

丁苯吡乳液聚合的聚合规律研究

陆书来,张溯燕

(中国石油吉林石化公司 研究院,吉林市 132021)

摘要:研究分析丁苯吡乳液聚合过程参数(转化率 η 、聚合反应速率 R_p 和聚合釜压力 p)和乳液参数(胶乳 pH 值、粘度 μ 、表面张力 σ 、吸附率 φ 和粒径 D 等)随聚合时间 t 的变化规律。结果表明, η - t 关系曲线与经典乳液聚合动力学曲线相似; R_p 先迅速增大,再保持不变,然后逐渐减小; p 先保持不变,后逐渐减小;胶乳 pH 值缓慢减小; μ 先迅速增大,达到峰值后又迅速减小; σ 先减小,达到最小值后又逐渐增大; φ 和 D 先增大,达到最大值后又逐渐减小。

关键词:丁苯吡胶乳;乳液聚合;聚合规律

中图分类号:TQ316.33⁺4;TQ331.4⁺99

文献标识码:A

文章编号:1000-890X(2004)03-0133-05

丁苯吡胶乳(VPL)是丁二烯、苯乙烯和2-乙烯基吡啶通过乳液聚合制成的三元共聚水分散体。VPL含有极性很高的2-乙烯基吡啶单体,是各种纤维和橡胶的优良胶粘剂,广泛用于浸渍各种轮胎、胶带和胶管的骨架材料——纤维帘线、帘布和线绳等,是轮胎及其它橡胶-纤维制品不可缺少的配套材料^[1]。目前,有10多个国家20余家公司生产数十个牌号的VPL,全世界总产量已近20万t·a⁻¹^[2]。

近年来,随着我国汽车工业的飞速发展,轮胎帘线的产量迅速增大,对VPL的需求量也日益增大,VPL大规模工业化生产日益迫切。丁苯吡乳液聚合的聚合过程参数和乳液参数的变化规律是控制生产过程的依据,也是进行大规模工业化生产的基础。为此,我们研究了丁苯吡乳液聚合过程参数和乳液参数随聚合时间 t 的变化情况,总结出丁苯吡乳液聚合的聚合规律,以便为VPL工业化生产过程的准确控制提供依据。

1 实验

1.1 原材料

丁二烯,工业品,纯度大于99.0%,汽化冷凝后使用;苯乙烯,工业品,纯度大于99.0%,减压

蒸馏后使用,中国石油吉林石化公司有机合成厂产品。2-乙烯基吡啶,工业品,纯度大于98.3%,减压蒸馏后使用,日本有机合成工业公司产品。乳化剂、引发剂、调节剂和终止剂等助剂均为常用化学工业品。

1.2 基本配方

丁二烯 70,苯乙烯 15,2-乙烯基吡啶 15,乳化剂 4.5,引发剂 0.4,调节剂 0.8,去离子水 144.5。

1.3 装置及设备

试验采用200 L搪瓷聚合釜,内设一层六叶Brumagin搅拌器,具体见文献[3]。

1.4 操作过程

根据配方先将乳化剂(3份)和引发剂等助剂加入聚合釜内的去离子水中配成水相,然后加入苯乙烯、2-乙烯基吡啶和相对分子质量调节剂并封闭手孔,充氮气置换除去系统气相中的氧气,然后开动搅拌器并抽真空,除去系统液相中的氧气;除氧结束后,加入丁二烯;升温至釜温49℃开始计时,控制釜温为(50±1)℃;聚合6~8 h内缓慢补加剩余的乳化剂;定时取样,跟踪测定胶乳总固形物的质量分数、pH值、粘度 μ 、表面张力 σ 、吸附率 φ 和粒径 D ,并记录聚合釜压力 p 。

1.5 测试方法

总固形物的质量分数:按SH/T 1154—1999进行测定。用称量瓶准确称取约1 mL的VPL,

作者简介:陆书来(1969-),男,山东梁山县人,中国石油吉林石化公司研究院工程师,工学博士,主要从事乳液聚合和聚合物乳液的研究开发工作。

在 102 ℃ 下恒温 2 h 后称量质量, 固形物与 VPL 质量之比即为总固形物的质量分数。

转化率 η : 根据聚合过程中总固形物的跟踪测定结果, 利用下式校正 η 。

$$\eta = (100 - Kw_0)w / (w_0 - w') (101 - Kw) - w' / (w_0 - w')$$

式中 w_0 ——理论总固形物的质量分数;

w' ——不挥发物的质量分数;

w ——总固形物的质量分数实测值;

K ——聚合单体中丁二烯配比。

pH 值: 按 SH/T 1150—1999 进行测定, 采用 pHs-3C 型酸度计测量。

σ : 按 SH/T 1156—1999 进行测定, 采用 Jzhy1-180 型界面张力仪测量。

μ : 按 SH/T 1152—1992 进行测定, 采用 NDJ-1 型旋转粘度计测量。

φ : 采用皂滴定法测定。

D : 采用 PAR-III 型粒径测定仪测定。

聚合物中 2-乙烯基吡啶的质量分数: 将 VPL 凝聚成干胶, 以 Nipol 5218FS 样品为内标物, 采用裂解气相色谱法测定。

2 结果与讨论

2.1 过程参数

2.1.1 转化率 η

根据丁苯吡乳液聚合过程中 w 的跟踪测定结果, 利用上述公式得到如图 1 所示的 $\eta-t$ 关系曲线。从图 1 可以看出, 随着 t 的延长, VPL 的 η 逐渐增大, 其 $\eta-t$ 关系曲线与经典乳液聚合动力学曲线^[4]相似, 也包括 3 个阶段(因从到达反应温度开始计时, 故分散阶段未计入在内)。从图 1 还

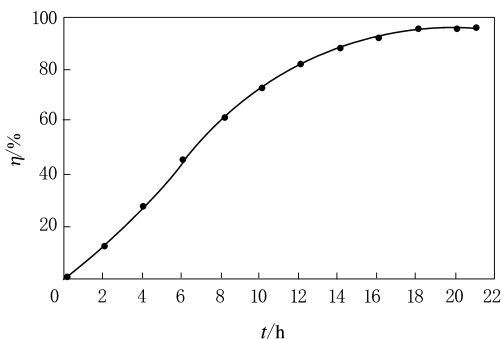


图 1 $\eta-t$ 关系曲线

可以看出, VPL 总聚合时间为 21 h, 终点转化率为 96.5%。

2.1.2 聚合反应速率 R_p

对图 1 进行图解微分得图 2 所示的丁苯吡乳液聚合的 R_p-t 关系曲线。从图 2 可以看出前述乳液聚合动力学的 3 个阶段, 即聚合反应开始是加速期(约 0~4 h), R_p 从零迅速增至 6.7%, 对应乳胶粒生成阶段(阶段 I); 反应 4~10 h, R_p-t 关系曲线呈现水平段, 聚合反应进入等速增长阶段, 对应乳胶粒生长阶段(阶段 II); 反应 10 h 以后, R_p 开始减小, 对应聚合反应完成阶段(阶段 III)。

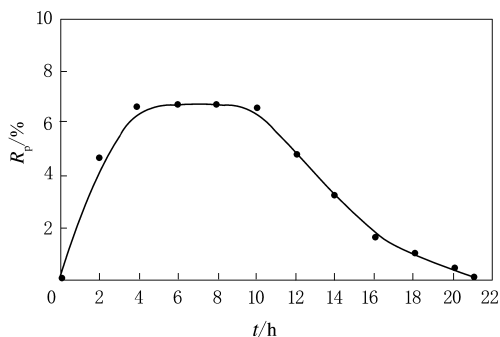


图 2 R_p-t 关系曲线

2.1.3 聚合釜压力 p

对 p 进行跟踪记录得到图 3 所示的丁苯吡乳液聚合的 $p-t$ 关系曲线。从图 3 可以看出, 聚合反应开始至反应约 10 h, p 保持不变, 约为 0.4 MPa, 对应体系在聚合反应温度下丁二烯的饱和蒸汽压; 反应 10 h 后, p 开始下降, 对比图 2 可知此刻恰好是阶段 II 结束、阶段 III 开始时刻, 即对应单体珠滴消失阶段。因此, p 不仅反映了丁苯吡

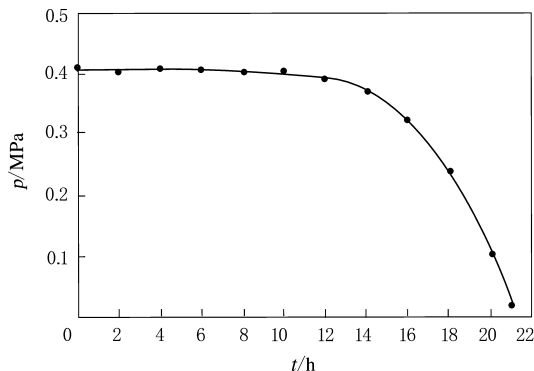


图 3 $p-t$ 关系曲线

乳液聚合过程的进展情况,而且反映了乳液聚合的本质规律。

2.2 乳液参数

2.2.1 胶乳 pH 值

乳液的稳定性与胶乳 pH 值密切相关,找出其在聚合过程中的变化规律,对确保乳液聚合的稳定性、甚至聚合物存放的稳定性都至关重要。

丁苯吡乳液聚合过程中胶乳的 pH 值- t 关系曲线见图 4。从图 4 可以看出,胶乳的 pH 值随 t 的延长而缓慢减小,这主要是由于聚合反应所使用的过硫酸盐引发剂热分解产生自由基的同时产生氢离子^[4],而氢离子中和了丁苯吡乳液聚合体系中部分氢氧根离子,使体系的 pH 值下降。聚合过程中 pH 值的这一变化规律提示应在聚合体系中加入 pH 值缓冲剂,以确保体系的 pH 值不会减小到使乳化剂失去乳化能力的程度。

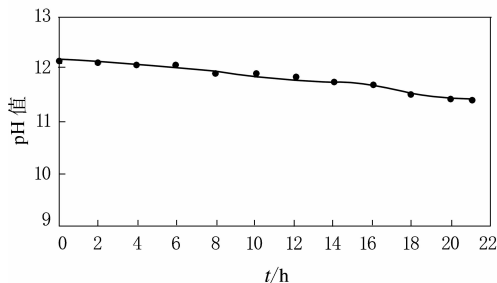


图 4 胶乳的 pH 值- t 关系曲线

2.2.2 胶乳粘度 μ

μ 是 VPL 产品的控制指标之一,通常对 RFL 浸渍液的粘度有一定的影响,并可能影响浸胶帘线的附胶量。聚合过程中 μ 通常对聚合体系的传热影响很大,了解其在聚合过程中的变化规律,有助于有效控制聚合过程,对确保最终胶乳产品的性能指标起着十分关键的作用。

图 5 示出了丁苯吡乳液聚合过程中 μ 的变化规律。从图 5 可以看出,反应前期 μ 很小(由于反应最初阶段乳液中单体的质量分数太大, μ 无法测定),小于 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$;随着 t 的延长, μ 迅速增大,反应至 $16 \sim 17 \text{ h}$ 达到峰值后又迅速减小。这一变化规律可能与乳液粒子的长大情况、体系 pH 值的变化及电解质离子的水化情况有关。

2.2.3 胶乳表面张力 σ

σ 也是 VPL 产品的控制指标之一,其本质上

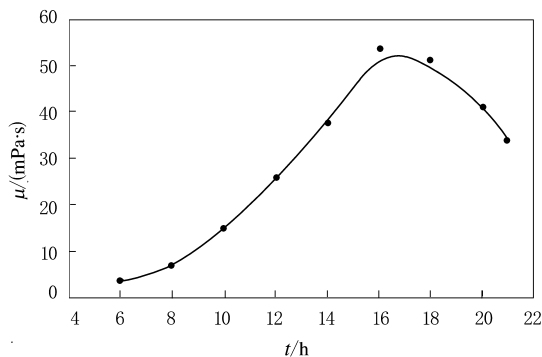


图 5 μ - t 关系曲线

反映了乳化剂在胶乳粒子表面的覆盖情况,与乳液的稳定性密切相关,并因影响帘线在浸渍液中的浸润情况而影响帘线的浸胶效果。掌握 σ 在聚合过程中的变化规律有助于稳定控制聚合过程。

图 6 示出了丁苯吡乳液聚合过程中 σ 的跟踪测定结果。从图 6 可以看出,聚合反应 $6 \sim 8 \text{ h}$ 内, σ 逐渐减小(由于反应最初阶段乳液中单体的质量分数太大, σ 无法测定),反应 8 h 后达到最小值,然后随着聚合反应的进行不断增大。反应 $6 \sim 8 \text{ h}$ 内 σ 逐渐减小主要是由于此阶段补加了部分乳化剂的缘故,随后 σ 不断增大则是由胶乳粒子不断长大引起的。

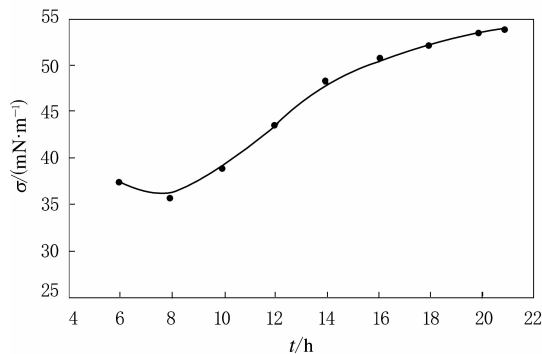
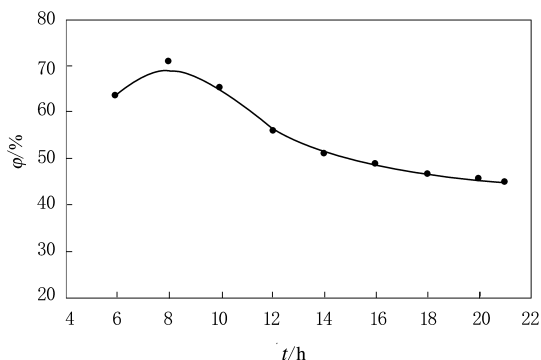


图 6 σ - t 关系曲线

2.2.4 胶乳粒子吸附率 φ

聚合过程中粒子的稳定性与粒子表面乳化剂的覆盖程度,即 φ 直接相关,因而跟踪测定 φ 有利于监控聚合过程的稳定性。

图 7 示出了丁苯吡乳液聚合过程中 φ - t 关系曲线。从图 7 可以看出,聚合反应 $6 \sim 8 \text{ h}$ 内, φ 随 t 的延长而增大,反应 8 h 达到最大值,然后又逐渐减小。对比图 6 可以看出此规律与 σ 的变化

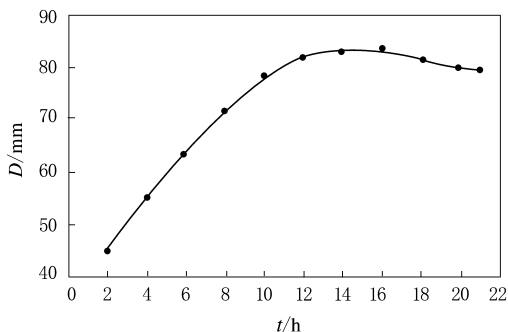
图7 $\varphi-t$ 关系曲线

规律相对应,即在 σ 最小值处 φ 达到最大值。这是由于 φ 与 σ 的变化原因相同,即聚合反应6~8 h内胶乳由于补加了部分乳化剂,胶乳粒子表面乳化剂的覆盖程度提高;此后由于胶乳粒子不断长大,使得胶乳粒子表面乳化剂的覆盖程度减小。

2.2.5 胶乳粒径 D

乳液中聚合物是以胶乳粒子的形式存在的。 D 不仅影响胶乳产品的粘度,还影响帘线浸胶过程中胶乳粒子在帘线中的渗透速度,从而影响帘线浸胶效果。聚合过程中 D 的变化情况不仅反映出胶乳粒子的长大过程,同时还反映出乳液聚合的本质规律。

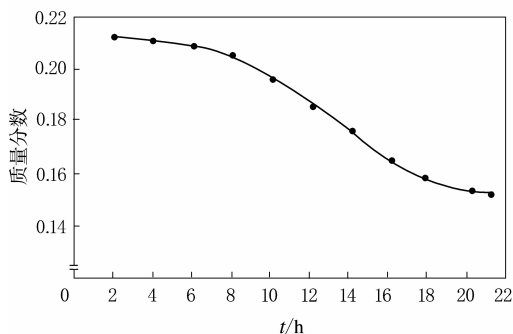
图8示出了丁苯吡乳液聚合过程中 D 随 t 的变化情况。从图8可以看出,反应前期 D 很小,随着 t 的延长, D 不断增大,反应约16 h达到最大值;随着反应的继续进行, D 又逐渐减小。聚合反应16 h以前 D 随 t 的延长不断增大是由于 η 不断增大,胶乳粒子中聚合物不断增多,而单体又源源不断扩散到胶乳粒子中,使其不断长大;反应

图8 $D-t$ 关系曲线

16 h后 D 逐渐减小是由于随着 η 的进一步增大,胶乳粒子中单体越来越少,聚合物越来越多,而聚合物的密度大于单体的密度,使得胶乳粒子的密度增大,体积变小,因而 D 减小。

2.2.6 聚合物中2-乙烯基吡啶的质量分数

图9示出了丁苯吡乳液聚合过程中聚合物中2-乙烯基吡啶的质量分数的跟踪测定结果。从图9可以看出,随着 t 的延长,聚合物中2-乙烯基吡啶的含量逐渐减小,且开始形成的聚合物中2-乙烯基吡啶的含量大大高于单体配比中的。这是由于2-乙烯基吡啶单体的活性很高,远大于丁二烯和苯乙烯的活性^[5],反应开始阶段2-乙烯基吡啶的消耗速率很大,使得油相中2-乙烯基吡啶的含量迅速减小,故在随后形成的聚合物中2-乙烯基吡啶的含量减小,至聚合终点时聚合物中2-乙烯基吡啶的质量分数为0.152,略高于单体配比中2-乙烯基吡啶的质量分数(0.15)。同时,也是由于2-乙烯基吡啶单体的转化率高于丁二烯和苯乙烯的转化率的缘故。

图9 聚合物中2-乙烯基吡啶的质量分数- t 关系曲线

3 结论

(1)丁苯吡乳液聚合过程参数的变化规律为: $\eta-t$ 关系曲线与经典乳液聚合动力学曲线相似; R_p 先迅速增大,再保持不变,然后逐渐减小; p 先保持不变,后逐渐减小。

(2)丁苯吡乳液聚合乳液参数的变化规律为:随着 t 的延长,胶乳pH值缓慢下降; μ 先迅速增大,达到峰值后又迅速减小; σ 先逐渐减小,达到最小值后又逐渐增大; φ 先增大,达到最大值后又逐渐减小; D 先增大,达到最大值后又逐渐减小。聚合物中2-乙烯基吡啶的质量分数在开始形成

的聚合物中大大高于单体配比中的,并随着 t 的延长逐渐减小,最终接近单体的配料比。

参考文献:

- [1] 陆书来,李恒光,赵彦强,等. 丁苯吡乳液聚合的工程放大研究[J]. 化工科技,1999,7(1):22-27.
[2] 陆书来,张溯燕,薛秀. 丁苯吡胶乳和羧基丁苯吡胶乳的

技术概况[J]. 橡胶工业,2002,49(11):698-703.

- [3] 陆书来. 搅拌对丁苯吡乳液聚合的影响[J]. 弹性体,2000,10(1):4-9.
[4] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京:化学工业出版社,1997. 16,99.
[5] 陆书来. 丁苯吡乳液聚合的聚合稳定性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,1996.

收稿日期:2003-09-05

Study on regularity in emulsion copolymerization of BD-ST-2-VP latex

LU Shu-lai, ZHANG Su-yan

(Research Institute of Jilin Petrochem Company, PetroChina Co., Ltd., Jilin 132021, China)

Abstract: The regularity in the emulsion copolymerization of BD-ST-2-VP latex was investigated by analyzing the parameters of polymerization process, such as conversion percent η , reaction rate R_p and polymerizer pressure p , and the parameters of emulsion, such as pH value of latex, viscosity μ , surface tension σ , adsorption ratio φ and particle size D vers time t . The results showed that the η - t curve was similar to classical curve of emulsion polymerization kinetics; R_p increased rapidly at first, maintained constant for a while, and then decreased gradually; p maintained constant at first and then decreased gradually; the pH value of latex decreased slowly; μ increased rapidly to the peak, and then decreased sharply; σ decreased to the minimum at first, and then increased gradually; and φ and D increased at first to the maximum, and then decreased gradually.

Keywords: BD-ST-2-VP latex; emulsion copolymerization; polymerization regularity

富莱克斯公司扩大 4-氨基二苯胺 及对苯二胺类防老剂的产能

中图分类号: TQ330.6; TQ330.38+2 文献标识码: D

富莱克斯公司近日宣布, 将于 2004 年中期完成其比利时安特卫普(Antwerp)工厂的 4-氨基二苯胺(4-ADPA)生产装置扩大产能 30% 的工作。4-氨基二苯胺是生产广泛用于橡胶工业的对苯二胺类防老剂的关键中间体。此举的目的在于继续满足全球客户对此类产品持续的增长需求, 同时也为了巩固其不可动摇的全球最大对苯二胺类防老剂供应商的地位。新增生产能力同时也可满足其最新的 Q-Flexa® 系列多用途反应型防老剂的生产需要。

富莱克斯公司防老剂事业主管 Tim Wessel 解释说: “我们做出了在此时增加 4-ADPA 产能的决定, 以使用最有效的方式降低成本, 服务于防老剂市场。扩大产能的项目计划在 2004 年中期

实现, 完成后工厂的额定生产能力将扩大 30%。此后我们还有进一步的扩产计划, 估计到 2006 年年底前通过追加投资实现再扩大 10% 生产能力的目标。当然, 这些扩产计划并不排除今后在出现能够为富莱克斯及其全球客户带来益处的机会时, 我们在世界其它地方投资的可能性。”

该公司开发并实现了商业化生产 4-ADPA 的技术, 并在世界各地申请了专利。该技术与传统生产工艺相比, 在经济性和环保上都有很大优势。在安特卫普扩大 4-ADPA 的生产能力, 可以更好地利用这些优势。1998 年, 由于该项技术的卓越表现(显著减少废物排放和对环境友好), 富莱克斯公司获得了“总统绿色化学奖”。在 2003 年年初, 该公司成功地在欧洲保护了其 4-ADPA 生产技术基础专利, 该技术进一步改进的新专利也已通过了初步评审。

(富莱克斯公司 程永悦供稿)