

偏氯乙烯-丙烯腈悬浮共聚物的组成研究*

吕群

(江西省九江师范专科学校化学系 九江 332000)

翁志学 黄志明 周树学

(浙江大学高分子科学与工程研究所 杭州 310027)

摘 要 研究了偏氯乙烯-丙烯腈(VDC-AN)悬浮共聚体系中 AN 的水溶性对单体相组成和树脂组成的影响。结果表明:由于 AN 部分地溶于水,使有机相 AN 的含量降低,导致共聚树脂的组成明显地不同于本体聚合模型的计算预测值。为了准确地计算预测 VDC-AN 共聚树脂的组成,本文假设溶于水的 AN 向有机相迁移的速度比聚合反应速度快得多,AN 在两相的溶解分配近似为平衡态。计算中先用描述 AN 在 VDC/水系统中溶解分配的 Marker 式校正有机相 AN 的含量,然后根据校正后的 AN 含量用 Mayo-Lewis 式计算预测 VDC-AN 悬浮共聚物的组成,计算中有关的竞聚率值取自于文献中本体聚合的值。计算结果与实验值一致。

关键词 偏氯乙烯, 丙烯腈, 悬浮共聚, 共聚树脂的组成

偏氯乙烯-丙烯腈(VDC-AN)悬浮共聚树脂可用于制备新型高分子材料^[1,2],近年来有关 VDC-AN 悬浮共聚树脂新品种的聚合工艺研究较多^[2~4],计算预测进而控制 VDC-AN 悬浮共聚树脂的组成对于合成优质树脂具有重要意义,但有关的理论研究却鲜见报道。

处理悬浮共聚的经典理论方法,是将悬浮体系中的有机相小液滴看作是本体聚合的小单元^[5],单体的水溶性被忽略,在这种假设条件下,悬浮共聚树脂组成的计算方法与本体共聚一致。但是,由于 AN 在水中的溶解度较大,使悬浮体系中有有机相的 AN 的浓度大大低于本体聚合体系,结果导致 VDC-AN 悬浮共聚树脂的组成与本体共聚物产生显著差异。这说明,忽略单体水溶性来计算 VDC-AN 悬浮共聚树脂组成(即直接采用本体共聚的组成计算方法),其结果将与实际不符。

本文研究了 AN 的水溶性以及单体配比、聚合温度、转化率等因素对 VDC-AN 悬浮共聚树脂组成的影响,考察了忽略 AN 水溶性所引起的组成计算偏差,提出了一种考虑单体水溶性的处理,用于计算预测不同转化率下 VDC-AN 悬浮共聚树脂的组成,计算结果与实验值一致。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

单体,VDC、AN,均为聚合级,使用前精馏;分

散剂,甲基纤维素(MC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC),化学纯,美国 Dow 化学公司产品,将 MC 和 HPMC 以 1:1 质量比混合,配成 1% 的溶液备用;引发剂,过氧化月桂酰(LPO),化学纯,浙江巨化集团公司提供;终止剂,丙酮缩胺基硫脲(ATSC),化学纯试剂。

1.2 聚合反应及转化率测定

在五升不锈钢反应釜中加入计量好的水和分散剂,分散剂用量为单体总量的 0.4%。密封充氮排氧和抽真空各 3 次,将事先溶解了引发剂的单体吸入反应釜。冷却搅拌预混合 15min,用循环水加热,迅速升至规定温度进行聚合反应。反应一定时间后,卸压,加入阻聚剂,冷却出料。树脂经水洗、离心、干燥后获得样品。

将样品称重,以计算转化率。

1.3 树脂组成的测定

共聚物组成由 Carlo Erba 1106 元素分析仪测定。先测定共聚物样品中氮的含量,然后根据氮含量计算共聚物中 AN 单元的含量。以单体配料比 AN% = 31.4mol% 为例,不同转化率下共聚物中 AN 的摩尔分数见图 1 中的实验点。

2 结果与讨论

2.1 忽略 AN 水溶性的组成计算

设悬浮聚合反应至某一转化率 X_i 时,单体相中 AN 和 VDC 的组成分别为 f_1 和 f_2 (摩尔分

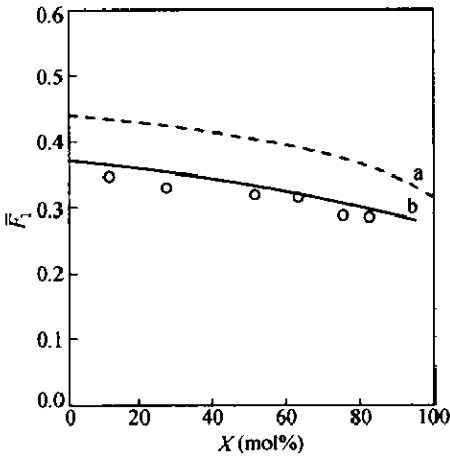


Fig. 1 Comparison between calculated and experimental results

- a) Calculated results without considering AN's dissolution in water
- b) Calculated results considering AN's dissolution in water
- Experimental results

数),AN 和 VDC 的竞聚率分别为 r_1 和 r_2 . 根据 Mayo-Lewis 方程式^[6],聚合物的瞬时组成 F_{1i} (摩尔分数)为:

$$F_{1i} = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (1)$$

设反应器中单体的初始总量为 T mol,当转化率从 X_{i-1} 反应至 X_i 时,反应量为 $T\Delta X_i$ ($\Delta X_i = X_i - X_{i-1}$),其中 AN 的反应量为 $T\Delta X_i F_{1i}$,由此可推得,转化率 X 从 0 反应至 X_i 时,共聚树脂的平均组成 $\bar{F}_1$ 为

$$\bar{F}_1 = \frac{\sum_i T\Delta X_i F_{1i}}{\sum_i T\Delta X_i} = \frac{\sum_i \Delta X_i F_{1i}}{X_i} \quad (2)$$

已知 60℃ 下 AN 和 VDC 的竞聚率分别为 $r_1 = 0.91$, $r_2 = 0.37$ ^[6],根据式(1)和式(2)编程,可算得 60℃ 下各转化率的 $\bar{F}_1$ - F_{1i} - f_1 - X 关系数

$$A_w = \frac{-\left(0.075 + \frac{A + 0.06V}{W}\right) + \left[\left(0.075 + \frac{A + 0.06V}{W}\right)^2 - 4\left(\frac{7.6V - W}{W^2}\right)(-0.075A)\right]^{1/2}}{2\left(\frac{7.6V - W}{W^2}\right)} \quad (4)$$

$$A_v = A - A_w \quad (5)$$

计算表明,在配料 AN% = 31.4mol%, 水油比为 2.2:1 的悬浮共聚体系中,初始时溶于水中的 AN 质量占配料中 AN 总质量的 31.5%. AN 在水中溶解量如此之大,显然是必须要加以考虑的.这也进一步说明了上述不考虑 AN 溶于水的组成计算

据.以配料组成 AN% = 31.4mol% 的 VDC-AN 悬浮共聚为例,计算结果见图 2.将图 2 中的 $\bar{F}_1$ - X 曲线描绘于图 1(虚线)与实验值进行对比可见,忽略 AN 水溶液性的计算结果大大偏离了实验值.

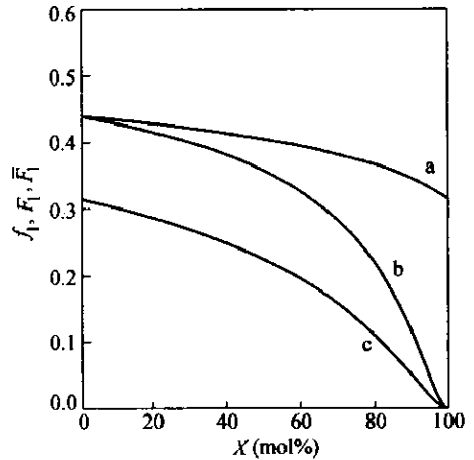


Fig. 2 Calculated results without considering AN's dissolution in water

- a) $\bar{F}_1$ - X curve; b) F_{1i} - X curve; c) f_1 - X curve

2.2 考虑 AN 溶于水的组成计算

Marker 等的研究表明^[7,8],在 VDC 相和水相并存的体系,AN 在两相的溶解分配达平衡时符合下列关系式^[7]:

$$\frac{A_v}{A_w} \times \left(0.075 - \frac{A_w}{W}\right) = 0.060 + 7.6 \times \frac{A_w}{W} \quad (3)$$

式(3)中 V 和 W 分别为 VDC 和水的质量, A_v 和 A_w 分别为 AN 在 VDC 相和水相的质量,设 AN 的总量为 A ,则 $A = A_v + A_w$.为了便于编程,在 A 、 V 和 W 已知的条件下,将式(3)求 A_v 和 A_w 的具体算法表示为:

结果与实验值不符的原因. AN 在 VDC 相和水相的溶解分配关系除用式(3)表示外,也可以用函数图形^[8]或其它形式的关系式^[9]表示,可任选一种用于计算,计算结果与上述计算一致.

假设溶于水的 AN 迁移回到有机相的速度比

聚合反应的速度快得多, AN 在有机相和水相的溶解分配始终近似为平衡态, 则可用式(4)和式(5)计算任一转化率 X 下有机相 AN 的实际含量 A_v , 然后再用式(1)和式(2)计算该转化率下 VDC-AN 悬浮共聚体系的 $\bar{F}_1-F_{1r}-f_1-X$ 关系数据. 仍以配料比 $AN\% = 31.4\text{mol}\%$ 、 60°C 聚合为例, 计算结果见图 3. 将图 3 中的 $\bar{F}-X$ 曲线描绘于图 1(实线)与实验值进行对比可见, 经过校正了有机相 AN 含量之后的计算结果与实验值相当接近.

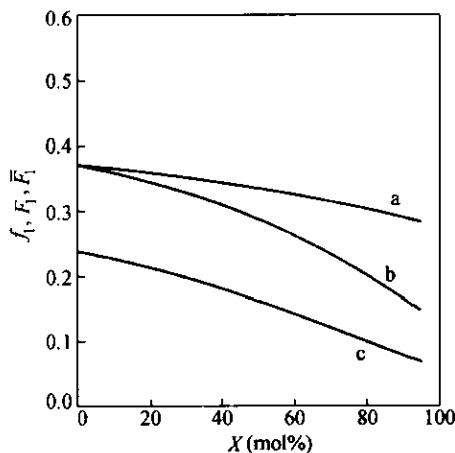


Fig. 3 Calculated results considering AN's dissolution in water

a) $\bar{F}_1-X$ curve; b) F_1-X curve; c) f_1-X curve

2.3 改变配料比和聚合温度的情况

以上重点讨论了 60°C 下、单体配料 $AN\% = 31.4\text{mol}\%$ 的 VDC-AN 悬浮共聚情况. 当单体配料比或聚合温度改变时, 计算结果与上述情况类似, 计算时只须改变初始配料比或根据不同温度选定竞聚率 r_1 和 r_2 , 计算方法不变. 不同单体配料比和不同聚合温度下的部分计算结果与实验值的比较见图 4 和图 5.

图 4 是不同配料比下 60°C 聚合时考虑了 AN 水溶性的计算结果(曲线)与实验值(点)的比较. 由图 4 可见, 在各种不同单体配料比条件下, 考虑 AN 水溶性的组成计算结果(曲线)与实验值(点)均很接近. 在图 4 中没有绘出与实验数据不符的忽略 AN 水溶性的计算结果.

图 5 是在不同聚合温度下、转化率为 80% 时的组成计算结果与实验值的比较. 由图 5 可见, 当聚合温度改变时, 忽略 AN 水溶性的计算结果(曲线 a)与实验值(点)不符, 而采用本文提出的考虑

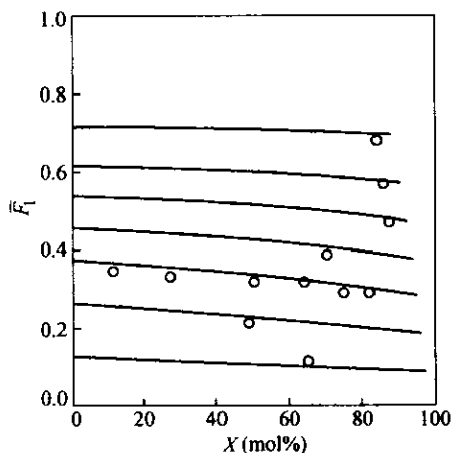


Fig. 4 Comparison between calculated and experimental results at different initial ratio of monomers

Curves: calculated results considering AN's dissolution in water

Points: experimental results

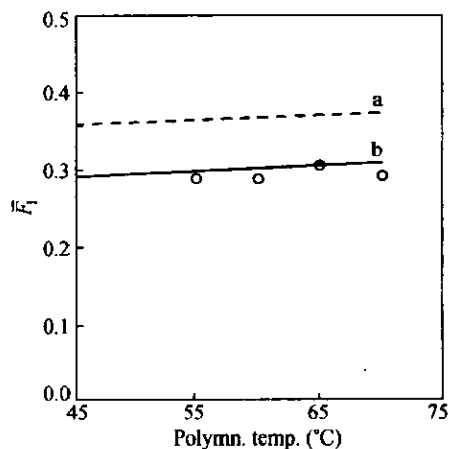


Fig. 5 Comparison between calculated and experimental results at different temperature

a) Calculated results without considering AN's dissolution in water

b) Calculated results considering AN's dissolution in water

AN 水溶性的计算方法, 计算结果(曲线 b)在各温度下均与实验值很接近.

2.4 悬浮共聚与本体共聚的差异

图 3 反映了 VDC-AN 悬浮共聚的实际情况, 而图 2 实际上反映的是 VDC-AN 本体共聚的情况. 由图 3 和图 2 对比作进一步的分析可知, VDC-AN 悬浮共聚与其本体共聚至少有以下几点不同:

初始组成不同:在单体配料比相同的条件下(例如配料 $\text{AN}\% = 31.4\%$), VDC-AN 悬浮共聚的单体初始组成 f_1 和聚合物初始组成 F_1 均低于本体共聚. 这是由于悬浮聚合初期有机相的 AN 有一部分溶入水中, 导致有机相 AN 的初始浓度 f_1 降低, 由于聚合反应主要在有机相进行, 结果使初始聚合物中 AN 的含量 F_1 也降低.

组成分布不同:由于 AN 的竞聚率 r_1 比 VDC 的竞聚率 r_2 大, 有机相聚合反应消耗 AN 的速度比 VDC 快, 但在悬浮共聚中, 溶于水相的 AN 会不断扩散至有机相来进行补充, 结果使有机相 AN 单体的含量 f_1 下降比本体聚合的慢, 所以聚合物中 AN 的瞬时组成 F_1 和平均组成 $\bar{F}_1$ 随转化率 X 降低的速度也就比本体共聚慢. 由此可见, VDC-AN 悬浮共聚树脂的组成分布会比本体共聚物窄.

最终转化率不同:本体共聚中, 单体可以完全聚合, 理论上最终转化率可达 100%. 而在 VDC-AN 悬浮共聚中, 如果忽略水相聚合, 则聚合转化率将不能达 100%. 这是因为根据本文提出的考虑 AN 溶于水的计算结果数据, 有机相单体聚合完全时, 水相仍溶有一部分 AN 未扩散至有机相来参加聚合反应. 图 2 和图 4 中的各曲线都已计算至有机相单体聚合完全为止, 最终转化率均未达 100%. 由图 4 还可见, 配料中 AN 的含量越高, 有机相单体聚合反应完全时的转化率越低.

综上所述, 在 VDC-AN 悬浮共聚体系中, 由于 AN 在水中的溶解度较大, 以致用忽略单体水溶性的经典方法计算组成的结果与实验值不符. 本文提出了先用 Marker 式校正有机相 AN 的浓度, 然后用 Mayo-Lewis 式计算 VDC-AN 悬浮共聚树脂的组成, 计算结果与实验值相当接近.

REFERENCES

- 1 Lü Qun(吕群). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 1999, 18(4): 38~40
- 2 Fijie Akria, Grosei Jushi(Japanese), 1994, (4): 8~12
- 3 Asahi Chemical Industry Corporation Limited. Japanese patent, C08j 6-136177. 1994-05-17
- 4 Asahi Chemical Industry Corporation Limited. Japanese patent, C08j 4-85343. 1992-03-18
- 5 Pan Zuren(潘祖仁), Yu Zaizhang(余在璋). Free Radical Polymerization(自由基聚合). Beijing: Chemical Industry Press, 1983. 112~116
- 6 Ying Shengkang(应圣康), Yu Fengnian(余丰年). Principle of Copolymerization(共聚原理). Beijing: Chemical Industry Press, 1984. 7~9
- 7 Marker L, Sweeting O J, Wepsic J G. J Polymer Sci, 1962, 57: 855~866
- 8 Smith W V, J Am Chem Sci, 1948, 70: 2177~2181
- 9 Shinzo Omi, Koji Kushibiki, Mamoru Iso. Polymer Eng & Sci, 1987, 27(6): 470~482

STUDIES ON COMPOSITION OF COPOLYMERS IN VINYLIDENE CHLORIDE-ACRYLONITRILE SUSPENSION COPOLYMERIZATION

LÜ Qun

(*Department of Chemistry, Jiujiang Teachers' College, Jiujiang 332000*)

WENG Zhixue, HUANG Zhiming, ZHOU Shuxue

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract In VDC-AN suspension copolymerization, the effect of water solubility of AN on composition of both the monomers and the copolymer was studied. The results showed that the composition of the copolymers was significantly different from the bulk model prediction, because AN was partially water soluble and it decreased the AN content in organic phase. In this work for exact calculation of the composition of VDC-AN copolymer, it was supposed that transfers of the dissolved AN to the organic phase were much faster than polymerization, and AN phase partition in VDC/water system was nearly balanceable. The Marker formula describing AN phase partition between VDC and water was used in the correction of AN content in organic phase, and then the composition of VDC-AN copolymers was calculated with the Mayo-Lewis formula using the reactivity ratio values from the bulk polymerization literature. It was found that the calculated data agree with the experimental results.

Key words Vinylidene chloride, Acrylonitrile, Suspension copolymerization, Composition of copolymer