

丙烯腈的共聚合及其竞聚率的研究*

孙以实 馮新德**
(清华大学) (北京大学)

Mayo, Lewis 的共聚物组成方程式^[1]表明,共聚物的组成决定于两单体的竞聚率及两单体的配比。在绝大部分均相共聚合反应中,溶剂的性质对于共聚物组成没有影响^[1-3]。但是在乳液聚合等非均相共聚合反应中,由于单体在两相中溶解度不同,如果按照单体投料组成与所得的相应共聚物组成进行计算,则所得的竞聚率往往会发生改变^[4,5]。至于在均相溶液沉淀共聚合中的情况究竟如何,至今报导尚不多,意见也不同。Lewis 及 Walling 等^[2]曾指出,在这种情况下竞聚率不致发生变化。柚口贞夫等^[6,7]也认为丙烯腈(AN)与甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯腈(AN)与丙烯酸甲酯(MA)等单体在均相水溶液中进行沉淀共聚合时,其竞聚率也与相应的本体共聚合体系相似。但Brandrup^[3]认为在这种体系中竞聚率将受到反应介质性质的影响。Hill^[8]及 Drougas 等^[9]的报导中也有初步类似的结果,但未深入研究,因此并无定论。

本文就 AN-MMA 体系为例,测定了它们在本体聚合,在 N, N-二甲基甲酰胺、苯、二氧六环、环己烷、甲醇、水及甲醇与水的混合溶剂等不同介质中进行共聚合反应时,单体投料比与共聚物组成间的关系。得到了这些体系的共聚物组成曲线以及它们的竞聚率。此外,还研究了 AN-MMA 在水及环己烷的均相溶液中进行沉淀共聚合时,单体绝对浓度对共聚物组成的影响。

实 驗 部 分

原料

AN 及 MMA 均采用国产商品,经两次分馏提纯。其物理常数如下:

MMA, b.p. 99.7—100°C $n_D^{20} = 1.4123$

AN, b.p. 76.8—77.2°C $n_D^{20} = 1.3890$

所用溶剂为化学纯规格,并经过分馏提纯,或直接采用分析纯规格试剂。

聚合及后处理方法

AN-MMA 在水溶液中,以及在甲醇与水的混合溶液中的共聚合反应是在密闭的 500 毫升或 1 立升的单口反应瓶中静置进行。反应瓶放在恒温槽中,先加入一定量反应介质,然后通氮气排空气并立即用医用翻口橡皮塞密闭瓶口。单体及引发剂均用针筒注射入内。反应转化率根据体系的混浊度来控制,一般在 5% 左右。反应用对苯二酚终止,并加入浓的三氯化铝溶液使共聚物沉淀。沉淀经过过滤后用大量水洗,并用甲醇洗涤,然后烘至恒重。

* 1965 年 3 月 16 日收到。

** 参加本工作者尚有清华大学 1964 年毕业生孙韶瑜、韩宝仁和苏坚深。

AN-MMA 的本体聚合以及在其它溶剂中的共聚合反应是在封管中进行。封管在导入物料并于冷冻情况下,排去空气,充入氮气后,静置于恒温槽中进行反应。反应转化率根据体系的粘度或混浊度来控制,也在 5% 左右。在环己烷及苯为溶剂的体系中,用石油醚作沉淀剂,在另外的体系中均用甲醇作沉淀剂。产品洗净后烘至恒重。

分析方法

共聚物组成用 Kjeldahl 定氮法测定。本实验中用硒粉作催化剂,并加入无水硫酸铜及无水硫酸钠。根据这种分析方法,纯聚丙烯腈的含氮重量百分数稳定在 26.2%。本实验结果是根据这一标准来计算的。

数据处理方法

竞聚率的测定是采用直线交叉法,简易法及曲线示差法相结合的方法,但在本文中只将简易法作图表示。

结 果 与 讨 论

(一) 在各种不同反应介质中, AN-MMA 共聚体系的竞聚率及共聚物组成曲线。

表 1 AN-MMA 本体共聚合
温度 60°C 引发剂 过氧化苯甲酰(BPO)。

实 验 号	AN ₀	MMA ₀	转化率	共聚物 含氮重量%	$\frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$	$m_1/m_1 + m_2$	$f - 1/F$	f/F^2
1	0.01380	0.08646	3.6	1.71	0.138	0.115	-5.42	5.19
2	0.03052	0.07600	3.6	3.37	0.288	0.216	-1.79	1.69
3	0.04887	0.06400	4.0	4.88	0.448	0.300	-0.741	0.717
4	0.07025	0.05134	4.3	6.77	0.583	0.394	-0.251	0.337
5	0.09212	0.03658	4.1	8.95	0.721	0.493	-0.012	0.146
6	0.1191	0.02090	4.0	12.78	0.858	0.639	0.130	0.051
7*	0.1390	0.00859	2.4	18.77	0.943	0.822		
8*	0.1481	0.00287	1.7	22.97	0.982	0.927		

AN₀ 为丙烯腈 (AN) 起始投料克分子数; MMA₀ 为甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 起始投料克分子数; $[M_1]/[M_1] + [M_2]$ 代表 AN 在投料单体中所占克分子百分数的平均值, 它是根据起始浓度及反应停止时单体浓度平均计算的; $m_1/m_1 + m_2$ 代表 AN 在共聚物中所占的克分子百分数; F 代表 $[M_1]/[M_2]$; f 代表 m_1/m_2 。

* 随共聚反应进行, 反应体系出现共聚物沉淀。

表 2 AN-MMA 在不同介质中共聚合的竞聚率

介 质	温 度	r_{AN}	r_{MMA}	备 注
无	60°C	0.15±0.07	1.2±0.14	文献报导值 ^[2]
无	60°C	0.16	1.2	图 5
水	25°C	0.04	5.8	图 11, 12
甲 醇	60°C	0.12	1.5	图 10 单体总体积浓度为 15%
环 己 烷	60°C	0.4	0.75	图 9 单体总体积浓度为 40%

在二甲基甲酰胺(DMF)、苯、二氧六环中 $r_{AN} = 0.16$, $r_{MMA} = 1.2$ 见图 6—8。

兹将各体系相应的单体竞聚率, 和共聚物组成曲线分别作图如下:

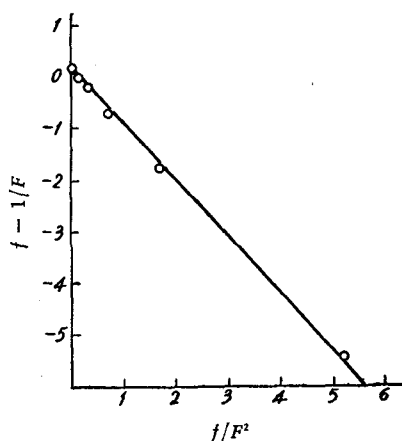


图1 AN-MMA 本体共聚合

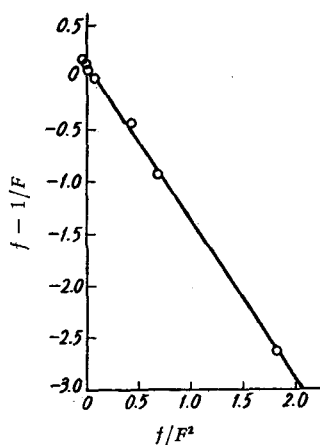


图2 AN-MMA 在甲醇中的共聚合

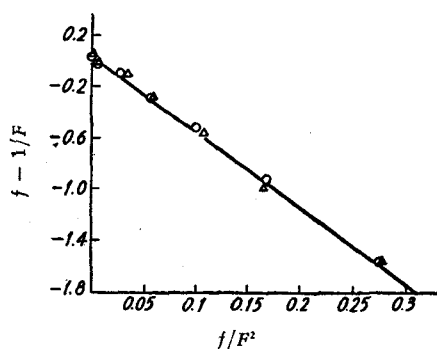


图3 AN-MMA 在水中的共聚合

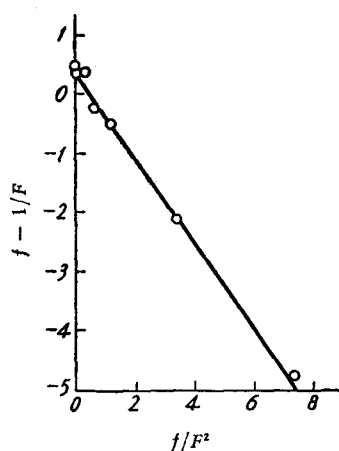
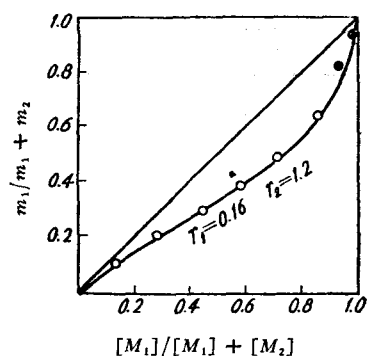
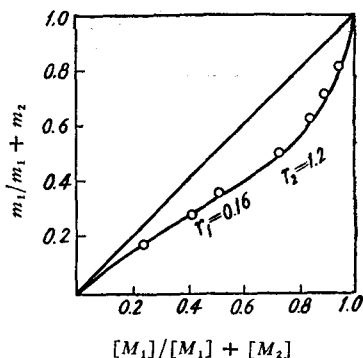


图4 AN-MMA 在环己烷中的共聚合

图5 AN-MMA 本体共聚合
○ 均相 ● 非均相图6 AN-MMA 在 N, N-二甲基
甲酰胺中的共聚合
温度 60° 引发剂 BPO

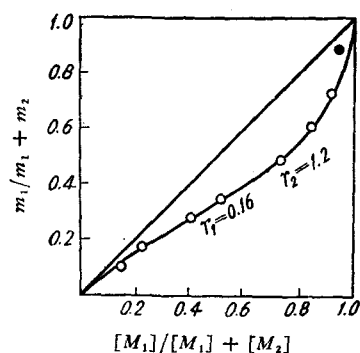


图7 AN-MMA 在二氧六环中的共聚合
●非均相 ○均相
温度 60° 引发剂 BPO

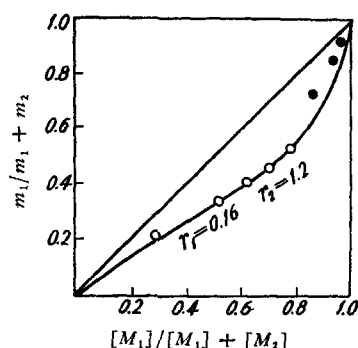


图8 AN-MMA 在苯中的共聚合
○均相 ●非均相
温度 60° 引发剂 BPO

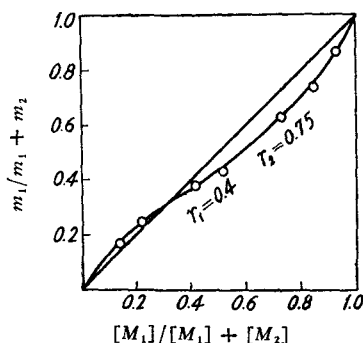


图9 AN-MMA 在环己烷中共聚合
温度 60° 引发剂 BPO

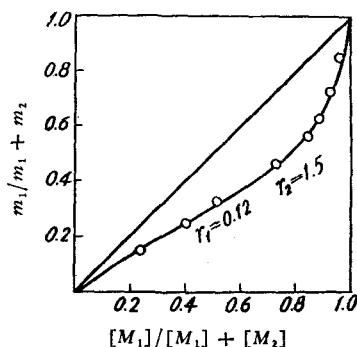


图10 AN-MMA 在甲醇中共聚合
温度 60° 引发剂 BPO

表3 AN-MMA 在水中共聚合图 12

温度 30°C 引发剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$

沉淀剂 甲醇与冲稀十倍的浓盐酸以体积比 2:1 配成的溶液

目的: 重复柚口贞夫^[6]实验条件

结果: 与图 11 的结果符合, 说明柚口贞夫等所得结果与事实不符。他们报导在此条件下测得的结果为

$$r_{\text{AN}} = 0.15 \pm 0.03 \quad r_{\text{MMA}} = 1.65 \pm 0.40$$

实验序号	AN_0	MMA_0	转 化 率	共聚物中含氮量%
1	0.05593	0.00284	7.1%	14.57
1'	0.05533	0.00280	3.23	13.66
2	0.05001	0.00597	6.23	8.55
2'			7.40	8.37
3	0.04708	0.01019	7.87	6.05
3'			7.10	5.90
4	0.03237	0.01639	5.0	3.59
4'			6.1	3.58

各实验点均使用 400 毫升蒸馏水作溶剂。

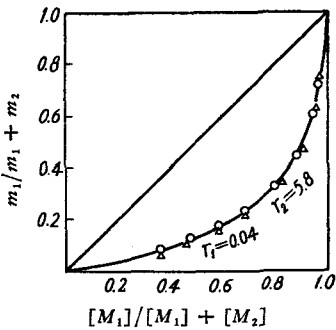


图 11 AN-MMA 在水中共聚合
温度 25° 引发剂 $K_2S_2O_8$ - $K_2S_2O_5$

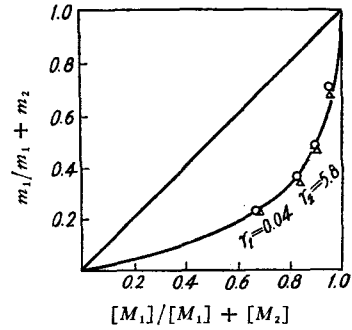


图 12 AN-MMA 在水中共聚合
30° 重复柚口贞夫条件, 见表 3

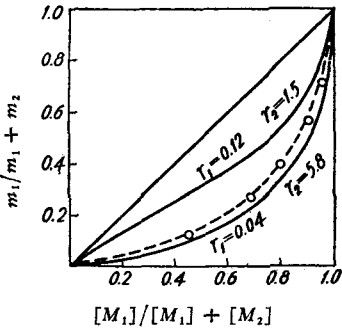


图 13 AN-MMA 在 1:4 甲醇与水
混合溶剂中共聚合

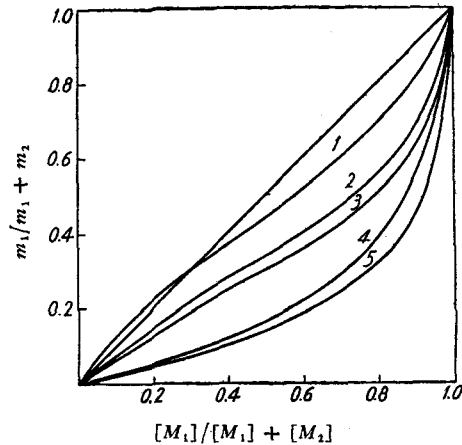


图 14 AN-MMA 在不同介质中共聚合
共聚物组成曲线的比较

(1) 环己烷 (2) 本体(均相) (3) 甲醇
(4) 1:4 甲醇与水混合溶剂 (5) 水

(二) 在 AN-MMA 均相溶液沉淀共聚合中单体绝对浓度对共聚物组成的影响。

表 4 AN-MMA 在水为溶剂的共聚合反应中单体绝对浓度对共聚物组成的影响

实验序号	$[AN]_0$ 克分子/升	$[MMA]_0$ 克分子/升	转 化 率	共聚物含氮重量 %	共聚物含 AN 重量%
1	0.08275	0.00934	8.6	8.50	32.4
2	0.1655	0.01868	6.9	9.01	34.4
3	0.3310	0.03736	6.4	8.85	33.8
4	0.6620	0.07472	6.5	8.80	33.6

表5 AN-MMA 在环己烷为溶剂的共聚合反应中单体绝对浓度对共聚物组成的影响

实验序号	[AN] ₀ 克分子/升	[MMA] ₀ 克分子/升	转 化 率	共聚物含氮重量 %	共聚物含 AN 重量%
1	0.3778	0.0702	4.0	17.50	66.5
2	0.5033	0.0936	4.0	17.65	67.1
3	0.7556	0.1404	4.0	18.25	69.4
4	1.0066	0.1872	4.0	18.68	71.0
5	1.5112	0.2808	4.2	18.50	70.3
6	2.0132	0.3744	3.9	18.04	68.6
7	2.4160	0.4493	4.1	17.90	68.0
8	3.0224	0.5616	4.1	17.80	67.4
9	4.8320	0.7488	4.0	15.30	58.2

上列实验结果指出,在 AN-MMA 的均相本体共聚合,以及在 N, N-二甲基甲酰胺、苯、二氧六圆等的均相溶液共聚合中,只要反应过程中共聚物始终能够溶解,则所得的共聚物组成并不由于介质性质不同而有所改变(图 5—8)。在这些体系中所测得的竞聚率都很一致,并且与 AN-MMA 本体共聚合体系的文献报导值^[2]也很相近。但是在本体共聚合以及在二氧六圆和苯为介质的共聚合反应中,当所得的共聚物内 AN 含量较高时,共聚物就在反应体系中形成沉淀。这时,所得的各实验点就与以 $r_{AN} = 0.16$ 及 $r_{MMA} = 1.2$ 所作的共聚物组成曲线有显著偏离。这种偏离显然不能归结为实验误差。

AN-MMA 在以环己烷、甲醇或水为溶剂时都为均相溶液沉淀共聚合反应。此时所得共聚物不论组成如何,都呈沉淀析出。如果以投料浓度作为反应地点浓度,并根据所得到的共聚物组成,即获得表 2 列举的竞聚率及共聚物组成曲线(图 9—11)。显然,这些结果与 AN-MMA 在均相本体共聚合中所得的竞聚率及相应的共聚物组成曲线是不同的,而且随着介质性质的不同,数据也互有差异。例如在用极性介质甲醇和水时,所得的共聚物组成曲线均在均相本体共聚合的共聚物组成曲线的下方,共聚物中 AN 含量下降。可以看到当介质的极性增强,则共聚物组成曲线下移更多(图 14)。但是如果在非极性溶剂环己烷中进行均相溶液沉淀共聚合时,则所得的共聚物组成曲线是在均相本体共聚合的共聚物组成曲线的上方,共聚物中 AN 含量上升。另外,当在苯、二氧六圆等非极性或极性较小的溶剂中进行均相溶液沉淀共聚合时,情况也是如此(图 7—9)。

上述实验结果表明,当反应体系中出现共聚物沉淀时,在相同的单体投料配比下,介质对所生成的共聚物的组成就有影响。我们认为,这可能是由于体系中出现了共聚物沉淀,链增长反应基本上在固相(共聚物沉淀)与液相(单体及介质)之间进行,这时反应地点的单体配比将是单体在沉淀界面的有效配比,而不同于单体在体系中的平均配比。因此可以设想,有效配比将与液相介质及固体共聚物的极性差别,以及两种单体的极性差别有关。例如,在极性介质水中,由于水的极性比固体共聚物的大,同时 AN 单体的极性又比 MMA 单体的大,因此在固体共聚物界面上, MMA 所占的有效配比就有可能比它在水中占的大,而 AN 所占的有效配比就比水中为少,从而所得曲线在本体聚合曲线的下方。在环己烷中,由于共聚物固体的极性比环己烷的强,因此情况恰好相反,所得曲线在本体聚合曲线的上方。此外根据这两体系的单体竞聚率,可以计算出随着生成共聚物组成的不同,

两单体的投料配比与两单体在反应地点的有效配比之间的比值的变化，如表 6，7 所示。以水为介质时，当共聚物组成中 AN 含量越小，则共聚物的极性与水的极性差别越大，这时投料单体配比与实际反应地点单体有效配比的比值也越大；在环己烷中，当共聚物组成中含 AN 越小，共聚物与环己烷的极性差别也就越小，则反应地点单体有效配比与单体投料配比的比值就变小。因此我们初步认为，由于共聚物沉淀的出现，共聚反应主要是在固相共聚物与液相界面进行，这时反应地点的浓度配比就不同于投料浓度配比，其有效配比决定于两单体极性的差别以及介质和共聚物间极性的差别。如果两种共聚单体的极性差别较大，则介质的影响就较显著。

表 6 AN-MMA 在水中共聚，当共聚物组成改变时，单体投料配比与反应地点有效配比的比值变化

生成共聚物的组成 $m_1/m_1 + m_2$	反应地点两单体有效配比 $[AN]'/[MMA]'$ 克分子比	实际所需两单体平均投料配比 $[AN]/[MMA]$ 克分子比	$\frac{[AN]/[MMA]}{[AN]'/[MMA]'}$
0.1	0.143	0.71	5.0
0.3	0.71	3.52	5.0
0.5	2.68	11.8	4.4
0.7	9.31	39.2	4.2

表 7 AN-MMA 在环己烷中共聚，当共聚物组成变化时，反应地点单体有效配比与实际单体平均投料配比的比值变化

生成共聚物的组成 $m_1/m_1 + m_2$	实际所需两单体平均投料配比 $[AN]/[MMA]$ 克分子比	反应地点两单体有效配比 $[AN]'/[MMA]'$ 克分子比	$\frac{[AN]/[MMA]}{[AN]'/[MMA]'}$
0.1	0.0917	0.143	1.56
0.3	0.427	0.71	1.65
0.5	1.37	2.68	1.96
0.7	4.26	9.31	2.18

均相溶液沉淀共聚合反应在实际生产中早被采用，因此了解在这种体系中影响共聚物组成的因素及其规律性是有实际意义的。例如，要合成含 AN 克分子百分数为 80% 而组成均匀的 AN-MMA 共聚物，根据本实验结果，在用纯水作介质时，则需要经常保持体系中 AN 与 MMA 的克分子数比在 98.8:1.2 左右，这是相当困难的。如改用极性较小的甲醇，则 AN 与 MMA 的克分子数比只需保持在 96.5:3.5 左右，这从曲线上看来就容易一些。其实只要在水中加入部分甲醇以降低其极性，例如加 1/4 体积的甲醇，这时体系中 AN 与 MMA 克分子数比只需保持在 97:3 左右，也比较容易。此外，图 9 指出，由于改用环己烷为介质，AN-MMA 的共聚合曲线比较接近于对角线，看来更有利于控制共聚物的组成；又由于曲线与对角线相交，出现了 AN-MMA 恒比共聚合的有利条件。

在两种单体能全溶于水的情况下，进行水溶液沉淀共聚合时，改变单体绝对浓度对共聚物组成没有可觉察的影响，只有当单体浓度极稀时，共聚物中含 AN 的比例才略有下降（表 3）；而在环己烷中，随着单体不断被介质所稀释，共聚物组成与相应的均相本体共聚合的组成间的偏差加大，但在达到一定程度后，再进一步稀释时，这种偏差又开始略有减小。这一现象至少说明在均相溶液沉淀共聚合中，应该注意单体的绝对浓度。至于其影响共

聚物组成的原因还值得进一步研究。

摘 要

通过 AN-MMA 在单体以及在 N, N-二甲基甲酰胺, 二氧六圆、苯、环己烷、甲醇及水等溶剂中进行溶液共聚合的研究, 得到以下结论:

1. 证实了介质对一定共聚体系的均相溶液沉淀共聚合的竞聚率是有影响的。
2. 提供了本共聚体系在多种介质中进行溶液共聚合时的竞聚率数据及有关的共聚物组成曲线。同时在水溶液共聚合中, 证明柚口贞夫^[6]所报导的实验数据与事实不符。
3. 根据实验结果, 作者初步认为, 在均相溶液沉淀共聚合反应中, 共聚物组成所以发生变化可能是由于反应地点有效配比与单体投料配比出现差距所导致。而有效配比与两单体极性的差别以及介质与共聚物的极性大小有关。
4. 在均相溶液沉淀共聚合中, 尤其是采用非极性有机介质时, 单体的绝对浓度对共聚物组成也有一定的影响。

参 考 文 献

- [1] F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1579 (1944).
- [2] F. M. Lewis, C. Walling, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1519, 1533 (1948).
- [3] J. Brandrup, Faserforsch. u. Textiltech. **12**, 133, 213 (1961).
- [4] R. G. Fordyce, E. C. Chapin, J. Am. Chem. Soc. **69**, 581 (1947).
- [5] Moriya Uchido, Hideo Nagao, Bulletin Chem. Soc. Japan, **30**, 311, 314 (1957).
- [6] 柚口贞夫, 渡边正元, 高分子化学 (日本) **15**, 129 (1958).
- [7] 柚口贞夫, 渡边正元, 高分子化学 (日本) **18**, 613 (1961).
- [8] E. H. Hill, J. R. Caldwell, J. Polymer Sci. **47**, No. 149, 397 (1960).
- [9] J. Drougas, R. L. Guile, J. Polymer Sci. **55**, No. 161, 297 (1961).

STUDIES ON ACRYLONITRILE COPOLYMERIZATION —MONOMER REACTIVITY RATIO IN SOLUTION PRECIPITATION COPOLYMERIZATION

SWEN EEH-SHIH VOONG SING-TUH

(*Tsing-Hua University*)

(*Peking University*)

ABSTRACT

Through the study of the copolymerization of AN and MMA in bulk and in solution of N,N-dimethylformamide, dioxane, benzene, cyclohexane, methanol and water, the following results have been obtained:

1. In solution precipitation copolymerization, it has been proved that solvents do influence the monomer reactivity ratios for certain monomer pairs.

2. The copolymer composition curves and the monomer reactivity ratios of such copolymerization system in different solvents were obtained. It has been proved that the result of the copolymerization of AN and MMA in water obtained by Sadao Yuguchi^[6] was not correct.

3. According to the above experimental results, we incline to believe that the change of the copolymer composition in precipitation copolymerization seems to be due to the difference between the effective composition of the reacting monomers in the reaction site and the average composition of the monomer in the system. The effective composition of the reacting monomers then would be reasonably assumed to relate both with the difference between the polarities of the two monomers and with the difference between the polarities of the liquid medium and the solid copolymer.

4. In precipitation copolymerization, the concentration of monomer also influences the copolymer composition in certain cases.