

氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成的控制*

潘祖仁 黄益芬 储全全 叶仲清

(浙江大学塑料教研组)

聚氯乙烯是最重要的塑料品种之一。为了增加其塑性,改善加工性能和溶解性能,可与乙酸乙烯酯共聚。影响共聚物玻璃化温度、粘流温度、溶解度等性能的主要因素是共聚物的组成和聚合度(或稀溶液粘度),因此各国按组成和粘度的不同,将氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物划分为多种商品牌号^[1-3]。其中用作塑料和纤维的共聚物一般含有 85—95% (重量)氯乙烯。

在共聚物生产中,共聚物组成及其均一性的控制是关键问题。共聚物组成的控制方法一般有二:其一是连续或分批加入活性较强的单体,保持单体组成一定;另一为控制一定转化率。前法适用于以活性较差的单体为主的共聚物,如 Vinyon N^[4] (共聚物含 56—60% (重量)氯乙烯和 44—40% 丙烯腈)。后法只适用于活性较差的单体含量较少的共聚物,如 CKC-30 丁苯橡胶^[5]。VYCC 氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物虽以氯乙烯为主(62%),但乙酸乙烯酯含量相当高,必须采用补加氯乙烯单体的方法^[6]才能保证共聚物组成的均一性。而 85—95% (重量)氯乙烯的氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的组成就有可能由转化率来控制。

有关氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚工艺条件研究的文献^[7-9]不多,报导也不详。根据共聚理论和 Meehan^[10] 对丁二烯-苯乙烯共聚的研究表明,共聚物组成与引发剂的种类和浓度、外加物、溶剂等无关,仅决定于配料比和转化率。温度对竞聚率有一定影响^[11,12],但生产时的温度(45—65℃)与测定竞聚率时的温度相近,影响不大。悬浮聚合体系和本体聚合的竞聚率也基本相同^[13]。这就大大简化了控制组成的因素。

Emmer 等^[7]对氯乙烯-乙酸乙烯酯悬浮共聚的研究结果表明,当配料为 95% (重量)氯乙烯、转化率在 10% 以上时,共聚物组成与转化率无关,与配料比相同。陈桂英等^[9]对配比为 70—95% (重量)氯乙烯的共聚,提出了类似的看法。Kučera^[8]研究氯乙烯-乙酸乙烯酯乳液聚合时提出,共聚物组成较理论计算值偏低。共聚物组成与配比、转化率的关系究竟如何,应该怎样控制等问题尚待进一步探讨。本文目的在于先从理论上作一般分析,然后以悬浮聚合体系,就配比、转化率对共聚物组成的影响进行实验研究,为工业生产提供部分工艺条件。

共聚物的瞬时组成和配料比的关系可以微分方程式^[14]表示

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad (1)$$

* 1964 年 11 月 27 日收到。

令混合单体中单体 M_1 (氯乙烯) 的克分子分数* 为 $x = \frac{M_1}{M_1 + M_2}$, 与 x 相平衡的共

聚物瞬时组成中 M_1 的克分子分数为 $y = \frac{dM_1}{dM_1 + dM_2}$, 则(1)式可变换成

$$y = \frac{(r_1 - 1)x^2 + x}{(r_1 + r_2 - 2)x^2 + 2(1 - r_2)x + r_2} \quad (2)$$

已知氯乙烯-乙酸乙烯酯在 60°C 的竞聚率分别为 $r_1 = 1.68$, $r_2 = 0.23^{[15]}$, 代入(1)

或(2)式, 即可作出共聚物瞬时组成与单体组成的关系图(图 1)。

由于氯乙烯的活性较大, 进入共聚物的相对量较多, 残余单体中氯乙烯含量愈来愈少。因此共聚物中氯乙烯的瞬时组成和平均组成均随转化率的提高而降低。

令原始单体总用量为 $M_1^0 + M_2^0 = M^0 = 1$ 克分子, 则单体 1 的起始克分子分数为

$$x^0 = \frac{M_1^0}{M_1^0 + M_2^0} = M_1^0 \quad (3)$$

转化率为 c 时的残余单体重为 $M_1 + M_2 = M$, 则

$$c = \frac{M^0 - M}{M^0} = 1 - M \quad (4)$$

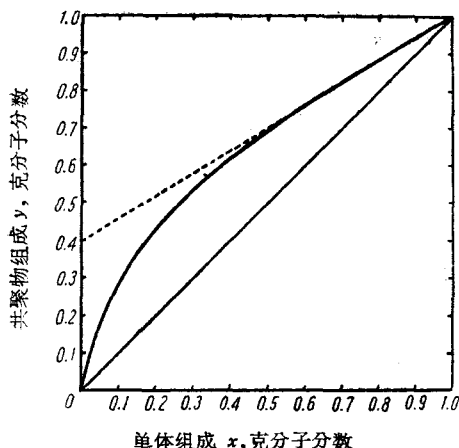


图 1 氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成与单体组成的关系

当时单体 M_1 的克分子分数为

$$x = \frac{M_1}{M} = \frac{M_1}{1 - c} \quad (5)$$

共聚物平均组成为

$$\bar{y} = \frac{M_1^0 - M_1}{(M_1^0 - M_1) + (M_2^0 - M_2)} = \frac{x^0 - (1 - c)x}{c} \quad (6)$$

(6)式表明共聚物平均组成 $\bar{y}$ 为配料比 x^0 、转化率 c 和残留单体组成 x 的函数。而 x 也是 x^0 、 c 的函数, 因此共聚物平均组成仅决定于配料比和转化率。

有关残余单体组成的变化, Skeist^[16] 曾按二元溶液间歇蒸馏的原理进行了处理, 结果为

$$\ln \frac{M}{M_0} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y - x} \quad (7)$$

将(4)式代入(7)式得

$$\ln (1 - c) = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y - x} \quad (7a)$$

由于 y 是 x 的复杂函数如(2)式, 代入(7a), 难以积分, 一般用图解积分法。但图解积分仍比较繁琐, 如能在 $x-y$ 曲线上某一段范围内, 找出更简单的关系, 代入(7a), 直接

* 一般习惯, 共聚物中和混合单体中单体 M_1 的克分子分数分别以 F 、 f 表示, 但为了与数学上纵横座及汽液平衡组成的常用符号相符起见, 本文改用 y 、 x 。

积分, 计算起来就方便得多。从图 1 观察, 在 $x = 0.6-1.0$ 范围内, $y-x$ 成一通过(1,1)点的直线, 可用下式表示:

$$y = 0.605x + 0.395 \quad (8)$$

将(8)式代入(7a)式积分得:

$$\frac{1-x}{1-x^0} = (1-c)^{-0.395} \quad (9)$$

(9)式是残余单体组成 x 与配料组成 x^0 、转化率 c 的关系式。当配比固定时, 可以找出任意转化率 c 下的残余单组成 x 。将 x^0 、 x 、 c 代入(6)式, 即可求出共聚物平均组成。通过(8)式或图 1, 可以求出与 x^0 、 x 相平衡的 y^0 、 y 值, 从而可以判断共聚物组成的波动范围和分布情况。

氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物作塑料或合成纤维用时, 共聚物中氯乙烯含量要求在 85—95% (重量) 范围内, 而工业上生产一般转化率在 90% 左右。兹就 $x^0 = 0.84-0.96$ 克分子分数 (79—94.5% 重量)、在转化率低于 90% 下, 按(9)、(6)式及图 1, 计算出 7 组 x 、 y 、 $\bar{y}$ 数值, 绘成算图 2。根据图 2 即可查得某一配比在不同转化率下的共聚物平均组成和瞬时组成。

图 2 表明, 共聚物平均组成和瞬时组成均随转化率增高而降低。转化率在 90% 以上时, 降低得特别显著。

配料中氯乙烯愈多, 则共聚物组成随转化率的变化愈小。例如 $x^0 = 0.96$ 、转化率为 0—90% 时, $\bar{y}$ 为 0.976—0.967, 仅差 0.009 (1.2% 重); y 为 0.976—0.94 (96.7—92% 重), 只差 4.7%, 可见共聚物组成相当均一。Emmer^[7] 提出配料为 95% (重量) 氯乙烯时, 共聚物组成与转化率无关, 而与配比相同的结论, 基本上是可用的。严格地说, 应该是与转化率关系较小。

当配料中氯乙烯减少时, 共聚物组成随转化率的变化愈来愈大, 愈来愈不均一。例如 $x^0 = 0.84$ (79% 重量)、转化率达 90% 时, $x = 0.603$, 尚在 $x-y$ 直线范围内。转化率为

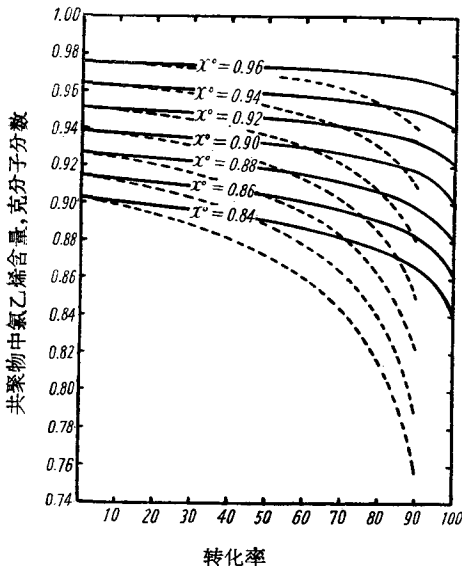


图 2 氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成与转化率的关系

实线——平均组成; 虚线——瞬时组成。

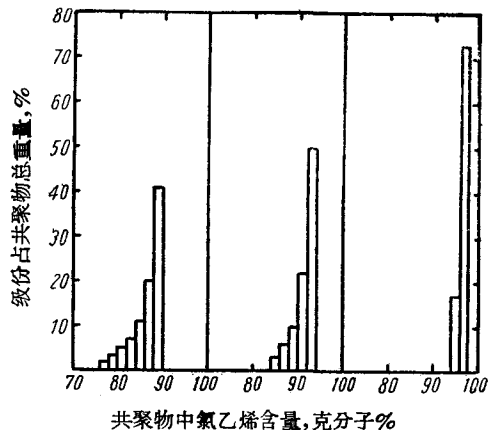


图 3 氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成的分布

左: $x^0 = 0.84$; 中: $x^0 = 0.90$; 右: $x^0 = 0.96$ 。

0—90%时, $\bar{y}$ 和 y 分别为 0.903—0.866(87.1—82.4% 重量)和 0.903—0.757(87.1—69.8% 重量), 瞬时组成有 17.3% 重量之差, 显示出一定的不均一性。

根据图 2 中的瞬时组成曲线, 作出共聚物组成分布图 3, 更容易看出共聚物组成的分布情况。

如果对共聚物组成分布要求不过份严格, 85—95% (重量)氯乙烯的共聚物可以由一次投料法进行生产, 避免连续或分批补加单体的麻烦。其组成由配比和转化率来进行控制。

共聚物组成如果要求非常均一, 也可以根据式(9)残余单体组成的变化规律, 拟订氯乙烯单体的补加方案。

实 验 部 分

兹就两方面进行实验, 来验证上述简化计算方法是否准确。一方面固定配料 $x^0 = 85\%$ (重量)氯乙烯, 研究共聚物组成随转化率的变化规律。另一方面, 控制一定范围的转化率(约 70—90%), 着重研究共聚物组成和配料比的关系。

共聚合采用工业上常用的悬浮聚合体系。根据若干文献^[7,17]和以前工作^[18], 确定基本配方和聚合条件如下:

单体混合物	100 份重	聚乙烯醇	0.22 份
水	200 份	聚合温度	45°C
偶氮二异丁腈	0.3 份	聚合时间	随转化率而定

原料氯乙烯系杭州大同电化厂产品, 使用前经碱洗除去微量氯化氢, 以氯化亚铜氨溶液去除微量乙炔, 然后干燥冷凝。乙酸乙烯酯使用前经蒸馏, 取 72.5—73.0°C 馏份。其他试剂均为化学纯, 使用前未经进一步净化。所用蒸馏水事前经煮沸除氧。

共聚在 80 毫升玻璃封管中进行, 迴转聚合箱温度控制在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 内, 封管前用氮气排氧。

共聚物经过滤、洗涤、真空干燥、称重计算转化率后, 用甲醇抽提。然后用氧化钙灼烧法测定氯含量^[19], 计算共聚物中氯乙烯含量。

由于配料比无法严格掌握在 85.0% (重量)氯乙烯, 为了与理论计算值比较起见, 对共聚物组成作了纠正。纠正式如下:

$$\text{纠正值} = \text{共聚物中氯乙烯含量实验值} \times \frac{85.0\%}{\text{实际配比}}$$

配比为 85% (重量)时, 不同转化率下共聚物组成的实验结果如表 1。

将表 1 中数据绘成图 4, 与理论计算值进行比较。结果表明, 实验值与计算值基本相符, 普遍偏低 0.3—0.7%, 与分析允许误差相近。聚氯乙烯的氯含量较理论计算值偏低 0.5—1.0% 是经常的现象^[20]。在低转化率时(如在 11.7% 以下), 氯乙烯含量偏低甚多, 这是由于聚合体系中, 杂质使活性链提早终止所致。氯乙烯均聚时也有类似的情况^[21]。

现就在其他配比下, 转化率达 70—90% 时, 再研究共聚物组成与配比、转化率的关系, 实验数据和理论值比较如表 2。

表 2 表明, 在 80—95% (重量)氯乙烯配比下, 共聚物组成实验值与计算值相差不多,

进一步表明了简化计算法的准确性。

综上所述,在工业生产的要求下,即共聚物组成为 85—95% (重量)氯乙烯、转化率为 80—90% 左右时,可以根据(9)、(6)式或图 2 预先确定配比或预测共聚物组成。共聚物组成分布虽然难以测定,但通过平均组成的实验研究和瞬时组成的计算,间接地表明了组成分布不宽。如果对共聚物组成均一性要求不十分严格,可以由一次投料法来生产。转化率如能稳定在 85—90% 左右,可以不设单体回收工序。这样,转化率基本稳定,共聚物组成仅决定于配比。

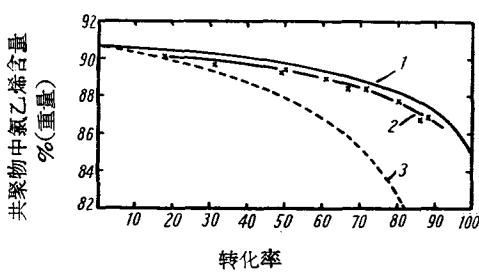


图 4 氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成和转化率的关系
1——理论平均组成曲线; 2——实际平均组成曲线; 3——理论瞬时组成曲线。

表 1 配料比为 85% (重量)氯乙烯时,共聚物组成与转化率的关系

实 验 编 号	配 料 中 VC% (重量)	时 小 时	转 化 率 %	共 聚 物 中 Cl% (重量)	共 聚 物 中 VC% (重量)	共 聚 物 中 VC% 纠正值
161	85.8	3	4.0	15.70	27.7	26.9
162	85.2	6	8.8	43.30	76.5	76.3
163	86.1	8	11.7	48.40	85.3	84.2
164	85.6	10	17.6	51.55	90.7	90.1
165	86.0	16	50.0	50.00	90.4	89.4
166	85.6	18	61.2	50.95	89.7	89.0
167	84.7	22	71.4	50.05	88.1	88.4
171	85.5	11	30.8	51.52	90.2	89.7
172	85.4	13	49.0	51.00	89.8	89.3
173	85.5	15	67.0	50.50	88.9	88.4
174	85.5	17	80.2	50.15	88.3	87.8
175	85.7	20	88.1	49.70	87.5	86.8
176	84.7	21	85.8	48.76	86.3	86.8

表 2 共聚物组成和配比、转化率的关系

实 验 编 号	配 料 中 VC% (重量)	聚 合 时 间 小时	转 化 率 %	共 聚 物 中 氯 乙 烯 含 量, % (重量)		
				实 验 值	理 论 值	偏 差
6.8	80.4	15	76.5	84.6	84.7	-0.1
2.4*	80.3	15	90.4	82.6	83.3	-0.7
4.14	85.7	15:30	76.7	89.3	89.1	+0.2
6.16	83.1	17	89.3	85.1	85.8	-0.7
5.2	88.6	15	78.3	91.1	91.2	-0.1
5.10	88.8	—	80.5	90.2	91.1	-0.9
5.24	93.7	17	65.4	95.2	95.5	-0.3
6.33	93.1	—	81.3	94.2	94.6	-0.4

* 聚合温度为 50℃。

結 論

1. 氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚时, 当混合单体中氯乙烯克分子分数在 0.6—1.0 范围内时, 单体组成 x 与共聚物瞬时组成 y 成直线关系, 可以 $y = 0.605x + 0.395$ 表示. 利用该式可将 Skeist 微分式直接积分成 $\frac{1-x}{1-x^0} = (1-c)^{-0.395}$. 结合共聚物平均组成公式 $\bar{y} = \frac{x^0 - (1-c)x}{c}$, 可以计算出某一配比在不同转化率下共聚物的平均组成. 实验证明, 简化算法具有较高的准确性.

2. 为了便于生产控制, 在配料中氯乙烯克分子分数为 0.84—0.96 (79—94.5% 重量) 时作出了共聚物组成与配比、转化率的关系算图及共聚物组成分布图.

3. 如果对共聚物组成均一性要求不十分严格, 含 85—95% 重氯乙烯的共聚物可以采用一次投料法由转化率来控制生产.

4. 上述简化算法可以推广于 $r_1 > 1$ 、 $r_2 < 1$ 而以单体 1 为主 (例如 $x^0 = 0.80$ 以上) 的共聚物组成的计算. 例如丙烯腈-乙酸乙烯酯 ($r_1 = 6.0$, $r_2 = 0.02$), 氯乙烯-乙烯基异丁基醚 ($r_1 = 2.0$, $r_2 = 0.02$), 丁二烯-苯乙烯 ($r_1 = 1.39$, $r_2 = 0.78$) 等的共聚合. 竞聚率差别愈大, 配料中活性单体含量愈多, 则共聚物组成随转化率的变化愈小, 组成分布也愈均一, 更有利于采用转化率来控制共聚物的组成.

摘 要

本文提出了氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物组成的简化算法, 作出了配比为 0.84—0.96 克分子分数氯乙烯时的共聚物组成算图和组成分布图. 如果对共聚物组成均一性的要求不十分严格, 含 85—95% (重量) 氯乙烯的共聚物可以由一次投料法来生产. 简化算法可以推广于 $r_1 > 1$ 、 $r_2 < 1$ 而以单体 1 为主的共聚物组成的计算.

参 考 文 献

- [1] R. L. Wakeman, "The Chemistry of Commercial Plastics", Reinhold, New York, 1947, pp. 352—363.
- [2] C. E. Schildknecht, "Vinyl and Related Polymers", Wiley, New York, 1952, pp. 398—402.
- [3] 古谷正之, "盐化ビニル樹脂", 日刊工业新闻社, 1962.
- [4] E. W. Rugeley, T. A. Feild, Jr., G. H. Fremon, Ind. Eng. Chem. **40**, 1724 (1948).
- [5] О. Б. Литвин, "Основы технологии синтеза каучуков", Госхимиздат, Москва, 1959, стр. 392.
- [6] R. J. Hanna, Ind. Eng. Chem. **49**, 208 (1957).
- [7] E. J. Emmer, S. G. Bankoff, Ind. Eng. Chem. **46**, 673 (1954).
- [8] M. Kučera, Chem. Prumysl. **7**, 443 (1957).
- [9] 陈桂英、周景文、王双源、安弘烈、佟建山, 氯乙烯-醋酸乙烯共聚合, 北京化工研究院资料, 1959.
- [10] E. J. Meehan, J. Polymer Sci. **1**, 318 (1946).
- [11] F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1519 (1948).
- [12] I. Rosen, W. E. Marshall, J. Polymer Sci. **56**, 501 (1962).
- [13] C. M. Thomas, J. R. Hinds, British Plastics **522** (1958).
- [14] T. Alfrey, Jr., J. J. Bonrer, H. Mark, "Copolymerization", Interscience, New York, 1952, p. 9.
- [15] F. R. Mayo, C. Walling, F. M. Lewis, W. F. Hulse, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1523 (1948).
- [16] I. Skeist, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1781 (1946).
- [17] S. G. Bankoff, R. N. Shreve, Ind. Eng. Chem. **45**, 230 (1953).

- [18] 陈国祥, 浙江大学塑料专业毕业论文, 1964.
[19] И. П. Лосев, О. Я. Федотова, "Практикум по химии высокополимерных соединений", Госхимиздат, Москва, 1959, стр. 73.
[20] H. Staudinger, J. Schneiders, Liebigs Ann. **541**, 151 (1939).
[21] G. Pezzin, G. Talamini, G. Vidotto, Makromol. Chem. **43**, 12 (1961).

THE CONTROL OF COMPOSITION OF VINYL CHLORIDE-VINYL ACETATE COPOIYMERS

PAN TSU-JEN, WANG I-FENG, ZHU JUAN-JUAN AND YEH ZHONG-QING
(Chekiang University)

ABSTRACT

A simplified method for calculating the composition of vinyl chloride-vinyl acetate copolymers has been proposed in this paper. The composition nomogram and the composition distribution diagram of the copolymer containing 0.84—0.96 mole fraction of vinyl chloride have been constructed. If strict uniformity in the composition of the copolymer is not required, the copolymer containing 85—95% vinyl chloride by weight may be manufactured by the once-charge method. The simplified method may be extended to compute the composition of other copolymer systems with $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ in which the monomer M_1 is the main component.