

高分子量聚丙二醇在微通道反应器中的制备

张雪婷^{1,2}, 胡激江^{1,2,3}, 赵晶^{1,2}, 李伯耿^{1,2,3}

(¹ 化学工程联合国家重点实验室(浙江大学), 浙江 杭州 310027; ² 浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027; ³ 浙江大学衢州研究院, 浙江 衢州 324000)

摘要: 高分子量聚醚多元醇应用广泛, 但用传统的半连续釜式法制备不仅反应热风险大, 而且反应时间漫长。采用微通道反应器(MCR)具有传热效率高、过程安全的特点, 但反应物料黏稠、放热量大也使聚醚多元醇的分子量难以提高。本研究以双金属氰化络合物(DMC)为催化剂、正己烷为溶剂, 在MCR中进行了环氧丙烷的开环聚合, 制备出了分子量在2000~8000之间的聚丙二醇(PPG)。通过对流速、通道长度、温度和进料方式影响的考察, 发现在停留时间足够长时, 产品分子量基本等于理论分子量; 当起始剂流速固定, 单体流速增加时, 分子量分布(MWD)先变宽再变窄; 当管长较长时, 分子量较高且MWD较宽; 温度升高会使聚合反应的诱导期缩短; 分段进料比一段进料更易制备高分子量PPG, 但MWD变宽。这些均可用DMC催化的环氧丙烷的开环聚合机理和物料在MCR中微观混合强度的变化来解释。微观混合强度越低, 聚合反应中链转移与链增长的速率比越小, 聚合物的分子量分布也越宽。

关键词: 微通道; 开环聚合; 制备; 聚丙二醇; 高分子量; 聚合

中图分类号: TQ 320.61; TQ 316.32

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2023) 03-1343-09

Preparation of high molecular weight polypropylene glycol in microchannel reactor

ZHANG Xueting^{1,2}, HU Jijiang^{1,2,3}, ZHAO Jing^{1,2}, LI Bogeng^{1,2,3}

(¹ State Key Laboratory of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; ² College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; ³ Institute of Zhejiang University—Quzhou, Quzhou 324000, Zhejiang, China)

Abstract: High molecular weight polyether polyols are widely used. However, there is not only a large risk of reaction heat, but also a long reaction time in its traditional production process by using the semi-continuous reactor. The microchannel reactor (MCR) has the characteristics of high heat transfer efficiency and process safety, but the viscous material and high reaction heat release make it difficult to produce the high molecular weight polyether polyols. In this work, using double metal complex (DMC) as catalyst and *n*-hexane as solvent, the ring-opening polymerization of propylene oxide (PO) was carried out in MCR. Polypropylene glycol (PPG) with molecular weight ranging from 2000 to 8000 was prepared. Effects of reaction conditions, such as flow rate, channel length, reaction temperature and feed policy, were investigated. It has been found that when the residence time is long enough, the molecular weight of the produced PPG is basically equal to the theoretical molecular weight. When the

收稿日期: 2022-12-15 修回日期: 2023-02-18

通信作者: 李伯耿(1958—),男,博士,教授, bgli@zju.edu.cn

第一作者: 张雪婷(1998—),女,硕士研究生, 22028055@zju.edu.cn

基金项目: 化学工程联合国家重点实验室自主探索性重点项目(SKI-ChE-18Z02)

引用本文: 张雪婷, 胡激江, 赵晶, 李伯耿. 高分子量聚丙二醇在微通道反应器中的制备[J]. 化工学报, 2023, 74(3): 1343-1351

Citation: ZHANG Xueting, HU Jijiang, ZHAO Jing, LI Bogeng. Preparation of high molecular weight polypropylene glycol in microchannel reactor[J].

CIESC Journal, 2023, 74(3): 1343-1351

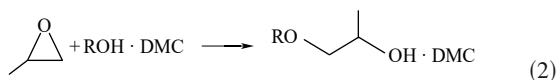
flow rate of initiator is fixed, an increase in flow rate of monomer will result in the molecular weight distribution (MWD) first widened and then narrowed. If the tube length is longer, the molecular weight is larger and the MWD is wider. If the temperature increases, the induction period of the polymerization can be shortened. Using the segmented feed, it is easier to prepare high molecular weight PPG with higher conversion than using the single feed, but the MWD is wider. These rules can be explained from the mechanism of PO ring-opening polymerization catalyzed by DMC and micro-mixing strength of materials in MCR. The lower the micro-mixing strength, and the smaller the rate ratio of chain transfer to chain propagation in polymerization, the wider the molecular weight distribution is.

Key words: microchannels; ring-opening polymerization; preparation; polypropylene glycol; high molecular weight; polymerization

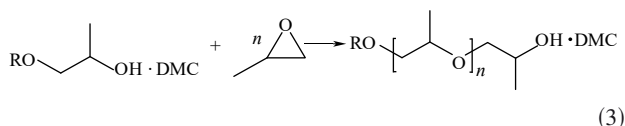
引 言

聚醚多元醇是一种重要的低聚物^[1-2],由环氧乙烷(EO)和环氧丙烷(PO)等环氧化物开环聚合(ROP)而得,多用于生产软质聚氨酯泡沫,也可用于表面活性剂和润滑剂,在航天、建筑、纺织、汽车等领域都有着广泛的应用^[3]。目前工业上主要使用碱金属氢氧化物催化剂和双金属氰化物络合催化剂(DMC)来催化环氧化物的开环聚合^[4-5],其中由 DMC 催化得到的聚醚多元醇具有分子量较高、不饱和度较低、催化剂残余量较低等优点^[6-7],被广泛用于工业生产。文献^[6,8-9]认为 DMC 催化环氧丙烷开环聚合的机理包括链引发、链增长和链转移三个过程。如式(1)~式(4)所示,在引发阶段,催化剂 DMC 首先与起始剂 ROH 配位形成中间体 ROH·DMC,进而与单体 PO 反应使之开环,并形成活性链;而后,单体 PO 不断地配位至活性链而使聚合物链增长;同时,活性链与休眠的聚合物链之间又不断地进行链转移反应。链增长与链转移存在着竞争关系,链转移与链增长的速率比越大,不同链长的活性链的增长机会越均等,聚合产物的分子量分布(MWD)也就越窄。此外,在引发反应的初始,也存在着起始剂与单体在 DMC 空位上配位的竞争。起先,少量 DMC 上的空位均被起始剂占据;加入单体后,单体需与起始剂竞争,取代 DMC 配位点上的部分起始剂才可与邻位上的中间体反应,形成聚合活性中心。因而聚合反应的初期,存在着未见单体消耗的诱导期;单体配位到 DMC 空位上的速度越慢,诱导期也就越长^[9-11]。

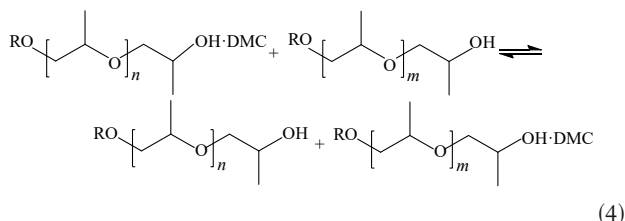
链引发:



链增长:



链转移:



在传统的釜式法聚合反应中,由于环氧化物开环聚合反应速率快^[12]、放热量大^[13],且在诱导期内不聚合或者缓慢聚合,在诱导期结束后聚合速率又突然加快^[7,14],放出大量热,易导致反应釜的爆炸,故工业上不得不采用“饥饿聚合”的方法,即通过控制单体的进料速率来控制反应的放热速率。但是这种方法反应时间长、效率低,所以寻找一种反应效率高且安全可行的方法尤为重要。

微通道反应器(MCR)具有混合效果好^[15-16]、传热效率高^[16-17]等优点。据报道,微通道反应器不仅比表面积大,而且传热系数可以达到 5~25 MW/(m³·°C)^[18],因而有不少研究将 MCR 用于强放热的反应体系^[19],用于聚合物合成的报道也越来越多^[20-21]。Iwasaki 等^[22]最早在微通道反应器中实现了自由基聚合,并得到了聚甲基丙烯酸苄酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯酸丁酯等产品,探究了微通道反应器的换热能力对分子量分布的影响。对于环氧化物开环聚合这种强放热的聚合反应,也陆续有一些研究报道,如 Furuta 等^[23]在微通道反应器中,以烷氧基阴离子为引发剂,实现了环氧乙烷的开环聚合,在停留时间 30 min 内获得了数均分子量在 400~2000 的窄分布聚乙二醇。Rupp 等^[24]则在微通道反应器内研究了环氧乙烷与辛醇阴离子开环聚合的反应动力学,在

130~240°C的范围内,建立了环氧乙烷消耗量随停留时间变化的数值模型。

对于聚丙二醇的制备,本课题组 Zhao 等^[25]在微通道反应器中实现了环氧丙烷的自体开环聚合,并深入研究了诱导期、转化率、分子量以及分子量分布的影响因素,制备出了分子量在 2000~3000 的聚丙二醇。相比于釜式反应器中丙二醇开环聚合,获得分子量为 2000 的聚丙二醇需要 1.2 h^[9],而他们的研究使用微通道反应器获得相同质量和相同分子量的聚丙二醇仅需要 0.22 h。然而,研究也表明,要制得更高分子量的聚丙二醇,反应时间势必要更长^[4,7],这时反应体系的黏度会越来越来大,微通道反应器的压降也会升高,严重时可能会堵塞管道。同时制备高分子量聚醚所需的单体与起始剂的高浓度比也会带来高反应热,导致环氧化物单体气化,破坏反应体系的正常流动,限制了微通道反应器在制备高分子量聚丙二醇制备中的应用。为此,本文通过引入溶剂来降低反应体系的黏度,采用分段进料的方式模仿“饥饿聚合”,以控制反应放热,进行高分子量的聚丙二醇的制备,并考察了反应条件对反应转化率、聚合物分子量及其分布的影响。

1 实验材料和方法

1.1 原料及试剂

环氧丙烷(PO,含量>99.5%),购自国药集团化学试剂有限公司;正己烷(含量>99%),购自 Macklin;起始剂 PPG-1000(即分子量为 1000 左右的聚丙二醇,含量>99%),来自绍兴恒丰聚氨酯有限公司;双金属氰化络合物催化剂(DMC,分析纯),来自绍兴恒丰聚氨酯有限公司;乙醇(分析纯),购自国药集团化学试剂有限公司;叔丁醇(分析纯),购自国药集团化学试剂有限公司。

PO 和正己烷经 4 Å (1 Å=0.1 nm) 分子筛浸泡后用氯化钙(CaH₂)回流,保存至不锈钢密封储罐内。PPG-1000 用 4 Å 分子筛浸泡除水。催化剂 DMC 参照文献^[26]的方法做预处理后存放在手套箱中待用。其他试剂均不做处理直接使用。

1.2 仪器及设备

图 1 为 DMC 催化 PO 溶液聚合所用的 MCR 装置示意图。该装置包括三个部分:(a)预聚合系统;(b)泵送和预热系统;(c)混合和反应系统。(a)部分包括不锈钢反应釜(500 ml,上海岩征实验仪器有限公司)、

温度传感器(安徽中远仪器仪表有限公司)和压力传感器(杭州逸控科技有限公司),用于起始剂 PPG-1000 作用下少量 PO 的预聚合,使 DMC 催化剂均相分散在反应体系中^[27],并形成新的起始剂 nPPG。(b)部分包含两个平流泵(2PB1040-I,北京星达科技发展有限公司)用于泵送溶剂和新起始剂 nPPG,两个柱塞泵(2ZB-2L20A,北京星达科技发展有限公司)用于泵送 PO,预热管线(外径 3.175 mm,管长 4~5 m)用于将物料预热至反应温度,预热管线的出口处安装有测温热电偶。(c)部分包括 T 形微混合器(内径 1 mm,体积 0.03 ml)、混合管线、反应管线(内径 1 mm,外径 1.588 mm;管长分别为 8 和 16 m,进行两段操作时管线为两个 8 m 管的串联)和背压阀(SS-K9531FZ-1P-R,北京熊川科技有限公司),管线缠绕成直径为 15~16 cm 的线圈。各管线均置于恒温箱中,利用流通的热空气将反应物预热并控制在设定的反应温度。每次使用前,计量泵均使用相应的原料进行校准。除了泵进料管线材质为透明聚四氟乙烯材料以外,其他的管道、阀门和接头均为 SS316 不锈钢材质,购自世伟洛克。

1.3 聚合实验步骤

1.3.1 预聚合 首先将反应釜在 100°C 下抽真空,并用氮气置换 3 次,在真空状态下将 368 g 的 PPG-1000 和 0.128 g 的 DMC 抽入反应釜内,随后继续加热抽真空 5 h,并用氮气置换 3 次,确保无水无氧。通入氮气使压力升至 200 kPa 后,将处理后的 36.8 g 的 PO 以 4 ml/min 的流速泵入到反应釜中进行预聚合,反应温度为 100°C。反应在 20 min 左右时出现温度突升,后降回到 100°C,1 h 后 PO 完全转化,得到新起始剂 nPPG,DMC 以均相的状态分散至反应体系中。新起始剂在釜内储存 0~48 h 后仍有活性,符合 PO 活性开环聚合的特征。

1.3.2 在微通道反应器中聚合 预聚合反应结束后,开启阀门并将四台计量泵按设定的流量开始输送物料。nPPG 和 DMC、溶剂正己烷(质量流速比为 1/2)先泵入混合管线进行混合,随后分别与第一股和第二股 PO 混合进行反应,经过背压阀后流出。4~5 倍的平均停留时间后,用盛有淬灭剂乙醇的已称重的圆底烧瓶接样品,并计时。反应结束后,将样品在 80°C 下旋蒸除去乙醇、未反应单体和溶剂,随后放入 65°C 真空烘箱内干燥 5 h,称重并计算单体转化率。实验中,nPPG 流量分别设定为 0.5 或 1.0 ml/min,PO 与 nPPG 的质量流速比($R_{PO/nPPG}$)分别设

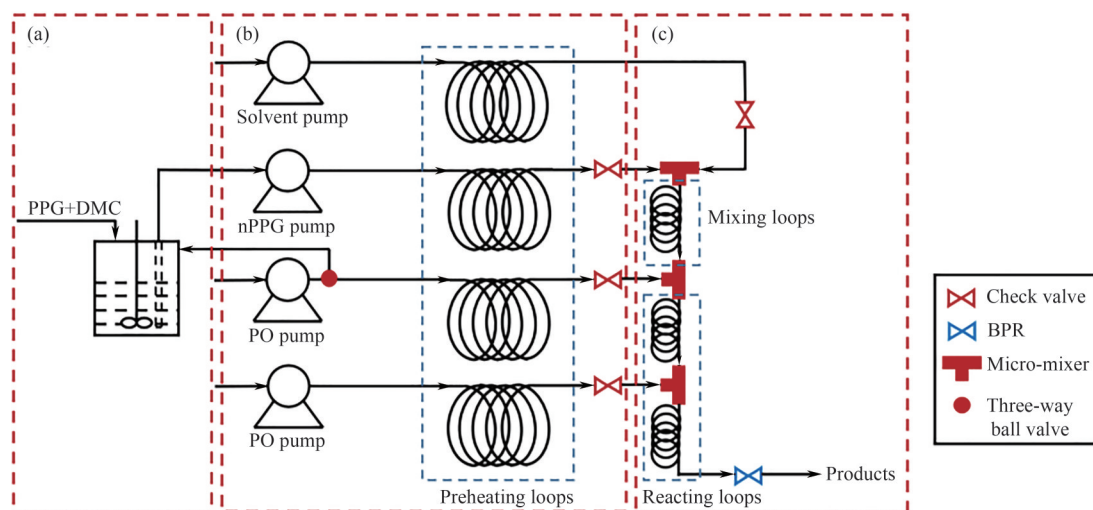


图1 DMC催化PO溶液聚合MCR装置示意图

Fig.1 The sketch map of MCR used for solution polymerization of PO catalyzed by DMC

定为 1/1、2/1、3/1、4/1、5/1、6/1 和 7/1, 对应理论分子量 $[(1+R_{PO/nPPG}) \times 1000]$ 为 2000、3000、4000、5000、6000、7000 和 8000, 两段进料中的单体流量为等比例分配; 温度分别设置为 110 或 130 $^{\circ}\text{C}$, 背压阀背压压力设置为 3 MPa。

1.4 分析与表征

1.4.1 理论平均停留时间计算 理论平均停留时间(residence time, RT)根据式(5)计算:

$$RT = \left(\frac{V_1}{Q_{nPPG} + Q_{solvent} + Q_{PO_1}} + \frac{V_2}{Q_{PPG} + Q_{solvent} + Q_{PO_1} + Q_{PO_2}} \right) \times 60 \quad (5)$$

式中, V_1 、 V_2 分别表示第一段、第二段 MCR 的体积, ml; Q_{nPPG} 、 $Q_{solvent}$ 、 Q_{PO_1} 和 Q_{PO_2} 分别表示 nPPG、溶剂正己烷、第一段 PO 进料和第二段 PO 进料的体积流速, ml/min。

根据《石油化工基础数据手册》^[28], 130 $^{\circ}\text{C}$ 下, PO 的饱和蒸气压为 1.3 MPa, 正己烷的饱和蒸气压为 0.5 MPa; 110 $^{\circ}\text{C}$ 下, PO 的饱和蒸气压为 0.8 MPa, 正己烷的饱和蒸气压为 0.3 MPa。故在背压阀设置为 3 MPa 的条件下, 110 和 130 $^{\circ}\text{C}$ 下反应器内流体原则上为均相液体。实际反应过程中, 尤其是 $R_{PO/nPPG}$ 低时, 从背压阀流出的液体也比较稳定, 未出现喷射的状态。

1.4.2 单体转化率计算 根据式(6)计算出口单体转化率:

$$x = \frac{q_{collected} - q_{nPPG}}{q_{PO_1} + q_{PO_2}} \quad (6)$$

式中, $q_{collected}$ 、 q_{nPPG} 、 q_{PO_1} 和 q_{PO_2} 分别表示流出的产物、流入 MCR 的 nPPG、流入 MCR 的第一段以及第

二段 PO 的质量流速, g/min。

因预聚合时加入的 PO 已反应完全, 且将 nPPG 作为起始剂, 故式(6)算得的转化率为 PO 在 MCR 中的聚合转化率, 与预聚合反应无关。

1.4.3 聚合物分子量及其分布的测定 用凝胶渗透色谱法(GPC, Waters 1525/2414)测定样品的多分散指数(D); 色谱柱为 PLgel 10 μm 10E4A + PLgel 10 μm 10E3A + PLgel 10 μm 500A, 序列号为 0006345318-9+0006181885-28 + 0006206820-26; THF 为流动相, 流速 1.0 ml/min, 并在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下使用分子量分别为 162、575、1090、2340、5120、10210、19640、69650、196000、467000 的 10 种单分散 PS 标样作校准。

同时, 室温下用 0.3 ml CDCl_3 /0.3 ml TFAA 为溶剂, 在 Bruker DMX-400 仪器上测定样品的 ^1H NMR 谱图, 参考文献^[29]计算样品的数均分子量(M_n)。

2 实验结果与讨论

2.1 微通道反应器中高分子量聚丙二醇的制备

按表 1 所示的实验条件, 进行 DMC 催化的 PO 溶液聚合, 所得结果见图 2。

图 2 表明, 在总管长 16 m (分两段进料)、反应温度 130 $^{\circ}\text{C}$ 、nPPG 质量流速 0.5 ml/min、正己烷/(PO+nPPG)的质量比为 1/2 的条件下, 7 个样品的转化率均在 90%~100% 之间, 数均分子量均接近理论分子量, 且随 $R_{PO/nPPG}$ 的增加而线性增大, 直至 $M_n=8000$ 。实测数均分子量与理论分子量相近也表明, 在 Group B 的反应条件下物料流出 MCR 时单体已基本

表1 MCR中PO溶液聚合实验条件

Table 1 Experimental conditions for PO solution polymerization in MCR

Group ^①	进料段数	反应温度/°C	MCR总管长/m	Q_{nPPG} ^② /(ml/min)
A	2	130	16	1.0
B	2	130	16	0.5
C	2	130	8	1.0
D	2	110	8	1.0
E	1	130	16	1.0

①每组均有7个不同PO/nPPG质量流速比的样品。

②nPPG体积流速。

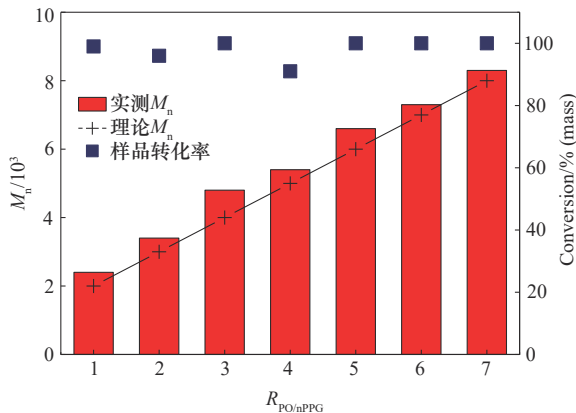


图2 Group B中7个样品的转化率与数均分子量

Fig.2 The conversion and number-average molecular weight of samples produced by experiments in Group B

反应完全。B-4(指 Group B 中 $R_{PO/nPPG}=4$ 的样品,下同)的转化率略低,可归因为测量误差。这是因为反应器出口物料温度高达 130°C,乙醇和溶剂正己烷均极易挥发,导致 $q_{collected}$ 的测量值偏低。

实验研究还表明,在微通道反应器中进行聚丙二醇开环聚合实验时,聚合反应的放热量大,尤其在合成高分子量聚丙二醇(即高 $R_{PO/nPPG}$ 值)时,单体易气化,影响平推流流型的稳定。同时,随聚合物分子量的提高,聚合体系的黏度变大,会导致反应器内的压力升高,严重时可能会堵塞管道。Zhao 等^[25]在微通道反应器中进行聚丙二醇的本体聚合,获得的产品分子量在 2000~3000 之间。本研究采用分段进料的方式,减少了单位时间、单位体积的放热量,同时通过引入溶剂有效降低了体系的黏度,从而获得了高分子量聚合物产品。

2.2 进料流速的影响

选取 Group A($Q_{nPPG}=1.0$ ml/min)和 Group B($Q_{nPPG}=0.5$ ml/min)进行比较,结果如图 3 所示。可见不同 $R_{PO/nPPG}$ 的条件下所得的两组样品的实测数均分子量

均相近,且除样品 A-7 外其他样品的实测数均分子量均高于理论分子量。表明在大多数 $R_{PO/nPPG}$ 条件下,流速增大所导致的平均停留时间缩短,不会对分子量和转化率有太大影响。但在高 $R_{PO/nPPG}$ (如 $R_{PO/nPPG}=7$)情况下,当平均停留时间从 B-7 的 118 s 缩短为 A-7 的 61 s 时,所得聚合物的数均分子量从 $M_n=8300$ 略降为 $M_n=7800$,意味着聚合时间偏短,转化率有所降低。

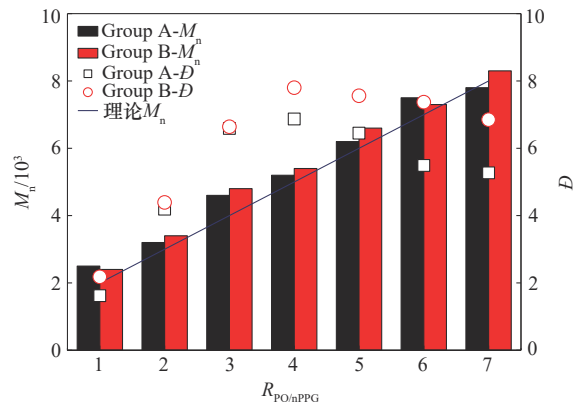


图3 不同nPPG流速(Group A和Group B)下聚合产物的数均分子量及多分散指数

Fig.3 M_n and D of PPGs produced in different nPPG feed rates (Group A and B)

图 3 同时表明, Q_{nPPG} 从 1.0 ml/min 降到了 0.5 ml/min,聚合物的分子量分布指数(D)增大,且当 $R_{PO/nPPG} \geq 4$ 时尤为明显。 D 随 $R_{PO/nPPG}$ 的变化,则表现为先明显增大而后稍有减小。这些规律可从 DMC 催化的 PO 开环聚合反应机理和 MCR 中物料的微观混合程度来解释。

根据前述 DMC 催化 PO 开环反应的机理,存在着图 4 所示的链增长和链转移两种主反应^[26]。其中链转移反应速率越快,不同链长的活性链的增长概率越均等,分子量分布也就越窄。Zhao 等^[30]通过模拟计算也得出了链转移与链增长速率之比越大,分子量分布越窄的结论。

通常,物料在 MCR 中的微观混合程度可用液流的惯性作用与黏性作用比——Reynolds 数($Re=\rho u d/\mu$)的大小来判断。当通道直径不变时,流速 u 和物料密度 ρ 越大、物料黏度 μ 越低,Reynolds 数越大,通道内物料的微观混合程度越高,这对 DMC- R_i 活性链与小分子单体的增长反应影响不大,但对其与长休眠链 P_i 间的链转移反应则有很好的促进作用,因而可使分子量分布指数减小。图 3 显示的实验数据证明了这一点。对于相同的 $R_{PO/nPPG}$, Q_{nPPG} 减小使得

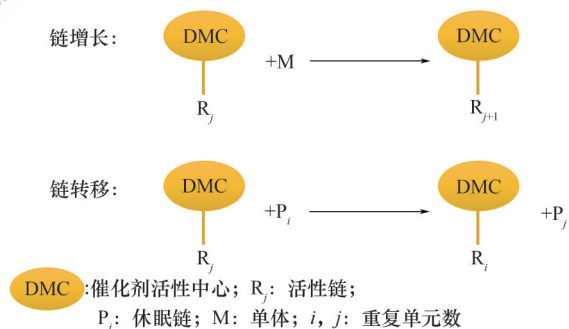


图 4 DMC 催化的 PO 开环聚合的主反应

Fig.4 Main reactions in PO opening polymerization catalyzed by DMC

Reynolds 数降低, 物料的微观混合程度减弱, 因而链转移与链增长速率之比减小, 分子量分布变宽。如若 Q_{nPPG} 相同, 随 $R_{PO/nPPG}$ 的增大, 物料密度会略有降低(单体的密度通常低于聚合物的密度), 但聚合物的浓度和分子量明显上升, 黏度迅速增大, Reynolds 数因此迅速降低, 即微通道内物料的微观混合程度减弱, 因而 D 变大。至于在较高 $R_{PO/nPPG}$ (≥ 4) 时又出现 D 值随 $R_{PO/nPPG}$ 增大而降低的趋势, 则是因为较高 $R_{PO/nPPG}$ 时聚合反应速率增大, 聚合反应的放热量大增, 尽管 MCR 的环境温度不变, 但微通道内物料的温度则明显上升, 导致了物料黏度降低, 综合两方面的因素使微观混合程度有所提高。

需要指出的是, 温度对聚合反应的影响不仅在聚合体系的黏度, 而且还在聚合反应速度本身。文献^[4]的搅拌釜中间歇聚合研究表明, 温度升高, 聚合反应的诱导期缩短、聚合速度加快, 但分子量及其分布变化不大, 该研究工作未给出解释。本文作者认为, 间歇釜中不同温度下尽管物料的黏度也有差异, 但因强搅拌作用它们的微观混合程度仍相近; 而且温度升高使链增长反应速度加快的同时, 使链转移反应的速度也加快, 故分子量及其分布几乎不变。

2.3 总管长的影响

选取 Group A(管长 16 m)和 Group C(管长 8 m)进行比较。如图 5 所示, 在较低 $R_{PO/nPPG}$ (≤ 4) 时, 两组样品的数均分子量相近, 且均接近于理论分子量; 但当 $R_{PO/nPPG}$ 较大时, 尤其是较短管长的 Group C, 数均分子量会低于理论分子量, 且 $R_{PO/nPPG}$ 越大, 两者之间的差越大。这一趋势与流量减小时相一致, 即过短的停留时间有可能导致聚合反应不充分。实测 $R_{PO/nPPG}=7$ 时, A-7($M_n=7800$)和 C-7($M_n=7500$)低于理论分子量($M_n=8000$), 而且 A-7 的转化率($x \approx 100\%$)大于

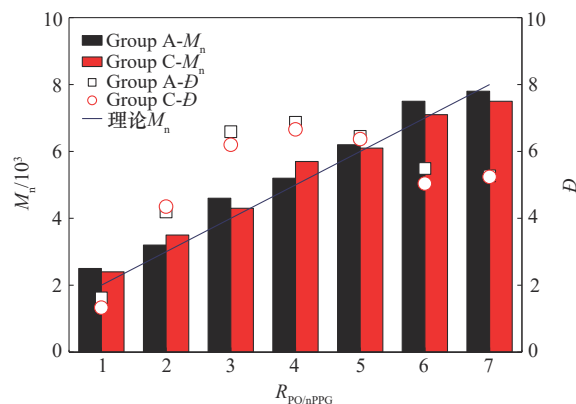


图 5 不同微通道长度(Group A 和 Group C)时聚合产物的数均分子量和多分散指数

Fig.5 M_n and D of PPGs produced in different channel lengths (Group A and Group C)

C-7($x=82\%$)。这说明过短的平均停留时间(如 C-7, $RT=30$ s)易使反应不完全。

由图 5 还可以看出, 管长对聚合产物的分子量分布总体影响不大, 且管长缩短后, D 随 $R_{PO/nPPG}$ 变化趋势也保持不变; 但长管长制得的聚丙二醇的分子量分布比短管长制得的产物稍宽。这可能是管长增长使反应器内部压力增大, 聚合体系中 PO 的浓度略高, 链转移与链增长反应速率之比减小, D 变大。此外, 可以看到 C-7 的多分散性比 C-6 稍高, 这可能是停留时间过短, 部分单体气化影响了平推流型, 造成轴向返混的结果。

2.4 温度的影响

选取 Group C(反应温度 130°C)和 Group D(反应温度 110°C)进行比较, 两者除温度外, 其他反应条件均相同。如图 6 所示, 在 $R_{PO/nPPG} \leq 5$ 时, 两组样品的数均分子量均基本接近于理论分子量。但 $R_{PO/nPPG}=6$ (D-6)和 7 (D-7)时, 聚合产物的数均分子量明显降低, 转化率也骤然降低。两者的实测值分别为: D-6, $M_n=5900$, $x=69\%$; D-7, $M_n=1300$, $x=1\%$ 。这有平均停留时间短(D-6, $RT=35$ s; D-7, $RT=30$ s)的原因, 但文献^[6-7,14,25]也指出, 温度降低会延长聚合反应的诱导期, 降低聚合速率。显然, 110°C 下的反应诱导期较 130°C 时更长, 聚合速度也更慢。此外, 从 D-7($RT=30$ s)的转化率仅 1% 可以判断, 110°C 下反应的诱导期可能接近于 30 s。

由图 6 还可以看出, 当 $R_{PO/nPPG} \leq 3$ 时, 反应温度对聚合产物的分子量分布影响不大。这是因为单体浓度较低时, 聚合速率、聚合物浓度及分子量都较低, 温度引起的黏度变化不足以影响链转移与链增

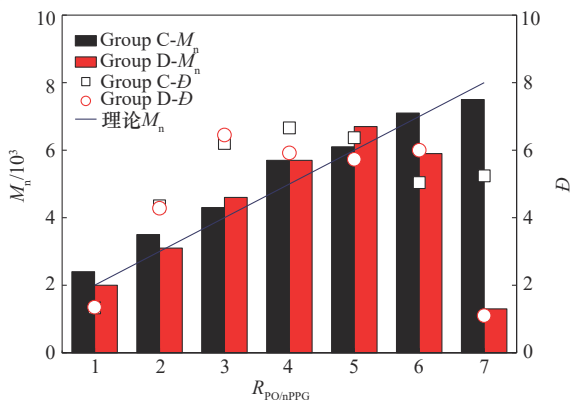


图6 不同反应温度(Group C和Group D)下聚合产物的数均分子量和多分散指数

Fig.6 M_n and D of PPGs produced at different temperatures (Group C and Group D)

长反应速率之比。但随 $R_{PO/nPPG}$ 的进一步提高,一方面聚合物浓度及分子量不断提高,反应体系的黏度上升,另一方面聚合速率和放热量增大(尤其是聚合温度较高时),导致微通道内物料温度上升,黏度下降。综合结果,链转移与链增长反应的速率比提高,分子量分布变窄。当 $R_{PO/nPPG}=7$ 时,110℃下的聚合反应因诱导期长、速率低,聚合物浓度和分子量显著下降,反应体系的黏度不高,其链转移与链增长反应速率之比远高于130℃下的聚合,故分子量分布明显变窄。

2.5 进料方式的影响

选取Group A(两段进料)和Group E(一段进料)进行比较,结果如图7所示。在相同条件下,一段进料制备出的样品分子量基本上低于两段进料,尤其在 $R_{PO/nPPG} \geq 5$ 时。E-5($M_n=5300, x=90\%$)、E-6($M_n=6200, x=88\%$)和E-7($M_n=6600, x=87\%$)的数均分子量均明显低于理论分子量,转化率也逐渐降低。这是因为采用两段进料时,尽管存在着诱导期,但第一段物料因流量小而平均停留时间足够长,泵入的单体已基本反应;第二段泵入的单体无诱导期,可直接参与链增长反应。而采用一段进料,单体PO集中在一起进料,一方面因前期处于诱导期实际并不进行聚合反应,另一方面物料的总平均停留时间又较两段进料时短,因而其分子量和转化率都会降低。尤其当 $R_{PO/nPPG}$ 较大时,物料流量大、平均停留时间更短。

对于分子量分布,由图7可以发现,一段进料并没有像两段进料一样,分子量分布指数随 $R_{PO/nPPG}$ 的增长存在一个高点,而是随 $R_{PO/nPPG}$ 的增长均匀地上涨,总体呈一条直线。原因可能是两段进料在反应

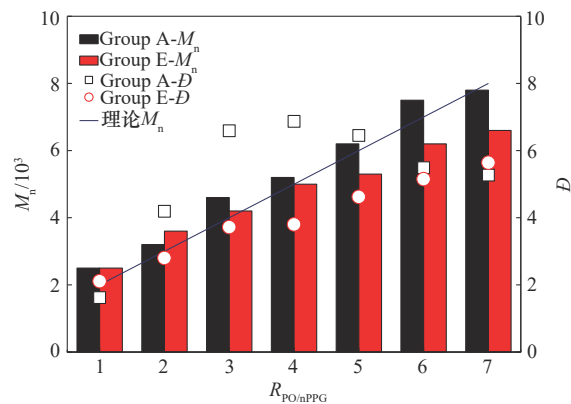


图7 不同进料方式(Group A和Group E)时聚合产物的数均分子量和多分散指数

Fig.7 M_n and D of PPGs produced with different feed policies (Group A and Group E)

体系中间的位置引入了一个进料口,影响了平推流型,产生了轴向返混。尤其是在 $2 \leq R_{PO/nPPG} \leq 5$ 时,两段进料的第二个进料口之前的管线因为只反应了一半的PO,黏度比较低,所以单体流量增大对链增长反应速率的提高贡献更大,所以分子量分布更宽;而 $R_{PO/nPPG}=1$ 时,因为单体流速比较小,所以对平推流影响并不大,而且换热效率更好,分子量分布更窄;而 $R_{PO/nPPG}=7$ 时,两段进料时一方面因转化率高、分子量大而使体系黏度升高,另一方面因聚合放热量大而使通道内的物料温升更大、黏度下降。综合结果,使链转移与链增长反应速率之比略有增大,因而其产物的分子量分布略窄于一段进料(E-7)。

图8(a)为两段进料、不同 $R_{PO/nPPG}$ 时各样品的GPC曲线。可见,当 $R_{PO/nPPG}=1$ 时,GPC曲线呈非常好的单峰分布;当 $R_{PO/nPPG} \geq 2$ 时,各曲线均呈双峰甚至多峰分布。由于 $R_{PO/nPPG}=1$ 时,单体PO的浓度较低(尤其在第一段中),其在第一段中主要进行与DMC配位反应,形成诱导期,因此,聚合反应主要发生在第二段,产物的分子量分布也就不受第二段进料对平推流型扰动的影响,GPC曲线呈单峰。随着 $R_{PO/nPPG}$ 的增大(≥ 2),单体PO的浓度加大,诱导期缩短,聚合反应的速率也增大,MCR的第一段和第二段中均发生了聚合反应;单体的第二段进料干扰了物料平推流型和反应体系的逐渐变黏过程,使聚合物活性链发生了不均匀增长,即一些休眠链因活性链更易与分子数更多且黏度较低的单体接触,而难以发生链转移反应而被重新激活、增长(表现为GPC图中的低分子量峰基本不变);部分休眠链则按式(4)所示的链转移反应机理被激活而增长,活性链则按式(3)

所示的链增长反应机理继续生长,因而分子量不断增大,甚至形成高分子量分布峰。显然,随第二段单体进料量的增大,这一变化趋势越来越明显。

图 8(b)为一段进料、不同 $R_{PO/nPPG}$ 时各样品的 GPC 曲线。可见, $R_{PO/nPPG}=1$ 时 GPC 曲线也呈非常好的单峰分布;且随 $R_{PO/nPPG}$ 的增大缓慢地出现第二峰,第一峰的峰值逐渐向高分子量方向移动。表明一段进料时,物料在微通道内基本呈平推流, $R_{PO/nPPG}$ 增大时分子量分布变宽主要是因为聚合物浓度和分子量增大导致了反应体系黏度的增大。

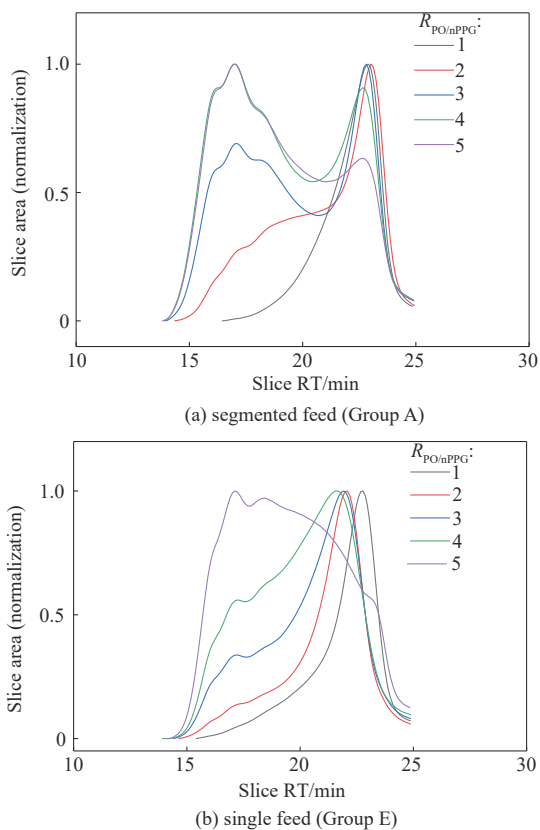


图 8 不同进料方式(Group A 和 Group E)时聚合产物的分子量分布曲线

Fig.8 Molecular weight distribution curves of PPGs produced with different feed policies (Group A and Group E)

3 结 论

以正己烷为溶剂,在微通道反应器中进行了 DMC 催化的环氧丙烷的溶液开环聚合,成功地制备出了分子量为 2000~8000 的聚丙二醇。考察反应条件对转化率、分子量及其分布的影响,得到如下结论:

(1)样品的分子量和转化率的大小主要由停留时间长短决定,当管长足够长,流速适中时,制得样

品的分子量基本接近于理论分子量,转化率也在 90%~100% 之间;

(2)起始剂 nPPG 的流速不变,PO 流速增大(即 $R_{PO/nPPG}$ 增大)时,分子量分布会先变宽再变窄。这是由于链增长速率提高(PO 单体浓度增大所致)和链转移速率增大(混合程度增大所致)共同作用的结果;

(3)管长不仅影响到反应物料的平均停留时间,还提高了通道内物料的压力。管长增加,压力升高,单体浓度增大,诱导期缩短,链增长速率增大,分子量增高且分布变宽;

(4)温度升高可以缩短诱导期,使转化率和分子量升高。温度还可以加快反应速率,使单位时间的放热量变大,同时降低体系黏度,对分子量分布的影响比较复杂;

(5)采用两段进料的方式,比一段进料更容易合成高分子量聚丙二醇,转化率也会更高。但是由于分段进料在反应的物料流中新流体的引入,改变了原来稳定的平推流流型和反应体系的逐渐变黏过程,使聚合物活性链发生了不均匀增长,使分子量分布变宽,甚至出现双峰和多峰现象。

(6)聚合物分子量分布的以上变化规律,可从 DMC 催化的环氧丙烷的开环聚合机理和物料在 MCR 中的微观混合强度来解释。微观混合强度越低,聚合反应中链转移与链增长的速率比越小,聚合物的分子量分布越宽。

参 考 文 献

- [1] 方禹声,朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1994.
Fang Y S, Zhu L M. Polyurethane Foam[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1994.
- [2] Achim Löffler S, Wolfgang Loth B D, Ralf Böbling L, et al. Method for producing polyether polyols: US20090203874[P]. 2009-08-13.
- [3] 朱长春,吕国会. 中国聚氨酯产业现状及“十三五”发展规划建议[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(3): 1-25.
Zhu C C, Lv G H. Polyurethane industry status in China and proposal of 13th five-year plan[J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(3): 1-25.
- [4] 黄亦军. 双金属氰化物络合物催化环氧烷烃开环聚合的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
Huang Y J. Study on ring-opening polymerization of alkylene oxide catalyzed by double metal cyanide complex catalyst[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2002.
- [5] Le-Khac B, Hinney H R, Bowman P T. Highly active double metal cyanide complex catalysts: US5780584[P]. 1998-07-14.
- [6] Kim I, Ahn J T, Ha C S. Polymerization of propylene oxide by using double metal cyanide catalysts and the application to polyurethane elastomer[J]. Polymer, 2003, 44(11): 3417-3428.

- [7] Kim I, Byun S H, Ha C S. Ring-opening polymerizations of propylene oxide by double metal cyanide catalysts prepared with ZnX_2 (X = F, Cl, Br, or I)[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, **43**(19): 4393-4404.
- [8] Huang Y J, Qi G R, Wang Y H. Controlled ring-opening polymerization of propylene oxide catalyzed by double metal-cyanide complex[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, **40**(8): 1142-1150.
- [9] Huang Y J, Zhang X H, Hua Z J, et al. Ring-opening polymerization of propylene oxide catalyzed by a calcium-chloride-modified zinc-cobalt double metal-cyanide complex[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2010, **211**(11): 1229-1237.
- [10] 黄亦军, 戚国荣, 封麟先. 双金属氰化物络合物催化环氧烷烃开环聚合的特征[J]. *高分子学报*, 2002(3): 271-276.
Huang Y J, Qi G R, Feng L X. Characteristic feature of ring-opening polymerization of propylene oxide catalyzed by double metal cyanide complex[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2002(3): 271-276.
- [11] Huang Y J, Qi G R, Chen G X, et al. Random copolymer of propylene oxide and ethylene oxide prepared by double metal cyanide complex catalyst[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2002, **20**(5): 453-459.
- [12] Chruściel A, Hreczuch W, Czaja K, et al. On thermal behaviour of DMC catalysts for ring opening polymerization of epoxides[J]. *Thermochimica Acta*, 2016, **630**: 78-89.
- [13] 郭拓. 通用聚醚多元醇的生产及其应用[J]. *化工时刊*, 1998, **12**(5): 22-24.
Guo T. The production and application of polyether polyols[J]. *Chemical Industry Times*, 1998, **12**(5): 22-24.
- [14] Wu L C, Yu A F, Zhang M, et al. DMC catalyzed epoxide polymerization: induction period, kinetics, and mechanism[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **92**(2): 1302-1309.
- [15] Nguyen N T, Wu Z G. Micromixers—a review[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2005, **15**(2): R1-R16.
- [16] Zhao Y C, Chen G W, Yuan Q. Liquid-liquid two-phase mass transfer in the T-junction microchannels[J]. *AIChE Journal*, 2007, **53**(12): 3042-3053.
- [17] Wörz O, Jäckel K P, Richter T, et al. Microreactors—a new efficient tool for reactor development[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2001, **24**(2): 138.
- [18] Wang K, Lu Y C, Shao H W, et al. Heat-transfer performance of a liquid-liquid microdispersed system[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**(23): 9754-9758.
- [19] Yao X J, Zhang Y, Du L Y, et al. Review of the applications of microreactors[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **47**: 519-539.
- [20] Zaquen N, Rubens M, Corrigan N, et al. Polymer synthesis in continuous flow reactors[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, **107**: 101256.
- [21] Tonhauser C, Natalello A, Löwe H, et al. Microflow technology in polymer synthesis[J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(24): 9551-9570.
- [22] Iwasaki T, Yoshida J I. Free radical polymerization in microreactors. Significant improvement in molecular weight distribution control[J]. *Macromolecules*, 2005, **38**(4): 1159-1163.
- [23] Furuta A, Okada K, Fukuyama T. Efficient anionic ring opening polymerization of ethylene oxide under microfluidic conditions[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2017, **90**(7): 838-842.
- [24] Rupp M, Ruback W, Klemm E. Octanol ethoxylation in microchannels[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2013, **74**: 19-26.
- [25] Zhao J, Li B G, Bu Z Y, et al. Ring-opening polymerization of propylene oxide by double metal complex in micro-reactor[J]. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2020, **14**(1): 1900048.
- [26] 赵晶. 微通道反应器中双金属催化的环氧丙烷开环聚合[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
Zhao J. Ring-opening polymerization of propylene oxide catalyzed by double metal complex in microchannel reactor[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [27] 吴立传, 余爱芳, 张敏, 等. 调节剂存在下双金属氰化物络合物催化环氧丙烷聚合的动力学[J]. *高分子学报*, 2004(1): 98-102.
Wu L C, Yu A F, Zhang M, et al. Kinetics of DMC catalyzed polymerization of propylene oxide in the presence of regulators[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2004(1): 98-102.
- [28] 卢焕章. 石油化工基础数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.
Lu H Z. Handbook of Basic Data of Petrochemical Industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982.
- [29] 雍忠根, 吴美玉. 1H -NMR测定聚醚多元醇分子量: 共聚醚和混聚醚分子量测定[J]. *高分子学报*, 1988(6): 401-405.
Yong Z G, Wu M Y. Molecular weight determination of copolyether and mixed polyether[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1988(6): 401-405.
- [30] Zhao J, Li B G, Fan H. Molecular weight distribution in ring-opening polymerization of propylene oxide catalyzed by double metal complex: a model simulation[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2021, **30**(3): 2000101.