

# 干法腈纶聚合物特性粘度测定的影响因素

刘加好

(中国石化齐鲁分公司腈纶厂, 山东淄博, 255040)

**摘要** 从干法腈纶聚合物稀溶液的性质入手, 通过实验数据分析了聚电解质效应、不同溶剂、溶剂中水含量、三单苯乙烯磺酸钠含量对干法腈纶聚合物特性粘度的影响, 确定了采用溴化锂抑制聚电解质效应、溴化锂在二甲基甲酰胺中的最佳浓度、控制溴化锂-二甲基甲酰胺的含水量、工艺调整时定期对哈金斯常数进行校正等措施, 从而进一步完善了测定干法腈纶聚合物特性粘度的分析方法。

**关键词** 干法腈纶 聚合物特性粘度 聚电解质效应

中图分类号: TQ342.3 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)02-0156-04

聚合物特性粘度 ( $[\eta]$ ) 是衡量干法腈纶中间产品质量的重要指标之一。干法腈纶的单体分别是丙烯腈 (AN)、丙烯酸甲酯 (MA)、苯乙烯磺酸钠 (SSS), 引发剂体系是过硫酸钾-硫酸亚铁铵, 干法腈纶聚合物 (PAN) 是共聚体, 以二甲基甲酰胺 (DMF) 溶解后制成腈纶。目前在聚合物特性粘度测定过程中常常会出现各种影响因素, 造成特性粘度测定结果的差异。因此从干法腈纶聚合物稀溶液的性质入手, 探讨了影响干法腈纶聚合物特性粘度测定的各种因素及防护措施, 提高了分析结果的准确度, 同时完善了聚合物特性粘度的分析方法。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

#### (1) 仪器

恒温水浴箱, 温度控制在  $25.00\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 电子天平: 最大称量 100 g 最小分度值 0.0001 g; Cannon-Fenske 粘度计: 75 号; 真空系统; 红外振荡器: 能够控制温度在  $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 带固定容量瓶的支架。

#### (2) 试剂

DMF, 分析纯; LBr, 分析纯; 去离子水: 符合 GB6682 的三级水规格。

### 1.2 试验方法

将 PAN 样品溶解到 DMF 中制备成一定浓度的聚合物溶液, 在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  下, 用 75 号粘度计测量聚

合物溶液及 DMF 的流出时间。根据哈金斯方程:

$$\eta_r = 1 + [\eta]C + K'[\eta]^2C^2$$

式中:  $\eta_r = t/t_0$ ;

$\eta_r$ ——相对粘度;

$t$ ——聚合物溶液的流经时间, s;

$t_0$ ——纯溶剂的流经时间, s;

$C$ ——聚合物溶液浓度, %;

$K'$ ——哈金斯常数;

$[\eta]$ ——特性粘度。

可求出聚合物特性粘度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚电解质效应对特性粘度的影响

在分子链上有许多可电离的离子性基团的高分子称为聚电解质, 当聚电解质溶于极性溶剂时, 就会发生离解, 生成高分子离子和许多低分子离子, 低分子离子称为抗衡离子。当高分子溶液浓度较稀时, 由于许多阳 (阴) 离子远离高分子链, 高分子链上的阴 (阳) 离子相互产生排斥作用, 高分子的尺寸就发生变化, 导致与此有关的一系列溶液性质如黏度等出现反常变化, 这种现象称为聚电解质效应。聚电解质同时具备高分子和电解质的性质<sup>[1]</sup>。所以, 对于同一高聚物长链, 它既

收稿日期: 2011-01-24; 修回日期: 2011-05-06

作者简介: 刘加好 (1968-), 男, 工程师。1991 年毕业于山东纺织工学院, 现从事实验室技术管理工作。电话: 0533-3576485。

显示中性高聚物长链的性质,又具备普通电解质的性质,干法腈纶聚合物就是一种聚电解质。对于聚电解质来说,在稀溶液中,聚电解质上的抗衡离子是游离的,并且每个高分子链上都带有电荷。对于干法腈纶聚合物,每个分子链上含有多个带负电荷的 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 等基团,当浓度降低时,越来越多的端基电离,抗衡离子 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 等远离高分子离子<sup>[2]</sup>。由于高分子链上阴离子的相互排斥作用,使链的结构比中性高分子更为舒展,尺寸更大,从而使高分子链更趋向于棒状,使溶液的黏度比在交缠状态时高,导致特性粘度的测量出现误差。将干法腈纶聚合物溶解到 DMF、LiBr-DMF 中制备成一系列不同浓度的干法腈纶聚合物溶液,通过测量这些溶液的比浓粘度 $\eta_{\text{sp}}/C$  ( $[\eta] = [\eta_{\text{sp}}/C]_{C \rightarrow 0}$ , 增比粘度 $\eta_{\text{sp}} = \eta_r - 1$ ),发现在干法腈纶聚合物的溶液体系中,随着干法腈纶聚合物浓度的下降,比浓粘度 $\eta_{\text{sp}}/C$  升高,并且 $\eta_{\text{sp}}/C - C$  曲线出现上凹而不再呈线性,如图 1。

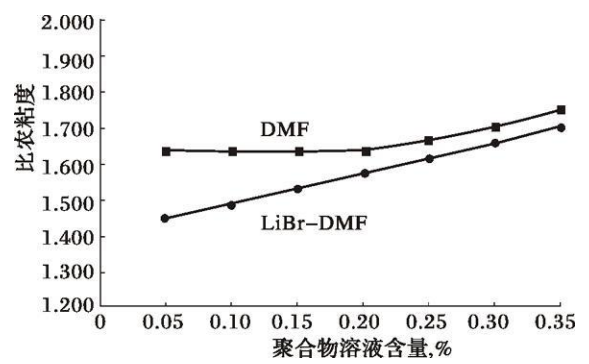


图 1 聚电解质对  $\eta_{\text{sp}}/C - C$  曲线的影响

从理论上讲,在稀溶液中加入一简单的电解质即可消除聚电解质效应,因其可抑制聚电解质的电离作用,同时起到补偿抗衡离子的作用。这些作用随外加盐浓度的增加而增加,当外加盐的浓度达到某一值时,黏度性质又趋于正常。LiBr 可以满足此种要求。

进一步试验发现, LiBr 在 DMF 中的浓度对特性粘度的变化有很大影响,在实验室内,用 75 号粘度计测量了 0.2% 聚合物在不同 LiBr 浓度下的流出时间  $t$  并作出  $t - C_{\text{LiBr}}$  曲线(如图 2)。

从图 2 中可见,当 LiBr 在 DMF 中的浓度为 0.01~0.03 mol/L 时,浓度的变化对时间  $t$  的影响很小,因此 LiBr 在 DMF 中的浓度选择 0.02

mol/L 比较合适。

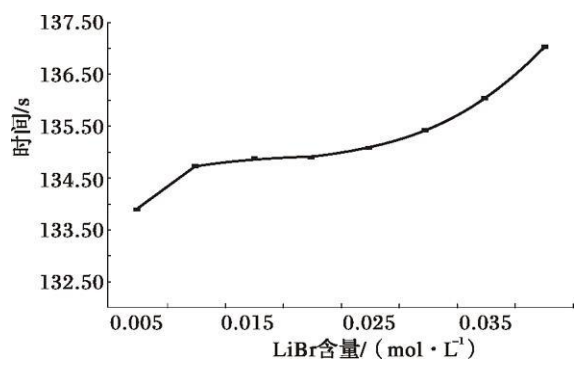


图 2 0.2% 聚合物在不同  $C_{\text{LiBr}}$  下的流出时间曲线

2.2 溶剂对特性粘度的影响

脱离离子 DMF 与含离子 DMF 对特性粘度的贡献是不同的,见表 1。

表 1 脱离离子 DMF 和含离子 DMF 对特性粘度的影响

| 溶剂                 | $\eta_r$ | $[\eta]$ |
|--------------------|----------|----------|
| 脱离离子 DMF           | 1.328    | 1.478    |
| 含离子 DMF            | 1.318    | 1.437    |
| 0.02mol/L LiBr-DMF | 1.309    | 1.400    |

注: 杜邦干法腈纶聚合物样品,特性粘度为 1.400

虽然含离子 DMF 中也含有大量离子 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{H}^+$ 等,这些离子在抑制聚电解质电离和补偿抗衡离子方面远达不到要求,所以在抑制聚电解质效应上并不理想。含离子 DMF 是不能替代加入电解质的。从表 1 数据中可看出含离子 DMF 虽然也使特性粘度降低了,但仍然达不到 0.02mol/L LiBr-DMF 的效果,也就是说不能用含离子 DMF 来替代 LiBr。

2.3 LiBr-DMF 中水含量对特性粘度的影响

测定 LiBr-DMF 中不同含水量时的特性粘度,发现特性粘度随溶剂中水含量的增加而大幅度下降,见表 2。

表 2 LiBr-DMF 中水含量对特性粘度的影响

| 水含量, %   | 0.05  | 0.08  | 0.10  | 0.12  | 0.14  |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $[\eta]$ | 1.404 | 1.402 | 1.393 | 1.384 | 1.376 |

分析表 2 中的试验数据,发现在测定特性粘度时必须控制溶剂中的水含量,水对特性粘度的影响机理目前尚不清楚,估计可能是水使 DMF 的

溶解能力下降, 高分子溶剂化程度下降所致。

脱离子 DMF 中通常含有不低于 0.05% 的水; LiBr 既是一水合物, 又是强吸水剂, 故保持 LiBr-DMF 的含水低于 0.1% 较困难。若在制备 LiBr-DMF 时, 先把 LiBr 试剂在 110℃ 下干燥 2 h 以上脱水, 使 LiBr·H<sub>2</sub>O 变成 LiBr, 同时迅速地称重, 加入 DMF 制备 LiBr-DMF, 并在贮藏时在瓶口上加装干燥管, 可保持水含量低于 0.1%, 从而尽可能地减小水对特性粘度的影响<sup>[3]</sup>。

2.4 苯乙烯磺酸钠对特性粘度的影响

干法腈纶聚合过程中第三单体苯乙烯磺酸钠的加入, 以及引发剂体系中的离子基团的引入, 导致干法聚丙烯腈溶液表现出了聚电解质效应。进一步研究发现, 苯乙烯磺酸钠对特性粘度的影响还表现在对哈金斯常数的影响上, 试验结果表明  $K'$  值一般为 0.25~0.40 且随干法腈纶聚合物分子量的增加而降低。苯乙烯磺酸钠含量的变化也导致  $K'$  的变化, 分析了 2 个含量在 1%、0.5% 左右的聚合物样品, 发现  $K'$  存在差异, 见表 3。

表 3 不同苯乙烯磺酸钠含量的聚合物比浓粘度

| 样品                | 聚合物溶液浓度 |      |      |      |      |
|-------------------|---------|------|------|------|------|
|                   | 0.1%    | 0.2% | 0.3% | 0.4% | 0.5% |
| 含 1% 苯乙烯磺酸钠的聚合物   | 1.50    | 1.57 | 1.64 | 1.71 | 1.78 |
| 含 0.5% 苯乙烯磺酸钠的聚合物 | 1.48    | 1.55 | 1.63 | 1.70 | 1.78 |

注: 溶剂为 0.02mol/L 的 LiBr-DMF, 温度为 250℃。

表 4 精密度、准确度试验结果

| 样品编号      | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 特性粘度      | 1.408 | 1.391 | 1.394 | 1.389 | 1.397 | 1.401 | 1.387 |
| 平均值       |       |       |       | 1.395 |       |       |       |
| 真值        |       |       |       | 1.400 |       |       |       |
| 相对标准偏差, % |       |       |       | 0.53  |       |       |       |
| 相对误差, %   |       |       |       | -0.36 |       |       |       |

3 结论

通过以上试验与讨论, 建议在干法腈纶聚合物特性粘度测定中: 用 Cannon-Fenske 粘度计根据哈金斯方程测定干法腈纶聚合物溶液的特性粘度时, 为了抑制聚电解质效应, 对于溶剂 DMF 的要求是既要脱离子又要加入合适浓度的溴化锂, 其理想的浓度是 0.02 mol/L。为了获得准确的特性粘度值, 从样品、溶剂的制备到溶剂的储存等都

将表 3 中的数据作图, 画出每个样品的  $\eta_{sp}/C-C$  曲线, 见图 3。分别得  $K'$ , 含 1% 苯乙烯磺酸钠的聚合物为 0.345 含 0.5% 苯乙烯磺酸钠的聚合物为 0.377, 为此, 根据哈金斯方程求取特性粘度, 应定期对  $K'$  进行校正。

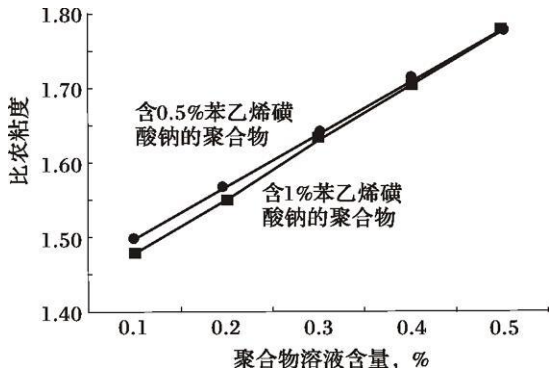


图 3 不同苯乙烯磺酸钠含量的  $\eta_{sp}/C-C$  曲线

2.5 精密度、准确度试验

称量 0.050 0 g  $\pm 0.000 2$  g 干燥后的标准样 7 份, 放入干燥洁净的 25 mL 容量瓶中, 用水含量小于 0.1% 的 0.02 mol/L LiBr-DMF 溶液准确稀释到刻度, 配制成 0.2% 的聚合物样品, 用 75 号粘度计进行测定, 结果见表 4。

从表 4 可以看出干法腈纶聚合物特性粘度测定中, 用 0.02 mol/L 的 LiBr-DMF 为溶剂、并严格控制其含水量, 结果精密度、准确度较好, 符合质量控制要求。

应该严格控制含水量在 0.1% 以下, 工艺调整时应注意对  $K'$  的修订。

参考文献

[1] 何曼军, 陈维孝. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990.  
[2] 董纪振. 合成纤维生产工艺学. 2 版. 北京: 纺织工业出版社, 1992.  
[3] 刘珍. 化验员读本. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2004.

## FACTORS INFLUENCING THE INTRINSIC VISCOSITY DETERMINATION OF DRY PROCESS ACRYLIC POLYMER

Liu Jiahao

(Acrylic Fiber Plant of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo, Shandong, 255040)

**Abstract** Considering the characters of dry process acrylic polymer in dilute solution, this paper analyzed the influence of polyelectrolyte effect, different solvent, water content in solvent, content of sodium tri-sulfonate on the intrinsic viscosity of dry Process Acrylic polymer through experimental data, determined measures such as adding lithium bromide to inhibit the polyelectrolyte effect, optimizing the concentration of lithium bromide in dimethyl-formamide (DMF), controlling the water content of lithium bromide-DMF, correcting the Huggins constant on a regular basis when adjusting the technical process, and improved the determination method of intrinsic viscosity of dry process acrylic polymer.

**Key words** dry process acrylic polymer; intrinsic viscosity of polymer; polyelectrolyte effect

(上接第 148 页)

(3) 坚持开展定期作业, 每班排水一次, 每月定期启动检查备用机; 每半月检测轴承振动值; 定期补充润滑脂, 检查备机完好情况。

采取以上技术改进和管理措施后, 2 台氯气鼓风机运行状况明显改善, 从 2008 年 6 月到 2010 年 10 月, 连续运行超过 2 a。每年节约维修费用 1.5 万元, 节电  $6.56 \times 10^4 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 。

## INFLUENCING FACTORS AND CORRECTIVE MEASURES OF LONG-TIME RUNNING OF CHLORINE BLOWING MACHINE

Wang Fulin

(Chlor-alkali Plant of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo, Shandong, 255411)

**Abstract** This paper analyzed the main reasons of short lifecycle of the axles, leakage of seals and abrasion of belts in chlorine blast machines and proposed improvement measures whose implementation have made the machines operate reliably and with a long lifecycle.

**Key words** chlorine blast machine; axle; leakage of seal; abrasion of belt

### 陶氏开发生物塑料抗冲击改性剂

陶氏塑料添加剂事业部日前发布最新研究成果——新型抗冲击改性剂 PARALOIDBPM-52Q 助生物塑料打入包装材料市场。该产品可提升不透明、注塑成型的聚乳酸 (PLA) 制品的抗冲击性能, 但不影响产品的热变形温度和刚性。该改性剂与 PLA 共混制造出的产品可用于冰激凌等食品包装、化妆品包装、笔记本电脑基座及手机外壳等。

### 欧洲天然气市场今后几年仍将供过于求

据海外媒体 2011 年 5 月 21 日柏林报道, 欧洲最大的能源企业法国天然气苏伊士集团 (GDF Suez) 首席执行官让·弗朗索瓦·西雷利日前在这里说, 尽管北非关键产油国 (诸如利比亚) 国内政治动荡导致了供应中断, 然而, 欧洲的天然气市场在可预见的未来仍将供过于求。西雷利认为: 欧洲的供需不平衡将继续数年; 利比亚失去的供应也已被其他产油国 (例如卡塔尔) 取代; 明年欧洲天然气市场仍将有大量的供应; 欧洲供需之间的不平衡将继续许多年。

(吴翠红摘编)