

[研究简报]

过氧化物复合引发剂分解动力学模型及应用

单国荣 翁志学 黄志明 潘祖仁

(浙江大学化工系, 高分子科学与工程研究所, 杭州 310027)

关键词 过氧化物; 引发剂; 分解动力学

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)11-1779-03

过氧化物分解动力学是控制自由基聚合反应的重要因素。单一的过氧化物在某一温度下只有固定的分解速率常数, 而聚合反应往往需要在较宽的温度范围调节聚合反应速度和聚合物质量。单一引发剂无法满足要求, 工业上常常使用多种(高、中、低活性)引发剂复合^[1,2]。过氧化物引发剂分解速率常数测定方法主要有碘量法^[3]和示差扫描量热法(DSC)^[4]两种。单一引发剂分解动力学基本符合Arrhenius模型, 有时也会出现诱导分解现象^[5]。VC悬浮聚合单一引发剂用量已有理论估算^[6], 但多元复合引发剂用量未见研究, 史悠彰^[7]曾提出用“折合浓度”的方法计算二元复合引发剂用量, 但这种方法没有明确的物理意义, 不甚合理。本文从速率可加性原理, 推导出多元复合过氧化物引发剂分解动力学模型, 并用实验进行了验证, 应用该模型能预测VC悬浮聚合动力学行为。

1 实验部分

过氧化新癸酸异丙苯酯(Tx99)、过氧化新癸酸-2, 4, 4-三甲基戊酯(Tx151)、过氧化二碳酸双(2-乙基己酯)(TxEHP)、过氧化新癸酸特丁酯(Tx23)、过氧化新庚酸叔丁酯(Tx257)、过氧化双(3, 5, 5-三甲基己酯)(Tx36)均由天津阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司提供。

在特定温度、稀释溶剂、酸性介质、溶剂介质和金属离子条件下, 由KI饱和溶液与未分解的过氧化物反应, 用Na₂S₂O₃标准溶液滴定测定过氧化物浓度。

用示踪气体气相色谱法在线实时检测系统研究VC悬浮聚合动力学。其原理是用一种不参与反应的情性物质作为示踪剂, 用反应过程中气相情性物质含量变化来反映转化率的大小。

2 结果与讨论

2.1 过氧化物浓度的测定 采用碘量法测定过氧化物引发剂浓度时, 金属离子催化剂和溶剂的选择十分重要。悬浮聚合一般采用油性过氧化物引发剂, 而碘量法则用KI和Na₂S₂O₃水溶液测定, 因此选择亲油溶剂(氯仿)和亲油亲水两亲溶剂(异丙醇)进行比较, 发现亲油溶剂的测定误差很大(大于70%); 而两亲溶剂可使反应体系保持均相, 反应完全, 精度高, 相对误差小于1%, 因此异丙醇是优先选用的溶剂。过氧化物类型较多, —O—O—键键能不一, 欲使其完全分解, 必须加入金属离子催化剂, 实验发现Cu²⁺对过氧化酯类、Fe³⁺对过氧化二酰类催化作用明显; 过氧化二碳酸酯类由于—O—O—键键能较弱, 分解速度快, 无须加催化剂。

2.2 单一过氧化物分解动力学 用碘量法测定了Tx99, Tx151, TxEHP, Tx23, Tx257, Tx36等过氧化物在不同温

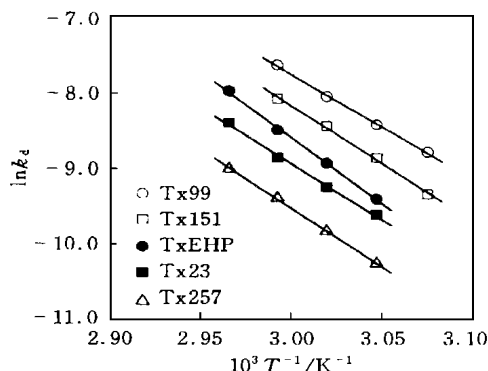


Fig 1 Relationship between decomposition rate constant of peroxides and temperature

度下的分解速率常数,求得各过氧化物分解反应的频率因子和活化能(图 1 和表 1). 工业上通常以半衰期为 1 h 和 10 h 的温度表示过氧化物的活性,实验数据与 A KZO 公司提供的数据比较见表 1.

Table 1 Kinetic parameters of initiator decomposition

Initiator	Frequency factor A/s^{-1}	Activation energy $E_d/(kJ \cdot mol^{-1})$	$t/ (t_{1/2}= 1 h)$		$t/ (t_{1/2}= 10 h)$	
			Found	A KZO company	Found	A KZO company
Tx99	4.53×10^{14}	115.03	53.9	56	37.0	38
Tx151	2.12×10^{16}	126.82	57.4	57	41.7	40
TxEHP	9.00×10^{18}	144.76	60.4	64	46.3	47
Tx23	3.00×10^{15}	123.52	63.0	64	46.4	46
Tx257	1.80×10^{16}	130.11	67.2	68	50.9	50
Tx36	2.84×10^{15}	128.34	76.6	77	59.2	59

2.3 多元复合过氧化物分解动力学模型 几种过氧化物进行复合后的分解速率常数与过氧化物的种类和配比有关,若单纯用实验测定多元复合过氧化物的分解速率常数,只能得到离散的实验点,不能发挥多元复合过氧化物的优势,因此有必要建立多元复合过氧化物分解动力学模型.过氧化物分解反应方程和分解速率方程为:

$$I \xrightarrow{k_d} 2R^{\cdot}, R_d = 2k_d[I] \tag{1}$$

根据速率可加性,多元复合过氧化物引发剂分解速率等于几个单一过氧化物引发剂分解速率之和,即

$$R_d = \sum_{i=1}^n (R_d)_i \tag{2}$$

$$k_d[I] = \sum_{i=1}^n (k_d)_i [I]_i \tag{3}$$

$$k_d = \sum_{i=1}^n (k_d)_i \frac{[I]_i}{[I]} = \sum_{i=1}^n (k_d)_i f_i \tag{4}$$

式中: R_d 和 $(R_d)_i$, k_d 和 $(k_d)_i$, $[I]$ 和 $[I]_i$ 分别为复合引发剂和引发剂 i 的分解速率、分解速率常数、浓度, f_i 为复合引发剂中引发剂 i 的摩尔分率.利用式(4),只要知道单一过氧化物引发剂的分解速率参数(频率因子和活化能)以及摩尔分率 f_i ,就可以计算任意温度、任意过氧化物种类、任意配比下的多元复合过氧化物引发剂的分解速率常数.

2.4 多元复合过氧化物分解动力学 实验详细测定了 Tx151/Tx23 二元复合体系在不同温度和配比情况下的复合过氧化物引发剂分解速率常数,与模型值的比较见图 2.还测定了其它几个二元、三元和四元复合过氧化物引发体系的分解速率常数,与模型值比较见表 2.可见,此模型为多元复合过氧化物分解动力学实验数据所证实.

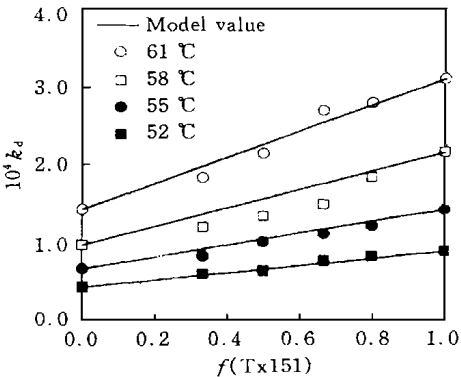


Fig 2 Decomposition rate constants vs molar fraction of peroxide mixtures

Table 2 Comparison of model value with experimental data of decomposition rate constants of peroxide mixtures

Peroxide mixture (in molar ratio)	$t/$	10^{-4} Experimental data/ s^{-1}	10^{-4} Model value/ s^{-1}
Tx99/Tx23(0.666 7/0.333 3)	58	2.19	2.46
Tx151/TxEHP(0.666 7/0.333 3)	55	1.35	1.22
Tx99/TxEHP(0.666 7/0.333 3)	58	2.60	2.57
TxEHP/Tx257(0.666 7/0.333 3)	58	1.05	1.06
TxEHP/Tx23/Tx36(0.576 4/0.241 2/0.184 4)	57	0.93	0.88
Tx99/TxEHP/Tx23/Tx36(0.393 6/0.393 6/0.120 6/0.092 2)	51	0.78	0.74

2.5 应用 工业上通常采用高、低活性的过氧化物复合来满足聚合反应工程的要求.以 VC 悬浮聚合为例,若高、低活性的两种过氧化物选择得当,可使聚合反应放热比较均匀,从而缩短聚合时间.但是,高、低活性的两种引发剂的选择多凭经验确定,再由实验进行修正.

将本文提出的多元复合过氧化物动力学模型运用到 Xie 等^[18]提出的 VC 悬浮聚合动力学模型的仿

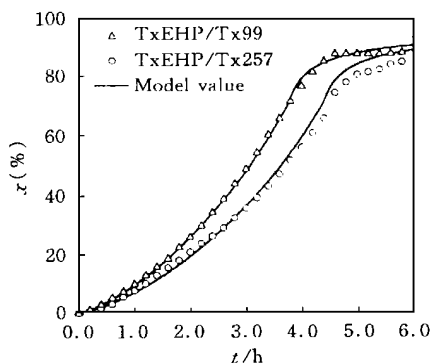


Fig 3 Conversion-time curves of VC polymerization with peroxide mixture as initiators at 57

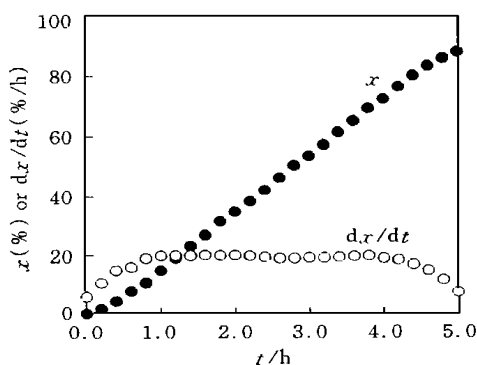


Fig 4 Conversion-time curve of VC polymerization with TxEHP/Tx23/Tx36 as initiator at 57
conversion obtained by on-line real-time determining system; exothermic rate

真计算方法中, 可以预测VC 悬浮聚合动力学情况, 图3 曲线为预测值, 点为氯乙烯悬浮聚合在线适时检测系统得到的实验点, 说明该分解动力学模型能指导多元复合过氧化物引发剂用量的确定

应用本文提出的多元复合过氧化物动力学模型, 还可以了解VC 悬浮聚合的放热情况, 实现VC 恒速聚合(即在压降前, 聚合放热不平衡系数小于1.10)的目的。图4 是以TxEHP/Tx23/Tx36 三元复合引发剂设计的VC 恒速聚合, 经计算, 压降前放热不平衡系数为1.06, 达到VC 恒速聚合要求

参 考 文 献

- 1 Iwasaki S., Tanaka T.. JP 07 252307[P], 1995
- 2 Yamamoto R., Morimoto T.. JP 07 278207[P], 1995
- 3 Van Sickle D. E. J. Organic Chem. [J], 1969, **34**(11): 3 446—3 451
- 4 CA IQ i-Zhen(蔡启振), YU Zai-Zhang(于在璋), LI Bao-Fang(李宝芳) *et al.* Synth Rubber Ind (合成橡胶工业) [J], 1982, (1): 36—38
- 5 PAN Zu-Ren(潘祖仁), YU Zai-Zhang(于在璋). Free Radical Polymerization(自由基聚合) [M], Beijing: Chemical Industry Press, 1983: 96
- 6 PAN Zu-Ren(潘祖仁). Polyvinyl Chloride(聚氯乙烯) [J], 1979, (3): 8—13
- 7 SHI You-Zhang(史悠彰). Theory and Practice on Polymer Chemistry of Polyvinyl Chloride(聚氯乙烯高分子化学的理论与实践) [M], Hangzhou: Zhejiang Sci and Technol Press, 1988: 99
- 8 Xie T. Y., Hamielec A. E., Wood P. E. *et al.* J. Vinyl Technol [J], 1991, **13**(1): 2—25

Decomposition Kinetic Model of Peroxide-mixed Initiator and Its Application

SHAN Guo-Rong^{*}, WENG Zhi-Xue, HUANG Zhi-Ming, PAN Zu-Ren

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

Abstract After studying the measurement method of peroxide concentration by iodometry, the decomposition kinetics of five types of peroxides were investigated in detail. On the basis of the additive property for rate, a decomposition kinetic model of peroxide-mixed initiator has been deduced. The model values of decomposition rate constant coincided with the experimental data. The kinetic behavior of the vinyl chloride suspension polymerization with peroxide mixture as initiators can be predicted by using the model of decomposition rate constant of peroxide mixture and simulating the model of vinyl chloride polymerization.

Keywords Peroxide; Initiator; Decomposition kinetics

(Ed: H, L)