

# PMMA 聚合原料净化路线对比分析

王莉洪<sup>1,2</sup>, 王 硕<sup>2</sup>, 孟玲珍<sup>2</sup>, 杨金胜<sup>2</sup>, 谭志勇<sup>1\*</sup>

(1. 长春工业大学化学工程学院, 吉林 长春 130012;

2. 中国石油吉林石化公司研究院, 吉林 吉林 132021)

**摘要:**就 PMMA 原料净化工艺进行阐述, 分析了 PMMA 聚合原料中杂质含量对 PMMA 聚合工艺影响及其处理方法。

**关键词:**聚甲基丙烯酸甲酯; 甲基丙烯酸甲酯; 净化; 杂质; 精制

中图分类号: TQ314

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)09-0181-02

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.09.038

## Comparative analysis on purifying routes for raw materials of PMMA

WANG Li-hong<sup>1,2</sup>, WANG Shuo<sup>2</sup>, MENG Ling-zhen<sup>2</sup>, YANG Jin-sheng<sup>2</sup>, TAN Zhi-yong<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Research Institute of PetroChina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, China)

**Abstract:** The purification process of PMMA raw materials is described, and the influences of impurity content in raw materials on PMMA polymerization process and corresponding treatment methods are analyzed.

**Key words:** polymethyl methacrylate; methyl methacrylate; purification; impurities; refining

聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 是甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的均聚物或共聚物, 俗称有机玻璃。PMMA 是一种综合性能优异的透明材料, 具有极好透光性、表面光泽性和优良耐候性能, 并具有良好后加工性能, 广泛应用于汽车、建筑、广告、医学、通讯、电子等领域, 是汽车车灯、液晶显示器、导光板、装饰灯具、广告灯箱、镜片、光盘、光纤等不可缺少材料。

## 1 原料

MMA 自由基聚合合成 PMMA, 原料中所含有杂质成分对 PMMA 聚合产生破坏性影响, 加入 MA 可提高 PMMA 的热氧分解温度。MMA、MA 是 PMMA 聚合反应原料, 需要精制后才能用于聚合反应。MMA、MA 物理化学性能见表 1。

表 1 MMA、MA 物理化学性能

MMA		MA	
性能	指标	性能	指标
化学式	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	化学式	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
分子质量	100.12	分子质量	86.09
熔点/°C	-48	熔点/°C	-75
溶解性	溶于乙醇、乙醚、丙酮等	溶解性	微溶于水
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.944	相对密度	0.95
闪点/°C	10	沸点/°C	80.0

MMA 含有的杂质成分及精制后的要求如表 2<sup>[1]</sup> 所示。MMA 中杂质含量要求精细, 尤其对水含量要求严格, 因为水存在会影响 MMA 聚合产物雾度和透光率。

表 2 精制后 MMA 中杂质含量要求

杂质名称	沸点/°C	质量分数/%
丙烯酸甲酯	80.5	0.005 左右
甲基丙烯酸乙酯	117	0.05~0.10
二丙酮醇	165	0.03~0.07
甲基丙烯酸	161	0.005~0.05
异丁酸甲酯	92.6	0.008 左右
水	100	0.05~0.07

## 2 实验方法

PMMA 原料精馏装置主要是精制 MMA、MA 和甲苯等原料, 去除其中杂质, 最终得到精制合格聚合原料。可通过精馏塔串联、分子筛分离及膜分离技术等方法, 起到精制、精分、脱水、脱阻、脱色等效果。

工业生产中 PMMA 聚合主要原料为 MMA、MA、甲苯, 所以对这 3 种物质原料要求有严格限制, 如色泽、纯度、外观等, 同时因为 MMA 有自聚特性, 所以 MMA 在运输和储存过程中要添加阻聚剂, 但

收稿日期: 2018-11-09; 修回日期: 2019-07-18

作者简介: 王莉洪 (1974-), 女, 硕士生, 工程师, 从事 PMMA 助剂的研究开发工作, jh-wlihong@petrochina.com.cn; 谭志勇 (1975-), 男, 教授, 研究方向为多项多组分聚合物、工程塑料改性及合金化, 通讯联系人, 55709512@qq.com。

在聚合过程中阻聚剂又成为聚合障碍,所以对原料精制要求中包括了阻聚剂要求。

PMMA 聚合反应前原料技术指标如表 3 所示。

表 3 PMMA 聚合反应前原料技术指标

名称	MMA	MA	甲苯
外观	无色透明液体	无色透明液体	偶有发黄
质量分数/%	≥99.80	≥99.50	≥98.4
色度( $P_t-C_0$ 色号)	≤10	≤10	≤40
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.942~0.946	0.956	0.865~0.868
水质量分数/%	≤0.05	≤0.05	
阻聚剂/(mg·kg <sup>-1</sup> )	7~10	≤100	

经过精制后的原料脱色、脱阻、脱水。

### 2.1 方法一:精馏塔串联

将原料倒入精馏釜中,通过冰机向精馏塔冷凝器提供指定温度乙二醇溶液。精馏塔操作控制在真空范围~0.1 MPa 或常压进行。缓慢加热精馏釜至 60~70℃,控制釜底温度在指定范围内,进行全回流操作,控制回流量在正常范围,控制塔顶温度在 35~40℃。对塔顶物料进行取样分析,以获得精制合格聚合原料。精馏单元简单示意如图 1。

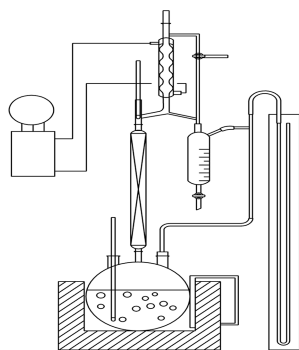


图 1 原料精制釜示意图

PMMA 聚合反应原料精制后达到技术指标如表 4 所示。

表 4 PMMA 聚合反应精制后原料技术指标

名称	MMA	MA	甲苯
外观	无色透明	无色透明	无色透明
纯度%	≥99.9	≥99.5	≥98.4
色度( $P_t-C_0$ 色号)	≤5	≤10	≤40
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.942~0.946	0.956	0.865~0.868
水质量分数/%	≤0.02	≤0.02	
阻聚剂/(mg·kg <sup>-1</sup> )	≤5	≤5	

可见,经过精制后的 MMA 阻聚剂质量分数小于 5%,MA 阻聚剂质量分数小于 5%,MMA 和 MA 的水质量分数小于  $200 \times 10^{-6}$ ,甲苯颜色透明,符合 MMA 聚合反应要求。

### 2.2 方法二:分子筛去除杂质

分子筛是常见除杂、脱水材质,通常 PMMA 聚合反应原料除杂分子筛选用为 4A 或 3A 分子筛。本实验采用 13X 型分子筛,孔径  $\phi$  3~5 mm,使用前需对其进行活化处理,即用 5% NaOH 去离子水溶液常温常压下浸泡 24 h,后去离子水反复冲洗,100℃烘干使用<sup>[2-3]</sup>。

处理前后 MMA 中杂质含量测定如表 5 所示。

表 5 13X 分子筛除杂数据(质量分数)分析 %

名称	13X 吸附前	13X 吸附后
丙烯酸甲酯	0.0801	0.0334
甲基丙酸甲酯	0.0058	0.0054
MMA	99.7478	99.8308
甲苯	0.1663	0.1304
颜色	无色透明	淡黄色

通过表 5 可见,经过分子筛吸附处理后 MMA 原料对丙烯酸甲酯、甲基丙酸甲酯、甲苯有不同程度吸附作用,原料经吸附后颜色变黄,核磁-质谱未检测出其他物质含量明显变化,分子筛具有吸附作用,同时具有催化作用,会有极少量酚类物质被催化氧化成醌类物质,带颜色。经过分子筛吸附后,MMA 可再次通过精馏净化、除杂、脱色。

同时也发现,分子筛吸附会增加操作流程,如分子筛活化、再生、分子筛的阻力降等问题都会成为 MMA 原料净化中必须考虑的问题。

### 2.3 膜分离技术初步探究

膜分离技术是实用性分离技术,对于气-液分离、液-液分离、液-固分离都有非常好的分离效果,尤其在近年,膜分离技术广泛应用于各大化工领域<sup>[4]</sup>。

如纳滤膜和反渗透膜,压力差 0.001~0.01 MPa,透过物为水、溶剂等。膜功能为脱除溶液中的无机盐、离子、低分子、糖类、氨基酸、BOD、COD。超滤膜压力差为 0.01~0.1 MPa,透过物为水、溶剂、离子和小分子,膜功能为脱除溶液中的胶体、大分子、菌类、病毒、热源、蛋白质等。

透析膜透过物为离子、低分子、酸和碱,浓度差为 0.001~0.01 MPa,脱除溶液中的盐类及低分子离子、氨基酸、糖类、BOD、COD。

(下转第 187 页)

细颗粒,由于粒径很小,颗粒间的作用力相对较大,极易导致颗粒的团聚,颗粒间相互黏着常会造成沟流,极难流化。

表1 第三次试验入炉粉煤粒径分布

粉煤粒径/mm	比重/%	粉煤粒径/mm	比重/%
<0.05	20.21	0.3~0.4	1.86
0.05~0.105	29.86	0.4~0.5	5.88
0.105~0.2	12.12	0.5~0.6	7.14
0.2~0.3	8.14	>0.6	14.98

表2 第四次试验入炉粉煤粒径分布

粉煤粒径/mm	比重/%	粉煤粒径/mm	比重/%
<0.05	24.33	0.3~0.4	21.36
0.05~0.105	18.66	0.4~0.5	4.52
0.105~0.2	15.21	0.5~0.6	3.97
0.2~0.3	9.86	>0.6	2.09

## 4 结语

(1)通过中试循环流化床气化装置的前4次投料试验,总结出3~6 m/s的流化气速有助于核心反应器稳定流化,很大程度降低了颗粒团聚。

(上接第182页)

由于甲基丙烯酸甲酯为有机强溶剂,一般有机膜没有办法处理,膜在液体中会很快被腐蚀,新型材质有机膜可以考虑陶瓷膜净化提纯,该膜材质为陶瓷材质,可以耐有机溶剂,但截留杂质由于物料体系特别性,该陶瓷膜设备密封件材料需要订做特别防腐。膜分离技术应用可极大简化原料精制过程、精制步骤、装置操作空间,是一种绿色环保操作方式。

## 3 结论

PMMA 聚合物原料主要为 MMA 和 MA 等有机

(2)循环倍率表征循环流化床流化状态以及反映传质传热效率。在中试装置中固体循环质量流率( $G_s$ )受到流化气速、床层存料量等因素共同影响。

(3)中试装置新增进煤 B 系列,改善提升段中部固体颗粒团聚程度,保护测温热电偶,有助于实现核心反应器流化长周期稳定运行。

(4)中试装置核心反应器要求入炉煤粉粒径分布在设计值内,避免颗粒团聚。

## 参考文献

- [1] 李洪钟,郭慕孙.回眸与展望流态化科学与技术[J].化工学报,2013,64(1):52-62.
- [2] 孙子文,陈岱琳,钟文琪,等.快速流化床颗粒团聚的识别和表征研究[J].工程热物理学报,2018,39(4):800-805.
- [3] 夏新念,蔡洪涛.对颗粒流态化流动逻辑关联式新模型的实证分析[J].化学工程,2017,45(12):61-65.
- [4] 卢利强.气固流态化的多尺度离散模拟[D].北京:中国科学院研究生院(过程工程研究所),2015.
- [5] 刘丙超,王胜胜,苏鲁书,等.多层进气提升段扩径预提升段流动特性研究[J].石油炼制与化工,2018,49(4):51-57.
- [6] 房倚天,王志青,李俊国,等.多段分级转化流化床煤气化技术研究开发进展[J].煤炭转化,2018,41(3):1-11.
- [7] 杨秀娟,阎维平.烟气流态化褐煤干燥与非稳态传热传质过程研究[J].热力发电,2018,47(4):1-8. ■

物,具有一定化学腐蚀性,鉴于此,MMA、MA 原料分离提纯可以兼具考虑精馏塔精馏、分子筛匹配,同时适当运用膜分离技术进一步分离提纯,起到对原料分离纯化作用。

## 参考文献

- [1] 田丽娜.特厚有机玻璃生产中 MMA 本体聚合动力学与传热耦合研究[D].杭州:浙江大学,2006.
- [2] 卢瑶瑶,栾英豪,杨景辉.4A 分子筛吸附甲基丙烯酸甲酯中水分的研究[J].塑料工业,2011,39(7):76-78.
- [3] 姜洋,张永强,王志伟,等.分子筛吸附甲基丙烯酸甲酯中微量水分的研究[J].无机盐工业,2006,38(12):29-31.
- [4] 王学松,郑领英.膜技术[M].北京:化学工业出版社,2013. ■

欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>