

· 研究简报 ·

甲基丙烯酸甲酯高转化聚合模拟动力学研究

朱 鹏 伟

常 棉

(福建师范大学高分子研究所, 福州) (大连轻工业学院应用化学系, 大连)

关键词 模拟、甲基丙烯酸甲酯、动力学、高转化率

聚合体系在高转化阶段, 其动力学用常规方法难以解决, 为了在实际生产中控制聚合反应, 人们对聚合体系的高转化动力学进行了研究, 但与实验相比都存在较大的偏差^[1-4]. 本文则用模拟函数方法^[5-7], 重新处理了这一问题, 并根据实验散点图, 拟合本实验条件下甲基丙烯酸甲酯本体聚合高转化阶段的动力学模型比前人更能精确地反映了实验事实, 并且计算简便直观, 无需其它动力学参数, 从而为生产的自动控制提供了理论依据.

实验

聚合反应在膨胀计中进行, 引发剂用 AIBN. 具体反应过程省略, 对某一时刻的单体转化率按下式计算:

$$D = \frac{LDx}{100H} \times 100\% \quad (1)$$

式中 Dx 为反应的最终转化率, H 是转化率为 Dx 时, 毛细管中液面收缩高度, L 为聚合时间 t 时, 毛细管中液面收缩高度. 聚合结束后, 打开膨胀泡, 除去未聚合的单体, 所得产物经真空干燥后称重, 可求得 Dx . 各条件下的反应均进行平行实验. 实验结果见图 1、2.

数据处理及模型验证

(1) 数据处理和动力学方程

根据甲基丙烯酸甲酯聚合过程高转化阶段与反应时间的函数变化关系, 可采用下述模型:

$$D = 1 / \left(b_0 + \sum_{i=1}^P b_i e^{-i\theta t} \right) \quad (2)$$

并把模型线性化. 从散点图可知, 当 $t \rightarrow \infty$ 时,

$$\sum_{i=1}^P b_i e^{-i\theta t} \rightarrow 0,$$

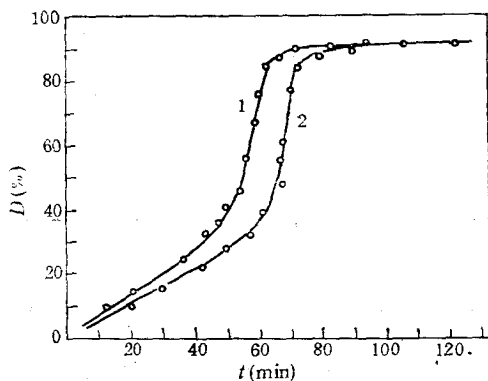


图1 70℃时 MMA 聚合转化率~时间曲线
(1) AIBN 0.5%; (2) AIBN 0.3%.

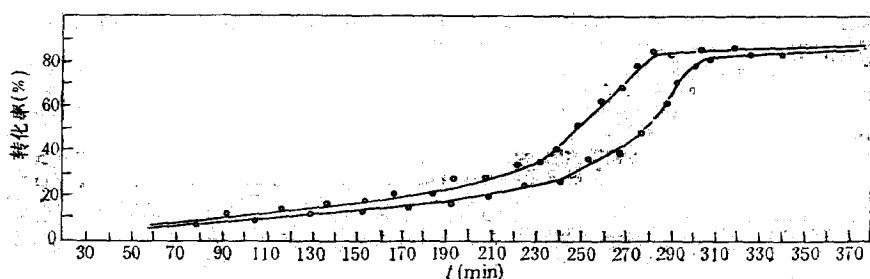


图2 50℃ MMA 聚合转化率~时间曲线

(1) AIBN 0.39%; (2) AIBN 0.3%

所以可根据实验中确定的 Dx , 初定 b 值, 然后根据转化率趋于平稳时的几个值, 通过解联立方程, 进而初定 θ 值^[1]. 以 θ 初值为参考, 确定一个 θ 的区间, 在区间内以统计量 F_i 为判据, 用控制步长的办法, 找出最佳的 θ . 上述计算在 PC-1500 微机完成, 若取 $P=2$, 把 (2) 式变成 (3) 式得:

$$D = 1/(b_0 + b_1 e^{-\theta t} + b_2 e^{-2\theta t}) \quad (3)$$

(3) 式经求导变换, 结合 $C = C_0(1 - D)$, 得到动力学表达式:

$$-\frac{dc}{dt} = K_0 - K_1 C + K_2 C^2 - K_3 (C_0 - C)^2 [K_4 + 1/(C_0 - C)]^{1/2} \quad (4)$$

其中 $K_0 = \theta C_0 (b_1^2 - 4b_2 b_0) / (2b_2 + 2b_2 C_0)$;

$$K_1 = \frac{\theta b_1^2}{b_2} - 4b_0 \theta + 2\theta;$$

$$K_2 = \frac{\theta b_1^2}{2b_2 C_0} - \frac{2\theta b_0}{C_0}; \quad K_3 = \frac{\theta b_1}{\sqrt{b_2 C_0}}; \quad K_4 = \frac{b_1^2}{4b_2 C_0} - \frac{b_0}{C_0}$$

表1 各类常数表 CP = 2

名称	参数 回归点 数目 n	初定值 b	初定值 θ	θ	回 归 系 数		
					b_0	b_1	$-b_2$
D_1	12	1.0862	0.1137	0.1924	1.0921	226569.7349	5875745128
D'_1	11	1.0741	0.1204	0.2201	1.0903	148492.4728	2180275137
D_2	10	1.1564	0.0610	0.0582	1.1571	8087049.152	8694916515000
D'_2	10	1.1428	0.0335	0.0484	1.1393	143695.8554	1909151195

相应的动力学表达式如下, D_1 、 D'_1 分别代表 70℃: AIBN 为 0.3%、0.5% 时转化率, D_2 、 D'_2 分别是 50℃: AIBN 为 0.3%、0.39% 时的转化率.

$$D_1 = 1/(1.0921 + 226569.7349e^{-0.1924t} - 5875745128e^{-0.3948t})$$

$$D'_1 = 1/(1.0903 + 148492.4728e^{-0.2201t} - 2180275137e^{-0.4402t})$$

$$D_2 = 1/(1.1571 + 8087049.152e^{-0.0582t} - 8694916515000e^{-0.1164t})$$

$$D'_2 = 1/(1.1393 + 143695.8554e^{-0.0484t} - 1909151195e^{-0.0968t})$$

(2) 模型检验

模型经偏差检验, 除极个别点外, 均符合实验事实. 各项统计量 F_i 高度显著. 其绝

大多数实验点的偏差小于 3%。

(3) 聚合最终转化率的确定

从散点图可知,当反应时间趋于无穷大时, $e^{-i\theta t}$ 趋于零, 转化率趋于某一稳定值, 由此可容易地确定聚合反应的最终转化率。

$$Dx = \frac{1}{b_0} \times 100\% \quad (5)$$

表达式比用 Kelly-Bueche 公式^[10-11]计算最终转化率简便直观。对于其它聚合体系,按上述方法得到动力学方程,最终转化率便同时确定。另外, Kelly-Bueche 公式只适用于均相体系,而(4)式则无此限制。本文计算的 Dx 结果表明,最终转化率与引发剂浓度无关,仅是聚合温度的函数,这与文献[6]的结果一致。

参 考 文 献

- [1] Balke, S. T. and Hamielec, A. E., *J. Applied Polym. Sci.*, 1973, (17), 905.
- [2] Cardenas J. N. and O'Driscoll, K. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, (14), 883.
- [3] Cardenas, J. N. and O'Driscoll, K. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, (15), 2097.
- [4] 于在璋、李宝芳, *塑料工业*, 1980, (5), 1.
- [5] Dionisio, J., Mahabadi, H. K. and O'Driscoll, K. F. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, (17), 7.
- [6] 李伯耿、于在璋、蔡启振、李宝芳, *高分子通讯*, 1984, (5), 326.
- [7] 朱鹏伟, *福建师范大学学报(自然版)*, 1986, (4), 47.
- [8] 常棉, *科学通报*, 1985, (4), 274; Chang Mian (常棉) and Zhang Xiqing (张希庆) *KEXUE TONGBAO*, 1986, (13), 935.
- [9] 常棉, *高等学校化学学报*, 1984, (5), 709.
- [10] Horic, K., Mita, I. and Kambe, H., *J. Polym. Sci., A-1*, 1968, (9), 2663.
- [11] Kelly, F. N. and Bueche, F., *J. Polym. Sci.*, 1961, 50, 549.

STUDY ON SIMULATION KINETICS OF POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE AT HIGH CONVERSION

ZHU Penwei

(Fujian Teachers University, Fuzhou)

CHANG Mian

(Dalian Institute of Light Industry, Dalian)

ABSTRACT

The kinetic character of polymerization of methyl methacrylate at high conversion was studied by means of simulation method of an approximate curve. The corresponding kinetic equations were obtained, which were simple and clear. The models were in better agreement with experimental results.

Key words Simulation, Methyl methacrylate, Kinetics, High conversion