

·成果简介·

# 偏氯乙烯/氯乙烯悬浮共聚动力学、成粒机理和聚合釜放大技术

潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所,杭州 310027)

[关键词] 偏氯乙烯,悬浮聚合,聚合动力学,成粒机理,聚合釜

偏氯乙烯(VDC)共聚物是阻透性特优的材料,广泛用于食品、医药、军需品的包装,我国年耗量约8 000 t,加工能力超过万吨。但VDC共聚树脂却全部依赖进口,聚合技术也受封锁而无法引进,本课题正是在这一背景下开展研究工作的,是国家自然科学基金“八五”重大项目“化学工程中重大基础研究——传质分离过程与化学反应过程”的课题之一。

VDC均聚物是结晶性聚合物,不熔、不溶,无法加工成膜。但VDC与适量氯乙烯(VC)共聚后,可使结晶度适当降低,熔体流动性增加,加工性能改善,而对薄膜阻透性牺牲不多。若共聚物分子量(MW)控制得当,可以保证膜强度。问题在于如何调节其组成、MW及粒度诸指标,使阻透性、强度、成膜性诸性能综合平衡,达到最佳状态。共聚物组成、MW等分子特性和共聚速率受聚合反应机理和动力学控制,可以归入聚合机理主线的范畴;共聚树脂的粒度和形态,受搅拌特性和分散剂性质控制,则列入成粒机理主线。经对进口树脂进行剖析,得知1%四氢呋喃溶液的相对黏度为1.44—1.52,粒度约0.45 mm。我们按这两参数作为控制指标,开展上述两条主线的基本规律、模型化和放大技术的研究,以最终达到确定共聚配方工艺、操作制度,以及反应器构型和放大设计的目的,为“八五”国家攻关任务的完成奠定基础。

## 1 聚合反应机理

反应机理着重研究众多因素与共聚物组成、分子量(或黏度)、共聚速率间的定量关系,建立模型,尤其是随单体转化率或时间的变化规律,并进行机

理剖析。

### 1.1 共聚物组成和分布<sup>[1,2]</sup>

为控制共聚物组成,首先测得3个温度下VDC/VC的竞聚率,其中45℃时两单体的竞聚率分别为2.98和0.175。对于这样一对相差较大的竞聚率,如VC用量不多,进行一次投料,控制适当的单体最终转化率,可以预见到,先后生成的共聚物中VDC组成分布并不宽。

我们同时采用转化率与单体组成关系的全积分式和作者提出的简化积分式,来计算共聚物组成和分布随转化率的变化,发现都能与实验结果良好吻合。起始VDC/VC重量比为85/15,最终转化率80%时,共聚物中VDC平均组成为91.2 wt%,波动在94.5%—81.5%范围内,组成分布不宽,吹膜性能良好,达到预期结果。

### 1.2 共聚物分子量模型<sup>[1,3]</sup>

引发剂浓度、温度、转化率等许多因素对VDC/VC共聚物的分子量都有影响。聚合初期,分子量随转化率不断升高;但在转化率>35%以后,分子量变化趋平,即与转化率无关,据此建立了共聚物黏均分子量与引发剂浓度、温度间的数学模型。对于特定分子量,除了可以预先设定这两因素的条件外,我们更进一步区别出向过氧化二碳酸二环己酯和过氧化二碳酸二异丙酯(IPP)两种引发剂链转移常数的差异,判明了乐于采用IPP的原因,并根据黏均分子量/温度间的定量关系,提出用升温操作制度来调节分子量的措施。

### 1.3 聚合速率<sup>[1,4]</sup>

VDC和VC均聚速率都很快,但VDC/VC共聚

国家自然科学基金“八五”重大项目,批准号29290508。

本文于1998年2月13日收到。

速率却慢得多,即使采用过氧化二碳酸酯类高活性引发剂,聚合时间也要 20 h 左右,其原因主要是交叉终止。我们根据沉淀聚合的特征,建立了 35—65℃ 下的速率模型,并由实验求得模型参数。这一成果最终可用来计算放热速度随转化率的变化,以作为聚合釜传热设计的依据。

## 2 成粒机理

悬浮聚合体系一般处在湍流状态,搅拌剪切力所造成的单体液滴分散-聚并平衡成为宏观成粒机理的基础。促使液滴分散的动力是搅拌剪切力,而不同聚合阶段的阻力有界面能、黏性能和弹性能。对动态成粒过程发现,聚合物平均粒径随转化率呈 S 形曲线而增加:搅拌强度一定时,聚合阶段初期(0—20% 转化率),主要阻力为界面能,控制着单体液滴分散的程度。VDC/VC 共聚 20% 转化率是一特征转化率,此时粒度增长速率最大,表明黏并最剧。当形成相当量聚合物(20%—40% 转化率)后,液滴内黏度增大,液滴聚并增加,转由黏性能控制。转化率 40% 时,粒子固化,不再黏并,粒度趋向定值,故称该转化率为恒粒点。这点以后就由弹性能控制。上述两临界特征转化率不受分散剂用量、搅拌转速、聚合温度、水油比等因素影响,仅决定于单体种类,例如 VC 均聚时,两转折点分别为 6% 和 15%,远较 VDC/VC 共聚体系的低。随着分散剂用量和相比的增加,粒子增长速率减小,最终平均粒径变细。根据这一宏观成粒机理特征,为制备规整粗粒 VDC/VC 共聚物,设计变速搅拌控制粒度的操作制度。

## 3 聚合釜放大技术

VDC/VC 共聚速率既慢,VDC 聚合热又低,放热速度不大,传热问题并不突出。因此聚合釜搅拌放大设计的重点放在液滴分散和粒度控制上,顺便顾及固液悬浮和传热。

分散剂性质和搅拌特性是影响聚合物颗粒特性的两大因素。在分散剂固定的条件下,搅拌则成为

主要因素。VDC/VC 共聚树脂是规整粗粒,控制目标为  $0.45 \text{ mm} \geq 95\%$ ,  $0.12 \text{ mm} \leq 3\%$ 。聚合釜非几何相似放大目标是从 5 L 小釜,放大到  $5 \text{ m}^3$ ,为千吨中试装置配套,并提出  $20 \text{ m}^3$  釜的放大设计方案,与万吨级生产装置配套。

我们初步选定中长型釜,采用二层桨,下层主桨为三叶后掠式,上层副桨为二叶副桨,配指形挡板。

按单位体积功率放大的搅拌研究程序如下:先进行 5 L 槽搅拌模试和 5 L 小聚合釜小试,确定供放大用的单位体积功率数值;然后经  $5 \text{ m}^3$  聚合釜内的搅拌试验和聚合试验考核修正。最后确定功率准数  $N_p$  与雷诺数  $Re$  的关联式,以及搅拌转速  $n$  与单位体积功率  $P_v$  的关联式。根据粒度和体系特征,发现,作为放大准则的单位体积功率远较常用釜低。

根据放大准则,提出聚合釜搅拌变速范围,采用变速操作制度,获得了合格的粒度。

对上述聚合反应机理和成粒机理两条主线的系统研究结果,提供了  $5 \text{ m}^3$  聚合釜的设计方案,放大一次成功,并为 VDC/VC-15 和 VDC/VC-20 两种共聚树脂在  $5 \text{ m}^3$  釜中生产提供了配方和升温变速操作制度;进一步为  $20 \text{ m}^3$  聚合釜和万吨级设计提供了基础和依据,解决了以上关键问题,保证了“八五”国家重点科技攻关项目“偏氯乙烯共聚树脂及膜加工技术”的顺利完成,因而获得了 1995 年化工部科技进步奖一等奖;发表论文 7 篇。

此外,还进一步研究了 VDC/MA 的共聚动力学模型、颗粒特性等问题,为开发另一新品种作技术储备,并发表了 5 篇论文。

## 参 考 文 献

- [1] 刘龙孝,翁志学,黄志明等. 化工学报, 1993, 44(1): 73—80.
- [2] 刘龙孝,黄志明,翁志学等. 合成树脂及塑料, 1993, 10(2): 19—22.
- [3] Liu Longxiao, Weng Zhixue, Huang Zhiming et al. Makromol Chem., Macromol Symp., 1992, 63: 183—188.
- [4] 刘龙孝,翁志学,黄志明等. 高分子材料科学与工程, 1993, 9(6): 111—114.

## KINETICS, PARTICLE FORMATION MECHANISM AND SCALE-UP OF REACTOR FOR VINYLIDENE CHLORIDE/VINYL CHLORIDE SUSPENSION COPOLYMERIZATION

Pan Zuren

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

**Key words** vinylidene chloride, suspension polymerization, polymerization kinetics, particle formation mechanism, polymerization reactor