

三元无皂乳液共聚合动力学及其模型的研究*

闫翠娥 程时远

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

封麟先

(浙江大学高分子系 杭州 310027)

摘 要 以苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)为主单体,以丙烯酸(AA)为功能单体进行了无皂乳液批量共聚合.考察了功能单体浓度、引发剂过硫酸铵(APS)浓度及聚合温度对其动力学行为的影响.建立了转化率-时间关系曲线的模型函数——Gamma 积分函数,用它拟合了转化率-时间关系曲线,获得了聚合过程的重要特征参数,如平均成核速率(NV),聚合最大速率(MV)和平稳期平均聚合速率(AV)及成核结束和聚合进入完成期对应的转化率.同时对聚合速率与以上各聚合参数的关系数据进行了非线性拟合,得到了它们之间的关系式.研究发现拟合误差很小,成核结束时转化率在15%以内,成核及聚合速率均随以上参数增大而增大,引发剂过硫酸铵在聚合过程中起决定作用.

关键词 三元无皂乳液共聚合,聚合动力学及其模型,非线性拟合,功能单体, Gamma 函数

由于无皂乳液聚合除以水为分散介质环境污染少外,还能有效地控制乳胶粒大小、形态及其表面性质,可制得分散均匀且呈规则球状,表面清洁且可带多种功能团的高分子微球,早已引起人们的兴趣.用功能单体参加共聚已成为制备无皂聚合物乳液的主要手段,但不同的功能单体有不同的反应行为,从而形成性能各异的乳胶粒.到目前为止,对无皂乳液共聚合动力学模型研究很少且多局限于二元体系^[1~4].无皂乳液聚合反应行为与参加聚合的单体水溶性有着直接联系,“均相沉淀”^[5~7]和“胶束”^[8~10]成核理论的提出,正是建立在单体水溶性不同之上的.因此,开展水溶性不同的单体无皂乳液共聚合及其动力学模型研究,在理论和实际应用中均有重要意义.本工作选择亲水性主单体 St→MMA→功能单体 AA 依次增大的三种单体,在固定 St/MMA 摩尔比下进行批量无皂乳液共聚合,建立了动力学模型并对其动力学规律进行了定量研究.

1 实验部分

1.1 原料及其预处理

St、MMA、AA 均为化学纯,经减压蒸馏,贮藏于冰箱中备用.引发剂过硫酸铵经重结晶处理,放在干燥器中备用.水为去离子蒸馏水.

1.2 无皂共聚乳液的制备

在装有搅拌器、冷凝管、 N_2 导入管及温度计的 500mL 四颈反应烧瓶中,按比例加入

* 1998-06-02 收稿,1998-09-15 修稿

St、MMA、功能单体和水, 通入 N_2 保护, 升温搅拌, 升温至 55°C 左右时加入引发剂 APS, 搅拌速度恒定在 200rpm, 于 84°C 聚合 8h 以上, 升温蒸去剩余单体, 冷却出料. 发现所得乳液稳定性好, 因为出料时凝胶很少且乳液放置四个月没有分层.

1.3 转化率的测定

用吸管取少量乳液, 加到 $25 \times 25\text{mm}$ 的称量瓶中, 称重, 滴入 5% 的对苯二酚水溶液数滴, 在 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ 内烘干至恒重, 转化率按下式计算:

$$\text{Conv}\% = \frac{\frac{\text{烘干后重量} - \text{瓶重}}{\text{乳液重}} \times \text{投料总重} - \text{投料中不挥发物重量}}{\text{单体总重量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 转化率-时间关系曲线模型函数的建立及其速率曲线数值特征的计算

St-MMA-AA 体系无皂乳液共聚合时, 对聚合过程全程取样, 测其转化率, 可知转化率与时间关系的特点为: ①反应刚开始时, 聚合速率为零, 转化率为零. ②随聚合的进行, 聚合速率增大, 达到最大后减小; 转化率一直增大, 然后趋于平稳. ③最后聚合速率为零, 转化率达到极限.

2.1.1 转化率-时间曲线模型 根据转化率-时间关系曲线的特点, 选择的模型函数 $G(t)$ 应满足如下特点: ①存在参数 t_0 , 当 $t \leq t_0$ 时, $G(t) = 0$; 而当 $t > t_0$ 时, $G(t) > 0$. ②在 $[t_0, +\infty)$ 内, $G(t)$ 单调上升. ③ $G(t)$ 有界且收敛, $\lim_{t \rightarrow \infty} G(t) = M < +\infty$

由此选择伽玛积分函数(Integrated Gamma)为模型的基本函数.

2.1.2 Gamma 函数和 Gamma 积分函数 Gamma 函数定义为:

$$g(x, c) = x^{c-1} e^{-x} (x \geq 0, c > 0), \quad \int_{-\infty}^{+\infty} g(x, c) dx = \Gamma(x), \quad \lim_{x \rightarrow \infty} g(x, c) = 0$$

c 称为形状参数, e 为欧拉常数 $2.718\cdots$. Gamma 积分函数即为 $G(x, c) = \int_{-\infty}^x g(t, c) dt$. Gamma 函数连续、可导, 其一阶导数:

$$g'(x, c) = (c - 1 - x)x^{c-2} e^{-x}$$

当 $c \leq 1$ 时, $g'(x, c) \leq 0$ 即 $g(x, c)$ 在定义域内单调下降, 显然不符合本文体系聚合速率的特点. 当 $c > 1$ 时, $g'(x, c) > 0$; 当 $x < c - 1$, $g'(x, c) = 0$; 当 $x = c - 1$, $g'(x, c) < 0$; 当 $x > c - 1$, 即先单调上升, $x = c - 1$ 时达到极大, 然后单调下降; 符合本文体系聚合速率的特点. 其二阶导数:

$$\textcircled{1} \text{ 当 } c \neq 2 \text{ 时, } g''(x, c) = x^{c-3} e^{-x} ((x - (c - 1))^2 - (c - 1))$$

令 $g''(x, c) = 0$ 得: $x = c - 1 \pm \sqrt{c - 1}$

即得到两个拐点.

$$\textcircled{2} \text{ 当 } c = 2 \text{ 时, } g''(x, c) = (x - 2)e^{-x}; x = 2 \text{ 时, } g''(x, c) = 0$$

只有一个拐点.

2.1.3 参数曲线及其拟合 鉴于参数方程的适应性、估计精度及其复杂性分析, 转化率随时间变化的参数曲线拟合方案为:

$$F(t) = b_0 * G(b_1 * t + b_2, c)$$

①根据样点, 求出估计值 $\hat{b}_0, \hat{b}_1, \hat{b}_2, \hat{c}$, 得到拟合曲线, $\hat{F}(t) = \hat{b}_0 * G(\hat{b}_1 * t + \hat{b}_2, \hat{c})$

$$\hat{F}(+\infty) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \hat{b}_0 * G(\hat{b}_1 * t + \hat{b}_2, \hat{c}) = \hat{b}_0 * \int_{-\infty}^{+\infty} g(\hat{b}_1 * t + \hat{b}_2, \hat{c}) = \hat{b}_0$$

$\hat{F}(+\infty)$ 为极限转化率的估计.

②根据拟合的转化率曲线, 求出聚合速率曲线:

$$f(t) = F'(t) = b_0 * b_1 * g(b_1 * t + b_2, c)$$

求方程 $f'(t) = 0$, 得到反应速率达到最大的时间 t_m 、对应的转化率 Conv_m 和最大速率 $MV = f(t_m)(100\%/h)$.

③平稳阶段的平均速率及成核阶段的平均速率, 求方程 $f''(t) = 0$ 求得拐点 t_1 和 t_2 , 及两个拐点对应的转化率 $\text{Conv}_1, \text{Conv}_2$ 及其差: $\Delta\text{Conv} = \text{Conv}_2 - \text{Conv}_1$, 相除得到平稳阶段的平均反应速率 AV 和成核阶段的平均速率 NV :

$$AV = \frac{\Delta\text{Conv}}{t_2 - t_1} (100\%/h) \quad NV = \frac{\text{Conv}_1}{t_1} (100\%/h)$$

2.2 聚合反应动力学

固定 St/MMA 的摩尔比为 0.649, 单体总浓度为 1.530 mol/L 的情况下, 用所建立的模型考察几种主要因素对其动力学的影响.

2.2.1 功能单体 AA 浓度 在不同 AA 浓度下, 转化率与时间的关系数据经 Gamma 积分函数拟合后的曲线如图 1 所示, 对其 Gamma 函数求一阶导、二阶导所得的最大聚合速度 MV 、平稳期的平均聚合速度 AV 、两拐点对应的转化率及各自的拟合误差如表 1 所示, 其中 MV, AV 与 $[AA]$ 之间的非线性拟合曲线和关系式如图 2 表示.

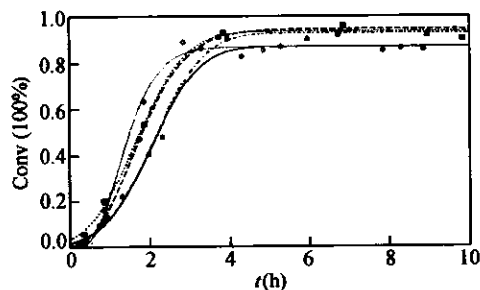


Fig. 1 Fitting curves of the conversion versus reaction time at different $[AA]$ (10^{-2} mol/L)

◆AA0: $y = 0.871 * G(95.372 * x + 8248.976, 8443.207)$
 AA0; 0; ▲AA1: $y = 0.929 * G(43.028 * x + 1768.114, 1858.777)$ AA1: 5.099; ■AA2: $y = 0.937 * G(11.819 * x + 109.919, 130.056)$ AA2: 10.163; ●AA3: $y = 0.946 * G(2.987 * x + 2.340, 7.882)$ AA3: 15.191; ○AA4: $y = 0.869 * G(3.601 * x + 0.208, 5.494)$ AA4: 20.184
 $G(x, c)$: Integral of Gamma function $g(x, c)$

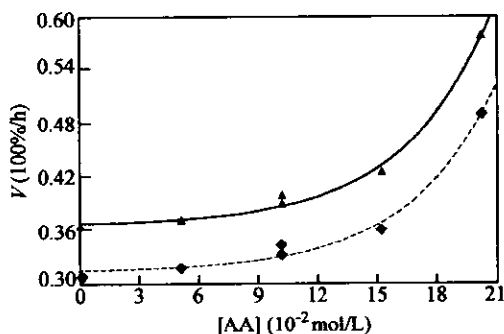


Fig. 2 Fitting curves of MV and AV versus $[AA]$ (10^{-2} mol/L)

◆ $AV = 0.312 + \exp(-6.378 + 0.230 * [AA])$ Residual Error: 0.000199

▲ $MV = 0.365 + \exp(-6.179 + 0.229 * [AA])$ Residual Error: 0.00024

Table 1 Numerical characters of the curves in Fig. 1

Run No.	[AA] (10^{-2} mol/L)	MV (100%/h)	t_m (h)	Conv _m (100%)	t_1 (h)	Conv ₁ (100%)	t_2 (h)	Conv ₂ (100%)	AV (100%/h)	Residual (%)
AAO	0.000	0.3608	2.026	0.4330	1.063	0.1370	2.990	0.7305	0.3081	0.0112
AA1	5.099	0.3700	2.084	0.4938	1.082	0.1422	3.086	0.7764	0.3165	0.0016
AA2	10.163	0.3887	1.619	0.4466	0.654	0.1280	2.575	0.7669	0.3324	0.0024
AA2*	10.163	0.3977	1.672	0.4783	0.840	0.1155	2.505	0.6817	0.3401	0.0123
AA3	15.191	0.4245	1.521	0.3788	0.642	0.0704	2.399	0.7050	0.3612	0.0014
AA4	20.184	0.5780	1.191	0.3285	0.602	0.0501	1.779	0.6276	0.4907	0.0041

从表 1 可知,随[AA]增大,聚合速率(MV 或 AV)增大且增大幅度随之增大;成核结束时转化率减小,成核时间缩短,成核速率加快。可惜的是实验时所记录的聚合开始时间不一致,所以不能用平均成核速率 NV 比较其大小而只能用成核结束时转化率来比较。

2.2.2 引发剂 APS 浓度 保持体系

其他条件不变,在不同 APS 浓度下聚合,转化率与时间的关系数据经 Gamma 积分函数拟合后的曲线如图 3 所示,对其 Gamma 函数求一阶、二阶导数所得 MV、AV、Conv₂ 及 Conv₂ 如表 2 所示,其中 MV、AV 与 [APS] 之间的非线性拟合曲线和关系式如图 4 所示。

从表 2 得知,随[APS]增大,聚合速率(MV 或 AV)增大且增大幅度随之增大,成核结束时的转化率 Conv₁ 减小,成核时间缩短,成核速率加快。2.2.4 聚合温度 保持体系其他条件不变,在不同温度下聚合,转化率与时间的关系数据经 Gamma 积分函数拟合后的曲线如图 5 所示,对其 Gamma 函数求一阶、二阶导数所得结果见表 3,其中 MA、AV 与[APS]之间的非线性拟合曲线和关系式如图 6 所示。

从表 3 可知,随聚合温度升高,聚合速率

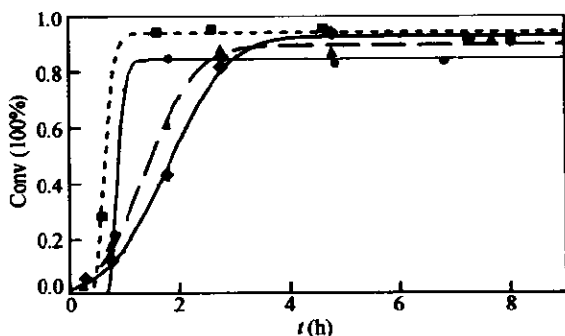


Fig. 3 Fitting curves of the conversion versus reaction time at different [APS] (mmol/L)

◆APS1: $y = 0.925 \cdot G(82.453 \cdot x + 5078.614, 5525.746)$; APS1: 3.046; ▲APS2: $y = 0.894 \cdot G(14.278 \cdot x + 84.400, 104.479)$; APS2: 4.570; ■APS3: $y = 0.939 \cdot G(19.293 \cdot x - 5.903, 6.861)$; APS3: 6.092; ●APS3*: $y = 0.841 \cdot G(22.918 \cdot x - 13.304, 6.919)$; APS3*: 6.092
G(x, c): Integral of Gamma function g(x, c)

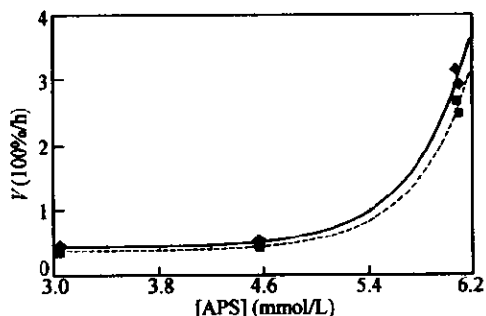


Fig. 4 Fitting curves of MV and AV versus [APS] (mmol/L)

◆MV = $0.416 + \exp(-12.725 + 2.246 \cdot [\text{APS}])$
Residual Error: 0.0153
■AV = $0.358 + \exp(-13.045 + 2.272 \cdot [\text{APS}])$
Residual Error: 0.0118

(MV 或 AV)增大且增大幅度随之增大,成核结束时的转化率减小,成核时间缩短,成核

速率加快.

Table 2 Numerical characters of the curves in Fig. 3

Run No.	[APS] (mmol/L)	MV (100%/h)	t_m (h)	Conv _m (100%)	t_1 (h)	Conv ₁ (100%)	t_2 (h)	Conv ₂ (100%)	AV (100%/h)	Residual (%)
AP1	3.046	0.4209	1.772	0.4591	0.896	0.1437	2.649	0.7751	0.3601	0.0011
AP2	4.570	0.5002	1.336	0.4236	0.624	0.1209	2.049	0.7305	0.4278	0.0017
AP3	6.092	2.9432	0.610	0.3686	0.484	0.0642	0.735	0.6922	2.5000	0.0011
AP3*	6.092	3.1181	0.839	0.3305	0.733	0.0578	0.945	0.6204	2.6538	0.0034

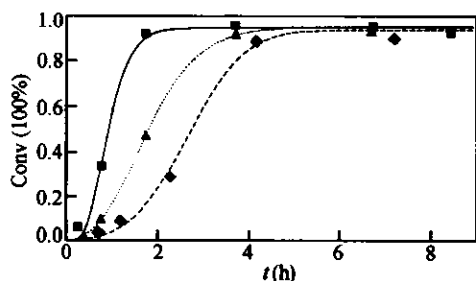


Fig. 5 Fitting curves of the conversion versus reaction time at different $T(^{\circ}\text{C})$

◆ $T_1: y = 0.931 \cdot G(65.243 \cdot x + 4136.375, 4310.853)$
 $T_1: 78$

▲ $T_2: y = 0.946 \cdot G(2.987 \cdot x + 2.340, 7.882)$ $T_2: 84$

■ $T_3: y = 0.943 \cdot G(5.446 \cdot x + 5.129)$

$G(x, c)$: Integral of Gamma function $g(x, c)$

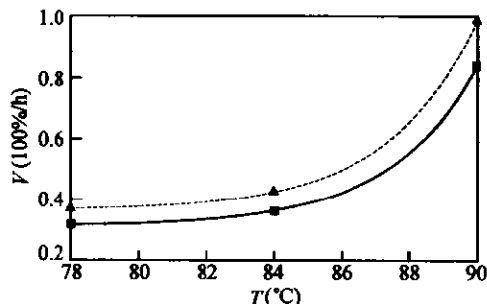


Fig. 6 Fitting curves of MV and AV versus T

▲ MV: $y = 0.362 + \exp(0.383 \cdot x - 34.991)$ Residual Error: 0.00001

■ AV: $y = 0.310 + \exp(0.386 \cdot x - 35.381)$ Residual Error: 0.000002

Table 3 Numerical characters of the curves in Fig. 5

Run No.	T ($^{\circ}\text{C}$)	MV (100%/h)	t_m (h)	Conv _m (100%)	t_1 (h)	Conv ₁ (100%)	t_2 (h)	Conv ₂ (100%)	AV (100%/h)	Residual (%)
T1	78	0.3691	2.659	0.4617	1.653	0.1443	3.665	0.7798	0.3159	0.0018
T2	84	0.4245	1.521	0.3788	0.642	0.0704	2.399	0.7050	0.3612	0.0014
T3	90	0.9881	0.942	0.3518	0.385	0.0510	1.131	0.6761	0.8379	0.0005

从以上图 2、4、6 可知, 聚合速率 AV 与 $0.230[\text{AA}]$ 、 $2.272[\text{APS}]$ 和 $0.286T$ 呈指数关系, 显然, $[\text{APS}]$ 对聚合速率影响最大, 即在聚合过程中引发剂过硫酸铵起决定作用.

REFERENCES

- Xu Y S(许涌琛), Cao T Y(曹同玉), Long F(龙复), Liu Y S(刘沅水). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1992, 15(2): 98~101
- Yan C, Zhang X, Sun Z. J Applied Polym Sci, 1990, 40: 89~98
- Chen S A, Lee S T. Macromolecules, 1991, 24: 3340~3351
- Chen S A, Chang H S. J Polym Sci, Part A, 1990, 28: 2547~2561

- 5 Priest W J. *J Phys Chem*, 1952, 56:1077~1082
- 6 Fitch R M. In: Fitch R M, eds., *Polymer Colloids*. New York: Plenum, 1971. 73~78
- 7 Fitch R M, Prenosil M P, Sprick K J. *J Polym Sci, Part C*, 1969, 27:95~105
- 8 Goodall A R, Wilkinson M C, Hearn J. *J Polym Sci, Part A*, 1977, 15:2193~2311
- 9 Goodall A R. *J Colloid Int Sci*, 1979, (1):1~8
- 10 Goodall A R. In: Fitch R M, eds, *Polymer Colloids II*. London: Plenum, 1980. 629~640

STUDY OF KINETICS AND MODEL OF TERNARY EMULSIFIER-FREE EMULSION COPOLYMERIZATION

YAN Cuie, CHENG Shiyuan

(*School of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062*)

FENG Linxian

(*Dept. of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract The emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene (St) and methyl methacrylate (MMA) in the presence of functional monomer acrylic acid (AA) was carried out in batch process. Effects of concentration of functional monomer AA, initiator concentration [APS] and polymerization temperature T on the kinetics of the copolymerization were investigated. Model function of cumulative conversion vs. reaction time—Integrated Gamma Function was built up, and was employed to fit the samples of cumulative conversion versus reaction time. The maximum polymerization rate (MV), average polymerization rate (AV) in the steady stage, average nucleation rate (NV) and the corresponding cumulative conversions at moment of nucleation stage ceasing and at the steady stage completing were estimated by calculating extremums and inflexions of its fitted Gamma Function. Whereafter, the polymerization rate versus each single polymerization parameter was analyzed with non-linear fitting and the related equation was obtained. The results show that the fitting error is very small and both the nucleation rate and polymerization rate increase with increasing [AA], [APS] and polymerization temperature T . Among these reaction parameters, [APS] plays a predominant role in the polymerization. The cumulative conversion is within 15% when the nucleation stage ceases.

Key words Ternary emulsifier-free emulsion copolymerization, Kinetics and model of polymerization, Non-linear fitting, Functional monomer, Gamma function