

AN/St 悬浮共聚体系中 AN 在水/油两相间分配 及其对共聚物组成的影响*

吕 群^{1**} 单国荣² 翁志学² 黄志明²

(¹杭州师范学院化学系 杭州 310012)(²浙江大学高分子工程研究所 杭州 310027)

摘 要 研究了丙烯腈/苯乙烯(AN/St)悬浮共聚体系中 AN 在水/油两相间的分配及其对 AN/St 共聚物组成的影响.结果表明,AN 分配于水/油两相间,使油相 AN 的含量低于相同单体配料比的本体聚合,导致生成的 AN/St 共聚物组成偏离本体共聚.为了准确预测进而控制 AN/St 悬浮共聚物的组成,提出了在考虑 AN 相分配的基础上计算 AN/St 悬浮共聚物组成的模型.计算结果与实验值一致,计算中用到的油相实际竞聚率与本体聚合相同,但该悬浮聚合的表现竞聚率随水/油比的变化而发生较大改变.

关键词 丙烯腈, 苯乙烯, 相分配, 悬浮共聚, 共聚物组成

经典悬浮聚合动力学理论忽略了单体的水溶性,将悬浮聚合体系中的单体液滴看作是独立的本体聚合小反应器,计算悬浮共聚物组成的方法与本体共聚相同^[1].研究表明,对于难溶于水的单体悬浮共聚,这种计算误差很小,但是,当具有显著水溶性的单体与难溶于水的单体进行悬浮共聚时,这种计算的误差则相当大^[2~6],这是因为具有显著水溶性的单体在水/油两相间存在明显的相分配及相间迁移现象,以致发生聚合反应的油相中单体的浓度及浓度变化规律都与本体聚合不同,丙烯腈/苯乙烯(AN/St)悬浮共聚就是这种情况的典型例子之一^[2,7],因为 AN 具有显著的水溶性,而苯乙烯难溶于水.

通过在悬浮共聚体系中加盐来减小单体水溶性影响的方法并不是总能适用,因为有的悬浮共聚树脂要求在去离子水中制备^[8],而且共聚单体在水/油两相间存在相分配与相间迁移有时会对制备某些专用悬浮共聚树脂具有特殊作用^[6,8],因此,重要的是将单体在水/油两相间的分配及其对悬浮共聚动力学的影响研究清楚,本文选择 AN/St 悬浮共聚体系为对象进行这一研究.

Mino^[7]和 Smith^[9]等研究了室温下 AN/St/水悬浮体系中 AN 在水/油两相间的分配,但是,高于室温时 AN 在该体系中相分配的深入研究却鲜见报道.本文研究了不同温度下,特别是高于室温的 AN/St 悬浮聚合反应温度下,AN 在水/油两相间的分配及其对 AN/St 悬浮共聚物组成的影响,考察了忽略 AN 水溶性的经典悬浮共聚理论计算 AN/St 悬浮共聚物组成所引起的误差,提出了在考虑

AN 相分配和相间迁移的基础上计算 AN/St 悬浮共聚物组成的模型,并将模型计算值与实验值进行了对比分析.为制备悬浮共聚树脂新材料提供理论基础^[8,10].

1 实验部分

1.1 原料与试剂

AN,工业级,杭州高晶精细化工有限公司,使用前常压精馏;St,工业级,中国医药上海化学试剂公司,使用前减压精馏;过氧化苯甲酰(BPO),中国医药上海化学试剂公司,使用前重结晶精制;羟丙基甲基纤维素(90SH100),美国 Dow 化学公司产品,配成 1% 水溶液备用;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、异丙醇和乙醇,均为分析纯,杭州高晶精细化工有限公司;正十二烷基硫醇,分析纯,中国医药上海化学试剂公司;氢氧化钾,分析纯,上海桃浦化工厂;碘和碘化钾,均为分析纯,汕头市西陇化工厂.

1.2 AN 在水/油两相间相分配的测定

将 AN/St 单体混合液与两倍重量的去离子水混合,搅拌和恒温 1 h 使其达到相平衡,取水样测定 AN 的重量百分比浓度 c_w ,然后根据物料衡算计算 AN 在油相的重量百分比浓度 c_o ,计算时忽略水在油相的溶解度.改变温度和 AN/St 配料比进行多次测定,可测得不同温度下 c_w 与 c_o 的函数关系,结果见图 1.

水相中 AN 的浓度 c_w 用化学滴定法测定,本文采用的化学滴定法在文献[7,11]的基础上进行

为了改进,具体测定过程为,移取 50 mL 0.1 mol/L 正十二烷基硫醇的异丙醇溶液到碘量瓶中,准确称取水样(2~5 g)加入瓶中,立即加入 1 mL 0.9 mol/L 氢氧化钾的乙醇溶液,通氮排氧,然后塞上塞子,振荡均匀,10 min 后加入 76 mL 的终止剂(1 mL 乙酸和 75 mL 异丙醇),过量的硫醇用 0.1 mol/L 的碘液滴定至有亮黄色的沉淀为终点.再按上述过程以蒸馏水代替水样作空白试验.则水相 AN 的浓度为:

$$c_w = \frac{53.06(V_0 - V)N}{m \times 100} \times 100\% \quad (1)$$

式中, V_0 为滴定空白试验所需碘液的体积(mL), V 为滴定水样所需碘液的体积(mL), N 为 $\frac{1}{2} I_2$ 的物质的量浓度(mol/L), m 为水样重量(g). 室温时, m 为直接取样的重量,取样高于室温时,为了防止 AN 挥发以及防止冷却后有 AN 相析出,所取的水样先迅速加入已知重量的冷水中稀释和冷却,然后称取稀释后的总重量,此时式(1)中的 m 为稀释前水样的重量.

1.3 AN/St 共聚物的制备

AN/St 共聚物在装有回流装置和搅拌器的 500 mL 玻璃夹套反应釜中用悬浮聚合法制备.先在反应釜中加入去离子水和分散剂(羟丙基甲基纤维素),再将事先溶解了引发剂(BPO)的 AN/St 混合单体加入釜内,低温下搅拌和通氮气 20 min,然后用循环水加热至规定温度进行聚合反应并开始计算反应时间,反应一定时间后,迅速冷却出料,所得产物经水洗,常温真空干燥,再用有机溶剂(DMF)溶解,用甲醇沉淀精制,所得聚合物在 60℃ 下干燥至恒重,获得 AN/St 悬浮共聚物样品.用重量法测定转化率,转化率的计算以配料中单体的总量为基础,包括溶于水的单体,这样测得的转化率为重量转化率 X_w .

1.4 AN/St 共聚物组成的测定

AN/St 共聚物的平均组成由 Carlo Erba 1106 元素分析仪测定.先测定共聚物中氮的含量,然后根据氮含量计算共聚物中 AN 单元的含量.测得共聚物组成后,可将对应的重量转化率折算为摩尔转化率 X_m .

2 结果与讨论

2.1 AN 在水/油之间的相分配

在不同温度下,测定了 AN/St 悬浮体系中水

相 AN 浓度 c_w 与油相 AN 浓度 c_s 的关系,结果见图 1.假如浓度很低,理论上 c_w 与 c_s 应成直线关系,即分配系数 $K(= \frac{c_w}{c_s})$ 应与浓度无关,但是,图 1 中各温度下 c_w 都与 c_s 成曲线关系,即分配系数 K 实际上与浓度有关,这是因为本文研究的浓度很大的原故.

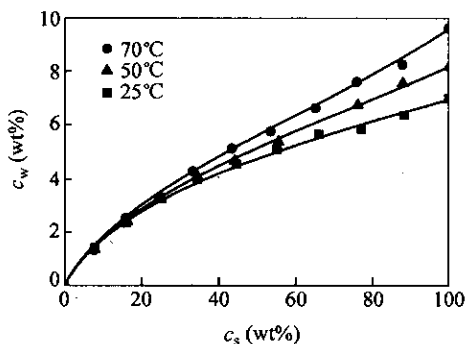


Fig. 1 Partition coefficients of AN between aqueous phase and oil phase as a function of concentration of AN in oil phase at various temperature

由图 1 可见,各温度下的 c_w 值都随 c_s 增大而增大,当 c_s 增大至 100% 时,此时油相为纯 AN,水相浓度 c_w 为纯 AN 在水中的饱和质量百分比浓度 c_w^* (溶解度),由图 1 可知,本文测定的 25、50 和 70℃ 下纯 AN 在水中的溶解度 c_w^* 分别为 7.0 wt%、8.2 wt% 和 9.6 wt%,这 3 个数据与文献 [11] 中纯 AN 在水中的溶解度数据相当接近,这从一个侧面验证了本文相分配测定的正确性.

由图 1 还可见,浓度 c_s 较小时,相分配受温度的影响不大,但随着 c_s 增大, c_w 与 c_s 的关系受温度的影响明显,这说明浓度 c_s 较大时,温度对相分配的影响不可忽略. Smith^[9] 和 Marker^[12] 都曾将常温下 AN 相分配的关系近似用于较高温下 AN 悬浮和浮液共聚的研究,而未考虑温度对 AN 相分配的影响,本文的测定表明,这种近似处理方法只在 AN 浓度较低时有效.为了对 AN/St 悬浮共聚进行较准确的预测,后文采用聚合温度下的 AN 相分配关系作有关计算,为此将图 1 中 70℃ 下的数据用 Marker^[12] 式进行拟合,得到下列关系式:

$$70^\circ\text{C}: \left(\frac{A_s}{S} \right) / \left(\frac{A_w}{W} \right) \left(0.106 - \frac{A_w}{W} \right) = 0.40 + 6.3 \frac{A_w}{W} \quad (2)$$

式中 S 和 W 分别为 St 和水的质量, A_s 和 A_w 分别为 St 相和水相中 AN 的质量.根据定义有:

$$\frac{A_s}{S} = \frac{c_s}{1 - c_s} \quad (3)$$

$$\frac{A_w}{W} = \frac{c_w}{1 - c_w} \quad (4)$$

25℃和 50℃下的相分配数据也可用相同的方法进行拟合(拟合式未列出),图 1 中的 3 条曲线就是用相应温度下的拟合式计算得到的结果。

Smith^[9]用折光率法测定了常温下 AN 在 St/水之间的相分配系数,图 2 中将本文测定的常温相分配系数整理成与文献中 Smith^[9]相同的表示方法,并与 Smith^[9]的相分配系数进行了比较,图中 C_{sv} 为油相中 AN 的体积百分数(假定了体积具有加和性), C_{sw} 为水相中 AN 的体积百分数, K_v 为体积相分配系数,其定义为:

$$K_v = \frac{C_{sv}}{C_{sw}} \quad (5)$$

由图 2 可见,两种不同方法测定的分配系数值非常接近,这种比较相互验证了测定结果的正确性。Smith 在 60℃下测定的分配数据由于方法所限而不准确^[9],其它有关的测定也很少见到报道,因此,后文在 70℃下 AN/St 悬浮共聚的有关计算将采用本文测定的相分配关系。

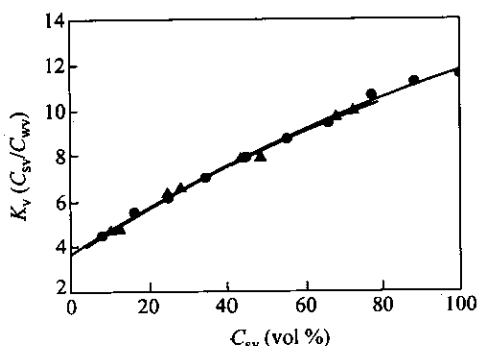


Fig. 2 Comparison between the partition coefficients determined by various methods at room temperature

●) from this work, at 25℃; ▲) from Ref.[9], at 26℃

在悬浮共聚体系中,由于 AN 部分地溶于水,导致 AN 在油相的实际初始含量低于单体的配料组成.假定悬浮聚合初期 AN 在水/油之间的相分配已达平衡^[2-4],则由式(2)可计算 70℃、不同水/油比下 AN 在油相的实际初始含量与单体配料组成的关系,计算结果见图 3.图 3 表明,在一定单体配料比下,水/油比越大,油相的实际初始组成与单体配料组成的差值越大.当单体摩尔配料比为 AN:St = 45.7:54.3(质量比为 30:70)、水/油比

分别等于 1:1, 2:1, 4:1 时,根据图 3 可计算出,AN 溶于水的量分别占配料中 AN 总量的 18.4%, 31.9%, 49.7%,由此可推断 AN 的水溶性对 AN/St 悬浮共聚的影响将相当大。

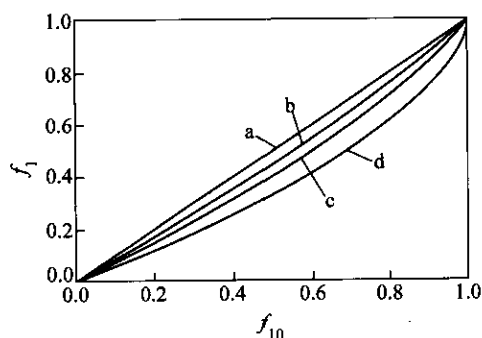


Fig. 3 Relationship between the original composition in oil phase and monomer feed composition at 70℃

Monomer feed ratio: AN/St = 45.7:54.3 (mol);

Water/oil ratio(wt): a) 0:1(bulk polymerization); b) 1:1; c) 2:1; d) 4:1

2.2 AN 相分配对共聚物组成的影响

在 70℃下进行 AN/St 悬浮共聚,测定不同配料比和不同水/油比下共聚物中 AN 的平均含量 F_1 (摩尔分数)与转化率 X (mol%) 的关系,并与本体聚合的情况进行比较,其中两种单体配料比下的情况见图 4 和图 5,图 4 和图 5 两图中的曲线(b)和(c)都是对应实验值的拟合曲线,两图中的曲线(a)都是按 Mayo-Lewis^[1]公式计算的 AN/St 本体共聚物平均组成 F_1 与转化率 X (mol%) 的关系。

由图 4 和图 5 可见,悬浮共聚物中 AN 的含量低于本体聚合物,这是因为悬浮共聚体系中油相有一部分 AN 溶于水使油相实际 AN 浓度低于

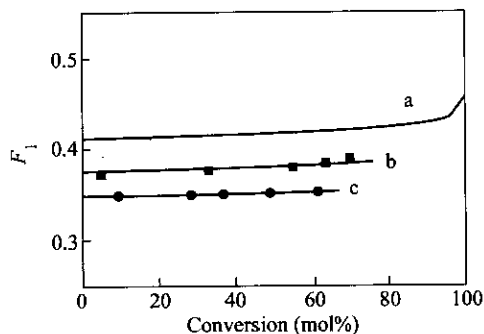


Fig. 4 Comparison between the average copolymer composition in suspension polymerization and that in bulk polymerization at 70℃

Monomer feed ratio (AN:St): 45.7:54.3 (mol);

Water/oil mass ratio: a) 0:1(bulk polymerization); b) 2:1; c) 4:1

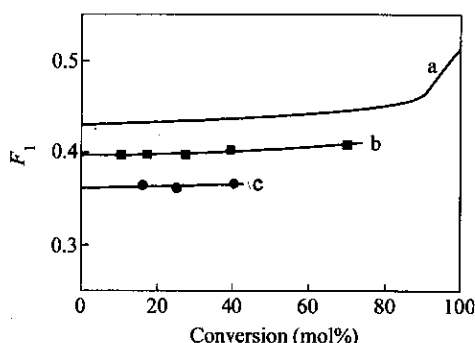


Fig. 5 Comparison between the average copolymer composition in suspension polymerization and that in bulk polymerization at 70°C

Monomer feed ratio (AN:St): 51.4:48.6(mol);

Water/oil mass ratio: a) 0:1(bulk polymerization); b) 2:1; c) 4:1

本体共聚的 AN 浓度;由图 4 和图 5 还可见,悬浮共聚物中 AN 的含量随水/油比的增大而降低,这是因为在相同单体配料比下,水/油比越大,溶于水的 AN 越多的原故。

将 AN/St 悬浮共聚的 F_1 - X 关系曲线外推至转化率 $X=0$,可求得初始生成的共聚物中 AN 的含量 F_{10} (如图 4 和图 5 中的曲线(b)和(c)外推至 $X=0$ 的情况),由这种方法求得的不同单体配料比和不同水/油比下的初始共聚物组成见图 6 中的曲线(b)和(c)上的点.为了便于比较分析,将文献[9,11]中 AN/St 本体共聚物组成数据也绘于图 6 中,见图中曲线(a)上的“■”点。

初始共聚物组成可用下列 Mayo-Lewis^[11] 公式计算:

$$F_{10} = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (6)$$

式中 f_1 、 f_2 分别为达到分配平衡后油相中 AN 和 St 的实际初始含量, r_1 、 r_2 分别为 AN 和 St 的实际竞聚率,本体共聚和悬浮共聚都取 $r_1 = 0.04$ 、 $r_2 = 0.40$ (即假定悬浮聚合中油相的实际竞聚率与本体聚合相同),这样算得的初始共聚物组成 F_{10} 与油相实际初始含量 f_1 的 F_{10} - f_1 关系见图 6 中的曲线(a)。

对于 AN/St 本体共聚,由于 AN 的初始实际含量 f_1 等于单体配料中 AN 的含量 f_{10} ,所以图 6 中的曲线(a)也反映了 AN/St 本体共聚物的初始组成 F_{10} 与单体配料组成 f_{10} 的 F_{10} - f_{10} 关系。

对于 AN/St 悬浮共聚,由于油相中有一部分 AN 溶于水,以致油相中 AN 的实际初始含量 f_1 低于单体配料组成 f_{10} ,假设悬浮聚合的油相中单体

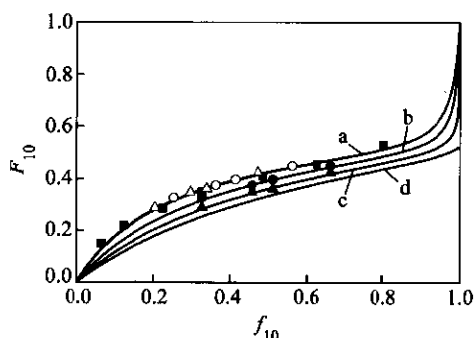


Fig. 6 The original copolymer composition F_{10} as a function of monomer feed composition f_{10} at 70°C

Water/oil mass ratio: a) 0:1(bulk polymerization); b) 2:1; c) 4:1; d) 6:1;

Curve (a) can also indicate the relationship between F_{10} and f_1 in suspension polymerization.

的实际竞聚率与本体聚合相同,则图 6 中的曲线(a)反映了悬浮共聚体系中初始共聚物组成与油相实际组成的 F_{10} - f_1 关系,而不反映悬浮共聚体系中共聚物的初始组成与单体配料组成的 F_{10} - f_{10} 关系.要计算悬浮聚合体系中初始共聚物组成 F_{10} 与单体配料组成 f_{10} 的关系,就必须要考虑 AN 的相分配.本文采用以下模型来计算 70°C 下 AN/St 悬浮共聚的 F_{10} - f_{10} 关系。

先根据本文测定的 70°C 下的相分配式(2)由 f_{10} 计算 f_1 ,再根据式(6)由 f_1 计算 F_{10} ,由此得到 AN/St 悬浮共聚的 F_{10} - f_{10} 关系(即 F_{10} - f_1 - f_{10} 关系),不同水/油比下的 F_{10} - f_{10} 关系见图 6 中的曲线(b)、(c)、(d).由图 6 可见,水/油比越大,悬浮共聚物的组成 F_{10} - f_{10} 曲线偏离本体聚合的共聚物组成 F_{10} - f_{10} 曲线(曲线 a)越多,这是因为水/油比越大,AN 溶于水的量越多的原故。

图 6 中曲线(b)和(c)上的“●”点和“▲”点是与曲线相同水油比条件下的测定值(即本文测定的 F_{10} - f_{10} 点),由图 6 可见,计算的 F_{10} - f_{10} 理论曲线与实验值一致.根据本文测定的相分配式(2)计算,从实验的配料组成 f_{10} 中扣去溶于水的 AN,可算得单体相的实际组成 f_1 ,从而得到 F_{10} - f_1 关系点,结果见图 6 中曲线(a)上的“○”点和“△”点.由图 6 可见,扣除溶于水的 AN 后得到的 F_{10} - f_1 关系点与 AN/St 本体共聚物的组成点(“■”点)在同一条曲线(曲线 a)上.这说明,悬浮共聚物的组成与本体聚合不同仅仅是因为单体部分地溶于水造成的,悬浮聚合体系中油相的实际竞聚率与本体

聚合相同.

2.3 水/油比对 AN/St 悬浮共聚表观竞聚率的影响

如上所述,悬浮共聚中油相实际竞聚率(r_1 、 r_2)与本体聚合相同,但悬浮共聚的表观竞聚率(r_{1a} 、 r_{2a})却与本体聚合不同,因为油相实际竞聚率的意义是使扣除溶于水的 AN 后油相中式(6)成立,而悬浮共聚的表观竞聚率则是在假定单体不溶于水的前提下使下式成立:

$$F_{10} = \frac{r_{1a}f_{10}^2 + f_{10}f_{20}}{r_{1a}f_{10}^2 + f_{10}f_{20} + r_{2a}f_{20}^2} \quad (7)$$

式(7)中 f_{10} 、 f_{20} 是单体配料组成(分别为 AN、St 的摩尔分数).

对比式(6)和式(7)可知,在本体聚合中,AN 的配料组成 f_{10} 与单体相的实际初始组成 f_1 相同($f_1 = f_{10}$),所以,本体聚合的表观竞聚率与实际竞聚率意义完全等同($r_{1a} = r_1$, $r_{2a} = r_2$),但对于悬浮聚合,由于 $f_1 \neq f_{10}$ 、 $f_2 \neq f_{20}$,所以 r_{1a} 、 r_{2a} 与 r_1 、 r_2 不等.

悬浮聚合的表观竞聚率 r_{1a} 、 r_{2a} 值可根据实验测定的悬浮共聚物组成(F_{10} - f_{10})数据,用类似于求本体竞聚率的方法(如“截距斜率法”)^[13]来求得.另一方面,由于本文模型计算的 F_{10} - f_{10} 关系曲

线(如图 6)与实验一致,因此也可通过模型算得的 F_{10} - f_{10} 数据代替实验数据来用上述方法求 r_{1a} 、 r_{2a} ,这样求得的表观竞聚率 r_{1a} 、 r_{2a} 见表 1.

Table 1 Relationship between the apparent reactivity ratio and water/oil ratios in AN/St suspension polymerization

Water/oil ratios (wt)	Apparent reactivity	
	of AN, r_{1a}	of St, r_{2a}
0:1 (bulk polymerization)	0.040	0.400
1:1	0.030	0.486
2:1	0.022	0.570
3:1	0.013	0.660
4:1	0.009	0.760

Monomer feed ratio: AN/St = 45.7/54.3 (mol); Temperature: 70℃

由表 1 可见,随着水/油比增大,表观竞聚率 r_{1a} 减小, r_{2a} 增大,而不象本体聚合竞聚率那样在一定温度下是定值,这是因为随着水/油比增大,溶于水的 AN 增多.由于悬浮共聚的表观竞聚率与水/油比有关,所以,采用表观竞聚率来研究悬浮共聚并不方便,而且表观竞聚率处理只是一种近似法,计算表明,随着水/油比增大和 AN 浓度增大,单体溶于水的量增多,这种近似法的误差也随之增大.因此,为了对悬浮聚合进行令人满意的研究,就需要深入了解单体在水/油两相间的分配对悬浮共聚的影响.

REFERENCES

- Pan Zuren(潘祖仁), Weng Zhixue(翁志学), Huang Zhiming(黄志明). Suspension Polymerization(悬浮聚合). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 47 ~ 106
- Zhang S X, Ray W H. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 1310 ~ 1321
- Kalfas G, Ray W H. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 1831 ~ 1838
- Kalfas G, Ray W H. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 1822 ~ 1830
- Hagberg C G. Third Chemical Congress of North America, 1988, 58: 614 ~ 621
- Lu Q, Weng Z X, Zhou S X, Huang Z M, Pan Z R. Eur Polym J, 2002, 38: 1337 ~ 1342
- Mino G. J Polym Sci, 1956, 22: 369 ~ 383
- Ibuki I, Natori H (Asahi Chemical Ind). Jpn Kodai Tokkyo Koho, Japan patent, C08j, 06, 136, 177. 1994-05-17
- Smith W V. J Am Chem Soc, 1948, 70: 2177 ~ 2181
- Lu Qun(吕群), Weng Zhixue(翁志学), Huang Zhiming(黄志明), Zhou Shusue(周树学). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (6): 736 ~ 739
- Wang Jinping(王金平), Sun Wenwen(孙文温), Guo Xiuchun(郭秀春). Encyclopedia of Chemical Industry, Volume 1(化工百科全书, 第一卷). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 806 ~ 807
- Marker L, Sweeting O J. J Polym Sci, 1962, 57: 855 ~ 866
- Ying Shengkang(应圣康), Yu Fengnian(余丰年). Principle of Copolymerization(共聚原理). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1984. 7 ~ 9

PARTITION OF AN BETWEEN WATER AND OIL AND ITS EFFECT ON AN/St COPOLYMER COMPOSITION

LU Qun¹, SHAN Guorong², WENG Zhixue², HUANG Zhiming²

(¹ Department of Chemistry, Hangzhou Teachers' College, Hangzhou 310012)

(² Institute of Polymer Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Partition of acrylonitrile (AN) between aqueous phase and oil phase and its effect on the copolymer composition in AN/St suspension polymerization were investigated. The result shows that the composition of copolymer in suspension polymerization differs from that in bulk polymerization at the same monomer feed ratio. It is because the AN/St monomer ratio in the oil phase is lower than the fed one due to the significant phase partition of AN between aqueous phase and oil phase. In order to predict accurately and then control the copolymer composition in AN/St suspension polymerization, a model for calculating AN/St copolymer composition was proposed on considering phase partition of AN between the two phases. The results calculated by the model were in agreement with the experimental data. The real reactivity ratios in oil phase used in the model were the same as that in the bulk polymerization, but the apparent reactivity ratios in suspension polymerization varied with the water/oil ratio significantly.

Key words Acrylonitrile, Styrene, Phase partition, Suspension copolymerization, Copolymer composition