

示踪剂法氯乙烯聚合动力学试验技术的研究

车万里 梁斌 鲍春伟 王晶

(中国石化齐鲁分公司研究院, 山东淄博 255400)

摘要: 采用示踪剂法对氯乙烯悬浮聚合动力学试验技术进行了研究, 所得到的氯乙烯聚合转化率与重量法转化率结果吻合较好, 并对不同引发体系和变温聚合工艺的氯乙烯聚合体系进行了聚合动力学考察, 可为优化引发剂体系、缩短聚合时间和提高聚合产能提供理论基础。

关键词: 聚氯乙烯 聚合动力学 示踪剂 气相色谱

中图分类号: TQ316.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-9859(2011)03-0223-05

聚合动力学研究是高分子聚合技术开发的一项重要内容, 通常为操作工艺优化、装置扩能和工业聚合反应器设计等提供必要基础数据, 在分子聚合工艺开发中是不可或缺的环节。氯乙烯悬浮聚合工艺出现以来, 研究内容主要包括两个方面: 一是成粒机理(分散剂—搅拌—粒度控制—颗粒特性); 二是聚合机理(引发剂—聚合动力学—传热工程—温控—分子特性)^[1-3]。氯乙烯悬浮聚合在低转化率阶段属典型的自由基聚合, 当大分子链沉析出来后, 又具有两相聚合的特征, 对动力学进行描述的数学模型经历了从经验型到机理型的发展过程^[1-4]。能用于氯乙烯悬浮聚合转化率测定的方法有重量法、膨胀计法、量热法及示踪剂气体气相色谱法等。动力学研究可考察引发剂对氯乙烯聚合动力学影响规律, 指导合理选择引发剂品种和配伍, 充分发挥聚合釜的传热能力, 提高生产效率等。

常规高分子合成的转化率测试技术一般都不适用于氯乙烯悬浮聚合体系。因为在水、单体和多尺寸树脂粒子组成的高压混合体系中, 取样会遇到很大的机械操作麻烦, 试验操作过程中如何避免暴露在氯乙烯氛围中从而减少健康危害也是个很大的问题, 示踪剂色谱法可以解决上述困难^[5]。该方法是在聚合体系中加入一种惰性物质, 通过气相色谱仪跟踪分析气相中该惰性物质含量的变化, 根据数学模型求取转化率^[5-6]。本试验是搭建氯乙烯聚合动力学的试验装置, 考察部分条件的氯乙烯聚合动力学。

1 试验部分

1.1 试验原料

引发剂 A、B、C、D 以及防粘釜剂, 天津阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司; 分散剂 A, 日本合成化学; 分散剂 B, 陶氏化学; 分散剂 C、氯乙烯, 中国石化齐鲁分公司氯碱厂; 惰性气体, 上海沃格气体设备有限公司。

1.2 主要仪器设备

聚合设备为 10 L 不锈钢高压聚合釜, 带温度、压力传送器, 通过夹套水循环控温。动力学考察系统主设备是美国 PerkinElmer 公司的 Clarus500 气相色谱仪, 其配置为不锈钢填充柱、氢火焰离子检测器、电磁六通阀。

1.3 聚合过程及聚合动力学考察

冲洗干净聚合釜, 涂覆防粘釜剂, 按配方加去离子水、分散剂和引发剂, 抽真空至一定真空度后加氯乙烯单体, 搅拌一定时间后升温至反应温度, 同时启动气相色谱对聚合进行监测。待压力降到工艺控制点后加终止剂, 搅拌数分钟后排空出料。

2 结果与讨论

2.1 示踪剂法聚合动力学考察模型

1984 年, Langsam M 将示踪剂气相色谱法应用在氯乙烯聚合动力学考察研究中, 并推导了经

收稿日期: 2011-04-25; 修回日期: 2011-05-17。

作者简介: 车万里(1982—), 男, 本科, 工程师。2005 年毕业于吉林大学化学学院, 现从事高分子材料的开发与应用研究。电话: 0533-7586024, E-mail: chtramp@163.com。

验模型。1990 年,加拿大 McMaster 大学的谢士余、Hamielec A E 等详细研究了氯乙烯聚合转化率和示踪剂气体气相色谱响应峰间的关系,建立了完善的数学模型 Hamielec - Xie 模型^[5]。1996 年,浙江大学的黄志明、包永忠等在 Hamielec - Xie 模型的基础上,建立了计算机相联接的聚合动态实时考察系统^[1-2,7-8]。

在本试验中,考虑到其中的一些特定因素,选取了以 Hamielec - Xie 模型定量分析作为示踪剂的惰性气体在聚合体系各相(单体相、水相和聚合物相)中的分配情况,根据示踪剂在各相中的分配随转化率改变而变化和对示踪剂的质量衡算,得到了转化率与示踪剂气相色谱响应峰面积间关系的数学模型^[5]:

$$X = \frac{A(PM_{li}M_b + Q_iK_{bm}M_{vc}) - (P_0M_{i0}M_b + Q_0K_{bm}M_{vc})}{A[P(M_0 + M_{gx})M_b - K_{bm}M_{vc}M_0D_b / (K_{bp}D_p) - Q_xK_{bm}M_{vc}]}$$

- 式中: X ——单体转化率;
 A ——惰性气体色谱峰面积在转化率为 X 时与转化率为 0 时的比值;
 D_b ——惰性气体密度 g/L;
 D_p ——聚氯乙烯密度 g/L;
 K_{bm} ——惰性气体在单体中的亨利定律参数,MPa;
 K_{bp} ——惰性气体在聚氯乙烯中的亨利定律参数,MPa;
 M_0 ——氯乙烯单体初始加入量 g;
 M_{i0} ——初始游离氯乙烯单体的质量 g;
 M_{li} ——游离氯乙烯单体的质量 g;
 M_{wi} ——水相中氯乙烯单体的质量 g;

- M_{gx} ——氯乙烯单体在转化率 X 时的质量, g;
 M_b ——示踪剂惰性气体的相对分子质量;
 M_{vc} ——氯乙烯单体的相对分子质量;
 P ——任意时刻釜内体系总压力,MPa;
 P_0 ——初始釜内体系总压力,MPa;
 Q_i, Q_0, Q_x ——模型推导中所用的参量。

在数学模型中,除符号 A 之外,各符号可通过聚合参数、热力学参数^[9-10]计算得到。 A 代表任意时刻气相中惰性气体量与转化率 X 为 0(初始 $t=0$) 时惰性气体量的比值,而各时刻气相中惰性气体的量可以通过气相色谱仪精确测得,如图 1 所示。

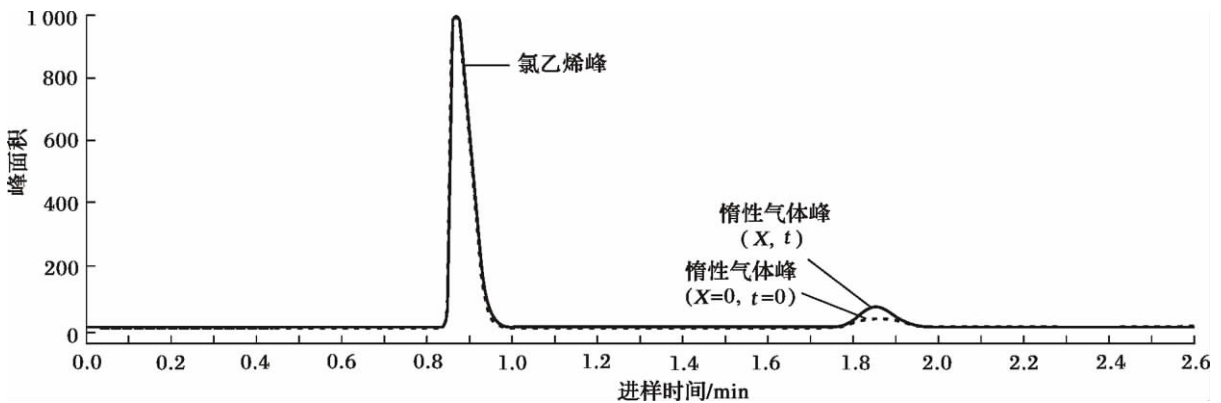


图 1 氯乙烯与惰性气体的气相色谱响应峰

在图 1 中,聚合初始 $t=0, X=0$ 时,气相中惰性气体在气相色谱仪中的响应峰面积为 A_{i0} ; 聚合 t 时刻、转化率 X 时,气相中惰性气体在气相色谱仪中的响应峰面积增大到 A_{ix} , 而气相中惰性气体的量与其气相色谱响应峰面积成正比,所以 $A =$

A_{ix}/A_{i0} 。气相色谱仪的作用就是测得数学模型中的参数 A 。

2.2 示踪剂法动力学试验系统的建立

氯乙烯聚合系统及动力学试验系统如图 2 所示。

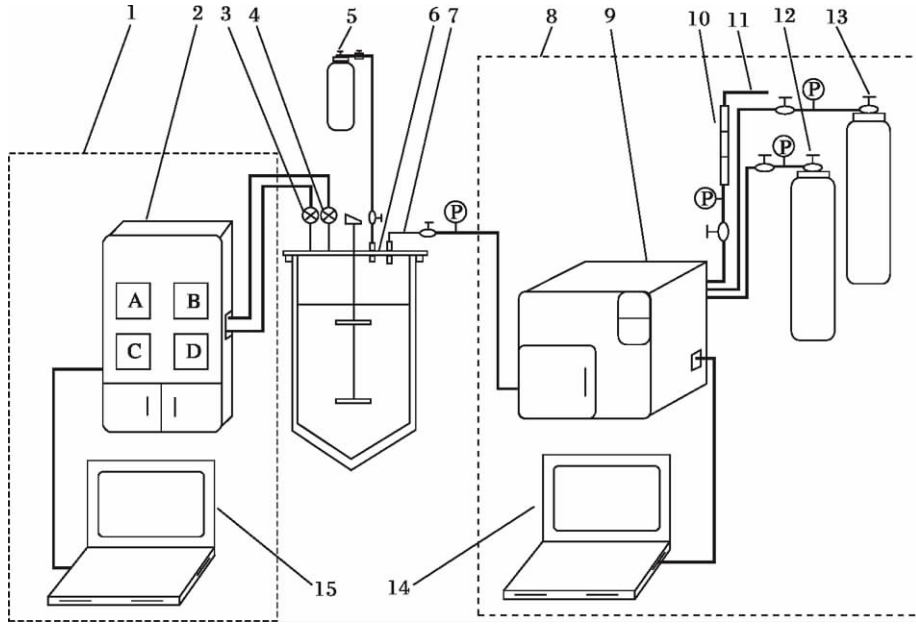


图 2 氯乙烯聚合系统及动力学试验系统

1—聚合控制系统; 2—仪表柜; 3—温度变送器; 4—压力变送器; 5—惰性气体罐; 6—聚合釜; 7—釜谱管线; 8—动力学监测系统; 9—气相色谱仪; 10—空气净化柱; 11—压缩空气; 12—高纯氮气; 13—高纯氢气; 14—动力学检测工作站; 15—聚合工作站

2.3 示踪剂法转化率与重量法转化率比较

示踪剂法计算单体转化率达到 50%、60%、70%、80% 左右时, 立即加入终止剂终止聚合, 排出未反应单体, 卸出浆料离心并烘干, 通过称重得到重量法转化率。表 1 为示踪剂法转化率与重量法转化率的比较。

表 1 示踪剂法转化率与重量法转化率的比较 %

示踪剂法	重量法	绝对误差
50.0	49.0	1.0
63.0	62.0	1.0
70.0	68.9	1.1
84.0	82.5	1.5

从表 1 中可以看出, 示踪剂法的转化率与重量法转化率相比高 1% ~ 1.5%。这是由于该动力学考察系统为实时在线考察, 在整个聚合过程中, 色谱检验需要有大约 2.0% 氯乙烯脱离于反应相, 因此实际参与聚合的氯乙烯是减量的, 导致模型计算值高于实际生成的聚合物量, 但总体上两者误差不超过 2%, 说明该数学模型能很好的反映聚合情况。

2.4 示踪剂法动力学试验技术的应用

应用该技术对不同聚合条件下的氯乙烯聚合动力学进行考察。

2.4.1 不同引发体系下氯乙烯聚合动力学考察

在试验温度下, 所用各引发剂的热力学参数列于表 2。

表 2 不同牌号树脂的引发剂分解速率常数及半衰期^[9-11]

牌号	聚合温度/°C	引发剂	分解速率常数/s ⁻¹	半衰期/h	摩尔浓度/(mol · L ⁻¹)	复合分解速率常数/s ⁻¹	复合半衰期/h
P1	57.0	A	0.76 × 10 ⁻⁴	2.54	7.56 × 10 ⁻⁴	1.17 × 10 ⁻⁴	1.65
		B	2.27 × 10 ⁻⁴	0.85	2.85 × 10 ⁻⁴		
P2	57.0	C	0.39 × 10 ⁻⁴	4.94	3.26 × 10 ⁻⁴	0.54 × 10 ⁻⁴	3.54
		D	0.76 × 10 ⁻⁴	2.54	2.33 × 10 ⁻⁴		
P3	57.9	A	0.86 × 10 ⁻⁴	2.25	5.42 × 10 ⁻⁴	1.31 × 10 ⁻⁴	1.47
		B	2.54 × 10 ⁻⁴	0.76	2.01 × 10 ⁻⁴		

图 3 和图 4 给出了该系统考察的不同聚合条件下的氯乙烯聚合动力学行为,可以看出整个聚合过程中氯乙烯聚合转化率和聚合速率。

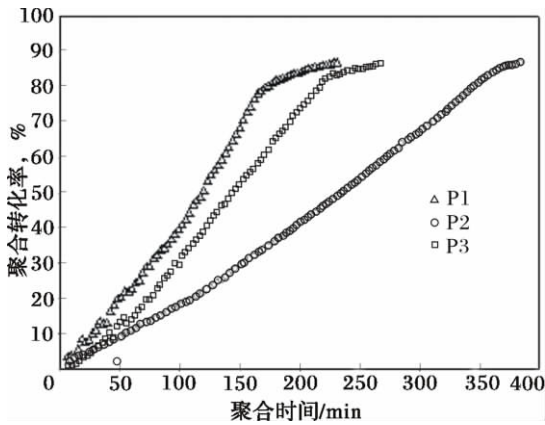


图 3 不同引发体系下的聚合时间—转化率关系

由图 3 可以看出,在相同聚合时间下,P1 聚合转化率最高,P2 聚合转化率最低。由图 4 可以看出 3 个聚合体系都有聚合加速现象,这是氯乙烯自由基聚合的典型特征。在聚合后期聚合速率都明显下降,相比之下,P2 整体聚合速率更平稳。但是结合图 4 可以发现,在聚合速率明显下降前,P1 聚合速率约为 0.3 ~ 0.6% / min, P2 聚合速率约为 0.1 ~ 0.2% / min, P3 聚合速率约为 0.2 ~ 0.5% / min。

综合考虑,得出 P1 的聚合工艺生产效率最高,P2 聚合工艺生产效率较低。因此,可以通过此动力学检测方法得出的动力学曲线比较出不同聚合条件下的聚合效率以及聚合过程的可控程度,从而为装置生产的改进提供一定的理论基础。

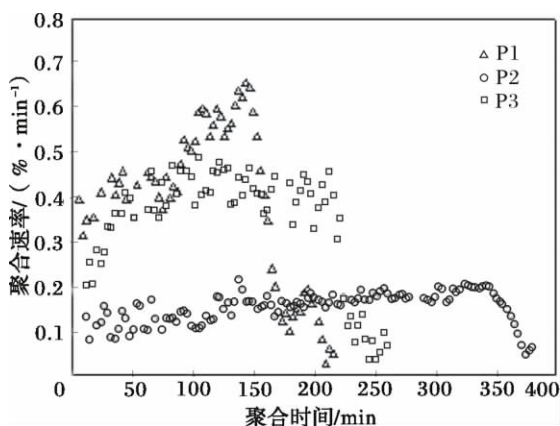


图 4 不同引发体系下的聚合时间—聚合速率关系

2.4.2 氯乙烯变温聚合动力学考察

工业生产中,聚氯乙烯树脂多由恒温聚合所得,为了提高聚合效率和改善高聚合度树脂的加工性能^[12],常在聚合后期(压力出现下降之后)适当提高聚合温度。图 5 为氯乙烯变温聚合和恒温聚合动力学行为。恒温聚合温度为 57 °C;变温聚合温度控制为:前期 57 °C 恒温聚合,压力下降 0.03 MPa 后,以一定的升温速率升温至 69 °C 聚合。

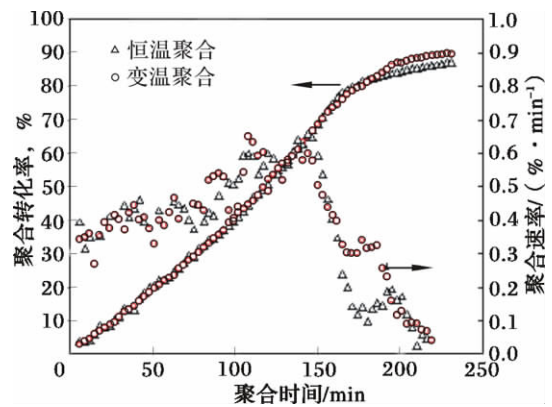


图 5 变温聚合与恒温聚合动力学行为

由图 5 可以看出,变温聚合在未升温前的动力学行为与恒温聚合相同;压力下降 0.03 MPa 后,变温聚合部分动力学行为与恒温聚合出现明显区别,聚合温度升高使聚合速率提高,在相同聚合时间里得到了更高聚合转化率。在工业上可通过关闭夹套冷水阀达到提升聚合温度的目的,既节能又提高生产效率。

3 结论

(1) 对氯乙烯悬浮聚合动力学检测方法进行了开发研究,通过建立的示踪剂法动力学检测系统对 3 个牌号的 PVC 树脂聚合过程进行了考察,用示踪剂法测定转化率的结果与传统的重量法结果吻合得较好。

(2) 通过对氯乙烯聚合动力学行为的考察,掌握了聚合配方和工艺对聚合动力学的影响规律,为今后聚合工艺优化、新产品开发、装置扩能及工业聚合反应器改进等提供必要的基础数据。

参考文献

[1] 潘祖仁,翁志学,黄志明. 悬浮聚合[M]. 北京:化学工业出版社,1997.

- [2] 潘祖仁,邱文豹,王贵恒. 塑料工业手册——聚氯乙烯[M]. 北京:化学工业出版社,1999.
- [3] 邴涓林,黄志明. 聚氯乙烯工艺技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [4] Xie T Y, Hamielec A E, Wood P E et al. Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: mechanism, kinetics and modeling [J]. Polymer Science, 1991, 32(3): 537-557.
- [5] Xie T Y, Hamielec A E, Wood P E et al. Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: conversion and tracer Response Relationship [J]. Polymer Science 1990, 41: 2327-2347.
- [6] 宋世谟,庄公惠,王正烈. 物理化学[M]. 3版. 北京:高等教育出版社,1991.
- [7] 黄志明,包永忠,单国荣,等. 氯乙烯悬浮(本体)聚合用过氧化物引发剂[J]. 中国氯碱,2005(2): 16-19.
- [8] 黄志明,郭开诚,包永忠,等. 氯乙烯悬浮聚合计算机在线实时检测及智能化[J]. 聚氯乙烯,2001(5): 5-8.
- [9] 单国荣,翁志学,黄志明,等. 氯乙烯聚合用引发剂的研究[J]. 聚氯乙烯,2000(1): 31-34.
- [10] 单国荣,翁志学,黄志明,等. 过氧化物复合引发剂分解动力学模型及应用[J]. 高等学校化学学报,2000,21(11): 1979-1981.
- [11] 吕挺,单国荣,黄志明,等. 新型过氧化物引发剂引发氯乙烯悬浮聚合动力学[J]. 化工学报,2007,58(10): 2675-2679.
- [12] Xie T Y, Hamielec A E, Wood P E et al. Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: molecular-weight development [J]. Polymer Science, 1991, 32(6): 1696-1702.

STUDY ON KINETICS OF VINYL CHLORIDE POLYMERIZATION BY TRACER METHOD

Che Wanli, Liang Bin, Bao Chunwei, Wang Jing

(Research Institute of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo Shandong 255400)

Abstract: Tracer method was used to study the kinetics of vinyl chloride polymerization. The polymerization conversion rate was in good agreement with that by gravimetric method. Meanwhile, kinetics of vinyl chloride polymerization at different initiator systems and different temperature were investigated. This method could offer theoretical data to optimize the initiator system, shorten polymerization time and improve polymerization production.

Key words: PVC; polymerization kinetics; tracer; gas chromatography

(上接第222页)

参考文献

- [1] 仇振琢,魏旭华. 胶渣综合利用[J]. 环境科学丛刊, 1991, 12(2): 22-26.
- [2] 张继光. ZRP分子筛在FCC中的工业应用[J]. 工业催化, 1999, 7(2): 38-46.
- [3] 孙书红,王宁生,闫伟建. ZSM-5沸石合成与改性技术进展[J]. 工业催化, 2007, 15(6): 6-10.

STUDY ON REUSE OF COLLOID RESIDUE FROM FCC CATALYST

Zhang Zhimin

(Qilu Branch of SINOPEC Catalyst Co., Zibo Shandong 255336)

Abstract: The composition of colloid residue was analyzed to determine the pilot scheme of the synthesis of shape-selective zeolite. Results showed that the colloid residue from FCC catalyst could replace part of silicon source to produce shape-selective zeolite, which had no effect on the catalyst quality.

Key words: shape-selective zeolite; colloid residue; silicon; aluminum