot]_0[M]/(1 + K_t RM \cdot)_0 t$ , 式中  $[RM \cdot]_0$  为初始链自由基浓度<sup>[6]</sup>。

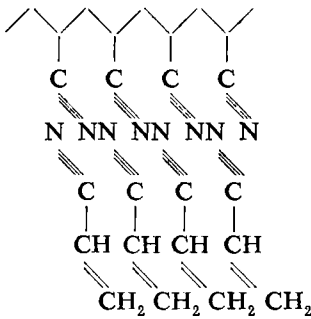
### 1.4 反应温度的影响

虽然辐射聚合对温度要求不高,低温和高温下都可以进行聚合反应,但辐照温度的高低对聚合速率、转化率和聚合机理影响却很大。一般来说,温度升高,链增长反应速率加快,聚合物分子量升高,转化率提高<sup>[4,34]</sup>。这与热引发聚合有所不同,热引发的温度升高,聚合物分子量下降。但是,据报道<sup>[2]</sup>,氧化还原引发 AN 聚合的温度效应比较复杂,可能出现相反的结论。Bensasson 等<sup>[10,11]</sup>研究了反应温度对  $\gamma$  射线引发 AN 聚合的影响,发现不同温度范围有不同的活化能,在 0~20℃,  $E_a = 20.9 \text{ kJ/mol}$ , 在 20~60℃,  $E_a = 56.5 \text{ kJ/mol}$ , 60~90℃,  $E_a = 11.3 \text{ kJ/mol}$ 。笔者认为,这种活化能依赖于温度区域的现象,可能说明聚合反应机理发生了变化,如下面谈到的“堵塞效应”和“模板效应”。

Bernas 等<sup>[16]</sup>在本体聚合中,研究了温度的影响,也发现:(1)在  $R = KI^\alpha$  中  $\alpha$  值随辐照温度的升高而有规律地下降;(2)  $E_a$  在高于 60℃时下降很大。认为在此温度以上链自由基的包裹程度减小,即使在 100℃下也不能忽略。

后来, Burillo 和 Chapiro 等<sup>[30]</sup>重新检查了以往的实验结果,提出了新的理论。AN 在 60℃以下的本体辐射聚合具有以下特征:(1)自动加速现象,(2)满足  $R = KI^{0.8}$  的关系式,(3)有长时间的“后效应”。这些非正常动力学行为通常可以解释为:增长链的沉淀严重限制了双分子链终止,因此这些自由基不能达到静态浓度,而且一些增长链被包裹在无活性聚合物中,只能单分子终止,这样的增长链在温度升至 60℃时,变得恢复活性,产生一“快反应”。用 ESR 和 DPPH 的研究证实,在 60℃以上这些被陷落的链自由基迅速消失。Burillo 和 Chapiro<sup>[30]</sup>认为 AN 本体聚合的温度效应可以分为三个区间:(1)  $T < 10^\circ\text{C}$ , 聚合受“堵塞效应”(occlusion effect)影响为主,聚合受扩散控制;(2)  $T > 60^\circ\text{C}$ , 聚合以“模板效应”(matrix effect)为主, PAN 被溶胀,沉淀聚合物的陷落自由基容易复合终止。因此,这种情况产生的自动加速现象不能再“堵塞效应”来解释,他们认为这是单体与聚合反应早期生成的聚合物链之间产生偶极-偶极的缔合作用,而

使单体取向聚集，造成了一个快速的链增长反应，即模板聚合(见如下结构图)，并在实验中得到证实， $\alpha$  值从 0.8 降到 0.6，“后效应”不明显；(3)  $10^{\circ}\text{C} < T < 60^{\circ}\text{C}$ ，在此温度区域，聚合体系从“堵塞效应”向“模板效应”转变。



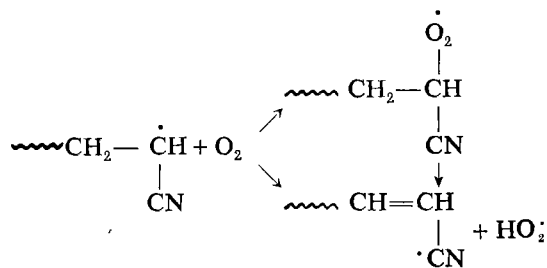
形成聚合物，故产物中不含氟元素。笔者认为此方法可制得超高分子量的 PAN，且分子量分布窄，很适合制备高强碳纤维，但美中不足的是聚合反应时间太长，转化率太低( $< 16\%$ )。对工业生产来说，提高转化率、降低聚合时间是至关重要的。

### 1.5 AN 的自由基产额( $G_R$ 值)

$G_R$  的测定方法很多，有 DPPH 等自由基捕捉剂直接测定的方法，这一方法用于烯烃的研究遇到了困难，因为 DPPH 与烯烃的双键有热反应，只有在很高剂量率下热反应才可以被忽略。另一方法是动力学测定，即通过测定  $k_t/k_p^2$  值来计算  $G_R$  值，Chapiro 对这一方法作了详细的阐述。再有一方法，是测定聚合物的分子数目， $N = \text{聚合物重量(g)}/\text{聚合物的分子量}$ ，如果是双分子终止， $G_R = 2N$ ，如果是单分子终止， $R_R = N$ 。一般认为 AN 的辐射  $G_R$  值在 2.4~5.6 之间<sup>[13]</sup>。

## 2 溶液聚合

Bamford 等<sup>[17]</sup> 用 ESR 等方法研究了 AN 沉淀聚合的陷落自由基数目及结构，认为可能形成的自由基结构为：(1)  $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CN} \leftrightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\dot{\text{N}}$ ，(2)  $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CHCN}\sim$ ，(3)  $\sim\text{CH}_2-\text{CHCN}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHCN}\sim$ 。(2)和(3)由链转移生成，但在实验结果中发现 ESR 谱只有单峰，无分裂峰，说明只存在一种结构，即结构(1)，与  $\text{O}_2$  反应得到(见下反应式)。



### 2.1 均相溶液聚合

虽然 PAN 在其单体中不溶解，但可以溶解在 DMF 和二甲基亚砜(DMSO)等溶剂中，如果 AN 与 DMF (或 DMSO) 以适当的配比形成溶液聚合，可以得到均相溶液聚合，如：当 DMF 在溶液中摩尔浓度高于 70%，聚合反应即在均相中进行<sup>[14,15]</sup>。在此情况下， $R = KI^{0.5}$ ，

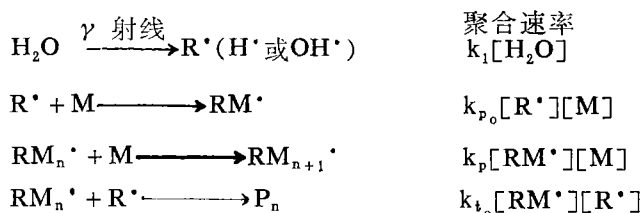
说明链终止方式以双分子终止，值得说明的是，这一关系式只有在单体浓度很稀的情况下才成立，AN 浓度的变化对辐射聚合速率及相态的影响十分明显，且非常复杂<sup>[5]</sup>。另据报道<sup>[6,16]</sup>， $R = KI^{0.5}$  的关系在两种情况下可以得到，一是均相溶液聚合，二是在少量 DMF 中的异相聚合。

### 2.2 异相溶液聚合

2.2.1 甲醇溶液聚合 我们知道甲醇不是 PAN 的良溶剂，故不能改善 AN 聚合的沉淀行为，同

样不能改变 PAN 的沉淀物理形态, 只能改变单体浓度及聚合速率。Chapiro<sup>[5]</sup> 在书中阐述了 AN 在甲醇溶液中的聚合情况, 随甲醇浓度的增加, 单体转化速率变化很大, 首先随甲醇含量的增加而增加, 在甲醇含量为 25% 时出现最大值, 甲醇含量继续增加, 转化速率下降, 在甲醇摩尔含量为 50% 时达到极小值, 再继续增加甲醇含量, 转化速率又会升高。

2.2.2 水溶液聚合 AN 的水溶液聚合不论是化学法, 还是辐射法或光引发法都被化学研究者所重视, 并进行了深入的研究<sup>[18,19]</sup>。水与 AN 只能部分互溶, AN 含量过高即分层, PAN 在水中亦不溶解, 故该聚合体系为沉淀聚合。在聚合动力学方面, Dainton 和 Collinson<sup>[20,21]</sup> 做了很详细的研究, 发现这一体系无论如何处理, 都不可避免地出现一个诱导期, 辐照停止后有一“后效应”, 聚合速率与单体浓度的平方成正比。因此提出一个动力学假设, 认为所有引发过程和终止过程都是由水辐解产生的自由基(H·, OH·)来进行:



利用稳态假设, 得到:  $R = \frac{k_{p_0}k_p}{k_t}[\text{M}]^2$

聚合速率与剂量率的关系为:  $R = KI^{0.2-0.9}$  [21,24]。

有关聚合机理方面的解释较多, 但没有很理想的定量的解释, 因为很多动力学推导都依赖于稳态假设, 而在沉淀聚合中“凝胶效应”和“后效应”十分严重, 使这一假设不能成立<sup>[22]</sup>。

2.2.3 DMF 溶胀水溶液聚合 上面论述的 AN 水溶液沉淀聚合, 由于 PAN 在水中的溶解度很小, 在聚合过程中不断沉淀在反应器的器壁上, 造成严重的粘釜现象。在工业上常采用加入 DMF 的方法来溶胀生成的 PAN, 避免了聚合物的粘釜<sup>[1]</sup>。笔者在研究用在碳纤维的 PAN 的合成条件时, 采用水-DMF 混合溶剂, 用 <sup>60</sup>Co  $\gamma$  射线引发 AN(含少量丙烯酸甲酯和衣康酸)聚合<sup>[25]</sup>, 发现 DMF:水 = 40:60(重量比)比较好, 这一配比的混合溶剂可以与 20%~25% 的 AN 组成均相溶液, 即可避免沉淀聚合物的粘釜现象, 又可减少 DMF 的链转移现象(在 AN + DMF 体系,  $C_s = 1.4 \times 10^{-4}$ , 20°C;  $C_s = 4.97 \times 10^{-4}$ , 25°C), 提高聚合物的分子量。剂量率对聚合反应的影响很大, PAN 分子量随剂量率的升高而下降, 聚合速率与剂量率的 0.97 次方成正比, 与单体浓度的 0.72 次方成正比, 后一结果与文献报道的差异较大, 有必要进一步研究。辐照温度在这一体系中也是十分重要的, 发现温度升高, PAN 分子量亦升高, 但对于工业生产, 辐照温度却不宜升高, 而且温度变化应越小越好, 以便得到较窄的分子量分布。以聚合速率的对数对 1/T 作图, 发现在 20~60°C 范围内呈直线关系, 得到  $E_a = 12.7 \text{ kJ/mol}$ , 低于 10°C 的实验点明显偏离直线, 可见活化能在不同温度范围内是不一样的, 这与 Bensasson 等<sup>[10,11]</sup> 在本体聚合时得到的规律有相同之处。

### 3 低温液相聚合与固相聚合

#### 3.1 本体低温液相聚合与固相聚合

前已叙及, 随着辐照温度的变化, 聚合反应的活化能也随之变化, 这从一方面预示着在低温下聚合机理可能发生改变, 另一方面从 AN 辐射聚合反应的溶剂效应也可以得到验证<sup>[12]</sup>, AN 的熔点为 -83.8°C, 在 -78°C 下, AN 在 DMF 中或三乙胺中可以聚合, 而在氯乙烷中不聚合, 说明

AN 在这一温度下辐照是阴离子聚合。温度继续降低, AN 结晶成固相, 如在  $-196^{\circ}\text{C}$  下, AN 聚合成环状结构。Sobue 和 Tabata 发现<sup>[26]</sup>, 在  $15\sim-196^{\circ}\text{C}$  范围内, AN 聚合存在两种聚合机理: 自由基机理和离子机理。在室温附近辐射聚合是自由基机理, 在很低温度下的固相聚合得到以下结果: (1)  $E_a$  很小, 约  $1.68\text{ kJ/mol}$ ; (2) 在各种条件下没有发现诱导期; (3) 含有自由基捕捉剂的单体很容易聚合, 即没有阻聚作用。作者认为以上事实证明 AN 固相聚合是离子机理。Benasson 等<sup>[27]</sup> 在  $-195^{\circ}\text{C}$  下辐照, 然后升温至  $25\sim 70^{\circ}\text{C}$ , 没有发现后效应。Chapiro<sup>[5]</sup> 认为, 引发的阴离子可能是  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}^-$  或  $\text{CN}^-$ 。

### 3.2 晶道(或脉道)聚合

晶道聚合又称管道聚合或脉道聚合(urea-canal), 顾名思义, 是以尿素晶格为单体聚合场所。White<sup>[31]</sup> 详细研究了不同单体的晶道聚合, 不同单体采用不同的晶道作模板, 如脲和硫脲等。提出用尿素-甲醇-AN 体系在  $-78^{\circ}\text{C}$  下辐射聚合, 制得与常规 PAN 不同的聚合物。各种分析方法表明, 这一聚合物的立体规整性好, 并指出, 甲醇在体系中作用不大, 加多了反而有害, 因为甲醇与尿素形成复合体, 消耗尿素, 减少了尿素与 AN 形成的复合体。Yoshino 等<sup>[32]</sup> 研究了晶道聚合生成的 PAN 的立构规整性, 在用  $1\text{ ml AN}+4\text{ g 尿素}+0.01\text{ ml 甲醇}$  体系, 在  $-80^{\circ}\text{C}$  下辐射聚合, 得到的二单元全同立构(m)PAN 高于常规 PAN。Hisatani 等<sup>[35]</sup> 研究了 AN 的脲素晶道聚合, 在  $-78^{\circ}\text{C}$  下辐照, 得到分子量为 20.3 万, 三单元全同立构为 0.553, 这种高全同立构的 PAN 是制备高强度碳纤维的良好原料。笔者采用水-DMF-AN 体系沉淀聚合(非晶道聚合), 得到的 PAN 与氧化还原法得到的立体规整性十分相近(全同立构为 0.282)<sup>[25,33]</sup>。可见辐射晶道聚合有其独特的优点。

工业上 AN 聚合多用于纤维的制备, 如果单纯为了制备高强度纤维, 采用悬浮聚合或乳液聚合较好, 可容易地合成出超高分子量的 PAN; 如果以制备高强度碳纤维为目的, 则多采用  $\text{H}_2\text{O}-\text{DMF}$ (或  $\text{DMSO}$ )-AN 聚合体系, 避免引入杂质, 亦可制得超高分子量的 PAN 共聚物( $M_w>50$ 万)。晶道聚合及含氟自由基引发聚合虽然有其独特之处, 但要应用于工业生产, 还要做很多工作。

## 4 聚合物形态

Arai 和 Wada 等<sup>[28]</sup> 研究了 AN 本体辐射沉淀聚合的初始聚合物形态, 剂量率为  $88\text{ Gy/h}$ , 辐照温度:  $35^{\circ}\text{C}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$ 、 $70^{\circ}\text{C}$ 、 $100^{\circ}\text{C}$ 。发现沉淀颗粒在  $10^{-4}\text{mm}$  左右, 颗粒中有结晶存在, 形态为折叠链形成的片状结晶, 温度不同颗粒大小和结晶尺寸亦有不同, 温度越高颗粒越大。Carenza 等<sup>[29]</sup> 综合了前人的实验结果, 认为在高温下聚合得到的 PAN 聚集体, 是由于溶液中最初生成的大分子沉淀在片晶表面而形成的, 相反, 在常温下, 球状聚集体是由很小的片晶构成的, 它是高分子链直接在聚合物表面同时生长和结晶所得到的, 没有经过溶液的中介状态。笔者<sup>[25]</sup> 也发现在溶液聚合初期有明显的片状结晶, 聚合后期表现形态为球状颗粒。

### 参 考 文 献

- 1 Gupta A K et al. J. Macro. Sci. Rev., Macro. Chem. Phys., 1991, C 31(1): 15
- 2 赵建青等. 高分子通报, 1992, (1): 1
- 3 Thomas W M. Pellon J J. J. polym. Sci., 1954, 13: 329
- 4 Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers, London, Pergamon Press LTD, 1960: 368

- 5 Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems, London, Interscience publishers, a division of John Wiley & Sons, 1962: 128, 168, 204, 297
- 6 Palma G, Sebastiani L, Tavan M et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, 13: 1029
- 7 Berstein I A, Farmer E C, Rothschild W G et al. J. Chem. Phys., 1953, 21: 1303
- 8 Prevot-Bernas A, Sebban-Danon J. J. Chem. Phys., 1956, 53: 4189; Wada T, Watanabe T, Takehisa M. Polym. J, 1973, 4(2): 136
- 10 Bensasson R, Prevot-Bernas A. J. Polym. Sci., 1958, 30: 163
- 11 Bensasson R, Prevot-Bernas A. J. Chim. Phys., 1957, 54: 479
- 12 张志成. 高分子辐射化学, 中国科学技术大学讲义, 1987: 25
- 13 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook, Canada, A Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1975: II-57
- 14 Bensasson R, Prevot-Bernas A. J. Chim. Phys., 1956, 53: 93
- 15 Wada T, Takehisa M. Polym. J., 1973, 5: 255
- 16 Bernas A, Bodard M. J. Polym. Sci., 1960, 48: 167
- 17 Bamford C H, Jenkins A D, Symons M C R. J. Polym. Sci., 1959, 34: 181
- 18 李伯耿, 赵建青, 袁惠根等. 化工学报, 1991, (2): 162
- 19 Dainton F S, Seaman P H, James D G L et al. J. Polym. Sci., 1959, 34: 209
- 20 Dainton F S. J. Phys. and Colloid Chem., 1948, 52: 490
- 21 Collinson E, Dainton F S. Discussions Faraday Soc., 1952, 12: 212
- 22 Barb W G et al. Discussion of Ref. 21 in Discussions Faraday Soc., 1952, 12: 273
- 23 Bawford C H, Ingram D J E, Symons M C R. Nature, 1955, 175: 894
- 24 Dainton F S. Nature, 1947, 160: 268
- 25 葛学武. 硕士学位论文, 中国科学技术大学, 1994
- 26 Sobue H, Tabata Y. J. Polym. Sci., 1960, 43: 459
- 27 Bensasson R, Marx R. J. Polym. Sci., 1960, 48: 53
- 28 Arai H, Wada T, Kuriyama I. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1975, 13: 2241
- 29 Carezza M, Palma G. Eur. Polym. J., 1985, 21(1): 41
- 30 Burillo G, Chapiro A, Mankowski Z. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, 18: 327
- 31 White D M. J. Am. Chem. Soc., 1960, 82: 5678
- 32 Yoshino T, Kenji H, Kuno K. J. Polym. Sci., 1967, B, 5: 703
- 33 Kamide K, Yamazaki H, Okajima K et al. Polymer J., 1985, 17(12): 1233
- 34 华东化工学院辐射化学教研组. 精细材料化学, 第2篇, 讲义, 1991: 2
- 35 Hisatani, Kunio and Yamazaki, Hitoshi. European Patent, 1990, 0, 397, 394 Az
- 36 朱建民. 博士论文, 中国纺织大学, 1992

## THE PROGRESS OF ACRYLONITRILE POLYMERIZATION INDUCED BY RADIATION

Ge Xuewu      Zhang Zhicheng

(Applied Chem. Dept., Univ. of Sci. Techn. of China, Hefei 230026)

**ABSTRACT** A summary of polymerization methods, mechanism, kinetics and so on of acrylonitrile induced by radiation have been completed according to the investigation results.

**KEYWORDS** Acrylonitrile, Radiation polymerization, Polymerization method, Polymerization mechanism, Polymerization kinetics