

甲基丙烯酸甲酯高转化聚合动力学研究*

李伯耿 于在璋 蔡启振 李宝芳
(浙江大学化工系)

摘 要

以金属膨胀计和差热扫描量热计法对甲基丙烯酸甲酯本体聚合的凝胶效应临界转化率和最终转化率与温度、引发剂种类和浓度等聚合条件的定量关系进行了探讨。进一步论证了均相理想聚合体系的最终转化率仅是温度系数。

甲基丙烯酸甲酯(MMA)的高转化聚合动力学前人已作大量的研究,但多限于用低活性引发剂及从各个角度研究凝胶效应。作者^[1]曾以过氧化二碳酸二环己酯(DCPD)引发MMA高转化聚合,对体系发生凝胶效应和出现自动加速现象的临界转化率,与聚合条件的关系,进行了初步探讨,并对三种确定临界转化率的方法进行了评论。本文以金属膨胀计及差示扫描量热计(DSC)法,研究了MMA高转化聚合动力学。对发生凝胶效应的临界转化率及聚合最终转化率与聚合条件的定量关系作了探讨,为生产控制提供参考。

实 验 部 分

1. 原料

单体 甲基丙烯酸甲酯,聚合级,新蒸馏。引发剂 过氧化二碳酸二环己酯,经甲醇浸泡后真空干燥,以碘量法分析纯度。溶剂及沉淀剂 丙酮、氯仿、甲醇均为分析纯。

2. 实验装置和步骤

聚合系在金属膨胀计中进行。其结构如图1。聚合时,将盛有单体、引发剂的聚酯薄膜袋夹在金属壳体中,通过针形阀充入水,同时由排气阀排出壳体内空气。膨胀计浸入灵敏度为 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中,由U型毛细管内水银柱面下降追踪聚合过程。文献^[2]曾提供金属膨胀计法聚合转化率计算式如下:

$$x\% = \frac{H_0 - H_t}{H_0 - H_f} \times x_f \times 100 \quad (1)$$

式中 H_0 、 H_t 、 H_f 分别是毛细管内水银柱达热平衡,反

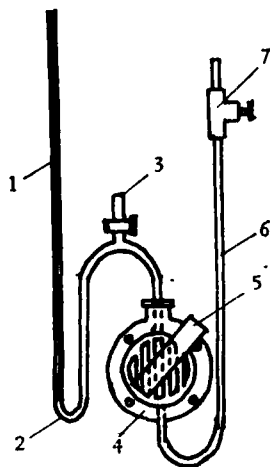


图1 金属膨胀计的结构

1,玻璃毛细管; 2,U形管; 3,排气阀;
4,不锈钢壳体; 5,薄膜反应袋; 6,不
锈钢; 7,钟形阀。

* 1982年10月28日收到。参加工作的还有蔡赐春、顾澄河、侯景平。

应: 时间及反应終了时的高度; x_f 是聚合最终转化率, 由其它方法测得。

考虑到膨胀计浸入恒温水浴后, 有升温聚合过程, 故对式(1)作修正:

$$x\% = \left[\frac{H_0 - H_f}{H_0 - H_i} \times (x_f - t_0) + x_0 \right] \times 100\% \quad (2)$$

式中 x_0 为升温期内的转化率, 系由平均温度、升温时间及自由基稳态聚合动力学方程算得。

聚合结束后, 取聚合体系, 称重, 用丙酮-氯仿混合溶解, 甲醇沉淀两次, 求得最终转化率 t_f 。所得纯聚合物用粘度法测定分子量。

用国产 CDR-1 型差动热分析仪, 以 DSC 法^[3,4]在恒温下聚合, 然后升温扫描, 使残留单体完全聚合。按恒温聚合热谱图的峰面积在升温 and 恒温聚合的峰面积中所占的比例求得聚合最终转化率。

结果与讨论

用金属膨胀计测定 50°C、不同引发剂浓度 $[I]$ 下, 及 $[I] = 5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 、不同聚合温度下 DCPD-MMA 体系的聚合时间与转化率关系, 其结果如图 2、3; 聚合速率-转化率关系, 如图 4、5。用 DSC 法, 在同样条件下恒温聚合, 后升温扫描, 其热峰如图 6、7。

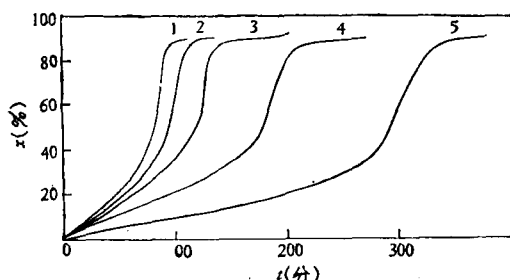


图2 不同引发剂浓度的 MMA 聚合转化率-时间曲线

$T: 50^\circ\text{C}, [\text{DCPD}] \times 10^3 \text{mol/l};$

1—11; 2—8; 3—5; 4—2; 5—0.9.

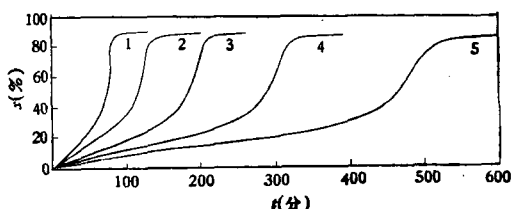


图3 不同聚合温度 MMA 聚合转化率-时间曲线

$[\text{DCPD}] = 5 \times 10^{-3} \text{mol/l}, T: 1—55^\circ\text{C};$

2—50°C; 3—45°C; 4—40°C; 5—35°C.

1. 凝胶效应临界转化率的确定与反应条件的关系

Burnett^[5] 认为 MMA 聚合时凝胶效应的产生和体系中自由基积累有关。得下式:

$$(R_x/R_0 - 1)^{1/2} = K_1^{1/2}(x - x_1) \quad (3)$$

式中 R_0 、 R_x 分别为转化率为 0 和 x 时的聚合速率; $K_1 = 1/2k_1(k_t/R_i)^{1/2}$, k_1 为常数, R_i 为引发速率。以式(3)的左边对 x 作图, 得一直线, 其与横坐标的交点即为 x_1 ; 它是 $R_x = R_0$ 时的转化率, 即体系出现自动加速现象的临界转化率。

近来, O'Driscoll 等^[6], 认为在凝胶效应前, 表观聚合速率将随单体和引发剂浓度下降而下降。随转化率增加, 体系到达一定粘度后, 在聚合速率-转化率图上, 应出现反应速率的最低点。O'Driscoll 就把这最低点所对应的转化率定义为凝胶效应的临界转化率 x_g 。先将数据以最小二乘法拟合为一多项式, 然后求出 x_g , 这计算较繁重。

Burnett 公式(3), 我们考虑到在相当转化率下单体浓度应有较大的变化, 不应视为常

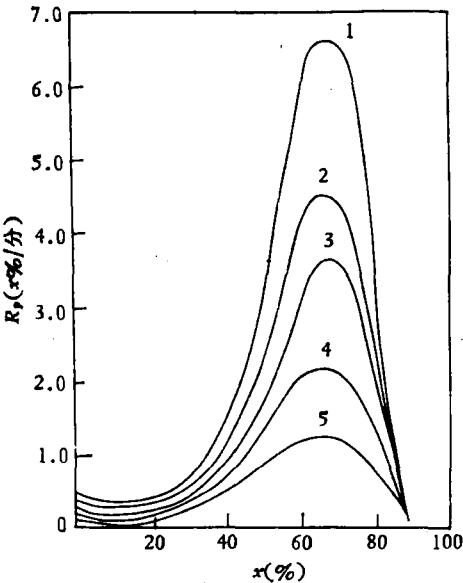


图 4 不同引发剂浓度 MMA 聚合速率-转化率曲线
80℃, [DCP] × 10³ mol/l, T: 1—11;
2—8; 3—5; 4—2; 5—0.9.

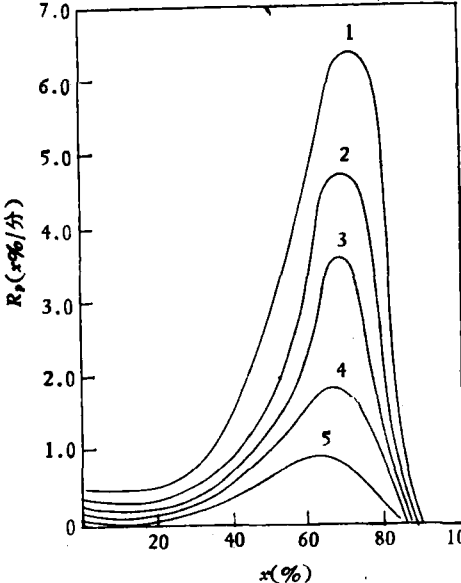


图 5 不同聚合温度 MMA 聚合速率-转化率曲线
[DCPD] = 5 × 10⁻³ mol/l,
T: 1—55℃; 2—50℃; 3—45℃;
4—40℃; 5—35℃.

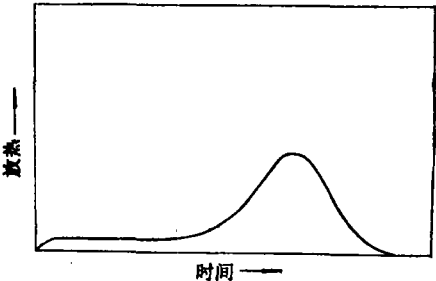


图 6 DCPD-MMA 恒温聚合 DSC 图

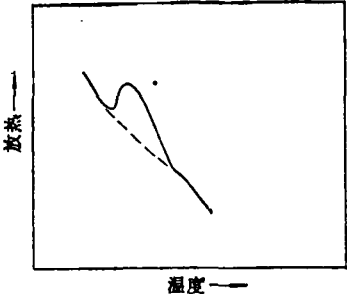


图 7 DCPD-MMA 升温聚合 DSC 图

数,因而改为下式以求取凝胶效应临界转化率 x'_1

$$[R_x/R_0(1-x) - 1]^{1/2} = K_1^{1/2}(x - x'_1) \tag{4}$$

将上式左边对 x 作图,得直线与 x 轴的交点为 x'_1 , 列于表 1、2。表中 x_g 随引发剂浓度或

表 1 不同引发剂浓度下凝胶效应(或自动加速)临界转化率(50℃)

[I] × 10 ³ (mol/l)	Burnett 法 x_1	O'Driscoll 法 x_g	改良 Burnett 法 x'_1
11	0.1982	0.17	0.1901
8	0.2190	0.14	0.1661
5	0.1812	0.13	0.1484
2	0.1917	0.12	0.1236
0.9	0.1074	0.08	0.0962

表 2 不同聚合温度下凝胶效应(或自动加速)临界转化率([I] = 5×10^{-3} mol/l)

温 度 (°C)	Burnett 法 x_i	O' Driscoll 法 x_g	改良 Burnett 法 x'_i
55	0.2250	0.19	0.1752
50	0.1812	0.13	0.1484
45	0.1736	0.12	0.1293
40	0.1449	0.12	0.1131
50	0.1557	0.13	0.1260

聚合温度的增加而增大。表明聚合物分子量及体积粘度降低, 要达到发生凝胶效应的临界转化率, x_g 必须提高。

Turner 等^[7]曾提出凝胶效应临界聚合度 $\bar{X}_{nc}$ 与聚合物在体系中的体积分数 Φ_P 有如下关系

$$\bar{X}_{nc}^\alpha \cdot \Phi_P = K \quad (5)$$

式中 K 和 α 是聚合体系的特征常数。Lachinow 等^[8]通过实验测定 $\bar{X}_{nc}$ 和 Φ_P , 求得 PMMA-MMA 体系的 K 和 α 分别为 8.74 和 0.53。

我们引用低转化率下动力学链长的定义

$$\nu = k_p / (2fk_d k_t)^{1/2} \cdot [M] / [I]^{1/2} \quad (6)$$

则平均聚合度

$$\bar{X}_n = \nu_0 / (C/2 + D) = 1 / (C/2 + D) \cdot k_p / (2fk_d k_t)^{1/2} \cdot [M]_0 / [I]_0^{1/2} \quad (7)$$

假定引发效率 f , 偶合终止和歧化终止分率 C 、 D 在温度变化不大的范围内是常数, 则由式(6)、(7)得到

$$\bar{X}_n = k' k_p / (k_d k_t)^{1/2} \cdot [M]_0 / [I]_0^{1/2} \quad (8)$$

式中常数 $k' = 1 / (C/2 + D) \cdot 1 / (2f)^{1/2}$ 。将式(8)代入式(5)得

$$\Phi_P = K' [k_p / (k_d k_t)^{1/2} \cdot [M]_0 / [I]_0^{1/2}]^{-\alpha} \quad (9)$$

或

$$\ln \Phi_P = \ln K' - \alpha \ln [k_p / (k_d k_t)^{1/2} \cdot [M]_0 / [I]_0^{1/2}] \quad (10)$$

式中

$$K' = [(2f)^{1/2} (C/2 + D)]^\alpha \cdot K$$

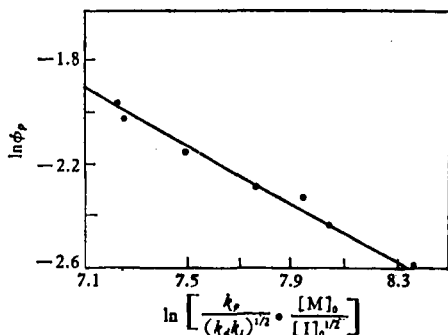
聚合物在体系中的体积分数 Φ_P 与转化率 x 的关系为

$$\Phi_P = 1 / [1 + (1/x - 1) \rho_P / \rho_m] \quad (11)$$

或

$$x = 1 / [1 + (1/\Phi_P - 1) \rho_m / \rho_P] \quad (12)$$

式中 ρ_m 、 ρ_P 分别为单体和聚合物的密度, 对 DCPD-MMA 体系, 用改良 Burentt 式求得 x'_i 代入式(11)求出 Φ_P 作图, 得图 8, 由斜率和截距求得 $\alpha = 0.5353$, $K' = 6.583$ 。因此, 式(9)可写为

图 8 $\ln \Phi_P - \ln \left[\frac{k_p}{(k_d k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]_0}{[I]_0^{1/2}} \right]$ 关系

$$\Phi_p = 1/[1 + (1/x_g - 1)\rho_p/\rho_m] = 6.583[k_p/(k_d k_t)^{1/2} \cdot [M]_0/[I]_0^{1/2}]^{-0.5353} \quad (13)$$

显然,若已知式中的 $[M]_0$ 、 $[I]_0$ 及聚合温度下的 k_d 、 k_p 、 k_t 诸参数,即可算出该聚合条件下的凝胶效应临界转化率。表 3 k_d 、 k_p 、 k_t 数据取自文献 [9], DCPD 的 k_d 取自文献 [10]。由表 3 可见,式(13)可适用于各种反应条件下的 MMA 本体聚合体系。对于其它均相聚合体系也可找出类似的定量关系。

表 3 各种反应条件下 MMA 聚合,式(13) x_g 的计算值与(4) x'_g 实验值的比较

温 度 (°C)	引发剂种类	$[I] \times 10^3$ (mol/l)	$x'_g(\%)$	$x_g(\%)$
55	DCPD	5	17.53	17.34
50	DCPD	5	14.84	15.13
45	DCPD	5	12.93	13.13
40	DCPD	5	11.31	11.33
35	DCPD	5	12.60	9.73
50	DCPD	11	19.01	18.54
50	DCPD	8	16.61	17.08
50	DCPD	2	12.62	11.93
50	DCPD	0.9	9.62	9.68
50	BPO	11	6.80	5.66
50	AIBN	11	8.90	9.21

2. 聚合最终转化率的确定及与聚合条件的关系

Burnett^[5] Schulz^[11] 等曾发现 MMA 聚合最终转化率与聚合温度近似有线性关系。

Kelly 和 Bueche^[12] 根据自由体积加和理论提出均相本体聚合体系应符合如下关系

$$T_g = \frac{\alpha_p \Phi_p T_{gp} + \alpha_m (1 - \Phi_p) T_{gm}}{\alpha_p \Phi + \alpha_m (1 - \Phi_p)} \quad (14)$$

式中 Φ 为体积分率, α 为体积膨胀系数, T_g 为玻璃化温度, 下标 m 、 P 分别表示单体和聚合物; 无下标 T_g 是聚合体系的玻璃化温度。

聚合物的玻璃化温度 T_{gp} , 在测得聚合物分子量 $\bar{M}_n$ 后, 可由 Fox-Flory 公式^[13] 算得

$$T_{gp} = T_{g\infty} - K/\bar{M}_n \quad (15)$$

式中 $T_{g\infty}$ 为分子量无穷大的聚合物的玻璃化温度, K 为常数; 对 PMMA 分别取 114°C ^[4] 和 2×10^5 ^[14]。

Horic^[4] 在讨论 Kelly-Bueche 公式(14)时, 认为对含极限量聚合物(以 Φ_p 表示)的聚合体系, 玻璃化温度 T_g 就应等于聚合温度, 否则, 体系将处于粘流态, 聚合可进行。因此, 若已知 α_m 、 α_p 、 T_{gp} 、 T_{gm} 和聚合温度 T_g , 就可从式(14)、(12)求出聚合物的最终体积分率和最终转化率。对 MMA 聚合, 取 $\alpha_m = 1.3 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, $\alpha_p = 4.9 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, $T_{gm} = -106^\circ\text{C}$ ^[4], 测定各种聚合条件下聚合物的粘均分子量, 由式(15)、(14)、(12)求得最终转化率 x_f 列于表 4、5。

表 4 不同引发剂浓度 MMA 聚合最终转化率(50℃)

$[I] \times 10^3$ (mol/l)	$\bar{M}_n \times 10^{-6}$	T_{gp} (°C)	Φ_p (%)	最终转化率 x_f (%)		
				Kelly 法	沉淀法	DSC 法
11	0.703	113.69	86.66 ⁺	89.56	88.95	88.83
8	0.792	113.72	86.66 ⁻	89.55	88.54	87.54
5	1.134	113.81	86.64	89.54	90.37	89.88
2	1.675	113.87	86.63	89.53 ⁺	90.16	88.80
0.9	2.369	113.91	86.62	89.53 ⁻	89.16	—

表 5 不同聚合温度下 MMA 聚合最终转化率 ($[I] = 5 \times 10^{-3}$ mol/l)

温 度 (°C)	$\bar{M}_n \times 10^{-6}$	T_{gp} (°C)	Φ_p (%)	最终转化率 x_f (%)	
				Kelly 法	沉淀法
55	0.903	113.76	87.9	90.58	92.41
50	1.134	113.81	86.6	89.54	90.37
45	1.426	113.85	85.3	88.42	87.77
40	1.859	113.88	84.0	87.32	86.93
35	2.367	113.91	81.2	86.05	86.23

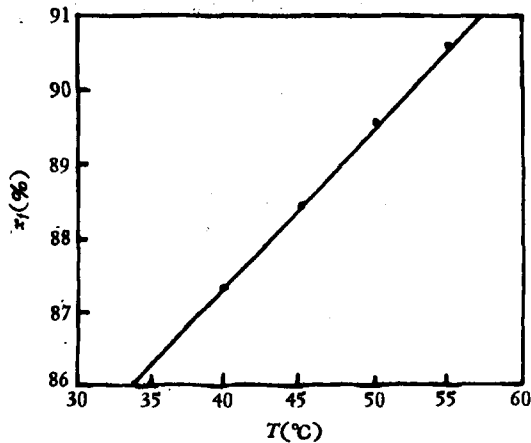


图 9 MMA 聚合最终转化率与温度关系

由表可看到,在我们实验范围内,聚合最终转化率与引发剂浓度无关,仅是聚合温度的函数。这是因为尽管反应条件不同,聚合物的分子量有较大变化,但都超过了极限分子量,代入 Fox-Flory 公式时,对聚合物的玻璃化温度几乎无影响, T_{gp} 对于不同分子量近乎常数(见表 4、5)。这在 Kelly-Bueche 公式正说明影响 Φ_p 的仅仅是 T_g 。因此可以得出,均相理想聚合体系的最终转化率只是聚合温度的函数,而与引发剂种类,浓度无关。

用表 5 的数据,以 x_f % (取 Kelly-Bueche 公式计算值)对聚合温度作图(图 9),可见两者确呈线性关系,经回归处理,得以下最终转化率和聚合温度的关系式

$$x_f \% = 0.225t(^{\circ}\text{C}) + 78.25 \quad (16)$$

只要聚合物分子量大于极限值(约 20 万),用式(16)可以算得任意聚合温度下的最终转化率。

参 考 文 献

- [1] 于在璋、李宝芳,塑料工业, 1980, (5), 1.
- [2] 蔡明志、王佩璋、卢英敏、王洪山、陈冠华、王玉梅,合成橡胶工业, 1981, (5), 384.
- [3] Malavasic, T., Vizovisek, I., Laparje, S. and Moze, A., *Makromol. Chem.*, 1974, 175, 873.
- [4] Horic, K., Mita, I. and Kambe, H., *J. Polym. Sci., A-1*, 1968, 6(9), 2663.
- [5] Burnett, G. M. and Duncan, G. L., *Makromol. Chem.*, 1962, 51, 154.
- [6] Dionisio, J., Mahabahi, H. K. and O'Driscoll, K. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 7.
- [7] Lee, H. B. and Turner, D. T., *Macromolecules*, 1977, 10, 231; 266.
- [8] Lachinow, M. B., Simonian, R. A., Georgieva, T. G., Zubov, V. P. and Kabanov, V. A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 613.
- [9] Brandrup, J. and Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience, New York, 2nd 1974.
- [10] 蔡启振、于在璋、李宝芳、潘祖仁,合成橡胶工业, 1982, (1), 36.
- [11] Schulz, G. V., *Z. Physik. Chem., Frankfurt*, 1956, 8, 290.
- [12] Kelly, F. N. and Bueche, F., *J. Polym. Sci.*, 1961, 50, 549.
- [13] Fox, T. G., and Flory, P. J., *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 581; Fox, T. G. and Loshaek, S., *J. Polym. Sci.*, 1955, 15, 371.
- [14] Beevers, R. B. and White, E. F. T., *Trans. Faraday Soc.*, 1960, 56, 744.

STUDIES ON POLYMERIZATION KINETICS OF METHYL METHACRYLATE AT HIGH CONVERSION

Li Bogeng, Yu Zaizhang, Cai Qizen and Li Baofang

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University)

ABSTRACT

The bulk polymerization of methyl methacrylate which were carried out in a metallic dilatometer and DSC have been studied over the complete course of the reaction. An attempt was made to quantitatively express the relation on the onset of gel effect and the final conversion with polymerization conditions such as temperature, kinds and concentration of initiators. It was demonstrated further that the final conversion of polymerization in homogeneous ideal systems is only dependent on reaction temperature.