

用绝热量热法研究自由基聚合动力学*

郭素荣

(青岛大学环境科学系 青岛 266071)

陈明光

(莱茵化学(青岛)有限公司 青岛 266043)

潘祖仁

(浙江大学化工系 杭州 310027)

摘 要 该文用 Dewar 聚合釜研究均相自由基聚合动力学,并测定动力学和热力学有关参数.先用动力学机理已知的甲基丙烯酸甲酯(MMA)或苯乙烯(St)/2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(DAVN)/甲苯系统验证绝热量热法的可靠性,再用该法研究了动力学机理未知的系统,氯化二烯丙基二甲基铵(DAD MAC)/2,2'-偶氮双(氯化2-丙基铵)/水体系.用所测动力学和热力学参数计算而得的结果与实验值吻合良好,且所测 MMA 和 St 的有关参数与文献值也能吻合.

关键词 绝热量热法,自由基聚合,甲基丙烯酸甲酯,苯乙烯,氯化二烯丙基二甲基铵,偶氮引发剂

绝热量热法是研究聚合动力学的重要方法,自 Wittmer^[1]1965 年首先用该法研究聚酰胺的聚合动力学以来,该法日益受到重视.本文先用动力学机理已知的两个聚合反应系统,即 St 或 MMA 在甲苯溶液中以 DAVN 为引发剂的均相聚合,来验证绝热量热法的可靠性,再用该法研究动力学机理未知的复杂系统,即 DADMAC 在水溶液中以 2,2'-偶氮双(氯化2-丙基铵)(简记 AZO-引发剂)为引发剂的自由基聚合.

1 绝热量热法的测量原理

在聚合动力学众多研究方法中,热力学量热法以其简便、可在线连续测量等特点而倍受重视,根据不同的操作原理,可分为固定环境温度法^[2]、等温法^[3]、绝热法.其中绝热量热法具有一系列优点^[4,5],如设备简单、测量方便准确;借助模型还能将温度和浓度对反应速度的交叉影响分开;在反应速度极快或极慢的场合,其它方法无能为力时,该法仍可进行;在反应后期高转化率导致高粘,从而形成无法忽略的釜内温度梯度,即使复杂的控温系统也无法维持恒温时,在绝热条件下获得的热力学曲线仍能 and 聚合过程相对应,因此利用一条温度曲线就可获得大量信息,在已知反应机理或表观反应动力学表达式的前提下,就可

求出其它动力学数据.

本文的研究任务就是验证绝热量热法用于测定自由基聚合动力学热力学参数的可靠性,再进一步用该法研究机理更为复杂的系统.

该法的测量基础建立在质量、热量衡算上.假设一个不可逆聚合反应在理想绝热条件下(指反应进行得极快以致热量来不及与环境交换,或聚合釜的热阻无穷大,或系统温度可调节得始终与环境温度相等),在间歇反应釜内进行,且释放的反应热均由釜内介质吸收,对反应釜进行热衡算可得

$$\begin{aligned} & [m_s C_{ps} + m_m(1 - x_m) C_{pm} + m_m x_m C_{pp}] \frac{dT}{dt} \\ & = m_m (-\Delta H_R) \frac{dx_m}{dt} \end{aligned} \quad (1)$$

式中 T 为聚合反应温度, t 为反应时间; x_m 为单体转化率; m_s 、 m_m 分别为溶剂和单体的质量(kg); C_{ps} 、 C_{pm} 、 C_{pp} 分别为溶剂、单体和聚合物的比热(kJ/kg·K), $(-\Delta H_R)$ 为单体所释放的反应焓(kJ/kg 或 kJ/mol). 引入平均比热

$$\bar{C}_p = \frac{[m_s C_{ps} + m_m(1 - x_m) C_{pm} + m_m x_m C_{pp}]}{m_t}$$

式中, m_t 为溶剂、单体和聚合物的质量总和. 将平均比热代入上式,并在初始条件 $t = 0$, $x_m = 0$, $T = T_0$ 下积分,得

$$x_m = \int_{T_0}^T \frac{m_t \bar{C}_p}{m_m (-\Delta H_R)} dT \quad (2)$$

设反应焓在反应过程中不变,令 $x_m = 1$, 由上式可得

$$(-\Delta H_R) = \int_{T_0}^{T_{\max}} \frac{m_t \bar{C}_p}{m_m} dT \quad (3)$$

式中 $T_{\max}$ 是假设转化率为 1 时,绝热条件下系统所能达到的最高温度.由式(2)和式(3)得

$$x_m = \int_{T_0}^T m_t \bar{C}_p dT / \int_{T_0}^{T_{\max}} m_t \bar{C}_p dT \quad (4)$$

当转化率用式(2)或式(4)表示时,表观动力学参数可由任何一个模型求得

$$\frac{\partial x_m}{\partial t} = f(x_m, T, \alpha) \quad (5)$$

式中 α 向量代表动力学参数的集合.本文所研究的系统为均相自由基聚合,当不考虑凝胶效应和玻璃化效应时,根据拟稳态原理,单体的反应速度和引发剂分解速度可用下列模型表示

$$\frac{dx_m}{dt} = A_{ef} \exp\left(-\frac{E_{ef}}{RT}\right) [M]_0^{m-1} [I]_0^n (1-x_m)^m (1-x_n)^n \quad (6)$$

$$\frac{dx_n}{dt} = A_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) [I]_0^{p-1} (1-x_n)^p (1+\gamma x_n) \quad (7)$$

式中: x_n 为引发剂的分解速率; A_{ef} 、 A_d 分别为单体和引发剂的频率因子 ($\text{mol}^{1-m-n} \text{L}^{m+n-1} \text{s}^{-1}$, $\text{mol}^{1-p} \text{L}^{p-1} \text{s}^{-1}$); E_{ef} 、 E_d 为单体和引发剂的活化能 (kJ/mol); $[M]_0$ 、 $[I]_0$ 分别为单体和引发剂的初始浓度 (mol/L); m 、 n 分别为单体和引发剂的聚合反应级数; p 为引发剂的分解级数; γ 为引发剂分解的自动加速效应.

至此,数学处理仅适于所谓的理想绝热系统,实际测量中总有热损失,这会改变温度曲线,导致模型误差,为此必须考虑热损失及反应釜自身消耗的热量.当反应釜内温度梯度不显著时,热衡算得

$$m_m (-\Delta H_R) \frac{dx_m}{dt} = \Phi m_t \bar{C}_p \frac{dT}{dt} + h(T - T_a) \quad (8)$$

$$\Phi = 1 + m_R C_{pR} / m_t \bar{C}_p$$

式中 h 为综合传热系数, Φ 为反应釜热减弱因子, C_{pR} 为反应釜材料的比热.

修正了热衡算式后,即可由拟绝热模型确定

单体和引发剂的反应级数及总活化能.首先在不考虑热损失下对单体进行热衡算,得

$$\frac{dx_{ad}}{dt} = \frac{dT_{ad}}{dt} \frac{\Phi m_t \bar{C}_p}{m_m (-\Delta H_R)} \quad (9)$$

式中 x_{ad} 为拟绝热时的单体转化率; T_{ad} 为拟绝热时的反应温度.结合式(8)得拟绝热时的温升方程

$$\frac{dT_{ad}}{dt} = \frac{dT}{dt} + \frac{h}{\Phi m_t \bar{C}_p} (T - T_a) \quad (10)$$

式中 T_a 为环境温度.积分上式得

$$T_{ad} = T + \int_0^t \frac{h}{\Phi m_t \bar{C}_p} (T - T_a) dt \quad (11)$$

由此得到经校正的绝热反应温度曲线.在引发剂初始浓度一定时,由式(6)、(9)还可知,单体初始浓度与温升速率的关系为

$$\begin{aligned} f(\ln[M]_0) &= \ln \left[\frac{dT_{ad}}{dt} \frac{\Phi m_t \bar{C}_p}{m_m (-\Delta H_R)} \right]_0 \quad \text{或} \\ &= \ln \left[\frac{dT_{ad}}{dt} \frac{m_t}{m_m} \right]_0 \end{aligned} \quad (12)$$

将实验数据整理成上述形式作图,即可确定单体的反应级数.

同理可得引发剂的反应级数.另外,如果保持单体和引发剂的初始浓度不变,在不同的起始温度下进行一系列实验,由(1)可知,初始反应速度与初始温度的倒数成线性关系

$$\ln \left[\frac{dT_{ad}}{dt} \frac{m_t}{m_m} \right]_0 \sim \frac{1}{T_0} \quad (13)$$

按上述关系整理实验数据,即可从直线的斜率 ($-E_{ef}/R$) 中得到 E_{ef} .

确定了 m 、 n 和 E_{ef} 后,用数值方法拟合实验数据,即可求得其余参数 A_{ef} 和 $(-\Delta H_R)$. 因此用拟绝热量热法虽不能直接获得反应速度的绝对值,但通过精确测量温度变化,达到阐明反应机理的目的.

2 实验装置

实验装置主要由聚合釜和温度测控系统所组成,如图 1 所示.

聚合釜是一个充分绝热的 1.5L 的 Dewar 釜,搅拌桨穿过釜盖与马达相连,其转速根据反应量进行调节;温度传感器 (Pt-100) 是一个直径 2mm 的毛细管,内装温度传感器的蛇管换热器,用于加热反应介质;聚合釜盖上开有许多接口以作下列用途,输入单体和溶剂、注射引发、氮气进

出口、温度测量套管插口等。

用计算机在线测量随反应而变的釜内反应温度、加热器温度和釜外温度。

3 结果与讨论

3.1 MMA 和 St 绝热聚合反应参数的测定

以 ADVN 为引发剂 MMA 或 St 在甲苯中的均相聚合特别适于验证绝热测量原理,因为它们的反应机理已研究得很透彻,如单体和引发剂的反应级数分别为: $m = 1$, $n = 0.5$, 引发剂按一级反应分解而无副反应,故分解级数为 $p = 1$, 自动加速效应 $\gamma = 0$ 。

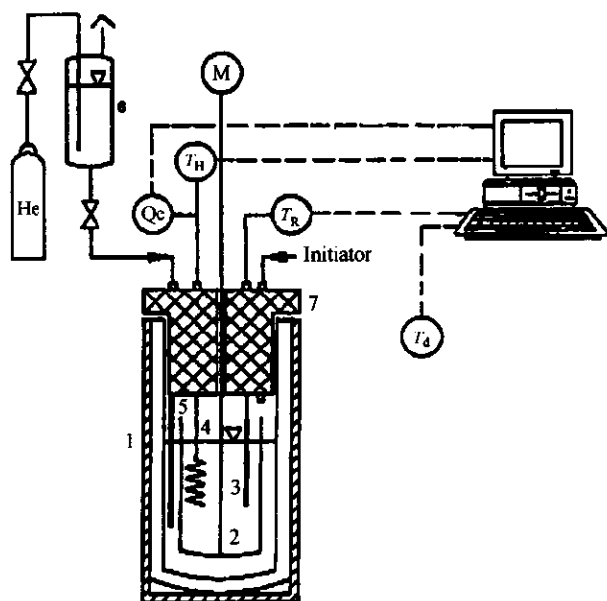


Fig. 1 Flow diagram of polymerization apparatus and computerized temperature measure system

1) Dewar reactor; 2) Agitator; 3) Temperature sensor (Pt-100); 4) Heat exchanger with temperature sensor; 5) Charge pipe; 6) Storage tank of monomer and solvent; 7) Teflon cover

在 $T = 40 \sim 60^\circ\text{C}$ 的条件下, 改变 $[I]_0$ ($0.015 \sim 0.05\text{mol/L}$) 和 $[M]_0$ ($1.84 \sim 4.40\text{mol/L}$), 进行一系列绝热试验, 得到反应温度随时间变化的曲线, 图 2 为 St/DAVN/甲苯体系的曲线, 图 3 为 MMA/ADVN/甲苯体系的曲线。

参数 A_{ef} 、 E_{ef} 、 $(-\Delta H_R)$ 用 Nelder 和 Mead 法^[6]回归实验值而得, 结果列于表 1。

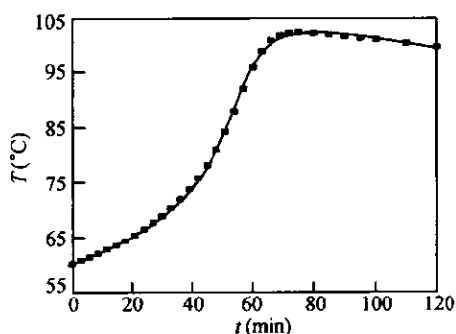


Fig. 2 Temperature curve of styrene solution polymerization with ADVN in toluene
 $[I]_0 = 0.04\text{mol/L}$, $[M]_0 = 4.40\text{mol/L}$;
 Symbols experiment data; Curves calculated values

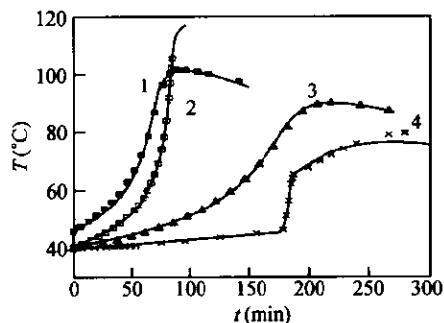


Fig. 3 Temperature curve of MMA solution polymerization with ADVN in toluene
 $[I]_0(\text{mol/L})$: 1) 0.05; 2, 3) 0.03; 4) 0.025;
 $[M]_0(\text{mol/L})$: 1) 2.82; 2) 4.71; 3) 2.90; 4) 1.84;
 Symbols Experiment data; Curves calculated values

将所得参数作两方面的比较. 首先用表 1 的参数计算温度曲线, 将计算值(即图 2、图 3 的实线)与实测值(即图上的离散点)比较. 然后再将表 1 的参数与文献值比较. 因文献值往往只给出各基元反应的 A_d 和 E_d , 为便于比较, 用下式将总频率因子 A_{ef} 和总活化能 E_{ef} 与各基元反应联系起来

$$A_{ef} = A_p(A_d/A_t)^{1/2} \quad (14)$$

$$E_{ef} = E_p + (E_d - E_t)^{1/2} \quad (15)$$

式中 A_d 、 A_p 、 A_t 及 E_d 、 E_p 、 E_t 分别代表链引发、链增长、链终止反应的频率因子与活化能. 用式 (14)、(15) 将文献值转化为可比较的总反应速度常数, 结果列于表 2。

Table 1 Kinetic and thermodynamic parameters of MMA or St solution polymerization with ADVN in toluene

System	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	$[I]_0$ (mol/L)	$[M]_0$ (mol/L)	A_d ($10^9 \cdot \text{mol}^{0.5} \cdot \text{L}^{-0.5} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_d (kJ/mol)	$-\Delta H_R$ (kJ/mol)
MMA	40	0.025	1.84	4.65	80.98	56.68
	40	0.030	2.90	$4.36 \pm 0.16^*$	$77.80 \pm 2.00^*$	$56.05 \pm 2.55^*$
	40	0.030	4.71	3.55	80.23	55.55
	45	0.050	2.81	2.58	79.31	54.09
St	60	0.040	4.40	10.04	87.17	65.25

* Average value of three measures

Table 2 Comparison of the experimental values with published data about kinetic and thermodynamic parameters of MMA or St polymerization in toluene

System	E_d (kJ/mol)	A_d ($10^9 \cdot \text{mol}^{0.5} \cdot \text{L}^{-0.5} \cdot \text{s}^{-1}$)	$-\Delta H_R$ (kJ/mol)	Literature resource
MMA	80.52	1.47	—	[7]*
	83.66	4.89	—	[8]*
	79.90	1.34	—	[9]*
	—	—	54.4~57.7	[10,11,12]
	$77.80 \pm 2.00^*$	$4.36 \pm 0.16^*$	$56.05 \pm 2.55^*$	our work
St	89.22	8.1	—	[13]*
	89.31	10.8	—**	[14]*
	—	—	70.27	[12,15]
	—	—	72.99	[15]
	87.17	10.04	65.25	our work

* Calculated value according to equations (14) and (15);

** Average value of three measures

应该指出的是,综合传热系数 h 若以单位面积传热量计,即为对流辐射联合传热系数 α_T ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$),它与系统物性参数(包括比热、导热系数、粘度、密度),及釜内反应温度,环境温度,釜材料的黑度等因数有关.在聚合过程中,转化率逐渐升高,聚合物分子量增大,流体粘度明显增大;但同时这是个放热反应体系,由于绝热,反应温度不断升高,使流体粘度大大下降,而温度变化对粘度的影响远远大于转化率的影响;另一方面,对有保温层的设备、管道等,其外壁对周围环境散热的对流辐射联合传热系数 α_T ,可用下式估算

$$\alpha_T = 9.4 + 0.052(T_w - T_a)^{[16]}$$

式中, T_w 为保温层外侧壁温.釜内流体物性的变化,通过影响釜内侧的传热边界层分布,进而影响釜内侧的传热膜系数 α ,在充分搅拌的强制对流条件下, $\alpha \propto Re^{0.8} Pr^{0.3} \propto \mu^{-0.5}$ [16],因此流体粘度的变化对壁温的影响很弱;再加上 α_T 关联式中的系数 0.052 很小,进而大大削弱壁温对 α_T 的影响,所以 α_T (即 h) 几乎不随反应过程而变化.

在本试验中,我们将 h 视为常数,就本装置实测得

MMA $h = 0.089 \text{W/K}$; St $h = 0.104 \text{W/K}$;
DADMAC $h = 0.191 \text{W/K}$.

同理,随着转化率的增加,釜内混合物组成及温度随之改变,从而引起比热变化,进而影响设备热减弱因子 Φ ,但 DADMAC/Water 系统的实验结果表明,这种影响非常小,可忽略不计,故在整个聚合过程中将 Φ 视为常数.

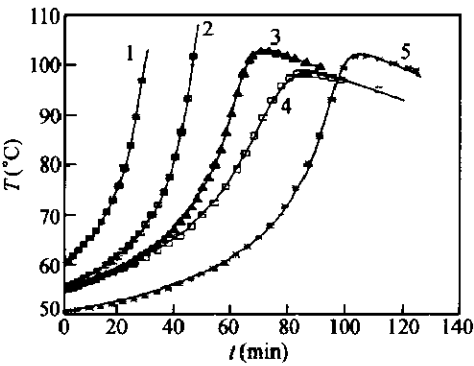


Fig. 4 Temperature curve of DADMAC aqueous solution polymerization

Initiator 2,2'-azobis(2-aminopropane) dihydrochloride
 $[I]_0 = 0.017 \text{mol/L}$, $[M]_0$ (mol/L): 1, 3, 5) 2.21; 2) 2.46; 4) 2.06;

Symbols experiment data; Curves calculated values

综上所述,在误差范围内,测量值与文献值基本吻合.由此推知,拟绝热法研究聚合反应动力学可靠、简便,只需一条温度曲线便可获得许多动力学和热力学信息.

3.2 DADMAC 绝热聚合参数的测定

在此,本文用绝热量热法来研究动力学历程未知的系统,即以 2,2'-偶氮双(氯化 2-丙基铵)为引发剂 DADMAC 水溶液的自由基聚合.

已知该引发剂按一级反应分解,且无副反应,即: $n = 0.5$, $p = 1$, $\gamma = 0$.在不同的单体和引发剂浓

度下,进行一系列聚合试验,得图 4 所示的结果.

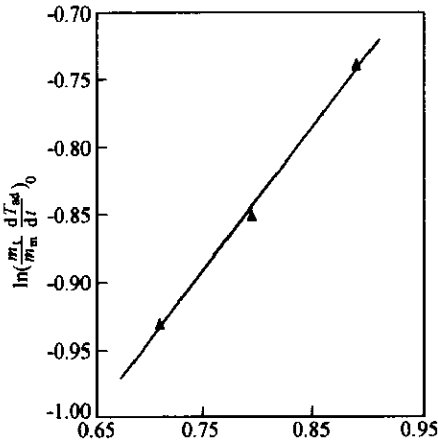


Fig. 5 Initial temperature rise versus initial monomer concentration curve by pseudo adiabatic calorimetry for determining the monomer reaction order system DADMAC/azo-initiator/water

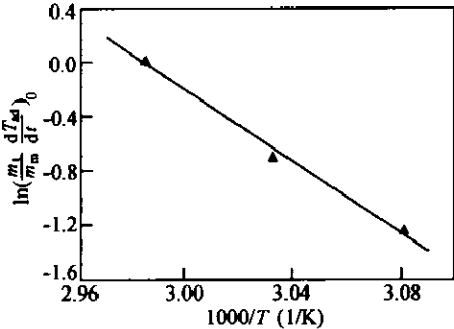


Fig.6 Initial temperature rise versus(1/T) curve for determining overall activation energy system DADMAC/AZO-initiator/water
[I]₀ = 0.017mol/L, [M]₀ = 2.21mol/L

将数据按式(12)的简化形式处理得图 5. 由图可见,在测量范围内为一直线,其斜率即为单体的反应级数 m ,计算得 $m = 2.05$.

同理可得总活化能.在不同的起始温度下进行一系列试验,将实验数据按式(13)处理,得如图 6 所示之直线,由图得 $E_{ef} = 108.83\text{kJ/mol}$.

确定了 E_{ef} 和 m 后,用数值方法拟合实验数据得 A_{ef} 和 $(-\Delta H_R)$,见表 3.

Table 3 Polymerization kinetic and thermodynamic parameters of DADMAC/azo-initiator/water system

T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	$[M]_0$ (mol/L)	A_{ef} ($(\text{mol/L})^{1-m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$(-\Delta H_R)$ (kJ/mol)
55	2.06	4.60×10^{13}	139.12
50	2.21	4.57×10^{13}	163.44
55	2.21	3.88×10^{13}	152.69
60	2.21	4.56×10^{13}	145.20
55	2.46	4.51×10^{13}	128.57

[I]₀ = 0.017mol/L

用所得参数计算温度曲线,得图 4 中的各连续曲线.由此可见,计算值与实验值(即线上的点)吻合良好,这表明所假设的模型正确,所得参数可靠;同时可见,DADMAC 聚合反应的单体反应级数 $m = 2.05$,而不象人们熟悉的 MMA 和 St 系统那样 $m = 1$,这表明它确实是个机理复杂的系统,有待进一步研究.

REFERENCES

1 Wittmer P, Gerrens H. Makromol Chem, 1965, 89: 27~43
2 Kü ssner A. Chemie Ing Tech, 1989, 61: 688
3 Moritz H-U. Habilitationsschrift. Berlin: Institut für Technische Chemie, TU Berlin, 1988
4 Hugo P, Schaper W. German Chemical Engineering, 1980, 3: 103~112
5 Leung J C, Fauske H K, Fisher H G. Thermochemical Acta, 1986, 104: 13~29
6 Nelder A J, Mead R. Computer J, 1965, 7: 308~313
7 Schulz G, Henrich-Olive G, Olive S. Z Phys Chem, 1961, 27: 1~22
8 Bisenberger J A, Sebastian D H. Principles of Polymerization Engineering. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1983
9 Mahabadi H K, O'Driscoll K F. J Macromol Sci Chem, 1977, 11(5): 967~976
10 Baxendale J H, Madaras G W. J Polym Sci, 1956, 19: 171~179
11 Joshi R M. J Polymer Sci, 1962, 56: 313~338
12 Dainton F S, Ivin K J, Walmsley A G. Trans Faraday Soc, 1960, 56: 1784~1792
13 Matheson M S, Auer E E, Berilacqua E B, Hart E J. J Am Chem Soc, 1951, 73: 1700~1706
14 Meyer V E. J Polym Chem Ed, 1967, 5: 1289~1296
15 Brandrup J. Immergut E H. Polymer Handbook. 3rd Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1989

- 16 Tan Tianen(谭天恩), Mai Benxi(麦本熙), Ding Huihua(丁惠华). Principles of Chemical Engineering(化工原理). Beijing: Chemical Industry Press, 1990. Chapt 5

STUDY ON FREE-RADICAL POLYMERIZATION KINETICS BY ADIABATIC CALORIMETRY

GUO Surong

(Department of Environment Science, Qingdao University, Qingdao 266071)

CHEN Mingguang

(Rhein Chemie (Qingdao) Ltd., Qingdao 266043)

PAN Zuren

(Chemical Engineering Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The aqueous solution polymerization of diallyl dimethyl ammonium chloride (DADMAC) with 2,2'-azobis(2-aminopropane) dihydrochloride as initiator was studied by means of adiabatic calorimetry in a well adiabatic 1.5L Dewar-reactor equipped with an anchor stirrer. The temperature of the polymerization medium and the surroundings of the reactor was measured by temperature sensors (Pt-100) and online transmitted to a computer for further data processing. At first, a series of experiments were designed to prove the reliability of adiabatic calorimetry. The homopolymerization of methylmethacrylate (MMA) or styrene(St) initiated by dimethyl 2,2'-azobis(isobutyrate) in toluene was chosen because the polymerization mechanism of this system has been thoroughly studied and all data are already well known (the reaction order of monomers, MMA or St, was considered as $m = 1$, and the reaction order of AZO-initiator used in this study was considered as $n = 0.5$, its decomposition was a first-order reaction without any by-reaction, so that $p = 1, \gamma = 0$). At 40~60°C and in the atmosphere of helium, the monomer was polymerized, and the curves of fluid temperature versus time were obtained online, from which E_{ef} , the overall activation energy of the reaction, can be simulated by the adiabatic calorimeter, then the kinetic and thermodynamic parameters A_{ef} and $(-\Delta H_R)$ can be calculated by numerical method with the help of the experimental parameters. The comparison between the simulated values and the published data proved that the method was easy and reliable. Thereafter, the polymerization of DADMAC system was further investigated, a series of temperature versus time curves were experimentally obtained by changing the initial concentrations of monomer ($[M]_0 = 2.06 \sim 2.46 \text{ mol/L}$) and the initial temperatures ($T_0 = 50 \sim 60^\circ\text{C}$). According to the adiabatic calorimetry the kinetic parameters were easily simulated: m , the order of monomer polymerization was 2.05, and E_{ef} was 108.83 kJ/mol, other parameters A_{ef} and $(-\Delta H_R)$ were obtained in the same way above. The results showed that the calculated values depending on the simulated kinetic and thermodynamic parameters were coincident with the experimental data.

Key words Free radical polymerization kinetics, Adiabatic calorimetry, Methylmethacrylate, Styrene, Diallyl dimethyl ammonium chloride, Azo-initiator