http://pmse.scu.edu.cn

亲水性丙烯腈/甲基丙烯磺酸钠共聚物制备及其结构

刘宇涛[1,2], 柳 雷[1,2], 曹钰婷[2], 朱慧萱[2], 李常清[1,2]

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究了聚合体系 pH 和共聚单体投料比对丙烯腈(AN)-甲基丙烯磺(SMAS)共聚物结构和性能的影响。结果表明,在相同聚合条件下,AN-SMAS 共聚物转化率、相对分子质量和黏度远小于均聚物;聚合体系的 pH 值由 7.2 降低到 2,AN 反应性增加,共聚物亲水性降低;共聚物的转化率由 82.9% 增加到 88.2%,重均分子量由 20120 增加到 25430,黏度由 7.08 Pa·s 增加到 62.7 Pa·s,接触角由 32.9°增加到 43.0°。增加 SMAS 单体的投料比,AN 反应性减小,共聚物中磺酸基团的比例增加,共聚物的亲水性提高。综合考虑共聚物可纺性和亲水性,控制聚合体系 pH 为 3.5,SMAS 投料比为 3.3%,得到黏度为 18.4 Pa·s,接触角为 34.6°的共聚物。湿法纺丝制得外直径为 535.3 μm,内直径为 409.6 μm,中空度为 58.5%,含水率达 59.5% 的中空纤维。

关键词:丙烯腈;甲基丙烯磺酸钠;pH 值;甲基丙烯磺酸钠投料比;接触角;中空纤维

中图分类号:TQ340.643 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)02-0019-09

以聚丙烯腈(PAN)为原料制备的中空纤维,具有耐菌、耐化学试剂腐蚀、环境友好等优点,常用于透析、过滤、超滤、吸附等[1,2]。但是,作为一种常见的成膜和成纤材料[3],PAN 分子含有极性的氰基,导致其链的柔性较差,用作超滤膜时在高压下易断丝。同时,其亲水性较差,易产生膜污染,使得膜通量降低,对 PAN 进行改性能提高处理效率[4~6]。丙烯腈(AN)单体易与其它单体共聚,可以选择具有亲水性的共聚单体进行共聚改性,从而获得性能更好的 PAN 共聚物[7~9]。Qi 等[10]以丙烯腈-衣康酸共聚物(PAN-co-IA)作为基质,鞣酸(TA)包覆碳纳米管(CNT)进行改性,通过非溶剂诱导相分离技术制备了具有高纯水通量和高保留率的亲水性 PAN-co-IA/CNTs@TA 分离膜。Shakiba 等[11]以苯乙烯和 AN 为原料制造出了水接触角为 0°的超亲水膜。甲基丙烯磺酸钠(SMAS)中的磺酸基团具有亲水性,可以吸收水分形成水凝胶结构,具有优异的化学稳定性、一定的耐热性、耐微生物侵蚀和平滑柔韧等特点。研究发现,经 SMAS 改性的共聚物制备的纤维膜在许多方面都优于均聚物纤维膜[12,13],如湿润性、兼容性、抗氧化性及力学物理性能等,因而能获得更好的性能,并能在更为苛刻的条件下使用。以 SMAS 为第三单体,国外仅有少数实验室开展了硫氰酸钠溶剂体系的溶液聚合研究,未见工业化报道;国内开展了以 SMAS 为第三单体的低单体浓度(AN<17)的硫氰酸钠溶液聚合研究;Qiu 等[14]以水为溶剂,$Na_2S_2O_5$-$NaClO_3$ 氧化还原体系为引发剂,得出丙烯腈与甲基丙烯磺酸钠之间反应参数 γ_{13} = 1.45,γ_{31} = 0。前期采用 SMAS 对丙烯腈进行二元共聚改性的研究中,由于 SMAS 极大影响了 AN 聚合反应性[14],制备的共聚物溶液黏度和相对分子质量过低,不适宜用作制备中空纤维的纺丝溶液。本文通过改变聚合体系的 pH、共聚单体用量等,探索了共聚产物的最佳反应条件,合成了湿法纺丝制备

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0027
收稿日期: 2025-07-18
基金项目: 新材料重大专项资助项目(2025ZD0612600); 国家自然科学基金联合基金资助项目(U22B20142)
通讯联系人: 李常清, 主要从事高性能聚丙烯腈纤维制备和结构研究, E-mail: licq@mail.buct.edu.cn

PAN-SMAS 中空纤维的原料。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯腈、甲基丙烯磺酸钠、二甲基亚砜(DMSO)、偶氮二异丁腈(AIBN)、盐酸(HCl)、碳酸氢钠($NaHCO_3$):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。AN 经减压蒸馏去除阻聚剂使用,AIBN 经无水乙醇重结晶使用,其他试剂直接使用。

1.2 AN-SMAS 共聚物的制备

采用 DMSO 作为溶剂,AIBN 作为引发剂,通过溶液聚合的方式合成 AN-SMAS 共聚物。控制 AN 的质量分数为 30%,引发剂与丙烯腈的摩尔比为 0.5∶100。首先将 SMAS 和 50 mL DMSO 加入 250 mL 三口烧瓶中,稍加热使 SMAS 溶解。然后将 48 mL AN 加入烧瓶,将盐酸与 20 mL 二甲基亚砜混合加入烧瓶中,搅拌均匀,通入氮气排除溶解的氧气。加热待混合溶液温度达到 70 ℃,加入 12 mL DMSO 和 AIBN 混合溶液,引发聚合,70 ℃加热 8 h,搅拌速率为 100 r/min。分别改变盐酸的加入量和 SMAS 的加入量,研究聚合体系 pH 和 SMAS 投入量对聚合的影响。

1.3 PAN/SMAS 中空纤维的制备

采用 15 L 聚合釜,控制 AN 的质量分数为 30%,聚合体系 pH 为 3.5,SMAS 与 AN 的摩尔比为 3.3%,AIBN 用量为 AN 的 0.5%,进行自由基溶液聚合,制备 AN-SMAS 共聚物。以此聚合物作为纺丝液,采用单 C 型、94 孔的喷丝板进行湿法纺丝,采用质量分数为 58% 的 DMSO 水溶液为凝固浴,凝固浴温度为 40 ℃,纺丝液挤出速率为 13.21 m/h,凝固牵伸速率为 9.25 m/h(V_2/V_1 = 0.7)的纺丝条件制备 AN/SMAS 中空纤维。

1.4 测试与表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱分析:采用美国 Thermo 公司的 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪进行分析。扫描范围为 400~4000 cm^{-1},扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1}。将脱出溶剂烘干的聚合物与溴化钾粉末按照质量比 1∶100 均匀混合,研磨后装入磨具,压成约为 1 mm 厚度的透明均匀薄片。

1.4.2 转化率测试:定量称取 PAN 共聚溶液,质量记为 m,用玻璃棒在玻璃片上均匀涂膜,用纯水冲洗薄膜使其完全凝固,然后用沸水反复洗涤薄膜直至将 DMSO 溶剂完全洗净,将薄膜放入 120 ℃的烘箱中,烘干 0.5 h 后取出放入干燥皿中冷却,称量薄膜质量,质量记为 m_1,平行测定 3 次取平均值。根据 $\Phi = m_1/m$ 计算 PAN 共聚溶液的固含量(Φ),固含量除以单体浓度 30%,即得到聚合转化率。

1.4.3 相对分子质量测定:将 2.0 mg 烘干后的聚合物固体膜溶于 4 g DMF 中,适当加热使其溶解,冷却后作为待测样品。采用日本岛津公司的 LC-20AD 型凝胶渗透色谱仪,以 1.5 mL/min 的流动相流速和 40 ℃的温度,运行 20 min 反复冲洗参比池,调平基线。抽取 20 μL 样品进样,得到重均分子量($\overline{M}_w$)、数均分子量($\overline{M}_n$),通过计算得到分子量分布(D,$D = \overline{M}_w/\overline{M}_n$)。

1.4.4 流变性能测试:采用奥地利 Anton Paar 公司生产的 Physical MCR101 型旋转流变仪,以 30 s^{-1} 的剪切速率,20 s 的间隔时间,从 20 ℃到 70 ℃应变扫描,测试不同温度的共聚物黏度。

1.4.5 接触角测定:采用德国 Dataphysics 公司 OCA25 静态接触角测量仪,测量聚合物薄膜与水的接触角以表征聚合物亲水性。用玻璃棒将配置好的聚合物溶液在玻璃片上涂薄薄的一层,成膜后放在载物台上测试,待水滴稳定后再进行拍照。保证每次滴加的液滴体积和速度不变,测量水与共聚物薄膜的接触角。

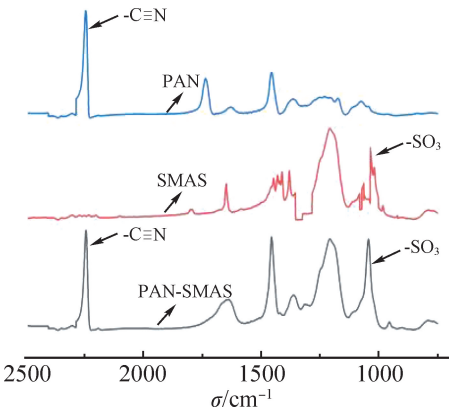


Fig. 1 IR spectra of AN-SMAS copolymer

Tab. 1　Characterization of AN homopolymers and AN-SMAS copolymers

System	Mole ratio	pH	$\overline{M}_w$	α/%	η/(Pa·s)(20 ℃)
AN∶DMSO∶AIBN	1∶1.58∶0.005	6.0	80240	92.4±0.6	161
AN∶DMSO∶AIBN∶SMAS	1∶1.58∶0.005∶0.034	7.2	20120	82.9±0.4	7.08
AN∶DMSO∶AIBN∶$NaHCO_3$	1∶1.58∶0.005∶0.006	7.2	63220	85.8±0.5	117

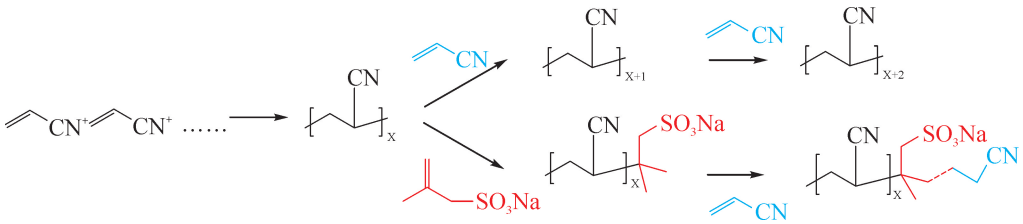


Fig. 2　Influence of SMAS on the copolymerization reaction of acrylonitrile

2　结果与讨论

2.1　AN-SMAS 共聚物红外谱图分析

Fig.1 为 AN-SMAS 共聚物、SMAS 单体和均聚 PAN 的红外谱图。2250 cm^{-1} 处为 PAN 的 —CN 特征峰,1050 cm^{-1} 处为 SMAS 的 —SO_3^- 振动峰。AN-SMAS 共聚物同时拥有 —CN 和 —SO_3^- 的特征峰,表明 AN 与 SMAS 发生了聚合反应。

AN 质量分数为 30%,采用同样聚合工艺,AN 均聚物、AN-SMAS 共聚物的相对分子质量($\overline{M}_w$)、转化率(α)和黏度(η)如 Tab.1 所示。

由 Tab.1 可知,AN-SMA 共聚物的相对分子质量、转化率和黏度均低于 AN 均聚物。聚合体系加入 SMAS 后,体系的 pH 值由 6.0 变为 7.2,但酸性条件更有利于 AN 聚合反应[15],聚合体系的 pH 是影响 AN 聚合的一个原因。另外,采用 $NaHCO_3$ 将聚合体系调为相同的 pH 值,聚合物的转化率和黏度大于共聚物。表明 SMAS 的共聚能力差,在丙烯腈、醋酸乙烯酯和甲基丙烯磺酸钠三元共聚体系中,$\gamma_{13}=1.45$,$\gamma_{31}=0$[14],聚合反应在 SMAS 分子接入 PAN 大分子链后聚合反应终止,是影响 AN 聚合的另一个原因,机理如 Fig.2 所示。

根据 Tab.1 可知,酸性条件更有利于 AN 的聚合反应,在相同的 pH 聚合体系下,共聚单体 SMAS 的加入进一步降低了聚合物的相对分子质量、转化率和黏度。

2.2　聚合体系 pH 对 AN-SMAS 共聚物结构和性能的影响

SMAS 与 AN 共聚,共聚物具有良好亲水性,但 SMAS 的聚合能力差,可通过调节聚合体系的 pH 来改善 AN 与 SMAS 的聚合性。AN 质量分数为 30%,

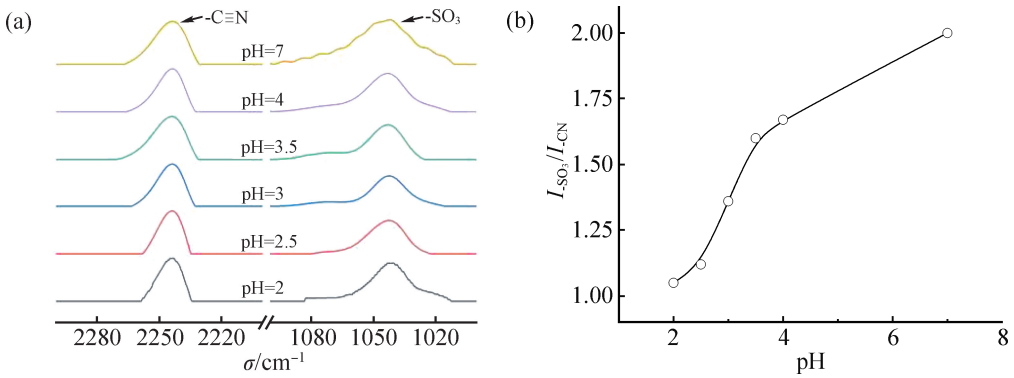


Fig. 3　(a) IR spectra and (b) ratio of sulfonic and cyanide groups of copolymers in different pH systems

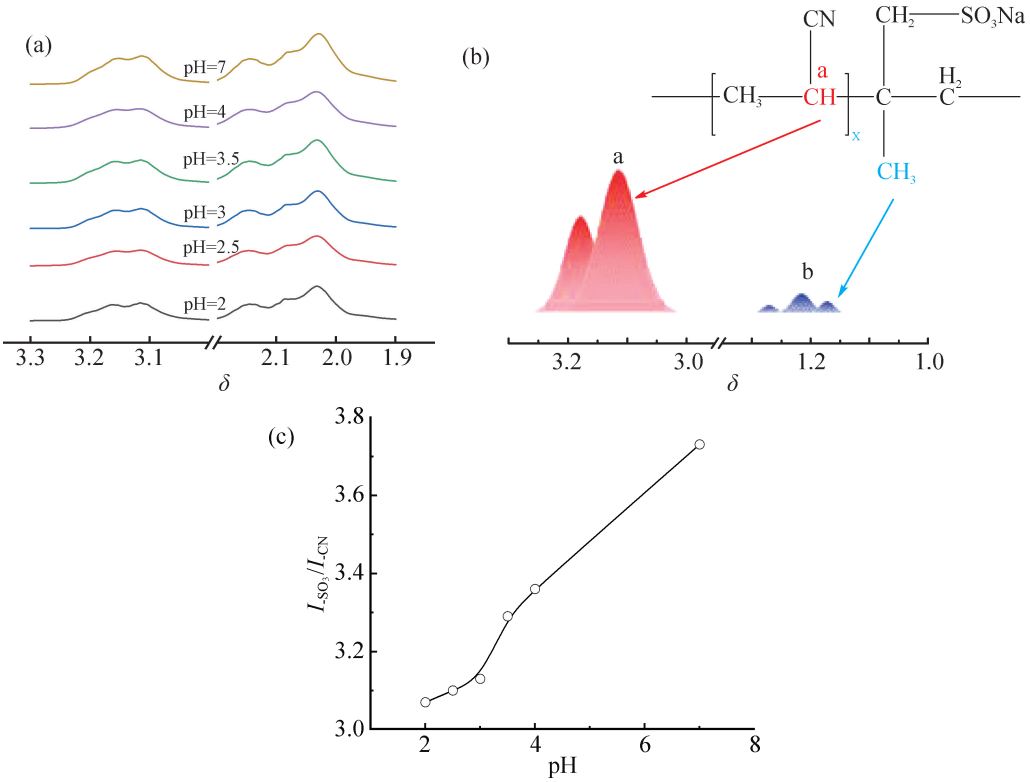


Fig. 4 （a）^{1}H-NMR spectrum，（b）chemical shift of —CH and —CH_3 in copolymers and（c）ratio of sulfonic and cyanide groups of copolymers in different pH systems

SMAS 与 AN 的摩尔比为 3.3∶96.7，AIBN 与 AN 的摩尔比为 0.5∶100，加入一定量的浓盐酸，改变[H^-]与[—SO_3Na]的摩尔比，以调节聚合体系 pH。不同 pH 聚合体系的共聚物红外谱图如 Fig.3(a)所示，共聚物的 —CN 和 —SO_3 分别为 AN 和 SMAS 单体的特征官能团，磺酸基与氰基 2 种官能团吸收峰的比值可反应共聚物中单体的比例，如 Fig.3(b)所示。

Fig.4(a)为不同 pH 体系共聚物的核磁共振氢谱，δ2.95~3.30 处为 AN 的 —CH 化学位移，δ1.12~1.28 处为 SMAS 的 —CH_3 化学位移，Fig.4(b)为^{1}H-NMR 谱的 —CH 和 —CH_3 的谱峰积分，表征不同聚合体系共聚物中磺酸基团与氰基的比值，如 Fig.4(c)。

由 Fig.3 和 Fig.4 的红外和核磁表征结果可知，在 SMAS 与 AN 的投料比例相同的条件下，随着 pH 降低，共聚物 I_{-SO_3}/I_{CN} 比值降低，酸性条件下，更多 AN 参与聚合反应，磺酸基团相对量减少。

不同 pH 聚合体系共聚物的转化率、相对分子质量及其分布和黏度如 Fig.5 所示，可以看出，通过加酸改变体系 pH 后，聚合反应转化率增加，聚合物重均和数均分子量增加，分子量分布变宽。这是因为酸性条件更有利于 AN 的聚合反应。从 Fig.5(c)可以看出，随着温度升高，聚合物溶液黏度下降，这是因为随着温度升高，分子热运动增加，分子间的流动阻力减少。随着体系 pH 降低，聚合物溶液黏度呈现逐步增大的趋势。这是由于酸性体系转化率提高，生成的聚合物增多，同时聚合物的相对分子质量增加，最终导致黏度增大。

不同 pH 聚合体系共聚物的接触角测试结果如 Fig.6 所示。从图中可以看出，随着聚合体系 pH 减小，共聚物接触角增大，亲水性逐渐变差。随着盐酸加入量增加，部分甲基丙烯磺酸钠转换成甲基丙烯磺酸，盐的亲水性比酸的亲水性好，导致聚合物亲水性降低。

由以上研究可知，降低体系的 pH 值有利于转化率和聚合物相对分子质量的提高，聚合物溶液黏度增大，有利于成纤，但是聚合物的亲水性变差。

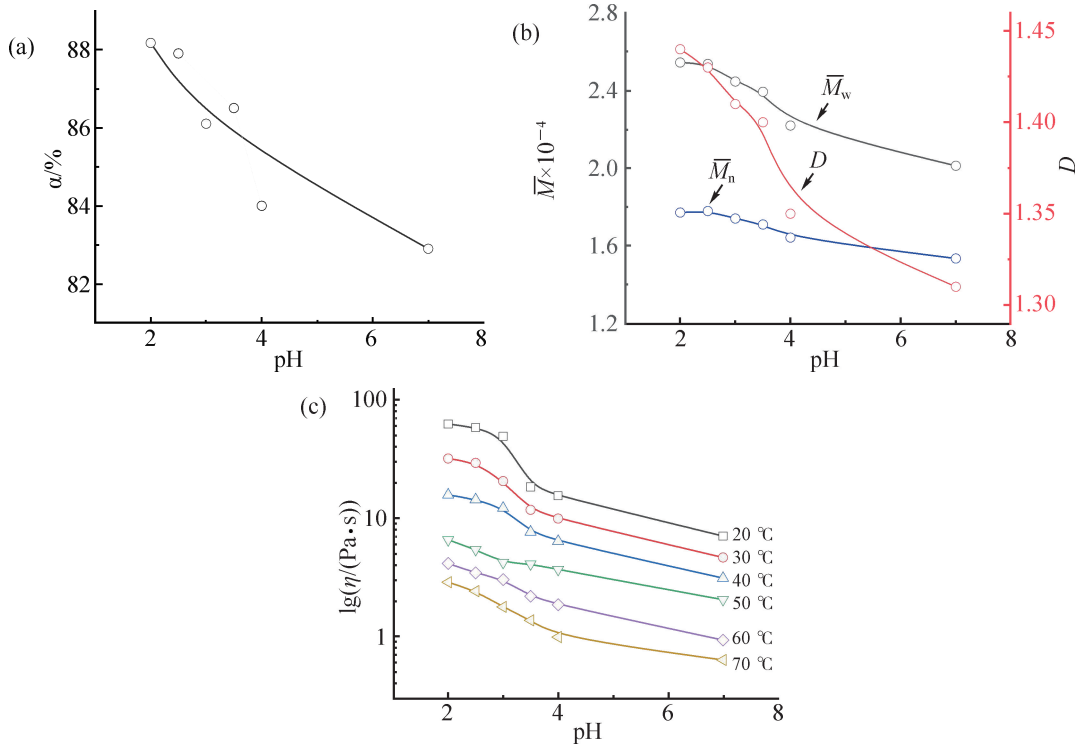


Fig. 5　Effect of pH in polymerization system on (a) AN conversion rate, (b) molecular weight and (c) viscosity of copolymers

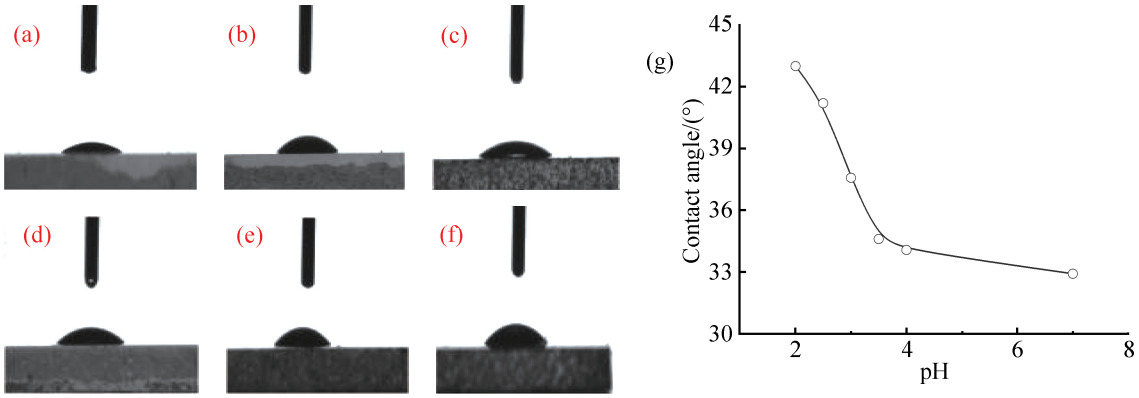


Fig. 6　Contact angle of copolymers in different pH polymerization systems: (a) pH=7; (b) pH=4; (c) pH=3.5; (d) pH=3; (e) pH=2.5; (f) pH=2; (g) contact angle of copolymers varying with pH

2.3　SMAS/AN 投料比对 AN-SMAS 共聚物结构和性能的影响

在其它条件不变的情况下,改变 SMAS 与 AN 投料比,分别在 pH=7 和 pH=3.5 的条件下进行共聚合,共聚物的红外谱图如 Fig.7(a)和 Fig.7(b),可以看到,改变 SMAS 与 AN 的投料摩尔比,其共聚物红外谱图同时存在 —CN 和 —SO_3 特征峰,表明不同配比的 SMAS 与 AN 均发生了共聚合反应。分别对 pH=7 和 pH=3.5 体系得到的共聚物红外谱图进行分析,得到不同聚合物的磺酸基和氰基比值,如 Fig.7(c)所示。

从 Fig.7(c)可以看出,pH 为 7 和 pH 为 3.5 的聚合体系得到的共聚物磺酸基和氰基的比值随着 SMAS/AN 投料摩尔比增加而逐渐增加,说明 SMAS 单体用量在 5% 以内时,SMAS 的用量越多,就会有更多的 SMAS 单体参与到共聚反应中,可以有效增

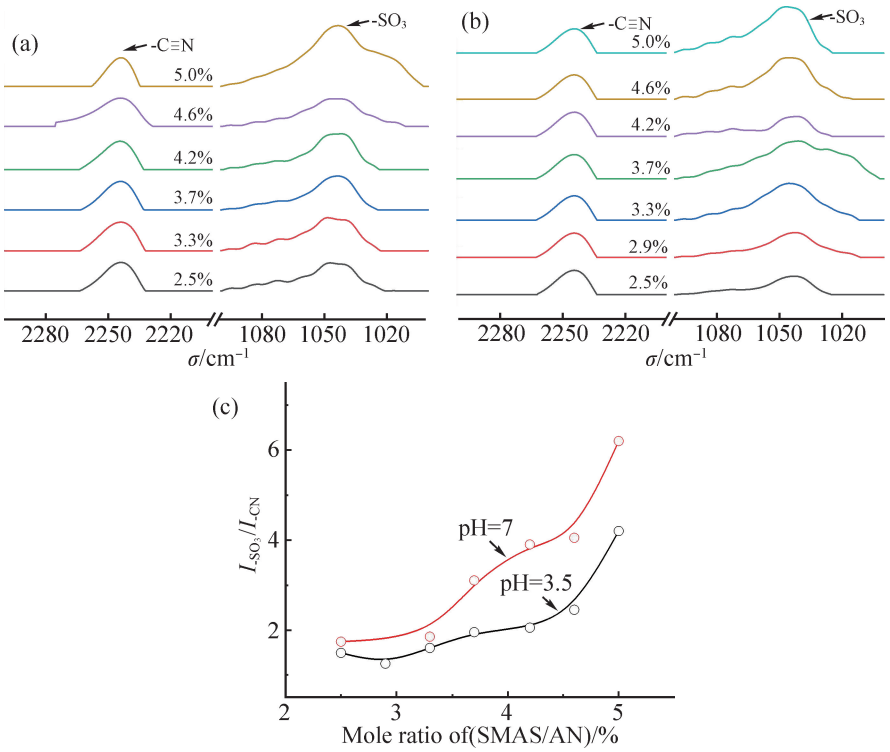


Fig. 7 Effect of feeding mole ratio of SMAS/AN on the ratio of sulfonic and cyanide groups in copolymers: IR spectrum of copolymers in a (a) pH = 7 and (b) pH = 3.5 polymerization system; (c) effect of feeding mole ratio of SMAS/AN on the ratio of sulfonic and cyanide groups in copolymers

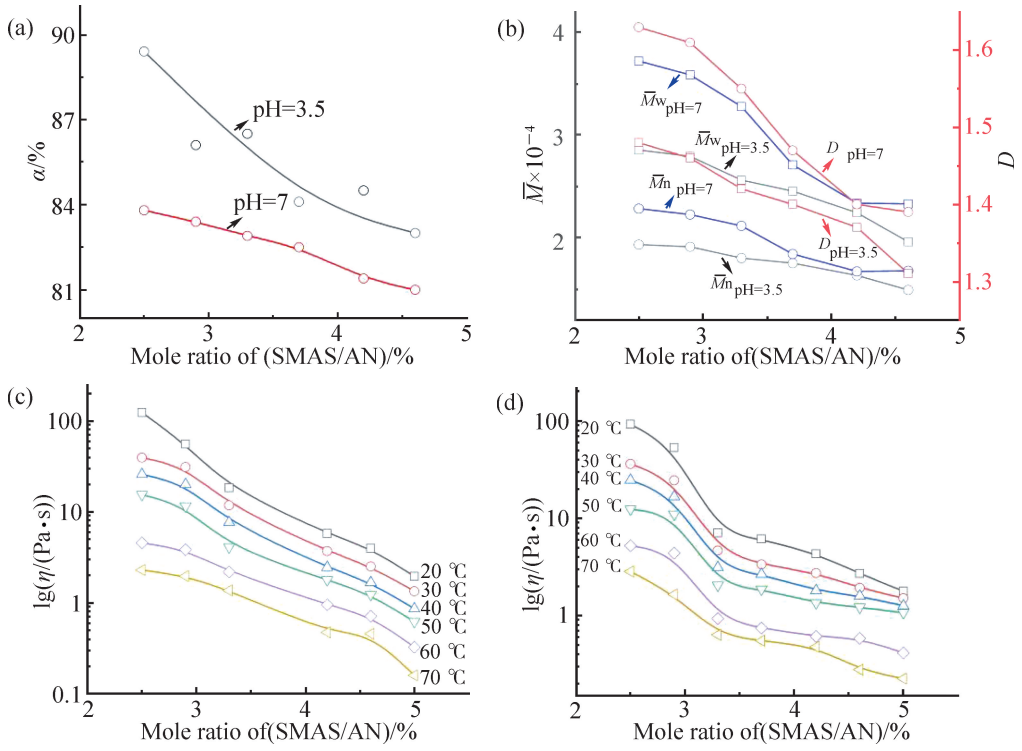


Fig. 8 Effect of SMAS/AN feed mole ratio on (a) the conversion rate of AN, (b) molecular weight and distribution, viscosity of copolymers in a (c) pH = 3.5 and (d) pH = 7 polymerization system

加共聚物中磺酸基的含量。pH 为 7 和 pH 为 3.5 聚合体系的转化率、相对分子质量和黏度随 SMAS/AN 投料摩尔比变化情况如 Fig.8 所示。

由 Fig.8(a)和 Fig.8(b)可知,在 pH = 7 和 pH = 3.5 的聚合体系,聚合反应的转化率随着 SMAS/AN 摩尔比提高而逐渐下降,共聚物相对分子质量逐渐降低。这是由于 SMAS 的加入一方面提高了聚合体系的 pH,抑制了 AN 的聚合反应,另一方面 SMAS 的加入提高了 SMAS 与 PAN 链碰撞的机会(如 Fig.9 所示),引起 AN 聚合终止,使共聚物生成量减少,共聚物分子链变短,因此,聚合反应转化率和相对分子质量降低。

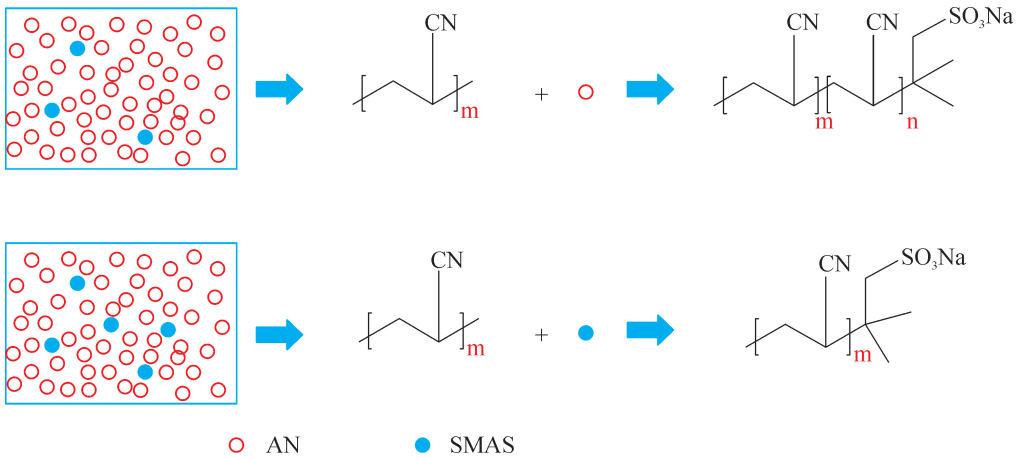


Fig. 9　Effect of SMAS/AN feed mole ratio on polymerization reaction

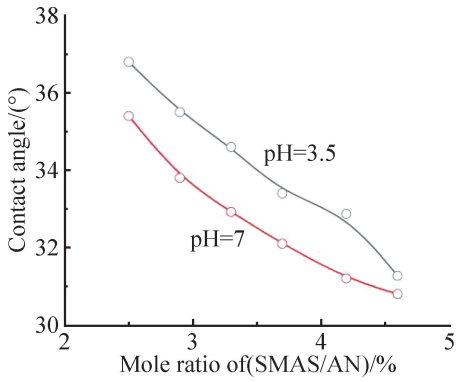


Fig. 10　Effect of SMAS/AN feed mole ratio on contact angle of copolymers

如 Fig.8(c)和(d)可知,随着 SMAS/AN 摩尔比增大,即随着 SMAS 投料比例增加,聚合物溶液黏度呈现逐步减小的趋势。这是由于随着体系中 SMAS 逐渐增加,不利于 AN 的均聚反应,转化率下降,生成的聚合物减少,同时相对分子质量降低,最终导致黏度增大。

不同 SMAS/AN 摩尔比的共聚物的接触角如 Fig.10 所示,随着 SMAS/AN 摩尔比增加,共聚物与去离子水的接触角逐渐减小,即亲水性越来越好。SMAS 中的磺酸基团具有良好的亲水性,当共聚体系中 SMAS 单体比例增加时,共聚产物亲水性变得更好,共聚物中 SMAS 的含量极大程度地影响了共聚物的亲水性。

聚合体系加入盐酸使 pH 降低,可以提高聚合转化率和聚合物相对分子质量,聚合物的黏度增加,但聚合物的接触角增大,亲水性降低;而增加 SMAS 含量,虽然能提高聚合物亲水性,但聚合转化率和聚合物相对分子质量降低,聚合物黏度降低。综合考虑共聚物的亲水性和可纺性,控制聚合体系 pH 为 3.5,SMAS/AN 的摩尔比为 3.3%,AN 质量分数为 30%,AIBN 与 AN 的摩尔比为 0.5∶100,能制备亲水性 AN-SMAS 共聚物,共聚物的黏度为 18.4 Pa·s,接触角为 34.6°。通过湿法纺丝得到如 Fig.11 所示的中空纤维,纤维外直径为 535.3 μm,内直径为 409.6 μm,中空度为 58.5%,中空纤维含水率达到 59.5%。

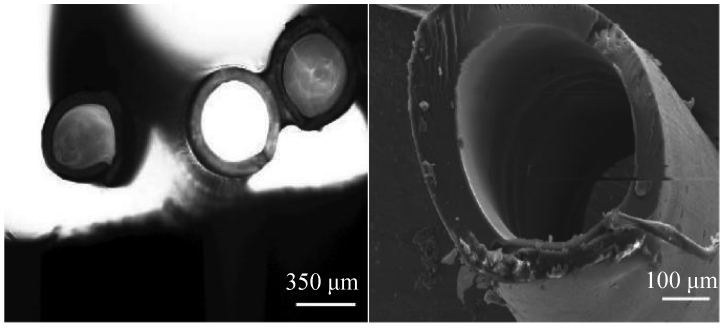


Fig. 11 Hollow fibers obtained by wet spinning

3 结论

通过研究聚合体系 pH 和 SMAS 含量对 AN-SMAS 共聚合的影响,得到了用于湿法纺丝制备 PAN-SMAS 中空纤维聚合物的制备方法。加入盐酸可使聚合体系的 pH 值减小,能提高聚合转化率、共聚物的相对分子质量和聚合物黏度,但共聚产物与去离子水的接触角增大,聚合物亲水性变差。由于 SMAS 的聚合能力差,随着体系 SMAS 共聚单体投料比例增加,AN 链段与之接触机会增多,使聚合反应终止,聚合反应转化率和相对分子质量减小,造成聚合产物黏度降低。但共聚产物中磺酸基团的比例增加,共聚物与去离子水的接触角减小,共聚产物亲水性逐渐变好。综合考虑,控制聚合体系 pH 为 3.5,SMAS 与 AN 的摩尔比为 3.3%,AIBN 用量为 AN 的 0.5%,可得到亲水性和可纺性良好的 PAN 亲水改性共聚物。以此聚合物湿法纺丝可成功制备亲水性中空纤维,外直径为 535.3 μm,内直径为 409.6 μm,中空度为 58.5%,中空纤维含水率达到 59.5%。

参考文献:

[1] 韩旭, 陶云, 赵磊, 等. 金属螯合三维交联结构聚丙烯腈中空纤维膜的制备及其自清洁性能[J]. 复合材料学报, 2023, 40(10): 5840-5847.
Han X, Tao Y, Zhao L, *et al*. Metal coordinated PAN hollow fiber membranes with triaxial cross-linked structure and its self-cleaning performance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(10): 5840-5847.

[2] 杨宇. 共聚改性聚丙烯腈超滤膜的制备及其性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2020.
Yang Y. Preparation and properties of copolymerized polyacrylonitrile ultrafiltration membrane[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2020.

[3] Vatanpour V, Pasaoglu M E, Kose M B, *et al*. Polyacrylonitrile in the preparation of separation membranes: a review[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2023, 62: 6537-6558.

[4] 李天泽, 赵孔银, 王晓辉, 等. 氯化锌水溶液为溶剂制备的聚丙烯腈过滤膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(9): 157-162.
Li T Z, Zhao K Y, Wang X H, *et al*. Polyacrylonitrile filtration membranes prepared by $ZnCl_2$ aqueous solution[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(9): 157-162.

[5] 王辉, 陈恒, 薛梦侠, 等, 蔗糖对聚丙烯腈膜的共混改性研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(12): 225-227.
Wang H, Chen H, Xue M X, *et al*. Study on modification of polyacrylonitrile membrane by blending sucrose[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(12): 225-227.

[6] 高翔宇, 贺高红, 梁健. 多壁碳纳米管(MWNT)/聚丙烯腈(PAN)共混复合膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术, 2013, 33(3): 17-22.
Gao X Y, He G H, Liang J. Fabrication and characterization of raw multi-walled carbon nanotube (MWNT)/polyacrylonitrile (PAN) blending membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2013, 33(3): 17-22.

[7] Chiang W Y, Lin Y H. Properties of modified polyacrylonitrile membranes prepared by copolymerization with hydrophilic monomers for water-ethanol mixture separation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90: 244-250.

[8] Jiang C, Zhu T, Liu H C, *et al*. A one-step aqueous route to prepare polyacrylonitrile-based hydrogels with excellent ionic conductivity and extreme low temperature tolerance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 42: 22090-22099.

[9] Liu J J, Ge H Y, Wang C G. Modification of polyacrylonitrile precursors for carbon fiber via copolymerization of acrylonitrile with ammonium itaconate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102: 2175-2179.

[10] Qi Y C, Chen Y, Liu H X, *et al*. Construction of highly hydrophilic PAN-co-IA/CNTs@TA composite membrane with large flux and high retention for purification of dye

wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487: 150752.

[11] Shakiba M, Nabavi S R, Emadi H, *et al*. Development of a superhydrophilic nanofiber membrane for oil/water emulsion separation via modification of polyacrylonitrile/polyaniline composite[J]. Polymers for Advanced Technologies, 202, 32: 1301-1316.

[12] Cohen A J P, Brunelet A, Bazile J P, *et al*. Acrylonitrile-sodium methallylsulfonate copolymer. DSC approach to membrane porosity of foam and hollow fibers[J]. Biomaterials, 2003, 24: 173-179.

[13] Thomas M, Moriyama K, Ledebo I. AN69: evolution of the world's first high permeability membrane[J]. Contributions to Nephrology, 2011, 173: 119-129.

[14] Qiu G, Tang Z L, Huang N X, *et al*. Investigations of the copolymerization of acrylonitrile with vinyl acetate and sodium methallylsulfonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82: 854-860.

[15] Yao Z, Chen H J, Qin Y X, *et al*. Effect of pH value on the aqueous precipitation copolymerization of acrylonitrile and vinyl acetate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119: 1486-1491.

Preparation and Structure of Hydrophilic Acrylonitrile/Sodium Methacrylate Sulfonate Copolymer

Yutao Liu[1,2], Lei Liu[1,2], Yuting Cao[2], Huixuan Zhu[2], Changqing Li[1,2]

(*1. State Key Laboratory of Organic Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

ABSTRACT: The effects of polymerization pH system and comonomer ratio on the structure, conversion, relative molecular weight, viscosity and hydrophilicity of acrylonitrile (AN)-sodium methacrylate sulfonate (SMAS) copolymer were studied by Fourier infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), gel permeation chromatography (GPC), rotary rheometer, contact angle test, *etc*. The results show that under the same polymerization conditions, the conversion rate, relative molecular weight and viscosity of AN-SMAS copolymers are much lower than those of homopolymers; lowering pH value of the polymerization system increases the reactivity of AN and decreases the hydrophilicity of the copolymer. At pH = 2, the conversion rate of the copolymer increases from 82.9% to 88.2%, the weight average molecular weight increases from 20120 to 25430, the viscosity increases from 7.08 Pa·s to 62.7 Pa·s, and the contact angle increases from 32.9° to 43.0°. Increasing the feeding ratio of SMAS monomer reduces the reactivity of AN, the proportion of sulfonic acid groups in the copolymer increases, and the hydrophilicity of the copolymer is improved. Taking into account the spinnability and hydrophilicity of the copolymer, pH of the polymerization system is controlled at 3.5, and the SMAS feeding ratio is 3.3%, resulting in a copolymer with a viscosity of 18.4 Pa·s and a contact angle of 34.6°. Hollow fibers with an outer diameter of 535.3 μm, an inner diameter of 409.6 μm, a hollow degree of 58.5%, and a moisture content of 59.5% were produced by wet spinning.

Keywords: acrylonitrile; sodium methyl allyl sulfonate; pH value; feeding ratio of sodium methacrylate sulfonate; contact angle; hollow fiber