



半连续乳液聚合动力学模型*

王文俊 李伯耿 于在璋 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所, 杭州, 310027)

摘要 介绍半连续乳液聚合动力学模型的研究进展及建模方法。归结出3种形式模型: 基础模型、具体模型与通用模型。指出通常从一些假定出发, 根据质量平衡、能量平衡及反应机理建立模型方程, 通过模型参数估计、已有模型参数的利用及模型变量的求取, 使用数值方法求解模型。

关键词 半连续乳液聚合, 反应动力学, 数学模型

1 引言

半连续乳液聚合具有易控制反应速率、放热速率、粒子形态、共聚物组成等优点, 因此在工业上应用甚广。随着现代工业的发展, 自动控制在化工生产中得到广泛应用, 控制技术成功与否, 受到对反应机理的了解程度及所建立的动力学数学模型(下简称模型)准确程度的影响。数学模型还可用来预测反应过程单体转化速率与重要的产物性质(如分子量与分子量分布、粒径与粒径分布、共聚物组成与组成分布等), 进一步提高人们对半连续乳液聚合的反应机理的认识, 因此, 有关动力学数学模型的研究极具实际意义。本文将介绍有关半连续乳液聚合动力学数学模型的研究情况, 同时提出建模的方法及技巧。

2 半连续乳液聚合动力学数学模型的研究现状

对于半连续乳液聚合动力学数学模型, 现有研究者^[1~21]针对不同单体体系(如氯乙烯^[2]、丙烯酸丁酯(BA)/醋酸乙烯(VAc)^[4,5,9,10,14]、丙烯腈(AN)/偏氯乙烯^[5]、甲基丙烯酸甲酯(MMA)/BA^[5]、苯乙烯(St)/AN^[7]、St/丁二烯^[6,15,16]、丙烯酸甲酯(MA)/VAc^[8,11,12]、丙烯酸乙酯(EA)/MMA^[13,21]、EA/MMA/St^[17]、

St/MA^[18]、VAc^[19]), 采用不同的操作方法(如“饥饿”法^[4,7,8,10,12,17,19,20]、开环控制进料的“半饥饿”法^[8,12,13,17,18]及“在线”(On-line)检测共聚物组成闭环控制进料的“半饥饿”法^[9,14~16,21])进行了研究。采用“饥饿”法时, 体系中不存在单体液滴, 而“半饥饿”法则有单体液滴存在。多数模型研究时考虑纯单体进料方式, 也有些模型考虑单体乳液进料^[3,7,12,13]。研究者根据各自的体系, 从不同的角度及目标函数出发, 提出了各自的数学模型。

对于半连续乳液聚合, 将每一步基元反应都考虑在内的基础模型由于受各种条件的限制, 目前还未见报道。现有模型大多是针对特殊体系(如某种单体或一系列单体)的具体模型。也有一些研究者^[3,5,9]提出了对所有过程都适用的通用模型。这些通用模型包括了整个体系中一系列情形, 具有较大的指导性, 但使用准确性较差; 具体模型更具使用价值, 它还可分为两类, 一类可描述许多过程的几个特性^[2,3,11,13,17,18,21]; 另一类则描述几种过程的许多特性^[4,6,7,12,19,20]。

此外, 现有模型考虑的仅是存在种子条件下的粒子生长阶段的动力学特征, 不讨论复杂的粒子成核过程, 这也是顾及建模的方便。

3 动力学数学模型

在半连续乳液聚合中, 重要的物理、化学过程包括自由基的产生、粒子成核、链增长、自由

* 国家自然科学基金资助项目。

基与单体进出乳胶粒子的传质过程、粒子集聚、粒子结构变化、反应体系体积变化、聚合过程中重要的速率常数(如单体增长速率常数 k_p 、自由基终止速率常数 k_t)变化等。

模型中使用的反应参数通常大于可控制的变量数,而可人为直接控制的模型条件仅有引发剂与乳化剂的选择、反应器类型及其流混模式的选择、温度、加料方式及速度。因此直接进行模型求取较困难,特别是当重要的反应步骤并非单一机理时尤为严重。又由于每一反应步骤很难分开研究,使得模型参数估计变得困难。文献在进行参数估计时不少都参照已有的参数模型进行估算。

3.1 模型基本假定

为简化模型,建模时常采用一些假定,文献中的主要假定有如下几种。

(1) 反应体系中的乳胶粒子呈球形且单分散,各粒子中的单体浓度相同。对实际分散粒子体系,Gilmore 等^[19]则使用了修正的近似单分散方法。

(2) 总粒子数($N = N_P V_R$)不变,无新粒子生成,无粒子集聚或凝聚。这里 N_P 为单位体积胶乳所含粒子数, V_R 为胶乳总体积。但也有考虑粒子数变化的,如 Min 等^[2]在模型中考虑了粒子的集聚与胶束成核形成新的粒子;Urquiola 等^[12]则在 VAc/BA 的共聚过程考虑均相二次成核问题。

(3) 单体的传质速率远大于聚合速率,或忽略单体在水相的扩散阻力^[3],认为单体可立即扩散入聚合物粒子中。

(4) 单体在反应体系各相中易达到热力学平衡。

其他假定皆由不同作者根据具体体系及所要求的目标函数而提出的,如水溶性较小单体聚合时忽略水相聚合、聚合物粒子中的自由基浓度采用拟稳态假定等。

实际研究过程发现,半连续聚合过程的有些体系在反应进行中 N 能基本保持不变,而很多情形则存在 N 随反应进行逐渐减少或增大,

此时使用假定 2 就存在较大偏差。如果聚合物粒子的粒径分布较宽或者反应过程传质很慢,各相中单体存在平衡的假定以及各 j 相中的 i 单体浓度($[M_i^j]$)与粒径无关的假定是不太确切的。

3.2 模型的建立

半连续乳液聚合动力学数学模型的建立基于胶乳中单体的质量平衡、能量平衡以及反应速率方程。对于共聚合反应则有

质量平衡:

$$F_i - R_{Pi} V_R - R_{Wi} V_W = \frac{d([M_i^R] V_R)}{dt} = \frac{d([M_i^W] V_W + [M_i^P] V_P)}{dt} \quad (1)$$

式中, F_i 为 i 单体的进料速率; R_{Pi} 、 R_{Wi} 分别为 i 单体在乳胶粒与水相反应速率; V_W 为水相体积; t 为反应时间; 下标 R、P、W 分别代表胶乳相、粒子相与水相。

$$\frac{d}{dt} \{V_R \rho_R C_p (T - T^{(0)})\} = \sum_{i=1}^n \{F_i MW_i C_{pi} (T_{in} - T^{(0)}) + F_W MW_W C_{pw} (T_{in} - T^{(0)})\}$$

$$\begin{aligned} \text{能量平衡} &+ \sum_{i=1}^n \{(-\Delta H_{pi}) R_{Wi} V_W\} \\ &+ \sum_{i=1}^n \{(-\Delta H_{pi}) R_{Pi} V_R\} \\ &- U_{je} A_{je} (T - T_{je}) \end{aligned} \quad (2)$$

式中, ρ 为密度, C_p 为比热容; T 为反应温度; MW 为分子量; ΔH_p 为聚合反应热; U 为反应装置传热面的传热系数; A 为传热面面积; 上标 (0) 与下标 in、je 分别表示基准值、物料入口及夹套。

反应速率方程:

$$R_{Pi} = \left(\sum_{l=1}^n K_{pli} P_l^{\bar{n}} \right) \frac{[M_i^P] \bar{n} N_P}{N_A} \quad (3)$$

$$R_{Wi} = \left(\sum_{l=1}^n k_{pli} P_l^W \right) [M_i^W] [R_W] \quad (4)$$

式(3)与(4)中, $\bar{n}$ 为单位粒子中平均自由基数; N_A 为阿佛加德罗常数; $[R_W]$ 为水相自由基总浓度; P_l 为聚合物最终结构单元为 l 单体的自

由基的反应概率。表达为:

$$P_i^j = \frac{\alpha_j}{\sum_{i=1}^n \alpha_i} \quad (5)$$

对于二元共聚体系: $\alpha_1^j = k_{p21}[M_1^j]$ (6)

$$\alpha_2^j = k_{p12}[M_2^j] \quad (7)$$

对于三元共聚体系:

$$\alpha_1^j = (k_{p31}k_{p21}[M_1^j] + k_{p21}k_{p32}[M_2^j] + k_{p31}k_{p23}[M_3^j])[M_1^j] \quad (8)$$

$$\alpha_2^j = (k_{p12}k_{p31}[M_1^j] + k_{p12}k_{p32}[M_2^j] + k_{p32}k_{p13}[M_3^j])[M_2^j] \quad (9)$$

$$\alpha_3^j = (k_{p13}k_{p21}[M_1^j] + k_{p23}k_{p12}[M_2^j] + k_{p13}k_{p23}[M_3^j])[M_3^j] \quad (10)$$

此外,体积变化:

$$\begin{aligned} \frac{dV_R}{dt} &= \frac{dV_W}{dt} + \frac{dV_P}{dt} = \frac{F_W MW_W}{\rho_W} + \sum_{i=1}^n \frac{F_i MW_i}{\rho_i} \\ &- V_R \sum_{i=1}^n \left[R_{Pi} MW_i \left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_{pol}} \right) \right] \\ &- V_W \sum_{i=1}^n \left[R_{Wi} MW_i \left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_{pol}} \right) \right] \quad (11) \end{aligned}$$

式中,下标 pol 为聚合物; F_W 为水的进料速率; F_i 为单体 i 的进料速率。

研究 N 变化的作者^[2,6,12,19]还考虑了粒子数的平衡,并由此了解体系的粒径分布变化情况。由于研究角度、出发点的差异,粒子数平衡式的简繁程度不同,大致可归结为以下等式

(总粒子数随时间变化速率)+(反应体系体积增减引起的粒子数的变化速率)=(反应物体积收缩引起的单位体积粒子数的增加速率)+(粒子集聚引起的粒子数变化速率)+(胶束与聚合物粒子合并引起的粒子数变化速率)+(胶束生成粒子的速率)+(水相成核生成粒子的速率) (12)

式(1)~(12),当总进料速率 F 为零时,变为间歇聚合,因此半连续乳液聚合模型可用以描述间歇乳液聚合。

3.3 模型中有关变量与参数的确定

建立的模型中存在许多待定的变量与参数,而这些变量与参数确定的正确与否决定了模型最终预测结果的准确性。模型中待定的变

量主要有 $\bar{n}$ 、 $[R_W]$ 与 $[M_i^j]$ 。

不同模型中 $\bar{n}$ 的求取的方法不同,常用的是 Smith-Ewart 微分递推方程^[22]

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} &= (N_{i-1} - N_i)\sigma + [(i+1)N_{i+1} \\ &- iN_i]k + [(i+2)(i+1) \\ &N_{i+2} - i(i-1)N_i]k_i/\nu \end{aligned} \quad (13)$$

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^n iN_i / \sum_{i=1}^n N_i \quad (14)$$

式(13)、(14)中, N_i 为含 i 个自由基的粒子数; σ 为自由基进入单一粒子的平均速率; k 为自由基由粒子中逃逸出来的速率常数; ν 为单一粒子体积。式(13)较复杂,其通用的解析解迄今未得到。文献^[23~30,35]分别给出该递推方程在各种特定条件下的简化 $\bar{n}$ 方程式。最近, Li 等^[31]通过数学推导,提出了一个简单的近似解析解,适用于各种情况。

对于非稳态情况 ($dN_i/dt \neq 0$):

$$\bar{n} = \frac{2\sigma(1 - e^{-q})}{(k+q) - (k-q)e^{-q}} \quad (15)$$

$$\text{式中 } q = \sqrt{k^2 + 4\sigma f_1 k_i/\nu} \quad (16)$$

$$f_1 = 2(2\sigma + k)/(2\sigma + k + k_i/\nu) \quad (17)$$

对于稳态情况 ($dN_i/dt = 0$):

$$\bar{n} = \frac{2\sigma}{k+q} \quad (18)$$

文献^[8,12,17]还使用了 Hansen 与 Ugelstad^[32~34]提出的式(13)稳态情况下的解

$$\bar{n} = \frac{a^2/8}{m + \frac{a^2/4}{m+1 + \frac{a^2/4}{m+2 + \dots}}} \quad (19)$$

$$\text{式中 } a = \left(\frac{8k_a N_A [R_W] \nu}{k_{ip}} \right)^{1/2} \quad (20)$$

$$m = \frac{k N_A \nu}{k_{ip}} \quad (21)$$

式中, k_a 为自由基进入粒子速率常数; k_{ip} 为聚合物粒子中平均终止速率常数。

此外, Makgawinata^[4]、Omi^[5] 及 Gilmore^[36]等分别使用各自提出的求解 $\bar{n}$ 的半经验方程。

水相自由基总浓度 $[R_W]$ 的求解通过如下

的平衡关系式获取,计算过程常利用拟稳态假定:

$$\frac{d[R_w]}{dt} = 2fk_d[I] + k_n \left(\frac{N}{V_w} \right) / N_A - k_d[R_w] \left(\frac{N}{V_w} \right) / N_A - \sum_{i=1}^n R_{wi} - k_{tw}[R_w]^2 \quad (22)$$

式中, f 为引发速率; k_d 为引发剂降解速率常数; $[I]$ 为水相引发剂浓度。

单体在各相浓度 $[M_i]$ 的求取常用分配系数法^[5,10,18,21]与热力学平衡方

法^[8~9,11~13,17~18,20]两种方法。分配系数法通过实验确定单体在各相中的分配情况,较热力学平衡法方便,但它的求取受实验条件的影响很大,同时该方法中未真正考虑胶乳中的胶体性质^[37]。热力学平衡法由 Ugelstad^[38]提出,它以各相中单体的偏摩尔自由焓相等为基础,通过计算各相中单体的偏摩尔自由焓获得单体在各相中的浓度。偏摩尔自由焓的计算式如下:

$$\begin{aligned} (\overline{\Delta G}/RT)_i^j &= \ln \Phi_i^j + \sum_{k=1}^n (1 - m_{ik}) \Phi_k^j + \sum_{k=1}^n \chi_{ik} \\ &+ \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=k+1}^n \Phi_k^j \Phi_l^j (\chi_{ik} + \chi_{il} - \chi_{ld} m_{ik}) \\ &+ \frac{2\tau v_i}{r_j RT} \end{aligned} \quad (23)$$

式中, $\overline{\Delta G}$ 为摩尔自由能; R 为气体常数; Φ_i^j 为 j 相中 i 组分的体积分率; m_{ik} 为组分 i 与 k 链段等价数目比值; V_i 为组分 i 的摩尔体积; r_j 为 j 相的半径; τ 为界面张力; χ_{ik} 为组分 i 与 k 的相互作用参数。

水、单体及聚合物在各相间的总平衡关系为:

$$\sum_{i=1}^n \Phi_i^p + \Phi_{pol}^p = 1 \quad (24)$$

$$\sum_{i=1}^n \Phi_i^w + \Phi_w^w = 1 \quad (25)$$

$$\sum_{i=1}^n \Phi_i^d + \Phi_w^d = 1 \quad (26)$$

$$\Phi_i^w V_w + \Phi_i^p V_p + \Phi_i^d V_d = V_i \quad (27)$$

$$\Phi_w^w V_w + \Phi_w^d V_d = V_w \quad (28)$$

$$V_p = V_{pol} / \Phi_{pol}^p \quad (29)$$

式中,下标 d 为单体液滴相。

热力学平衡方法可较有效地用于估算各相的单体浓度。但其计算复杂,同时如果聚合物粒子的粒径分布宽或传质速率很慢时,该方法的使用受到限制。

模型中重要的反应动力学参数与物理参数的选用与确定是保证模型结果正确不可少的一环,目前多采用已发表的间歇乳液聚合数据,数据的选用通常都考虑存在凝胶效应的情形(即扩散控制条件)。但由于缺乏某些重要的模型参数值,以及许多已有的参数值不够精确与适用范围的限制,使得模型计算结果存在较大的偏差,有些有用的性能数据难以测算。由于半连续乳液聚合本身机理复杂,使得许多模型仍停留在对某些引入的物理化学参数的估计,未能利用模型估计重要的动力学参数。此外,受上述提及的条件限制,某些模型仍停留在半经验水平^[4]。

3.4 模型的求取

对半连续乳液聚合数学模型的求解,一些作者利用许多假定与简化获得某一方面的解析解。如 Wessling^[1]与 Dimitratos^[10]利用拟稳态假定,分别对半连续乳液均聚与共聚条件下的单体总质量平衡关系式进行求解,经简化都获得饥饿条件下 R_p 与 F 之间的关系式:

$$1/R_p = 1/F_i + G_i \quad (30)$$

式中 G_i 为常数。该关系式与实验结果相符。文献^[4]也用转化率与时间的半经验方程求解粒径、速率等的关系式。

模型的复杂性决定了解析求解只能获得特殊条件下的结果,不可能了解一般条件下半连续反应的特点,因此目前求解多使用数值法,求解模型方程(1)~(4)、(11)与其他参数条件共同组成的偏微分方程组,常用的算法有 Runge-Kutta 法、Simpson 法、Newton-Raphson 法、Gear 法等,具体算法的选用还需根据具体的模型结构确定。

4 结语

半连续乳液聚合的建模对于深入认识半连

续乳液聚合过程的定态和动态特性、进行过程的设计优化与自动控制是非常重要的。近来这方面的研究十分活跃,但由于受到各种条件限制(诸如对反应动力学机理的缺乏了解、缺乏动力学参数与物理化学参数数据以及一些模型的假定尚不能为实验结果所确认),目前半连续乳液聚合模型还很不完善,许多仍停留在半定量水平,多数模型仅限于描述聚合速率与单体滴加速率之间的关系。此外估计模型关键的参数尚存在困难,有些工作尚待提高,目前有些研究者正在进行这方面的尝试工作。

5 参考文献

- 1 Wessling R A. J Applied Polymer Sci, 1968, 12: 309~319
- 2 Min K W, Gostin H I. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1979, 18(4): 272~278
- 3 Omi Shinzo, Negishi Makoto, Tanaka Jiro, et al. J Chem Eng Japan, 1983, 16(3): 248~251
- 4 Makgawinata T, El - Aasser M S, Klein A, et al J Dispersion Sci Tech, 1984, 5(3&4): 301~322
- 5 Omi Shinzo, Kushibiki Koji, Iso Mamora. Polymer Eng Sci, 1987, 27(6): 470~482
- 6 Broadhead T O, Hamielec A E, Macgregor J F. Makromol Chem Suppl, 1985, 10/11: 105~128
- 7 Omi Shinzo, Negishi Makoto, Kushibiki Koji, et al. Makromol Chem Suppl, 1985, 10/11: 149~158
- 8 Arzamendi G, Asua J M. J Applied Polymer Sci. 1989, 38: 2019~2036
- 9 Dimitratos J, Georgakis C, El - Aasser M S, et al. Computers Chem Engng, 1989, 13(1/2): 21~33
- 10 Dimitratos J, El - Aasser M S, Georgakis C, et al J Applied Polymer Sci, 1990, 40: 1005~1021
- 11 Arzamendi G, Asua J M. Ind Eng Chem Res, 1991, 30: 1342~1350
- 12 Urquiola B, Arzamendi G, Leiza J R, et al. J Polymer Sci, Part A: Polymer Chem, 1991, 29: 169~186
- 13 Arzamendi G, Leiza J R, Asua J M. J Polymer Sci, Part A: Polymer Chem, 1991, 29: 1549~1559
- 14 Dimitratos J, Georgakis C, El - Aasser M S, et al. Chem Eng Sci, 1991, 46(12): 3203~3218
- 15 Kozub D J, Macgregor J F. Chem Eng Sci, 1992, 47(4): 929~942
- 16 Kozub D J, Macgragor J F. Chem Eng Sci, 1992, 47(5): 1047~1062
- 17 Arzamendi G, de la Cal J C, Asua J M. Angew Makromole Chem, 1992, 194: 47~64
- 18 Van Doremaele G H J, Schoonbrood H A S, Kuria J, et al. J Applied Polymer Sci, 1992, 45: 957~966
- 19 Gilmore C M, Pochlein G W, Schork F J. J Applied Polymer Sci, 1993, 48: 1449~1460
- 20 Li B, Brooks B W. J Applied Polymer Sci, 1993, 48: 1811~1823
- 21 Leiza J R, de la cal J C, Meira G R, et al. Polymer Reaction Eng, 1992 - 93, 1(4): 461~498
- 22 Smith V W, Ewart R H. J Chem Phys, 1948, 16: 592~599
- 23 Stockmayer W H. J Polymer Sci, 1957, 24: 314~317
- 24 O'Toole J T. J Applied Polymer Sci, 1965, 9: 1291~1297
- 25 Lichti G, Gilbert R G, Napper D H. J Polymer Sci: Polym Chem Ed, 1977, 15: 1957~1971
- 26 Ugelstad J, Mork P C, Aasen J O. J Polymer Sci, Part A - 1. 1967, 5: 2281~2288
- 27 Gardon J L. J Polymer Sci. Part A - 1. 1968, 6: 665~685
- 28 Hawkeet B S, Napper D H, Gilbert R G. J Chem Soc: Faraday Trans I, 1975, 71: 2288~2295
- 29 Ballard M J, Napper D H, Gilbert R G. J Polymer Sci: Polymer Chem Ed, 1981, 19: 939~954
- 30 Nomura M, Kubo M, Fujita K. J Applied Polymer Sci, 1983, 28: 2767~2776
- 31 Li B, Brooks B W. J Polymer Sci, Part A: Polymer Chem, 1993, 31: 2397~2402
- 32 Ugelstad J, Hansen F K. Rubber Chem Tech, 1976, 49: 536~609
- 33 Hansen F K, Ugelstad J. J Makromol Chem, 1979, 180: 2423~2434
- 34 Hansen F K, Ugelstad J. Emulsion Polymrization. ed I Pirma. New York: Academic Press, 1982, 51~92
- 35 Kubota H, Omi S. J Chem Eng Japan. 1972, 5(1): 39~43
- 36 Gilmore C M, Poehlein G W, Shork F J. J Applied Polymer Sci, 1993, 48: 1461~1473
- 37 Guillot J. Makromol Chem Suppl, 1985, 10/11: 235~264
- 38 Ugelstad J, Mørk P C, Mfutakamba H R, et al. NATO ASI Ser, Ser E, 1983, 67: 51~99

Mathematical Models of Kinetics for Semi – continuous Emulsion Polymerization

Wang Wenjun, Li Bogeng, Yu Zaizhang, Pan Zuren

(*Institute for Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Summary The progress in the research of kinetics modeling for the semi – continuous emulsion polymerization was introduced, and the method of the modeling was discussed also. It was summed up that there exist three types of model, the fundamental model, real model, and general model. Model equations, which were set up by means of some assumptions, and according to mass balance, energy balance and polymerization rate equation, were solved by the numerical method combined with evaluation of model parameters, use of known model parameters and calculating methods of model variables.

Key words Semi – continuous emulsion polymerization, Reaction kinetics, Mathematical model



(上接第 56 页)

Development of Polyolefin Resin Process and New Products of Foreign Countries

An Jiangquan

(*Chemical Technology Research Institute of Lanzhou Chemical Industry Corporation, Lanzhou, 730060*)

Summary This article introduces the latest progresses of polyolefin resins in production technology and new products development in foreign countries, and points out that metallocene catalysts, Catalloy technique and Spherilene technique are the spotlight of development and research. Metallocene catalysts technique is especially cared about because it can precisely control the molecular of polymer and can "custom – tailor" polymers of various structions, according to the user's requirements. Metallocene catalysts technique provides the possibility for developing more polyolefin resins of high performance.

Key words Polyolefin, New Products, Process, LLDPE, Metallocene catalysts, PP