

温度对丙烯腈-丙烯酸甲酯水相沉淀 共聚合竞聚率的影响*

黄次沛 李维汉 周振豪 穆向阳**

(华东纺织工学院)

摘 要

应用气相色谱法研究了温度对丙烯腈-丙烯酸甲酯水相沉淀共聚合竞聚率的影响。测得 30℃ 时 $r_1 = 0.96$, $r_2 = 1.18$; 40℃ 时 $r_1 = 0.83$, $r_2 = 1.17$; 50℃ 时 $r_1 = 0.70$, $r_2 = 1.17$; 60℃ 时 $r_1 = 0.68$, $r_2 = 1.10$ 。竞聚率与反应温度的关系为: $\ln r_1 = -4.043 + 1207/T$, $\ln r_2 = -0.01360 + 51.68/T$ 。发现共聚物沉淀粒子的表面吸附作用对该共聚体系竞聚率的温度依赖性有很大影响。

Bamford 等^[1]论述了共聚合反应温度对单体竞聚率的影响, Alfrey 等^[2]及山田瑛^[3]对此也作了较详细的归纳分析。

二步法生产腈纶多以丙烯腈和丙烯酸甲酯为单体, 采用水相沉淀共聚合的方法。因此本文用气相色谱法^[4]测定不同温度下的竞聚率, 研究温度对两单体水相沉淀共聚合竞聚率的影响, 既有理论意义, 又有实用价值。

实验方法和结果

1. 试剂

丙烯腈 (AN) 和丙烯酸甲酯 (MA) 均为化学纯, 以无水氯化钙干燥一昼夜后精馏纯化。AN 收集 77.3~77.4℃ 馏分, 折光指数 $n_D^{25} = 1.3890$, MA 收集 79.6~80℃ 馏分, 折光指数 $n_D^{25} = 1.4015$ 。过硫酸钾, 分析纯。亚硫酸氢钠, 化学纯。对苯二酚, 化学纯。无离子水, 电导 $< 10^{-6}$ 欧姆⁻¹。高纯氮气, 用前以焦性没食子酸除氧, 经浓硫酸脱水。

2. 共聚合方法及试样制备

将定量的 AN 和 MA (AN:MA = 0.9:0.1 ~ 0.1:0.9 (克分子比)) 及单体重量 1% 的过硫酸钾-亚硫酸氢钠 (其克分子比为 1:1) 置于 80 毫升试管中, 用无离子水配成浓度为 2.5% 的混合液 60 克 (均相溶液), 反复充氮后封闭试管, 并分别置于 30、40、50、60 ± 1℃ 的恒温水浴中进行静态共聚合。总转化率控制在 10% 以下。在装有阻聚剂对苯二酚 (相对于引发剂克分子数 4.5 倍) 和定量的冷无离子水的 50 毫升容量瓶中, 分别加入

* 1983年2月19日收到。

** 袁雨萍及顾仲浩、周南铮参加本工作。

一定量的反应前、后的混合液和聚合液, 单体的含量控制在 500—800ppm 之间。试样于冰浴中保存, 待分析用。

3. 试样分析

使用 100 型气相色谱仪。色谱柱长 2 米, 内装 4 份涂有 15% 1,2,3,4-四氰乙氧基甲基甲烷的硅藻土(80—100 目)和 1 份涂有 15% 山梨醇的硅藻土, 在氮气流中 100℃ 下老

表 1 不同温度下的 AN-MA 水相沉淀共聚合实验数据

温度 (℃)	序号	配 料 单 体 中				共 聚 物 中			
		AN		MA		AN		MA	
		克	克分子 $\times 10^3$	克	克分子 $\times 10^3$	克	克分子 $\times 10^4$	克	克分子 $\times 10^4$
30	1	1.1821	22.28	0.3082	3.580	0.0736	13.87	0.0205	2.381
	2	0.8825	16.63	0.6239	7.247	0.0863	16.27	0.0618	7.179
	3	0.4278	8.063	1.0652	12.37	0.0181	3.411	0.0594	6.900
	4	0.3344	6.302	1.1012	12.79	0.0192	3.619	0.0626	7.271
	5	0.1043	1.966	1.4599	16.96	0.0023	0.4300	0.0392	4.553
40	6	1.2926	24.36	0.2325	2.701	0.0687	12.95	0.0147	1.708
	7	1.1743	22.13	0.3259	3.786	0.0559	10.54	0.0198	2.300
	8	1.0619	20.01	0.2261	2.626	0.1349	25.42	0.0328	3.810
	9	1.0600	19.98	0.4345	5.047	0.0377	7.105	0.0194	2.253
	10	0.0970	1.828	1.3881	16.12	0.0050	0.9420	0.0706	8.201
50	11	1.2541	23.64	0.3008	3.494	0.0642	12.10	0.0212	2.463
	12	1.0841	20.43	0.4335	5.035	0.1093	20.60	0.0609	7.074
	13	0.9239	17.41	0.6159	7.154	0.0781	14.72	0.0661	7.678
	14	0.5628	10.61	0.9537	11.08	0.0583	10.98	0.1286	14.94
	15	0.4490	8.462	1.0843	12.60	0.0596	11.23	0.1822	21.16
60	16	1.2732	24.00	0.2276	2.644	0.1129	21.28	0.0276	3.206
	17	1.1691	22.03	0.3214	3.733	0.1232	23.22	0.0515	5.982
	18	0.9023	17.01	0.6492	7.541	0.0779	14.68	0.0752	8.735
	19	0.7272	13.71	0.7760	9.014	0.0798	15.04	0.0864	10.04
	20	0.4276	8.059	1.0489	12.18	0.0341	6.427	0.1109	12.88
	21	0.2070	3.901	1.3285	15.43	0.0207	3.901	0.1699	19.74

表 2 不同温度下 AN-MA 水相沉淀共聚合的竞聚率

温度(℃)	FR 法			KT 法		
	r_1	r_2	相关系数	r_1	r_2	相关系数
30	0.9600	1.177	0.9962	0.9783	1.206	0.9833
40	0.8298	1.165	0.9947	0.8105	1.050	0.9938*
50	0.7000	1.167	0.9990	0.7061	1.186	0.9978
60	0.6778	1.099	0.9924	0.6956	1.136	0.9742
70 ^[4]	0.5962	1.184	0.9966	0.5717	1.149	0.9971

* 取 $\alpha = 10$

化 30 小时后使用。柱温 76°C, 进样量 1 微升, FID 检测器。在本实验条件下, AN 和 MA 的保留时间分别为 3 分钟和 2 分 17 秒。

峰高与样品浓度范围的关系见图 1。由图 1 可见, 当 AN 与 MA 浓度在 100—900 ppm 之间时, 被测物浓度和峰高呈线性关系。

AN 和 MA 均用峰高单点校正法定量, 以反应前的混合液中 AN 和 MA 的含量作基准, 据式(1)^[4]:

$$W_i = W_i^0 \cdot \phi_2 / \phi_1 \cdot H_2 / H_1 \quad (1)$$

(式中 W_i^0 、 W_i 分别为聚合前混合液中单体 i 的重量和聚合液中单体 i 的残余重量; ϕ_1 、 ϕ_2 分别为聚合前后样品的稀释倍数; H_1 、 H_2 分别为聚合前后样品分析时的峰高)。计算聚合液中 AN 和 MA 的残余含量, 再由 $W_i^0 - W_i$ 得共聚物中 AN 和 MA 的量。

4. 实验结果

不同温度下 AN 和 MA 水相沉淀共聚合的数据见表 1。

将表 1 数据分别按 Fineman-Ross 法^[5](简称 FR 法)和 Kelen-Tüdös 法^[6](简称 KT 法)用最小二乘法算出不同温度下 AN-MA 水相沉淀共聚合的竞聚率(见表 2)。

本实验用 FR 法和 KT 法所得到的竞聚率较接近。按这两种方法所计算的竞聚率, 作不同温度下的共聚物组成曲线基本一致(图略)。并且发现, 按 KT 法计算竞聚率时, α 取值不同, r_1 、 r_2 也略有变化。故以 FR 法算得的数据进行讨论。

讨 论

1. AN-MA 水相沉淀共聚合温度与单体竞聚率的关系

根据碰撞理论和过渡状态理论, AN 的竞聚率 r_1 可以下式表示^[2,3]:

$$r_1 = A_{11}/A_{12} \exp[-(E_{11} - E_{12})/RT] \quad (2)$$

$$r_1 = \exp\left[\frac{\Delta S_{11}^\ddagger - \Delta S_{12}^\ddagger}{R}\right] \exp\left[\frac{-(\Delta H_{11}^\ddagger - \Delta H_{12}^\ddagger)}{RT}\right] \quad (3)$$

式中 A_{11} 、 A_{12} ; E_{11} 、 E_{12} ; $\Delta S_{11}^\ddagger$ 、 $\Delta S_{12}^\ddagger$; $\Delta H_{11}^\ddagger$ 、 $\Delta H_{12}^\ddagger$ 分别为以单体 1 结尾的活性链与单体 1 和单体 2 反应的频率因子; 活化能; 活化熵和活化热函。 R 为气体通用常数, T 为反应的绝对温度, 按文献[7], 显然:

$$R \ln A_{11}/A_{12} = \Delta S_{11}^\ddagger - \Delta S_{12}^\ddagger \quad (4)$$

$$E_{11} - E_{12} = \Delta H_{11}^\ddagger - \Delta H_{12}^\ddagger \quad (5)$$

由 r_2 同样可得:

$$R \ln A_{22}/A_{21} = \Delta S_{22}^\ddagger - \Delta S_{21}^\ddagger \quad (6)$$

$$E_{22} - E_{21} = \Delta H_{22}^\ddagger - \Delta H_{21}^\ddagger \quad (7)$$

由式(2)可见, r_1 为反应温度的函数, 将式(2)等号两边取对数后, 得:

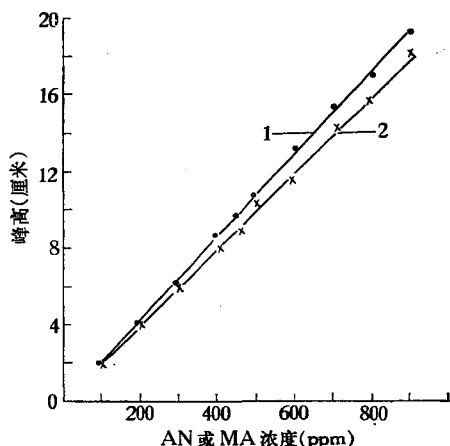


图 1 AN 和 MA 样品浓度与峰高的关系

1. AN 浓度与峰高的关系,
2. MA 浓度与峰高的关系。

$$\ln r_1 = \ln \frac{A_{11}}{A_{12}} - \frac{E_{11} - E_{12}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (8)$$

$\ln r_2$ 与 $1/T$ 之间也有同样的关系。将表 2 中按 FR 法所得的数据作相应处理后, 得图 2 和图 3。由图 2 和图 3 可见 $\ln r_i$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 从直线的斜率、截距得:

$$\begin{aligned} \frac{-(E_{11} - E_{12})}{R} &= 1207, & \ln \frac{A_{11}}{A_{12}} &= -4.043; \\ \frac{-(E_{22} - E_{21})}{R} &= 51.68, & \ln \frac{A_{22}}{A_{21}} &= -0.01360 \end{aligned}$$

由此可得式(9)、式(10)和表 3:

$$\ln r_1 = -4.043 + 1207/T \quad (9)$$

$$\ln r_2 = -0.01360 + 51.68/T \quad (10)$$

由式(9)和式(10)可计算在一定温度范围内任一温度下 AN-MA 水相沉淀共聚合的竞聚率, 便于实际应用。

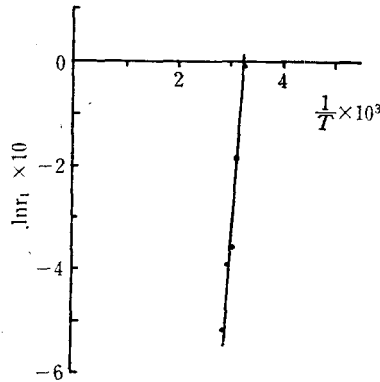


图 2 $\ln r_1$ 与 $1/T$ 的关系

表 3 AN-MA 水相沉淀共聚合的其它参数

频率系数比		$\Delta \Delta S^\ddagger$ (卡/克分子·度)		$\Delta \Delta H^\ddagger$ (ΔE)(卡/克分子)	
A_{11}/A_{12}	0.01754	$\Delta S_{11}^\ddagger - \Delta S_{12}^\ddagger$	-0.8033	$\Delta H_{11}^\ddagger - \Delta H_{12}^\ddagger$ ($E_{11} - E_{12}$)	-2398
A_{22}/A_{21}	0.9865	$\Delta S_{22}^\ddagger - \Delta S_{21}^\ddagger$	-0.02702	$\Delta H_{22}^\ddagger - \Delta H_{21}^\ddagger$ ($E_{22} - E_{21}$)	-102.7

由表 3 可见, 温度变化对 r_1 影响较大的根本原因是由于 $\Delta H_{11}^\ddagger - \Delta H_{12}^\ddagger$ 的绝对值较大。由于 $\Delta H_{11}^\ddagger - \Delta H_{12}^\ddagger$ 为负值, 故随反应温度升高 r_1 值下降。 $\Delta H_{22}^\ddagger - \Delta H_{21}^\ddagger$ 的绝对值小, 所以 r_2 对反应温度的变化不敏感。

柚口贞夫等^[8]曾在不同反应温度下, 以过硫酸铵-亚硫酸氢钠引发 AN-MA 水相沉淀共聚合, 用定氮法分析共聚物组成, 按 FR 法得单体竞聚率。其结果与本实验结果不完全相同, 见表 4。

由表 4 可见, 柚口贞夫所得不同温度下的 r_2 值与我们的测定值基本相同, 随温度变化的情况也相符。但 r_1 值之间略有差别, 而且随温度的变化趋向相反。考察柚口贞夫所

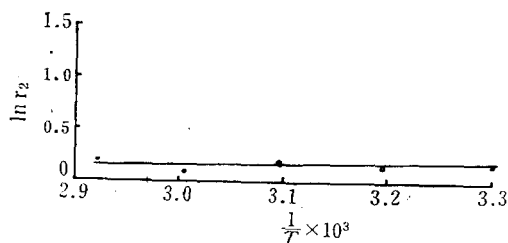
图3 $\ln r_2$ 与 $1/T$ 的关系

表4 不同作者实验结果的比较

反应温度 (°C)	本实验测定值		文献[8]测定值	
	r_1	r_2	r_1	r_2
30	0.96	1.18	0.78	1.20
40	0.83	1.17	0.76	1.20
50	0.70	1.17	0.86	1.12
60	0.68	1.10		
70 ^[4]	0.60	1.18		

得的 r_1 值, 50°C 与 30°C 时的差为 0.08, 未超出他们的实验误差 (± 0.20)。我们测得的 r_1 值随温度变化的幅度较大, 故很难说这是由于实验误差引起的。

2. AN-MA 水相沉淀共聚合的特点

一般说来, 两种单体在均相共聚合时, 随反应温度升高; r_i 趋向于 1^[1-3]。对于 AN-MA 的共聚合反应, 如果取 Schwan 和 Price^[9] 提供的 $q_1 = -2.7$ 千卡/克分子, $e_1 = 0.34 \times 10^{-10} e.s.u.$, $q_2 = -2.5$ 千卡/克分子, $e_2 = 0.18 \times 10^{-10} e.s.u$ 和式(11)、式(12):

$$r_1 = \exp\{-(q_1 - q_2)/RT\} \exp\{-7.23 \times 10^{20} e_1(e_1 - e_2)/RT\} \quad (11)$$

$$r_2 = \exp\{-(q_2 - q_1)/RT\} \exp\{-7.23 \times 10^{20} e_2(e_2 - e_1)/RT\} \quad (12)$$

则 r_1 值随温度升高而升高, r_2 值随温度的升高而降低。然而本实验由于是水相沉淀共聚合, r_1 值随温度升高略有降低。

丙烯腈水相沉淀共聚合, 在聚合物初级粒子形成后, 聚合反应由原来水溶液中为主, 逐渐转移到聚合物粒子上, 到一定程度后, 聚合物粒子上就成为聚合反应的主要场所^[10]。单体在聚合物沉淀粒子表面有一定程度的吸附。在 AN-MA 水相沉淀共聚合时, 沉淀粒子的表面吸附作用对聚合物组成有相当大的影响。由于丙烯腈的极性(偶极矩为 $3.51 \times 10^{-18} e.s.n$) 比水(偶极矩为 $1.84 \times 10^{-18} e.s.n$) 和丙烯酸甲酯都大, 水的极性又比沉淀粒子大^[11]。因此, 在共聚物沉淀粒子表面上两种单体的有效配比与整个体系中两种单体的平均配比不同。再将由 AN-MA 于 50°C 下在二甲基亚砷 (DMSO) 中溶液聚合的竞聚率($r_1 = 1.02$, $r_2 = 0.70$)^[12]与本实验测得的竞聚率所作的共聚物组成曲线相比较 (见图 4), 显然, 在沉淀粒子表面丙烯腈的有效配比比平均配比小一些。并且, 随着反应温度升高, 丙烯腈解吸比丙烯酸甲酯快, 沉淀粒子表面吸附层中丙烯腈的有效配比进一步下降。可能由于该因素占了优势, 造成随反应温度升高而略有下降。

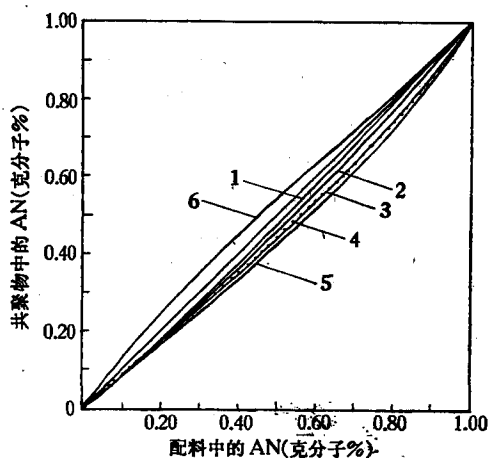


图 4 不同反应条件下 AN-MA 的共聚物组成曲线

1. $r_1 = 0.96$, $r_2 = 1.18$ (30°C, 本实验);
2. $r_1 = 0.83$, $r_2 = 1.17$ (40°C, 本实验);
3. $r_1 = 0.70$, $r_2 = 1.17$ (50°C, 本实验);
4. $r_1 = 0.68$, $r_2 = 1.10$ (60°C, 本实验);
5. $r_1 = 0.60$, $r_2 = 1.18$ (70°C, 文献[4]);
6. $r_1 = 1.02$, $r_2 = 0.70$ (50°C, 文献[12])

由此可见, AN-MA 水相沉淀共聚合的特点是 r_1 值随反应温度升高而略有降低, r_2 值对温度不敏感, 所获得的单体竞聚率乃是“表观”竞聚率, 表 3 中的其他参数也只能是“表观值”。因为所测得的该共聚体系的单体竞聚率不只是由单体结构所决定, 还受沉淀粒子表面吸附作用的控制, 使温度对竞聚率的影响变得异乎寻常。

参 考 文 献

- [1] Bamford, C. H., Barb, W. G., Jenkins, A. D., Onyon, P. F., "The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms", Butter-Worths Scientific Publications, London, 1958, p. 165.
- [2] Alfrey, T. Jr., Bohrer, J. J., Mark, H., "Copolymerization" Interscience, New York, 1952, p. 106—111.
- [3] (日)高分子学会编, “共重合2-反应规制, 培风馆, 1976, p. 2-12.
- [4] 黄次沛, 李维汉等, 华东纺织工学院学报, 1982(2), 79.
- [5] Fineman, M., Ross, S. D., *J. Polym. Sci.*, 1950, 5, 259.
- [6] Kelen, T., Tüdös, F., *J. Macromol. A Sci.*, 1975, A 9(1), 1.
- [7] Elias, H-G., *Macromolecules*, 2, Synthesis and Materials, Plenum Press, New York, London, 1977, p. 576—577.
- [8] 柚口贞夫, 渡辺正元, 高分子化学, 1958, 15, 129.
- [9] Schwan, T. C., Price, C. C., *J. Polym. Sci.*, 1959, 40, 457.
- [10] Thomas, W. M., Gleason, E. H., Mino, G., *J. Polym. Sci.*, 1957, 24, 43.
- [11] 孙以实, 冯新德, 高分子通讯, 1966, 8(2), 1.
- [12] Izumi, Z., Kitagawa, H., *J. Polym. Sci.*, 1967 A5(8), 1967.

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE MONOMER REACTIVITY RATIOS OF COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE AND METHYL ACRYLATE IN AQUEOUS SOLUTION

HUANG Cipei, LI Weihai, ZHOU Zhenhao and MU Xiangyang
(East China Institute of Textile Science and Technology, Shanghai)

ABSTRACT

The effect of temperature on the Monomer Reactivity Ratios(MRR) of copolymerization of acrylonitrile with methyl acrylate in aqueous solution was studied by means of gas chromatography. We obtained $r_1 = 0.96$, $r_2 = 1.18$ at 30°C ; $r_1 = 0.83$, $r_2 = 1.17$ at 40°C ; $r_1 = 0.70$, $r_2 = 1.17$ at 50°C ; $r_1 = 0.68$, $r_2 = 1.10$ at 60°C .

The relationship between MRR and temperature is as follows:

$$\ln r_1 = -4.043 + 1207/T, \ln r_2 = -0.01360 + 51.68/T.$$

It has been discovered that the temperature dependence of MRR is considerably affected by the adsorption on the deposit particles of the copolymer for this copolymerization system.