

离子型溶液聚合化工操作的程序设计*

陈 甘 棠
(浙 江 大 学)

聚合物的生产在近代的化学工业中尽管已占有如此重要的地位,但是关于聚合过程化工操作的规划和反应器设计方面的研究还十分缺乏。本文就离子型溶液聚合的问题作一初步探讨。

综合文献^[1-4]中关于离子型溶液聚合的动力学研究结果,列成表1。由之可见,对于离子型溶液聚合其反应速度大多可用如下的通式表示:

$$r = - \frac{dM}{dt} = kM^m C^n \quad (1)$$

式中 m 与 n 之值视体系而异。一般而言, m 值的范围从0到3, n 从0到2,在个别情况下, m 与 n 之值也有等于分数的,对于极大多数的体系, m 等于1或2, n 等于1。

离子型聚合往往反应速度很快,放热很大;另一方面,聚合物的分子量对于聚合温度的依赖性又特别大,随着反应温度的增高,聚合物的分子量便迅速降低,从而将严重地影响到产物的质量,因此,要求对聚合过程的温度作严格的控制。在一定生产能力的要求下,要控制在适当的反应温度就需要有某种适当的反应实施方法和与之相应的反应器,而这又是与体系的动力学特性与传热特性紧密地联系在一起。因此,只有根据物料的性能和对产物的要求,拟出种种可能的实施方案,然后分别定量地计算出各方案过程中各项因素间的相互关系及演变程度来加以比较,才能制订出最佳的聚合实施方案及其相应的反应装置。

在离子型聚合的技术措施方面基本上可归纳为如下几点:

1. 使用适当种类和数量的溶剂以减缓反应速度、帮助散热从而便于控制反应的温度。
2. 适当布置传热面和流体流动状况以保证热量的传递。如图1中 a 与 b 为管式反应器, c 到 g 为釜式,其中的 e , f 及 g 均装有导流管以强化液体的环流,提高传热效率。 f 中的导流管系夹层的,层中可通冷却剂,夹层的两壁均作传热面之用。 g 的传热面最大,适用于大型的、要求特别迅速传热的场合。从 h 到 k 为各种串联式的装置。 l 为履带式反应器。关于这些类型反应装置的一般工艺特性,此处不多赘述。
3. 由于催化剂的用量常很少,为计量和控制的方便和精确起见,应先以溶剂适当地加以稀释,并注意在设备的结构设计上务使单体溶液与催化剂溶液能得到十分均匀的混合。
4. 可以用改变单体或催化剂的浓度或用量、或者分批地加入单体或催化剂溶液的办法来控制反应过程的进行。
5. 对于飞速聚合(如异丁烯以 BF_3 为催化剂、以乙烯为溶剂的聚合)则可利用溶剂的直接蒸发来迅速携走大量的反应热并保持低温。履带式聚合器即专供这方面的连续生产

* 本文曾在1962年11月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

表1 离子型聚合的动力学关系式

[M]——单体浓度； [C]——催化剂浓度； [C']——助催化剂浓度； p ——分压；
G——重量； [C*]——催化剂实效浓度。

单 体	催化剂(助催化剂)	溶 剂	聚 合 速 度	文 献
乙 烯	$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$	正庚烷	$k[M][C^*]$	[6]
	$TiCl_4 + AlR_3$	十氢化萘	$k[M][TiCl_4]$	[7]
丙 烯	$(C_2H_5)_3TiCl_3 + (CH_3)_2AlCl$	甲 苯	$k[M][C]$	[8]
	$TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$	正庚烷	$k p C_2H_5 G Ti$	[9], [10]
	$TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$	丙烷-丙烯	$k[M][C^*]$	[11]
异 丁 烯 苯 乙 烯	$TiCl_3 + Bz(C_2H_5)_3$	正庚烷	$k[M][C^*]$	[12]
	$TiCl_3 + AlR_3$	正庚烷	$k[M][C^*]$	[13]
	$SnCl_4(H_2O)$	氯乙烷	$k[M][C']$	[14]
	H_2SO_4	二氯乙烷	$k[M]^2[C]$	[15]
	$AlCl_3$	四氯化碳	$k[M][C]$	[16]
	$TiCl_4(CH_2ClCH_2Cl)$	二氯乙烷	$k[M]^2[C]$	[17]
	$TiCl_4(HCl)$	苯	$k[M]^2[C][C']$	[18]
	$SnCl_4(H_2O \text{ 多量存在})$	苯	$k[C]$	[19]
	$SnCl_4(H_2O)$	四氯化碳	$k[M]^2[C]$	[20]
	$SnCl_4(H_2O)$	四氯化碳	$k[M]^2[SnCl_4OH \cdot H_2O]$	[22]
	$SnCl_4(H_2O)$	硝基苯-四氯化碳	$k_1[M]^2[C][C'] + k_2[C']$	[21]
	$SnCl_4(H_2O)$	二氯乙烷	$k[M][SnCl_4 \cdot 2H_2O]$	[22]
	$SnCl_4(RCl)$	硝基苯	$k[M][C][C']$	[22]
	醇烯催化剂(丙烯钠)	戊烷、苯	$k[M][C^*]$	[23]
	BuLi	苯、甲苯	$\begin{cases} k[M] \text{ 当 } [C] > 0.02 \\ k[M][C] \text{ 当 } [C] < 0.02 \end{cases}$	[24]
	BuLi	苯	$\begin{cases} k[M]^2 \text{ 当 } [C] \text{ 大时} \\ k[M]^2[C] \text{ 当 } [C] \text{ 小时} \end{cases}$	[25]
	BuLi	苯、甲苯、正庚烷	$\begin{cases} k[M]^{3/2} \text{ 当 } [C] \text{ 大时} \\ k[M]^{3/2}[C] \text{ 当 } [C] \text{ 小时} \end{cases}$	[26]
	正-AmLi	乙 醚	$k[M]^2$	[27]
	$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$	溶 剂	$k[M]G Ti$	[28]
	$TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$ 或 $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$	正庚烷	$k[M][TiCl_3]$	[29], [30]
α -甲基苯乙烯 茛 芎 氯 乙 烯 丁二烯-1,3	$SnCl_4(H_2O)$	氯乙烷	$k[M]^{1-2}[C]^{3/2}$	[31]
	$TiCl_4(CCl_3COOH)$	正己烷	$k[M][C][C']$	[32]
	$BF_3(Et_2O)$	苯	$k[M][C]$	[33]
	BuLi	正庚烷	$k[M]^2[C]$	[26]
	$TiCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3$	苯, 正庚烷	$\begin{cases} k[M][C] \text{ 当 } \frac{Al}{Ti} = 1.0-1.6 \\ k[M]^2[TiCl_4] \\ \text{或 } k[M]^2[AlR_3] \text{ 当 } \frac{Al}{Ti} > 2 \\ a[M] + b[M]^2 \text{ 当 } \frac{Al}{Ti} = \\ = 1.6-2.0 \end{cases}$	[34]
异 戊 二 烯	醇烯催化剂丙烯钠	戊 烷	$k[M][C^*]$	[23]
	$TiCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3$	溶 剂	$k[M][AlR_3][TiCl_4]$	[35]
	BuLi	正己烷, 汽油	$\begin{cases} k[M]^2 \text{ 当 } [C] \text{ 大时} \\ k[M][C] \text{ 当 } [C] \text{ 小时} \end{cases}$	[36]

表 1 (續)

单 体	催化剂(助催化剂)	溶 剂	聚 合 速 度	文 献
异戊二烯-苯乙烯	BuLi	己 烷	$\left\{ \begin{array}{l} k[M][C] \\ k[M][C]^{1/2} \text{ 当 } C \text{ 微有分解时} \end{array} \right\}$	[37]
氯 环 丁 烷	BF ₃ (CH ₃ Cl)	氯 甲 烷	$k[M][C][C']$	[38]
丁基乙烯基醚	IBr	乙 醚	$k[M][C]^2$	[39]
	ICl	乙 醚	$k[M][C]^2$	[39]
	I ₂	乙 醚	$k[M][C]^2$	[39]
	BF ₃	二氯乙烷	$k[M]^2[C]$	[40]
辛基乙烯基醚	SnCl ₄	正 己 烷	$k[M]^2[C]$	[39]
	I ₂	正 己 烷	$k[M][C]^2$	[39]
	I ₂	二氯乙烷	$k[M][C]^2$	[39]
	AgClO ₄	乙 醚	$k[M]^2[C]$	[39]
	Ph ₃ CCl	間甲苯酚	$k[M]^2[C]$	[39]
苯基乙烯基醚	BF ₃ (Et ₂ O)	苯	$k[M][C]$	[2]
	SnCl ₄	苯	$k[M]^2[C]^{3/2}$	[41]
	SnCl ₄	四氯化碳	$k[M]^2[C]^{3/2}$	[2]
异丁基、环己基、乙基、2-乙基己基及2-氯乙基的乙烯基醚类	I ₂	乙 醚	$k[M][C]^2$	[39]
甲基丙烯酸甲酯	BuLi	苯、甲苯	$\left\{ \begin{array}{l} k[M] \text{ 当 } 0.1 \geq [C] \geq 0.02 \\ k[M][C] \text{ 当 } [C] < 0.02 \end{array} \right\}$	[24]
	BuLi	苯	$k[M]^2$	[25]
	BuLi	苯、甲苯、正庚烷	$\left\{ \begin{array}{l} k[M]^{3/2} \text{ 当 } [C] \text{ 大时} \\ k[M]^{3/2}[C] \text{ 当 } [C] \text{ 小时} \end{array} \right\}$	[26]
	Li(AlEt ₂ Bu)	苯	$k[M][C]$	[26]
	正-AmLi	乙 醚	$k[M]^2$	[27]
硝 基 乙 烯	吡啶或其甲基衍生物	溶 剂	$k[M]^2[C]$	[42]
重氮甲烷,重氮乙烷及苯基重氮甲烷	BF ₃ (Et ₂ O)	苯、乙醚、	$k[M][C][C']$	[43]
	硬脂酸銅或其它銅盐	苯、乙醚	$k[M][C]$	[44]

之用。

下面分別提出各种可能的反应方案以及它們在等温条件下的計算方法和公式。在推演中均取 $n = 1$, 对于 $n \neq 1$ 的情况亦可作类似的推算。还应說明, 所得的結果其适用范围自不能超出动力学公式所概括的范围。由于离子型聚合与游离基型聚合在反应机理上的本質性区别, 反应情况比較单纯得多, 动力学公式适用的范围亦比較广, 而且一般都是在多量溶剂的存在下进行的, 因此, 从工程的角度来加以分析时可能比游离基型聚合来得方便, 更容易接近于实际。本文仅討論分批式及半分批式聚合。

催化劑浓度不变的情况

向釜中加入一定量的单体溶液及催化劑溶液以后, 任其在一定的温度下进行聚合即属这类情况。这时反应的速度式为:

$$r = - \frac{dM}{d\theta} = kC_0M^m$$

(2)

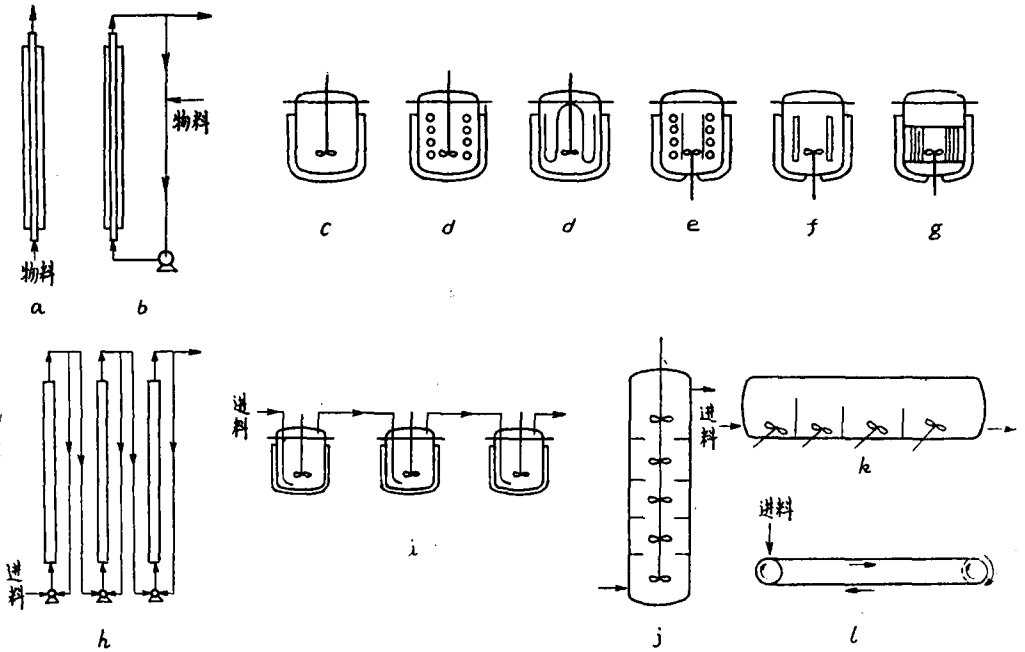


图 1 溶液聚合设备的各种型式

当 $m = 1$ 时, 将(2)式积分并利用 $\theta = 0$ 时 $M = M_0$ 的条件即得

$$M = M_0 e^{-kC_0\theta} \quad (3)$$

(3)式亦可写成

$$\theta = \frac{1}{kC_0} \ln \frac{M_0}{M} \quad (4)$$

反应转化率为 $(M_0 - M)/M_0$, 即为 $(1 - e^{-kC_0\theta})$ 。当 $m \neq 1$ 时, (2) 式在同样的起始条件下积分的结果为

$$\theta = \frac{1}{kC_0(m-1)} \left[\frac{1}{M^{(m-1)}} - \frac{1}{M_0^{(m-1)}} \right] \quad (5)$$

对于各种 m 下的 M 与 θ 的关系, 列如表 2。

表 2 分批式催化剂浓度不变的情况

	m			
	0	1	2	3
M	$M_0 - kC_0\theta$	$M_0 e^{-kC_0\theta}$	$M_0/(1 + M_0 kC_0\theta)$	$M_0/(1 + 2M_0^2 kC_0\theta)^{1/2}$

如将 M 对 θ 作图, 则其曲线形状大致如图 2, 将 r 对 θ 作图, 则如图 3。反应速度愈高的则转化愈快, 反应速度的降低亦愈快, 因之, 放热率的降低亦愈快。设备的传热面积只在反应之初需要量为最大, 以后所需要的面积就渐小, 如果传热面积不变, 则其有效利用程度就渐低, 对于级数愈高的反应, 情况亦愈甚。

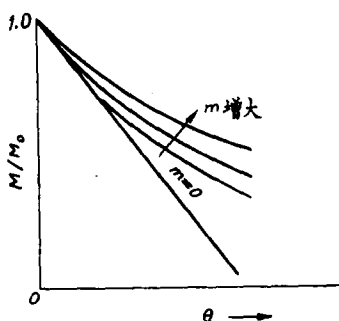


图2 催化剂浓度不变时M的变化趋势

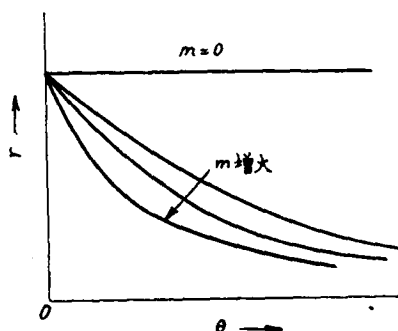


图3 催化剂浓度不变时r的变化趋势

改变催化剂浓度时的情况

(1) 催化剂按某种一定的方式加入到系统中去,要求反应速度能保持恒定,从而使得控温系统的操作亦可以保持恒定,设备的传热面能够始终处于最有效的利用状态。

由于要求反应速度 r 等于恒值,故催化剂浓度的增加应与单体浓度的减少相适应,即要求

$$M^m c = I \quad (6)$$

式中 I 是根据设备所能胜任的能力适当规定的一个恒值,故

$$r = -\frac{dM}{d\theta} = kI \quad (7)$$

将(7)式积分并利用 $\theta = 0, M = M_0$, 便得

$$M = M_0 - kI\theta \quad (8)$$

因此,

$$c = I/M^m = I/(M_0 - kI\theta)^m \quad (9)$$

如有专门的加料装置可保证催化剂的加入符合(9)式的条件时,则整个反应过程便能恒稳地进行下去。

(2) 在实际情况下要做到如(1)中所述的加料情况可能是困难的,甚至是未必值得的,因此,亦可以按照某一规定的速度将催化剂连续地加入到系统中去。如忽略随催化剂带入的少量溶剂对系统总体积的影响,并假定催化剂溶液恒速地送入,则可以认为系统中催化剂的浓度线性地增长,如

$$c = b\theta \quad (10)$$

式中 b 是一个事先拟定的常数值。对于 $m = 1$ 的情况:

$$r = -\frac{dM}{d\theta} = kMb\theta \quad (11)$$

将(11)式积分,并利用起始条件 $\theta = 0, M = M_0$, 则得

$$M = M_0 e^{-(kb/2)\theta^2} \quad (12)$$

瞬间的反应速度为

$$r = kbM_0 e^{-(kb/2)\theta^2} \cdot \theta \quad (13)$$

将(13)式对 θ 微分,并令其等于零,可解出相当于最大反应速度的时间为

$$\theta_{\text{最大}} = (1/kb)^{1/2} \quad (14)$$

最大的反应速度为

$$r_{\text{最大}} = M_0(kb/2.718)^{1/2} \quad (15)$$

在实际确定传热面时,应当要能满足这时的需要,其具体的方案可以是(i)将传热面分成多段,在反应的过程中根据各阶段的实际需要启用全部或部分的传热面;(ii)改变冷却剂的流量或温度以求与过程的要求相适应。对于 m 等于 2 及 3 的情况亦可类似地求出结果,今一并列于表 3 中。

表 3 催化剂连续加入 ($C = b\theta$) 时的结果

m	M	$r_{\text{最大}}$	$\theta_{r_{\text{最大}}}$
1	$M_0 e^{-(kb/2)\theta^2}$	$M_0(kb/2.718)^{1/2}$	$(1/kb)^{1/2}$
2	$2M_0/(2 + kbM_0\theta^2)$	$M_0^{3/2}(27kb/128)^{1/2}$	$(2/3kbM_0)^{1/2}$
3	$M_0/(1 + kbM_0^2\theta^2)^{1/2}$	$M_0(kb/2)^{1/2}/(1 + kbM_0^2\theta^2)^{3/2}$	$(1/2kbM_0^2)^{1/2}$

如将以上各式作图,在 $m = 1$ 时其曲线的形状如图 4 所示。由此可见,每一情况都有一最大的反应速度值,越过此点后,尽管催化剂的浓度仍在继续增长,但其作用已不能抵销由于单体浓度降低所带来的影响,因此,反应速度便逐渐降低。此外,还可看出当 b 值愈大时,曲线形状愈趋高而窄, $r_{\text{最大}}$ 愈大,而 $\theta_{r_{\text{最大}}}$ 则愈小。关于单体残余率的变化,则如图 5 所示, b 值愈大者转化亦愈快。

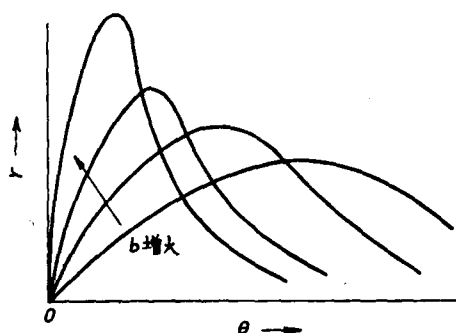


图 4 $C = b\theta$ 时 r 对 θ 的关系曲线形状 ($m = 1$ 时)

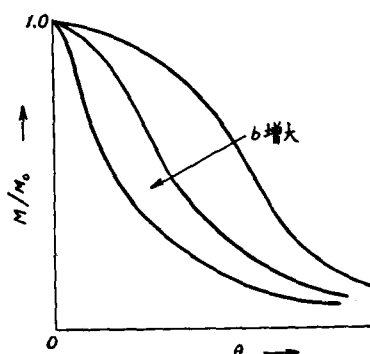


图 5 $C = b\theta$ 时单体残余率曲线形状 ($m = 1$ 时)

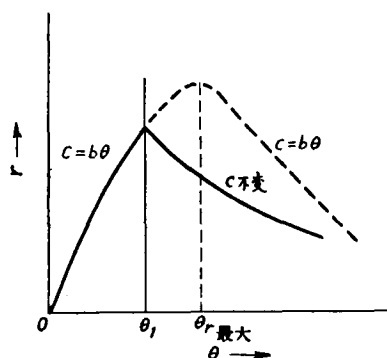
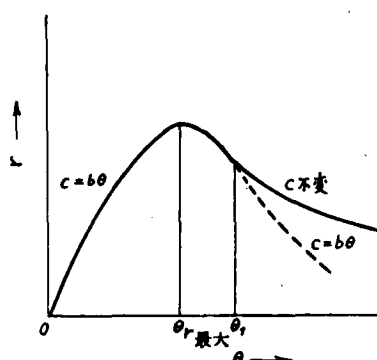
(3) 先将催化剂按一定的速度在一定的时间内加完,然后任其继续往下聚合。对于这种情况可将整个过程分作两个阶段来处理。设这两个阶段的起始与终止状态为:

第一阶段	第二阶段
$\theta: 0 \rightarrow \theta_1$	$\theta_1 \rightarrow \theta_f$
$C: 0 \rightarrow C_f$	C_f 不变
$M: M_0 \rightarrow M_1$	$M_1 \rightarrow M_f$

在规定了 θ 及 C_f ($C_f = b\theta_1$) 以后,即可分别根据表 3 及表 2 的公式来计算这两个阶段中 θ 与 M 的对应值。

对于这类情况,在 $m = 1$ 时, r 的变化如图 6 ($\theta_1 < \theta_{r_{\text{最大}}}$ 的情况) 及图 7 ($\theta_1 > \theta_{r_{\text{最大}}}$ 的情况) 所示。图中的虚线系表示一直按照 $C = b\theta$ 的条件聚合下去的情况。

如果规定单体浓度的变化为从 M_0 到 M_f , 催化剂的最终浓度为 C_f , 则比较(2)及(3)这

图6 $\theta_1 < \theta_{r\text{最大}}$ 的情况 ($m=1$ 时)图7 $\theta_1 > \theta_{r\text{最大}}$ 的情况 ($m=1$ 时)

两类方法时,情况为:

	方法 (2)	方法 (3)
θ :	$0 \rightarrow (\theta_f)_{(2)}$	$0 \rightarrow \theta_1 \rightarrow (\theta_f)_{(3)}$
C :	$0 \rightarrow C_f$	$0 \rightarrow C_f$ 以后不变
M :	$M_0 \rightarrow M_f$	$M_0 \rightarrow M_1 \rightarrow M_f$

这里方法(2)所需的时间 $(\theta_f)_{(2)}$ 可由(12)式用 $b = C_f/(\theta_f)_{(2)}$ 代入而解出,得到

$$(\theta_f)_{(2)} = \frac{2}{kC_f} \ln (M_0/M_f)$$

方法(3)所需的时间 $(\theta_f)_{(3)}$ 为

$$(\theta_f)_{(3)} = \theta_1 + \frac{1}{kC_f} \ln (M_1/M_f) = \frac{1}{kC_f} [2 \ln (M_0/M_1) + \ln (M_1/M_f)]$$

故

$$\frac{(\theta_f)_{(3)}}{(\theta_f)_{(2)}} = \frac{2 \ln (M_0/M_1) + \ln (M_1/M_f)}{2 \ln (M_0/M_1)} = \frac{\ln (M_0^2/M_1M_f)}{\ln (M_0/M_f)^2} < 1$$

即方法(3)所需的时间较少,其值主要取决于催化剂加入的速度,即 b 值的大小。(3)法的极限情况是在一开始就把全部催化剂一次加完,这样所需的反应时间是

$$(\theta_f)_{(1)} = \frac{1}{kC_f} \ln (M_0/M_f)$$

故

$$\frac{(\theta_f)_{(3)}}{(\theta_f)_{(1)}} = \frac{\ln (M_0^2/M_1M_f)}{\ln (M_0/M_f)} > 1$$

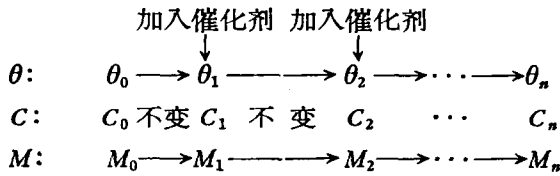
而

$$\frac{(\theta_f)_{(2)}}{(\theta_f)_{(1)}} = \frac{2 \ln (M_0/M_f)}{\ln (M_0/M_f)} = 2$$

亦即表明在 $m = 1$ 的情况下,将催化剂一次加完的方法比连续地加入直到最后刚刚加完的那种情况其反应所需时间要短一倍;而在连续加催化剂时,早加完的又比迟加完的反应所需时间为短。然而当反应速度已经很大、反应热效应亦大或者传热受到具体的设备条件限制时,问题就恰恰不在于尽快地完成反应而在于如何适当地控制反应的速度并且规划最佳实施反应的途径。

对于 m 等于 2 和 3 的情况亦可相似地作出計算和比較。

(4) 为方便起见, 还可以将催化剂分批等量地加入到反应系统中去。如忽略随催化剂带入的溶剂对于系统总体积的影响, 则情况便如下所示:



其中 $C_1 = 2C_0$, $C_2 = 3C_0$, $\cdots$, $C_n = (n+1)C_0$ 。由表 2 知对于 $m = 1$ 的情况有

$$M_1 = M_0 \exp[-kC_0(\theta_1 - \theta_0)]$$

$$M_2 = M_1 \exp[-kC_1(\theta_2 - \theta_1)] = M_0 \exp\{-kC_0[(\theta_1 - \theta_0) + 2(\theta_2 - \theta_1)]\}$$

.....

$$M_n = M_0 \exp \left[-kC_0 \sum_{i=1}^n i(\theta_i - \theta_{i-1}) \right] \quad (16)$$

如各次加入催化剂的时间间隔相等即

$$\theta_1 - \theta_0 = \theta_2 - \theta_1 = \cdots = \theta_n - \theta_{n-1} \equiv \Delta\theta$$

则上式便可写成

$$M_n = M_0 \exp \left[-\frac{n(n+1)}{2} kC_0 \Delta\theta \right] \quad (17)$$

类似地可以求出 m 为 0, 2 及 3 时结果, 列于表 4 中。

表 4 催化剂分批等量加入时的情况

m	M_n	
	各次时间间隔不等	各次时间间隔均为 $\Delta\theta$
0	$M_0 - kC_0 \sum_{i=1}^n i(\theta_i - \theta_{i-1})$	$M_0 - \frac{n(n+1)}{2} kC_0 \Delta\theta$
1	$M_0 \exp \left[-kC_0 \sum_{i=1}^n i(\theta_i - \theta_{i-1}) \right]$	$M_0 \exp \left[-\frac{n(n+1)}{2} kC_0 \Delta\theta \right]$
2	$M_0 / \left[1 + kC_0 M_0 \sum_{i=1}^n i(\theta_i - \theta_{i-1}) \right]$	$M_0 / [1 + n(n+1)kC_0 M_0 \Delta\theta / 2]$
3	$M_0 / \left[1 + 2kC_0 M_0^2 \sum_{i=1}^n i(\theta_i - \theta_{i-1}) \right]^{1/2}$	$M_0 / [1 + n(n+1)kC_0 M_0^2 \Delta\theta]^{1/2}$

(5) 催化剂按不同量分批地加入的情况, 以及由于随催化剂带入的溶剂量对系统总体积的影响不能忽略, 以致每次催化剂浓度的改变并非等差地增长的情况。

这时只要将各次的起始催化剂浓度 $C_1, C_2, \cdots, C_n$ 等均按每次加入催化剂液的数量分别算出, 然后照样进行計算即可, 并没有其他原则上的区别。

在 $m = 1$ 时分批加入催化剂时 M 和 r 随 θ 的改变情况如图 8 所示。如每次 C 的改变愈大, 则 r 线的位置就提升得愈高, 其曲线的坡度亦愈陡。

由于分批地加入催化剂, 便可以使整个聚合过程中的聚合速度只在有限的小范围内

波动而不致于一直下降造成前后相差悬殊的局面。根据允许波动范围的大小便可按前述的办法规定出催化剂加入的具体方案。

改变单体浓度时的情况

(1) 依靠调节单体浓度来使反应速度保持恒稳的情况。

根据上节(1)中的讨论, 可见如能按照式(8) $M = M_0 - kI\theta$ 的规律来控制单体的加入速度, 则便能保持反应速度恒稳。

(2) 将一定浓度的单体溶液连续地加入到系统中去的情况。

作微时间内的物料平衡, 则有

$$VM + Fd\theta \cdot M_F - Vr d\theta = (V + Fd\theta)(M + dM)$$

略去二级微分项, 便得

$$VdM = F(M_F - M)d\theta - Vr d\theta \quad (18)$$

因 $V = V_0 + F\theta$, $C = C_0V_0/(V_0 + F\theta)$, 故(18)式可写成

$$(V_0 + F\theta) dM = F(M_F - M) d\theta - (V_0 + F\theta)r d\theta$$

当 $m = 0$ 时,

$$r = kC = kV_0C_0/(V_0 + F\theta) \quad (19)$$

代入上式中便得

$$\frac{dM}{d\theta} - \frac{F}{V_0 + F\theta} M = \frac{FM_F - kV_0C_0}{V_0 + F\theta} \quad (20)$$

解此微分方程式, 并利用起始条件 $\theta = 0, M = M_0$, 便得

$$M = \frac{V_0M_0 + (FM_F - kV_0C_0)\theta}{V_0 + F\theta} \quad (21)$$

至于 r 的变化可从(19)式看出, 随着时间的延续, 反应速度不断降低; 进料率愈大时其反应速率的降低亦愈快。

当 $m = 1$ 时, 所得到的结果为

$$M = \frac{M_F}{B} + \left(M_0 - \frac{M_F}{B} \right) \left(\frac{V_0}{V_0 + F\theta} \right)^B \quad (22)$$

式中 $B = 1 + \frac{kV_0C_0}{F}$ 。当 $m = 2$ 时, 微分方程式的形式为

$$\frac{dM}{d\theta} + PM^2 + QM = R \quad (23)$$

$m = 3$ 时为

$$\frac{dM}{d\theta} + PM^3 + QM = R \quad (24)$$

上两式中之 $P = kV_0C_0/(V_0 + F\theta)$, $Q = F/(V_0 + F\theta)$, $R = FM_F/(V_0 + F\theta)$ 。(23)与(24)式可用数值法求解。

(3) 将一定量的纯单体或一定浓度的单体溶液分批地加入的情况。

设起始状态为 V_0, C_0, M_0 , 第一次时加入浓度为 M_F 的单体溶液 V_F 容积, 则此时的物料量为 $V_1 = V_0 + V_F$, 单体浓度为 $M_1 = (V_0M_0 + V_FM_F)/(V_0 + V_F)$, 直到第二次加

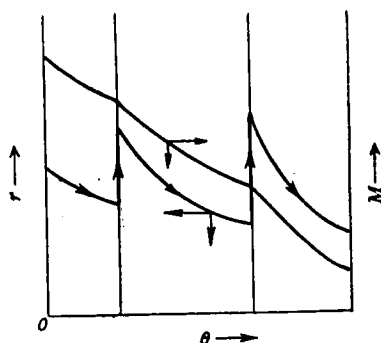


图8 分批加入催化剂时 M 及 r 的变化情况 ($m = 1$ 时)

入单体以前, 催化剂的浓度均为 $C_1 = V_0 C_0 / V_1$ 。第二次加入单体时, 即用这 V_1, C_1 作为新的起始状态而 M 之值则根据表 2 中的公式算出。如此类推, 不管每次加入单体的情况如何地不相同, 计算方法并无区别。至于 r 或 M 对 θ 的变化曲线形状, 当 $m = 1$ 时亦与图 8 相同。本法的效用亦在于保持反应速度只在较小的范围以内波动, 对于设备和操作方面都比较有利。

如果比较一下上述调节催化剂浓度和调节单体浓度的这两大类方法时, 则从(1)式便可明显地看出, 对 $m = 0$ 的情况, 只有调节催化剂浓度的这些方法能起作用。对 $m = 1$ 的情况, 这两类方法按其影响的方次来看似有同级的作用, 但是由于催化剂的用量颇小, 所以它的浓度范围的改变亦较小, 因此能够调节的范围自亦较窄。此外, 由于催化剂溶液的量较少, 所以在计量和控制方面亦不如调节单体浓度的办法来得方便和精确。至于对于 $m > 1$ 的那些情况, 调节单体的方法自然具有更显著的效应。

向系统中引入溶剂致单体及催化剂的浓度同时改变的情况

(1) 溶剂按一定速度连续加入的情况。

设溶剂以 $a\theta$ 的体积速度连续地引入 (a 为常数), 如取溶剂刚加入前的瞬间作为起始状态, 则在时间为 θ 时, $V = V_0 + a\theta$, $M = V_0 M_0 / (V_0 + a\theta)$, $C = V_0 C_0 / (V_0 + a\theta)$ 。当 $m = 1$ 时,

$$r = - \frac{dM}{d\theta} = kMC = kC_0 M_0 V_0^2 / (V_0 + a\theta)^2$$

积分之, 并利用起始条件 $\theta = 0, M = M_0$, 则得

$$M = M_0 - \frac{kC_0 M_0 V_0^2}{a} \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_0 + a\theta} \right) \quad (25)$$

$$\text{类此可求出当 } m = 0 \text{ 时, } M = M_0 - \frac{kC_0 V_0}{a} \ln \left(1 + \frac{a\theta}{V_0} \right) \quad (26)$$

对 $m \neq 0$ 时的情况可以总括地写成

$$M = M_0 - \frac{kC_0 M_0^m V_0^{m+1}}{ma} \left[\frac{1}{V_0^m} - \frac{1}{(V_0 + a\theta)^m} \right] \quad (27)$$

(2) 溶剂分批加入的情况。

根据每次加入的溶剂量计算出各次起始时的 V, M 及 C , 然后用表 2 的公式计算出各次的结果即可。

一般在事先规划好了的正常生产中, 如需免除最大放热速度阶段的困难, 可以在反应中途引入溶剂; 另外, 由于临时性的事故或其他原因需要减缓反应速度而同时仍然希望聚合继续进行到底时, 则引入溶剂的方法乃是很有有效的手段。

摘 要

离子型溶液聚合速度方程式一般可写成:

$$r = - \frac{dM}{d\theta} = kM^m C^n$$

式中 M, C 分别代表溶液中单体与催化剂的浓度, m, n 是两个动力学参数。为了控制聚合过程或设计适当的反应器, 必须考虑体系的动力学特性与传热特性的紧密联系。本文

对恒温下分批式聚合操作的各种实施方案进行了讨论。

使用符号

C ——催化剂平衡分子浓度;	M ——单体的平衡分子浓度;	r ——平衡分子反应速度;
F ——给料的体积流速;	m ——常数, 公式(1);	V ——釜中物料体积;
k ——反应速度常数;	n ——常数, 公式(1);	θ ——时间

参考文献

- [1] D. C. Pepper, *Quat. Rev.* **8**, 88 (1954).
- [2] 井本稔, 高分子化学(日本) **13**, 295 (1956).
- [3] 井本稔、木下雅悦, 有机合成化学协会志(日本) **19**, 211 (1961).
- [4] 黄继雅, 化学通报 **1961**, 401; 464.
- [5] “Итоги науки”, Хим. науки **3**, Хим. и технол. синт. высокомогл. соед., выпуск 1, стр. 87.
- [6] И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, *Высокомогл. соед.* **3**, 1516 (1961); H. Feilchenfeld, M. Jeselson, *J. Phys. Chem.* **63**, 720 (1959).
- [7] D. B. Ludlum, A. M. Anderson, C. E. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1380 (1958).
- [8] J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 87 (1959).
- [9] G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Angew. Chem.* **69**, 213 (1957).
- [10] G. Natta, *J. Polymer Sci.* **34**, 21 (1959).
- [11] В. И. Цветкова, О. Н. Пирогов, Д. М. Лисицын, Н. М. Чирков, *Высокомогл. соед.* **3**, 585 (1961).
- [12] Д. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, *Высокомогл. соед.* **3**, 1352 (1961).
- [13] Д. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, *Высокомогл. соед.* **3**, 1161 (1961).
- [14] R. G. W. Norrish, K. E. Russell, *Nature* **160**, 543 (1947).
- [15] D. C. Pepper, “*Symposium über Makromol. Chem. in Wiesbaden*”, III. A 9 (1959).
- [16] D. O. Jordan, A. R. Mathieson, *Nature* **161**, 523 (1951); *J. Chem. Soc.* **1952**, 611; 621.
- [17] P. H. Plesch, “*Cationic Polymerization*”, Heffer, Cambridge, 1953, p. 85; *J. Chem. Soc.* **1953**, 1653.
- [18] A. G. Evans, E. D. Owen, *J. Chem. Soc.* **1959**, 4123.
- [19] 井本稔、斎藤喜彦、藤代亮一, “高分子化学”, 横书店, 东京, 1958, 72 页.
- [20] *Nature* **140**, 363 (1937); *J. Chem. Soc.* **1938**, 246; 1046; **1940**, 775.
- [21] C. G. Overberger, R. J. Ehsig, R. A. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2457 (1958).
- [22] R. O. Colclough, F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 886; 894; 898 (1958).
- [23] R. L. Clerand, R. L. Letsinger, E. E. Magat, W. H. Stockmayer, *J. Polymer Soc.* **39**, 249 (1959).
- [24] F. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1345 (1959).
- [25] K. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.* **25**, 259 (1959).
- [26] 古川淳二、鶴田禎二、伊藤一男、樫内郁章、川崎明裕, 工业化学杂志(日本) **63**, 640; 645 (1960).
- [27] 田中武英、东広己, 工业化学杂志(日本) **63**, 191; 888 (1960).
- [28] Е. С. Кронгауз, “Итоги науки”, Хим. науки **6**, Хим. и технол. синт. высокомогл. соед., Карбо-цепные, стр. 279.
- [29] G. M. Burnett, P. J. T. Tait, *J. Polymer Sci.* **34**, 46 (1959).
- [30] F. Danusso, D. Sianesi, *Chim. e ind. (Milan)* **40**, 450 (1958); F. Danusso, D. Sianesi, B. Calcagno, *ibid.* **40**, 628 (1958); F. Danusso, *J. Polymer Sci.* **34**, 46 (1959).
- [31] F. S. Dainton, R. H. Tomlinson, 见参考文献 [17], p. 80; *J. Chem. Soc.* **1953**, 151.
- [32] D. S. Brackman, P. H. Plesch, 见参考文献 [17], p. 103.
- [33] 井本稔、竹本喜一, 高分子化学(日本) **11**, 385 (1954).
- [34] N. Gaylord, T. K. Kwei, H. F. Mark, *J. Polymer Sci.* **42**, 417 (1960).
- [35] W. M. Saltman, W. E. Gibbs, J. Lal, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5615 (1958); R. H. Mayor, W. M. Saltman, R. M. Pierson, *Rubber & Plastic Age* **39**, 938 (1958).
- [36] А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, *Высокомогл. соед.* **1**, 46 (1959).
- [37] А. А. Коротков, Г. В. Ракова, *Высокомогл. соед.* **3**, 1482 (1961).
- [38] J. B. Rose, *J. Chem. Soc.* **1956**, 542.
- [39] D. D. Eley, S. Saunders, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1668; 1672; 1677.

- [40] J. D. Coombes, D. D. Eley, J. Chem. Soc. 1957, 3700.
 [41] 井本稔、竹中二郎, 高分子化学(日本) 13, 268 (1958).
 [42] D. Vofsi, A. Katchalsky, Symposio Internationale di Chimica Macromol., 1955.
 [43] C. E. H. Bawn, A. Ledwith, P. Mathies, J. Polymer Sci. 34, 93 (1959).
 [44] C. E. H. Bawn, A. Ledwith, J. Wittleston, "Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden", III A, 15 (1959).

报告會上的討論

李斌才: 此工作較全面地考虑如何控制聚合速度的問題, 很有价值。但有以下問題: (1) 到聚合后期溶液发粘时, 所提出的动力学方程式恐怕不能用, 因为該方程式沒有考虑单体的扩散問題。(2) 到聚合后期溶液发粘时, 传热困难, 应如何去考虑这一問題。

陈甘棠: (1) 本工作的前提是用作基础的动力学公式必須是在所研究的变动范围内是可用的。对于不同的体系应当根据原始資料(按表 1)加以查清。超出这个范围以外不能适用。(2) 对于象合成橡胶方面某些溶液聚合后期粘度很高, 以致反应装置严重地不能保証接近于等温操作时, 本文的結果便不能用, 对于这种情况应当按照非等温反应的情况处理。目前由于高分子体系传热等方面基本物理性質数据的缺乏, 确实在实用性的研究上感到十分掣肘。

謝洪泉: 这项工作联系实验室研究結果与工业生产的設計是有意義的, 希望繼續深入。目前只考虑等温下轉化率与生产过程的关系, 应进一步考虑到分子量分布的問題, 在离子型聚合中很多情况下分子量与催化剂用量有关, 因此分批加催化剂或单体須考虑分子量分布的問題, 这可联系起来加以計算, 以求得到分子量分布的合适条件, 当然产物性質不一定分布狹才好。氯丁二烯就有絕热聚合以达到一定的分子量分布的。

陈甘棠: 作者感謝提問人的可貴建議。关于非等温聚合及关于分子量分布的控制問題, 亦曾有所考虑, 但沒有列入本报告中。希望以后能多多交換資料和思想, 作出进一步的討論。

林尚安: 1. 由于体系的复杂反应机构加动力学方程所描写的未必完全相同, 因此有可能偏离, 怎样处理? 2. 实际应用中不一定是稳态, 什么時間能达到稳态? 3. 从图上所示催化剂沒有誘导分解期, 可能和实际情况不符合。

陈甘棠: 1. 用本文的基础的动力学公式必須是切合所要处理的系统的实际情况的, 如使用的动力学公式与要处理的对象間有偏差, 那末根据它用本文的方法处理时必須也引入这一部分所带来的誤差。2, 3. 对非稳态或有誘导期的情况, 动力学的公式如已明确, 便能求出达到稳定态所需的時間, 这一部分時間需要另外算出再加上去。

张万欣: 其他的一些因素如动力学公式随轉化和反应型式是否会改变却值得考虑。

陈甘棠: 在运用动力学公式时, 自然事先必須确知該系统的具体状况和数据的适用范围。

郑 平: 作者是否考虑到在生产上控制聚合反应时, 除了控制反应速度, 还应考虑到聚合物分子量, 例如用高 $[M]$ 低 $[C]$ 和低 $[M]$ 高 $[C]$ 虽可使速度一样, 但是产物的分子量可能很悬殊。

陈甘棠: 本文仅討論控制聚合速度的技术方案以及聚合反应器的設計問題, 当系统中物料의 浓度状况对于产物分子量分布的影响規律已經明确时, 自宜参照对产物分子量分布的理想要求, 再利用本文中所介紹的內容然后制訂出最佳的反应方案。

ON THE PROGRAMMING OF THE ENGINEERING PROCESS OF IONIC SOLUTION POLYMERIZATION

CHEN KAN-TANG

(Chekiang University)

ABSTRACT

The rate equation of the ionic solution polymerization may be expressed in general by

$$r = -\frac{dM}{d\theta} = kM^m C^n$$

where M and C denote the concentrations of the monomer and the catalyst in the solution respectively, m and n are kinetic parameters characterizing the polymerization system.

In order to control the polymerization process or to design an adequate reactor system, it is required to regulate the reaction rate to conform with the heat transfer capacity of the system. Various operating schemes were postulated and their rate behavior during the reaction obtained by integrating the fundamental rate equation for these schemes. The results obtained for batch polymerization under control at isothermal conditions are as follows:

Scheme	Results or Methods of Calculation
1. Constant catalyst concentration	table 2
2. Catalyst concentration regulated	
(1) to maintain constant rate of reaction	equation (9)
(2) continuous intromission of catalyst solution at constant rate, $C = b\theta$	table 3
(3) continuous intromission of catalyst solution within a definite period of time	use table 2 and 3 for the separate periods
(4) intermittent intromission of catalyst solution at equal or unequal time intervals	table 4
3. Monomer concentration regulated	
(1) to maintain constant rate of reaction	equation (8)
(2) continuous intromission of monomer solution at constant rate	equation (21)—(24)
(3) intermittent intromission of monomer or its solution	use table 2 repeatedly
4. Simultaneous regulation of both monomer and catalyst concentration	
(1) continuous intromission of solvent (volumetric rate = $a\theta$)	equation (26) and (27)
(2) batchwise intromission of solvent	use table 2 repeatedly

By comparing the results thus obtained for various prepostulated schemes for a definite polymerization reaction, the optimum one can be judged from a knowledge of the reactor which is available or is to be designed.