

氯化聚乙烯对甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯 共聚动力学的影响*

连青 潘祖仁 翁志学 黄志明 楼剑锋

(浙江大学聚合反应工程实验室 杭州 310027)

摘要 将甲基丙烯酸甲酯(MMA)/苯乙烯(S)在氯化聚乙烯(CPE)存在下进行悬浮溶胀接枝共聚,考察了CPE对MMA/S共聚动力学行为的影响。CPE提高了聚合体系的粘度,使自动加速提前,扩散因素增加,对共聚有阻滞作用。CPE是链转移剂,使MMA/S共聚物分子量降低。CPE对MMA的吸附渗透优于对S的吸附,造成接枝部分与非接枝部分组成的差异。CPE含量、溶胀时间、转化率、硫醇用量对共聚组成均有影响。

关键词 氯化聚乙烯,甲基丙烯酸甲酯,苯乙烯,接枝共聚,共聚速率,共聚物组成

在某种聚合物存在下,由自由基引发另一单体聚合,常用来制备接枝共聚物。氯化聚乙烯(CPE或C)/甲基丙烯酸甲酯(MMA或M)/苯乙烯(S)接枝共聚成MCS树脂就是其中一例。CPE呈粉状,先悬浮在水介质中,继由MMA/S溶胀一定时间,而后聚合。这种方法特称作悬浮溶胀接枝共聚法。

CPE/MMA/S体系共聚主要有两类反应:(1)链自由基向CPE链转移,在CPE大分子上形成活性点,而后接上MMA/S共聚物支链,形成接枝物;(2)MMA/S无规共聚。MMA和S的竞聚率均接近0.5,共聚倾向较大,较少形成均聚物。因此接枝共聚产物MCS主要由CPE-g-MS接枝共聚物(CMS)和MS无规共聚物组成。

CPE的存在将提高聚合体系的粘度,自动加速现象提前,扩散影响增加,因而影响到共聚速率。CPE的结构类似于氯乙烯和乙烯的共聚物,氯和叔氢原子易被链自由基所提取而发生链转移反应,致使MS无规共聚物分子量降低。CPE在MMA和S中的吸附溶胀程度不同,将影响到共聚物的组成。单纯MMA/S体系聚合动力学的研究有很多报道,但对于加入CPE之类大分子后的动力学研究很少。因此,本文在合成MCS过程中,系统研究CPE对MMA/S共聚速率、MS共聚物分子量和组成的影响。

1 实验部分

1.1 原料

CPE,芜湖化工厂生产,含氯36wt%,其中氯原子无规排布。MMA由常压精馏,取99.5—100.5℃馏份。S经碱性阴离子树脂交换处理,过氧化二苯甲酰(BPO)作引发剂,重结晶后使用。

1.2 MCS接枝共聚

* 1993-07-09 收稿;国家自然科学基金资助项目

共聚速率在金属膨胀计^[1]中测定, 聚合温度控制在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 范围内。当体系体积不再收缩时, 即表明聚合结束。

MCS 树脂的合成在 1.5 升玻璃釜内进行。在干燥的釜中, 先后加入一定量的 CPE、十二烷基苯磺酸钠水溶液、磷酸钙悬浮液、聚乙烯醇水溶液、MMA、S、BPO、硫醇、水等。于室温下通氮 1 小时, 先使 CPE 溶胀, 后在 80°C 下共聚 5 小时, 再升温至 90°C 熟化合 1 小时。

1.3 MCS 树脂的精制和分离

聚合得到的 MCS 树脂先用稀酸水溶液于 80°C 洗涤, 再用水洗, 以除去无机和有机分散剂, 继在 50°C 下减压干燥。最后, 用四氢呋喃 (THF) 溶解, 由甲醇/水混合液来沉淀, 洗涤, 干燥, 得到精制的 MCS。

在脂肪抽提器中, 用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 将 MCS 分离成可溶的 MS 无规共聚物和不可溶的 CMS 接枝共聚物两部分, 分别干燥备用。MS 无规共聚物供测定分子量和组成之用。

1.4 MCS 的表征

用紫外分光光度计测定 MS 中的 MMA 含量, 另用元素分析仪分析测定可溶的 MS 和不可溶的 CMS 中的 MMA 含量。

以甲苯作溶剂, 将 MS 配成 $<1\%$ 溶液, 用乌氏粘度计在 30°C 恒温水浴中测定其粘度, 由多点法计算出特性粘度 $[\eta]$, 然后按下式^[2]计算粘均分子量

$$[\eta] = 11.4 \times 10^{-3} M_v^{0.7} \quad (1)$$

1.5 CPE 在 MMA 或 S 中溶胀度的测定

准确称取 0.5g 左右的 CPE 两份, 用定量滤纸包好, 分别浸在 MMA 和 S 中。按不同时间取样, 准确称重, 按下式计算溶胀度 SD

$$SD = W_s/W_c \quad (2)$$

式中 W_s —溶胀在 CPE 中的单体量, g; W_c —CPE 重量, g。

2 结果与讨论

2.1 CPE 对 MMA/S 共聚速率的影响

2.1.1 CPE 浓度对共聚速率的影响 CPE 浓度在 0—10 wt% 间变化, 于 80°C 进行 MMA/S 共聚实验, 得到转化率-时间曲线如图 1。进一步导出共聚速率与转化率(图 2)的关系。

由图可见, CPE 对 MS 共聚有阻滞作用。随着 CPE 含量的增加, 最大共聚速率和热峰降低, 凝胶效应和达到最大共聚速率的转化率提前。有 CPE 时, 扩散是影响共聚速率的重要因素; 表观速率是共聚反应本身和扩散因素综合的结果。有扩散因素存在时, 表观综合活化能提高, 导致共聚速率降低。无 CPE 时, 在 MS 共聚物形成适当量以后, 才出现自动加速现象, 即达到最大共聚速率的转化率推迟, 而最大共聚速率和热峰值却较高。

2.1.2 温度对 CPE/MMA/S 体系共聚速率的影响 固定 CPE 用量, 在不同温度下测得 MS 共聚转化率-时间曲线如图 3。进一步求得共聚速率-转化率关系曲线如图 4。由图可见, 升高温度将加速共聚反应。求得有 CPE 时 MS 共聚表观活化能为 102kJ/mol ; 无

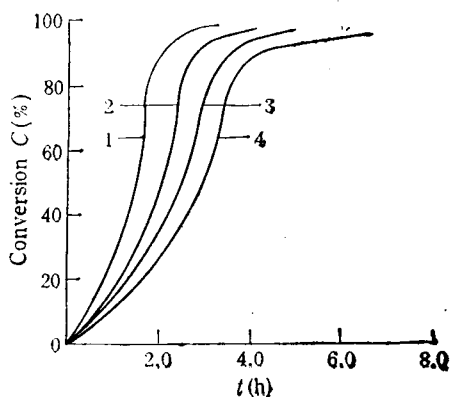


Fig. 1 The effect of CPE on conversion-time curves of MS copolymn at 80°C
1—0%; 2—0.9%; 3—3.8%; 4—9.7%

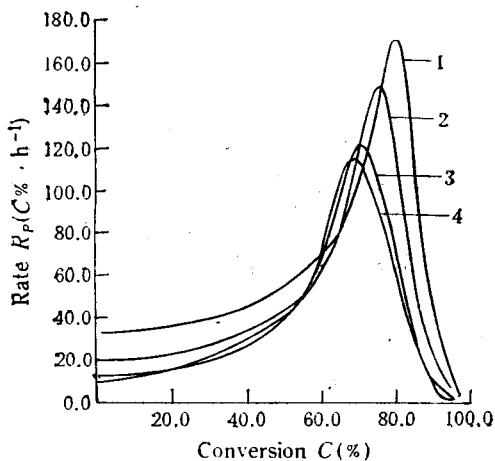


Fig. 2 The effect of CPE on rate-conversion curves of MS copolymn at 80°C
1—0%; 2—0.9%; 3—3.8%; 4—9.7%

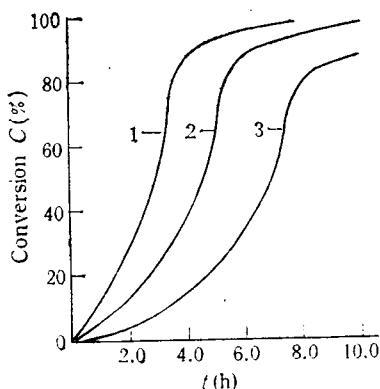


Fig. 3 The effect of temperature on conversion-time curves of MS copolymn
1—80°C; 2—75°C; 3—70°C

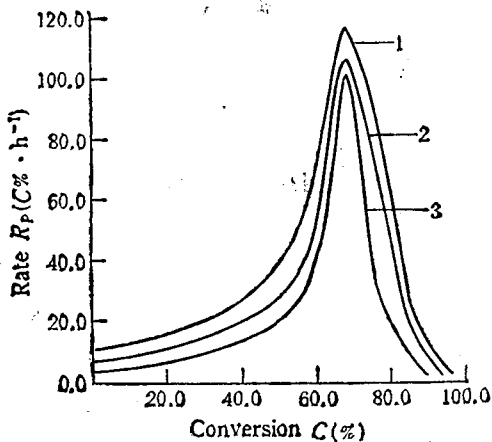


Fig. 4 The effect of temperature on the rate of MS copolymn
1—80°C; 2—75°C; 3—70°C

CPE 时则为 86kJ/mol。两者相差可能有两个原因：一是向 CPE 分子链转移的活化能高于打开乙烯单体 π 键的活化能^[3]；另一是 CPE 的存在使体系粘度增大，扩散因素的影响增大。

2.2 CPE 对 MS 无规共聚物分子量的影响

将 MCS 树脂经 IMF 抽提而分离的可溶部分 (MS) 配成甲苯稀溶液，测定粘度，求得粘均分子量。CPE 对 MS 分子量的影响见图 5。可以看到，MS 分子量随 CPE 浓度增加而迅速降低。因为 CPE 是链转移剂，其中氯和叔氢原子易被 MS 链自由基所进攻。MS 提取氯或叔氢原子后而终止，因而使分子量降低，而 CPE 大分子失去氯或叔氢原子后，则形成接枝点，最后生成 CPE-g-MS 接枝共聚物。

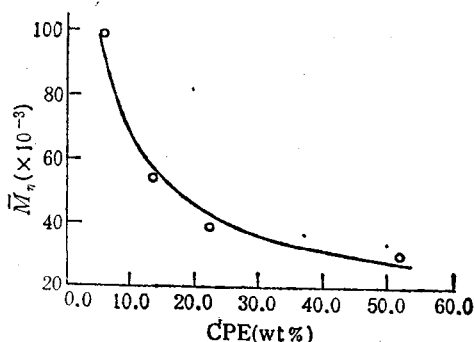


Fig. 5 The effect of CPE on MW of MS copolymer at 80°C

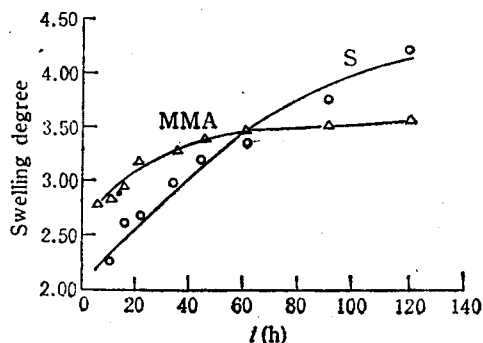


Fig. 6 The swelling degree-time curves of CPE in MMA and S at 15°C

2.3 [CPE 对 MS 共聚物组成的影响]

MCS 的合成采用悬浮溶胀接枝共聚方法. CPE 在 MMA 和 S 单体中的溶胀程度不同, 造成反应区 MMA/S 比与原料配比不同, 从而影响到共聚物组成.

2.3.1 CPE 在 MMA 或 S 中的溶胀度 经溶胀试验, CPE 在 MMA 或 S 中的溶胀度随时间的变化如图 6. 从图中可以看到, 开始阶段, MMA 比 S 容易吸附渗透到 CPE 中, 而且更快地达到平衡, MMA 渗透入 CPE 中的平衡时间约 0.5 小时.

这一现象可用溶度参数来说明. PE、PVC、MMA、S 的溶度参数分别为 8.0、9.8、8.8、9.3^[2]. 36 wt% Cl 的 CPE 相当于 63.38 wt% VC 与 36.62 wt% E 的无规共聚物. 按加和法计算得 CPE-36 的溶度参数约 8.95, 与 MMA 的溶度参数较接近. 更主要的是 MMA 中的羰基与 CPE 中的叔氢原子易形成氢键, 相互间存在特殊作用. 双重作用促使 CPE 优先吸附 MMA. 在悬浮溶胀接枝共聚工艺中, 溶胀时间一般为 0.5 小时. 因此 MMA 将优先以较高的比例溶胀在 CPE 中.

2.3.2 有、无 CPE 时 MS 共聚物组成的差别 MS 共聚物组成的紫外工作曲线如图 7. 当测得未知 MS 共聚物的紫外吸光度后, 利用该工作曲线, 就可求得该共聚物中的 MMA

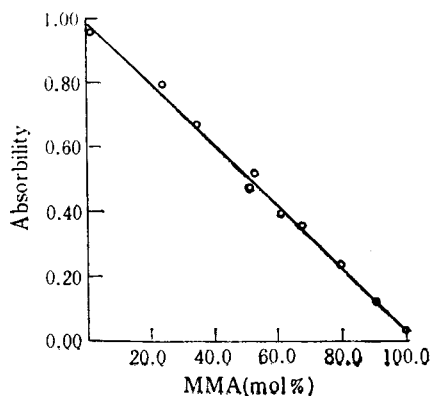


Fig. 7 The working curves of ultraviolet spectrometry of MS copolymer

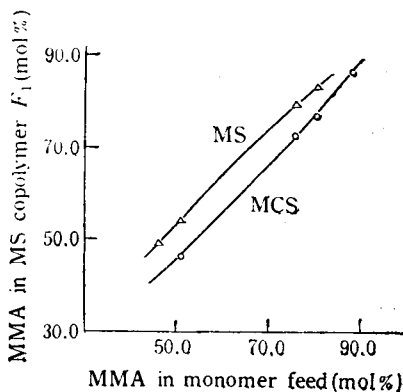


Fig. 8 The effect of CPE on the composition of MS copolymer

Tab. 1 MMA content in the soluble and insoluble parts (MS) of MCS (mol%)

in monomer mixture	50.9	75.8	87.9
in soluble MS	46.6	69.3	82.3
in insoluble MS	55.0	78.2	94.1

含量。

图 8 为有无 CPE 时 MS 共聚物组成曲线的一段。无 CPE 时, MS 共聚组成曲线位于上方。而有 CPE 时, 其他条件相同下, 可溶部分 MS 共聚物组成曲线却处于下方。就是说无 CPE 时 MS 中 MMA 含量比 MCS 中可溶 MS 中的 MMA 含量要高。由此可以推测到 MCS 中不可溶 MS 的 MMA 含量要高得多。将 MCS 树脂经 IMF 抽提分离, 分别测定可溶和不可溶部分 MS 中 MMA 的含量(表 1)正可以说明这一点。由溶度参数和相互间特殊作用已经说明了 CPE 优先吸附 MMA、导致 MCS 中不溶 MS 部分含 MMA 较多的原因。这一现象并非 MMA/S 竞聚率有所变化所引起, 而是由于反应场所 MMA/S 浓度比变化所造成的。

2.3.3 CPE 含量对 MS 共聚物组成的影响 保持其他共聚条件不变, CPE 用量对 MCS 中可溶部分 (MS) 组成的影响如图 9。由图可见, MS 中 MMA 含量随 CPE 量的增加而降低。这进一步说明 CPE 优先吸附 MMA, 导致非溶胀单体以及可溶于 MS 中 MMA 含量的减少。

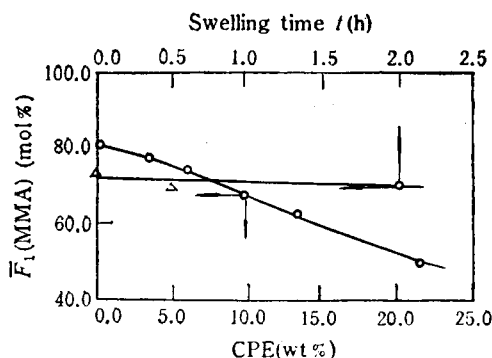


Fig. 9 The effect of CPE and swelling time on the composition of MS copolymer at 80°C

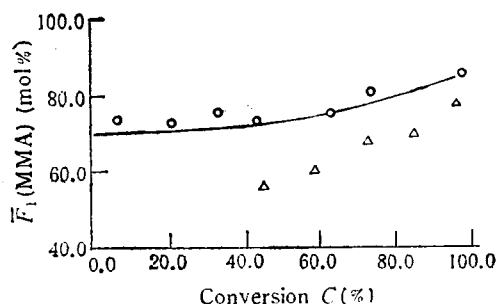


Fig. 10 The average composition of MS against conversion

2.3.4 溶胀时间对共聚物组成的影响 采用悬浮溶胀接枝法合成 MCS 时, CPE 首先须经 MMA/S 溶胀。溶胀时间对 MCS 可溶部分中 MMA 含量的影响见图 9。由图可见略有变化。虽然 30—40 分钟后, MMA 的平衡吸附量趋平, 但 S 的吸附却在不断增加。由于单体配比中 MMA 量远大于 S, 因此在总体上, 可溶 MS 中 MMA 含量随溶胀时间增加而降低得甚微。

2.3.5 MS 共聚物组成随转化率的变化 文献报道^[4], 60°C 下 MMA(M_1) 和 S(M_2) 的竞聚率分别为 $r_1 = 0.46$, $r_2 = 0.52$ 。也有报道^[5], $r_1 = 0.57$, $r_2 = 0.58$ 。按转化率 (C) 和共聚单体组成 (f_1) 的积分式^[6]和下式计算出转化率为 C 时的共聚物平均组成 F_1 。

$$F_1 = \frac{f_1^0 - (1 - C)f_1}{C} \quad (3)$$

图 10 实线是 MMA/S 共聚物平均组成 F_1 随转化率 C 变化的理论曲线, 无 CPE 时 MS 无规共聚物组成的实验点($\circ$)落在理论曲线附近, 表明共聚实验和竞聚率的测定均较准确。但 MCS 中可溶 MS 部分 MMA 含量的实验点(Δ)却普遍偏低。低转化率时, 偏低更多。这也是 CPE 对 MMA 和 S 吸附渗透差异所造成的。反应前, MMA 比 S 更多的吸附在 CPE 上, 故低转化率时, MCS 中可溶部分的 MMA 含量较低。随着聚合的进行和转化率的提高, CPE 表面溶胀部分粘度大, 自动加速效应显著, S 很快消耗。这样, S 就会自溶胀处扩散至溶胀部分, 导致非溶胀处 MMA 相对量的增加, 致使可溶部分 MS 无规共聚物 MMA 含量的增加。

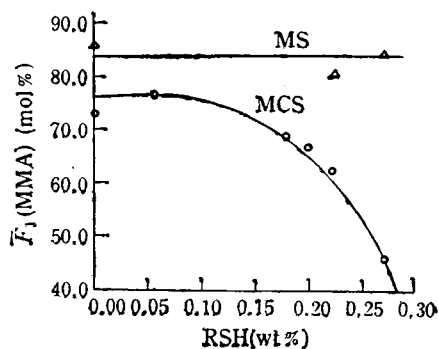


Fig. 11 The effect of RSH on the composition of MS copolymer at 80°C

2.3.6 硫醇用量对 MS 共聚物组成的影响 硫醇是链转移剂, 将使 MS 共聚物分子量降低。

硫醇用量对共聚物组成的影响见图 11。由图可见, 硫醇用量对无 CPE 时 MS 共聚物组成无甚影响, 但却使 MCS 中可溶 MS 部分的 MMA 含量降低。

参 考 文 献

- [1] Li Bogeng, Yu Zaizhang, Cai Qizhen, *et al.* *Polymer Communication*, 1984, (1): 82
- [2] Brandrup J, Immergut E H (Eds). *Polymer Handbook*, 3rd Ed. New York: Wiley-Interscience, 1989
- [3] Sanderson R T. *Chemical Bonds and Bond Energy*. New York and London: Academic Press, 1971, 222
- [4] Walling C, Briggs E R, Wolstirn K B. *J Am Chem Soc*, 1948, **70**: 1543
- [5] Dionisio J M, O'Driscoll K F. *J Polymer Sci, Polymer Lett Ed*, 1979, **17**: 701
- [6] Meyer V E, Lowry G G, *J Polymer Sci*, 1965, **A3**: 2843

THE EFFECTS OF CHLORINATED POLYETHYLENE ON THE KINETICS OF METHYL METHACRYLATE/STY- RENE COPOLYMERIZATION

LIAN Qing, PAN Zuren, WENG Zhixue, HUANG Zhiming, LOU Jianfeng

(Polymerization Reaction Engineering Laboratory, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The effects of chlorinated polyethylene (CPE) on the kinetic behaviors of suspension-swelling graft copolymerization of methyl methacrylate (MMA)/styrene (S) in the synthesis of MCS resin were studied. The presence of CPE increases the viscosity of polymeric system and diffusion effect, makes the gel effect much earlier and decreases the maximum rate of copolymerization. CPE gives retardation and chain transfer effects on the MMA/S copolymerization. The former will lower the rate, while the latter lower the molecular weight. In comparison with S, CPE will preferably adsorb MMA and swell with more MMA in a shorter time owing to their similar solubility parameters and specific interaction. It causes the different composition of MMA/S random and graft copolymers. The CPE content, swelling time, conversion and the amount of mercaptan will affect the copolymer composition.

Key words Chlorinated polyethylene, Methyl methacrylate, Styrene, Graft copolymerization, Copolymerization rate, Copolymerization composition