

甲基丙烯酸甲酯聚合动力学和分子量及分布的开放控制*

单国荣

(浙江大学高分子工程研究所 杭州 310027)

摘 要 在甲基丙烯酸甲酯聚合过程中,凝胶效应会导致转化率在短时间内出现突变,这对工业反应器非常危险,同时也导致分子量剧增、分子量分布加宽.为了使聚合反应速度、分子量及分布同时得到控制,提出3个控制目标,即热荷分布指数、预定分子量及变化、分子量分布指数.在甲基丙烯酸甲酯半间歇聚合动力学和分子量模型的基础上,通过单体、溶剂和链转移剂3种物料的流量和加料方式的仿真计算,对动力学、分子量及分布进行开放控制,并进行优化,得到热荷分布指数和分子量分布指数分别小于2.0和2.2的控制策略,且分子量达到预定要求.选择两种优化策略进行实验验证,结果与开放控制仿真结果一致.

关键词 甲基丙烯酸甲酯, 动力学, 分子量及分布, 开放控制

在许多工业聚合过程中,聚合反应动力学和得到的聚合物性质随转化率的增加而发生巨变.随反应进行,聚合体系粘度增加,聚合物自由基链的运动能力降低,终止速率常数大大下降,反应速率在短时间内快速增加,体系温度迅速升高^[1].这种现象从聚合反应器传热的角度看,出现凝胶效应时反应器的热荷分布指数($Q_{\max}/Q_{\text{ave}}$)非常大,这对工业反应器非常危险,并限制了反应器的生产能力.从所得聚合物质量的角度看,分子量是聚合物的一个重要指标,会影响聚合物的最终使用性能,但聚合物分子量及分布与动力学常数变化和操作条件有关,凝胶效应使分子量增加、玻璃化效应使分子量稍有降低,两者均使聚合物分子量分布加宽.因此许多文献试图对动力学或分子量及分布进行控制. Louie 等^[2]设计了两种优化方案:反应时间最优化,而不考虑分子量及分布;分子量分布最窄,而不控制反应时间和分子量. Ponnuswamy 等^[3]用数值方法对甲基丙烯酸甲酯(MMA)的间歇溶液聚合反应时间进行了优化. Takamatzu 等^[4]、Chang 等^[5]通过改变温度或引发剂浓度对 MMA 的间歇聚合的分子量分布进行控制. Maschio 等^[6]也对本体或悬浮间歇 MMA 聚合进行控制,得到预定分子量和分子量分布的聚合物.所有这些文献都只能控制动力学或分子量或分子量分布中的一个目标,而无法实现多目标控制.

本文在前文^[7]的动力学和分子量及分布模型与仿真基础上,认为要同时控制聚合反应动力学

和分子量及分布的关键是控制或消除凝胶效应,而用添加链转移剂、单体、溶剂等半间歇聚合方法是控制或消除凝胶效应最有效的手段.通过加料物种、流量和加料方式变化进行开放控制,用3个目标来同时控制 MMA 聚合动力学和分子量及分布,即 $Q_{\max}/Q_{\text{ave}}$ (聚合最大放热量与聚合平均放热量比值)、预定分子量及变化、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ (分子量分布指数),以满足聚合动力学、所需分子量及分布的要求.

1 实验部分

MMA 减压精馏;苯常压精馏;偶氮二异丁腈(AIBN)重结晶精制.将一定量的 MMA、苯和 AIBN 加入到 1L 玻璃釜中,通氮气、搅拌、升温至 70℃,物种按一定时间和流量用计量泵加入玻璃釜中.反应一段时间后取出少量反应物,用乙醇沉淀,重量法测定转化率.将转化率-时间曲线的斜率对时间作图,得转化速率分布曲线,转化速率分布曲线峰值与聚合时间乘积为 $Q_{\max}$ 、曲线下部积分面积为 Q_{ave} ,则热荷分布指数为 $Q_{\max}$ 与 Q_{ave} 的比值,即 $Q_{\max}/Q_{\text{ave}}$.

将上述得到的样品进行凝胶渗透色谱(GPC)分析,测试条件:25℃,流动相为四氢呋喃,流速 1.0 mL/min,试样浓度 0.3% 左右,进样量 35~50 μL ,谱图切片宽度 0.2 min.得到 GPC 谱图后,用 $K=0.0075$ 、 $\alpha=0.72$ 进行普适校正,得 PMMA 样品

* 2002-03-21 收稿,2002-04-22 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20006014)

的重均和数均分子量。

2 结果与讨论

2.1 用单体加料方式和加料速度控制聚合动力学和分子量及分布

从工业化角度考虑,首选简单、价廉的本体聚合进行控制,无论单体加入量多少、加料方式如何,控制体系除单体外无杂质,所以首选单体进行

动力学和分子量及分布仿真计算。

在相同初始单体用量、不同的单体加料流量(方式 1~4)下,发现凝胶效应出现的时间随单体流量增加而推迟,但凝胶效应总会在 40%~50% 转化率处出现(图 1);随单体流量增加,聚合过程中分子量以及分子量分布变化更小(图 2~4),但仍远远不能满足控制要求(分子量分布指数在 2~3 之间)。

Table 1 Monomer feeding flow rate and mode, and the heat load distribution index

No	Feeding flow rate and mode	Q_{max}/Q_{ave}
1	Without adding monomer in the polymerization process	26.455
2	Monomer flow rate is 0.25 mol/h from the beginning to the end	20.042
3	Monomer flow rate is 0.5 mol/h from the beginning to the end	18.783
4	Monomer flow rate is 1 mol/h from the beginning to the end	28.844
5	Monomer flow rate is 0.25 mol/h from 3600 s to the end	18.779*
6	Monomer flow rate is 1 mol/h from 3600 s to the end	13.330*
7	Monomer flow rate is 1 mol/h from 1800 s to the end	31.298*

* Only calculate to the first gel effect peak
 $M_0 = 4.4418 \text{ mol}$, $AIBN_0 = 0.00774 \text{ mol}$, $T = 70^\circ\text{C}$

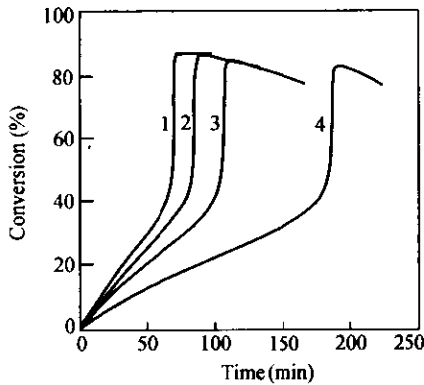


Fig. 1 Kinetic simulation data of MMA polymerization at various monomer flow rate ($T = 70^\circ\text{C}$, $[AIBN] = 0.01548 \text{ mol/L}$)

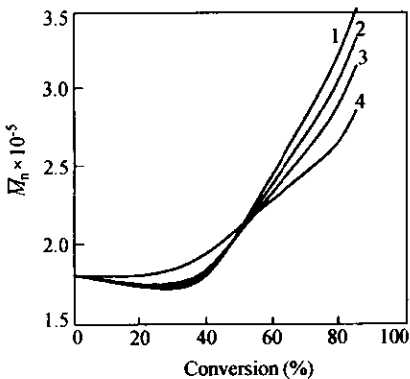


Fig. 2 Number average molecular weight simulation of MMA polymerization at various monomer flow rate ($T = 70^\circ\text{C}$, $[AIBN] = 0.01548 \text{ mol/L}$)

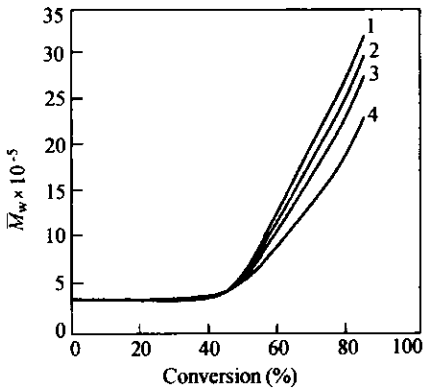


Fig. 3 Weight average molecular weight simulation of MMA polymerization at various monomer flow rate ($T = 70^\circ\text{C}$, $[AIBN] = 0.01548 \text{ mol/L}$)

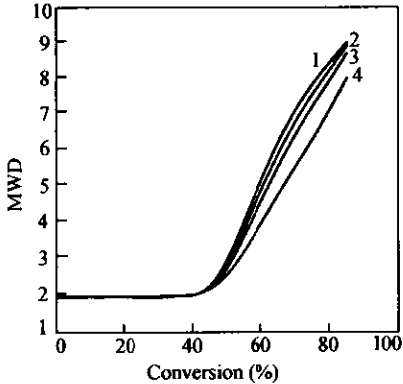


Fig. 4 Molecular weight distribution simulation of MMA polymerization at various monomer flow rate ($T = 70^\circ\text{C}$, $[AIBN] = 0.01548 \text{ mol/L}$)

改变加料方式,如在聚合 0.5 h 或 1 h 后开始连续滴加单体(方式 5~7),也不能消除凝胶效应,且凝胶效应还会在 40%~50% 转化率处出现;更为严重的是在聚合进行一段时间后连续加入单体会出现多重凝胶效应(图 5),同时分子量及分布也会出现多重增加,此现象为 Louie 等^[2,8]所证实。

工业上常常用热荷分布指数来衡量反应器的使用效率和所选配方、工艺条件是否恰当, $Q_{\max}/Q_{\text{ave}}$ 越接近 1,聚合反应器的使用效率越高.比较表 1 中的 $Q_{\max}/Q_{\text{ave}}$,存在最佳单体进料速度(方式 1~4 比较)和最佳进料点(方式 4、7 和 6 比较),即 $Q_{\max}/Q_{\text{ave}}$ 最小.此结果也为 Louie 等^[2,8]的实验现象所证实.但是不管如何选择单体加料方式, $Q_{\max}/Q_{\text{ave}}$ 均远远不能满足控制要求($Q_{\max}/Q_{\text{ave}}$ 小于 3.0).

因此不管选择何种单体加料方式和加料速

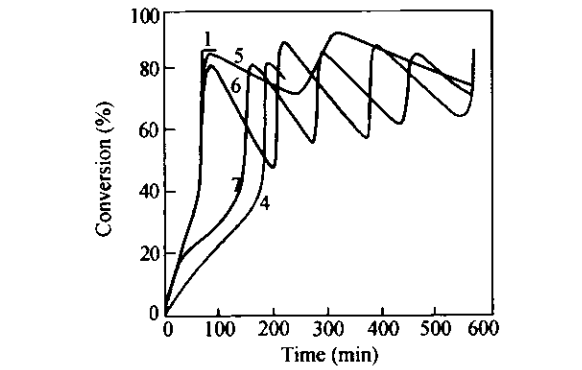


Fig. 5 Kinetic simulation data of MMA polymerization at various monomer feeding mode($T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0.01548 \text{ mol/L}$)

度,热荷分布指数和分子量分布指数均不能满足控制要求,虽然通过引发剂及其它因素调节,可以得到所需分子量,但该分子量在聚合过程中发生十几倍的变化,因此想通过单体加料方式或加料速度来消除凝胶效应,进而实现聚合动力学、分子量及分布均匀的目的是不可能的。

2.2 用溶剂加料方式和加料速度控制聚合动力学和分子量及分布

当加入单体不能满足工业控制要求,可以选择在主体聚合体系中加入少量溶剂.随着溶剂加入量的增加,可以提高大分子自由基的运动能力、推迟或消除凝胶效应,但溶剂加入会带来溶剂与聚合物分离、聚合反应速率下降、分子量降低等不利因素.因此选择合适的溶剂流量和加料方式以消除凝胶效应、达到控制的 3 个目标尤为重要.图 6~9 为溶剂(苯)流量和加料方式的聚合动力学和分子量及分布仿真计算结果。

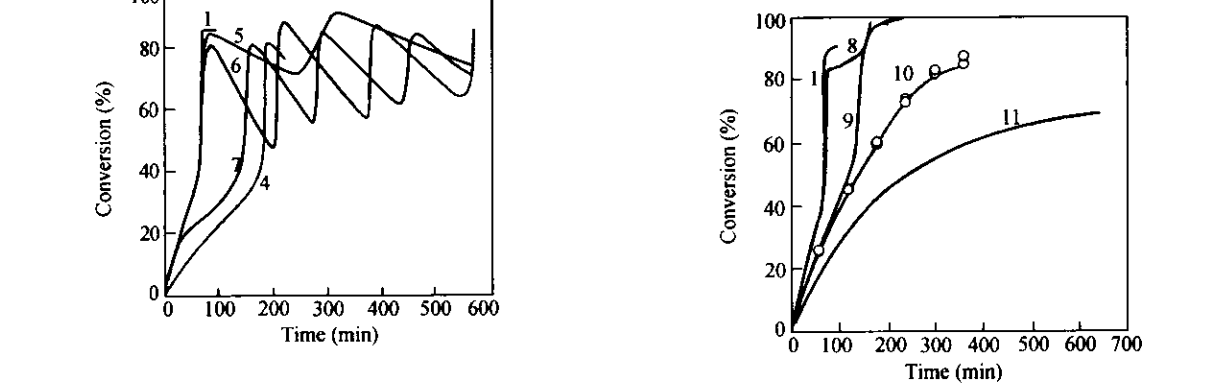


Fig. 6 Kinetic simulation data of MMA polymerization at various benzene feeding flow rate and mode($T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0.01548 \text{ mol/L}$)

Table 2 Solvent feeding flow rate and mode, and the heat load distribution index

No	Feeding flow rate and mode	$Q_{\max}/Q_{\text{ave}}$
1	Without adding benzene	26.455
8	Benzene flow rate is 1 mol/h from 3600 s to the end	23.583
9	Benzene flow rate is 0.5 mol/h from the beginning to the end	6.283
10	Benzene flow rate is 0.6 mol/h from the beginning to the end	2.142
11	Benzene flow rate is 1 mol/h from the beginning to the end	3.084

$M_0 = 4.4418 \text{ mol}$, $\text{AIBN}_0 = 0.0074 \text{ mol}$, $T = 70^{\circ}\text{C}$

由表 2 比较方式 8 和 11,开始加入溶剂的时间必须恰当,如果太接近凝胶效应,则聚合动力学较难控制.在不同的溶剂流量(方式 1、9~11)下,发现溶剂流量也存在最佳值,即热荷分布指数和分子量分布指数最小;小流量时(方式 9),凝胶效应虽然推迟,但仍会在一定的转化率处(55%~

65%)出现,分子量及分布、热荷分布指数均不能满足控制要求;大流量时(方式 11),凝胶效应虽然消失,但分子量下降较大、反应时间长、反应器效率低、热荷分布指数反而升高.用聚合物重量分率表示则更加清楚(图 10),方式 10 在转化率高于 40%后,聚合物重量分率一直保持在 40%~60%

(出现凝胶效应的临界范围)之间,既保持高反应速度,又不出现凝胶效应.因此对于 70°C 、 4.4418 mol MMA 、 0.00774 mol AIBN 聚合条件下的最佳溶剂流量 0.6 mol/h (方式 10),可以满足 3 个控制目标(热荷分布指数小于 2.2、数均和重均分子量变

化范围为 $1.8 \sim 1.3 \times 10^5$ 和 $3.6 \sim 2.8 \times 10^5$ 、分子量分布指数范围为 $2.0 \sim 2.2$).用方式 10 进行实验,转化率和分子量结果见图 6~9 实验点.可见采用合适的溶剂流量和加料方式可以控制 MMA 的聚合动力学和分子量及分布.

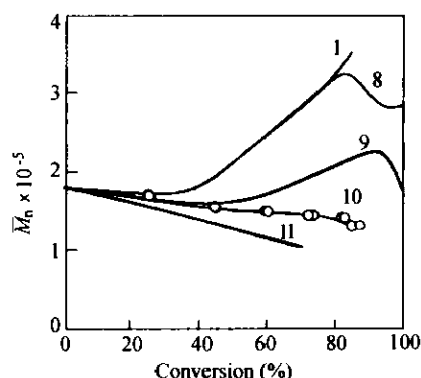


Fig. 7 Number average molecular weight simulation of MMA polymerization at various benzene feeding flow rate and mode($T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0.01548\text{ mol/L}$)

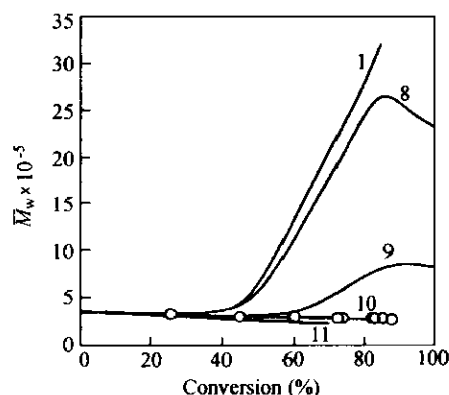


Fig. 8 Weight average molecular weight simulation of MMA polymerization at various benzene feeding flow rate and mode($T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0.01548\text{ mol/L}$)

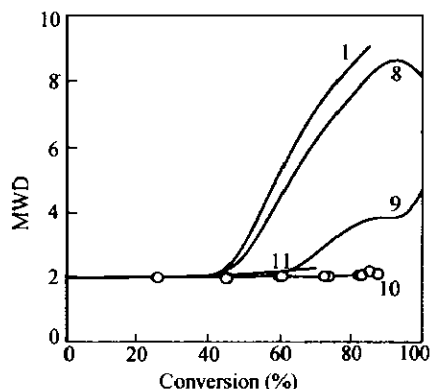


Fig. 9 Molecular weight distribution simulation of MMA polymerization at various benzene feeding flow rate and mode($T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0.01548\text{ mol/L}$)

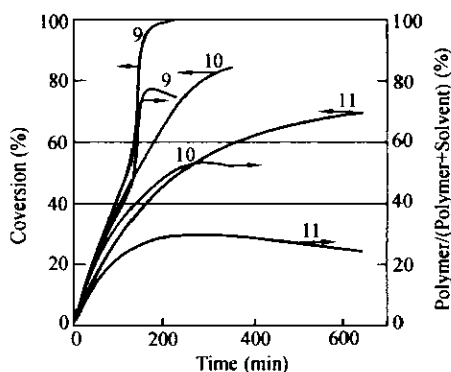


Fig. 10 Conversion and polymer weight fraction in the MMA polymerization system at various benzene flow rate ($T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0.01548\text{ mol/L}$)

2.3 用链转移剂加料方式和加料速度控制聚合动力学和分子量及分布

链转移剂可以向大分子自由基进行链转移,使部分大分子自由基失活,导致自由基浓度、分子量及分布等保持恒定,因此加入链转移剂也是一种很好的控制手段.链转移剂在反应开始时加入,得到的分子量较小;反应一段时间后使用,可以得到高分子量产物;连续加和一次性加入也会出现不同结果,因此设计了 6 种添加正十二烷硫醇(DDM)方案(表 3),并进行了仿真计算(图 11~14).

在相同的链转移剂用量下,方式 16 与方式 14 和 15 比较,发现虽然方式 16 得到的分子量分布很小(小于 2.1),但分子量远远小于方式 14 和 15.如果要制备高分子量的 PMMA,则方式 16 不合适,需选择链转移剂连续或在反应一段时间后加入的方式.减少链转移剂用量(方式 12 和 13),也能达到控制的 3 个指标.用方式 15 进行实验,转化率和分子量结果见图 11~13 实验点.可见采用合适的链转移剂流量和加料方式可以控制 MMA 的聚合动力学和分子量及分布,热荷分布指数普遍较小,甚至低于 2.0;分子量分布指数甚至

在 2.0~2.2 内;分子量变化范围在 10% 以内.

Table 3 Dodecyl mercaptan(DDM) feeding flow rate and mode, and the heat load distribution index

No	Feeding flow rate and mode	Total DDM mole	Q_{max}/Q_{ave}
1	Without DDM	0	26.455
12	DDM flow rate is 0.05 mol/h from 3600 s to 4600 s	0.01389	2.451
13	DDM flow rate is 0.1 mol/h from 3600 s to 4100 s	0.01389	2.181
14	DDM flow rate is 0.1 mol/h from 3600 s to 4600 s	0.02778	1.765
15	All of the 0.02778 mol DDM is added at 3600 s	0.02778	1.823
16	All of the 0.02778 mol DDM is added at 0 s	0.02778	1.835

$M_0 = 4.4418 \text{ mol}$, $\text{AIBN}_0 = 0.00774 \text{ mol}$, $T = 70^\circ\text{C}$

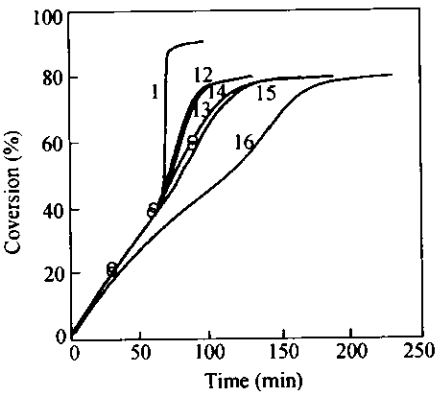


Fig. 11 Kinetic simulation data of MMA polymerization at various DDM feeding rate and mode ($T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0.01548 \text{ mol/L}$)

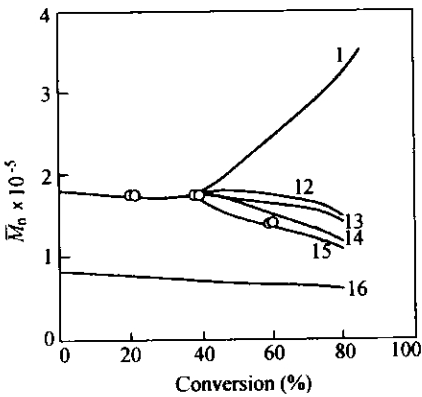


Fig. 12 Number average molecular weight simulation of MMA polymerization at various DDM feeding rate and mode ($T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0.01548 \text{ mol/L}$)

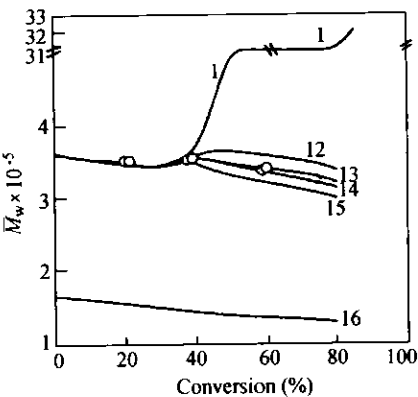


Fig. 13 Weight average molecular weight simulation of MMA polymerization at various DDM feeding rate and mode ($T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0.01548 \text{ mol/L}$)

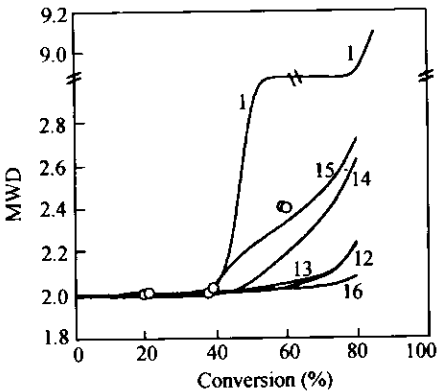


Fig. 14 Molecular weight distribution simulation of MMA polymerization at various DDM feeding rate and mode ($T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 0.01548 \text{ mol/L}$)

选择溶剂或链转移剂的流量和加料方式,结合聚合温度选择,用 MMA 聚合动力学和分子量模型进行仿真计算,并控制和优化,可以得到各种

聚合动力学、聚合物分子量和分布的 MMA 聚合配方和工艺条件.

REFERENCES

- 1 Guo S R(郭素荣), Chen M G(陈明光), Pan Z R(潘祖仁). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (2): 147 ~ 152
- 2 Louie B M, Soong D S. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30: 3707 ~ 3749
- 3 Ponnuswamy S R, Shah S L, Kiparissides C A. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26: 2229 ~ 2236
- 4 Takamatzu T, Shioya S, Okada Y. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27: 93 ~ 99
- 5 Chang J S, Lai J L. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31: 861 ~ 868
- 6 Maschio G, Bello T, Scali C. *Chem Eng Sci*, 1994, 49: 5071 ~ 5086
- 7 Shan G R(单国荣), Fevotte G, Le Gorrec Y. *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报), 2002, 23(11): 2182 ~ 2187
- 8 Louie B M, Soong D S. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30: 3825 ~ 3840

OPEN CONTROL OF KINETICS, MOLECULAR WEIGHT AND ITS DISTRIBUTION FOR METHYL METHACRYLATE POLYMERIZATION

SHAN Guorong

(*Institute of Polymer Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract The gel effects will bring a violent increase of conversion for methyl methacrylate polymerization. It will be very dangerous for the reactor and causes an increase of molecular weight and broadens the molecular weight distribution. In order to control the kinetics, molecular weight and its distribution of polymerization simultaneously, three characteristic parameters for polymerization of methyl methacrylate; the heat load distribution index, the change of molecular weight and molecular weight distribution index, were suggested for consideration. The effects of the flow rate and feeding mode of the monomer, solvent and chain transfer agent on the three parameters were investigated, respectively. The gel effect can not be eliminated by changing the flow rate of monomer. The change of monomer feed mode will result in a multiple violent increase of conversion, and the molecular weight will increase with the appearance of gel effect. So the method based on varying the flow rate and feed mode of monomer can not meet the demand of properly controlling the kinetics, molecular weight and molecular weight distribution of polymerization and its products. The molecular weight of polymers prepared by solution polymerization or by with the participation of chain transfer agent was always lower than that of bulk polymerization. However, by changing the flow rate and feed mode of solvent or chain transfer agent, not only the molecular weight can be equal to that of bulk polymerization, but also the gel effect can be eliminated, and the kinetics, molecular weight and molecular weight distribution of polymerization can be properly controlled simultaneously. The optimum heat load distribution index was even less than 2.0, the change of molecular weight was lower than 10%, and molecular weight distribution index was even in the range of 2.0 ~ 2.2, respectively. Two open control methods were selected and satisfied with the experimental data.

Key words Methyl methacrylate, Kinetics, Molecular weight and its distribution, Open control