

· 研究简报 ·

St/AN 乳液共聚合的表现竞聚率和恒比组成*

武利民 李伯耿 于在璋 潘祖仁

(浙江大学国家聚合反应工程重点实验室, 杭州, 邮政编码: 310027)

关键词 表现竞聚率、恒比组成

共聚合中竞聚率的正确测算对于研究共聚物组成与单体配料比及转化率的关系、共聚物组成分布及链段分布和共聚合机理都有重要意义。对于大多数二元自由基共聚体系, 聚合方法不同对竞聚率无影响, 但对某些聚合体系, 如苯乙烯/丙烯腈, 不同的聚合方法测得的“竞聚率”会有所不同。一般文献报道^[1], 苯乙烯/丙烯腈自由基共聚合, 60℃下的竞聚率分别为 $r_{St} = 0.41 \pm 0.08$, $r_{AN} = 0.04 \pm 0.04$, 均系本体聚合的实验结果。为此, 本文考察了苯乙烯/丙烯腈乳液共聚合的“竞聚率”和恒比共聚组成。

1. 原料及聚合操作

苯乙烯和丙烯腈均系新鲜蒸馏。十二烷基硫酸钠为分析纯, 纯度 >99%。过硫酸铵为分析纯。去离子水。

在装有搅拌器、温度计、冷凝管和气体导入管的夹套玻璃反应器中 (D6 cm, L12 cm), 加入去离子水, 十二烷基硫酸钠, 苯乙烯和丙烯腈混和物。通氮气, 搅拌并加热至所需温度, 55℃, 加入过硫酸铵水溶液, 引发聚合。控制转化率在 10% 下取样分析。聚合反应维持在 55 ± 0.2℃ 进行。

2. 表征

元素分析 仪器为 Perkin-Elmer 240 C 型元素分析仪, 样品经数次沉降, 洗涤后, 真空干燥至恒重。

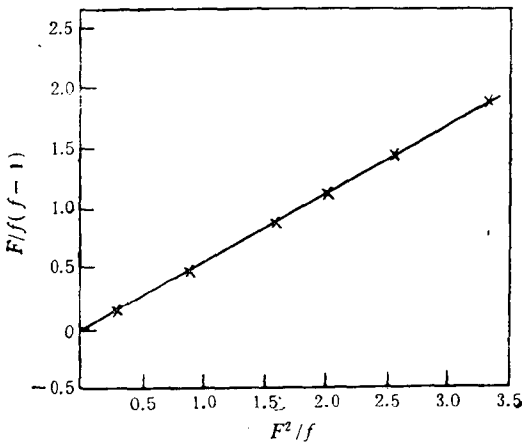


图1 St/AN 二元共聚系中 $F(f-1)/f \sim F^2/f$ 关系

其它实验条件一定, 在 $St/AN = 0.6/0.4 - 0.8/0.2$ 摩尔进料比范围内, 考察了初期共聚物中碳、氮、氢百分含量及其组成。实验结果如表 1:

根据 Mayo-Lewis 微分方程,

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1}$$

* 1990年4月19日收到; 国家教委博士点专项科研资助项目并得到国家自然科学基金委的资助。

表 1 元素分析实验结果(乳液)

序号	指标 数值	样品重 (mg)	重量百分含量(%)			单体进料摩尔比 St/AN	初期共聚物组成 St/AN(摩尔比)
			C	N	H		
1		0.8743	81.39	2.376	7.8204	0.80/0.20	3.71
		0.7355	81.39	2.231	8.217		
2		0.8467	85.26	3.416	7.767	0.75/0.25	2.61
		0.6083	85.301	3.324	7.302		
3		0.8042	85.36	4.188	7.879	0.70/0.30	2.24
		0.8006	85.38	4.357	7.591		
4		0.7575	85.98	4.521	7.6305	0.67/0.33	2.04
		0.7974	86.03	4.502	7.526		
5		0.7355	86.05	4.649	7.568	0.64/0.36	1.96
		0.8005	86.05	4.613	7.501		
6		1.077	86.64	5.294	7.522	0.55/0.45	1.6
		0.8240	86.34	5.189	7.423		
7		0.8960	86.53	6.044	7.490	0.40/0.60	1.26
		1.009	86.54	5.767	7.628		

$$\text{令 } [2] f = \frac{dM_1}{dM_2}, \quad F = \frac{M_1}{M_2}, \quad \text{则}$$

$$f = F \frac{r_1 F + 1}{r_2 + F}$$

整理,得

$$\frac{F}{f} (f - 1) = r_1 \frac{F_2}{f} - r_2$$

在本文所研究的体系中,设 $f = \frac{dM_{St}}{dM_{AN}}$, $F = \frac{M_{St}}{M_{AN}}$, 以 $F(f-1)/f$ 对 F^2/f 作图 1, 从而,求得苯乙烯/丙烯腈的“竞聚率”分别为 $r_{St} = 0.536$, $r_{AN} = 0.0199$ 。显然,这一数值与其本体共聚合值相差甚远。Fordyce 和 Chapin 等人在相同条件下测定了苯乙烯/丙烯腈本体共聚和乳液共聚组成关系后也发现:虽然乳液共聚组成曲线很接近本体共聚组成曲线,但丙烯腈在乳液共聚物中所占摩尔分数总是略小于相应的本体共聚物中所占摩尔分数。

为消除实验中可能产生的误差,本文又在相同的条件下考察了 St/AN 分别为 0.67/0.33 和 0.61/0.39 的摩尔进料比下,初期本体共聚物组成,结果如表 2:

表 2 元素分析实验结果(本体)

序号	指标 数值	样品重 (mg)	重量百分含量(%)			单体进料比 St/AN(mole比)	初期共聚物组成 St/AN(mole比)
			C	N	H		
1		0.8020	84.94	4.907	8.245	0.67/0.33	1.835
		0.8113	84.95	4.913	8.257		
2		0.8005	86.46	5.684	8.372	0.61/0.39	1.613
		0.8142	86.51	5.685	8.425		

仅利用 Mayo-Lewis 微分方程,解下列方程组:

$$1.835 = \frac{0.67}{0.33} \times \frac{0.67r_1 + 0.33}{0.33r_2 + 0.67} \quad (1)$$

$$1.613 = \frac{0.61}{0.39} \times \frac{0.61r_1 + 0.39}{0.39r_2 + 0.61} \quad (2)$$

得苯乙烯/丙烯腈本体共聚合的竞聚率分别为

$$r_{st} = 0.44$$

$$r_{AN} = 0.0805$$

与文献报道值相符。

理论指出,在乳液聚合中,大多数单体分子以单体液滴形式分散,并有少量单体分子在水相中形成真溶液,增溶于胶囊中的单体则为主要引发场所,聚合主要在乳胶粒内进行。苯乙烯和丙烯腈在水相中(包括胶囊和乳胶粒中)和非水相中的分配系数不同,二者的溶解度数据可间接给予启示:

	100 克水, 60°C	100 克 4%阴离子表面活性剂溶液, 60°C
苯乙烯	0.96±0.05 克	1.3±0.3 克
丙烯腈	11.0±0.1 克	12.8±1.2 克

溶解度数据表明: 阴离子表面活性剂增溶苯乙烯的效果好于丙烯腈。也即是, 苯乙烯在胶囊中所占比例大于其单体混和物进料比; 相应的, 丙烯腈在胶囊中所占比例则小于其进料比。根据胶囊成核机理, 在苯乙烯/丙烯腈乳液共聚合中, 设想引发剂分解的自由基与水相中苯乙烯或丙烯腈分子反应时, 在进行引发和有限增长后立即扩散进入胶囊进行继续增长反应, 由于胶囊中增溶单体苯乙烯/丙烯腈比例大于其进料比(也相当于本体共聚单体比), 因而, 相对本体共聚而言, 初期乳液共聚物中含有更多的苯乙烯分子结构单元, 更少的丙烯腈分子结构单元。

然而, 迄今为止的测算二元自由基共聚体系竞聚率的方法均是基于 Mayo-Lewis 方程及其衍生式。而在该方程中

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1}$$

M_1 、 M_2 系指单体反应区的摩尔浓度, 对于大多数二元共聚系来说, 在反应区单体摩尔浓度与体系中摩尔浓度相等, 并且在小于 10% 转化率下, 近似等于其单体进料浓度, 因而可以用单体进料比代替式中 M_1 和 M_2 。而在苯乙烯/丙烯腈乳液共聚合中, 正如前面所讨论的, 单体在反应区-胶囊中的浓度与其进料比相差甚远, 并且难以测定, 只能仍沿用单体进料比来代替式中 M_1 和 M_2 , 以测算竞聚率, 显然, 这样得到的竞聚率与文献值相差甚远。但在其本体共聚中, 其反应区浓度近似等于单体进料比, 因而利用单体进料比并根据 Mayo-Lewis 方程得到的竞聚率近似等于真实竞聚率, $r_i = k_{ii}/k_{ij}$ 。为此, 我们将苯乙烯/丙烯腈乳液共聚合的“竞聚率”称为表观竞聚率。

在许多实际应用中, 如合成 ABS、ASA 树脂中, 表观竞聚率较真实竞聚率显得更为重要。

以丙烯腈在单体混合物和初期共聚物中所占摩尔分数分别为横坐标和纵坐标, 得到

共聚物初期组成与单体进料比的关系,如图 2 所示。根据 $F_{St}/F_{AN} = (r_{AN} - 1)/(r_{St} - 1)$, 计算得苯乙烯/丙烯腈乳液共聚恒比组成为 $St/AN = 80/20$ (wt 比), 而根据文献值, 本体共聚恒比组成为 $St/AN = 75/25$ 。

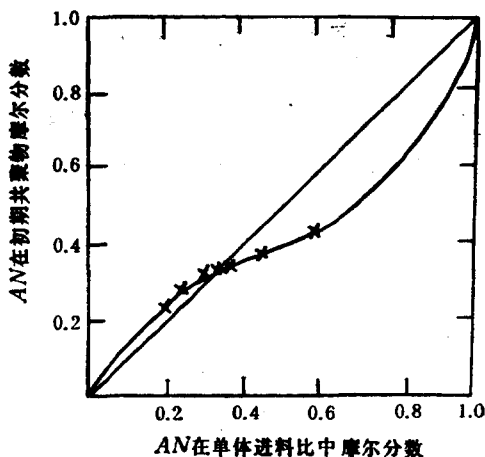


图 2 初期共聚物组成与单体进料比关系

参 考 文 献

- [1] 应圣康、余丰年,编《共聚合原理》,化学工业出版社,1934。
 [2] Fineman M. and Ross S. D., *J. Polym. Sci.*, 1950, 5, 259.

APPARENT REACTIVITY RATIOS AND AZEOTROPIC COMPOSITION OF ST/AN EMULSION COPOLYMERIZATION

WU Limin, LI Bogeng, YU Zaizhang and PAN Zuren

(National Polymerization Reaction Engineering Lab, Zhejiang University, Hangzhou Post code 310027)

ABSTRACT

Because the concentration in reaction part is different from that in feed mixture, the reactivity ratios of styrene and acrylonitrile emulsion copolymerization obtained from Mayo-Lewis differential equation are called apparent reactivity ratios by us and $r_{St} = 0.536, r_{AN} = 0.0199$, respectively, and their azeotropic composition is $St/AN = 80/20$ (wt ratio).

Key words Apparent reactivity ratios, Azeotropic composition