

专·论·与·综·述

丙烯腈水相沉淀聚合研究进展

赵建青* 李伯耿 袁惠根 潘祖仁

(浙江大学化工系, 杭州, 310027)

摘要 结合近几年的研究成果, 笔者对丙烯腈水相沉淀聚合机理、聚合动力学、动力学数学模型诸方面问题进行了系统的综述, 反映了该领域的研究概况和最新研究成果。

关键词 丙烯腈、水相沉淀聚合、聚合机理、聚合动力学、动力学数学模型

1 前言

聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile, PAN) 纤维, 是三大合成纤维之一。由于它价格低廉, 性能类似羊毛, 所以深受消费者欢迎, 成为当今世界轻纺工业的重要原料。PAN经高温热处理后可制成碳纤维, 为航天航空和军事工业提供耐高温的高强度材料。

PAN的生产方法有溶液聚合一步法和在水相沉淀聚合二步法。前者聚合物溶于聚合介质, 聚合脱单体后无需造粒和再溶解即可纺丝; 而后者由于聚合物不溶于水, 以颗粒状从水中沉析出来, 所以纺丝原液的制得还需经过聚合物的分离干燥和再溶解工序, 故称二步法。

水相沉淀聚合二步法工艺生产聚丙烯腈纤维 (俗称腈纶) 具有较大的优越性, 故世界各工业国都采用这条工艺路线。目前由它生产的腈纶量约占世界腈纶总产量的77%^[1]。

氧化还原体系引发的丙烯腈水相聚合, 国外早在40年代中期就着手研究^[2~4], 世界上最早正式生产腈纶的(1950年)是美国Du Pont公司以二步法聚合, 开始年产13万吨的腈纶 (商品名Orlan)。此后, 在丙烯腈水相聚合方面进行了广泛的研究^[5~16], 但大部分侧重于研究丙烯腈水相间歇聚合。

本文将从聚合机理、聚合动力学、动力学数学模型诸方面, 结合笔者近几年对丙烯腈水相沉淀连续聚合的研究, 进行综述。为我国引进二步法生产聚丙烯腈纤维的消化、吸收提供

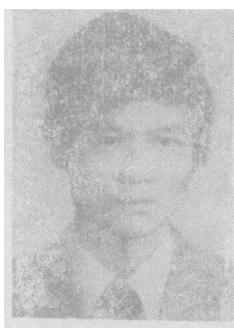
参考。

2 聚合机理

丙烯腈 (AN) 单体在水中的溶解度较大, 如50℃约8.3% (wt), 采用水溶性的氧化还原引发体系, 聚合反应一开始在水相中进行。随着反应的进行, 当 PAN 聚合度约10时^[17], 即有从水相中沉析出来的可能, 形成聚合物粒子。聚合便同时发生在水溶液相和聚合物颗粒相。由于是多相聚合, 使聚合机理复杂化。

2.1 成粒机理

50年代中叶, Thomas等^[18]首先使用电子显微镜观测AN水相间歇聚合过程中聚合体的颗粒形态。发现聚合可分为颗粒产生和颗粒增长两个时期。开始析出的聚合物颗粒呈橙球型, 粒径小于20nm, 粒子数和粒径随反应时间增大。当转化率大于3%时, 粒子数不变, 在 $10^{12} \sim 10^{14}$ 个/cm³ 范围内, 体系进入颗粒增



赵建青 讲师。1965年生。

1984年本科毕业于浙江大学, 同年考取浙江大学硕士生, 1986年被推荐直攻博士学位, 1989年6月获博士学位后在华南理工大学高分子系工作至今。从事高分子材料合成与改性、聚合反应工

* 现在华南理工大学高分子系工作, 广州, 510641。

长期, 每个颗粒的聚合速率也较稳定。至转化率为20%左右时, 颗粒大小为200~300nm, 此后聚合速率逐渐下降。因此认为该聚合与乳液聚合相似, 不同之处在于沉淀聚合是颗粒表面吸附单体的聚合。

城内宏等^[8]的工作重在考察高转化率区聚合物颗粒的情况。发现聚合时颗粒分散良好, 粒径分布较窄, $r/\bar{r}$ 在0.9~1.1范围内 (r , $\bar{r}$ 分别为颗粒半径和平均半径), 粒子数在转化率45%以上几乎不随聚合转化率而变, 追加单体或引发剂对其亦无影响。山崎等^[9]主要考察了AN间歇聚合釜中搅拌强度与颗粒的关系。认为聚合初期, 粒径明显增大, 且增大速率与搅拌速率无关, 几乎一定。随着聚合的进行, 粒径分布加宽, 且搅拌强度越大, 粒径分布越宽。杉森等^[10]在观察AN水相连续聚合中, 得到了与山崎相反的结论, 发现随着搅拌强度的提高, 聚合物平均粒径变小, 粒径分布变窄。

伊藤精一^[12]将AN水相沉淀连续聚合的粒子分为三个等级。首先由水相形成的初级粒子 P_1 (粒径0.1~0.2 μm) 凝聚成二级粒子 P_2 (粒径0.5~5 μm), 其次, P_2 又通过向已有的三级粒子 P_3 (粒径20~60 μm) 沉降而受吸附进而增长 P_3 粒子或 P_2 粒子相互间凝聚而产生 P_3 粒子。

笔者^[16]对AN水相连续聚合进行了研究, 所得结果与间歇聚合的差异甚大, 而与伊藤的结果相似。发现聚合物颗粒粒径为10~15 μm , 颗粒形状则呈明显的多粒子聚集态。多粒子的成集态主要因机械搅拌引起亚粒子的凝集而形成的。而间歇聚合形成的颗粒, 其粒径与 P_1 粒子相当, 但不论搅拌与否, 都不发生凝集。

对间歇聚合和连续聚合结果的分析, 笔者^[16]发现间歇聚合使用低AN浓度, 聚合物颗粒的最大粒径小于水合和负电荷作用而不发生凝聚的临界粒径 (0.5~1 μm)^[5]; 而连续聚合的AN浓度高, 增长后的聚合物颗粒粒径大多超过了这一临界值, 造成颗粒间的聚合, 最终粒径及其分布则主要取决于机械搅拌的合一分

散作用。

因此, 笔者认为, 不论间歇、半间歇或是连续聚合, 聚合机理均相同, 但所经过的浓度历程不同, 因而导致了不同的聚合物颗粒结构和形态。聚合机理决定了颗粒的微观结构, 而机械搅拌则更多地决定了颗粒的宏观尺寸。整个颗粒形成过程可简示为图1。

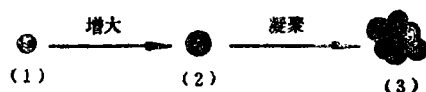


图1 AN水相聚合颗粒形成示意图

图中, (1) 为活性AN低聚物; (2) 为AN聚合物颗粒, 粒径小于临界值; (3) 为最终聚合物宏观颗粒。

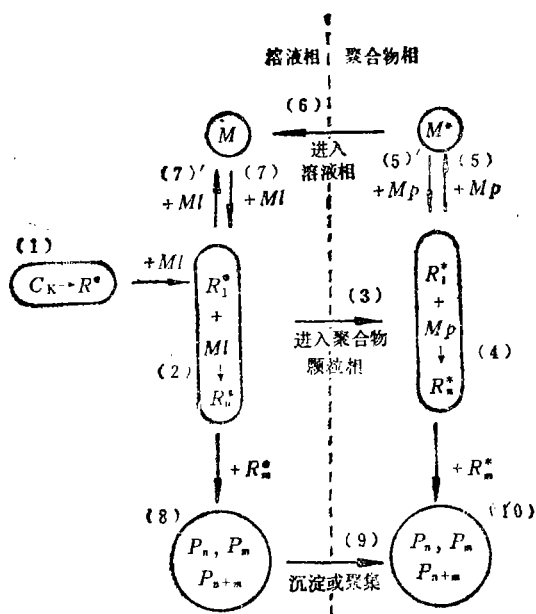
2.2 聚合场所

早期研究的对象是低AN浓度的间歇聚合, 聚合场所一般有两相, 即水溶液相和单体吸附于聚合物粒子上的吸附相^[5,17,18]。而在高转化率时, 聚合物场所主要是吸附单体的聚合物颗粒相^[8,9]。杉森等^[10]进行高浓度AN水相聚合时, 认为聚合场所有三处, 除了上述两处外, 还有过饱和的单体液滴相。而Peebles^[6]则认为高AN浓度的聚合体系存在着4个聚合场所: 单体富相、单体贫相、颗粒-溶液界面、颗粒内部。

笔者^[16]在研究高浓度的AN水相连续聚合时, 发现聚合场所有水溶液相和聚合物颗粒相两处。由于停留时间分布的存在, 水溶液相聚合一般不能忽略。而对于聚合物颗粒相, 则很难区分是颗粒表面还是颗粒内部。由于最终生成的颗粒呈多粒子聚集态, 故有理由认为颗粒表面和颗粒内部均有聚合反应发生。

2.3 反应历程

杉森等^[10]提出的AN水相聚合反应历程最具有代表性, 他描述了具有相间单体和链自由基传递的聚合二场所模型。并假定: (1) 各相

图2 AN水相聚合反应历程^[19]

- (1) 引发反应 (溶液相): $2fk_d[C_K]$
 (2) 增长反应 (溶液相): $k_p[R_n^*][M_I]$
 (3) 自由基进入沉淀相: $k_t[\Sigma R_n^*]N_p$
 (4) 增长反应 (沉淀相): $N_p k_p'[R_n^*][M_P]$
 (5) 向单体链转移反应 (沉淀相): $N_p k_{mp}'[R_n^*][M_P]$
 (5)' 活性单体的再引发反应 (沉淀相): $N_p k_{mp}'[R_n^*][M_P]$
 (6) 活性单体由沉淀相脱出: $N_p k_r[M^*]/V_p$
 (7) 活性单体的再引发反应 (溶液相): $k_{pm}[M^*][M_I]$
 (7)' 向单体的链转移反应 (溶液相): $R_m[R_n^*][M_I]$
 (8) 终止反应 (溶液相): $k_{tc}[R_n^*][R_m^*]V_l$
 (9) 聚合物沉淀或聚集
 (10) 终止反应 (沉淀相): $N_p k'_{tc}[R_n^*][R_m^*]V_p$
 $N_p k'_{td}[R_n^*][R_m^*]V_p$

式中

- f ——引发效率;
 $[C_K]$ ——液相中引发剂浓度;
 $[R_n^*]$ ——液相中自由基浓度;
 $[M_I]$ ——液相中单体浓度;
 N_p ——聚合物粒数;
 R_p' ——颗粒相 (即沉淀相) 中链增长速率常数;
 $[M_P]$ ——沉淀相中单体浓度;
 R_{mp}' ——沉淀相中单体自由基再引发速率常数;
 $[M^*]$ ——聚合物颗粒上单体自由基平均摩尔数;
 V_p ——聚合物粒子的体积;
 k_{pm} ——液相中单体自由基再引发速率常数;
 k_a ——引发剂分解速率常数;
 k_p ——链增长速率常数;
 k_t ——链自由基自液相进入聚合物颗粒的过程速率

- 常数;
 $[R_n^*]$ ——沉淀相中链自由基浓度;
 R_m' ——沉淀相中向单体的链转移速率常数;
 R_f ——单体自由基从聚合物粒子逃逸的过程表现速率常数;
 $[M^*]$ ——液相中单体自由基浓度;
 R_{tc}, R_{td} ——分别为液相中偶合和歧化终止速率常数;
 R'_{tc}, R'_{td} ——分别为沉淀相中偶合和歧化终止速率常数;
 $[R_m^*]$ ——液相中自由基浓度;
 V_p ——液相的体积与水体积之比。

中的聚合反应均符合均相自由基反应机理; (2) 进入沉淀相的是活性 n 聚体, 而从沉淀相中脱出的仅是单体自由基; (3) 沉淀相内的终止反应速率常数很小。各基元反应和传递过程见图 2。

杉森没有明确颗粒相的聚合发生在表面还是在内部, 但从其模型的数学表达式看, 是把整个颗粒当作反应场所。也没有考察颗粒体系是否有自由基封闭, 以致产生凝胶效应。

3 聚合动力学

综前所述, 丙烯腈水相沉淀聚合为非均相聚合, 各相中的聚合动力学均符合一般自由基聚合规律。整个体系影响因素众多, 极其复杂。本节从转化率和聚合速率、分子量及其分布、共聚物组成方程 3 个方面进行评述。

3.1 转化率和聚合速率

丙烯腈水相沉淀聚合为多相体系, 反应开始不久即出现凝胶效应; 因采用氧化还原引发体系为多, 故聚合速率甚大, 在较短时间内便可达到较高的转化率。下面着重考察影响聚合转化率和聚合速率的主要因素。

3.1.1 引发体系 工业生产主要采用过硫酸盐-亚硫酸盐体系 (如美国 Du Pont 公司、德国 Bayer 公司等)、氯酸盐-亚硫酸氢盐体系 (如美国 AC 公司、日本 Exlan 公司) 等^[19]。

为了使氧化还原体系有效分解, 产生自由基, 一般聚合体系需呈酸性, 且可通过调节体系的 pH 值, 来控制引发速率。

Gleason 等^[20]研究了氯酸盐-亚硫酸盐体系的引发动力学, 认为氯酸盐和亚硫酸盐反应是

二级反应,反应速率与浓度积 $[\text{ClO}_3^-][\text{H}_2\text{CO}_3]$ 成正比。由该体系产生的 $\text{HO}^\bullet$ 和 $\text{HSO}_3^\bullet$ 引发单体聚合,聚合速率也同样取决于浓度积 $[\text{ClO}_3^-][\text{H}_2\text{SO}_3]$ 。Thomas等^[18]的间歇聚合试验表明,聚合速率与 $[\text{ClO}_3^-][\text{H}_2\text{SO}_3]$ 乘积的0.4比增次方成正比,陈忠仁^[15]也得到了相近的研究结果。

连续聚合中,同样随着引发剂浓度的增加,转化率和聚合速率相应增加。笔者^[16]还发现,随着引发体系中还原剂和氧化剂的摩尔大,聚合转化率和聚合速率略有增大。

3.1.2 单体 聚合速率 R_p 包括两部分,即水相中的单体聚合和颗粒表面吸附单体的聚合。在水相中, $R_p \propto [\text{M}][\text{I}]^{1/2}$;在颗粒相, $R_p \propto [\text{M}]^2[\text{I}]^x$ ($x: 0.2 \sim 0.9$)^[8,18]。表明水相中双基终止为主,而颗粒相则单基终止和双基终止并存。

连续聚合中,同样聚合转化率和聚合速率随单体浓度的增加而增加^[12,16]。笔者^[16]在研究AN-MA共聚时发现,第二单体MA含量增加,转化率和聚合速率略有下降。

3.1.3 聚合温度 $\text{NaClO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_3$ 引发AN聚合反应的总活化能为30 kJ/mol左右^[15],因此聚合反应可在较低的温度下进行,且受温度影响不大。

笔者^[16]在研究AN连续水相聚合时发现,聚合反应的表现活化能与平均停留时间有关,平均停留时间短,活化能高;长则活化能低,总的表现活化能仅15.1 kJ/mol。

3.1.4 搅拌强度 早期间歇聚合的结果,搅拌促使颗粒凝聚,降低颗粒总表面积,从而降低聚合速率^[17,18,21]。后来山崎等人^[9]的实验结果显示,搅拌强度对聚合速率的影响关系呈峰值,在某一搅拌条件下,聚合速率最高。

连续聚合的结果却表明,随搅拌强度的增加,总反应速率增加,出口处聚合转化率增高^[10,14]。反应釜内加入挡板后,消除了固体回转部,同时提高了搅拌强度,同样存在着上述结论;但当挡板数增加到2块时,贴壁型挡

板与釜壁间存在着搅拌强度较弱的滞流区,粒子在滞流区易产生凝聚,形态变差,对聚合反应不利^[14]。

3.1.5 添加剂 添加无机酸可降低体系的pH值,使氯酸盐-亚硫酸盐中 $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ 增大,引发剂分解速率增大,但过大的分解速率对引发效率不利。此外,少量的 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 的存在可提高聚合速率^[7,18]。一般,增加体系稳定性的因素,可减少颗粒间的合并,增加体系的聚合速率^[22]。

3.2 分子量及其分布

聚丙烯腈的分子量及其分布是影响纺丝工艺和纤维质量的一个重要物性,是聚合动力学研究的一个重要部分。下面讨论影响聚合物分子量及其分布的主要因素。

3.2.1 引发体系 丙烯腈水相沉淀聚合使用 $\text{NaClO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_3$ 引发体系,无论是间歇聚合还是连续聚合,聚合物分子量随引发剂用量的增加而减少,分子量分布随之增加而变窄^[16,18]。笔者^[16]曾对连续聚合中还原剂与氧化剂用量比例对分子量及其分布进行了考察,发现随比例增大,聚合物分子量变小,分布变窄。

3.2.2 单体浓度及配比 间歇聚合研究表明,随单体浓度增加,聚合物分子量增加^[8];而连续聚合的结果则相反,即聚合物分子量随单体浓度增加而下降^[23]。笔者估计这与实验条件有关,因为连续聚合中固定了引发剂与单体的用量比例,当单体量增加时引发剂同时增加,就有可能导致平均分子量下降。在连续聚合中若固定其它因素用量(包括引发剂),笔者^[16]发现进料单体浓度增加,聚合物分子量增大、分布变宽。

另外,聚合体系中第二单体MA的用量对聚合物分子量及其分布亦有影响,即随单体中MA含量的增加,聚合物的分子量增大,分布加宽^[16]。

3.2.3 反应温度 过去一直认为,反应温度升高,聚合物分子量下降^[11,23],近期研究

却表明有相反的结论^[15,16]。在连续聚合中,笔者^[16]发现,不同平均停留时间下,聚合温度对数均分子量的影响不完全相同,很难下结论。而重均分子量却随反应温度的升高而增大。分子量分布随反应温度的升高而变宽,但高于 60℃ 时,变宽趋势渐不明显。

3.2.4 搅拌 间歇聚合结果表明,聚合物分子量随搅拌转速的加快而下降^[13]。连续聚合中,杉森等^[10]发现聚合物分子量随搅拌强度的增加而增加。而笔者^[16]的实验结果却是,在一定的搅拌转速范围内,搅拌强度对平均分子量及其分布均无影响。可能是各研究者使用的搅拌强度不同所致。

3.2.5 聚合方式 由于连续聚合存在着停留时间分布,因此,在相当的实验工艺配方和操作条件下,与间歇聚合结果相比,连续聚合的聚合物分子量分布要宽^[16]。

3.3 共聚物组成

常见的聚丙烯腈纤维都是丙烯腈占85%以上的共聚物纤维。一般第二单体的加入量5%~10%,常选用丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)等。有时还加入第三单体,以改善腈纶的亲水性和染色性,用量0.5%~3%,选用不饱和磺酸盐,如甲基烯丙基磺酸钠(MAS)。

在研究共聚物组成方程时,因第三单体量极少,故一般考察AN-MA二元共聚物组成方程。

3.3.1 Mayo-Lewis方程 二元Mayo-Lewis方程式是从间歇聚合导出的,常用在间歇聚合中。对连续聚合,二元共聚物组成是否遵循此方程则研究得较少。笔者^[16]针对AN-MA水相连续共聚物组成方程进行了研究,发现共聚物组成仍然遵循 Mayo-Lewis方程的微分式:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])}$$

式中 F_1, F_2 ——分别为共聚物中组分1和组分2的摩尔分率;

$[M_1], [M_2]$ ——分别为单体混合物中单体1和单体2的摩尔浓度;

r_1, r_2 ——分别为单体1和单体2的竞聚率。

而且上式在任何转化率下均适用。这一点不同于间歇聚合,在间歇聚合时,Mayo-Lewis微分式只表达了聚合的某一瞬间单体组成和共聚物组成的关系。要计算某一转化率下共聚物的累积组分,则须使用 Mayo-Lewis方程的积分式。

3.3.2 竞聚率及其影响因素 曾对 AN-MA间歇水相共聚反应进行较多的研究^[24~27],并测得了竞聚率值,见表1。笔者^[16]测得 AN-MA连续水相共聚的竞聚率为 $r_1 = 1.07$, $r_2 = 0.70$ 。发现两者结果有差异,这可能与主要聚合场所有关。一般间歇共聚研究竞聚率时,在转化率小于10%取样分析,相当多的聚合反应发生在水溶液相,与一般的均相聚合结果相近^[28]。而连续聚合实验稳态转化率在75%以

表 1 AN(r_1)-MA(r_2)水相共聚的竞聚率

r_1	r_2	$T, ^\circ\text{C}$	参考文献
0.75±0.05	1.54±0.05	50	26
0.70±0.20	1.22±0.20	20	24
0.96	1.18	30	27
0.83	1.17	40	27
0.70	1.17	50	27
0.68	1.10	60	27

上,聚合反应主要发生在聚合物颗粒相。颗粒相中两种单体的浓度与水相中有所不同,聚合物颗粒吸附AN单体的能力强于吸附MA单体,就有可能使表观竞聚率 r_1 增大, r_2 下降。事实上,高转化率下测试间歇AN-MA水相共聚的竞聚率也有相近结果^[26]。

影响AN-MA共聚反应竞聚率的主要因素如下。

A 聚合介质 Izumi等^[26]在研究 AN-MA水相共聚、乳液共聚、溶液共聚(使用DMSO溶剂)时发现,竞聚率各不相同。认为这种不同并不是竞聚率的真正改变,而是单体

在局部反应区域中的浓度并不等于原料单体的宏观浓度所引起的,而计算时往往以宏观浓度来代替反应域中的浓度,即求得的是表观竞聚率。

B 反应温度 一般来说,共聚温度对竞聚率影响不大。两种单体在均相共聚时,随反应温度升高, r_1 趋向于1^[23]。但是实验^[27]发现AN-MA水相共聚时,温度升高, r_1 下降(距1越来越远),而 r_2 受影响甚小。这说明聚合物颗粒吸附AN的作用随温度的变化较明显,超过了温度对真正竞聚率的影响。

C 压力 升高压力使共聚反应趋于理想共聚,如AN-MMA共聚反应的 $r_1 \cdot r_2$ 值在 10^5 , 10^7 , 10^8 p_c下分别为0.16, 0.54, 0.91^[29]。

4 聚合动力学数模

建立数模,一般有两种途径。其一是将实验装置、中试或大型装置的实测数据,通过数学回归的办法,获得纯经验的数学关联式,即所谓“经验模型”;另一种则是从过程机理出发,经过数学推导、经实验证实了的数学关联式,称为“机理模型”。在此主要综述后者。

丙烯腈水相沉淀聚合机理十分复杂,影响因素众多,建立动力学数模须作若干简化处理。按聚合方式分,动力学数模可分为间歇聚合和连续聚合数模。

4.1 间歇聚合动力学数模

60年代初就曾报道过AN水相沉淀聚合动力学模型^[8,10,11,21,30],其中大部分是关于间歇聚合釜的数模。城内宏等^[8]在研究高转化率的AN间歇聚合时,假设(1)反应以颗粒相为主;(2)链自由基双基终止;(3)自由基处于稳态。由此得到聚合速率 R_p 和聚合度 P_n 的表达式:

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} m V_p^{1/2} \\ = k[I]^{1/2} [M]^2 \\ \frac{1}{P_n} = \frac{(k_{td} + k_{tc}/2)}{k_p^2 [M]^2} \left(\frac{V_p}{\beta} \right) k^{-1} I^{1/2}$$

+ (链转移项)

式中 R_p ——聚合速率;

k_t ——链终止速率常数;

$[I]$ ——引发剂浓度;

V_p ——反应场所的有效体积与整个体积之比;

m ——颗粒相中单体浓度,其大小与液相中单体浓度成正比, $m = (\beta/V_p^{1/2}) \cdot [M]^2$, β 为一系数;

k ——为 $\beta k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2}$ 值;

P_n ——数均聚合度。

Moore等^[21]建立了两相聚合的动力学模型。他们假定(1)聚合分别发生在水溶液相和聚合物颗粒相;(2)两相单体浓度相等,而两相的自由基浓度则有简单的比例关系 $[R^*]_p = k[R^*]_l$;(3)聚合物相的表面积 A 与聚合物生成量的 $2/3$ 次方成正比,即 $A \propto ([M]_0 - [M])^{2/3}$;(4)两相的自由基均以双基终止。由此获得聚合速率方程:

$$\frac{-d[M]}{dt} = - \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_p - \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_l \\ = \frac{\alpha[M]}{\{1 + \alpha([M]_0 - [M])^{2/3}\}^{1/2}} \\ + \frac{\beta[M]([M]_0 - [M])^{2/3}}{\{1 + \alpha([M]_0 - [M])^{2/3}\}^{1/2}}$$

式中 $\alpha = k_p(2k_d[I]/k_t)^{1/2}$; $\beta = k'_p k(2k_d[I]/k_t)^{1/2}$; $\alpha = k'_l k/k_t$, 上标“'”表示聚合物相。

式中 $[M]_0$ ——初始单体浓度;

k'_l/k_t ——聚合物相和溶液相中的链终止速率常数之比;

k ——公式 $[R^*]_p = k[R^*]_l$ 中的比例系数, $[R^*]_p$, $[R^*]_l$ 分别为聚合物相和溶液相中的自由基浓度。

杉森等^[10]提出了三聚合场所模型,获得了总聚合速率和数均聚合度的表达式,其中有10个特定参数。经试差求得三相中增长速率常数相等、链转移速率常数相等,而终止速率常

数不等的结论。

上述的研究者仅求得常数项如 $k_p^2/(k_{td} + k_{tc}/2)$ 等, 没有求解出单个速率常数的具体值。

4.2 连续聚合动力学数模

Peebles^[30] 在研究AN水相沉淀连续聚合时, 将非均相简化成均相, 建立了动力学数模, 获得了AN连续水相聚合的转化率和分子量及其分布的表达式。结果表明实测到的分子量分布值与从模型中求得分布值不一致。

笔者^[16] 在研究AN水相连续聚合机理和动力学的基础上, 采用两种不同的建模方法, 建立了两个包括传递过程在内的宏观动力学数模。结果表明微观完全分离模型更适合于该连续聚合过程。

采用宏观最大混合模型, 以聚合反应器为研究对象。笔者假定(1)聚合反应主要发生在聚合物相;(2)形成死聚物的反应只有链自由基与初级自由基的偶合和向单体链转移两种。在基元反应方程和传递速率方程的基础上, 结合连续聚合反应设计方程, 建立了以聚合转化率和数均分子量为目标函数的数学模型, 并求得了各模型参数值。与实验测试值比较, 模型计算值转化率的平均误差为14.2%, 数均分子量的平均误差为12.3%。

采用微观完全分离模型, 以反应微团为研究对象。并作如下假设:(1)聚合反应在微团内进行;(2)随聚合的进行, 微团逐渐演变成初级聚合物颗粒。同时, 团与团之间、团与已形成的颗粒之间均有碰撞凝聚的可能, 这种碰撞凝聚只形成宏观颗粒, 不发生团粒之间的物料混合;(3)微团演化是一个不断有单体和短链自由基补充的半间歇聚合过程。随着聚合反应的进行, 微团将先后出现凝胶效应和玻璃化效应。将聚合转化率和生成的死聚物处理成停留时间的函数, 微团中的聚合速率与停留时间的关系呈单峰曲线型。最后推导出出口处聚合转化率和数均聚合度的数学表达式, 并求得各模型参数值。与实测值比较, 转化率和数均聚合度的模型计算值的平均误差分别为5.73%

和7.91%。

5 参考文献

- 1 文洁.合成纤维.1981,(3):1
- 2 Bacon R G R. *Trans. Faraday Soc.*, 1946, 42, 140
- 3 Baxendale J H, Evans M G, Park G S. *Ibid.*, 1946, 42, 155
- 4 Morgen L H. *Ibid.*, 1946, 42, 169
- 5 Thomas W M. *Fortschr. Hochpolym-Forsch.*, 1961, 2, 401
- 6 Peebles L H, Jr, Copolymerization, Ham G E, (eds.), Interscience N Y. 1964, Chapt. 9
- 7 长尾英夫, 内田盛也, 山口晃雄. 工业化学杂志. 1956, 59, 695
- 8 城内宏, 渡边正元, 柚口贞夫. 工业化学杂志. 1963, 66, 370; 1964, 67, 1479; 1965, 68, 1604
- 9 山崎信助, 浜岛求女, 福田稔. 高分子化学. 1968, 25, 203; 1970, 27, 459; 1970, 27, 600
- 10 杉森辉彦, 西川新三, 秋山宏, 田原茂二郎. 高分子化学. 1972, 29, 817; 化学工学论文集. 1977, 3, 323; 1977, 3, 331; 1979, 5, 96
- 11 陈光大. 合成材料. 1975, (6):78; 合成纤维工业. 1981, (6):30
- 12 伊藤浩一, 吉田完尔. 高分子论文集. 1983, 40, 307; 1984, 41, 445; 1985, 42, 865
- 13 唐忠华. 浙江大学硕士学位论文. 1988
- 14 任国强. 浙江大学硕士学位论文. 1987
- 15 陈忠仁. 浙江大学硕士学位论文. 1987
- 16 李伯耿, 赵建青, 袁惠根, 潘祖仁. 合成纤维. 1987, (4):1; 全国高分子年会, 武汉, 1987; 化学反应工程与工艺, 1990, 6(1):79; 化工学报, 待刊
- 17 Dainton F S, James D G L. *J. Polym. Sci.*, 1959, 39, 299
- 18 Thomas W M, Gleason E H, Mino G. *Ibid.*, 1957, 24, 43
- 19 U. S. 3 012 997, 1961; U. S. 3 028 372, 1976
- 20 Gleason F H, Mino G, Thomas W M. *J. phys. Chem.*, 1957, 61, 447
- 21 Moore D E, Parts A G. *Makromol. Chem.*, 1960, 37, 108
- 22 Palit S R, Guha T. *J. Polym. Sci.*, 1959, 34, 213
- 23 Thomas W M, Mallison W C. *Petroleum Refiner.*, 1961, 40, 211
- 24 柚口贞夫, 渡边正元. 高分子化学. 1958, 15, 129; 1960, 17, 108
- 25 Brandrup J. *Faserforsch. Textiltech.*, 1961, 12, 133
- 26 Izumi Z, Kitagawa H. *J. Polym. Sci.*, A-1, 1967, 5, 1967
- 27 黄次沛, 李维汉, 周振豪, 穆向阳. 高分子通讯. 1985, (2):118
- 28 李福益, 陈用烈, 吴锦远. 高分子通讯. 1966, 8, 1; 1982, (1):57
- 29 潘祖仁. 高分子化学. 北京:化学工业出版社, 1986
- 30 Peebles L H, Jr, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 17, 113

Development of Study on Precipitation Polymerization of Acrylonitrile in Aqueous Medium

Zhao Jianqing, Li Bogen, Yuan Huigen, Pan Zuren

(Chemical Engineering Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary The mechanism, kinetics and kinetic models of the precipitation polymerization of acrylonitrile in aqueous medium were discussed both in batch and in continuous process in this review, on the basis of references and authors' own work. Furthermore, the different results from the batch polymerization and the continuous polymerization were analysed and explained. The article gave emphasis to overviewing the new research achievements on this field and dealt with 30 references.

Key words Acrylonitrile, Precipitation polymerization, Mechanism, Kinetics, Mathematic model, Review

导电聚合物

科罗拉多大学的化学家发现若把导电树脂聚合成原纤状,则电导性大为提高。他们还发现掺杂和不掺杂的导电树脂涂在膜上可以改变膜透气性能。

在导电高分子中,电荷沿着分子链移动是容易的,但传到分子链的一端,就必须“跳跃”到另一分子链上去才能继续传导。Marfin教授认为,把吡咯或甲基吡咯聚合成原纤状,有利于这种“跳越”。在他指导下的一个小组作了如下试验:将一段直径1.5cm的玻璃管的一端蒙上聚碳酸酯的微孔膜(孔径0.5 μ m),用热缩套管固定住,玻管中注入吡咯的水溶液,将玻璃管的有膜一端插入2mol的三氯化铁水溶液中,此时,渗入膜的微孔中的吡咯碰到三氯化铁,即发生聚合和掺杂,由于微孔的约束,这样聚合出来的聚吡咯呈微管和原纤状,原纤的直径可以通过聚合时间(即插入三氯化铁到用水洗膜淬灭之间的秒数)来控制。最细的原纤,有最高的电导,可以达到3200 S。用二氯甲烷溶去聚碳酸酯,可以把原纤状聚吡

咯析离出来。极化的红外光谱表明,聚合物分子链沿着原纤的长度方向是高度取向的。科罗拉多的研究小组也用蒙着微孔膜的铂电极用电化学方法聚合吡咯。

涂有聚吡咯、甲基吡咯、噻吩或3-甲基噻吩微孔氧化铝膜的气体透过性和选择性都变了。他们先将氧化铝膜用十六烷基三氯硅烷和二甲基二氯硅烷处理使之疏水化,然后把它夹在上下两个仓室之间,上面仓室盛有2mol硝酸铁溶液,但由于疏水性,硝酸铁不能进入膜的微孔通道;下面仓室盛有甲基吡咯,它的蒸汽却可以进入膜的微孔通道并在尽头碰到硝酸铁而聚合成没有缺陷的膜,其厚度恰好等于氧化铝膜的厚度,这样得到的是掺杂的聚甲基吡咯(PMPy-NO₃)。氧对PMPy-NO₃的透过系数是1.26barrer(1barrer等于10⁻¹⁰cm³气体在1cm²面积上透过1cm厚的膜每秒每cm压差)而对氮为0.16barrer,选择比是7.9。若用硼氢化钠将PMPy-NO₃转化成不掺杂的PMPy,则氧的透过系数变成2.04barrer,氮为0.33barrer,选择比是6.2。

(郑平摘译自C&EN July 1, 1991, p. 42)