

氯乙烯在高聚物中的溶解度*

黄继雅

(浙江省化工研究所, 杭州)

摘 要

本文进行了氯乙烯在氯相/高聚物 (PVC, EVA, EVA-g-VC) 间相平衡的研究。实验数据用三种数学模型作了处理: Flory-Huggins 经典模型、Prigogine-Flory 自由容积模型和本文作者提出的线性模型。氯乙烯在高聚物中的溶解度按三种模型的计算值与实验结果都符合得很好。而且, 结果表明, 线性模型具有精确易用的优点, Prigogine-Flory 模型完全适用于 VC/PVC 体系, VC 在 EVA-g-VC 接枝共聚树脂中的溶解度服从加和性规律。

关键词 氯乙烯、高聚物、溶解度、相平衡、数学模型

氯乙烯 (VC) 在气相/聚氯乙烯 (PVC) 间的相平衡最早由 Gerrens^[1] 作过研究, 后来报道增多^[2-4], 但数据稍有差异。本文作者在 EVA-VC 接枝共聚的研究中, 进行了 VC 在气相/高聚物 (PVC, EVA, EVA-g-VC) 间相平衡数据的测定。

溶剂/高聚物相平衡数学模型

1. 经典模型 (Flory-Huggins 方程式)

修正的 Flory-Huggins 方程式^[5,6]引用于下

$$a_1 = \phi_1 \exp[(1 - 1/r_2)\phi_2 + x\phi_2^2] = \phi_1 \exp[(1 - 1/r_2)\phi_2 + x_1\phi_2^2 + x_2\phi_2^3] \quad (1)$$

式中 a_1 为混合物中溶剂的活度; r_2 为高聚物的数均聚合度; x 为溶剂-高聚物分子间相互作用参数, 当 x 不是常数时, $x = x_1 + x_2\phi_2$; ϕ_1 、 ϕ_2 为溶剂、高聚物的容积分率, 按下式计算

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = \frac{w_1/\rho_1}{w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2} \quad (2)$$

式中 w_1 、 $w_2 (= 1 - w_1)$ 为溶剂、高聚物的重量分率; ρ_1 、 ρ_2 为溶剂、高聚物的密度。

溶剂蒸气的 a_1 采用较精确的表达式^[5]

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^0} \exp \left[-\frac{B_1 P_1^0}{RT} \left(1 - \frac{P_1}{P_1^0} \right) \right] \quad (3)$$

式中 P_1^0 、 P_1 为 T 时溶剂的饱和蒸气压和达到相平衡时溶剂蒸气分压 (MPa); R 为气体常数 (8.314 J/(K · mol)); T 为绝对温度 (K); B_1 为 T 时溶剂的第二维利系数 (mL)。

* 1987年3月4日收到。

2. 自由容积模型 (Prigogine-Flory 对应态表达式)

修正的 Prigogine-Flory 对应态表达式^[5]适用于溶剂蒸气/高聚物相平衡的计算。混合物中溶剂活度 a_1 的修正对应态表达式引用于下

$$a_1 = \varphi_1 \exp \left\{ (1 - r_1/r_2) \varphi_2 + \frac{M_1 v_{1sp}}{R} \left[3 \frac{P_1^*}{T_1^*} \ln \frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}_1^{1/3} - 1} + \frac{P}{T} (\tilde{v}^{4/3} - \tilde{v}_1^{4/3}) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{T} (P^*/\tilde{v}^{2/3} - P_1^*/\tilde{v}_1^{2/3}) + P_1^*/T_1^* - P^*/T^* \right] \right. \\ \left. + \left(\frac{P_1^* M_1 v_{1sp}^*}{RT_1^*} - 1 \right) \ln (\tilde{v}/\tilde{v}_1) - 1 - \frac{r_1}{r} (\tilde{v}^{1/3} - 1) + \tilde{v}_1^{1/3} \right. \\ \left. + \frac{M_1 v_{1sp}^*}{RT} [z_1 \varphi_2^2/\tilde{v} - P_1^*(1/\tilde{v} - 1/\tilde{v}_1) + P_1^*/\tilde{v}_1 - P^*/\tilde{v}] \right\} \quad (4)$$

式中各参数符号的定义和计算公式及程序详见文献[5]。

3. 线性模型

$$w_2/w_1 = a + bP_1^0/P_1 \quad (5)$$

本文作者发现, 上列线性模型能精确地拟合文献[1—4]和本文的 VC/高聚物相平衡实验数据, 用于处理文献中其他相平衡数据时也都得到很高的线性相关系数 $r > 0.999$ 。可以证明, 此线性模型实质上是修正的 Raoult 定律的变型。Raoult 定律中摩尔分率以链段分率代替, 并引入校正系数 f , 即得修正式如下

$$P_1/P_1^0 = f\varphi_1 = f \left(1 + \frac{r_2 M_1}{r_1 M_2} \cdot \frac{w_2}{w_1} \right)^{-1} \quad (6)$$

移项化简得线性方程

$$\frac{w_2}{w_1} = \left(\frac{r_1 M_2}{r_2 M_1} \right) \left(-1 + f \frac{P_1^0}{P_1} \right) \quad (7)$$

(7)式与(5)式对比可见

$$f = -b/a, (M_2/r_2)/(M_1/r_1) = -a \quad (8)$$

其物理意义可定性地解释于下。 f 为表征溶剂与高聚物链段间相互作用的参数。 M_1/r_1 为溶剂的链段分子量。 M_2/r_2 为与溶剂链段等效的高聚物链段分子量, 从而可估算其聚合度, 此值可作为高聚物分子链的活动能力的定性表征。

实 验 部 分

1. 试料

VC 单体为聚合级工业品, 杭州电化厂产。PVC 树脂系紧密型, 悬浮法制备, $\bar{M}_n = 38000$, 平均粒径 ≈ 0.15 mm, 自制。EVA(14% VA/MI3-5) 树脂的 $\bar{M}_n = 25800$, 平均粒径 ≈ 0.25 mm, 上海化工研究院产。EVA-g-VC 树脂的 EVA 含量 (ϵ) = 69.5%, 平均粒径 ≈ 0.3 mm, 自制。

2. 实验方法

在容量 6.5 l (V_0) 带搅拌的聚合釜中将树脂与含有少量分散剂的蒸馏水混合, 密闭, 抽真空, 室温下加入定量 VC, 升至 60℃ 保持恒温, 搅拌至压力不变, 记录平衡压力; 反

复补加定量 VC, 测定平衡压力。表压减去水蒸汽和残留气体分压即为氯乙烯蒸气分压 (P_1)。VC 总量减去水中溶解的 VC 量和釜内气相的 VC 量, 即得树脂中溶解的 VC 量 (W_1)。

结果与讨论

1. 物性数据

(1) VC 饱和蒸气压 采用自测 60℃ 的 $P_1^0 = 1.000$ MPa, 与文献[7]的值相同。

(2) VC 在水中溶解度 按文献[4]中算式计算

$$S = 0.01P_1/P_1^0 \text{ (gVC/g 水)} \quad (9)$$

(3) 气态 VC 的 B_1 、密度和 a_1 算式

采取文献[8]中 VC 的临界常数和偏心因子数据: $T_c = 425$ K, $P_c = 5.43$ MPa, $\omega = 0.157$, 再利用气体对应状态方程式算出 60℃ (333.15 K) 时的 $B_1 = -386$ ml, 从而得出 VC 蒸气密度算式和 a_1 算式:

$$\rho_{VCG} = \frac{P_1 M_1}{RT + B_1 P_1} = \frac{0.162 P_1}{7.18 - P_1} \quad (10)$$

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^0} \exp \left[0.138 \left(1 - \frac{P_1}{P_1^0} \right) \right] \quad (3')$$

(4) 液态 VC、FVC 和 EVA 的密度 液态 VC 的密度按文献[4]中公式计算为 $\rho_{VCL} = 0.835$ kg/l (60℃)。PVC 密度采用文献[2, 3]所用的数据 $\rho_{PVC} = 1.4$ kg/l。EVA 密度采用 0.935 kg/l^[10]。

(5) VC 和 PVC 的 α 、 γ 和 ν_{sp} 液态 VC 和 PVC 的热膨胀系数 α 、热压力系数 γ 和比容 ν_{sp} 分别根据文献[8]、[9]中的 PVT 数据求出, 数据列于表 1。

表1 VC 和 PVC 的物性和特性参数*

组分	物质	$\bar{M}_1$	α_i (K ⁻¹)	γ_i (MPa/K)	ν_{isp} (mL/g)	ν_{isp}^* (mL/g)	P_i^* (MPa)	T_i^* (K)	$\tilde{T}_i$
$i = 1$	VC	62.5	2.375×10^{-3}	0.5932	1.2095	0.8244	425	3587	0.09289
$i = 2$	PVC	38000	3.373×10^{-4}	0.5687	0.7269	0.6559	269	10600	0.03143

* 条件: $T = 333.15$ K, $P = 0$ 。

2. VC/PVC 相平衡

(1) 按经典模型计算 由实验数据按物料平衡计算 w_1 、 $w_2/w_1 (= w_2/w_1)$ 、 w_1 。再依次按(2)式计算 ϕ_1 和 ϕ_2 。按(3)式计算 a_1 , 按(1)式计算 x 。以 $x \sim \phi_2$ 作图 (图 1)求得 $x_1 = 0.238$, $x_2 = 0.752$ 。根据相平衡理论, 气相与 PVC 相中 VC 的 a_1 必须相等, 将 x_1 与 x_2 值代入(1)式并与(3')式合并得 VC/PVC 相平衡经典模型表达式

$$\frac{P_1}{P_1^0} \exp \left[0.138 \left(1 - \frac{P_1}{P_1^0} \right) \right] = \phi_1 \exp [0.998 \phi_2 + 0.238 \phi_2^2 + 0.752 \phi_2^3] \quad (11)$$

按此式计算的 w_1 (w_{1H}) 与实测值 w_{1*} 的最大相对偏差 $|\varepsilon_r| < 2\%$ 。主要数据列于表 2。

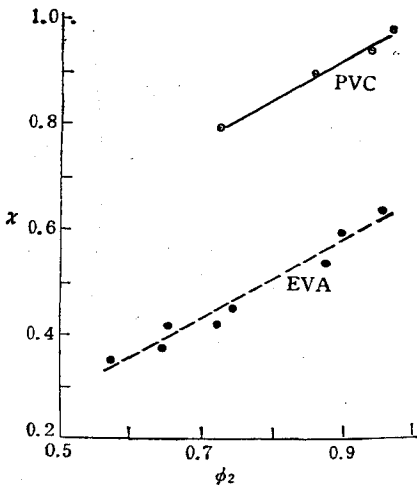


图 1 $x \sim \phi_2$ 作图

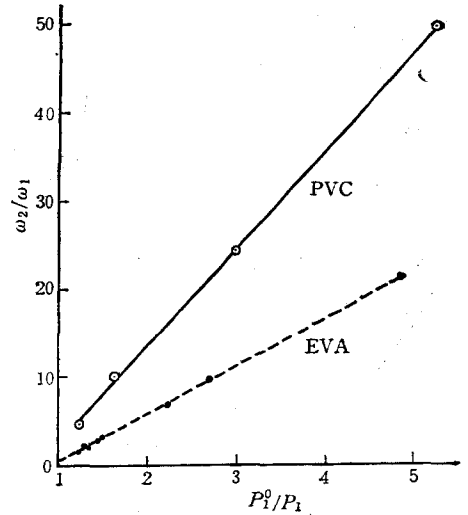


图 2 $w_2/w_1 \sim P_1^0/P_1$ 作图

表 2 VC/PVC 相平衡数据及按模型 1、3 计算值*

实 验 数 据						经 典 模 型					线 性 模 型	
VC _总 (g)	$\frac{P_1}{P_1^0}$	$\frac{P_1^0}{P_1}$	$\frac{W_1}{(g)}$	$\frac{w_2}{w_1}$	$w_{1实}$	ϕ_2	a_1	α	$w_{1计}(*a)$	$\varepsilon_r(\%)(*b)$	$w_{1计}(*c)$	$\varepsilon_r(\%)(*b)$
50	0.190	5.26	36.4	49.5	0.0198	0.967	0.214	0.971	0.0199	-0.5	0.0198	0
99	0.338	2.96	74.5	24.2	0.0397	0.935	0.371	0.926	0.0390	+1.8	0.0398	-0.3
228	0.620	1.613	184.1	9.79	0.0928	0.854	0.659	0.894	0.0936	-0.9	0.0975	-5.0
463	0.835	1.198	408.7	4.40	0.1851	0.724	0.856	0.778	0.1849	+0.1	0.1760	+5.0
	0.9								0.243		0.211	
	0.925								0.290		0.227	
	0.95								0.353		0.245	
	1								0.715		0.286	

* 测定条件: V_0 6.5l, W_2 1800g, 水 3.5l, 60℃; (*a) 按(11)、(2)式计算; (*b) $\varepsilon_r = (w_{1实} - w_{1计})/w_{1实}$; (*c) 按(12)式计算。

(2) 按线性模型计算 按(5)式将表 2 中实验数据进行回归分析得到线性方程(见图 2)。

$$w_2/w_1 = -8.50 + 11.00P_1^0/P_1 \tag{12}$$

同时得到相关系数 $r = 0.9998$ 。按(12)式计算的 w_1 值与 $w_{1实}$ 的最大相对偏差 $|\varepsilon_r| < 5\%$ (见表 1)。按(12)式计算 VC 在 PVC 中达到饱和 ($P_1/P_1^0 = 1$) 时, $w_1 = 0.29$ 。按(8)式计算得 $f = 1.29$, $M_2/r_2 = 530$, 即等效 PVC 链段聚合度为 8.5。文献[1]的数据按线性模型处理所得直线也几乎与(12)式的直线重合, 并且当 $P_1/P_1^0 = 1$ 时, $w_1 = 0.30$, 也几乎相同。

(3) 按自由容积模型计算 按文献[5]中的算式求出 VC 和 PVC 的特性参数(列于表 1)。然后以一组实验数据 (P_1, w_1) 为基准求得 $P_{12}^* = 350$ MPa 和 $\alpha_{12} = -5.17$ MPa。以此为基点再计算其他实验条件下的数据。实验数据与主要计算数据列于表 3。

表3 按自由容积模型处理相平衡数据

实验数据		自由容积模型计算数据					对 比
$\left(\frac{P_1}{P_1^0}\right)_{实}$	w_1	Ψ_1	P^* (MPa)	T^* (K)	a_1	$\left(\frac{P_1}{P_1^0}\right)_{计}$	ε_r^* (%)
0.190	0.01980	0.02476	258.1	9312	0.215	0.193	-1.6
0.338	0.03974	0.04944	277.0	9226	0.370	0.338	0
0.622	0.09264	0.11373	287.6	7986	0.632	0.598	+4.0
0.835	0.1851	0.2221	305.0	6613	0.862	0.844	-1.1
	0.22	0.2619	311.2	6246	0.916	0.904	
	0.25	0.2953	316.5	5981	0.956	0.949	
	0.2958	0.3455	324.5	5632	0.997	0.997	

* $\varepsilon_r = \{(P_1/P_1^0)_{实} - (P_1/P_1^0)_{计}\} / (P_1/P_1^0)_{实}$

可见, P_1/P_1^0 的计算值与实测值的最大偏差 $|\varepsilon_r| < 4\%$, 而且在 $P_1/P_1^0 = 1$ 时 $w_1 = 0.30$, 与按线性模型计算的 w_1 值非常符合。从而验证了自由容积模型对于 VC/PVC 体系的适用性。

按三个数学模型计算的数据与实验数据以 P_1/P_1^0 对 w_1 作图进行对比 (图 3), 在实验范围内计算值都与实测值相符。如超出实验范围, 在更高的 w_1 或 P_1/P_1^0 时, 按线性模型与自由容积模型的计算值仍非常接近, 而按经典模型的计算值则偏差越来越大。

3. VC/EVA 相平衡

VC/EVA 相平衡数据列于表 4。实验数据能很好地符合经典模型, 作图 (图 1) 求得 $x_1 = -0.095$, $x_2 = 0.747$, 即得 VC/EVA 相平衡算式

$$\frac{P_1}{P_1^0} \exp \left[0.138 \left(1 - \frac{P_1}{P_1^0} \right) \right]$$
$$= \phi_1 \exp [0.999 \phi_2 - 0.095 \phi_2^2 + 0.747 \phi_2^3] \quad (13)$$

按上式计算的 w_1 值与实验值的最大偏差 $|\varepsilon_r| < 5\%$ 。

实验数据经回归分析求得线性关联式 (图 2)。

$$w_2'/w_1' = -5.033 + 5.415 P_1^0/P_1 \quad (14)$$

同时得到相关系数 $r = 0.9999$ 。按上式计算的 w_1' 值与实测值的最大偏差 $|\varepsilon_r| < 4\%$ 。并且求得 VC 在 EVA 中达到饱和时 ($P_1/P_1^0 = 1$) $w_1' = 2.62$ 。按 (8) 式求得 $f = 1.076$, $M_2/r_2 = 315$, 即等效 EVA 链段聚合度为 10。

4. VC/EVA-g-VC 相平衡

VC/EVA-g-VC 相平衡数据列于表 5。实测 VC 溶解量与按 (12) 式计算的 PVC 中

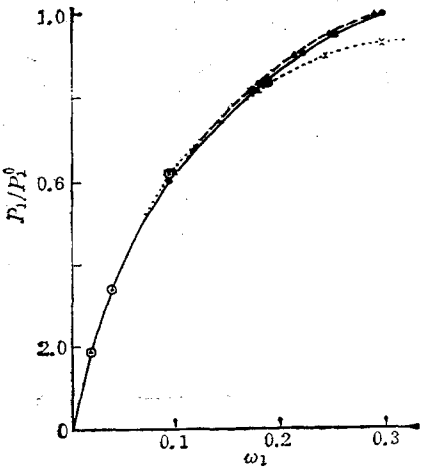


图3 VC/PVC 相平衡数据: 实验值与计算值对比
○实验值 ×---× 按(11)式计算值
▲——▲ 按(12)式计算值 ●——● 按(3)、(4)式计算

表 4 VC/EVA 相平衡数据及按模型 1, 3 计算值

实 验 数 据							经 典 模 型					线性模型	
水 (L)	W'_2 (g)	VC _总 (g)	$\frac{P_1^0}{P_1}$	W'_1 (g)	$\frac{w'_2}{w'_1}$	$w'_{1\pm}$	ϕ_2	a_1	α	$w'_{1\pm}$	ε_r^* (%)	$w'_{1\pm}$	ε_r^* (%)
3.6	1000	63	4.85	47.2	21.2	0.0450	0.950	0.230	0.634	0.0461	-2.4	0.0450	0
3.6	1000	133	2.67	104.5	9.57	0.0946	0.895	0.409	0.583	0.0953	-0.7	0.0959	-1.4
3.6	1000	403	1.462	325.8	2.83	0.2610	0.717	0.715	0.414	0.250	+4.1	0.258	+1.1
2.8	700	144	2.23	101.2	6.92	0.1263	0.861	0.486	0.525	0.1232	+2.5	0.1243	+1.6
2.8	700	290	1.481	227.1	3.08	0.2451	0.733	0.706	0.447	0.244	+0.1	0.251	-2.4
2.8	700	405	1.293	334.6	2.09	0.3236	0.651	0.798	0.415	0.333	-2.9	0.337	-4.0
3.0	1000	565	1.298	505.5	1.98	0.3358	0.638	0.795	0.365	0.330	+1.8	0.334	+0.5
3.0	600	530	1.198	455.0	1.318	0.4081	0.565	0.854	0.344	0.419	+2.7	0.408	0

$$* \varepsilon_r = (w_{1\pm} - w'_{1\pm})/w_{1\pm}$$

VC 溶解量与按(14)式计算的 EVA 中 VC 溶解量之和相等。这说明 VC 在 EVA-g-VC 中的溶解度服从加和性规律。(12)与(14)式可相加简化成单一算式:

$$\frac{W_2 + W'_2}{W_1 + W'_1} \left(\frac{1 - \varepsilon}{b} + \frac{\varepsilon}{b'} \right) = \frac{P_1^0}{P_1} + \frac{a'}{b'} + \left(\frac{a}{b} - \frac{a'}{b'} \right) \left(1 + \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \cdot \frac{b}{b'} \right)^{-1} \quad (15)$$

式中 W_2 、 W'_2 为共聚树脂中 PVC 和 EVA 含量; W_1 、 W'_1 为溶于共聚树脂的 PVC 和 EVA 中的 VC 量; a 、 b 、 a' 、 b' 为算式(12)、(14)中的系数。将实测系数代入(15)式即得

$$(W_2 + W'_2)/(W_1 + W'_1) = -5.777 + 6.406P_1^0/P_1 \quad (16)$$

按上式计算的 $W_1 + W'_1$ 值与实测值非常符合, $|\varepsilon_r| < 5\%$ (见表 5)。

表 5 VC/EVA-g-VC 相平衡数据*

实 验 数 据				计 算 值	对 比
VC _总 (g)	P_1 (MPa)	$\frac{P_1^0}{P_1}$	$(W_1 + W'_1)_{\pm}$ (g)	$(W_1 + W'_1)_{\pm}$ (g)	ε_r^* (%)
94	0.256	3.91	75.8	74.7	+1.5
182	0.431	2.32	151.7	158.4	-4.4
307	0.584	1.712	268.7	277.4	-3.2
435	0.666	1.500	388.3	375.5	+3.3
512	0.730	1.370	468.0	479.8	-2.5
817	0.840	1.190	772.6	779.5	-0.9

* 测定条件: 共聚树脂 1439g (包含 PVC 439g, EVA 1000g), 水 3.3 L;

** $\varepsilon_r = \{(W_1 + W'_1)_{\pm} - (W_1 + W'_1)_{\pm}\}/(W_1 + W'_1)_{\pm}$ 。

参 考 文 献

- [1] Gerrens, H. et al., *J. Polym. Sci., Part C*, 1967, 16(5), 2781.
- [2] Berrens, A. R., *Angew. Makromol. Chem.*, 1975, 47, 97.
- [3] Scamehorn, J. F. and Kang Yang, *Polym. Eng. Sci.*, 1978, 18(11), 841.
- [4] Abdel-Alim, A. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22(12), 3597.
- [5] Bonner, D. C., "Phase Equilibrium in Polymer Manufacture" in "Polymerization Reactors and Processes" (ACS Symposium Ser. 104), eds. Henderson, J. N. and Bouton, T. C., 1979, p. 181—200.

- [6] Orofino, T. A. and Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 1067.
- [7] Chan, R. K. S. et al., *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1982, A17(6), 969.
- [8] Cullick, A. S. and Ely, J. F., *J. Chem. Eng. Data*, 1982, 27(3), 276.
- [9] Griskey, R. G. et al., *Mod. Plast.*, 1966, 43(11), 119.
- [10] TOYO SODA Manufacturing Co. Ltd., "Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Nipoflex" 产品说明书.

SOLUBILITY OF VINYL CHLORIDE IN POLYMERS

HUANG Jiya

(Zhejiang Research Institute of Chemical Industry, Hangzhou)

ABSTRACT

The equilibria of VC between vapor phase and PVC, EVA or EVA-g-VC phase were studied at 60°C in water slurries. The experimental data were treated with three mathematical models: Flory-Huggins' classical model, Prigogine-Flory's free-volume model, and the author's linear model. The calculated values of the solubility of VC in the polymers agreed well with the experimental results. Moreover, it was shown that the free-volume model is applicable to VC/PVC system, the linear model has the advantage of adequate accuracy and simplicity in use, and the solubility of VC in EVA-g-VC follows the rule of additivity.

Key words Vinyl chloride, Polymer, Solubility, Phase equilibrium, Mathematical model