

氯乙烯/*N*-苯基马来酰亚胺共聚物组成控制和优化*

杜 森 翁志学 单国荣 黄志明 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所 杭州 310027)

摘 要 研究了氯乙烯/*N*-苯基马来酰亚胺(VC/PMI)共聚物组成随转化率的变化,体系中共聚物的累积组成偏差小于0.05或0.1的单体配比范围很小,采用加入第三单体丙烯腈(AN)的方法进行改善,并以PMI在共聚物中的累积组成偏差作为控制参数,得到了PMI在共聚物中的累积组成偏差小于0.05和0.1的VC/PMI/AN较优的配比范围.结合悬浮聚合工艺的特点,确定了VC/PMI/AN悬浮共聚的最佳单体配比范围为 $f_1=0.72\sim 0.84$, $f_2=0.02\sim 0.04$, $f_3=0.12\sim 0.24$.

关键词 氯乙烯, *N*-苯基马来酰亚胺, 共聚物组成, 优化

N-取代马来酰亚胺单体具有平面五元环结构,嵌入大分子链可增大其内旋转阻力,从而提高其耐热性能,因此,常用来与其它单体共聚^[1~3],制备耐热性能优良的聚合物,特别是用来提高一些通用塑料如PS、PMMA、PVC的耐热性能.共聚物的微观结构(如共聚物组成等)对共聚物的性能影响大,共聚物组成均匀化是共聚合过程中的重要控制目标.但是在很多二元或三元共聚合过程中,共聚物组成会发生很大变化^[4],甚至生成均聚物,因此需控制共聚物组成,制备组成均匀、性能优良的共聚物.不同的共聚体系,根据不同性能和聚合工艺的要求,共聚物组成的控制参数和控制方法也有差异.本文以PVC工业生产为背景,用氯乙烯单体(VC)与*N*-苯基马来酰亚胺(PMI)悬浮共聚的方法来提高PVC的耐热性能.本文将Mayo-Lewis方程为基础的递推方法同VC悬浮聚合工艺特点结合起来,力图通过对共聚物组成的预测、控制和优化,得到共聚物组成均一、耐热性能优良共聚物.

1 实验部分

悬浮聚合制备VC/PMI共聚物的方法见文献[5],VC/PMI/AN三元悬浮共聚的操作方法同二元共聚.用CARLO ERBA-1106型元素分析仪测定共聚物中的C、H、N元素含量,计算共聚物组成.

2 结果与讨论

2.1 VC/PMI共聚物组成的预测

VC和PMI共聚的竞聚率分别为 $r_1=0.03$, $r_2=3.82$ ^[6],可以预计这对单体在共聚中共聚物组成变化不均匀.本文用递推方法来定量地预测共聚物组成随转化率的变化.将转化率分成 n 等分(步长为 $1/n$),每次剩余单体浓度作为下次转化率计算时的初始单体浓度,采用Mayo-Lewis^[7]式计算共聚物瞬时、累积(或平均)组成随转化率的变化情况.设 i 为计算步长,令:

$$pt = \frac{1}{n} \times \sum_{j=1,2} [M_j]_0 \quad (1)$$

$[M_j]_0$ 是两种单体的初始浓度, $j=1,2$.由Mayo-Lewis方程,得到两种单体单元的瞬时共聚物组成 $F_{1,i}$ 和 $F_{2,i}$ 或 $(F_{j,i}, j=1,2)$.

$$F_{2,i} = \frac{r_2[M_2]_i^2 + [M_1]_i[M_2]_i}{r_1[M_1]_i^2 + 2[M_1]_i[M_2]_i + r_2[M_2]_i^2} \quad (2)$$

$$F_{1,i} = \frac{r_1[M_1]_i^2 + [M_1]_i[M_2]_i}{r_1[M_1]_i^2 + 2[M_1]_i[M_2]_i + r_2[M_2]_i^2} \quad (3)$$

式中 $[M_1]_i$ 和 $[M_2]_i$ 是第 i 份时共聚体系中的单体1和2的浓度,可记为 $[M_j]_i, (j=1,2)$.

$$[M_1]_i = [M_1]_{i-1} - F_{j,i-1} \times pt \quad (4)$$

定义一个参数: $pc_{j,i} (j=1,2)$

$$pc_{j,i} = pc_{j,i-1} + F_{j,i} \times pt \quad (5)$$

则两种单体的累积组成为:

$$\bar{F}_{j,i} = pc_{j,i} / \sum_{j=1,2} pc_{j,i} \quad (6)$$

应用上述递推方法对VC/PMI二元共聚物瞬时和累积组成随转化率的变化关系进行预测(图1).经实验考核,预测值与实验值趋势一致,

* 1999-01-08 收稿, 1999-03-30 修稿; 国家教委博士学科点专项科研基金资助

比较吻合。

递推方法也可预测均聚物能否产生的情况。在计算过程中,当一种单体的瞬时共聚物组成小于 10^{-6} 时,则认为体系中出现均聚物,定义此时的转化率为临界重量转化率 $(x_w)_c$ 。VC/PMI 共聚中 VC 单体摩尔配比 (f_1) 与临界重量转化率 $(x_w)_c$ 的关系见图 2。如果在 $(x_w)_c$ - f_1 关系曲线以上的区域操作,则会有均聚物生成。

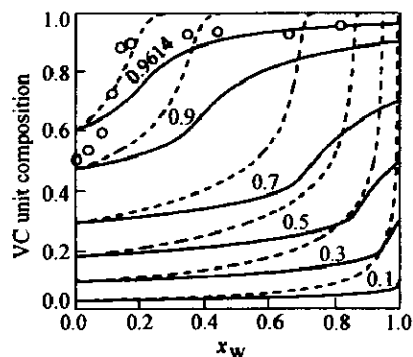


Fig. 1 Relationship between copolymer composition and weight conversion for VC/PMI suspension copolymerization
--- Instantaneous; — Integral
○ The numbers beside the curves: VC feed fraction
The integral copolymer composition of VC for VC/PMI = 0.9614/0.0386 (molar ratio)

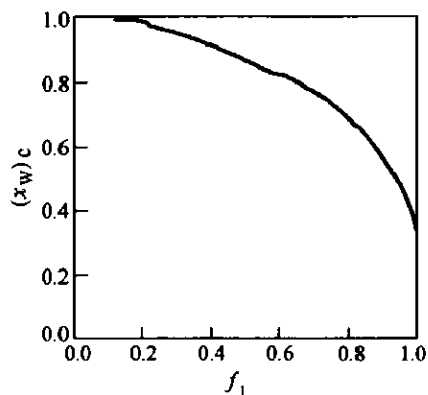


Fig. 2 Relationship between VC feed fraction and critical weight conversion for VC/PMI copolymerization

2.2 VC/PMI 共聚物组成的控制

VC 与 PMI 共聚的目的是提高 PVC 的耐热性能,只有 PMI 单体单元均匀分布在共聚物中,才能获得较好的耐热性能。为此,在不同的转化率下,本文计算了 VC/PMI 共聚体系 f_1 与共聚物累积组成偏差(共聚物初始累积组成与设定转化率时的共聚物累积组成之差)的关系(图 3)。可以看到,共聚物累积组成偏差不超过 0.05(或 0.1)

的单体配比范围较小。

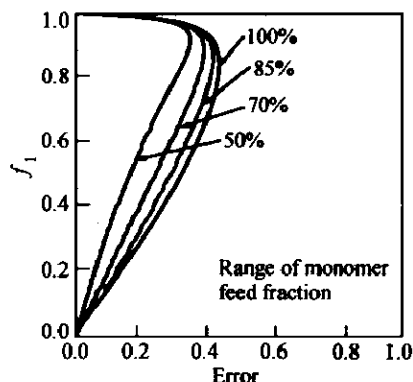


Fig. 3 Integral composition error of VC-PMI copolymer versus f_1 at different conversions (x_w)

一般,共聚物组成由最终转化率和添加活泼单体来控制^[7]。由图 3 可知,转化率越低,则共聚物平均组成偏差越小。但是控制较低的转化率显然对工业生产不合适;而添加活泼单体对悬浮聚合体系又不现实,因为补加的单体很难进入已被分散剂保护的单体液滴中。同时 PMI 在室温及聚合温度下呈固体状态,需溶解在溶剂中,这也会造成单体析出、堵塞泵道等技术问题。因此,选用加入第三单体的方法来达到使共聚物组成均匀的目的。

本文选择了几种常规单体:AN、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。首先用递推 Mayo-Lewis 方程进行第三单体对共聚物组成变化的模拟预测,如图 4 所示。结果表明,加入第三单体可显著改善 VC/PMI 共聚物组成,其中 AN 的加入使 PMI 在共聚物中的组成变化最为缓慢,对 VC/PMI 共聚体系的组成均匀性有较大调节作用,以

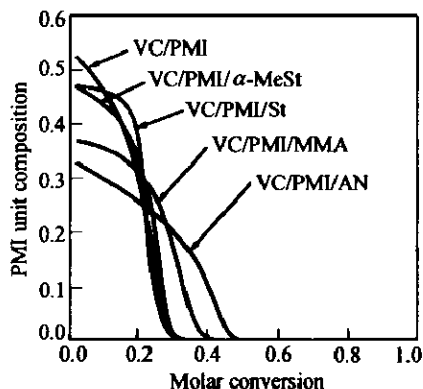


Fig. 4 Comparison of instantaneous PMI composition controlled for VC/PMI (0.9/0.1), VC/PMI/AN, VC/PMI/MMA, VC/PMI/St and VC/PMI/ α -MeSt (0.8:0.1:0.1) copolymerizations

此作为研究对象。

将递推方法用于 VC/PMI/AN 三元共聚体系(图 5),可以看到,预测情况与实验结果符合较好.在此基础上,对 VC/PMI/AN 共聚物组成随转化率的变化进行控制和优化。

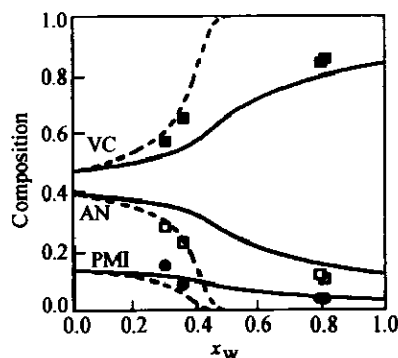


Fig. 5 Relationship between copolymer composition and weight conversion for VC/PMI/AN suspension copolymerization

--- Instantaneous; --- Integral

■, □ and ● The integral copolymer composition of VC, AN and PMI, respectively

VC 悬浮聚合的最终转化率一般控制在 85% 左右,因此该数值也作为本文计算三元共聚体系单体配比范围时的最终转化率。

对 VC/PMI/AN 三元共聚体系,以三种单体在共聚物中的累积组成为控制参数,得到三种组分的共聚物累积组成偏差均小于 0.05 或 0.1 的单体配比范围(图 6,7),此范围较小,且均在 $f_1 < 0.5$ 以内,显然与 VC 是主单体的要求不符。

提高共聚物的耐热性能,最重要的是使耐热

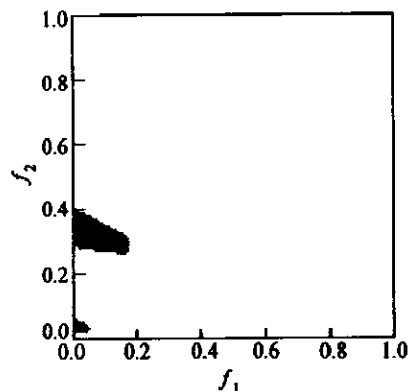


Fig. 6 Monomer feed fraction range of 0.05 integral composition error for the three monomers of VC/PMI/AN terpolymer

VC weight conversion = 85 %

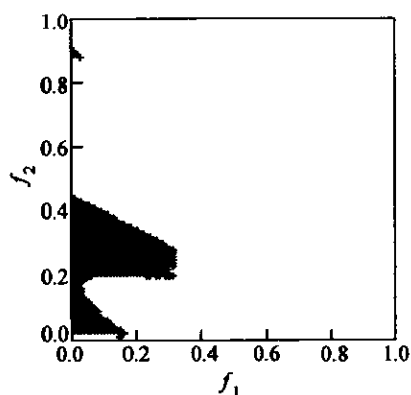


Fig. 7 Monomer feed fraction range of 0.1 integral composition error for the three monomers of VC/PMI/AN terpolymer

VC weight conversion = 85 %

单体单元均匀分布于高分子链中,以增加高分子链内旋转阻力,没有必要对所有共聚单体组成进行控制,因此本文仅以共聚物中 PMI 的累积组成均匀化为控制目标.得到共聚物中 PMI 累积组成偏差小于 0.05 或 0.1 的单体配比范围如图 8,9

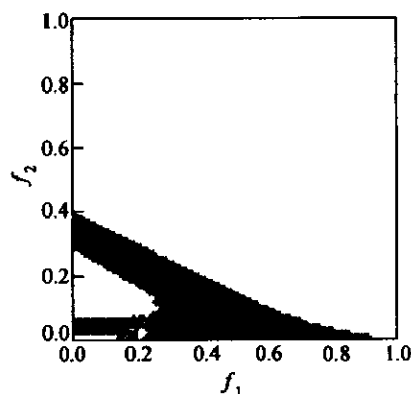


Fig. 8 Monomer feed fraction range of 0.05 integral composition error for PMI monomer of VC/PMI/AN terpolymer

VC weight conversion = 85 %

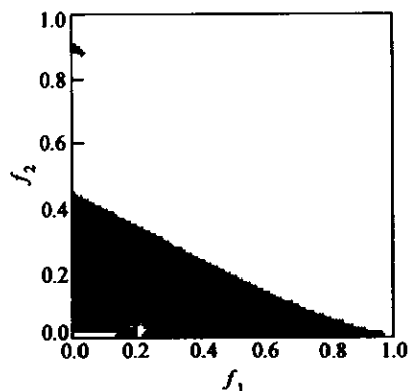


Fig. 9 Monomer feed fraction range of 0.1 integral composition error for PMI monomer of VC/PMI/AN terpolymer

VC weight conversion = 85 %

阴影部分所示. 可以看到, 采取以 PMI 在共聚物中的累积组成偏差为控制参数后, 组成偏差小于 0.05 或 0.1 的单体配比范围明显增大, 并且在 f_1 较大时也出现了偏差小于 0.05 或 0.1 的情况, 既能满足工业上对聚合工艺及成本的要求, 也能达到耐热改性的目的.

2.3 VC/PMI 共聚物组成的优化

在以上预测和控制共聚物组成基础上, 根据 VC/PMI/AN 三元悬浮共聚体系的特殊工艺, 对共聚物组成进行优化, 得到最佳共聚单体配比范围.

在共聚体系中, 为了控制不产生均聚物, 得到性质较为均一的共聚物, 一般在临界重量转化率 $(x_w)_c$ 以下区域操作. 但是从聚合工艺角度, 对 VC/PMI/AN 三元悬浮共聚这种特殊体系, PMI 需溶于 VC (或 AN) 中参加反应, 因此选择 PMI 用量以及 VC 与 AN 的配比时, 需考虑在 VC 临界转化率 $[(x_w)_f]$, 即悬浮共聚体系中 VC 液相消失, 出现压降时的转化率, 对 VC 均聚, 此值一般为 70% 左右^[8] 时的 PMI 瞬时共聚物组成为零, 即在共聚体系中 VC 的转化率达到 $(x_w)_f$ 时 PMI 应已完全消耗 (在实际操作中, 为了达到一定的转化率, 一般控制在 85%). 对 VC/PMI/AN 共聚体系, 计算各个 PMI 用量 (f_2) 下, VC 配比 (f_1) 与 $(x_w)_c$ 之间的关系见图 10, 那么共聚应在 $f_1-(x_w)_c$ 曲线上或以上区域操作, 否则在共聚物

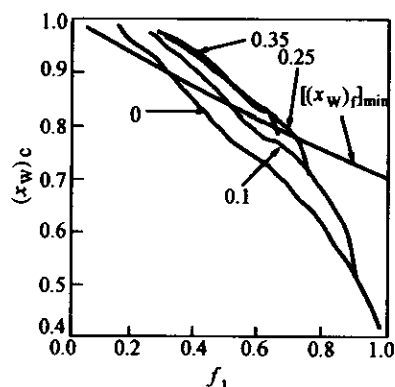


Fig. 10 Relationship between f_1 , $(x_w)_c$ and $[(x_w)_f]_{\min}$ for VC/PMI/AN terpolymerization
The number in the figure is f_2 .

中会有未反应的 PMI 存在, 对共聚物后处理、加工不利.

一般, VC 均聚的 $(x_w)_f$ 约为 0.7, 对 VC/PMI/AN 三元悬浮共聚体系, 因第三单体 AN 的分子量为 53.0, 而 PMI 的分子量为 173.0. 设:

$$[(x_w)_f]_{\min} = \frac{0.7f_1 \times 62.5 + f_3 \times M_{w_3}}{f \times 62.5 + f_3 M_{w_3}} \quad (7)$$

$[(x_w)_f]_{\min}$ 为三元体系出现压降时的最小临界转化率 (图 10), 则由图 10 中 $f_1-[(x_w)_f]_{\min}$ 曲线与 $f_1-(x_w)_c$ 曲线的交点可以得到三元共聚体系的临界单体配比点 $(f_1)_c$ 和 $(f_2)_c$. 计算各个 PMI 用量下 $f_1-(x_w)_c$ 曲线, 求其与 $f_1-[(x_w)_f]_{\min}$ 的交点, 则可得到一系列的 $(f_1)_c$ 和 $(f_2)_c$. 对 VC/PMI/AN 共聚体系, 当 f_2 达到 0.3815 后, 两条曲线不再相交, 没有临界单体配比点, 表明当 $f_2 > 0.3815$, VC 液相消失时, 尚有未反应的 PMI 单体, 这将影响共聚物的性能. 将 $(f_1)_c$ 与 $(f_2)_c$ 作图, 可得到 VC/PMI/AN 三元悬浮共聚体系的临界单体配比曲线, 它与直线 $(f_1)_c + (f_2)_c = 1$ 所夹区域即为 VC/PMI/AN 三元悬浮共聚体系的最佳单体配比区域 (图 11).

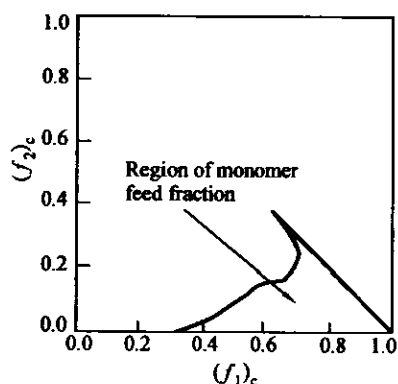


Fig. 11 Optimum region of monomer feed fraction for VC/PMI/AN terpolymerization

对 VC/PMI/AN 三元悬浮共聚体系, 综合考虑共聚物的耐热性能、聚合工艺、单体成本和加工工艺, 一般选择的单体配比范围是 $f_1 = 0.72 \sim 0.84$, $f_2 = 0.02 \sim 0.04$, $f_3 = 0.12 \sim 0.24$.

REFERENCES

- 1 Mohamed A A, Jebrael F H, Elsaber M Z. *Macromolecules*, 1986, 19: 32~37
- 2 Yuan Y, Siegmann A, Narkis M, Bell J P. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 1049~1054
- 3 Otsu T, Tatsumi A, Matsumoto A. *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1986, 24: 113~117
- 4 Odian G. *Principles of Polymerization*, 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1981. 435~440
- 5 Du M(杜森), Weng Z X(翁志学), Shan G R(单国荣), Huang Z M(黄志明), Pan Z R(潘祖仁). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 1999, 20: 303~308
- 6 Otsuka M, Matsuoka K, Takemoto K, Imoto M. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1970, 73: 1062~1063
- 7 Pan Z R(潘祖仁). *Polymer Chemistry(高分子化学)*, 2nd Ed. Beijing: Chemistry Industry Press, 1997. 73~75, 79~80
- 8 Xie T Y, Hamielec A E, Wood P E, Woods D R. *J Vinyl Tech*, 1991, 13: 1~25

CONTROL AND OPTIMIZATION FOR VINYL CHLORIDE/*N*-PHENYLMALEIMIDE COPOLYMER COMPOSITION

DU Miao, WENG Zhixue, SHAN Guorong, HUANG Zhiming, PAN Zuren

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

Abstract *N*-phenylmaleimide(PMI) is used to copolymerize with vinyl chloride (VC) for improving the heat resistance of PVC, but the instantaneous and integral copolymer composition varies greatly with conversion for vinyl chloride/*N*-phenylmaleimide copolymerization systems. The recurrence method deduced from Mayo-Lewis equation was applied to investigate quantitatively the variations of copolymer compositions with conversion for VC/PMI suspension copolymerization. The copolymer compositions can be controlled and optimized by means of selecting a third monomer and its content. For VC/PMI suspension copolymerization, acrylonitrile (AN) was preferably selected to improve copolymer composition homogeneity in order to improve heat resistance and other properties. The ranges of monomer feed fraction with the copolymer composition error of PMI lower than 0.05 or 0.1 was gained, which could direct the study on VC/PMI/AN suspension terpolymerization. On the basis of the prediction, control and optimization of the copolymer composition variation with conversion and the features of the polymerization technology, the optimum region of monomer feed fraction for VC/PMI/AN suspension terpolymerization was obtained.

Key words Vinyl chloride, *N*-phenylmaleimide, Copolymer composition, Optimization