

摘要

通过对丙烯腈 (AN)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的悬浮均聚研究, 以及对丙烯腈 (AN) 和苯乙烯 (St) 的悬浮共聚研究, 进一步了解单体水溶性对悬浮聚合动力学以及分子量、共聚组成的影响。从理论上分析可能的原因, 对本体聚合动力学模型进行改进, 建立有部分水溶性单体的悬浮聚合动力学新模型; 并对有部分水溶性单体参与的均聚、共聚物性能进行表征和控制。

在 AN 的悬浮均聚反应中, 由于单体 AN 有相当部分溶于水, 同时也有少量的 BPO 被带到了水相, 从而有水相聚合发生, 但与总的聚合转化率相比, 这部分水相聚合往往可以忽略不计。随水油比的增加, 若不考虑水溶性, AN 悬浮均聚速率降低, 但若扣除溶于水的那部分单体 AN 后, 则转化率-时间曲线略有增加。随水油比增大, AN 悬浮均聚极限转化率不断降低, 溶于水的那部分单体不会全部返回到油相。高转化率下的聚合转化率大于水相聚合的转化率, 说明有少量溶于水的 AN 单体返回到了油相。

通过在大水油比下 MMA 悬浮均聚实验数据以及本体聚合实验结果比较, 发现单体的水溶性对其聚合动力学有影响, 用本体聚合动力学不能代替其悬浮聚合动力学。为了能更好了解单体水溶性对其悬浮聚合动力学的影响以及影响动力学的原因, 在 MMA 本体聚合动力学模型基础上, 进一步提出 3 个假设: 扣除溶于水相部分的单体量、增长和终止速率参数降低、少部分的油溶性引发剂被带到水相中, 得到改进的悬浮聚合动力学模型, 运用该模型能很好预测水油比、聚合温度、引发剂浓度等对 MMA 悬浮聚合动力学的影响, 且与实验数据能较好吻合。通过对分子量的测定, 以及影响分子量的因素往往也是影响聚合速率的因素, 影响方向却相反这一点上, 进一步地证明了提出三点假设的正确性。

AN 的水溶性很大, 在与 St 悬浮共聚时, AN 在水油两相存在相分配。研究表明 AN 相分配系数仅是温度与 AN 油相浓度的函数, 并得到定量关系式。AN 水溶性对 AN/St 悬浮共聚动力学有影响, 随着水油比的减小、水溶性单体 AN 与不溶性单体 St 比例的增加、聚合温度的升高、引发剂浓度的升高, AN/St 悬浮共聚速率随之增加。

AN 水溶性对其 AN/St 悬浮共聚分子量有影响。随着水油比的变大、AN 与 St 配比中水溶性单体 AN 的增加、温度降低、引发剂浓度降低, 数均和重均分子量增加。

单体的水溶性对共聚组成及共聚组成分布有影响。在本体聚合共聚物平均组成预测

模型的基础上, 进一步提出 2 个假设: 扣除溶于水相的 AN、悬浮共聚表观竞聚率发生变化, 得到改进的模型。运用该模型能很好预测水油比、单体配比对 AN/St 悬浮共聚物平均组成的影响, 且与实验数据能较好吻合。低转化率时共聚物的共聚组成分布还是很均匀的, 而随着转化率的增大, 共聚物的共聚组成分布不均匀。在不同的水油比下, 转化率较高时共聚物的共聚组成分布是不均匀的。

关键词: 单体水溶性, 丙烯腈, 甲基丙烯酸甲酯, 动力学, 分子量, 共聚组成

ABSTRACT

Effects of monomer's water solubility on the kinetics of polymerization, molecular weight and copolymer of (co)polymer were studied. On the basis of the kinetic model for bulk polymerization, that of suspension polymerization was presented.

A small amount of oil-soluble initiator, BPO, was dissolved in the aqueous phase and some monomer was polymerized for the water soluble of monomer, when acrylonitrile (AN) suspension polymerization was taken. But comparing with the total conversion, the polymerization in the water phase could be neglected. In addition, the water-to-monomer ratio affected the kinetic curves of AN suspension polymerization. As the water-to-monomer ratio increased, the limit conversion decreased. It indicated that the monomer dissolved into the aqueous phase and would not return into the oil phase all. Furthermore, polymerization conversion in high conversion is larger than the conversion in the aqueous phase. It indicated that a part of monomer dissolved in the aqueous phase could return into the oil phase.

The aqueous suspension homopolymerization of methyl methacrylate (MMA) at large water-to-monomer ratio was investigated. Comparing with the bulk polymerization of MMA, there were large differences between the kinetic curves of suspension and bulk polymerization, and the water-to-monomer ratio affected the kinetic curves of MMA suspension polymerization. In order to study the affecting reasons of monomer's water solubility on the kinetics of its suspension polymerization in detail, a modified kinetic model for the MMA suspension polymerization is presented on the basis of its bulk polymerization kinetic model and three assumptions. The three assumptions were: the amount of the monomer which solvents in the water should be deducted, the propagation and termination rate constants should be decreased, and small amount of oil-soluble initiator had been introduced into the aqueous phase. Using the modified kinetic model, the effects of water-to-monomer ratio, polymerization temperature and initiator concentration were predicted. The simulated kinetic curves were in agreement with the experimental data. The affecting factors on molecular weight were opposite to that of kinetics. It could prove three assumptions were reasonable.

AN's water solubility was large, it distributed itself between the oil and the aqueous phases when it was copolymerized with styrene (St). It indicated the partition coefficient was a function of temperature and AN's concentration in oil phase. Effects of AN's solubility on the kinetic curves of AN-St copolymerization were investigated. As the water-to-monomer ratio

decreased, AN and St ratio increased, polymerization temperature enhanced and initiator concentration increased, the conversion would increase.

Effects of AN's solubility on the molecular weight of AN/St suspension copolymer were investigated. As the water-to-monomer ratio increased, AN and St ratio decreased, polymerization temperature decreased and initiator concentration decreased, the number and weight average molecular weight would increase.

Effects of AN's solubility on the copolymer composition of AN/St copolymer were investigated. In order to study the affecting reasons of monomer's water solubility on the suspension copolymer composition in detail, a modified model was presented on the basis of its bulk copolymerization model and two assumptions. The two assumptions were: the amount of the monomer dissolved in the water should be deducted, and apparent reactivity ratio should be changed. Using the modified model, the effects of water-to-monomer ratio and monomer ratio were predicted. The simulated copolymer composition curves were in agreement with the experimental data. The copolymer composition distributing was even at low conversion, while it was not even at high conversion.

Keywords: Water solubility of monomer, acrylonitrile, methyl methacrylate, kinetics, molecular weight, copolymer composition

1 前言

近年来,国外开始将丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸甲酯(MA)等可部分溶于水的单体与偏氯乙烯(VDC)、苯乙烯(St)等水溶性较小的单体悬浮共聚,制备一系列具有部分无定形结构的悬浮共聚树脂新品种,并将其制成发泡材料。但是,由于可部分溶于水的单体在水油两相间存在显著的相分配和相间迁移现象,致使这类悬浮共聚的动力学行为明显地偏离本体聚合,因而难以用忽略单体水溶性影响的经典悬浮动力学模型来预测和控制共聚合速率、共聚物组成和分子量等^[1-7]。

早期研究中,对悬浮聚合中溶于水相的单体或忽略不计、或采取加盐来减小单体在水中溶解度以消除单体水溶性影响。但是,加盐的方法并不是总能适用,因为一些悬浮共聚树脂往往要求在去离子水中制备;而且在共聚时,单体部分溶于水有时对制备有利,如AN/VDC悬浮共聚,由于AN的竞聚率大于VDC的竞聚率,在发生聚合反应的油相中AN消耗比VDC快,于是溶于水的AN会逐渐迁移到油相来进行补充,这样会使树脂的组成比较均匀^[2]。因此,我们需要将可部分溶于水的单体在水油两相间的分配、迁移及其对悬浮聚合动力学等的影响研究清楚,建立一个单体部分溶于水的悬浮聚合动力学模型就是一件十分有意义的事情。

本文通过对AN、MMA的悬浮均聚研究,以及对AN/St的悬浮共聚研究,进一步了解单体水溶性对悬浮聚合动力学以及分子量、共聚组成的影响,然后从理论上分析可能的原因,最终改进已有的聚合动力学模型,使之成为适用于水溶性单体的悬浮聚合动力学新模型;并对有部分水溶性单体参与的均聚、共聚物性能进行控制。

本文的部分研究工作得到国家自然科学基金(20166001)资助。

2 文献综述

要了解单体水溶性对其悬浮聚合的影响,就要了解几种单体在水中的溶解度以及在两相体系中的相分配,同时也要了解几种单体的悬浮聚合动力学模型以及分子量模型。本章首先介绍几种单体在水中的溶解度以及在两相体系中的相分配和几种单体的悬浮聚合动力学模型以及分子量模型,同时也介绍前人在研究水溶性对其悬浮聚合的影响的一些结论。

2.1 部分水溶性单体的水溶性及相分配

在研究单体水溶性对其悬浮聚合的影响时,单体的水溶性是首先要了解的,研究也是围绕着这点进行。而在研究单体水溶性对其悬浮共聚合的影响时,单体在水油两相中的具体分配也就是其中的重点问题。

2.1.1 单体在水中溶解度

各种单体在水中的溶解度是不相同的,研究单体水溶性对其悬浮聚合的影响一般要选用有一定代表性的单体作为研究对象。表 2-1 列出了一些单体在水中的溶解度。

表 2-1 部分单体在水中的溶解度^[5]

单 体	溶 解 度(%)	单 体	溶 解 度(%)
丙烯醛	20.8(20℃)	偏氯乙烯	0.64(25℃)
丙烯腈	7.35(20℃)	溴乙烯	0.565(25℃)
甲基丙烯酸脂	5.2(20℃)	异戊二烯	0.54(25℃, latm)
醋酸乙烯脂	2.4(20℃)	苯甲酸丁酯	0.16(20℃)
	2.9(50℃)	氯乙烯	0.11(25℃)
	3.5(70℃)	丁二烯	0.081(25℃, latm)
甲基丙烯酸甲酯	1.59(20℃)	苯乙烯	0.0271(25℃)
乙烯	0.9(80℃, 4500psig)	甲基丙烯酸丁酯	0.0027(25℃)

不同单体在水中溶解度相差很大。常见单体中,如丙烯醛这样的单体在水中溶解度过大,悬浮共聚已有困难。在水中溶解度较大而又可以正常进行悬浮共聚的单体中,丙烯腈(AN)的溶解度最大,因而其对悬浮共聚动力学影响相对较大;另外,甲基丙烯酸甲酯(MMA)在水中的溶解度适中,在大的水油比情况下,它的水溶性对悬浮聚合

影响也较大, 所以选择丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯作为悬浮聚合单体进行重点研究。

2.1.2 AN 和水的相互溶解度

单体 AN 在水中存在一定的溶解度, 而同时也有部分的水会溶于单体 AN 中。表 2-2 列出了 AN 和水的相互溶解度。

表 2-2 AN 和水的相互溶解度^[7]

温度 (°C)	水在 AN 中的溶解度 wt%	AN 在水中溶解度 wt%
-50	0.4	--
-30	1.0	--
0	2.1	7.2
10	2.6	7.25
20	3.1	7.35
30	3.9	7.50
40	4.8	7.80
50	6.3	8.30
60	7.7	9.00
70	9.1	9.80
80	10.7	10.8

由于 AN 在水中的溶解度较大, 进行悬浮聚合 (特别是悬浮共聚合), 水溶性对其悬浮聚合的影响也越大, 致使 AN 悬浮共聚动力学行为明显偏离本体聚合动力学。

2.1.3 共聚体系中 AN 在单体相和水相中的相分配

1) AN 在 VDC/水系统的相分配

Marker^[8]研究表明, AN 在两相中的溶解分配符合下列关系式:

$$\left[\frac{A_v/V}{A_w/W} \right] \left[0.075 - \frac{A_w}{W} \right] = 0.060 + 7.6 \frac{A_w}{W} \quad (T=32.8^\circ\text{C})$$

其中: A_v 、 A_w 分别代表 AN 在 VDC 和水中溶解的质量(g), V 、 W 分别代表 VDC 和水的质量(g)。

周树学^[1]研究表明, 相分配系数与温度呈以下函数关系:

$$K_{AN} = (0.0896 + 0.39225C_w) \exp \left(\frac{14409 - 144.84726T + 47565T - 5.27298 \times 10^{-4}T^2}{T} \right)$$

其中: K_{AN} 为相分配系数、 C_w 为 AN 在水相的浓度、 T 为开尔文温度。

2) AN 在 St/水系统的相分配

Smith^[9]在研究 AN 在 St/水系统中的相分配:

$$\beta = \frac{\alpha_s}{\alpha_s + s} \cdot \alpha_w + \frac{w}{\alpha_w}$$

其中: β 为相分配系数、 α_s 为 AN 在溶于 St 的体积、 α_w 为 AN 在溶于水相的体积、 s 为 St 的体积、 w 为水的体积。

$$A_s = \frac{\alpha_s}{\alpha_s + s}, \quad \Delta A = \frac{\alpha}{\alpha + s} - \frac{\alpha_s}{\alpha_s + s}$$

其中: A_s 为两相平衡时 AN 在油相所占的体积分数。

$$\text{重新整理得: } A_s^2 - [R(\beta - \frac{s}{\alpha + s})]A_s + R\beta\frac{\alpha}{\alpha + s} = 0$$

式中 $R = (\alpha + s)/(a + s + w)$, 而由于 A_s^2 很小, 往往可以忽略。

Smith 的实验结果由图 2.1 可看

到影响相分配系数的因素之一为体系温度。随着温度的升高, 相分配系数有所下降。而丙烯腈在油相中的体积分数也是影响相分配系数的因素之一。随着丙烯腈在油相中的体积分数的增加, 其两相的分配系数也在增加。

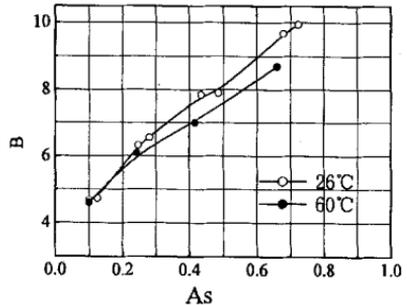


图 2.1 丙烯腈在 St/水两相的分配系数图

表 2-3 为 AN 在不同温度下以及不同水油比下, 测定 AN 在 St/水两相相分配系数的试验数据表。由表 2-3 可以看出: 水油比一定时, 随着 AN 量增多, 相分配系数增加; 而只增加水油比, AN 加入量不变, 相分配系数变化不明显。

2.2 几种单体的悬浮聚合动力学模型

对于一些单体 (VC、VDC、AN 和 MMA) 的悬浮聚合动力学模型的建立, 前人已

经做了很多工作,但对于它们的水溶性的影响往往都是忽略不计。一般悬浮聚合的聚合机理和动力学与本体聚合相似,因此也往往用本体聚合机理来预测和控制悬浮聚合的聚合速率、组成等,甚至用本体聚合动力学代替悬浮聚合动力学^[7]。这样处理对于水溶性很小的单体(如苯乙烯等)能很好吻合,但对于有一定水溶性的单体(如甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、丙烯腈等)就会出现偏差。

表 2-3 相分配系数(Su/水系统)

温度 (°C)	$w / \alpha + s$	$\alpha / \alpha + s$	A_s	β
26	3	0.197	0.125	4.73
26	3	0.379	0.281	6.55
26	3	0.586	0.485	7.90
26	3	0.788	0.723	9.95
26	5	0.200	0.101	4.67
26	5	0.400	0.247	6.32
26	5	0.600	0.434	7.84
26	5	0.800	0.679	9.68
60	5	0.200	0.100	4.6
60	5	0.400	0.243	6.1
60	5	0.600	0.416	7.0
60	5	0.800	0.660	8.7

2.2.1 VC 沉淀聚合动力学模型

沉淀聚合动力学以 VC 聚合的研究最为广泛和深入。VC 聚合几乎从一开始就产生 PVC 沉淀,并出现自动加速现象。早期的 VC 聚合动力学研究认为,自动加速是由于链自由基被包埋吸留和累积所致^[10],聚合反应主要在单体相进行。直至 60 年代中期,Talamini^[11]才提出 VC 聚合反应同时在单体相(稀相)和聚合物相(浓相)两相中进行,其中聚合物相象单体相一样也是均相,即 VC 本体聚合反应分别在稀相和浓相两个均相中同时进行,从而对 VC 聚合机理才有了新的认识。以下主要综述了在此观点基础上的 VC 聚合动力学研究工作。

1) Talamini 的研究工作

Talamini^[11]认为,虽然 PVC 难溶于 VC (<0.03%),但 VC 却能在 PVC 中大量溶胀,饱和时约 30% (具体值与温度有关)。因此,聚合一开始就存在单体相和聚合物两相。随着反应进行,单体相减少,而聚合物相增多,但只要单体相存在,则两相的组成保持不变,釜压保持恒定。当反应至临界转化率 x_f (x_f 约为 70%)时,单体相消失,此时

聚合反应仅在聚合物相中进行, 釜压逐渐降低。

根据上述聚合反应的特点, Talamini 认为, 在浓相中, 尽管单体的浓度较低, 但聚合速率高于稀相, 因为浓相的粘度较高而使终止速率大大降低。假设 R_d 为稀相中的聚合速率, R_c 为浓相中的聚合速率, Talamini 认为有: $R_c = Q R_d$, 其中 Q 为大于 1 的常数。在假设的基础上, 导出了如下与早期研究不同, 且能够更好的描述 VC 聚合的速率方程式:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(1+Qx) = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} (1+Qx)$$

但是, 在 Talamini 的模型中忽略了引发剂在两相中分配不相等、引发剂逐渐消耗、聚合过程中的体积收缩、自由基在两相迁移的情况, 所以该模型在转化率较高时偏离实验值。以后还有多人考虑另外的两因素, 改进了动力学模型。

2) Abdel-Alim 等的研究工作

Abdel-Alim^[12]等人考虑到引发剂消耗和体积收缩, 对 Talamini 模型作了修正。模型的基本内容如下:

在提出聚合反应机理的基础上, 引入稳态假定, 解得聚合速率为:

$$r_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

对于单体相, 速率常数为 k_1 ; 对于聚合物相, 其速率常数 $k_2 = p k_1$, 这里 $k_1 = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2}$, p 为大于 1 的值, 它表示在聚合物相由于链的生长阻碍了单体的运动, 因此链终止速率降低, 从而表观速率常数 k_2 要比单体相的 k_1 大一些, p 值由实验求得。总的聚合速率由单体相和聚合物相的速率相加而得:

$$R_p = R_{p1} + R_{p2}$$

在考虑体积收缩和引发剂消耗的基础上, 可导出在 $x < x_f$ 的情况下总转化率 x 与时间 t 的关系如下:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [I]_0^{1/2} \frac{1+Qx}{(1-Bx)^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} k_d t\right)$$

式中: $Q = \frac{\rho(1-x_f)-1}{x_f}$, $B = \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_p}$ 。

对于 $x < x_f$ 阶段, 单体相已消失, 这时 k_t 、 k_p 、 f 因扩散控制而减小。对于这

一复杂情况，可将表观速率常数 k_2 表示为：

$$k_2 = pk_1 \frac{(1-x)}{1-x_f}$$

于是得到这一阶段的转化率变化速率为：

$$\frac{dx}{dt} = k_2 = \frac{pk_1}{1-x_f} [I]_0^{1/2} \frac{(1-x)^2}{(1-Bx)^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}k_d t\right)$$

3) Olaj 的研究工作

Olaj^[13,14]也认为反应在两个均相中进行，他认为所有的自由基都在浓相终止，所导出的速率方程式可简化为：

$$\frac{dx}{dt} = a + bx^{1/2}$$

4) Xie 的研究工作

Xie^[10]等人在总结前人工作的基础上，考虑了气相和水相中 VC 的影响，建立了比较完善的模型，其基本内容如下。

Xie 等人认为，两相中的自由基浓度满足下列方程式：

$$\frac{d[R\cdot]_1}{V_1 dt} = R_{i1} - k(R_{t1} + k_{fm1}[M_1][R\cdot]_1) - k_{t1}[R\cdot]_1^2 + k_{de}R_{i2} \frac{V_2}{V_1} = 0$$

$$\frac{d[R\cdot]_2}{V_2 dt} = R_{i2} - k(R_{t1} + k_{fm1}[M_1][R\cdot]_1) \frac{V_1}{V_2} - k_{t2}[R\cdot]_2^2 + k_{de}R_{i2} = 0$$

式中： $[R\cdot]$ 为自由基浓度、 R_i 为引发速率、 $[M]$ 为 VC 的浓度、 k 为链自由基沉淀常数、 k_{de} 为解吸速率常数、 k_{fm} 为向单体的链转移速率常数、 k_t 为链终止速率常数、下标 1 和 2 为单体相和聚合物相。

当转化率 $x < x_f$ 时，Xie 模型的动力学方程式为：

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{N_0 M_m} \left\{ k_{p1} \left[(J_1^2 + 4k_{t1}R_{i1}J_2)^{1/2} - J_1 \right] \frac{M_1}{2k_{t1}} + \frac{k_{p2}}{k_{t2}^{1/2}} \left\{ R_{i2}(1-k_{de}) + kR_{i1} \frac{V_1}{V_2} + \frac{J_1 V_1}{2k_{t1} V_2} \left[(J_1^2 + k_{t1}J_2)^{1/2} - J_1 \right] \right\} M_2 \right\}$$

式中： N_0 为初始加入 VC 的摩尔数、 M_m 为 VC 的分子量、 k_p 为链增长率速率常数、 M 为 VC 的质量、 $J_1 = k_{fm1}[M]_1$ 、 $J_2 = R_{i1}(1-k) + k_{de}R_{i2} \frac{V_2}{V_1}$ 。

当 $x > x_f$ 时, Xic 模型的动力学方程式为:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{p2}}{N_0 M_m} \left(\frac{R_{i2}}{k_{t2}} \right)^{1/2} M_2$$

2.2.2 VDC 聚合动力学研究

VDC 本体聚合为沉淀聚合, 与 VC 本体和悬浮聚合有一定的类似, 但有关的动力学研究却相当少。在有限的 VDC 聚合动力学研究中, 有两人提出了动力学模型。有关研究简述如下:

1) Bengough 模型及相关研究

Bengough 等人^[15]研究发现, VDC 本体沉淀聚合速率与 VC 相似, 也是从一开始就出现自动加速现象, 因此, 他们认为 VDC 与 VC 的聚合机理相似, 并用当时已建立的 VC 聚合速率模型拟合了 VDC 聚合 $x \sim t$ 曲线。这个模型的速率方程式为:

$$-\frac{dm}{dt} = (k_p + k_{tr}) \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} \left[M + \frac{K_a}{k_{tr}} P^{2/3} \right] \sqrt{\frac{B}{M}}$$

式中: B 、 M 、 P 分别表示引发剂、单体和聚合物的质量, k_i 、 k_p 、 k_{tr} 、 K_a 、 k_t 分别表示引发、增长、向单体转移、向聚合物转移和终止速率常数。

但是, 后来的有关研究表明: VDC 聚合动力学行为与 VC 并不完全一样, 如在 VC 聚合体系中加入 PVC 死聚物, 聚合反应会加速, 但在 VDC 聚合体系中加入 PVDC 死聚物, 却对反应速率没有影响; PVDC 的结晶度比 PVC 的结晶度高得多, 两者单体在聚合物中的溶胀情况不一样, VC 可在 PVC 中大量溶胀, 而 VDC 却难以在 PVDC 中溶胀。因此, 其模型不仅在聚合机理上存在问题, 而且不能用于高转化率的 VDC 聚合反应描述。

2) Wessling 模型及相关动力学研究

Wessling^[16]认为, VDC 聚合反应中的自动加速现象是由于 VDC 表面聚合速率远较单体相的聚合速率快, 而不是像 VC 聚合那样存在聚合物内部的聚合反应。

在 VDC 聚合初期的某一时刻, 聚合物在单体中即达饱和, 并以片晶形式沉淀出来。由于成核速率远远大于聚合速率, 因此开始时聚合物成核速率很高, 然后迅速降为 0, 随后生成的聚合物以片晶生长, 不再生成新的聚合物粒子。假定液相自由基沉淀到固相表面速率远远大于液相中的增长速率, 聚合反应基本上都在在片晶表面发生, 由于表面自由基的终止速率较慢, 从而引起自动加速。由此导出 VDC 均聚速率方程式为:

$$\frac{dx}{dt} = KC[I]_0^{1/2} \left(\frac{N}{M_0} \right)^{1/4} x^{1/4}$$

式中：N 是粒子数、 M_0 是初始单体摩尔数、K 是与速率常数有关的动力学因子、C 是与聚合物晶体形状有关的形态因子（C 的表达式形式较复杂）。Wessling 用这个模型拟合了 40% 以下转化率的 VDC 聚合数据，效果较好。但是，这个模型显然不适用于高转化率，因为式中 $\frac{dx}{dt}$ 随 $x^{1/4}$ 不断升高。

3) Wessling 模型的改进与推广

为了使 Wessling 模型能适用于高转化率，以满足工业生产需要，浙江大学先后有几名研究者对 Wessling 模型进行了改进，并将其推广用于高 VDC 含量的悬浮聚合。刘龙孝^[17]在考虑引发剂消耗和体积变化的基础上，提出了下列改进的 Wessling 模型：

$$\frac{dx}{dt} = a[I]_0^b x^c \exp(-bk_d t)$$

这个模型可用至约 80% 转化率，但模型中有 a、b、c 三个特定参数需用实验数据拟合确定，且这些参数的物理意义不明确，所以，这个模型实际上只是一个经验关联式。

周树学^[1]和赵峰^[18]用了与刘龙孝相同的模型来拟合 VDC/MA 和 VDC/AN 共聚动力学数据。

2.2.3 MMA 聚合动力学模型

MMA 聚合动力学模型主要是本体或溶液聚合研究居多，而对其悬浮聚合动力学模型相对比较少。并且 MMA 单体在水中有一定的溶解性，是我们研究的单体之一。以下介绍两种动力学模型：

1) Shan 的本体聚合模型

Shan^[19]在建立了 MMA 在本体聚合或溶液聚合时的动力学模型，可以对半间歇及有链转移剂（CTA）参与的 MMA 聚合动力学进行仿真计算。本论文的 MMA 悬浮均聚动力学模型就是在该模型的基础上进行改进的。

MMA 聚合过程中各物料的变化可以用一组微分方程表示，由于是半间歇聚合，方程中 F_j^m 代表 j 物种的进料速率，V 为反应体系总体积。

$$\text{单体: } \frac{d(V[M])}{dt} = F_M^m - (k_p - k_{pm})[M][M^*]V + [M] \frac{dV}{dt}$$

$$\text{引发剂: } \frac{d(V[I])}{dt} = F_I^m - k_d[I]V + [I] \frac{dV}{dt}$$

$$\text{溶剂: } \frac{d(V[S])}{dt} = F_S^m - k_{\rho M}[S][M^*]V + [S]\frac{dV}{dt}$$

$$\text{聚合物: } \frac{d(V[P])}{dt} = \{k_t[M^*] + k_{\rho M}[M] + k_{\rho S}[S] + k_{\rho I}[I] + k_{\rho P}[P] + k_{\rho CTA}[CTA]\}[M^*]V + [P]\frac{dV}{dt}$$

$$\text{链转移剂: } \frac{d(V[CTA])}{dt} = F_{CTA}^m - k_{\rho CTA}[CTA][M^*]V + [CTA]\frac{dV}{dt}$$

$$\text{单体自由基: } \frac{d(V[P])}{dt} = \{fk_d[I] - k_t[M^*]^2 - k_{\rho S}[S][M^*] - (1 - f_{\rho})k_{\rho CTA}[CTA]\}V + [P]\frac{dV}{dt}$$

其中: f_{ρ} 为与单体自由基具有相同活性的 CTA 自由基浓度与总 CTA 自由基浓度的比值。

假定聚合体系总体积为各物料体积之和, 且忽略引发剂和 CTA 所占体积, 则聚合体系在 t 时刻的总体积为:

$$t \text{ 时刻总体积: } V = \frac{(M_0 + \int F_M^m dt)M_M \rho_M^{-1} + (S_0 + \int F_S^m dt)M_S \rho_S^{-1}}{1 - [M]M_M(\rho_M^{-1} - \rho_I^{-1})}$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{F_M^m M_M \rho_M^{-1} + F_S^m M_S \rho_S^{-1} - VM_M(\rho_M^{-1} - \rho_I^{-1})(k_r + k_{\rho M})[M][M^*]}{1 - [M]M_M(\rho_M^{-1} - \rho_I^{-1})}$$

$$t \text{ 时刻的转化率: } x = 100 \times [1 - [M]V] / (\int F_M^m dt + M_0)$$

2) Lin 的悬浮聚合模型

Lin^[20]研究发现 MMA 悬浮聚合机理和本体聚合相似, 但反应体系中粘度的增大, 导致终止速率常数与本体聚合时有差别, 所以对于自由基聚合系统, 速率方程如下:

$$\frac{dx}{dt} = k_p(1-x) \left[\frac{2fk_d[I]}{k_t} \exp(-k_d t) \right]^{1/2}$$

边界条件: $t=0, x=0$ 。则有:

$$-[I]^{1/2} \ln(1-x) = 2k_p \left(\frac{2f}{k_t k_d} \right)^{1/2} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right) \right]$$

当终止速率 k_t 只与凝胶效应有关则存在自动加速现象, 方程有如下关系:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1-x}{1-x} \left(\frac{k_t}{k_i} \right)^{1/2}$$

$$\text{而 } \frac{1}{k_i} = \frac{1}{k_t} + \frac{1}{k_D}, \text{ 即 } \left(\frac{k_t}{k_D} \right) = \frac{k_t}{k_i} - 1.$$

k_t/k_D 是转化率、引发剂浓度和反应温度的函数, 除去引发剂浓度和反应温度, k_t/k_D 则为转化率的函数。

$$k_i/k_p = F(x^m) \quad \log(k_i/k_p) = n \log x + C$$

另外, 总的自由基浓度可以表示为:

$$P^* = \left[\frac{2fk_d I \exp(-k_d t)}{k_t} \right]^{1/2} = \left[\frac{R_i}{k_t} \right]^{1/2}$$

最终聚合速率由下式表示:

$$\frac{dp_r}{dt} = \frac{(1-\alpha)^2}{2} R_i (r-1) \alpha^{r-2} + (1-\alpha) \alpha^{r-1} k_p M (1-x) \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$\text{式中: } \alpha = \frac{k_p [M]}{k_p [M] + k_t [M] + (R_i \cdot k_t)^{1/2}}$$

2.2.4 AN 高转化率扩散控制的动力学模型和 AN/VDC 悬浮共聚动力学模型

Marten^[21]模型以自由体积理论为基础, 主要描述 AN 本体聚合和溶液聚合过程, 考虑到凝胶效应, 提出高转化率动力学模型。

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{kp_0}{kt_0} \right)^{1/2} \left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_{wcr2}} \right)^\alpha \exp \left[-B \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr2}} \right) \right] \exp \left[\frac{A}{2} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr1}} \right) \right] \\ \times \left[\frac{fk_d [I]_0}{1-\alpha x} \right]^{1/2} (1-x) \exp \left(-k_d \frac{t}{2} \right)$$

其中: 第 1 区域: $\alpha=0, B=0, A=0$; 第 2 区域: $\alpha=0.875, B=0, A=0.348$; 第 3 区域: $\alpha=0.875, B=1, A=0.348$ 。 $\varepsilon = (d_p - d_m)/d_p$, d_p 为聚合物的密度, d_m 为单体的密度。

吕群等人^[22]建立了 VDC-AN 速率模型:

$$\frac{dx}{dt} = Kx^m [I]_0^n \exp(-nk_d ft)$$

2.3 分子量模型

聚合物, 特别是共聚物, 要测量绝对分子量相当困难。因此, 建立分子量模型, 主要用特性粘度来反映共聚物分子量的变化。影响分子量的因素主要有: 转化率、引发剂浓度和聚合温度。

特性粘度 $[\eta]$ 与 M_n 存在 Mark-Houwink 关系式:

$$[\eta] = k \overline{M}_\eta^a$$

粘均分子量与聚合温度存在 Arrhenius 关系, 即

$$\overline{M}_\eta = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{R_g T}\right)$$

假设高转化率时, 分子量分布变化不大, 即 \overline{M}_η 与引发剂浓度 I_0 可以写成下式:

$$\frac{1}{\overline{M}_\eta} = a + b[I]_0^{1/2} + c[I]_0$$

前人已经建立了一些模型, 主要有三类。

(1) Mark-Houwink 关系式

$$[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.72} \quad (\text{AN 在 N,N-二甲基甲酰胺中}^{[23]})$$

$$[\eta] = 2.3 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.62} \quad (\text{St 在丁酮中}^{[24]})$$

$$[\eta] = 3.6 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.62} \quad (\text{St-AN 共聚物在丁酮中}^{[24]})$$

(2) 分子量和聚合温度存在 Arrhenius 关系

VDC-VC 共聚物分子量-聚合温度的函数^[25]:

$$\overline{M}_\eta = 0.0468 \exp\left(\frac{37380}{RT}\right) \quad (\text{DCPD, } T=308-388\text{K})$$

$$\overline{M}_\eta = 0.0272 \exp\left[\frac{32830}{RT}\right] \quad (\text{IPP, } T=308-388\text{K})$$

VDC-AN 共聚物分子量-聚合温度函数^[22]:

$$\overline{M}_\eta = 10.0253 \exp\left(\frac{25340}{RT}\right) \quad (\text{LPO, } T=308-388\text{K})$$

(3) 与引发剂初始浓度 I_0 的关系式

VDC-AN 粘均分子量与引发剂初始浓度的关系式^[22]:

$$\frac{1}{\overline{M}_\eta} = 4.318 \times 10^{-6} + 3.867 \times 10^{-5} [I]_0^{1/2} + 2.142 \times 10^{-5} [I]_0 \quad (\text{LPO})$$

VDC-VC 粘均分子量与引发剂初始浓度的关系式^[23]:

$$\frac{1}{\overline{M}_\eta} = 6.02 \times 10^{-6} + 4.93 \times 10^{-5} [I]_0^{1/2} + 2.86 \times 10^{-4} [I]_0 \quad (\text{DCPD})$$

$$\frac{1}{M_n} = 6.02 \times 10^{-6} + 6.83 \times 10^{-5} [I]_0^{1/2} + 7.24 \times 10^{-5} [I]_0 \quad (\text{IPP})$$

2.4 有部分水溶性单体对悬浮聚合的影响

Kalfas 和 Ray^[3,4]研究醋酸乙酯悬浮均聚的实验认为：醋酸乙酯是有部分水溶性的单体，水中溶解度为 2-3wt%。在单体与水的比率较低时，醋酸乙酯有相当一部分溶解在水相中（当单体：水=0.1 时，20%-30% 单体溶于水）。这部分单体在水相不发生反应，直到从水相迁移到聚合物相。单体总转化率与油相转化率的关系见图 2.2。假定一直存在液-液两相平衡，当单体与水的比率大于 0.25 时，单体总转化率与油相单体转化率基本相等，这是由于溶于水的单体占其中很小的一部分，可以忽略不记。

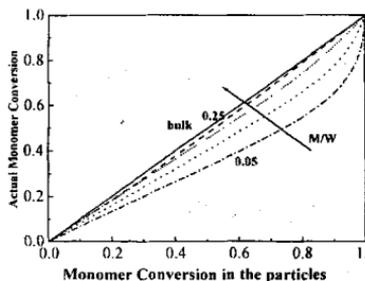


图 2.2 醋酸乙酯悬浮聚合油水比对总转化率的影响 (60℃, 0.5wt%BPO)

St 与 AN 的悬浮共聚是另一个例子。这里 St 基本上不溶于水，而 AN 在水中的溶解度相当大（大约为 7wt%）。在 Hagberg 的模型^[26]中，假定两相分配达到平衡，由竞聚率（ $\gamma_{St}=0.47, \gamma_{AN}=0.03$ ）可知 St 消耗更快，而溶于水的 AN 也会不断地从水相返回到油相参加反应，最终得到共聚物的组成仍比较恒定(65mol%St)。这个系统与 Mino 的两相模型^[27]预测与实验结果（见图 2.3）一致。在 Hagberg 的模型^[26]中为了吻合溶于水 AN 的质量百分比曲线，假定传质系数为 $5 \times 10^{-7} \text{cm/s}$ ，边界层阻力 $Sh=2$ 。在此例中，大部分溶于水的 AN 返回到油相，最终形成共聚物。当 St 完全转化后，单体转移受阻，质量百分比曲线逐渐变平，最终成为水平渐近线，AN 无法再溶于聚合物液滴中。

Kalfas 等人^[3, 4]在研究 MMA 悬浮均聚时发现：悬浮聚合动力学实验数据与用本体聚合模型进行计算的曲线存在偏差，他们认为其原因可能是由于大量的单体溶于水而不发生反应和水溶于单体相导致单体活性降低造成，但没有进一步进行模型化以及仿真计算，也无法得到其影响程度的大小；在研究 VAc 悬浮均聚时，发现随着水油比的变大，聚合速率不断减少。Mino 等^[27]在研究 AN 与 St 悬浮共聚体系时，也发现其控制共聚组

成的规律与本体共聚合不一。Zhang 等人^[28]研究 VAc-丙烯酸丁酯 (BA) 悬浮共聚组成也发现同样的偏差现象。因而单体水溶性对于悬浮聚合的动力学、共聚组成有影响。

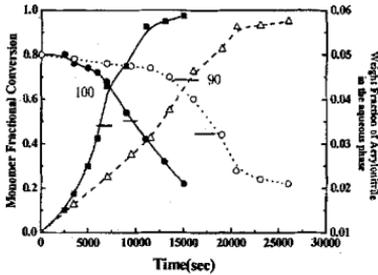


图 2.3 苯乙烯和丙烯腈在恒温间歇条件下悬浮聚合, 使用两相模型可以准确的预测水相中丙烯腈的转化情况和比率。(Mino 在 1956 年的实验结果)

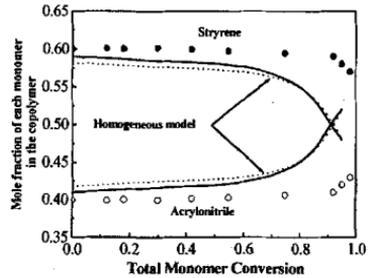


图 2.4 AN 水溶性对苯乙烯和丙烯腈悬浮共聚组成的影响

在图 2.4 中, 比较模拟与实验测量的共聚组成与聚合转化率的关系曲线, 发现反应结束阶段不能达到一致。实验中聚合物组成 (大约 43%AN) 与最初时 (51.4%AN) 不一致, 这说明仍有部分 AN 溶于水相没有加入反应, 同时也说明从水相到聚合物相的传递存在很大阻力。

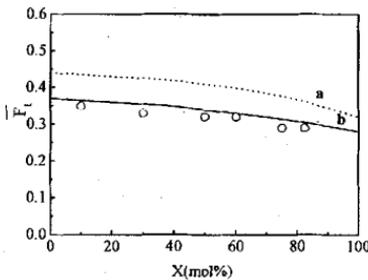


图 2.5 VDC-AN 悬浮共聚组成实验结果与模拟计算的比较(a为没有考虑 AN 水溶性的计算结果, b为考虑 AN 水溶性的计算结果, o 为实验数据)

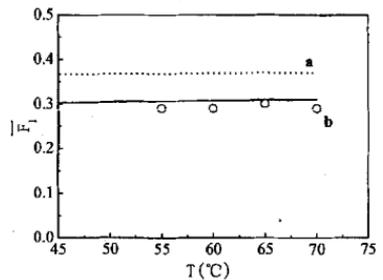


图 2.6 不同聚合温度时 VDC-AN 悬浮共聚组成实验结果与模拟计算的比较 (a 为没有考虑 AN 水溶性的计算结果, b 为考虑 AN 水溶性的计算结果, o 为实验数据)

图 2.5、2.6 是 Lu 等人^[2]研究 AN 水溶性在 VDC/AN 共聚体系中, 考虑水溶性和不考虑水溶性时共聚组成的情况。最终得出 AN 悬浮共聚与本体共聚的差异是由 AN 单体的水溶性产生的。

Lu 认为, VDC/AN 悬浮共聚与其本体共聚至少有以下几点不同: 1) 初始组成不同。在单体配料比相同的条件下, VDC-AN 悬浮共聚的单体初始组成 f_1 和聚合物初始组成 F_1 均低于本体共聚。这是由于悬浮聚合初期有机相的 AN 有一部分溶于水, 导致有机相 AN 的初始浓度 f_1 降低, 由于聚合反应主要在有机相进行, 结果使初始聚合物中 AN 的含量 F_1 也降低。2) 组成分布不同。由于 AN 的竞聚率 r_1 比 VDC 的竞聚率 r_2 大, 有机相聚合反应消耗 AN 的速度要比 VDC 快, 但在悬浮共聚中, 溶于水相的 AN 会不断的扩散至有机相进行补充, 结果使有机相 AN 单体的含量 f_1 下降比本体聚合慢, 所以聚合物中 AN 的瞬时组成 F_1 和平均组成随转化率降低的速度也就比本体共聚慢。由此可见, VDC-AN 悬浮共聚树脂的组成分布会比本体共聚物窄。3) 最终转化率不同。本体共聚中, 单体可以完全聚合, 理论上最终转化率可达 100%; 而在 VDC-AN 悬浮共聚中, 如果忽略水相聚合, 则聚合转化率将不能达到 100%, 这是因为有机相单体聚合完全时, 水相仍溶有一部分的 AN 未扩散到有机相参加聚合反应。而图中的曲线都已计算至有机相单体聚合完全为止, 最终转化率均未达到 100%。

3 实验部分

3.1 试剂及原料

表 3-1 实验原料一览表

名称	规格	产地	备注
丙烯腈 (AN)	工业级	杭州高品精细化工有限公司	使用前常压精制
过氧化苯甲酰 (BPO)	分析纯	中国医药上海化学试剂公司	重结晶精制
羟丙基甲基纤维素 (90SH100)		日本进口	配成 1% 水溶液使用
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)	分析纯	杭州高品精细化工有限公司	
四氢呋喃 (THF)	分析纯	杭州双林化工试剂厂	
正十二烷基硫醇	分析纯	中国医药上海化学试剂公司	
异丙醇 (C ₃ H ₇ OH)	分析纯	杭州高品精细化工有限公司	
氢氧化钾 (KOH)	分析纯	上海桃浦化工厂	
乙醇 (C ₂ H ₅ OH)	分析纯	杭州长征化工厂	
乙酸 (CH ₃ COOH)	分析纯	杭州高品精细化工有限公司	
碘(I ₂)	分析纯	广东汕头市西陇化工厂	
碘化钾 (KI)	分析纯	广东汕头市西陇化工厂	
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	工业级	中国医药上海化学试剂公司	使用前减压精制
苯乙烯 (St)	工业级	中国医药上海化学试剂公司	使用前减压精馏

3.2 实验方法

3.2.1 水相中 AN 浓度的测定

由文献方法^[27,29]改进如下: 将 5mL 水相试样加入到碘量瓶中, 加入 50mL 的 0.1N 正十二烷基硫醇的异丙醇溶液。十秒后, 加入 1mL 的 0.9N 氢氧化钾的乙醇溶液, 振荡均匀。两分钟后加入 76mL 的终止剂 (1mL 乙酸、75mL 异丙醇)。过量的硫醇用 0.1N 的碘液滴定到有亮黄色的沉淀, 并保持 1 分钟。

$$PV\% = \frac{53.06(V_0 - V)N}{V_s \times 10}$$

式中：PV% 为 100g 溶液中 AN 的质量、 V_0 为滴定空白液所需的碘液的体积 (mL)、 V 为滴定样品液所需的碘液的体积 (mL)、 N 为碘液的当量浓度 (mL)、 V_s 为试样体积 (5mL)。

则 100g 水中 AN 的质量为：

$$P\% = \frac{PV\% \times \left(\frac{100}{d_{H_2O}} \right)}{100 - \left(PV\% \frac{d_{AN}}{d_{H_2O}} \right)}$$

式中： d_{H_2O} 为水的密度、 d_{AN} 为同温度下 AN 的密度。

3.2.2 AN 水相聚合的测定

单体与水的比例按聚合温度下的饱和溶解度的关系加入到聚合釜中，加入单体量 0.4wt% 的 BPO 作为引发剂，0.2wt% 的 90SH100 作为分散剂，通 N_2 并恒温，进行聚合反应。反应 1、2、3、4、6、8、10 小时后，分别取样，滴定 AN 在水相中的浓度，得到 AN 水相聚合转化率。

3.2.3 聚合实验

在 500mL 玻璃夹套釜中加入计量好的水、单体，通氮气升温至聚合温度，加入引发剂和分散剂溶液。反应一定时间后，迅速冷却出料。经水洗、常温真空干燥后用相应的溶剂溶解，用大量的乙醇沉淀，获得样品，称重、计算转化率。

3.2.4 分子量测定

将聚合物样品进行凝胶渗透色谱 (GPC) 分析，得到数均和重均分子量。GPC 测试条件：25℃，流动相为四氢呋喃，流速 1.0mL/min，试样浓度 0.3% 左右，进样量 35~50 μ L，谱图切片宽度 0.2min。PMMA 得到 GPC 谱图后，用 $K=0.0075$ 、 $a=0.72$ 进行普适校正。共聚物则以标准 PS 为基准，不校正。

3.2.5 AN 在水/St 两相分配系数的测定

在一定温度、水油比、单体配比下，配制好的 AN、St 和水混合均匀，然后取出水相试样进行 AN 水相浓度测定。根据物料衡算，可进一步知 AN 在油相(St)的浓度，最终可以得到该温度下 AN 在两相的相分配系数。

$$K_{AN} = \frac{C_s}{C_w}$$

式中： K_{AN} 为 AN 在两相的相分配系数、 C_s 为 AN 在油相(St)的浓度、 C_w 为 AN 在水相的浓度。

改变温度、水油比以及单体配比，按上法，得到 AN 在 St/水两相的分配系数图。

3.2.6 共聚组成的测定

平均共聚组成由紫外分光光度法得到。所用仪器为 UV751GD 紫外/可见光分光光度计。测定方法如下：

配制一系列 St 均聚产物的 DMF 溶液（质量浓度分别为：0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4g/L）进行紫外扫描，得到吸光度 A 与质量浓度之间的关系，做成标准曲线。取 0.04g 得到的产物（经 DMF 溶解，乙醇沉淀后得到的产物）加入到 10mL 的容量瓶中配成 DMF 溶液，然后进行紫外扫描，得到吸光度 A，根据标准曲线可以得到 St 单体单元的质量浓度 c，再计算得到 St 单体单元的平均共聚组成。

3.2.7 AN/St 共聚物组成分布的测定

将紫外吸收光谱(UV)与示差折光仪(DR)串联，一个对组成敏感，一个对浓度敏感，将组成变化和分子量变化区分开来，同时测定共聚物的分子量分布和组成分布。

GPC 测试条件：流动相为四氢呋喃，流速 1.0mL/min，试样浓度 0.3%左右，进样量 35-50 μ L，谱图切片宽度 0.25min。用 DR 和 255nm 的 UV 测定其组成分布，平均共聚组成由紫外分光光度法得到。

4 AN 水溶性对其悬浮均聚动力学的影响

AN 在水中溶解度比较大, 是研究单体水溶性对悬浮聚合影响的重要单体之一, 其均聚物 PAN 不溶于单体 AN 中, 属粉状悬浮聚合。主要研究不同水油比下的聚合速率, 以及高转化率下 AN 悬浮均聚聚合速率。

4.1 水相中 AN 最佳滴定条件的确定

研究 AN 水溶性对其悬浮聚合动力学的影响, 首先要知道 AN 在水相中的浓度。而测定 AN 在水相中浓度的方法有 Mino^[27]和 Beesing 等人^[29]用碘量法滴定。而实际测定时误差较大, 因而要对该方法进行改进。最终在对溶剂、终止剂、静置状态以及静置时间进行优化选择后, 得到最佳滴定条件。

1) 溶剂的选择

Mino^[27]用异丙醇作溶剂, 而 Beesing^[29]用乙醇作溶剂。分别用以上两种溶剂进行滴定实验, 结果见表 4-1。

表 4-1 不同溶剂滴定时误差的比较

溶剂	实际浓度%	PV%	相对误差%
异丙醇	1.00	0.93	7
乙醇	1.03	0.88	12

由表 4-1 可以看出, 异丙醇作为溶剂的相对误差要比乙醇作为溶剂的小。因为乙醇在 KOH 作催化剂条件下可以与丙烯腈进行反应, 故乙醇不合作正十二硫醇的溶剂。

2) 终止剂的选择

Mino^[27]用盐酸的异丙醇溶液作终止剂, 而 Beesing^[29]用乙酸的乙醇溶液作为终止剂。因为溶剂已经确定为异丙醇, 所以分别用盐酸和乙酸的异丙醇溶液作为终止剂进行滴定, 结果见表 4-2。

表 4-2 不同滴定终止剂误差的比较

终止剂	实际浓度%	PV%	相对误差%
盐酸的异丙醇溶液	1.01	0.90	10
乙酸的异丙醇溶液	1.00	0.93	7

由表 4-2 可以看出, 乙酸的异丙醇溶液作为终止剂的相对误差要比盐酸的异丙醇溶

液作为终止剂的小, 因而选择乙酸的异丙醇溶液作为终止剂。

3) 静置状态的选择

Mino^[27]和 Beesing 等人^[29]用了敞开体系, 而实际上空气中的 O₂ 可能会和正十二硫醇发生反应, 因而设计以下实验确定静置状态。实验结果见表 4-3。

表 4-3 不同静置状态时滴定误差的比较

静置状态	实际浓度%	PV%	相对误差%
充 O ₂ 密闭	3.01	2.46	18
敞开	3.01	2.88	4
充 N ₂ 密闭	3.01	2.93	2.5

由表 4-3 可以看出, 充 O₂ 密闭要远比充 N₂ 密闭的滴定误差大, 敞开次之, 这说明氧气在 KOH 作催化剂条件下与正十二硫醇发生反应, 因而取出样品加入正十二硫醇和 KOH 后充 N₂ 密闭静置。

4) 静置时间的选择

Mino^[27]和 Beesing 等人^[29]的静置时间都采用的是 2 分钟, 而实际上样品中的 AN 可能并没有与正十二硫醇反应完全, 因而设计以下实验确定静置时间。实验结果见表 4-4。

表 4-4 不同静置时间时滴定误差的比较

实际浓度%	静置时间	PV%	相对误差%
1.00	2 分钟	0.93	7
	10 分钟	0.99	1
	30 分钟	0.99	1
2.98	2 分钟	2.73	8
	10 分钟	2.86	4
	30 分钟	2.86	4

由表 4-4 可以看出, 静置 2 分钟时的相对误差要比静置 10 分钟的大, 而 30 分钟的相对误差与 10 分钟相同, 这说明静置 2 分钟, 样品中的 AN 确实没有与正十二硫醇反应完全, 而静置 10 分钟, 样品中的 AN 基本上与正十二硫醇反应完全, 因而取出样品加入正十二硫醇和 KOH 后充 N₂ 密闭静置 10 分钟, 加入终止剂进行滴定。

通过以上的实验得到最佳滴定条件: 用异丙醇做溶剂, 以乙酸的异丙醇溶液做终止剂, 充 N₂ 密闭静置 10 分钟。以上的滴定方法还是存在着一定的误差, 但误差相对较小, 故采用该方法来滴定水相中 AN 的浓度。

4.2 水相聚合对 AN 悬浮均聚速率的影响

根据以上滴定方法, 在 60°C 下取 9gAN 和 100g 水加入到聚合釜中, 加入 0.036g 的 BPO 引发剂、2mL1% 90SH100 分散剂水溶液, 通 N_2 恒温, 进行聚合反应, 反应 1、2、3、4、6、8、10 小时, 分别取样, 滴定 AN 在水相的浓度, 得到转化率 x_w , 最终得到水相聚合速率。另外在 60°C 下按水油比为 2: 1 (AN50g、水 100g) 进行聚合反应, 得到总的聚合转化率 (见图 4.1)。

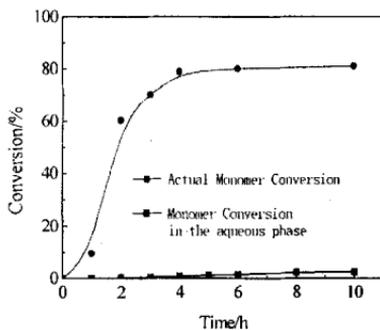


图 4.1 水相聚合对 AN 悬浮均聚速率的影响

由于加入饱和溶解度下的 AN, 这时 AN 全部在水相, 而要发生聚合也就是水相聚合。根据实验结果, AN 在 BPO 做引发剂的情况下确实存在水相聚合。通常认为 BPO 是油溶性引发剂, 但在部分溶于水的 AN 单体存在下 BPO 也会被带到水相中, 从而发生了水相聚合。但与总的聚合转化率相比较, 约占 2% 左右。在本论文, 由于水相聚合转化率与总的聚合转化率相比很小, 在以下研究 AN 悬浮均聚时, 在考虑 AN 在水相中的量后, 就用总的聚合转化率来代替 AN 在油相聚合转化率。

4.3 不同水油比对 AN 悬浮均聚动力学的影响

AN 单体 60°C 时在水中的溶解度为 9.00%, 不同的水油比下, 溶于水的单体总量也不同, 同时它的转化率-时间曲线也不同。图 4.2 是不同水油比下的 AN 均聚转化率-时间曲线, 可以看出, 如果不考虑水溶性, 不扣除溶于水的那部分 AN, 随着水油比的增加, AN 的转化率-时间曲线发生明显下降。但若扣除溶于水的那一部分 AN, 得到考虑 AN 水溶性的转化率-时间曲线 (图 4.3), 可以看出, 随着水油比的增加, AN 的转化率-时间曲线并没有发生明显的变化, 只是略有增加 (见图 4.3)。增大的原因可能是单体量减少, 而引发剂的加入量是不变的, 即使有少部分的引发剂带入到水相, 总的油相的引发剂浓度还是略有增大, 从而 AN 的聚合速率随着水油比的增大, 而略有增大。

另外, 随着水油比的增加, AN 的极限转化率减少, 这也是由于 AN 单体的水溶性。随着水油比的增大, 溶于水的单体量也增多, 从而发生油相聚合的单体量减少。AN 的极限转化率减少也证明了溶于水的 AN 是不会、至少是不会全部从水相返回到油相中。

那么有没有少量的 AN 返回到油相中呢？

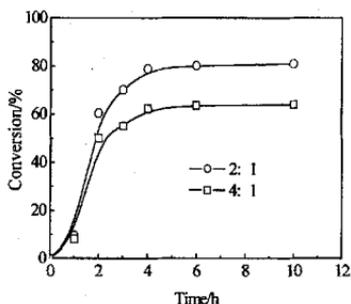


图 4.2 不同水油比不考虑 AN 水溶性时转化率-时间曲线 ($T=60^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.4\text{ wt}$)

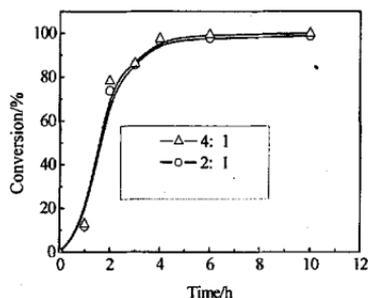


图 4.3 不同水油比考虑 AN 水溶性时转化率-时间曲线 ($T=60^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.4\text{ wt}$)

4.4 高转化率下 AN 悬浮均聚聚合速率

为了证明是否有少量溶于水的 AN 返回到油相中，设计了高转化率下的 AN 悬浮均聚实验。水油比 2:1 (水 100g, AN50g)，其中 AN 与水的比例按该温度下的饱和溶解度的关系加入到反应釜，剩余用 PAN 代替 (60°C 下, AN9g、PAN41g、水 100g)，测定高转化率下 AN 悬浮均聚聚合速率 (结果见图 4.4)。假设没有单体返回到油相，只有水相聚合，应该得到的是曲线 1 (60°C 下, AN9g、水 100g 得到)。而实际上，由实验得到的高转化率下的悬浮均聚聚合转化率 (曲线 2) 要高于水相聚合转化率 (曲线 1)。由实验结果计算得出，有约 10% 左右的单体 AN 返回到了油相。

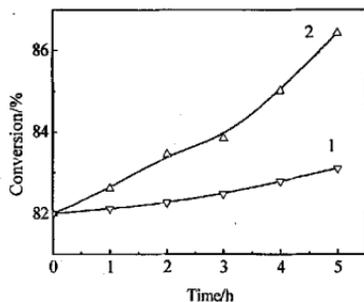


图 4.4 高转化率下 AN 悬浮均聚速率

在 AN 的悬浮均聚聚合反应中，由于单体 AN 有相当部分溶于水，同时也有少量

4.5 小结

在 AN 的悬浮均聚聚合反应中，由于单体 AN 有相当部分溶于水，同时也有少量

的 BPO 被带到了水相，从而有水相聚合发生，但与总的聚合转化率相比，这部分水相聚合往往可以忽略不计。

不同水油比下的悬浮聚合速率，随着水油比的增加，不考虑水溶性，聚合速率减少，而扣除溶于水的那部分单体 AN 后，随着水油比的增加，转化率-时间曲线也略有增加，但变化不很明显。

随着水油比的增大，其极限转化率不断减少，溶于水的那部分单体不会全部返回到油相。而高转化率下的聚合转化率大于水相聚合的转化率，说明有部分溶于水相的单体 AN 返回到了油相。

5 MMA 水溶性对其悬浮均聚动力学的影响

AN 在水中溶解度比较大, 聚合物不溶于单体中, 但 MMA 在水中的溶解度适中 (25℃下, 溶解度为 1.59%; 70℃下, 为 1.60%), 其聚合物能溶于单体中, 属珠状悬浮聚合。研究 MMA 水溶性对其悬浮均聚动力学的影响时, 大水油比情况下, 它的水溶性的影响可以更明显地体现。

5.1 问题的提出和 MMA 悬浮聚合动力学模型的建立

悬浮聚合是单体以小液滴状悬浮在水中进行的聚合反应, 单体中溶有引发剂, 一个小液滴就相当于本体聚合的一个单元。一般悬浮聚合的聚合机理和动力学与本体聚合相似, 因此也往往用本体聚合机理来预测和控制悬浮聚合的聚合速率、组成等, 甚至用本体聚合动力学代替悬浮聚合动力学^[7]。这样处理对于水溶性很小的单体 (如 St 等) 能很好吻合, 但对于有一定水溶性的单体 (如 MMA、VAc、AN 等) 就会出现偏差。

MMA 在水中有一定的溶解度 (25℃下, 溶解度为 1.59%; 70℃下, 为 1.60%)^[4]。随着水油比的变化 (10:1、20:1、30:1), 测定了在水介质中 MMA 悬浮均聚的总转化率与时间的关系, 并与本体聚合的转化率与时间的曲线进行比较 (见图 5.1)。若忽略单体水溶性, 则四条转化率-时间曲线应该重合, 而实际差别很大。因而 MMA 的水溶性, 特别是在较大水油比下不能忽略, 它对聚合速率有很大的影响; 同时, 单体的极限转化率随着水油比的加大而显著变小, 这说明溶于水的那部分单体反应困难。因此有必要对其悬浮聚合动力学进行建模和仿真计算。

文献^[19]的模型是 MMA 本体和溶液聚合动力学模型, 所用的物性和动力学参数都是以本体和溶液聚合为基础的。但对于 MMA 的悬浮聚合, 由于单体的水溶性, 可能对模型中的物性和动力学参数有影响, 使聚合速率发生改变。因此本文在文献^[19]模型基础上再作 3 个假设: 1) 由于单体在水中存在一定的溶解度, 在进行模型计算时必须扣除溶于水相部分的单体量, 且认为溶于水相的单体不发生反应, 文献^[4]的实验数据也认为溶于水相的单体不发生反应; 2) 由于悬浮聚合体系中水的加入, k_p 、 k_t 也有一定的改变, 文献^[30]的实验数据证实此假设的合理性; 3) 由于有单体溶于水, 因此有少部分的油性引发剂被带到水相中, 降低了悬浮粒子中的引发剂浓度, 文献^[31]的实验数据证实此假设的合理性。

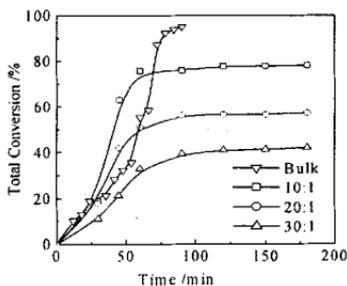


图5.1 不同水油比MMA悬浮聚合总转化率
与本体聚合转化率的比较
($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.0413\text{mol/L}$)

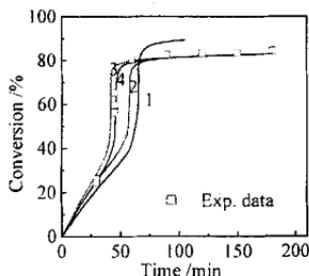


图5.2 MMA悬浮聚合动力学仿真与实验结果
的比较
($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.0413\text{mol/L}$)

根据上述假设,分别计算了本体(结果见图5.2曲线1)、仅考虑第1个假设(结果见图5.2曲线2)、考虑第1和第2个假设(结果见图5.2曲线3)以及3个假设全部考虑(结果见图5.2曲线4)。发现用文献^[19]MMA本体聚合动力学模型不能预测其悬浮聚合动力学,与实验点偏差最大;仅考虑第1和第2个假设也存在偏差;只有同时考虑3个假设,才能很好预测MMA悬浮聚合动力学实验数据。

5.2 水油比对 MMA 悬浮聚合动力学的影响及仿真计算

MMA 单体 70°C 时在水中的溶解度为 1.60%, 不同的水油比下, 溶于水单体总量也不同, 因而根据假设中的 1), 模型中的单体量要进行改变, 并且随着水油比变大, 单体量减少, 如本体聚合时的初始单体量为 0.09987mol , 则在相同初始单体投料量、水油比分别为 10:1、20:1、30:1 情况下, 用于计算的单体量分别为 0.08395 、 0.06791 、 0.05193mol 。

根据假设中的 2), 模型中的 k_p 、 k_t 值也要进行改变, 而由文献^[30]悬浮聚合实验得到的 k_p 和 k_t 与本体聚合时的 k_p 和 k_t 比值, 最终采用与文献^[30]悬浮与本体聚合变化幅度相同的动力学参数进行计算, 即悬浮聚合增长速率参数与本体的比值为 0.8、悬浮聚合终止速率参数与本体的比值为 0.2。

由文献^[31]单体会带部分的引发剂到水相中, 油相中的单体浓度变小, 因而根据假设中的 3), 模型中的引发剂浓度也随水油比增加发生改变。随水油比增加, 溶于水的单体量增加, 带入到水相的引发剂也增加, 如本体聚合时的引发剂初始量为 0.000464mol ,

则在相同初始引发剂投料量、水油比分别为 10:1、20:1、30:1 情况下, 用于计算的引发剂量分别为 0.000450、0.000400、0.000300mol。

考虑以上诸多因素, 改变模型计算的单体量、引发剂量、增长和终止速率参数进行仿真计算, 得到各个水油比下的 MMA 悬浮聚合动力学曲线, 仿真预测值与实验数据点的比较见图 5.3, 说明提出的 MMA 悬浮聚合动力学模型能预测水油比对悬浮聚合动力学的影响, 也说明提出的悬浮聚合 3 个假设比较合理。

由图 5.3 还可以看到, 油相单体极限转化率达不到 100%, 说明水相中的 MMA 不会全部返回到油相中, 只有少部分的单体返回。Kalfas^[4]的实验证实了这一点, 上章实验也证实了这种说法。

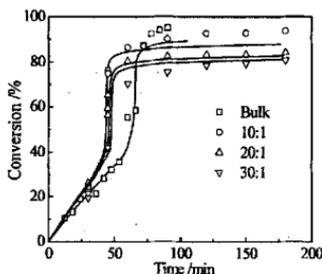


图5.3 不同水油比MMA悬浮聚合动力学仿真与实验结果的比较
($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.0413\text{mol/L}$)

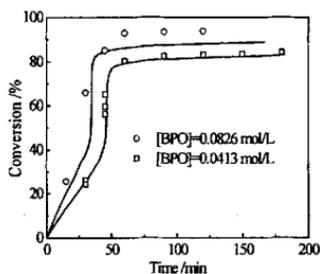


图5.4 不同引发剂浓度MMA悬浮聚合动力学仿真与实验结果的比较
($T=70^{\circ}\text{C}$ 、水油比为20:1)

5.3 引发剂浓度对 MMA 悬浮聚合动力学的影响及仿真计算

固定水油比为 20:1、聚合温度为 70°C , 改变引发剂投入量, 实验点和用模型进行仿真计算的曲线见图 5.4。可以看出, 模型预测的聚合动力学曲线与实验点能很好吻合, 说明本文提出的 MMA 悬浮聚合动力学模型能预测引发剂浓度对聚合动力学的影响。

在计算不同引发剂浓度下的动力学曲线时, 仅改变与引发剂有关的参数, 其它所用的参数和前面水油比为 20:1 时的悬浮聚合参数一样, 得到的动力学曲线和实验数据点很好吻合, 进一步说明了前面 3 点假设的可靠性。

5.4 聚合温度对 MMA 悬浮聚合动力学的影响及仿真计算

固定水油比为 20:1、引发剂投料浓度为 0.0413mol/L , 改变聚合温度, 实验点和用

模型进行仿真计算的曲线见图 5.5。可以看出，模型预测的聚合动力学曲线与实验点能很好吻合，说明本文提出的 MMA 悬浮聚合动力学模型能预测聚合温度对聚合动力学的影响。

在计算不同聚合温度下的动力学曲线时，仅改变温度，其它所用的参数和前面水油比为 20:1 时的悬浮聚合参数一样，得到的动力学曲线和实验数据点存在差别，由于温度除了影响溶解度，对 k_p 和 k_t 也有影响。因此，随着温度的降低，油相单体量由 0.06791 变为 0.06801mol；温度对终止速率参数的影响较大，而对增长速率参数的影响较小^[19]，因此，悬浮聚合终止速率参数与本体的比值设为 0.85，而悬浮聚合增长速率参数与本体的比值仍为 0.8；带入到水相的引发剂的量也不发生改变。重新计算得到的动力学曲线，该曲线与实验数据点很好吻合。

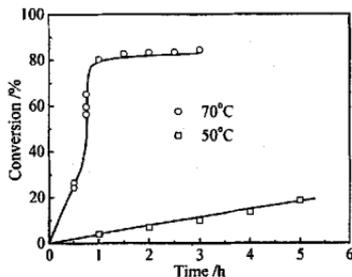


图5.5 不同温度时MMA悬浮聚合动力学仿真与实验结果的比较
([BPO]=0.0413mol、水油比为 20:1)

5.5 小结

通过在大水油比下的甲基丙烯酸甲酯悬浮均聚的实验数据以及本体聚合实验结果，发现单体的水溶性对其聚合动力学有影响，且用本体聚合动力学不能代替其悬浮聚合动力学。在 MMA 本体聚合动力学模型基础上，进一步提出 3 个假设：扣除溶于水相部分的单体量、增长和终止速率参数降低、少部分的油溶性引发剂被带到水相中，得到改进的悬浮聚合动力学模型，运用该模型能很好预测水油比、聚合温度、引发剂浓度等对 MMA 悬浮聚合动力学的影响，且与实验数据能较好吻合。

6 MMA 水溶性对其悬浮均聚物分子量的影响

上一章研究了 MMA 水溶性对其悬浮均聚动力学的影响,并且用三点假设将已有的 MMA 本体聚合动力学模型进行改进,得到的动力学曲线能很好地和实验数据相吻合。在此基础上进一步对其聚合物分子量进行研究,了解 MMA 水溶性对均聚物分子量的影响。分子量是表征聚合物的重要指标,影响聚合速率的诸因素,如引发剂浓度、聚合温度等,往往也是影响分子量的主要因素,但影响方向却相反。前面一章,研究了单体水溶性对其悬浮聚合速率的影响,水油比是影响聚合速率的因素之一,这一章也要重点研究水油比对分子量的影响,同时还研究引发剂浓度以及聚合温度对分子量的影响。另外,前面的动力学曲线是在三点假设的情况下作出的,通过对分子量的测定,以及影响分子量的因素往往也是影响聚合速率的因素,影响方向却相反这一点上,进一步证明前面提出的三点假设的正确性,以及新的动力学模型的正确性。

6.1 水油比对 MMA 悬浮均聚物分子量的影响

图 6.1、6.2 是图 5.3 实验得出的样品通过凝胶渗透色谱 (GPC) 分析得到的不同水油比下数均分子量、重均分子量与悬浮聚合转化率的关系。

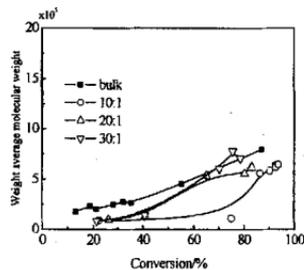
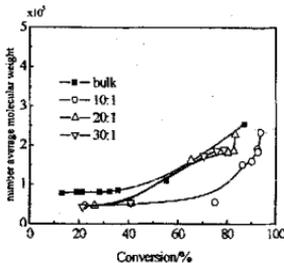


图 6.1 不同水油比时 MMA 悬浮均聚物数均分子量($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.0413\text{mol/L}$)

图 6.2 不同水油比时 MMA 悬浮均聚物重均分子量($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.0413\text{mol/L}$)

由图 6.1、6.2 可以看到,悬浮聚合得到的分子量比本体聚合得到的分子量要小一些,而随着水油比的增加(10:1、20:1、30:1),分子量也在增加。这正好和水油比对 MMA 悬浮聚合速率的影响方向相反,图 5.3 正好是本体聚合速率最小,而随着水油比的增加

(10:1、20:1、30:1)，聚合速率不斷減小。這個也進一步證明了對於不同水油比下懸浮聚合時作出三點假設的可靠性，也證明了新的懸浮聚合動力學模型的可靠性。

6.2 引發劑濃度對 MMA 懸浮聚合分子量的影響

圖 6.3、6.4 是在圖 5.4 的條件下實驗得出的樣品通過凝膠滲透色譜 (GPC) 分析得到的不同引發劑濃度下數均分子量、重均分子量與懸浮聚合轉化率的關係。由圖可以看到，引發劑初始濃度越大，分子量反而越小，這也正好和引發劑濃度對聚合速率的影響方向相反。

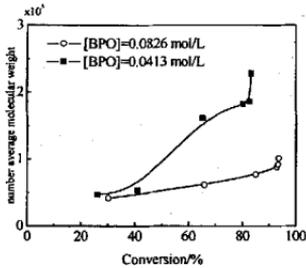


圖 6.3 不同引發劑濃度時 MMA 懸浮均聚物數均分子量($T=70^{\circ}\text{C}$ 、水油比為 20:1)

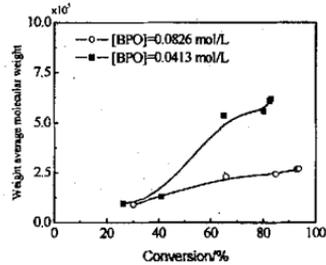


圖 6.4 不同引發劑濃度時 MMA 懸浮均聚物重均分子量($T=70^{\circ}\text{C}$ 、水油比為 20:1)

6.3 聚合溫度對 MMA 懸浮聚合分子量的影響

圖 6.5、6.6 是在圖 5.5 的條件下實驗得出的樣品通過凝膠滲透色譜 (GPC) 分析得到的不同聚合溫度下數均分子量、重均分子量與懸浮聚合轉化率的關係。由圖可以看到，聚合溫度越高，分子量反而越小，這也正好和聚合溫度對聚合速率的影響方向相反。

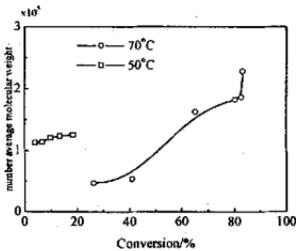


圖 6.5 不同溫度下 MMA 懸浮均聚物數均分子量 ($[\text{BPO}]=0.0413\text{mol/L}$ ，水油比為 20:1)

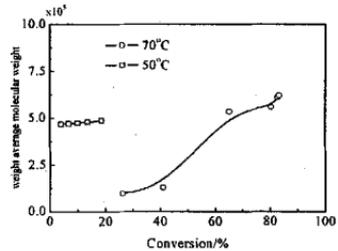


圖 6.6 不同溫度下 MMA 懸浮均聚物重均分子量 ($[\text{BPO}]=0.0413\text{mol/L}$ ，水油比為 20:1)

6.4 小结

在研究 MMA 水溶性对其悬浮均聚物分子量影响时, 由实验数据可以看出, 在水油比、聚合温度以及引发剂浓度对悬浮聚合均聚物分子量的影响方向与它们对聚合速率的影响方向正好相反。这进一步证明了前一章, 在三点假设的基础上改进得到的悬浮聚合动力学模型的可靠。

7 AN 水溶性对 AN/St 悬浮共聚动力学的影响

难溶于水的单体（如 St）的聚合动力学行为与本体聚合非常一致，但是，对于水溶性较大的单体（如 AN），其悬浮聚合动力学行为与本体聚合不一致。研究单体水溶性对悬浮共聚的影响在工业上更有指导意义。本章主要研究在不同的水油比下 AN/St 共聚合速率，进一步得到 AN 水溶性对悬浮共聚动力学的影响，同时也考虑温度、引发剂浓度以及单体配比等影响因素对其悬浮共聚动力学的影响。

7.1 AN 在 St/水两相分配系数的测定

AN 的水溶性很大，在与 St 悬浮共聚时，AN 在水油两相存在相分配。研究 AN 水溶性对其悬浮共聚的影响，首先要了解 AN 在水油两相的分配如何，知道了 AN 在两相的具体分配，才能知道有多少 AN 溶于水相；随聚合进行 AN 在两相是如何变化的，才能进一步了解 AN 的水溶性对其悬浮共聚的影响，因此首先要测定 AN 在 St/水两相的分配系数图。

由实验 3.2.5 节 AN 在水/St 两相分配系数的测定方法，可以得到不同温度下的 AN 在 St/水两相的分配系数图，可以发现 AN 在 St/水两相的分配系数仅是温度与 AN 油相浓度的函数。

图 7.1 是温度分别为 25℃ 和 70℃ 下，AN 在 St/水两相的分配系数图。由图可以看出，随着温度的升高，相分配系数有所下降。而随着丙烯腈在油相中浓度的增加，其两相的分配系数也增加。根据实验数据拟合出来不同温度下的相分配系数 K 与丙烯腈在油相中的浓度 C_w 的关系式为：

$$K=3.54771+11.52029C_w-3.78342C_w^2 \quad (25^\circ\text{C})$$

$$K=-0.05073+29.82591C_w-41.45384C_w^2 \quad (70^\circ\text{C})$$

式中：K 为相分配系数、 C_w 为 AN 在油相中浓度。

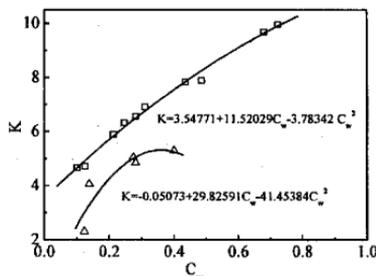


图 7.1 25℃ 和 70℃ 时，AN 在 St/水两相的分配系数图

7.2 AN 与 St 悬浮共聚动力学

影响聚合动力学的因素比较多,但是对于 AN/St 共聚,温度和引发剂浓度则是最大的两个影响因素。本文主要研究水溶性对 AN/St 共聚动力学的影响,因此体系水油比对聚合动力学的影响以及部分水溶性单体与不溶性单体的单体配比也很重要。

7.2.1 水油比对 AN/St 悬浮共聚合速率的影响

在聚合温度为 70°C , 引发剂浓度一定, 改变水油比, 研究不同水油比对聚合速率的影响。不同的水油比下, 单体溶于水的量也不同, 从而肯定对共聚合速率产生影响。图 7.2 是 AN 与 St 的配比固定 (AN:St=30:70), 水油比分别为 2:1、4:1、6:1 下的悬浮共聚合转化率-时间曲线。由图可以很明显看出: 随着水油比增加, 其悬浮共聚合转化率显著下降、其极限转化率也下降。这些就是由于混合单体中的部分水溶性单体随着水油比的增大, 溶于水的部分水溶性单体量增多, 从而影响了悬浮聚合速率。但这不能很好地说明实际的聚合反应速率, 并且也不能说明单体水溶性对其聚合速率的影响。要说明这个问题, 需要扣除溶于水相的那部分 AN。

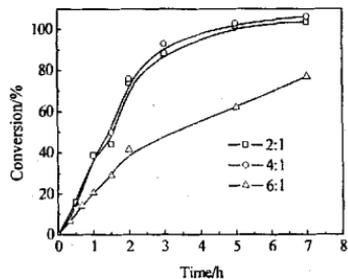
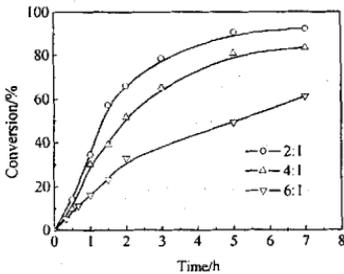


图 7.2 不同水油比不考虑 AN 水溶性时 AN/St 共聚转化率-时间曲线

($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.5\% \text{wt}$ 、AN:St=30:70)

图 7.3 不同水油比考虑 AN 水溶性时 AN/St 共聚转化率-时间曲线

($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.5\% \text{wt}$ 、AN:St=30:70)

图 7.3 是扣除溶于水相的那部分 AN 后, 得到的共聚速率与水油比之间的关系。由图 7.3 看到, 随着水油比的变化, 2:1 和 4:1 时, 共聚合转化率相差不大, 而当水油比变为 6:1 时, 共聚合转化率明显低于 2:1 和 4:1 时的共聚合转化率。不同水油比下, AN 在水油两相的分配也不相同, 根据 7.1 节 70°C 下相分配系数 K 与丙烯腈在油相中的浓度

C_w 的关系式: $K=-0.05073+29.82591C_w-41.45384C_w^2$ 计算出不同水油比下 AN 在水相的浓度。水油比为 2:1、4:1 和 6:1 时, AN 在水相的浓度分别为 5.43%、5.34%、3.39%, 从而扣除 AN 的量分别为 5.43g、10.68g、10.17g, 故引发剂初始浓度应该水油比 4:1 和 6:1 时大, 而 2:1 时相对较小。而 Kalfas 等人^[3,4]在研究 VAc 悬浮均聚时, 发现随着水油比的变大, 聚合速率不断减少, 他们认为其原因可能是由于水溶于单体相导致单体活性降低造成。因此出现 2:1 和 4:1 时, 共聚合转化率相差不大, 而当水油比变为 6:1 时, 共聚合转化率明显低于 2:1 和 4:1 时的共聚合转化率。因为在 2:1 和 4:1 时, 由于 AN 在水相的浓度差别不大, 随着水油比的增大, 溶于水相的 AN 量增大, 从而使油相单体量减少, 而引发剂量不变化, 最终使引发剂浓度变大, 而使共聚速率变大; 而 6:1 时, 尽管水变多了, 但 AN 量并没有显著变化, 相反水的阻碍作用更加明显, 因而共聚速率反而下降。另外, 由图 7.3 可以看到, 2:1 和 4:1 时, 扣除掉溶于水的那部分单体后的极限转化率大于了 100%, 这说明除了油相中的单体全部发生反应外, 还有一部分初始溶于水相的单体 AN 返回到油相参与了反应。另外, 由相分配系数图可以发现, 两相存在平衡, 因而存在相间迁移, 水相中的 AN 会不断的返回到油相进行反应, 也可以说明这一点。而图 7.2 可以看到, 极限转化率达到不到 100%, 这说明溶于水的 AN 不会全部迁移回油相参加反应。最终可以由多出的转化率计算出约 20% 的水相 AN 返回到油相参加反应, 但不会全部返回到油相参加反应。

7.2.2 单体对比对 AN/St 悬浮共聚合速率的影响

在水油比固定为 4:1、温度 70℃,

引发剂浓度一定条件下, 改变水溶性单体与不溶性单体的比, 研究不同单体对比对聚合速率的影响。由图 7.4 可以看出, 随着 AN 与 St 配比中水溶性单体 AN 的增加 (AN:St 由 30:70 到 40:60), 其共聚速率有所增加。这是由于随着水溶性单体 AN 量增加, 溶于水相中的单体量也增加 (图 7.1 可以得到: 水油比一定, 随着 AN 量增多, 相分配系数增

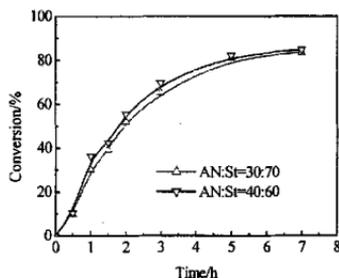


图 7.4 不同单体配比 AN/St 共聚转化率-时间曲线 ($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.5\% \text{ wt}$ 、水油比为 4:1)

加, 溶于水相的单体量也增加。具体数据: AN:St=30:70 时, $C_w=5.34\%$, 溶于水的

溶于水的 AN=10.68g; AN:St=40:60 时, $C_w=5.79\%$, 溶于水的 AN=11.58g), 从而单体在油相的总量就减少了, 引发剂在油相中的浓度就会相应增加, 最终导致悬浮共聚的聚合速率变快。由图 7.4 也可看出, AN:St 由 30:70 到 40:60, 对聚合速率的影响并不是很明显, 聚合速率只是稍有增加。

7.2.3 聚合温度对 AN/St 悬浮共聚合速率的影响

在水油比固定为 4:1、单体配比 AN:St=30:70, 引发剂浓度一定, 改变温度, 研究温度对聚合速率的影响。由图 7.5 可以看出, 随着温度的增加 (温度依次为 50°C、60°C、70°C), 其聚合速率也增加。温度对聚合速率的影响比较大, 由图可以看出, 温度每增加 10°C, 聚合速率都会发生明显增加。这是由于两方面的原因共同产生: 一方面, 总聚合速率常数 K 与温度 T 的关系遵循 Arrhenius 方程式: $K=Ae^{-E/RT}$, 一般 E 为正值, 故温度升高, 聚合速率常数增大, 从而使聚合速率变大; 而另一方面, 随着温度的增加, AN 在水油两相的分配系数下降 (图 7.1 可以得出结论: 随着温度的升高, 相分配系数有所下降), 从而使油相中单体 AN 的量减少, 单体总量也随之减少, 引发剂在油相中的浓度就会随着温度增加相应增加, 从而使油相聚合速率变大, 最终导致悬浮共聚速率变快。综合以上两点原因, 聚合温度升高, AN/St 共聚速率变大。

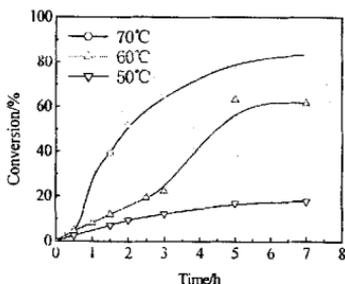


图 7.5 不同温度时 AN/St 共聚转化率-时间曲线([BPO]=0.5%wt, AN:St=30:70、水油比为 4:1)

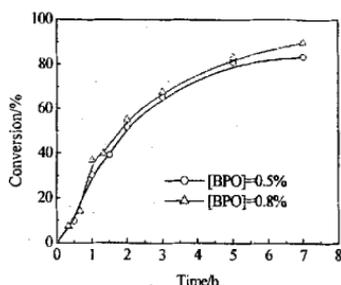


图 7.6 不同引发剂浓度时 AN/St 共聚转化率-时间曲线($T=70^{\circ}\text{C}$ 、AN:St=30:70、水油比为 4:1)

7.2.4 引发剂浓度对共聚合速率的影响

水油比固定为 4:1、单体配比 AN:St 为 30:70, 温度 70°C, 改变引发剂的初始浓度, 研究引发剂浓度对聚合速率的影响。由图 7.6 可以看出, 随着引发剂浓度的增加 ([BPO]

分别为 0.5wt%、0.8wt%)，其聚合速率也增加。

7.3 小结

AN 的水溶性很大，在与 St 悬浮共聚时，AN 在水油两相存在相分配。测定 AN 在 St/水两相的分配系数图。发现随着温度的升高，相分配系数下降；而随着丙烯腈在油相中浓度的增加，其两相的分配系数也增加。根据数据拟合出相分配系数与油相浓度的关系曲线为 25 ℃ 时： $K=3.54771+11.52029C_w-3.78342C_w^2$ ；70 ℃ 时： $K=-0.05073+29.82591C_w-41.45384C_w^2$ 。

AN 水溶性对 AN/St 悬浮共聚合动力学的影响，主要从水油比、单体配比、温度以及引发剂初始浓度四个影响其共聚速率的因素着手进行研究。可以得到以下这些结论：随着水油比的减小、水溶性单体 AN 与不溶性单体 St 比例的增加、聚合温度的升高、引发剂浓度的升高，AN/St 悬浮共聚速率随之增加。

8 AN 水溶性对 AN/St 悬浮共聚物分子量的影响

本章主要研究水油比、单体配比、聚合温度以及引发剂浓度等诸因素对 AN/St 共聚物分子量的影响。

8.1 水油比对分子量的影响

单体配比固定为 AN:St=30:70、温度 70℃，引发剂浓度一定，改变水油比，实验得出的样品通过凝胶渗透色谱（GPC）分析得到不同水油比下数均分子量、重均分子量与悬浮聚合转化率的关系。图 8.1、8.2 是 AN 与 St 的配比固定（AN:St=30:70），水油比分别为 2:1、4:1、6:1 下的数均分子量、重均分子量与转化率的关系曲线。由图可以看出：随着水油比的变大，相应的数均分子量、重均分子量也大。

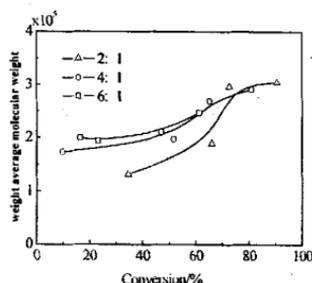
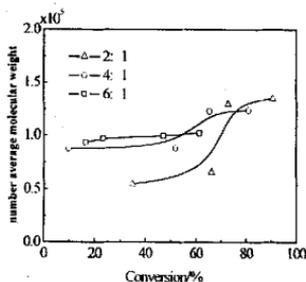


图 8.1 不同水油比时 AN/St 悬浮共聚物数均分子量($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.5\% \text{wt}$ 、AN:St=30:70) 图 8.2 不同水油比时 AN/St 悬浮共聚物重均分子量($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.5\% \text{wt}$ 、AN:St=30:70)

8.2 单体配比对分子量的影响

水油比固定为 4:1、温度 70℃，引发剂浓度一定，改变水溶性单体与不溶性单体的比，实验得出的样品通过凝胶渗透色谱（GPC）分析得到不同单体配比下数均分子量、重均分子量与悬浮聚合转化率的关系。图 8.3、8.4 是水油比为 4:1，AN:St 分别为 30:70、40:60 下的数均分子量、重均分子量与转化率的关系曲线。由图 8.3、8.4 可以看出，随着水溶性单体 AN 的增加（AN:St 由 30:70 到 40:60），其共聚物的数均分子量、重均分子量有所增加。

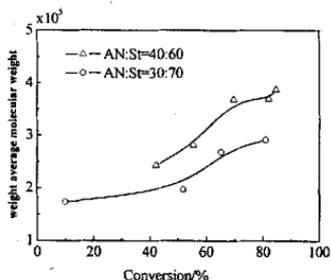
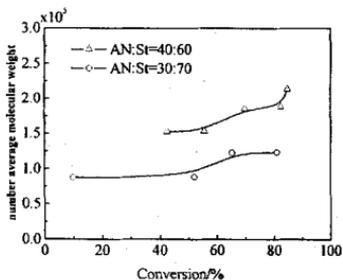


图 8.3 不同单体配比时 AN/St 悬浮共聚物数均分子量($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.5\% \text{wt}$ 、水油比为 4:1)

图 8.4 不同单体配比时 AN/St 悬浮共聚物重均分子量($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.5\% \text{wt}$ 、水油比为 4:1)

8.3 聚合温度对分子量的影响

水油比固定为 4:1、单体配比 AN:St 为 30:70，引发剂浓度一定，改变温度，实验得出的样品通过凝胶渗透色谱 (GPC) 分析得到不同聚合温度下数均分子量、重均分子量与悬浮聚合转化率的关系。图 8.5、8.6 是聚合温度分别为 60°C 、 70°C 的数均分子量、重均分子量与转化率的关系曲线。由图 8.5、8.6 可以看出，随着温度增加（温度依次为 60°C 、 70°C ），其数均分子量以及重均分子量减小。

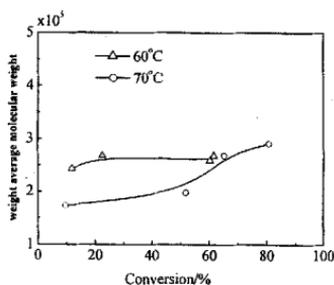
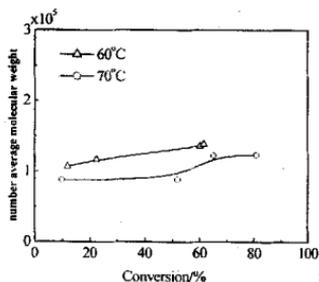


图 8.5 不同聚合温度时 AN/St 悬浮共聚物数均分子量
([BPO]=0.5%wt、AN:St=30:70、水油比为 4:1)

图 8.6 不同聚合温度时 AN/St 悬浮共聚物重均分子量
([BPO]=0.5%wt、AN:St=30:70、水油比为 4:1)

8.4 引发剂浓度对分子量的影响

在水油比固定为 4:1、单体配比 AN:St 为 30:70，温度 70°C ，改变引发剂的初始浓

度, 实验得出的样品通过凝胶渗透色谱 (GPC) 分析得到不同引发剂浓度下数均分子量、重均分子量与悬浮聚合转化率的关系。图 8.7、8.8 是引发剂浓度分别为 0.5wt%、0.8wt% 的数均分子量以及重均分子量与转化率的关系曲线。由图 8.7、8.8 可以看出, 随着引发剂浓度的增加, 其数均分子量以及重均分子量减小。尽管 BPO 做引发剂, 容易发生向引发剂转移, 但正常的引发反应还是占主导, 因而增大引发剂的浓度, AN/St 共聚分子量降低。

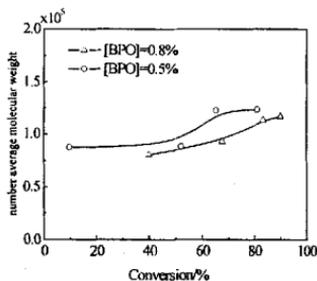


图 8.7 不同引发剂浓度时 AN/St 悬浮共聚物数均分子量

($T=70^{\circ}\text{C}$ 、AN:St=30:70、水油比为 4:1)

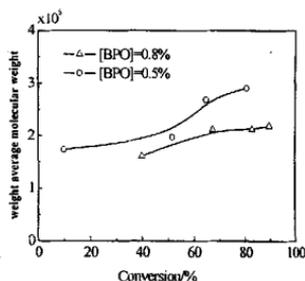


图 8.8 不同引发剂浓度时 AN/St 悬浮共聚物重均分子量

($T=70^{\circ}\text{C}$ 、AN:St=30:70、水油比为 4:1)

8.5 小结

研究 AN 水溶性对其 AN/St 悬浮共聚分子量的影响中, 可以看出 AN 水溶性对共聚物分子量有影响。随着水油比的变大、AN 与 St 配比中水溶性单体 AN 的增加、温度降低、引发剂浓度降低, 数均和重均分子量增加。

9 AN 水溶性对 AN/St 悬浮共聚组成的影响

在均聚反应中, 聚合速率、平均分子量是研究的重要内容, 在共聚反应中, 共聚物的平均组成也是研究的重要一环。前面已经研究了 AN 水溶性对其悬浮共聚速率、分子量的影响, 本章从水油比、单体配比两个影响因素来研究 AN 单体水溶性对 AN/St 悬浮共聚物共聚组成以及共聚组成分布的影响。

9.1 AN/St 悬浮共聚物共聚组成的研究

处理悬浮聚合的经典理论方法, 是将悬浮体系中的有机相小液滴看作是本体聚合的小单元, 单体的水溶性被忽略, 在这种假设下, 悬浮共聚组成与本体聚合一致。但是, 由于 AN 在水中的溶解度较大, 使悬浮体系中有有机相的 AN 浓度大大低于本体聚合体系, 结果导致悬浮共聚组成与本体产生显著差异。本章从水油比、单体配比两个影响因素来进行研究, 得到 AN 水溶性对其悬浮共聚组成的影响。

9.1.1 标准曲线的绘制

因为共聚物分子链中苯乙烯单体单元的苯环在 250~280nm 处有较强烈的特征吸收峰, 而丙烯腈单元在这个波段上无吸收。由实验得出, 在 272nm 时绘制的吸光度与苯环的质量浓度线形关系最好, 最终选用 272nm。通过紫外分光光度法测定一定量共聚物中苯环的含量来测定 St 单体单元的量, 从而确定共聚物的组成。图 9.1 是在 272nm 下, 吸光度与苯乙烯单体单元质量浓度的标准曲线。

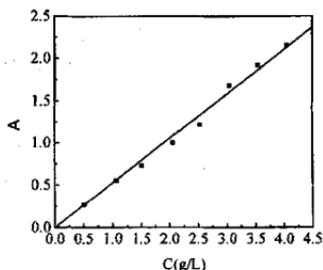


图 9.1 吸光度与苯乙烯单体单元质量浓度的标准曲线

9.1.2 忽略 AN 水溶性的共聚组成计算

文献^[32]是本体聚合时共聚组成的模拟计算, 方法如下: 将转化率分成 n 等份, 每次剩余单体浓度作为下次转化率计算时的初始浓度, 采用 Mayo-Lewis 式计算共聚瞬时、

累积组成随转化率的变化情况, 这种递推方法计算公式如下:

$$(F_1)_i = 1 - (F_2)_i = (r_1[M_1]_i^2 + [M_1]_i[M_2]_i) / (r_1[M_1]_i^2 + 2[M_1]_i[M_2]_i + r_2[M_2]_i^2)$$

$$[p_1]_i = [(F_1)_i + (F_1)_{i-1}][M_1]_0 + [M_2]_0(x_i - x_{i-1}) / 2$$

$$[p_2]_i = [(F_2)_i + (F_2)_{i-1}][M_1]_0 + [M_2]_0(x_i - x_{i-1}) / 2$$

$$(\bar{F}_1)_i = 1 - (\bar{F}_2)_i = \sum_{j=1}^i [p_1]_j / \left(\sum_{j=1}^i [p_1]_j + \sum_{j=1}^i [p_2]_j \right)$$

$$[M_1]_{i+1} = [M_1]_i - [p_1]_i$$

$$[M_2]_{i+1} = [M_2]_i - [p_2]_i$$

$$(x_w)_i = (M_1 \sum_{j=1}^i [p_1]_j + M_2 \sum_{j=1}^i [p_2]_j) / (M_1[M_1]_0 + M_1[M_2]_0)$$

式中: x_i 为第 i 份时的摩尔转化率, $[M_1]_i$ 和 $[M_2]_i$ 、 $[F_1]_i$ 和 $[F_2]_i$ 、 $[p_1]_i$ 和 $[p_2]_i$ 、 $[\bar{F}_1]_i$ 和 $[\bar{F}_2]_i$ 分别为第 i 份时的单体 1 和 2 的浓度、共聚物瞬时组成、生成共聚物的瞬时摩尔浓度、共聚物累积组成, $(x_w)_i$ 为第 i 份时的质量转化率, M_1 和 M_2 为单体 1 和 2 的分子量。单体相中 AN 和 St 的组成分别为 f_1 和 f_2 (摩尔分数), AN 和 St 的竞聚率分别为 r_1 和 r_2 。根据 Mayo-Lewis 方程式, 聚合物的瞬时组成 F_1 (摩尔分数) 为:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

已知 70°C 下 AN 和 St 的竞聚率分别为 $r_1=0.04$, $r_2=0.4$, 可以计算出 \bar{F}_1 - x 关系数据。以配料组成 St%=54.35% 的悬浮共聚为例, 计算结果见图 9.2。

9.1.3 考虑 AN 水溶性的共聚组成计算

单体的水溶性被忽略, 则悬浮共聚组成与本体聚合一致, 而实际上单体水溶性对共聚组成以及共聚组成分布都有影响。若忽略单体 AN 水溶性, 则图 9.3 中的实验数据点应该很好地和曲线 1 (本体聚合模拟曲线) 吻合, 而实际差别很大。因而 AN 的水溶性对其悬浮共聚物的平均组成有很大影响, 有必要对其悬浮共聚物的平均组成进行建模和仿真计算。文献^[32]的模拟计算是本体和溶液聚合共聚组成的模拟计算, 所用的物性和竞聚率都是以本体和溶液聚合为基础的。但对于 AN 的悬浮聚合, 由于单体的水溶性,

可能对模型中的物性和竞聚率有影响,使其共聚物的平均组成发生改变。因此本文在文献^[32]模型基础上再作2个假设:1)由于单体在水中存在一定的溶解度,在进行模型计算时必须扣除溶于水相部分的AN单体量,初始浓度发生改变;2)由于悬浮聚合体系中水的加入,以及AN在水中的溶解性,其表观竞聚率发生了改变。

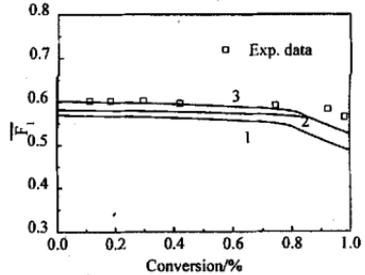
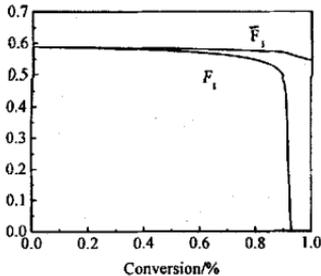


图 9.2 不考虑 AN 水溶性的 AN/St 悬浮共聚物的平均组成模拟计算 图 9.3 考虑 AN 水溶性的 AN/St 悬浮共聚物的平均组成模拟计算

根据上述假设,分别计算了本体(结果见图 9.3 曲线 1)、仅考虑第 1 个假设(结果见图 9.3 曲线 2)以及 2 个假设全部考虑(结果见图 9.3 曲线 3)。发现用文献^[32]的模拟计算不能预测 AN/St 悬浮共聚物的平均组成,与实验点偏差最大;仅考虑第 1 也存在偏差;只有同时考虑 2 个假设,才能很好预测 AN/St 悬浮共聚物的平均组成实验数据。

9.1.4 AN 水溶性对其共聚组成的影响

1) 水油比对共聚组成的影响及仿真计算

在单体配比固定为 AN:St=30:70、温度 70℃,引发剂浓度一定,改变水油比,研究不同水油比对共聚组成的影响。AN 单体在水/St 两相存在两相分配,不同水油比下 AN 在水相中的浓度也不相同,溶于水的单体总量也不同,因而根据假设中的 1),模型中的苯乙烯初始浓度要进行改变,并且随着水油比变大,苯乙烯初始浓度变大,如本体聚合时的苯乙烯初始浓度为 54.35% (质量浓度),则在相同单体配比、水油比分别为 2:1、4:1 情况下,用于计算的苯乙烯初始浓度分别为 58.82% 和 64.10%。

根据假设中的 2),表观竞聚率发生了改变。最终当 $r_1=0.04$, $r_2=0.5$ 时,得到的计算结果能很好地与实验吻合。考虑以上因素,得到各个水油比下的 AN/St 悬浮共聚物平均组成,仿真预测值与实验数据点的比较见图 9.4,说明提出的该模型能预测水油比对悬浮共聚物平均组成的影响,也说明提出的 2 个假设比较合理。

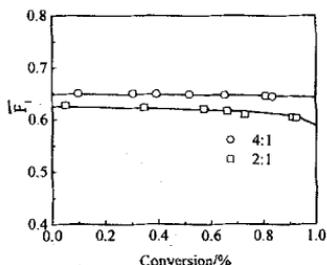


图9.4 不同水油比AN/St悬浮共聚物平均组成仿真与实验结果的比较

($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.5\% \text{wt}$ 、 $\text{AN:St}=30:70$)

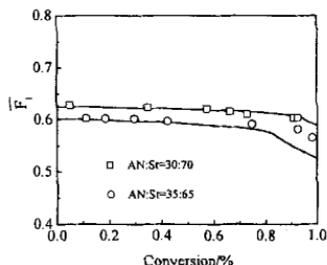


图9.5 不同单体配比AN/St悬浮共聚物平均组成仿真与实验结果的比较

($T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $[\text{BPO}]=0.5\% \text{wt}$ 、水油比为 2:1)

2) 单体比对共聚组成的影响

在水油比固定为 2:1、温度 70°C ，引发剂浓度一定，改变单体配比，研究单体比对共聚组成的影响。由于改变了单体配比，苯乙烯的初始浓度也会发生改变，结合要扣除溶于水的那部分 AN，得到在相同水油比、St 与 AN 配比分别为 70:30、65:35 情况下，用于计算的苯乙烯初始浓度分别为 58.82% 和 52.5% (质量浓度)。表观竞聚率仍然使用 $r_1=0.04$ ， $r_2=0.5$ 。得到的仿真预测值能很好地与实验数据点吻合，见图 9.5。这也进一步说明了两点假设的可靠性。

9.2 AN/St 悬浮共聚组成分布的研究

9.2.1 测定原理

用 DR 与 UV 记录分子量变化和组成变化曲线，由 Lambert-Beer 定律推知第 i 级分 UV 与 DR 的信号 (I_{UV_i} 和 I_{DR_i}) 与第 i 级分中共聚物重量 (G_i) 和被测组分重量 (G_{li}) 存在如下关系：

$$I_{UV_i} = K_{UV} G_{li}$$

$$I_{DR_i} = K_{DR} G_i$$

式中： K_{UV} 和 K_{DR} 为比例常数。

第 i 级分共聚物中被测组分与共聚物比例为：

$$G_{li}/G_i = (K_{DR}/K_{UV}) \times (I_{UV_i}/I_{DR_i})$$

而 $K_{DR}/K_{UV} = (\sum_{i=1}^n G_{Di} / \sum_{i=1}^n G_i) \times (\sum_{i=1}^n I_{DRi} / \sum_{i=1}^n I_{UVi}) = \bar{W}_1 \times (\sum_{i=1}^n I_{DRi} / \sum_{i=1}^n I_{UVi})$, 则

$$G_{Di}/G_i = \bar{W}_1 \times (\sum_{i=1}^n I_{DRi} / \sum_{i=1}^n I_{UVi}) \times (I_{UVi}/I_{DRi})$$

式中: \bar{W}_1 为共聚物中被测组分的平均组成, 由紫外分光光度法得到。

9.2.2 AN 水溶性对其悬浮共聚组成分布的影响

1) 转化率对共聚组成分布的影响

用 DR 和 255nm 的 UV 测定 AN/St 悬浮共聚物每一级分中共聚物分率及共聚物中 PS 链节分率, 其组成分布见图 9.6 (水油比为 2:1、温度 70℃, St:AN=70:30 进行聚合反应, 反应 1、2、3、5h 转化率分别为 34.67%、66.11%、78.63%、90.66%)。实验结果表明, 低转化率时共聚物的共聚组成分布还是很均匀的, 而随着转化率的增大, 共聚物的共聚组成分布不均匀。

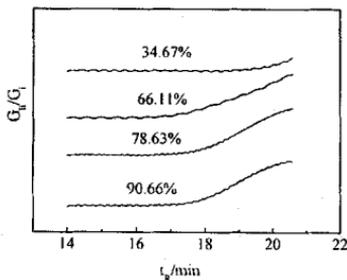


图9.6 不同转化率下 PS 占 AN/St 悬浮共聚物链节分率(T=70℃、[BPO]=0.5%wt、水油比为 2:1、AN:St=30:70)

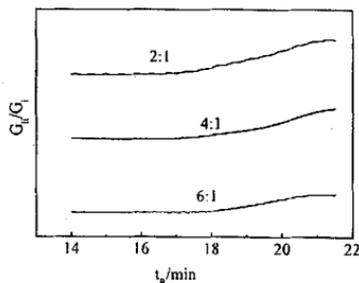


图9.7 不同水油比下 PS 占 AN/St 悬浮共聚物链节分率(T=70℃、[BPO]=0.5%wt、AN:St=30:70)

2) 水油比对共聚组成分布的影响

用 DR 和 255nm 的 UV 测定 AN/St 悬浮共聚物每一级分中共聚物分率及共聚物中 PS 链节分率, 其组成分布见图 9.7 (温度 70℃, St:AN=70:30, 转化率大致都是 60%左右)。实验结果表明, 在不同的水油比下, 转化率较高时共聚物的共聚组成分布是不均匀的。

9.3 小结

单体的水溶性被忽略, 则悬浮共聚组成于本体一致, 而实际上水溶性对共聚组成以及共聚组成分布有影响。在预测本体聚合共聚物平均组成模型的基础上, 进一步提出 2 个假设: 扣除溶于水相的 AN、悬浮聚合表观竞聚率发生变化, 得到改进的悬浮共聚组成模型。运用该模型能很好预测水油比、单体配比对 AN/St 悬浮共聚物平均组成的影响, 且与实验数据能较好吻合。

低转化率时共聚物的共聚组成分布还是很均匀的, 而随着转化率的增大, 共聚物的共聚组成分布不均匀。在不同的水油比下, 转化率较高时共聚物的共聚组成分布是不均匀的。

10 结论

以 AN 和 MMA 作为部分水溶性单体, 研究单体水溶性对悬浮均聚、共聚合动力学及其产物性能的影响。得到如下结论:

在 AN 的悬浮均聚反应中, 由于单体 AN 有相当部分溶于水, 同时也有少量的 BPO 被带到了水相, 从而有水相聚合发生, 但与总的聚合转化率相比, 这部分水相聚合往往可以忽略不计。随水油比的增加, 若不考虑水溶性, AN 悬浮均聚速率降低, 但若扣除溶于水的那部分单体 AN 后, 则转化率-时间曲线略有增加。随水油比增大, AN 悬浮均聚极限转化率不断降低, 溶于水的那部分单体不会全部返回到油相。高转化率下的聚合转化率大于水相聚合的转化率, 说明有少量溶于水的 AN 单体返回到了油相。

通过在大水油比下 MMA 悬浮均聚实验数据以及本体聚合实验结果比较, 发现单体的水溶性对其聚合动力学有影响, 用本体聚合动力学不能代替其悬浮聚合动力学。为了能更好了解单体水溶性对其悬浮聚合动力学的影响以及影响动力学的原因, 在 MMA 本体聚合动力学模型基础上, 进一步提出 3 个假设: 扣除溶于水相部分的单体量、增长和终止速率参数降低、少部分的油溶性引发剂被带到水相中, 得到改进的悬浮聚合动力学模型, 运用该模型能很好预测水油比、聚合温度、引发剂浓度等对 MMA 悬浮聚合动力学的影响, 且与实验数据能较好吻合。通过对分子量的测定, 以及影响分子量的因素往往也是影响聚合速率的因素, 影响方向却相反这一点上, 进一步地证明了提出三点假设的正确性。

AN 的水溶性很大, 在与 St 悬浮共聚时, AN 在水油两相存在相分配。测定 AN 在 St/水两相的分配系数图。发现随着温度升高, 相分配系数下降; 随着丙烯酸腈在油相中浓度的增加, 相分配系数增加。根据数据拟合了相分配系数与 AN 油相浓度的关系: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为 $K=3.54771+11.52029C_w-3.78342C_w^2$ 、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为 $K=-0.05073+29.82591C_w-41.45384C_w^2$ 。AN 水溶性对 AN/St 悬浮共聚合动力学有影响, 随着水油比的减小、水溶性单体 AN 与不溶性单体 St 比例的增加、聚合温度的升高、引发剂浓度的升高, AN/St 悬浮共聚速率随之增加。

AN 水溶性对其 AN/St 悬浮共聚分子量有影响。随着水油比的变大、AN 与

St 配比中水溶性单体 AN 的增加、温度降低、引发剂浓度降低, 数均和重均分子量增加。

单体的水溶性对共聚组成及共聚组成分布有影响。在本体聚合共聚物平均组成预测模型的基础上, 进一步提出 2 个假设: 扣除溶于水相的 AN、悬浮共聚表面竞聚率发生变化, 得到改进的模型。运用该模型能很好预测水油比、单体配比对 AN/St 悬浮共聚物平均组成的影响, 且与实验数据能较好吻合。低转化率时共聚物的共聚组成分布还是很均匀的, 而随着转化率的增大, 共聚物的共聚组成分布不均匀。在不同的水油比下, 转化率较高时共聚物的共聚组成分布是不均匀的。

参考文献

- 1 周树学. 浙江大学博士论文, 2000
- 2 吕群. 高分子学报, 2000, 6: 736-739
- 3 Kalfas G, Ray W H. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32: 1822-1830
- 4 Kalfas G, Ray W H. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32: 1831-1838
- 5 Kalfas G, Ray W H. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 1310-1321
- 6 Zhang X M. *Ph D Thesis, University of Wisconsin-Madison*, 1996
- 7 潘祖仁, 翁志学, 黄志明. 悬浮聚合, 化学工业出版社, 1997
- 8 Mark L, Sweeting O J, Wepsic J G. *J Polymer Sci*. 1971, A9: 3471-3489
- 9 Smith W V. *J Am Chem Soc*, 1948, 70: 2177-2181
- 10 Xie T Y, Hamielec A E, Wood P E. *J Vinyl Tech*, 1991, 13(1):2-25
- 11 Talmini G. *J Polymer Sci, Part A-2: Poly Phys*, 1966, 4(3): 535-537
- 12 Abdel-Alim A H, Hamielec A E. *J Appl Polym Sci*, 1972, 16: 783-792
- 13 特开 昭 63-170433
- 14 富士荣 昭 合成树脂, 1994, 4: 8-12
- 15 Bengough W I, Norrish R G W. *Proc Roy Soc*. 1953, a218: 148-153
- 16 Wessling R A, Harrison R I. *J Polym Sci, Part A-1*, 1971, 9: 3471-3189
- 17 刘龙孝. 浙江大学硕士论文, 1990
- 18 赵峰. 浙江大学硕士论文, 1994
- 19 Shan Guorong(单国荣), Fevotte G, Le Gorrec Y. *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 2002, 23: 2183~2187
- 20 Lin C C, Wang Y F. *J App Polym Sc*, 1981, 26: 3909-3915
- 21 Marten F L, Hamielec A E. *J App Polym Sci*, 1982, 27: 489-505
- 22 吕群, 翁志学, 黄志明, 周树学. *化工学报*, 1999, 2: 254-261
- 23 吴承训, 何建明, 施飞舟. *高分子学报*, 1991, 1: 121-123
- 24 Fordyce R G. *J Am Chem Soc*, 1974, 89: 1903-1910
- 25 翁志学, 刘龙孝, 黄志明, 潘祖仁. *化工学报*, 1993, 1: 73-79
- 26 Hagberg C G. *Third Chemical Congress of North America*, 1988, 58: 614-621
- 27 Mino G. *J Polym Sci*, 1956, 22: 369-383

- 28 Zhang S X, Harmon R. *Ind Eng Chem Res.* 1997, 32: 1831-1838
- 29 Beesing D W, Tyler D P, Kurtz D M and Harrison S A. *Anal Chem*, 1949, 21: 1073-1076
- 30 Taylor T W, Reichert K H. *J Appl Polym Sci.* 1985, 30: 227-250
- 31 Andrew P, Theodore M. *J Org Chem*, 1983, 48: 2133-2138
- 32 单国荣, 翁志学, 黄志明, 杜森, 潘祖仁. *高等学校化学学报*, 2000, 21: 1610-1612
- 33 杜森, 单国荣, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁. *高等学校化学学报*, 1999, 20: 1651-1655
- 34 Wessling R A. *Encycl Polym Sci Technol.* 1970, 14: 540-579
- 35 Crosto-Arnakli A G, Talimini G. *J Polymer Sci. A-1.* 1967, 5: 1137-1143
- 36 Russo S, Stannett V. *Makromol Chem.* 1971, 47: 143-152
- 37 Mayo F R. *J Am Chem Soc.* 1953, 75: 6133-
- 38 潘祖仁. *高分子化学*, 化学工业出版社, 1986
- 39 Bahargava G S, Khan H U, Bhattacharyys K K. *J Appl Polym Sci.* 1979, 23: 1181-1187
- 40 Chiu W Y, Carratt Gregory M, Soong D S. *Macromolecules*, 1983, 16: 348-357
- 41 Kalfas G. *Ph D Thesis, University of Wisconsin-Madison*, 1992
- 42 Kuo J F, Chen C Y. *Macromolecules*, 1981, 14: 335-341
- 43 Sharma D K, Soane D S. *Macromolecules*, 1988, 21: 700-710
- 44 Shimura Y, Mita I and Camhe H. *J Polym Sci.* 1964, 2: 403-407
- 45 Zhou S X, Weng Z X, Huang Z M and Pan Z R. *Chinese J Chem Eng*, 1999, 7(4): 326-331
- 46 Yuko Shimura, Itaru Mita, Hirotarō Kambe. *Polymer Letters*, 1964, 2: 403-407
- 47 Cardenas J. *J Polym Sci*, 1977, A-1, 15: 2079-2088
- 48 陈甘棠, *聚合反应工程基础*, 中国石化出版社, 1991
- 49 Lewis F M, Mayo F R and Hulse W F. *J Am Chem Soc.* 1945, 67: 1701-1710
- 50 Goldfinger G, Steidlitz M. *J Polymer Sci.* 1948, 3: 786-792
- 51 Achilias D S, Kiparissides C. *Rev Macromol Chem Phys.* 1992, C32: 183-234
- 52 Buback M, et al. *J Polym Sci*, 1988, 26: 293-297
- 53 Armitage P D, et al. *Polymer*, 1988, 29: 2221-2228
- 54 Soh S K, Sundberg D C. *J Polym Sci*, 1982, 20: 1299-1313
- 55 Soh S K, Sundberg D C. *J Polym Sci.* 1982, 20: 1315-1329
- 56 Taylor G I. *Proc Roc Soc*, 1935, A150: 421-478

- 57 Lesek F. *J Polym Sci*, 1961, 52: 251-258
- 58 Yuan H G, Kalfas G, Ray W H. *JMS-Revs Macromol Chem Phys*. 1991, C31: 215-299
- 59 Ray W H. *JMS-Revs Macromol Chem Phys*. 1972, C8: 1-56
- 60 Nauman E B. *Chem Eng Sci*, 1975, 30: 1135-1140
- 61 Ramkrishna D. *Chem Eng Rev*, 1985, 3: 49-95
- 62 Park J Y, Blair L M. *Chem Eng Sci*, 1975, 30: 1057-1064
- 63 Hulburt H M, Katz S. *Chem Eng Sci*, 1964, 19: 555-574
- 64 Doulah M S. *Ind Eng Chem*, 1975, 14: 137-142

致谢

本文是在单国荣教授和翁志学教授的悉心指导下完成的，论文研究过程中还得到了黄志明教授和包永忠副教授的指导和帮助，另外杭州师范学院的吕群教授也给了我无私的帮助。他们为本课题的研究付出了许多心血，在此向他们表示衷心的感谢和崇高的敬意。几位导师渊博的知识、敏睿的思维、严谨的治学态度、正直淳朴的为人使我受益匪浅。

本文研究过程中还得到多位老师热情而无私的帮助，她们是韩冬林高工、朱耕宇工程师等。本文研究过程中还得到多位同学的关心和帮助，这里我要感谢盛维琛博士生、陈坚博士生、史建明博士生、戚栋明博士生、倪克凡博士生、张振乾博士生、黄健博士生、赵霞硕士生、张贺硕士生、唐志虎硕士生、张庆锋硕士生、高英新硕士生。99 高分子的刘波和专科学校的鲁灵芳同学在实验工作中对我的大力协助，这里深表感谢。

在浙大的两年多研究生生涯中，与吴金海博士生、吴永文硕士生、王名松硕士生、倪华硕士生、寿小敏硕士生等结下了深厚的友谊，度过了令人难忘的岁月，在此对他们对我论文的关心和生活中的帮助表示深深的谢意。

父母多年的养育之恩，无私奉献，学业的支持和生活的照顾，点点滴滴，我将以加倍努力的工作来回报。

李军巍

二零零四年二月十日