

甲基丙烯酸甲酯水溶性对其悬浮均聚动力学的影响*

单国荣** 李军巍 黄志明 翁志学

吕 群

(浙江大学高分子工程研究所 杭州 310027) (江西九江师专化学系 九江 332000)

摘 要 通过比较在大水油比下的甲基丙烯酸甲酯(MMA)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,不能用本体聚合动力学代替其悬浮聚合动力学.为了能更好了解单体的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.

关键词 甲基丙烯酸甲酯,水溶性,悬浮聚合,动力学

悬浮聚合是单体以小液滴状悬浮在水中进行聚合反应,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^[1].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.

Kalfas 等^[2,3]在研究甲基丙烯酸甲酯(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活性单体浓度降低造成,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;在研究醋酸乙烯酯(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^[4]在研究丙烯腈(AN)与苯乙烯(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不同.Zhang 等^[5]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.

本文在文献[6]MMA 本体和溶液聚合动力学模型基础上,考虑单体水溶性等因素,对 MMA 的

悬浮聚合动力学进行模型化和仿真计算,并与实验数据进行对比.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

单体,甲基丙烯酸甲酯为化学纯,使用前减压精馏,冷藏保存.分散剂,羟丙基甲基纤维素为美国 Dow 化学公司产品,配成1%的水溶液备用.引发剂,过氧化二苯甲酰为化学纯,浙江巨化集团公司提供.

1.2 聚合反应及转化率测定

在 500 mL 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,分散剂用量为单体总量的 0.1%.反应一定时间后,迅速冷却出料.经水洗、常温真空干燥后用四氢呋喃溶解,用大量的乙醇沉淀,获得样品,称重,计算转化率.

2 问题的提出和 MMA 悬浮聚合动力学模型的建立

MMA 在水中有一定的溶解度(25℃下,溶解度为 1.59%;70℃下,为 1.60%)^[3].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 1).若忽略单体水溶性,则 4 条时间与转化率曲线应该重

* 2003-05-30 收稿,2003-07-30 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20166001;20006014);** 通讯联系人

合,而实际差别很大.表明 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明显变小,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.

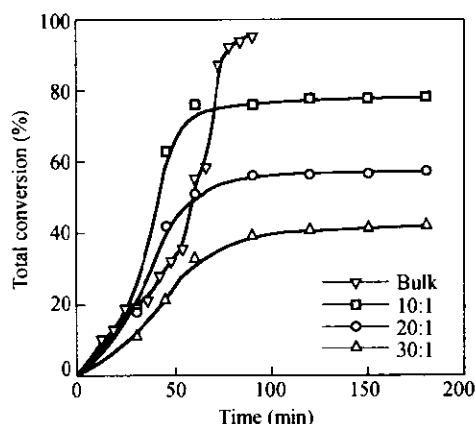


Fig. 1 Total conversion of MMA polymerization in aqueous suspension at different water-to-monomer ratios and comparison with bulk polymerization

$T = 70^{\circ}\text{C}$; $[\text{BPO}] = 0.0413 \text{ mol/L}$

文献[6]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[6]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[3]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[7]的实验数据证实此假设的合理性;(3)由于有单体溶于水,因此有少部分的油溶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[8]的实验数据(水相聚合约占总转化率的 10%)证实此假设的合理性.

根据上述假设,分别计算了本体(结果见图 2 曲线 a)、仅考虑第 1 个假设(结果见图 2 曲线 b)、考虑第 1 和第 2 个假设(结果见图 2 曲线 c)以及 3 个假设全部考虑(结果见图 2 曲线 d).发现用文献[6]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.

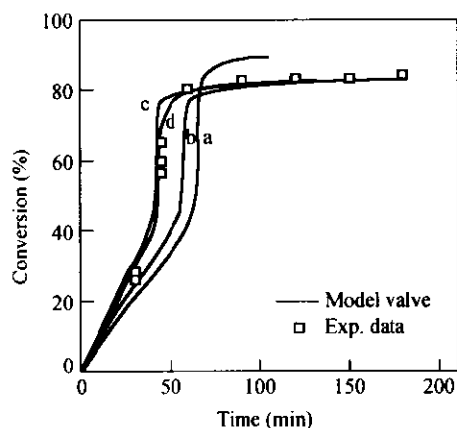


Fig. 2 Kinetic simulation and comparison with experimental data of MMA polymerization in aqueous suspension at 70°C
 $[\text{BPO}] = 0.0413 \text{ mol/L}$; Water-to-monomer ratio = 20:1

3 结果与讨论

影响聚合动力学的因素比较多,但是对于 MMA 的均聚,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 MMA 均聚动力学的影响,因此体系水油比对聚合动力学的影响也很重要.

3.1 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,溶于水的单体总量也不同,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 0.09987 mol ,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 、 0.05193 mol .

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[7]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,我们最终采用与文献[7]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常数与本体的比值为 0.95、悬浮聚合终止速率常数与本体的比值为 0.55.

根据假设中的(3),模型中的引发剂浓度也随水油比增加,单体会带部分的引发剂到水相中,而发生改变.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 0.000464 mol ,根据文献[8]实验结果,溶于水中的单体会增溶引发剂在水中的溶解量,且随水油比增加,增溶量出现指数变化,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 、 0.000300 mol 。

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 3,说明本文提出的 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,也说明本文提出的悬浮聚合 3 个假设比较合理。

由图 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,Kalfas^[13]的实验也证实了这一点。

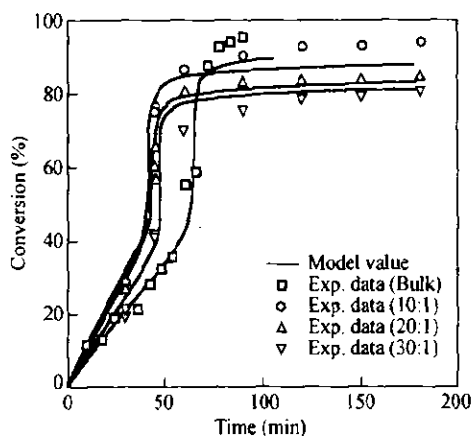


Fig. 3 Kinetic simulation and comparison with experimental data of MMA polymerization in aqueous suspension at different water-to-monomer ratios

$T = 70^{\circ}\text{C}$

3.2 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 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

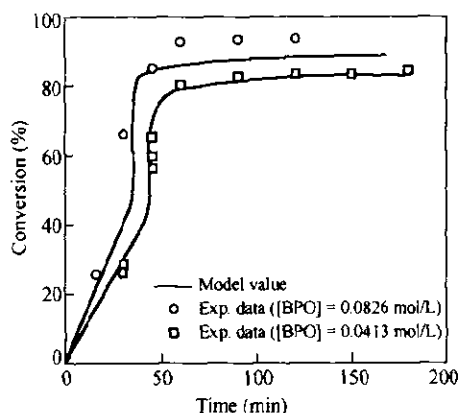


Fig. 4 Kinetic simulation and comparison with experimental data of MMA polymerization in aqueous suspension at different initiator concentrations

$T = 70^{\circ}\text{C}$; Water-to-monomer ratio = 20:1

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。

3.3 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 0.0413 mol/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。

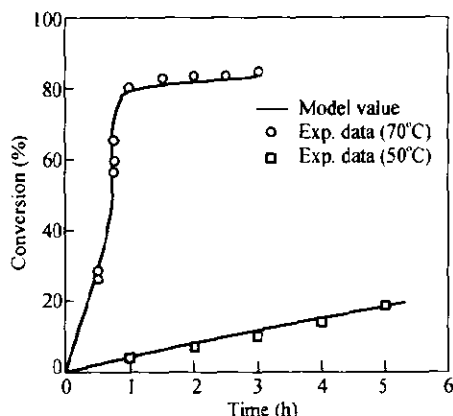


Fig. 5 Kinetic simulation and comparison with experimental data of MMA polymerization in aqueous suspension at different temperatures

$[\text{BPO}] = 0.413 \text{ mol/L}$; Water-to-monomer ratio = 20:1

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 mol 变为 0.06801 mol ;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^[6],因此,悬浮聚合终止速率参数与本体的比值设为 0.95,而悬浮聚合增长速率参数与本体的比值仍为 0.95;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,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.

REFERENCES

- 1 Pan Zuren(潘祖仁),Weng Zhixue(翁志学),Huang Zhiming(黄志明).Suspension Polymerization(悬浮聚合).Beijing(北京):Chemical Industrial Press(化学工业出版社),1997.47
- 2 Kalfas G, Ray W H. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 1822 ~ 1830
- 3 Kalfas G, Yuan H G, Ray W H. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 1831 ~ 1838
- 4 Mino G. J Polym Sci, 1956, 22: 369 ~ 383
- 5 Zhang S X, Ray W H. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 1310 ~ 1321
- 6 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
- 7 Taylor T W, Reichert K H. J Appl Polym Sci, 1985, 30: 227 ~ 250
- 8 Zhou S X, Weng Z X, Huang Z M, Pan Z R. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 1431 ~ 1438

EFFECTS OF WATER SOLUBILITY OF MONOMER ON THE KINETICS OF METHYL METHACRYLATE SUSPENSION POLYMERIZATION

SHAN Guorong, LI Junwei, HUANG Zhiming, WENG Zhixue

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

LÜ Qun

(Department Chemistry, Jiujiang Teachers College, Jiujiang 332000)

Abstract Oil-soluble initiators are usually used in suspension polymerization reaction, the polymerization reaction is taken place in the monomer droplets. In many cases, the kinetics of suspension polymerization is the same as that of bulk polymerization. It is suitable for monomers which can not dissolve in water, but there are some deviations in the kinetics of polymerization when the monomer has partial water solubility, such as methyl methacrylate (MMA), vinyl acetate (VAc) and acrylonitrile (AN). The aqueous suspension homopolymerization of MMA at large water-to-monomer ratios is now investigated. Comparing with the bulk polymerization of MMA, there are large differences between the kinetic curves of suspension and bulk polymerization, and the water-to-monomer ratio will affect 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 MMA suspension polymerization is presented on the basis of its bulk polymerization kinetic model and three assumptions. The three assumptions are: the amount of monomers dissolved in the aqueous phase should be deducted, the propagation and termination rate constants should be decreased, and a small amount of oil-soluble initiators may stay in the aqueous phase. Using the modified kinetic model, the effects of water-to-monomer ratio, polymerization temperature and initiator concentration are predicted. The simulated kinetic curves are in agreement with the experimental data.

Key words Methyl methacrylate, Water solubility, Suspension polymerization, Kinetics