

苯乙烯/丙烯酸正丁酯乳液聚合反应过程中 残余单体含量的实时监测

郭隆海, 袁洪福, 邱 藤, 李效玉

(北京化工大学材料学院, 纳米材料先进加工与制备技术教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要 采用近红外光谱分析技术在线测量苯乙烯(St)/丙烯酸正丁酯(BA)乳液聚合体系中残余单体的含量. 共设计9个半连续方式的St/BA乳液共聚反应, 在反应过程中实时取样测量其残余单体含量, 并记录取样时刻对应的聚合体系的近红外光谱. 采用多元散射校正法(MSC)处理光谱, 有效地克服了乳胶粒子散射效应对近红外光谱分析的影响. 采用主成分分析法(PCA)对乳液体系的近红外光谱数据进行了解析. 选取6个聚合反应对应不同反应时间的72个样品, 用于建立校正模型, 另外3个聚合反应共取36个样品用于校正模型的验证, 并在反应设计上体现了乳化剂用量的变化, 从而使校正模型对乳化剂用量的变化具有一定的适应性. 研究表明, 所得模型对残余单体St和BA含量的预测结果标准差(SEP)分别为0.08026和0.05305.

关键词 在线测量; 乳液聚合; 多元散射校正; 近红外光谱; 残余单体; 主成分分析

中图分类号 O632.32; O657.33 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)06-1255-07

乳液聚合方法因以水为分散介质而备受关注, 乳液聚合产品已得到了广泛应用. 乳液聚合产品的质量和性能都与乳液聚合过程的控制直接相关, 其中, 残余单体含量是乳液聚合反应过程控制的重要指标之一^[1]. 目前, 乳液体系中残余单体含量的常规测量方法为离线气相色谱法(GC)^[2], 但由于乳液体系的复杂性, 应用GC测量前需要对乳液样品进行复杂的预处理, 而且色谱测试时间较长, 测试结果严重滞后于反应过程控制的要求. 因此, 研究乳液聚合体系中残余单体的在线检测方法对于研究和控制乳液聚合反应具有很重要的现实意义.

近红外光谱分析技术在在线控制领域, 以其分析速度快、无损和定量结果准确等特点, 已在农产品、饲料、饮料、药物及石油化工等领域中得到了较为广泛的应用^[3]. 在高分子材料性质测试方面, 近红外光谱分析技术也有所应用^[4~6], 但将近红外光谱分析技术应用于乳液聚合体系的在线测试相对较少, 其现有结果的相对误差也较大^[7~10]. 乳液体系是含水的多相体系, 水作为分散介质具有较强的光谱吸收, 对残余单体的光谱具有掩盖作用; 另外, 体系中的乳胶粒子对近红外光具有散射作用, 其粒子尺寸分布的变化也都会引起光谱的波动; 并且, 乳胶粒子的外层包裹着乳化剂, 乳化剂本身也产生近红外光谱图, 同时乳化剂用量的变化也会影响乳胶粒子尺寸分布的变化, 从而影响乳液体系对近红外光的散射程度. 这些因素都直接影响着乳液聚合体系的近红外光谱分析精确度, 目前尚无这方面的研究报道.

St/BA乳液在涂料及粘合剂等领域已有广泛的应用, 所以本文选取St/BA乳液共聚体系为研究对象, 采用近红外光谱和现代化学计量学方法, 建立对乳液共聚体系中残余单体含量的在线监测方法. 其中水的干扰可以通过光谱解析排除, 而应用多元散射校正(MSC)和一阶导数对光谱进行预处理可有效地解决乳液体系中严重光散射对分析结果的影响, 并在乳液聚合反应的设计上考虑了乳化剂用量的变化, 使近红外光谱分析模型对乳化剂用量的变化具有一定的适应性. 对光谱的主成分分析(PCA)可以直观地表征乳液聚合的反应过程. 采用偏最小二乘法(PLS)建立了近红外光谱分析乳液聚合体系中残余单体含量的校正模型. 结果表明, 该方法的测量精度和准确度均能满足实际生产的在线测量需要, 不仅可以用于监控乳液聚合反应过程, 而且可加深对乳液聚合反应的理解.

收稿日期: 2008-01-02.

联系人简介: 李效玉, 男, 教授, 主要从事乳液聚合、功能材料等方面的研究. E-mail: lixy@mail.buct.edu.cn

1 分析方法

1.1 多元散射校正

通常,在颗粒样品的漫反射光谱测量过程中,光谱会受到镜面反射光(不与样品发生吸收作用)即光散射的影响,多元散射校正(MSC)方法可以将光谱中的散射光信号与化学吸收信息进行有效分离,以降低散射光对光谱分析的影响。

计算校正集光谱的平均光谱:

$$\bar{A}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_{i,j}$$

通过线性回归计算,求得回归系数 m_i 和 b_i : $A_i = m_i \bar{A} + b_i$; 再经多元散射校正处理:

$$A_{i(\text{MSC})} = \frac{(A_i - b_i)}{m_i}$$

式中, $i=1, 2 \cdots n$, n 为样品数; j 表示第 j 个波数; A_i 为光谱矩阵。

1.2 主成分分析

主成分分析法(PCA)是对高维向量进行降维处理的方法之一。将原变量(高维)进行转换,新变量是原变量的线性组合,同时使用少数几个新变量表征原变量的数据特征而不丢失信息。PCA 将光谱矩阵分解为矩阵乘积的形式,即: $\mathbf{X} = \mathbf{TPT}$, 其中 $\mathbf{T} = [t_1 t_2 \cdots t_n]$ 为得分矩阵, $\mathbf{P} = [p_1 p_2 \cdots p_n]$ 为载荷矩阵,每个 p 即为一个主成分或主因子(PC)。新变量(即主成分)之间为相互正交关系,可用于消除样品中共存组分光谱之间相互重叠现象对光谱定量的干扰问题。光谱矩阵在第一主成分方向上光谱方差最大,即反映了最大的光谱信息变化,第二主成分次之,余者类推。

1.3 偏最小二乘法

偏最小二乘法(PLS)对光谱矩阵 \mathbf{X} 和浓度矩阵 \mathbf{Y} 分别进行主成分分析,其模型为 $\mathbf{X} = \mathbf{TP} + \mathbf{E}$, $\mathbf{Y} = \mathbf{UQ} + \mathbf{F}$, 式中 \mathbf{T} 和 \mathbf{U} 分别为 \mathbf{X} 和 \mathbf{Y} 矩阵的得分矩阵; \mathbf{P} 和 \mathbf{Q} 分别为 \mathbf{X} 和 \mathbf{Y} 矩阵的载荷矩阵; \mathbf{E} 和 \mathbf{F} 分别为 \mathbf{X} 和 \mathbf{Y} 矩阵的 PLS 残差矩阵。PLS 的第二步是将 \mathbf{T} 和 \mathbf{U} 进行线性回归 $\mathbf{U} = \mathbf{TB}$, 求得 \mathbf{B} 的最小二乘解。在预测时,首先根据 \mathbf{P} 求出未知样品光谱矩阵 \mathbf{X}' 的得分 \mathbf{T}' , 然后求出浓度的预测值 $\mathbf{Y}' = \mathbf{T}'\mathbf{BQ}$, 从而完成整个模型的预测过程。

1.4 模型评价

交互验证是从 n 个样品中剔除 1 个作为验证样本,用余下的 $n-1$ 个样品建立校正模型,用校正模型对该验证样本的近红外谱图进行计算得出预测值,并计算预测值和实际真值的残差。重复这个过程,当且仅当每个样本均被预测 1 次时结束。交互验证标准差(SEC)越小,说明模型的预测能力越好,预测的结果也就越准确;平方相关系数(R^2)也可以反映出模型预测结果的准确度, R^2 越趋近于 1,则模型准确度越高。

$$\text{SEC} = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2\right)/n - 1}, \quad R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (\bar{y} - y_i)^2}$$

式中 y_i 为样本的真值; \hat{y}_i 为校正模型的预测值; \bar{y} 为样本真值的平均值; n 为校正集样本数。

采用已有模型分析一组验证样品集,用验证结果的标准差(SEP)来检验校正模型的准确度

$$\text{SEP} = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2\right)/(m - 1)}$$

式中 y_i 为样本的真值; \hat{y}_i 为校正模型的预测值; m 为检验集样本数。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Bruker 公司 Tensor 37 型近红外光谱仪,光谱测量范围为 $12800 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 采用透反射式探头(光程可调)在线测量,用 OPUS Version 5.5 版本光谱分析软件作光谱处理及运算。残余单体含量基础

数据测试使用 Shimadzu 公司 GC-14C 型气相色谱分析仪, 色谱柱为聚乙二醇 2000 型色谱柱, FID 检测器. 苯乙烯 (St) 和丙烯酸正丁酯 (BA) 为单体, 用前经减压蒸馏提纯; 乳化剂为十二烷基磺酸钠 (SDS); 引发剂为过硫酸铵 (APS); 所用试剂均为分析纯.

2.2 乳液聚合反应

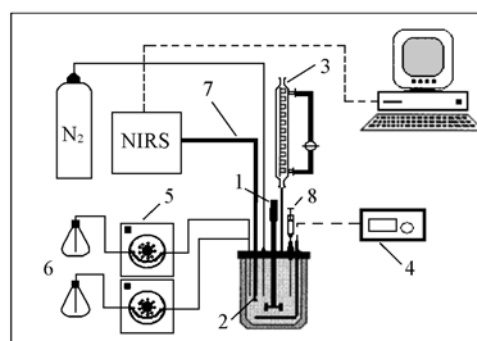
设计了 9 个苯乙烯 (St)/丙烯酸正丁酯 (BA) 乳液共聚反应 ($R_1 \sim R_9$), 反应配方中单体 St, BA 和乳化剂 SDS 的用量如表 1 所示, 引发剂用量为 2 g. 其中 $R_1 \sim R_6$ 中取得的样品用于建立残余单体含量

Table 1 Amount of monomer and the emulsifier in reactions

Reaction	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9
$m(\text{St})/\text{g}$	100	100	100	100	120	110	100	110	120
$m(\text{BA})/\text{g}$	100	100	100	100	80	90	100	90	80
$m(\text{SDS})/\text{g}$	6	8	10	12	8	6	7	9	9

的校正模型, $R_7 \sim R_9$ 中的样品用于验证校正模型.

反应装置示意图如 Scheme 1 所示. 所有反应均在装有搅拌器、通氮管和近红外探头的 1 L 四口瓶中进行. 先加入 400 mL 去离子水, 然后加入乳化剂 SDS, 同时开动搅拌并通氮气, 搅拌速率控制在 150 r/min, 当乳化剂溶解后加入 30% 的单体, 采用水浴加热方式将聚合体系升温到 70 °C 后加入 60% 的引发剂 APS 引发反应, 其余的引发剂用 50 mL 去离子水溶解, 与剩余的单体一起采用滴加的方式加入, 单体和引发剂的滴加时间控制在 1 h. 单体滴加结束后再保温聚合 1 h, 目的是使体系中的单体完全反应. 整个乳液聚合反应分为单体滴加和保温聚合两个阶段, 每个阶段均为 1 h.



Scheme 1 Reactor setup

1. Agitator; 2. probe; 3. condenser;
4. temperature controller; 5. precision dosing pumps;
6. monomer and initiator; 7. optical fiber;
8. syringe for sample withdrawal.

2.3 近红外光谱测量和基础数据测定

采用透反射式探头进行光谱测量, 光程为 2 mm, 以空气为背景, 扫描次数为 16, 分辨率为 4 cm^{-1} . 反应过程中将探头直接插入乳液体系进行测量, 每 10 min 记录近红外光谱图 1 次, 每个乳液聚合反应共记录 12 张谱图.

测量光谱的同时对反应体系进行取样, 取样量为 3 mL, 样品取出后立即置于冰水中降温, 使聚合反应停止. 样品的残余单体含量由气相色谱分析方法测定^[2], 其测量条件如下: 进样口温度为 180 °C, 柱温为 130 °C, 检测器温度为 180 °C, 载气 (N_2) 流速 300 kPa, 氢气流速 60 kPa, 空气流速 60 kPa. 以环己酮作为内标物, 采用内标法处理气相色谱数据, 算得残余单体 St 和 BA 相对于乳液体系的质量分数, 即残余单体含量. 通过对标准样品的标定得知气相色谱分析法测量相对误差为 0.3%.

2.4 校正模型的建立

采用 $R_1 \sim R_6$ 反应的样品光谱 (共 72 个), 选取光谱区间 6150 ~ 5500 cm^{-1} , 采用一阶导数和 MSC 对近红外原始光谱进行预处理, 使用偏最小二乘法 (PLS) 将光谱与 BA 和 St 残余单体含量关联, 建立校正模型.

3 结果与讨论

3.1 光谱区间的选择和光谱预处理

图 1 为反应 R_5 中不同反应时间所取样品的近红外光谱, 图中 2 个很强的吸收峰为体系中水的吸收谱带. 比较不同反应时间乳液样品的近红外光谱图可以看出, 4600 cm^{-1} 左右的谱带为各类 C—H 振动的合频吸收, 被乳液体系中共存组分的强吸收谱峰所掩盖, 不适于建模; 在 6150 ~ 5500 cm^{-1} 光谱区域为各类 C—H 振动的一级倍频, 在不同反应时间近红外光谱信息变化明显, 而且该谱区与水吸收

谱峰之间没有重叠, 适合用于建立校正模型; C—H 振动的二级倍频处信息同样被水峰所掩盖, 而三级倍频处的信息较弱, 受到乳胶粒子散射的影响较大, 光谱的基线漂移较为严重, 因此这两个谱区也都不适于建模.

图 2(A) 是反应 R_5 中不同反应时间所取样品在 $6235 \sim 5432 \text{ cm}^{-1}$ 区间的近红外光谱图. 由于乳液体体系存在大量的乳胶粒子, 使入射光的一部分被乳胶粒子和水吸收, 另一部分被乳胶粒子所散射.

乳胶粒子尺寸、粒径分布和搅拌速率等因素的差异都会产生不同散射影响, 导致近红外光谱漂移, 干扰近红外光谱分析精度. 采用 MSC 对原始光谱进行预处理, 图 2(B) 是经 MSC 处理后的光谱. 对比图 2(A) 和 (B) 发现, MSC 对光谱基线漂移和光谱偏移的校正效果明显, 突出了近红外光谱的变化信息.

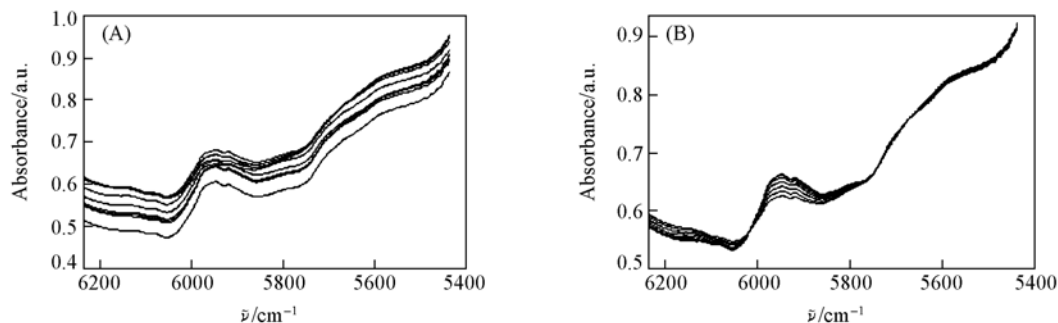


Fig. 2 NIR spectra of the emulsion copolymerization before (A) and after (B) MSC treatment

3.2 谱带归属

对 MSC 处理后的光谱再进行一阶导数处理, 所得到的光谱如图 3 所示, 图 3 中的箭头方向代表样品序号 1~10 的变化方向. 光谱经过一阶导数处理以后, 谱带的特征得以进一步强化, 使得各种 C—H 峰得到很好的分离, 可以更加有效地消除基线的漂移, 克服谱带的重叠. 图 3 可清楚地辨识出 6109 cm^{-1} 处为苯乙烯和丙烯酸正丁酯上烯基 C—H 振动的一级倍频, 5985 和 5915 cm^{-1} 处为苯环上 C—H 振动的一级倍频, 5890 和 5780 cm^{-1} 处为丙烯酸正丁酯的甲基 C—H 振动的一级倍频, 5715 和 5656 cm^{-1} 处为亚甲基 C—H 振动的一级倍频^[11]. 随着反应的进行, 光谱信息随时间呈现出规律性的变化. 其中苯环、甲基和亚甲基 C—H 的峰值在单体滴加阶段逐渐增强, 而在保温聚合阶段变化速率明显越来越慢, 达到一个稳定值; 在 6109 cm^{-1} 处烯基 C—H 信息的峰值则随反应时间呈现先增大后减小的变化规律. 在整个反应过程中, 体系中苯环、甲基和亚甲基 C—H 的含量随单体的滴加而逐渐增加, 当单体滴加结束后, 体系进入保温聚合阶段时, 这些 C—H 的含量基本恒定; 烯基 C—H 的含量在单体滴加阶段由于单体的补给而逐渐增加, 在保温聚合阶段由于单体的消耗会逐渐降低. 可见, 光谱中 C—H 信息的变化规律与乳液聚合反应体系中的 C—H 含量的变化规律相一致, 经过 MSC 和一阶导数处理后, 更加突出了体系中 C—H 信息光谱的变化, 为建立校正模型选取光谱特征区间提供了依据.

3.3 主成分分析

由反应 R_5 中所获得的 10 个样品 (第一个和第二个光谱被剔除) 的光谱组成光谱矩阵, 首先对矩阵

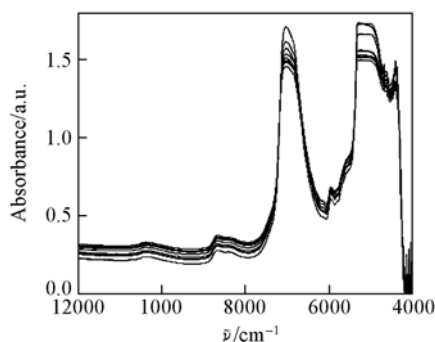


Fig. 1 NIR spectra of the emulsion copolymerization

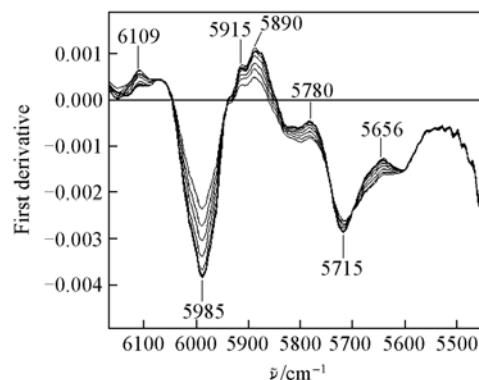


Fig. 3 NIR spectra of the emulsion copolymerization after MSC and the first derivative

进行 MSC 和一阶导数处理, 然后对其进行主成分分析. 根据主成分分析原理, 第一主成分(PC1)反映最大的光谱变化信息, 第二主成分(PC2)次之, 以此类推. 图 4(A)和(B)分别为主成分分析中 PC1 和 PC2 的载荷图. 在 PC1 的载荷图中, 6110 cm^{-1} 处为烯基的 C—H 信息, 5985 cm^{-1} 处为苯环上的 C—H 信息, 5870 和 5810 cm^{-1} 处为甲基的 C—H 信息, 5690 cm^{-1} 处为亚甲基的 C—H 信息. 可见第一主因子中苯环、甲基和亚甲基上的 C—H 信息较强, 而烯基的 C—H 信息相对较弱, 所以 PC1 更多地反映了体系中加入单体 St 和 BA 总量的变化. 在 PC2 的载荷图中, 6140 cm^{-1} 处为烯基 C—H 信息, 5940 cm^{-1} 处为苯环上的 C—H 信息, 5810 cm^{-1} 处为甲基的 C—H 信息, 5720 和 5680 cm^{-1} 处为亚甲基的 C—H 信息, 可见 PC2 中包含很强的烯基的 C—H 信息, 更多地反映了单体中双键的反应情况. 因此, 将 PC1 和 PC2 综合考虑可以反映出乳液聚合过程中单体含量的变化规律.

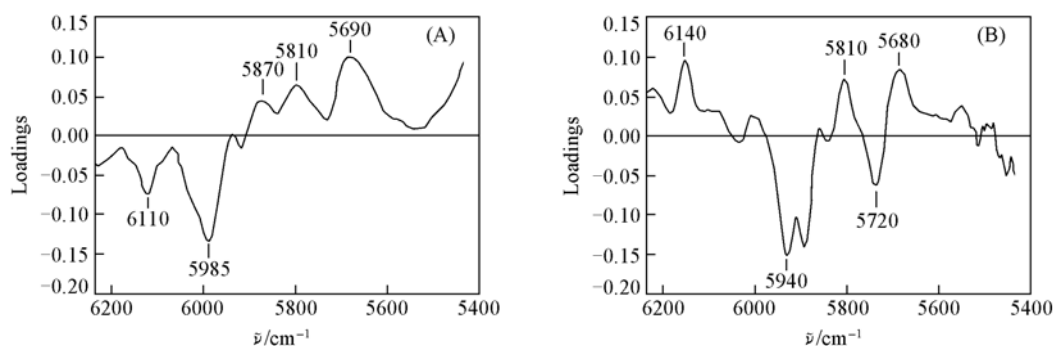


Fig. 4 Loadings plots of PC1(A) and PC2(B) for the PCA shown in Fig. 3

根据载荷图的分析, 我们选取 PC1 和 PC2 的得分作图, 得到不同反应时间的样本光谱在 PC1 和 PC2 构成的二维空间中的分布图(图 5), 该图在相当大的程度上可以反映出在反应过程中样品组成的变化特征. 由图 5 可以看出, 随着反应时间的进行, PC2 随 PC1 的变化可以分为三个阶段: 1—5 号样品为第一阶段, 在第一阶段随着反应时间的延长和单体的不断加入, PC2 的绝对值不断增加, 但 PC1 的绝对值不断下降; 6—8 号样品为第二阶段, 在第二阶段中 PC1 基本变化很小, 而 PC2 的绝对值呈现下降趋势; 9—10 号样品为第三阶段, 在第三阶段 PC1 和 PC2 都只有微小的波动, 表明反应已经接近尾声.

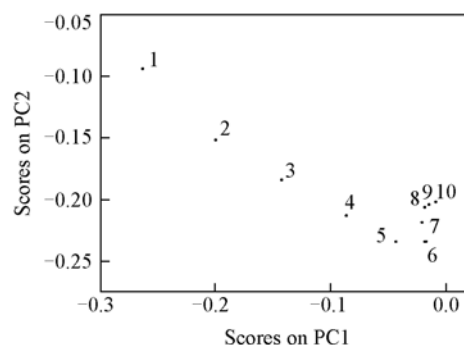


Fig. 5 Score plot of PCA PC1 and PC2 for the 10 samples in one reaction

本文设计的乳液聚合反应为半连续反应方式, 分为单体滴加和保温聚合两个阶段. 在第一阶段由于单体的补加, 使体系中加入的单体总量(包括反应了的和残余的单体)逐渐增加, 所以后加入的单体对总量的影响逐渐减小, 对应于 PC1 的绝对值不断减小并向 0 逼近; 单体的补加使残余单体含量呈增加趋势, 对应于 PC2 的绝对值也不断增加. 在第二阶段单体滴加已经结束, 保温聚合过程中总单体含量不再变化, 但随着聚合反应的进行残余单体含量逐渐降低, 对应于 PC1 只发生微小变化, 而 PC2 的绝对值不断下降. 在第三阶段, 体系中聚合反应基本完成, 单体的反应基本达到平衡, 对应于 PC2 基本不再发生变化, 但由于水分的蒸发, 使体系中总单体浓度有所波动, 表现为 PC1 的绝对值略有下降. 光谱经过 PCA 处理后, 光谱的变化信息与体系中单体的变化情况具有很好的一致性, 这进一步说明了近红外光谱用于表征乳液聚合反应过程的可行性.

3.4 校正模型与评价

使用 $R_1 \sim R_6$ 反应过程中实时测定的近红外光谱图组成校正集光谱, 选取 $6150 \sim 5500\text{ cm}^{-1}$ 光谱区间, 以气相色谱测得的残余单体含量数据为参考值, 采用 PLS 建立光谱测定残余单体含量的校正模型. 表 2 和表 3 对比了使用不同光谱预处理方法所建立的残余单体含量校正模型的 R^2 和 SEC 值, 可以看出, 使用 MSC 和一阶导数并采用预处理方法可以有效地降低校正模型的 SEC, 提高校正模型的 R^2 ,

从而使近红外光谱分析乳液体系残余单体含量的校正模型精度得到了大幅度的提升. 通过对校正模型的优化发现, 在反应前期, 乳液体系的固含量较低, 有较多的单体未被乳化, 通过取样发现体系中有不溶的油滴存在, 体系宏观上呈现非均相特征, 使得近红外光谱的测量误差相对较大, 所建立校正模型对这些样品的预测结果偏差较大, 在建模过程中作为异常样品应予剔除.

Table 2 Results of model for St with different pretreatments

Pretreatment	R^2	SEC
MSC	0.90	0.157
The 1st derivative	0.78	0.259
MSC + the 1st derivative	0.97	0.0828

Table 3 Results of model for BA with different pretreatments

Pretreatment	R^2	SEC
MSC	0.90	0.221
The 1st derivative	0.93	0.18
MSC + the 1st derivative	0.99	0.0685

通过不同预处理方法的对比, 本文最终选取 MSC 和一阶导数为最优光谱预处理方法, 采用 PLS 法建立残余单体含量的校正模型. 以交互式验证过程中校正模型的预测值对其残余单体含量真值作图, St 和 BA 校正模型的交互验证结果分别如图 6(A) 和(B) 所示. 可以看出, 校正模型的预测值与样品真值呈现出很好的一致性.

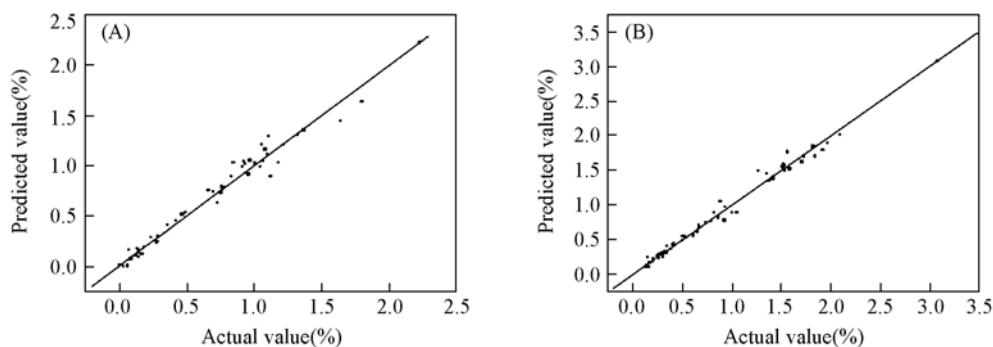


Fig. 6 PLS calibration model for the prediction of the residual monomer St(A) and BA(B) from the NIR spectra after the MSC and the first derivative treatment

以 $R_7 \sim R_9$ 反应中的样品为检验集, 对残余单体含量校正模型进行检验, 通过已经建立的残余单体校正模型对检验集中样品的近红外光谱进行计算, 得到检验集样品的残余单体含量的预测值. 图 7(A) 和(B) 分别为残余单体 St 和 BA 含量校正模型的检验结果中真值与预测值的关系图. 两个检验集预测结果的标准差(SEP)分别为 0.08026 和 0.05305. 检验结果表明, 校正模型具有很高的预测精度, 样品预测值与真值具有很好的一致性. 说明采用此模型可以准确地预测苯乙烯、丙烯酸正丁酯乳液聚合体系中残余单体 St 和 BA 的浓度, 其结果的精确度可以满足实际生产的在线测量需要.

乳液聚合反应在配方上考虑了乳化剂用量变化范围对乳胶粒子尺寸的分布和对近红外光谱的散射的影响程度, 这样建立的残余单体含量校正模型对不用测量的乳化剂体系具有更好的适应性, 可以使校正模型更加适合实际生产中应用的需要.

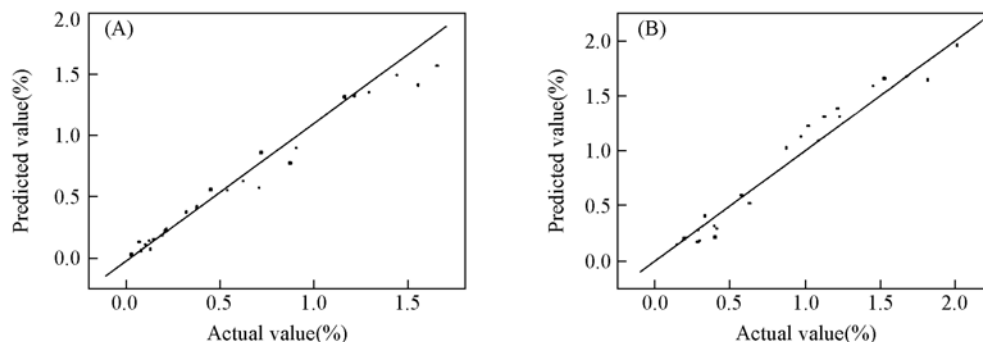


Fig. 7 Validation of the models for prediction of the residual monomer St(A) and BA(B)

通过光纤探头直接对乳液聚合体系进行测量, 实时得到体系的近红外光谱, 通过本文所建立的残余单体校正模型对光谱数据进行运算, 可以快速而准确地测量出乳液聚合体系中残余单体含量, 从而

实现对乳液聚合体系中残余单体含量的在线测量. 由于测量速度很快(次测量仅几秒), 在线测量结果可用于指导乳液聚合反应条件的及时控制.

参 考 文 献

- [1] ZHANG Mao-Gen(张茂根), WENG Zhi-Xue(翁志学), HUANG Zhi-Ming(黄志明), *et al.*. Chem J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(1): 148—151
- [2] WU Ya-Hu(吴亚虎), HAN Ting-Ting(韩婷婷). Paint & Coatings Industry(涂料工业)[J], 2006, **36**(6): 51—53
- [3] LU Wan-Zhen(陆婉珍). Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology(现代近红外光谱分析技术)[M], Beijing: Sinopec Press, 2007: 1—11
- [4] Masahiko Shimoyama, Shuichi Hayano, Kimihiro Matsykawa, *et al.*. J. Polymer Science. Part B: Polymer Physics[J], 1998, **38**: 1529—1537
- [5] Tsuyoshi Furukawa, Masahiro Watari, Yukihiro Ozaki, *et al.*. J. Applied Polymer Science[J], 2003, **87**: 616—625
- [6] Walker Camacho, Ana Valles, Amparo Ribes, *et al.*. J. Applied Polymer Science[J], 2003, **87**: 2165—2170
- [7] Raphael A. M. Vieira, Claudia Sayer, Enrique L. Lima. Polymer[J], 2001, **42**: 8901—8906
- [8] Raphael A. M. Vieira, Claudia Sayer, Enrique L. Lima. J. Applied Polymer Science[J], 2002, **84**: 2670—2682
- [9] Raphael A. M. Vieira, Claudia Sayer, Enrique L. Lima. Ind. Eng. Chem. Res. [J], 2002, **41**: 2915—2930
- [10] Marlon M. Reis, Pedro H. H. Araujo, Claudia Sayer. Ind. Eng. Chem. Res. [J], 2004, **43**: 7243—7250
- [11] XU Yu-Peng(许育鹏), YUAN Hong-Fu(袁洪福), LU Wan-Zhen(陆婉珍). Modern Instruments(现代仪器)[J], 2002, **6**: 23—25

Real-time Monitoring the Residual Monomer in St/BA Emulsion Copolymerization

GUO Long-Hai, YUAN Hong-Fu, QIU Teng, LI Xiao-Yu*

(Key Laboratory of Advanced Process and Preparation Technique of Nanomaterials, Ministry of Education, College of Material Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract The near-infrared (NIR) spectroscopy was used to monitor the residual monomer in the styrene/butyl acrylate emulsion copolymerization reaction. There were nine semi-batch styrene/*n*-butyl acrylate emulsion copolymerization reactions. The samples were gotten in line, and the NIR spectroscopy of the emulsion were measured at the same time. It was shown that the emulsion particles scattered the NIR and affected the result of analysis, through the pretreatment of Multiplicative Scatter Correction (MSC) to the spectra. The NIR data of emulsion was analyzed by the method of Principal Component Analysis (PCA). The calibration model was established with 72 samples of six reactors, and the model was validated with 36 samples of three reactors. The amount of emulsifier was variational in the nine reactors in order that the calibration model could adapt the amount of emulsifier. The result of the research is that the Standard Error of Prediction of the calibration models for St and BA were 0.08026 and 0.05305.

Keywords In-line measurement; Emulsion copolymerization; Multiplicative scatter correction; Near-infrared spectroscopy; Residual monomer; Principal component analysis

(Ed.: W, Z)