

抗冲级苯乙烯-马来酸酐共聚树脂的 本体半连续中试研究

王平¹ 夏燕敏¹ 陈智强¹ 黄源² 曹堃² 李伯耿²

(1.上海石油化工研究院,上海 201208; 2.浙江大学聚合反应工程国家重点实验室,浙江 杭州 310027)

摘要:在原有二元 SMA 中试装置上进行了抗冲级 SMA 的本体半连续中试研究,考察了补加速度、搅拌转速、添加少量溶剂等因素对中试反应及产品性能的影响,试验结果表明现有设备虽然在传热能力上尚欠不足,但通过调整聚合工艺,可以制得与国外同类产品性能相当的抗冲级 SMA 产品。

关键词:抗冲级 SMA;半连续;中试

中图分类号:TQ325

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)01-0029-04

Study on semi-continuous bulk polymerization for impact-resistant SMA in a pilot plant

WANG Ping¹, XIA Yan-min¹, CHEN Zhi-qiang¹, HUANG Yuan², CAO Kun², LI Bo-geng²

(1. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China;

2. State Key Lab of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The effects of reaction time, heat transfer, mixing effects and solvents on a pilot plant and properties of product were studied during scaling up the process of the semi-continuous bulk polymerization of impact-resistant SMA in the pilot plant. Under the current conditions, slowing the reaction rate is one of the methods to ensure the heat transfer and the quality of product. A little solvent can reduce viscosity of the system while the heat transfer is improved a lot. Impact-resistant SMA prepared has the equivalent properties similar to the overseas products.

Key words: impact-resistant SMA; semi-continuous bulk polymerization; pilot plant

抗冲级苯乙烯-马来酸酐共聚树脂(SMA)是 SMA 系列产品中的一个重要组成部分,它既保持了二元 SMA 良好的耐热性、加工性、与玻纤的亲及马来酸酐特有的反应性能,又具有了较好的力学性能,可部分取代耐热 ABS。国外于 20 世纪 70 年代实现了抗冲 SMA 的工业化,目前主要有 Nova 化学公司的 Dylark 系列、Bayer 公司的 Cadon 系列和 DSM 公司的 Stapron S 系列,主要应用于汽车、电子、电器等行业,国内尚无产品报道。

上海石油化工研究院及其合作单位已于 2001 年实现二元 SMA 工业化生产^[1],目前正在开发抗冲级 SMA,已基本完成小试工作^[2-3],现已开展了中试半连续研究工作,已有部分产品达到 Dylark240、Cadon152 和 Stapron S 中的 SM500 的性能。

1 实验

1.1 原料

苯乙烯(St),聚合级;马来酸酐(MA),高纯级;高顺胶(PB),牌号 BR9004;过氧化二苯甲酰(BPO),化学纯;乙苯(EB),工业级;丁酮(MEK),工业级。

1.2 试验装置

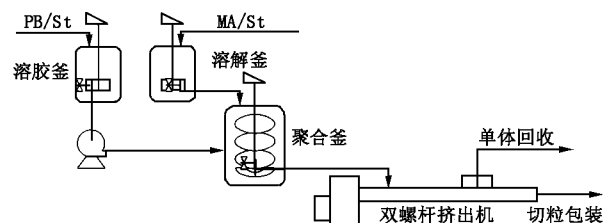


图 1 抗冲级 SMA 本体半连续中试流程

收稿日期:2002-09-28

作者简介:王平(1964-),男,大学,工程师;夏燕敏(1967-),女,大学,高工,主要从事苯乙烯系列树脂的合成及应用研究,通讯联系人,

021-68462197-6310, xym@sript.com.cn。

聚合采用 800 L 不锈钢釜,搅拌为双螺带 + 异型锚 ($d/D = 0.95$);脱挥采用排气式双螺杆挤出机 ($\Phi 58 \times 48$),流程示意图 1。

1.3 聚合方法

将橡胶粉碎后投入溶胶釜中的苯乙烯中搅拌溶解 10 h 左右,在接近反应温度的反应釜中先预投橡胶的苯乙烯溶液、部分引发剂,开启搅拌到预定转速,待回升至反应温度后再以预定的速度补加马来酸酐的苯乙烯溶液和剩余引发剂,反应过程中聚合温度保持恒定。

1.4 分析

固含量 (S , 样品干重/样品湿重 $\times 100\%$) 及聚合转化率 (C , 样品中 SMA 质量/单体中苯乙烯和马来酸酐质量 $\times 100\%$) 使用重量法。

热性能及机械性能测试包括:拉伸强度、抗冲强度、弯曲强度、弯曲模量、热变形温度、维卡耐热温度,均按照相应的 ASTM 标准测定。

共聚物中橡胶相形态观测:将少量聚合物溶液直接涂在载玻片上选择合适目镜进行相差观察;将压成薄片的样条在低温下脆断,取断面用混合酸刻蚀后再作喷金处理,SEM 观察断面并拍照。

橡胶粒子粒径及其分布:将样品在丁酮溶液中溶解后,用激光粒径仪测定。

2 结果与讨论

中试是实验室研究过渡到工业化的关键阶段。在采用几何相似放大时,反应器的热负荷与釜径的三次方成比例地增加,而反应器的传热面积仅与釜径的二次方成比例地增加^[4],因此反应器放大后传热的矛盾变得突出,釜的放大倍数往往受传热的限制。现有的中试反应釜靠夹套进行传热,缺乏必要的内构件,因此在进行抗冲级 SMA 的中试过程中,由于橡胶的引入带来的黏度增加可能会在传热方面出现一些问题,在反应控制和产品性能方面有一定影响,故进行相应研究。

2.1 补加速度的影响

由于反应单体的活性差异,活性较大的单体必须采用连续补加的方式引入聚合体系中,才能保持共聚产物组成的均匀性^[4]。由于 MA 与 St 的共聚速率远大于 St 的自聚速率,因此很大程度上补加速度影响着聚合速率。

2 L 小试釜的补加速率为 120 mL/h (补加时间为 6 h),由于中试反应釜的传热能力有限,因此在相同的总补加量下设计了两组补加速度 Q : 48 L/h (6

h), 29 L/h (10 h), 试验结果见表 1。

表 1 补加速度的对比

序号	$Q/L \cdot h^{-1}$	t/h	$T/^\circ C$	$S/\%$	$C/\%$	MA 质量分数/%
B3	48	5.0	113	43.4	40.7	10.0
B7	29	5.7	110	38.9	35.5	10.0

序号	PB 质量分数/%	拉伸强度/MPa	抗冲强度/ $J \cdot m^{-1}$	弯曲模量/MPa	热变形温度/ $^\circ C$
B3	10.8	46	39	2493	99
B7	13.3	37	138	2368	100

注: t 为实际补加时间; MA、PB 质量分数为产物中的含量。

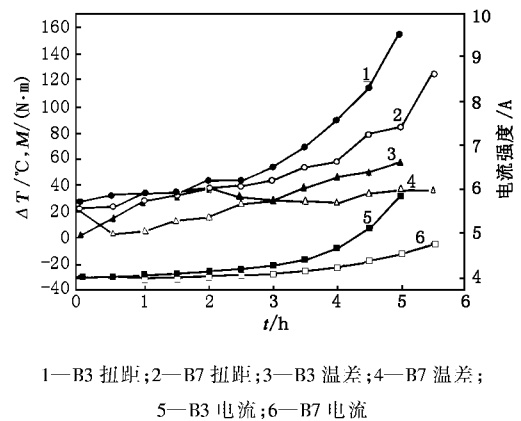


图 2 反应速度对温差、扭矩与电流的影响

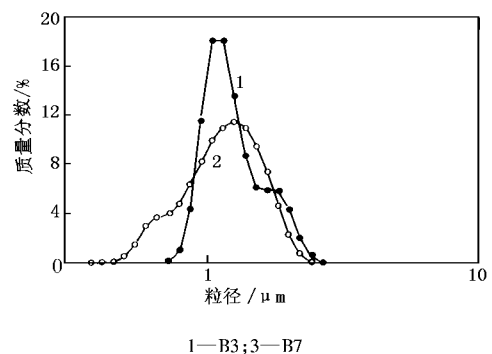
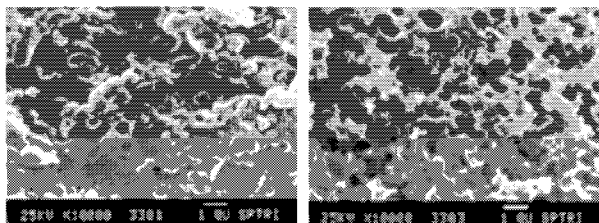


图 3 反应速度对粒径的影响

从图 2 及表 1 可看出, B3 按照小试的补加速度进行放大, 现有设备的传热能力显然不能满足要求; 为了传热的需要, 搅拌必须维持在高转速下, 这在高黏状态下使得搅拌功耗激增, 因此按照小试的补加速度不能稳定控制传热, 抗冲性能也遭到极大破坏。B7 采取较小的补加速度, 在较为温和的反应条件下进行, 综合性能得到了保证。图 3 是粒径分析的结果, 同样可以看出快速反应和强烈搅拌使得小粒子部分大大增加, 这对抗冲性能很不利。

从图4可以看出,B7呈现较好的两相结构,B3后期强烈搅拌造成的剧烈反应破坏了转相后形成的海岛结构,橡胶粒子的形态造成破坏,并发生了严重的交联,因此使得抗冲性能大大下降。



(B3)

(B7)

图4 不同补加速度对产物形态的影响
(扫描电镜,放大1万倍)

2.2 搅拌转速的影响

常用的反应器放大规则有叶端线速度相等(nd)、保持粒径相等(等效于单位体积功相等 $n^3 d^2$)等^[4],2 L小试釜中较为合适的搅拌转速为300 r/min左右,若按以上两种放大规则,则800 L釜的搅拌转速分别对应为37、74 r/min,但因2 L小试釜与800 L中试釜的构型及搅拌形式不同,难以找出合适的放大规则,只能试验考证。考虑到中试反应釜的传热能力较差以及最高转速只有88 r/min,因此选择80和70 r/min进行搅拌转速的对比试验。在反应温度110℃,补加速度29 L/h的条件下,进行了转速对比试验,结果见表2、图5和图6。

表2 搅拌转速的对比

序号	$n/\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	t/h	$S/\%$	$C/\%$	MA 质量分数/ $\%$
B7	80	5.7	38.9	35.5	10.0
B8	70	5.0	40.4	36.3	8.8

序号	PB 质量分数/ $\%$	拉伸强度/ MPa	抗冲强度/ $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	弯曲模量/ MPa	热变形温度/ $^{\circ}\text{C}$
B7	13.3	37	138	2368	100
B8	13.7	41	101	2308	100

从图5可以看出,在现有的变化范围内,降低转速对粒径的影响不大,较低转速下形成的双峰分布可能是传热不均匀造成的。从表2和图6可以看出,降低转速使传热变差,从而对性能造成一定影响。由于较低转速下热量不能及时撤出,导致后期凝胶效应增强,扭矩上升较快,同样反应时间下的聚合转化率要高些。

事实上对于中试或工业装置的反应釜,搅拌转速的选择非常重要。过低的转速固然不利于传热,

但也不宜用增加转速的办法来增加循环量,这往往会使搅拌功率激增,传热问题更突出^[5]。这也进一步说明为了兼顾到形成合适的粒径及后期高黏体系的传热,必须采用多釜串联,并且后续釜的传热能力需大大增强,如采用螺杆和导流筒,并增加内冷管等。但为了保持工程上的完全混合状态,就必须采取种种措施增加循环量,如增加内冷管管径、优化螺杆设计等^[6]。

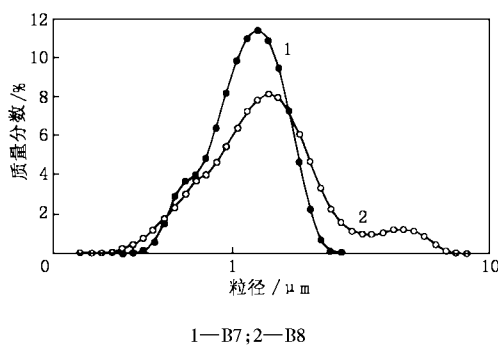


图5 中试不同转速下的粒径

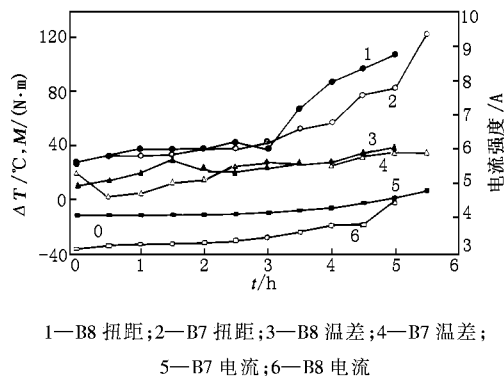


图6 搅拌转速对反应的影响

2.3 添加少量溶剂的影响

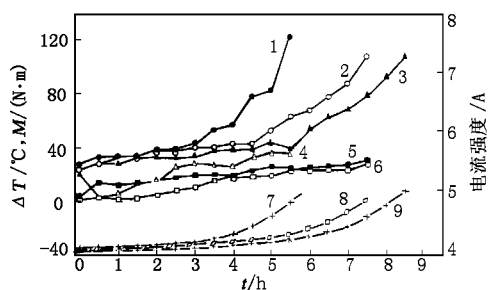
在PS、HIPS的生产中通常加入质量分数5%~20%的乙苯作为稀释剂,以降低体系的黏度和改善流动性能。乙苯的溶度参数($\delta = 18.0 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$)与SMA的溶度参数 [$\delta = (19.1 \sim 20.2) \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$, $w(\text{MA}) = 5\% \sim 25\%$]相差不大,但作为非极性溶剂,与极性的SMA相容性不好,加入量过多会导致两相分离。丁酮作为极性溶剂,并且溶度参数($18.4 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$)与SMA相近,不但能降低体系黏度,还能增加MA的用量,提高产品的耐热性能。但考虑到后处理时若要分离大量的溶剂会增加工艺的复杂性,因此使用少量,既起到降黏增容作用,又不必进行溶剂分离。表3显示了添加少量溶剂对传热及性能的影响。

表 3 溶剂的影响

序号	t/h	溶剂质量分数/%	S/%	C/%	MA 质量分数/%
B7	5.7	-	38.9	35.5	10.0
B11	7.5	EB,5	39.1	38.3	10.7
B12	8.5	MEK,15	43.3	48.3	20.6

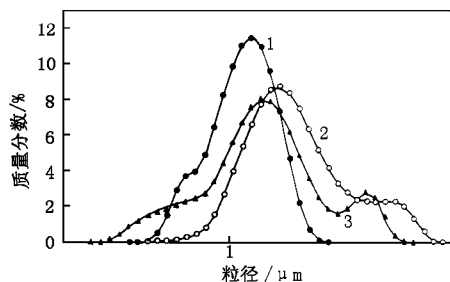
序号	PB 质量分数/%	抗冲强度/ $J \cdot m^{-1}$	弯曲模量/MPa	热变形温度/ $^{\circ}C$
B7	13.3	138	2368	100
B11	12.0	102	2308	104
B12	11.5	58	2232	117

从图 7 可以看出,添加少量溶剂,降低了体系黏度,温差、扭矩、搅拌电流都下降较多从而较大地改善了反应传热。添加少量乙苯对产品性能影响较小,而添加丁酮的实验中,由于产品中的 MA 含量增加很多,因而造成抗冲性能下降。另外,在体系黏度变化较大的情况下,搅拌转速应当予以调整,有待于进一步试验。从图 8 的粒径及分布看,添加溶剂后粒径都增大,且大粒径部分增多,理论上有利于抗冲性能的提高^[7]。



1—B7 扭矩;2—B11 扭矩;3—B12 扭矩;4—B7 温差;5—B11 温差;6—B12 温差;7—B7 电流;8—B11 电流;9—B12 电流

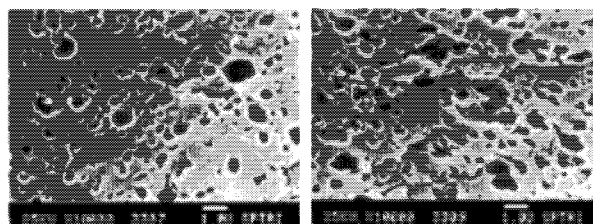
图 7 溶剂对温差、扭矩与电流的影响



1—B7;2—B12;3—B11

图 8 溶剂对粒径的影响

从图 9 也可看出,添加溶剂后,橡胶粒子的形态比无溶剂的产品(B7)更为完整。



(B11) (B12)

图 9 添加溶剂对产品形态的影响
(扫描电镜,放大 1 万倍)

3 结论

(1)在反应釜放大 400 倍而不增加内构件的情况下,传热问题非常突出,必须降低反应速度才能使反应稳定进行,对性能也不致产生破坏。

(2)添加少量溶剂可以降低体系黏度,对反应传热、传质都有利,当然由于体系黏度变化需对转相工艺进行调整,以保证合适的粒径及分布。

(3)中试经过一系列条件试验,制得了质量好于小试的抗冲级 SMA 产品,见表 4。

表 4 抗冲级 SMA 中试产品与国外同类产品的比较

性能	Dylark Cadon Stapron 小试				中试抗冲 SMA							
	240	152	SM500	样品	B1	B2	B7	B8	B10	B11	B12	
拉伸强度/ MPa	32.8	27.6	40.7	32.6	39.0	40.7	36.8	41.1	33.7	43.1	44.7	
弯曲模量/ MPa	2099	2138	2600	2083	2246	2233	2368	2308	2295	2308	2232	
弯曲强度/ MPa		55.2	76.6	47.7	61.0	63.0	51.7	63.7	48.3	58.0	67.7	
抗冲强度/ $J \cdot m^{-1}$	135	134	59	103	134	102	138	101	130	102	58	
热变形温度/ $^{\circ}C$	98	104	115	97	103	99	100	100	102	104	117	
维卡耐热温度/ $^{\circ}C$	114	126	135	110	114	113				119	136	

参考文献

[1] 石正金,王荣伟,等.[J].上海化工,2001,(15):18.
 [2] 夏燕敏,龚燕芳,尤强.[J].石油化工,2001,30(10):541.
 [3] Xia Yanmim, You Qiang, Gong Yanfang, et al. The Preparation of Impact Modified R-SMA Resin by Semi-Continuous Copolymerization[C]. 39th International Symposium on Macromolecules, Beijing, 2002.
 [4] 王凯,孙建中.工业聚合反应装置[M].北京:中国石化出版社,1997.210.
 [5] 计其达.聚合过程及设备[M].北京:化学工业出版社,1983.142.
 [6] 王凯,冯连芳.混合设备设计[M].北京:机械工业出版社,2000.316.
 [7] Dharmarajan D S.[J].Polymer,1992,33(18):3848. ■