

合成化学均匀的共聚物

史悠彰

作为合成新高分子化合物最重要方法的共聚反应,具有很大的意义,它能使我们按照需要而改变聚合物的性质。如合成橡胶中的异丁橡胶(异丁烯与丁二烯的共聚物),丁苯橡胶(丁二烯与苯乙烯的共聚物),丁腈橡胶(丁二烯与丙烯腈的共聚物);合成树脂与合成纤维中的沙纶(Saran)(氯乙烯与偏二氯乙烯的共聚物),维尼纶与维尼纶 HH (Vinyon HH)(氯乙烯与醋酸乙烯酯的共聚物),维尼纶 N (氯乙烯与丙烯腈的共聚物)等,均是近代共聚物中最重要的代表物。

共聚物的理化性质,主要决定于参予共聚的化学成份的组成及这些共聚组分在整个聚合物分子链中分布的均匀性。怎样得到化学均匀的共聚物,实为共聚反应中主要的控制关键。因参予反应单体的相对反应性与相对反应速度的不同,使聚合物组成中共聚单体的比例与反应单体比例不一致^[1-3]。例如合成 Vinyon N 系氯乙烯与丙烯腈的共聚物,共聚反应时氯乙烯与丙烯腈的起始单体重量比为 92/8;而其最初形成的共聚物的组成即为 60/40^[4];若继续这样进行反应,则其所形成共聚物的组成因单体比例的不断改变而不同。因此为要得到化学组成均匀的共聚物,必须在整个共聚反应的过程中,经常保持恒定的单体比。通常在进行分批共聚时,将活性较大的单体采取部分地或连续地加入法^[4-5]。一般对单体加入量的计算与控制比较麻烦而费时。

在此所介绍的方法,主要应用于分批共聚操作,使保持恒定的反应单体比例,借以得到化学均匀的共聚物。从方程式可计算而绘制加入的单体量与转化率关系曲线,由分析得到的转化率可直接自图上查出应加之单体量,使复杂的共聚操作变为简便而正确。

方程式的推导

在等温自由基式的共聚反应中,单体与共聚物组成之间的关系式为^[6-9]:

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{(A)}{(B)} \times \frac{r_1(A) + (B)}{(A) + r_2(B)} \quad (1)$$

此处(A)与(B)为单体 A 与 B 的分子浓度, r_1 与 r_2 为单体竞聚率(monomer reactivity ratio)。

若 W'_1 与 W'_2 为单体 A 与 B 的重量, M_1 与 M_2 为其相应的分子量,则式(1)可用下式表示之^[10]:

$$\frac{d(W'_1/M_1)}{d(W'_2/M_2)} = \frac{(W'_1/M_1)}{(W'_2/M_2)} \times \frac{r_1(W'_1/M_1) + (W'_2/M_2)}{(W'_1/M_1) + r_2(W'_2/M_2)} \quad (2)$$

若 W'_1 与 W'_2 之比保持为一恒定常数 R,则式(2)可以表示为:

$$\frac{dW'_1}{dW'_2} = k \frac{W'_1}{W'_2} \text{ 或更简单地表示为:}$$

$$\frac{\text{共聚物中单体 A}}{\text{共聚物中单体 B}} = k \frac{\text{单体 A}}{\text{单体 B}} \quad (3)$$

此处

$$k = \frac{r_1 R M_2 + M_1}{R M_2 + r_2 M_1} \quad (4)$$

k 对恒定单体比的等温反应为一常数。

若 W_1 为原始装入聚合釜中单体 A (两种单体中活性较大的单体) 的重量; W_2 为原始装入聚合釜中单体 B 的重量; W_a 为在共聚反应进行中单体 A 所添加之总量, 则方程式 (3) 可改变为下式:

$$\frac{W_1 + W_a - W'_1}{W_2 - W'_2} = k \frac{W'_1}{W'_2} \quad (5)$$

为了共聚物化学组成均匀不变, 单体比自始至终必须恒定, 所以:

$$\frac{W'_1}{W'_2} = \frac{W_1}{W_2} \quad (6)$$

若“固体物”定为共聚物与所加入不挥发不反应的固体, 则在混合物中的固体部分表示如下:

$$\begin{aligned} \text{固体部分} &= \frac{\text{共聚物} + \text{不挥发不反应之固体}}{\text{不反应物} + \text{残余单体} + \text{形成之共聚物}} \text{ 或} \\ \frac{S}{100} &= \frac{[(W_2 - W'_2) + (W_1 + W_a - W'_1)] + W_s}{W_n + (W'_1 + W'_2) + [(W_2 - W'_2) + (W_1 + W_a - W'_1)]} \end{aligned} \quad (7)$$

此处 S 为“固体物”的重量百分比, W_n 为所加入的不反应物的重量, W_s 为所加入不挥发不反应固体的重量。

自式(6)解得之 W'_2 代入式(5)得

$$W_1 + W_a - W'_1 = k(W_1 - W'_1) \quad (8)$$

自上式解得之 W'_1 , 自式(6)解得 W'_2 代入式(9)消去 W'_1 与 W'_2 得:

$$\frac{S}{100} = \frac{W_a \left(\frac{k + 1/R}{k - 1} \right) + W_s}{W_n + W_1 + W_2 + W_a} \quad (9)$$

令

$$G = \frac{100(k + 1/R)}{k - 1} \quad (10)$$

$W_t = W_n + W_1 + W_2$, 则从式(9)可解得 W_a 之操作方程式为:

$$W_a = \frac{W_t S - 100 W_s}{G - S} \quad (11)$$

聚合引发剂在共聚混合物中只占极小的一点, 除 S 极小时外一般可以不計。

从操作方程式(11)可以看出, 在共聚进行中单体 A 的加入量 W_a 是固体物 S 的函数, 由此可以繪制 W_a 与 S 关系之曲线图, 在反应进行中取样测定 $S\%$ 后即可直接自图上查得单体 A 添加之总量 W_a 。

举例说明

为了明确起见, 兹就 Vinyon N 共聚反应举例说明之。因氯乙烯为一易挥发物, 故共聚必须在具有搅拌设备的高压釜内进行。详细数据列于表 1^[11]。

表 1 Vinyon N 的共聚配料

蒸馏水(溶剂)	3954 克
丙烯腈(单体 A)	52 克
氯乙烯(单体 B)	600 克
乙 醛	32 克
乳化剂	7 克
过硫酸钾(引发剂)	7 克
合 計	4652 克
聚合温度	50 °C

在反应单体的重量比:丙烯腈/氯乙烯 = 8/92; 而共聚物中的单体重量比则为 40/60。根据以上数据,可以算出以下各值:

$$W_t = 4652 \text{ 克}$$

$$W_s = 14 \text{ 克(乳化剂,引发剂)}$$

$$k = 40/60 \times 92/8 = 7.67 \text{ [从式(3)]}$$

$$R = 8/92 = 0.087$$

$$G = \frac{100(7.67 + 92/8)}{7.67 - 1} = 287.5 \text{ [从式(10)]}$$

故

$$W_a = \frac{4652 \cdot S - 1400}{287.5 - S} \text{ [从式(11)]} \quad (13)$$

按式(11)计算出各 S 时的 W_a 。画成工作曲线如图 1, 则在共聚反应进行中周期性地取样分析,

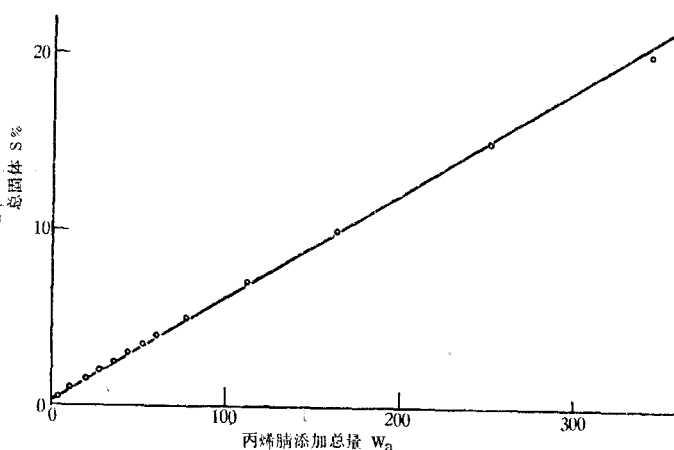


图 1

测出总固体 S 即可按工作曲线找出丙烯腈的添加总量,得到组成均匀的共聚物。

参 考 文 献

- [1] C. C. Price, J. Polymer Sci., **1**, 83 (1946).
- [2] T. Alfrey and C. C. Price, J. Polymer Sci., **2**, 101 (1947).
- [3] C. C. Price, J. Polymer Sci., **3**, 772 (1948).
- [4] E. W. Rugeley, T. A. Feild, Jr., and G. H. Fremon, Ind. Eng. Chem., **40**, 1724 (1948).
- [5] R. B. Richards, L. B. Morgan and I. Harris, "Fibres From Synthetic Polymers" Edited by R. Hill, 1953, P. 74—75.
- [6] H. Dostal, Monatsh., **69**, 424 (1936).
- [7] T. Alfrey, and G. Goldfinger, J. Chem. Phys., **12**, 205 (1944).
- [8] F. R. Mayo, and F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1594 (1944).
- [9] F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2050 (1944).
- [10] R. J. Hanna, Ind. Eng. Chem., **49**, 208 (1957).
- [11] U. S. Pat., **2**, 420, 330, May 13, 1947.