

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2010 年 4 月 15 日 (15.04.2010)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2010/040318 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01F 13/02 (2006.01) *B01F 3/08* (2006.01)
B01F 5/00 (2006.01) *C08F 2/01* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/074333
- (22) 国际申请日: 2009 年 9 月 30 日 (30.09.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200810201038.X 2008 年 10 月 10 日 (10.10.2008) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 华东理工大学 (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 郑安呐 (ZHENG, Anna) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 郑云龙 (ZHENG, Yunlong)

[CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 管涌 (GUAN, Yong) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 危大福 (WEI, Dafu) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 胡福增 (HU, Fuzeng) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 王书忠 (WANG, Shuzhong) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司 (SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市桂平路 435 号, Shanghai 200233 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[续页]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR INVESTIGATING KINETICS OF BULK ANION POLYMERIZATION AT HIGH TEMPERATURE

(54) 发明名称: 一种研究高温本体阴离子聚合反应动力学的装置及方法

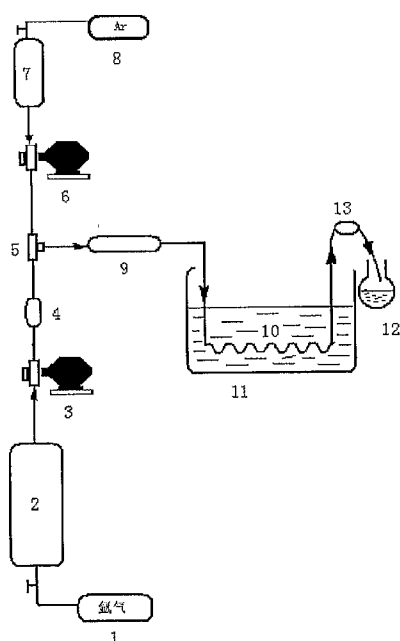


图 2 / FIG. 2

(57) Abstract: Device together with method for investigating kinetics of bulk anion polymerization at high temperature includes the following sections: (1) section for transferring monomer, which consists of argon bag that keeps the pressure in the kettle invariableness, kettle for storing monomers, the first computation feeding pump that drives monomer flowing and control the runoff of monomer accurately, and back pressure valve that controls the pressure in the tube, where the above-mentioned elements are connected by tube orderly; (2) section for transferring initiator, which consists of argon bag that keeps the pressure in the kettle invariableness, kettle for storing initiator, the second computation feeding pump that drives initiator flowing and control the runoff of initiator accurately, where the above-mentioned elements are connected by tube orderly; (3) mixing device, where monomer from the back pressure valve and initiator from the second computation feeding pump mix together in the metal tube whose inner size changes alternately in the flowing direction; (4) reaction device, which includes spiral metal tube connected with the mixing device through a pipe, and a device for stabilizing and controlling temperature accurately in the spiral metal tube; (5) receiving device, which is a container with product, solvent and reaction terminator that is connected with the reaction device.

[续页]



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

一种研究高温本体阴离子聚合反应动力学的装置及方法, 其中该装置包含以下部分: (1) 单体输送部分, 其由恒定罐内气压的氩气袋、单体储料罐、驱使单体流动及精确控制单体体积流量的第一计量输送泵以及可控制管道压力的背压阀, 通过管道依次连接而成; (2) 引发剂输送部分, 其由恒定罐内气压的氩气袋、引发剂储料罐、驱使引发剂流动及精确控制引发剂体积流量的第二计量输送泵, 通过管道依次连接而成; (3) 混合装置, 其为一段可使通过背压阀后的单体以及通过第二计量输送泵的引发剂在该处混合, 管内径在流动方向上交替变化的金属管; (4) 反应装置, 其包括一根通过管道连接所述混合装置的螺旋形金属管, 以及给所述螺旋形金属管进行稳定且精确温度控制的温控装置; (5) 接收装置, 该接收装置为连接在所述反应部分的盛有产物、溶剂和反应终止剂的容器。

一种研究高温本体阴离子聚合反应动力学的装置及方法

技术领域

本发明涉及高分子化学技术领域，尤其涉及一种研究高温本体阴离子聚合动力学的装置及方法。在本发明装置上，通过连续调节相关参数，获取一系列不同反应阶段的产物，由此研究高温本体阴离子聚合动力学的方法。

背景技术

阴离子聚合的最大优势在于它是一种活性聚合，可以进行分子结构设计，并且转化率非常高。但由于其聚合速度过快，又不能接触水、醇、胺等含活泼氢化合物，因此，目前已有关于阴离子聚合动力学的研究无一例外地都选择了溶液聚合方式例如 M.Szwarc 等(Journal of American Chemical Society, 1962, 84:2508~2514)研究了苯乙烯在四氢呋喃中的阴离子聚合物反应动力学，其主要装置示意图见图 1 所示。该装置左右两个部分分别是引发用活性的低聚物以及单体的输送系统，其输送动力来自氮气的气压，单体与活性种的混合比例调节由容器刻度以及氮气气压共同决定，装置的反应器为玻璃烧瓶。Thioe E. Hogen-Esch 等(Macromolecules, 1985, 18:690~694)研究乙烯基吡啶在四氢呋喃中阴离子聚合反应动力学，所用的反应装置仍然是普通的烧瓶。Axel H. E. Muller 等(Macromolecules, 1999, 32: 1356~1361)以直径为 1mm 的毛细管为反应器，研究了高氯酸锂的加入对甲基丙烯酸甲酯在四氢呋喃中聚合反应动力学的影响；Jacques Penelle 等(Macromolecules, 2000, 33: 4667~4672)同样在直径为 1mm 的毛细管中开展了环丙烷-1, 1-二羧酸酯阴离子开环反应动力学及聚合机理的研究。Derek P. Gates 等(Macromolecules, 2008, 41, 1961~1965)则在核磁管中开展了含 P=C 键的烯烃单体在三甘醇二甲醚的聚合反应动力学研究。然而凭借通常的烧瓶或常规条件开展本体阴离子聚合反应动力学，特别是高温本体聚合动力学却遇到了不可逾越的障碍。首先，高温下本体阴离子聚合速度较常规的溶液聚合会快数倍至数十倍以上，因而会出现过量放热现象，极易导致爆炸；其次，阴离子聚合不能接触水、醇、胺等含活泼氢化合物，也不能接触空气，给本体阴离子聚合的取样带来了极大的不便。至今为止，有关高温阴离子本体聚合反应动力学的研究仍未见任何报道，对阴离子本体聚合

的理论研究以及工业化应用形成了极大的障碍。

发明内容

本发明的目的之一是为了弥补现有技术的空白，设计了一套能在高温下
5 研究本体阴离子聚合反应动力学的反应装置，利用该装置可获取不同条件下
烯烃单体的反应动力学常数，对烯烃单体的本体阴离子聚合过程形成完善的
认知，促进本体阴离子反应挤出技术在工业上的推广应用。所述反应装置的
技术方案如下所述。

一种研究高温本体阴离子聚合反应动力学的装置，其中，它包含以下设
10 备：

单体输送部分，其由恒定罐内气压的氩气袋、单体储料罐、驱使单体流
动及精确控制单体体积流量的第一计量输送泵以及可控制管道压力的背压
阀，通过管道依次连接而成；

引发剂输送部分，其由恒定罐内气压的氩气袋、引发剂储料罐、驱使引
15 发剂流动及精确控制引发剂体积流量的第二计量输送泵，通过管道依次连接
而成；

混合装置，其为一段可使通过背压阀后的单体以及通过第二计量输送泵
的引发剂在该处混合的管内径在流动方向上交替变化的金属管；

反应部分，其包括一根通过管道连接所述混合装置的螺旋形金属管，以
20 及对所述螺旋形金属管进行稳定且精确温度控制的温控装置；

接收装置，该接收装置为连接所述反应部分终端的盛有产物、溶剂和反
应终止剂的容器。

其中，所述混和装置内的金属管由不锈钢制成，该金属管由粗径段和细
径段以一替一的形式组成，所述粗径段的内径范围是 3mm-10mm，所述细径段
25 的内径范围是 0.5mm-5mm，所述粗径段与所述细径段的交替次数为 3-12 次，
所述金属管的总长度为 8-16cm。优选的，所述金属管的粗径段的内径范围是
3mm-6mm，细径段的内径范围是 1mm-3mm，粗径段与细径段的交替次数为 8-10
次，所述金属管的总长度为 12-14cm。

其中，所述反应部分的螺旋形金属管由导热系数大于 30W/m·K 的高化学
30 惰性的材质制成，螺旋的直径为 3cm-10cm，金属管的长度范围为
50cm-1000cm，金属管的内径为 3mm-15mm。优选的，所述螺旋形金属管是铜

管或不锈钢管，其长度范围为 50cm-500cm。

其中，所述的温控装置为控制精度是 $\pm 0.5^{\circ}\text{C} \sim \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的油浴加热装置。

其中，所述的单体为烯类单体，其为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、二烯烃、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸中的一种或几种；

- 5 其中，当单体采用低沸点二烯烃时，在所述的反应部分与接收装置之间设有一保证高温下二烯烃为液态的背压阀。

其中，所述的引发剂为单官能团引发剂、双官能团引发剂以及多官能团引发剂中的一种或几种。

- 10 其中，所述单官能团引发剂为有机碱金属或碱土金属、稀土金属引发剂体系及路易斯酸引发剂体系中的一种或几种；双官能团引发剂为双官能团有机锂引发剂、碱金属-多环芳烃复合引发剂体系以及碱土金属-多环芳烃复合引发剂体系中的一种或几种；所述的多官能团引发剂为多功能团有机锂引发剂中的一种或几种。

其中，单体与引发剂的摩尔比由预设聚合物的分子量确定。

- 15 其中，所述有机碱金属或碱土金属的通式为： RMe 、 RMeX 或 RnMe ， R 代表烷基、脂环基、烯基、烯丙基、苄基或芳基中的一种； Me 代表碱金属或碱土金属，如 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 以及 Ca 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Zn 等； X 为卤素，如 F 、 Cl 、 Br 、 I 。

- 20 所述的稀土金属引发剂体系为 $\text{NdX-Mg}(\text{n-Bu})_2\text{-HMPA}$ 三组分引发剂体系，其中： NdX 为主引发剂， X 为磷酸二(2-乙基己)酯； HMPA 代表六甲基磷酰胺； $\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ 为助引发剂正丁基镁，并添加少量的三乙基铝，添加量为 Mg/Al 的摩尔比为 $2 \sim 10$ ； HMPA/Mg 的摩尔比为 $0.3 \sim 4.0$ ，优选 $0.5 \sim 2.0$ ； $\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ 与 NdX 的摩尔比为 $5 \sim 35$ ，优选 $10 \sim 30$ 。

- 25 所述的路易斯酸引发剂体系中所用的路易斯酸为三氯化铝、三溴化铝、二氯乙基铝、二氯丙基铝、二氯戊基铝及倍半乙基氯化铝等中的一种或几种，优选的使用三氯化铝；所使用的稀释剂为烷基卤化物，具体是一氯甲烷、二氯甲烷、叔丁基氯及叔丁基溴的一种或几种。

- 30 所述的双官能团有机锂引发剂为双官能团有机锂引发剂中的一种或几种，其通式为： LiRLi 、 $\text{Li}(\text{DO})_n\text{R}(\text{DO})_n\text{Li}$ ，其中： R 为碳原子数为 $4 \sim 10$ 的烷基， DO 是碳原子数为 $4 \sim 8$ 的一种共轭二烯烃或者几种共轭二烯烃的混合物，以 1,3-丁二烯为佳， n 为齐聚度， n 为 $2 \sim 8$ ，最好是 $3 \sim 6$ ；所述双官能

团有机锂引发剂具体选自：1,4-二锂丁烷、1,2-二锂-1,2-二苯基乙烷以及1,4-二锂-1,1,4,4-四苯基丁烷中的一种或几种；1,1'-(1,3-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲基)戊基]双锂、1,1-(1,3-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲基)戊基]丁二烯齐聚物双锂以及1,1-(1,4-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲基)戊基]异戊二烯齐聚物双锂中的一种或几种。

所述及的碱金属或碱土金属-多环芳烃复合引发剂体系是用芳香碳氢化合物如萘或联苯等与碱金属或碱土金属反应制得，优选自萘钠、萘锂或 α -甲基萘锂，最优选为萘锂。

所述的多官能团有机锂引发剂的通式为： $R\text{Li}_n$ ， $T(\text{RLi})_n$ ，其中：R为碳原子数为4~20的烷烃基或者芳烃基，T是金属原子，一般为Sn、Si、铅Pb、钛Ti、锗Ge等金属元素，n为引发剂官能度，n不小于3，一般在3~150之间，优选在3~60，最佳的范围在3~15。

其中，所述的容器为口径是15~35mm的20~200mL圆底烧瓶，所述的溶剂是苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、苯乙烯及氯仿中的一种，所述的终止剂是水、醇、酸、胺、酚等含有活泼氢的化合物，所述溶剂与终止剂的体积范围为1:1~8:1，溶剂与终止剂的总用量范围为5mL~40mL。优选的，所述的溶剂与终止剂的体积范围为2:1~5:1，溶剂与终止剂的总用量范围为10mL~30mL。

本发明的目的之一是利用上述反应装置进行的高温下阴离子本体聚合反应动力学研究。所述研究方法的步骤如下所述。

一种研究高温本体阴离子聚合反应动力学的方法，其包含如下步骤：

(1)分别利用第一计量输送泵以及第二计量输送泵将单体及引发剂送入混和装置中，所述单体在进入混和装置前需要流经背压阀；

(2)引发剂与单体经混合装置混合后进入具有一螺旋形金属管内，该螺旋形金属管置于温度精确控制的恒温油浴槽中，所述引发剂和单体在所述的螺旋形金属管内反应一段时间；

(3)反应后的混合物进入含有反应终止剂和溶剂的接收装置。

其中，当单体为烯烃类单体时，第一计量输送泵控制单体的流速范围为0.5 L/h~10 L/h，较佳流速范围为1.5 L/h~6 L/h；第二计量输送泵控制引发剂的流量范围由公式(a)确定：

$$M_{init} = \frac{64.04 \times M_{mono}}{\overline{M}_n} \quad (a)$$

上述公式中 M_{init} 和 M_{mono} 分别为引发剂与单体的质量流量, $\overline{M}_n$ 为聚合预设定的数均分子量。质量流量按单体及引发剂在体系环境温度下的密度, 由各自的体积流量折算而来。

- 5 其中, 所述单体流经的背压阀的出口的压力范围控制在 0.1 MPa ~50 MPa, 优选的压力范围是 20 MPa ~30 MPa。

其中, 在所述的螺旋形金属管内反应的时间由公式 (b) 确定:

$$t = \frac{3\pi D^2 L}{20Q} \quad (b)$$

- 10 上述公式中 t 为反应时间, 以秒(s)为单位; D 为螺旋形金属管内径, 以毫米(mm)为单位; L 为螺旋形金属管长度, 以厘米(cm)为单位; Q 为体系的体积流量, 以分钟升(L/min)为单位。

- 其中, 所述混和装置是管内径在流动方向上交替变化的金属管, 该金属管由不锈钢制成, 该金属管由粗径段和细径段以交替的形式组成, 所述粗径段的内径范围是 3mm-10mm, 所述细径段的内径范围是 0.5mm-5mm, 所述粗径段与所述细径段的交替次数为 3-12 次, 所述金属管的总长度为 8-16cm。优选的, 所述金属管的粗径段的内径范围是 3mm-6mm, 细径段的内径范围是 1mm-3mm, 粗径段与细径段的交替次数为 8-10 次, 所述金属管的总长度为 12-14cm。

- 20 其中, 所述的螺旋形金属管由导热系数大于 30W/m·K 的高化学惰性的材质制成, 螺旋的直径为 3cm-10cm, 金属管的长度范围为 50cm-1000cm, 金属管的内径为 3mm-15mm。优选的, 所述螺旋形金属管是铜管或不锈钢管, 其长度范围为 50cm-500cm。

其中, 所述的恒温油浴槽的控制精度是 $\pm 0.5^\circ\text{C} \sim \pm 1^\circ\text{C}$ 。

- 25 其中, 所述烯类单体为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、二烯烃、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙稀腈中的一种或几种;

其中, 当单体采用低沸点二烯烃时, 在所述的螺旋形金属管与接收装置之间设有一保证高温下二烯烃为液态的背压阀, 该背压阀的出口的压力范围控制在 0.1 MPa ~50 MPa, 优选的压力范围是 20 MPa ~30 MPa。

其中, 所述的引发剂为单官能团引发剂、双官能团引发剂以及多官能团

引发剂中的一种或几种。

其中，所述单官能团引发剂为有机碱金属或碱土金属、稀土金属引发剂体系及路易斯酸引发剂体系中的一种或几种；双官能团引发剂为双官能团有机锂引发剂、碱金属—多环芳烃复合引发剂体系以及碱土金属—多环芳烃复合引发剂体系中的一种或几种；所述的多官能团引发剂为多功能团有机锂引发剂中的一种或几种。

其中，单体与引发剂的摩尔比由预设聚合物的分子量确定。

其中，所述有机碱金属或碱土金属的通式为： RMe 、 ROMe 、 RMeX 或 RnMe ， R 代表烷基、脂环基、烯基、烯丙基、苄基或芳基中的一种或几种； Me 代表碱金属或碱土金属，如 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 以及 Ca 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Zn 等； X 为卤素，如 F 、 Cl 、 Br 、 I 。

所述的稀土金属引发剂体系为 $\text{NdX-Mg(n-Bu)}_2\text{-HMPA}$ 三组分引发剂体系，其中： NdX 为主引发剂， X 为磷酸二(2-乙基己)酯； HMPA 代表六甲基磷酰胺； Mg(n-Bu)_2 为助引发剂正丁基镁，并添加少量的三乙基铝，添加量为 Mg/Al 的摩尔比为 $2\sim 10$ ； HMPA/Mg 的摩尔比为 $0.3\sim 4.0$ ，优选 $0.5\sim 2.0$ ； Mg(n-Bu)_2 与 NdX 的摩尔比为 $5\sim 35$ ，优选 $10\sim 30$ 。

所述的路易斯酸引发剂体系中所用的路易斯酸为三氯化铝、三溴化铝、二氯乙基铝、二氯丙基铝、二氯戊基铝及倍半乙基氯化铝等中的一种，优选的使用三氯化铝；所使用的稀释剂为烷基卤化物，具体是一氯甲烷、二氯甲烷、叔丁基氯及叔丁基溴的一种或几种。

所述的双官能团有机锂引发剂为双官能团有机锂引发剂中的一种或几种，其通式为： LiRLi 、 $\text{Li(DO)}_n\text{R(DO)}_n\text{Li}$ ，其中： R 为碳原子数为 $4\sim 10$ 的烷基， DO 是碳原子数为 $4\sim 8$ 的一种共轭二烯烃或者几种共轭二烯烃的混合物，以 1,3-丁二烯为佳， n 为齐聚度， n 为 $2\sim 8$ ，最好是 $3\sim 6$ ；所述双官能团有机锂引发剂具体选自：1,4-二锂丁烷、1,2-二锂-1,2-二苯基乙烷以及 1,4-二锂-1,1,4,4-四苯基丁烷中的一种或几种；1,1'-(1,3-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲基)戊基]双锂、1,1-(1,3-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲基)戊基]丁二烯齐聚物双锂以及 1,1-(1,4-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲基)戊基]异戊二烯齐聚物双锂中的一种或几种。

所述及的碱金属或碱土金属—多环芳烃复合引发剂体系是用芳香碳氢化合物如萘或联苯等与碱金属或碱土金属反应制得，优选自萘钠、萘锂或 α —

甲基萆锂，最优选为萆锂。

所述的多官能团有机锂引发剂的通式为： RL_n ， $T(RLi)_n$ ，其中：R 为碳原子数为 4~20 的烷烃基或者芳烃基，T 是金属原子，一般为 Sn、Si、铅 Pb、钛 Ti、锗 Ge 等金属元素，n 为引发剂官能度，n 不小于 3，一般在 3~150 之间，优选在 3~60，最佳的范围在 3~15。

其中，所述的接收装置是口径为 15~35mm 的 20~200mL 圆底烧瓶，所述的溶剂是苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、苯乙烯及氯仿中的一种，所述的终止剂是水、醇、酸、胺、酚等带有活泼氢的化合物，所述溶剂与终止剂的体积范围为 1: 1~8: 1，溶剂与终止剂的总用量范围为 5ml~40ml。优选的，所述的溶剂与终止剂的体积范围为 2: 1~5: 1，溶剂与终止剂的总用量范围为 10ml~30ml。

本发明设计了一套能在高温下研究本体阴离子聚合反应动力学的反应装置，利用该装置研究获取不同条件下烯烃单体的反应动力学常数，对烯烃单体的本体阴离子聚合过程形成完善的认知，促进本体阴离子反应挤出技术在工业上的推广应用。本发明还进一步的公开了利用上述反应装置的研究方法。

附图说明

图 1 是现有技术中苯乙烯阴离子溶液聚合动力学研究装置的示意图；

图 2 是本发明实施例中的研究高温本体阴离子聚合动力学的装置的示意图；

图 3 是本发明实施例中混和装置的示意图；

图 4 是本发明实施例中苯乙烯单体的转化率曲线；

图 5 是本发明实施例中苯乙烯、丁二烯单体的转化率曲线；

图 6 是本发明实施例中苯乙烯、丙烯酸丁酯单体的转化率曲线；

图 7 是本发明实施例中甲基丙烯酸丁酯单体的转化率曲线；

图 8 是本发明实施例中苯乙烯单体的转化率曲线；

主要符号含义：

1	氩气袋	2	单体储料罐
3	单体输送泵	4	背压阀

- | | | | |
|----|--------|----|--------|
| 5 | 三通接头 | 6 | 引发剂输送泵 |
| 7 | 引发剂储料罐 | 8 | 氩气袋 |
| 9 | 金属管 | 10 | 螺旋形金属管 |
| 11 | 油浴加热装置 | 12 | 圆底烧瓶 |
| 13 | 背压阀 | 91 | 粗径段 |
| 92 | 细径段 | | |

具体实施方式

现依据附图并结合实施例，对本发明做进一步的描述。

10 实施例 1

请参见图 2 所示，本发明实施例中的研究高温本体阴离子聚合动力学的装置中的单体输送部分由氩气袋 1、单体储料罐 2、单体输送泵 3、单体背压阀 4 通过管道依次连接起来，且单体背压阀 4 的另一端接入三通接头 5，而引发剂输送部分由氩气袋 8、引发剂储料罐 7、引发剂输送泵 6 通过管道依次连接起来，且引发剂输送泵 6 的另一端接入三通接头 5，三通接头 5 还连接金属管 9，金属管 9 的另一端连接螺旋形金属管 10，所述螺旋形金属管 10 浸泡于油浴加热装置 11 中，所述螺旋形金属管 10 的另一端连接背压阀 13，所述背压阀 13 的另一端通入盛有反应终止剂和产物溶剂的口径为 19mm 的 50ml 圆底烧瓶 12 中。

20 下面以烯烃类单体参与反应为例介绍各部件的功能及运行参数。

所述单体背压阀 4 的作用是稳定单体流量、恒定体系压力，单体经单体背压阀 4 流出后，会形成一定的输送压力；出口压力可调范围为 0.1 MPa ~ 50 MPa，优选工作压力为 20 MPa ~ 30 MPa。

25 所述单体输送泵 3 及引发剂输送泵 6 的流量精度要求在 1% 以内，而脉动要求控制在 3% 以内。所述单体输送泵 3 及引发剂输送泵 6 的精度若低于 1%，脉动超过 3%，则动力学数据无法准确，但若要求过高则造成价格过高，也无必要。其中单体输送泵 3 的流速范围为 0.5 l/h ~ 10 l/h，最佳流速范围为 1.5 l/h ~ 6 l/h。引发剂输送泵 6 的流量范围由公式 (a) 确定：

$$M_{init} = \frac{64.04 \times M_{mono}}{\overline{M}_n} \quad (a)$$

30 上述公式中 M_{init} 和 M_{mono} 分别为引发剂与单体的质量流量， $\overline{M}_n$ 为聚合预设

定的数均分子量。质量流量按单体及引发剂在体系环境温度下的密度，由各自的体积流量折算而来。

之所以得出上述的流速范围是因为单体输送的流速决定于雷诺数(Re)，Re 是表征流体流动特性的一个重要参数，其计算公式(c)为：

$$Re = du\rho/\mu \quad (c)$$

式中 u 为流体流动速度，以每秒米 (m/s) 为单位；d 为流场的几何特征尺寸（如管道的内径），以米 (m) 为单位； ρ 为流体的密度，以每立方米公斤(kg/m³) 为单位； μ 为流体的粘度，以泊-秒 (Pa·s) 为单位。

雷诺数 Re 的大小直接反映了管内流体的流动状态。对本发明中烯烃单体的聚合体系来说，要求体系的雷诺数 Re 要小于 2000，流动状态必须保持为层流流动和稳定流动状态，因为只有处于该状态时，流体各质点才会平行于管路内壁有规则地流动，彼此间只有热量传递，而不发生流体湍流和分子间的紊流，保证所得动力学数据真实、可靠。但又不能过慢成为滞流，影响单体的扩散。因此单体输送泵 3 的流速大小是影响本发明成功的关键因素，可将公式(c)进一步变换为公式(d)：

$$Re = 4Q\rho/3600\pi d\mu \quad (d)$$

式中 Q 为体系的体积流量，以每小时立方米(m³/h)为单位； ρ 为密度，以每立方米公斤(kg/m³)为单位；d 为管道内径，以米(m)为单位； μ 为粘度，以泊-秒为单位。

当单体输送泵流量在 1.5 l/h~6 l/h 之间时，反应体系雷诺数为 350~1400，流体为层流状态，因此，这个流量范围是非常合适的。

所述金属管 9 的材质为不锈钢，所述金属管 9 包括粗径段 91 与细径段 92，因此管内径在流动方向上交替变化，粗径段 91 的内径范围为 3mm~10mm，最佳范围为 3mm~6mm，细径段 92 的内径为 0.5mm~5mm，最佳范围为 1mm~3mm。粗径段 91 与细径段 92 的交替次数在 3~12 次，最佳范围为 8~10 次；所述金属管 9 的总长度在 8~16cm，最佳范围为 12~14cm。所述金属管 9 内径大小差距大，交替次数多，长度长，则引发剂与单体混合效果好，但会延长单体在其中的停留时间，造成单体聚合过程的混乱。反之，又会造成引发剂在单体中混合的不均匀。

所述螺旋形金属管 10 的材料要求选择导热系数大于 30W/m·K 的金属管材，且该材料应具备高的化学惰性，在阴离子聚合反应中呈绝对惰性。该螺

旋形金属管 10 的最佳选择为铜管或不锈钢管。该螺旋形金属管 10 中螺旋的直径为 3cm~10 cm，管长的范围为 50cm~1000cm，最佳范围为 50cm~500cm。管内径范围为 3mm~15mm，其内径决定于公式 (d) 中的雷诺数 Re。

油浴加热装置 11 对螺旋形金属管 10 进行加热，控制反应温度范围为 60℃~140℃，温度控制精度为 ±0.5℃~±1℃。温度设定按动力学需要决定，温度控制精度太低影响动力学数据测定的正确性，而太高又提高了装置费用且无必要。

单体与引发剂在螺旋形金属管 10 内需要控制反应时间，反应的时间由公式 (b) 确定：

$$t = \frac{3\pi D^2 L}{20Q} \quad (b)$$

上述公式中 t 为反应时间，以秒(s)为单位；D 为螺旋形金属管内径，以毫米(mm)为单位；L 为螺旋形金属管长度，以厘米(cm)为单位；Q 为体系的体积流量，以分钟升(L/min)为单位。

反应时间的控制主要通过单体输送泵 3 及引发剂输送泵 6 所输出的流体的流速来调节。单体输送泵 3 及引发剂输送泵 6 均是体积泵，在固定内径的管道中，当单体及引发剂输送泵选定某一刻度，形成稳定流量后，单体和引发剂的混合体系流经固定长度螺旋形金属管 10 的时间是一定的，即混合体系的反应时间是确定的。那么固定单体与引发剂的体积比，增加相应的泵流速，混合体系的流速提高，流经反应管的时间就会减少，体系的反应时间就会相应减少；反之，调低泵的流速，则会增加体系的反应时间，由此可以获得该温度下一系列不同反应时间的产物。

其中，当单体采用低沸点二烯烃时，在所述的螺旋形金属管 10 与圆底烧瓶 12 之间设有一保证高温下二烯烃为液态的背压阀 13，该背压阀的出口的压力范围控制在 0.1 MPa ~50 MPa，优选的压力范围是 20MPa ~30MPa。

所述圆底烧瓶 12 中盛有的溶剂是苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、苯乙烯及氯仿中的一种，所述的终止剂是水、醇、酸、胺、酚等带有活泼氢的化合物，所述溶剂与终止剂的体积范围为 1: 1~8: 1，溶剂与终止剂的总用量范围为 5ml~40ml。优选的，所述的溶剂与终止剂的体积范围为 2: 1~5: 1，溶剂与终止剂的总用量范围为 10ml~30ml。

本实施例中的反应过程中混合物的体积会收缩从而会影响结果，但是由

于反应前后体积收缩比小于 1%，故该因素可以忽略。

其中，本实施例中的烯类单体为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、二烯烃、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸中的一种或几种；

其中，所述的引发剂为单官能团引发剂、双官能团引发剂以及多官能团
5 引发剂中的一种或几种。

其中，所述单官能团引发剂为有机碱金属或碱土金属、稀土金属引发剂体系及路易斯酸引发剂体系中的一种或几种；双官能团引发剂为双官能团有机锂引发剂、碱金属-多环芳烃复合引发剂体系以及碱土金属-多环芳烃复合引发剂体系中的一种或几种；所述的多官能团引发剂为多功能团有机锂引
10 发剂中的一种或几种。

其中，单体与引发剂的摩尔比由预设聚合物的分子量确定，摩尔比范围为 300:1~1500:1。

其中，所述有机碱金属或碱土金属的通式为： RMe 、 $ROMe$ 、 $RMeX$ 或 $RnMe$ ， R 代表烷基、脂环基、烯基、烯丙基、苄基或芳基中的一种； Me 代表碱金属
15 或碱土金属，如 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 以及 Ca 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Zn 等； X 为卤素，如 F 、 Cl 、 Br 、 I 。

所述的稀土金属引发剂体系为 $NdX-Mg(n-Bu)_2-HMPA$ 三组分引发剂体系，其中： NdX 为主引发剂， X 为磷酸二(2-乙基己)酯； $HMPA$ 代表六甲基磷酰胺； $Mg(n-Bu)_2$ 为助引发剂正丁基镁，并添加少量的三乙基铝，添加量为 Mg/Al
20 的摩尔比为 2~10； $HMPA/Mg$ 的摩尔比为 0.3~4.0，优选 0.5~2.0； $Mg(n-Bu)_2$ 与 NdX 的摩尔比为 5~35，优选 10~30。

所述的路易斯酸引发剂体系中所用的路易斯酸为三氯化铝、三溴化铝、二氯乙基铝、二氯丙基铝、二氯戊基铝及倍半乙基氯化铝等中的一种或几种，优选的使用三氯化铝；所使用的稀释剂为烷基卤化物，具体是一氯甲烷、二
25 氯甲烷、叔丁基氯及叔丁基溴的一种或几种。

所述的双官能团有机锂引发剂为双官能团有机锂引发剂中的一种或几种，其通式为： $LiRLi$ 、 $Li(DO)_nR(DO)_nLi$ ，其中： R 为碳原子数为 4~10 的烷基， DO 是碳原子数为 4~8 的一种共轭二烯烃或者几种共轭二烯烃的混合物，以 1,3-丁二烯为佳， n 为齐聚度， n 为 2~8，最好是 3~6；所述双官能
30 团有机锂引发剂具体选自：1,4-二锂丁烷、1,2-二锂-1,2-二苯基乙烷以及 1,4-二锂-1,1,4,4-四苯基丁烷中的一种或几种；1,1'-(1,3-苯撑)-二[3-

甲基-1-(4-甲苯基)戊基]双锂、1,1-(1,3-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲苯基)戊基]丁二烯齐聚物双锂以及 1,1-(1,4-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲苯基)戊基]异戊二烯齐聚物双锂中的一种或几种。

所述及的碱金属或碱土金属—多环芳烃复合引发剂体系是用芳香碳氢化合物如萘或联苯等与碱金属或碱土金属反应制得，优选自萘钠、萘锂或 α -甲基萘锂，最优选为萘锂。

所述的多官能团有机锂引发剂的通式为： $R\text{Lin}$ ， $T(\text{RLi})_n$ ，其中：R 为碳原子数为 4~20 的烷烃基或者芳烃基，T 是金属原子，一般为 Sn、Si、铅 Pb、钛 Ti、锗 Ge 等金属元素，n 为引发剂官能度，n 不小于 3，一般在 3~150 之间，优选在 3~60，最佳的范围在 3~15。

实施例 2

结合公式 (b)，选择长度为 350cm、内径为 3mm 的螺旋形金属管，设定苯乙烯单体：正丁基锂引发剂溶液的体积比选择 8：1。聚合反应时间根据式 (b) 计算，实际的数据如表 1 所示。

表 1 聚合反应时间

单体输送泵 刻度	引发剂输送泵 刻度	混合体系流量 mL/min	金属管内流速 cm/s	反应时间 s
14	8.4	66	15.7	22
12	7.3	58	13.7	25
10	6.2	49	11.6	30
8	5.1	41	9.7	36
6	4.0	32	7.6	45
4	2.9	23	5.5	64
3	2.4	18	4.4	79

以下的各个实施例中采用凝胶液相色谱 GPC 测试反应生成的聚合物的分子量及其分布。聚苯乙烯规整度采用核磁共振氢谱测定，其计算公式为：

$$X_{\text{等规}} = I_{2.05} / (I_{1.84} + I_{2.05} + I_{2.18})$$

$$X_{\text{间规}} = I_{2.18} / (I_{1.84} + I_{2.05} + I_{2.18})$$

式中 X 表示苯乙烯各结构含量，I 表示质子共振峰积分面积。丁二烯的含量采用核磁共振氢谱测定，其计算公式为：

$$X_{Bd}=5/(5I_{4.90\sim 5.90}+6I_{7.00\sim 7.50})$$

式中 X 表示含量，I 表示质子共振峰积分面积。

单体转化率的测定：选择固定取样时间，用盛有终止剂的 50mL 圆底烧瓶接收产物，然后采用乙醇对接收产物进行沉淀，经过滤后置于真空干燥箱中，
5 恒温 40℃ 下抽真空至恒重，通过比较所得沉淀重量与反应前相同时间混合体系中的单体重量来计算单体转化率。

实施例 3

恒定油浴温度为 90℃，选定一根长度为 150cm 的铜质螺旋形金属管 10，
10 选择单体：引发剂的体积比为 8：1，对应调节单体输送泵 3、引发剂输送泵 6 的流量，将精制后的苯乙烯单体、正丁基锂引发剂经三通接头 5、金属管 9 均匀混合后，泵入螺旋形金属管 10 中，反应一定时间后，用圆底烧瓶 12 在螺旋形金属管 10 的出口处接收一定时间内流出的产物，沉淀后，得到转化率数据；依次调低单体输送泵 3、引发剂输送泵 6 的流量，使得反应时间逐步
15 延长，获得完整的转化率曲线。

苯乙烯单体的转化率曲线请参见图 4 所示。最终产物 A 测试结果：

产品	反应时间 s	转化率 /%	Mn / $\times 10^4$	MW	等规 /%	间规 /%	无规 /%
A	109	95	16	1.44	17	7	76

实施例 4

选择合适的丁二烯用量，配置丁二烯和苯乙烯的混合单体，恒定油浴温
20 度为 90℃，选定一根长度为 150cm 的铜质螺旋形金属管 10，选择单体：引发剂的体积比为 8：1，对应调节单体输送泵 3、引发剂输送泵 6 的流量，将混合单体、正丁基锂引发剂经三通接头 5、金属管 9 均匀混合后，泵入螺旋形金属管 10 中，反应一定时间后，用圆底烧瓶 12 在背压阀 13 出口处接收一定时间内流出的产物，沉淀后，得到转化率数据；依次调低单体输送泵 3、引
25 发剂输送泵 6 的流量，使得反应时间逐步延长，获得完整的转化率曲线。

苯乙烯、丁二烯的转化率曲线请见图 5 所示，

最终产物 B 测试结果：

产品	反应时间 s	St 含量 /%	Bd 含量 /%	Mn $/\times 10^4$	MW	Bd 中乙烯 基含量 /%
B	110	92	8	21	2.28	46

实施例 5

选择合适的丙烯酸丁酯用量，配置丙烯酸丁酯和苯乙烯的混合单体，恒定油浴温度为 60℃，选定一根长度为 150cm 的铜质螺旋形金属管 10，选择混合单体：引发剂的体积比为 8：1，对应调节单体输送泵 3、引发剂输送泵 6 的流量，将混合单体、正丁基锂引发剂经三通接头 5、金属管 9 均匀混合后，泵入螺旋形金属管 10 中，反应一定时间后，用圆底烧瓶 12 在背压阀 13 出口处接收一定时间内流出的产物，沉淀后，得到转化率数据；依次调低单体输送泵 3、引发剂输送泵 6 的流量，使得反应时间逐步延长，获得完整的转化率曲线。

苯乙烯、丙烯酸丁酯的转化率曲线请见图 6 所示，

最终产物 C 测试结果：

产品	反应时间 s	St 含量 /%	Bd 含量 /%	Mn $/\times 10^4$	MW
C	91	85	15	21	2.28

实施例 6

选择精制后的甲基丙烯酸丁酯为聚合单体，选择 P 配合物（华东理工大学研制）：正丁基锂的摩尔比为 2：1，按单体：比例换算为 P 配合物：单体的体积比，将 P 配合物的四氢呋喃加入到精制后的甲基丙烯酸丁酯中，减压蒸馏出四氢呋喃，得到 P 配合物的甲基丙烯酸丁酯溶液，恒定油浴温度为 110℃，选定一根长度为 150cm 的铜质螺旋形金属管 10，选择单体：引发剂的体积比为 8：1，将精制后的甲基丙烯酸丁酯单体、正丁基锂引发剂经三通接头 5、金属管 9 均匀混合后，泵入螺旋形金属管 10 中，反应一定时间后，用圆底烧瓶 12 在螺旋形金属管 10 出口处接收一定时间内流出的产物，沉淀后，得到转化率数据；依次调低单体输送泵 3、引发剂输送泵 6 的流量，使得反应时间逐步延长，获得完整的转化率曲线。

甲基丙烯酸丁酯单体的转化率曲线请见图 7 所示,最终产物 D 测试结果:

产品	反应时间 s	转化率 /%	Mn $/\times 10^4$	MW
D	18	93	18	1.98

实施例 7

采用中国专利 CN1148053A 公开的技术制备得到多官能团有机锂引发剂。

- 5 将定量的萘锂和丁二烯在苯溶剂中 20℃ 先反应 1 小时,再加入定量的四氯化锡溶液继续在 20℃ 反应 1 小时后得到,本实施例制备的多官能团有机锂引发剂平均官能度为 3.8。恒定油浴温度为 60℃,选定一根长度为 150cm 的铜质螺旋形金属管 10,选择单体:引发剂的体积比为 8:1,对应调节单体输送泵 3、引发剂输送泵 6 的流量,将精制后的苯乙烯单体、正丁基锂引发剂经三通
- 10 接头 5、金属管 9 均匀混合后,泵入螺旋形金属管 10 中,反应一定时间后,用圆底烧瓶 12 在螺旋形金属管 10 出口处接收一定时间内流出的产物,沉淀后,得到转化率数据;依次调低单体输送泵、引发剂输送泵的流量,使得反应时间逐步延长,获得完整的转化率曲线。

苯乙烯单体的转化率曲线请见图 8 所示,最终产物 E 测试结果:

产品	反应时间 s	转化率 /%	Mn $/\times 10^4$	MW	等规 /%	间规 /%	无规 /%
E	110	97	19	1.78	23	9	68

权 利 要 求

1、一种研究高温本体阴离子聚合反应动力学的装置，其特征在于，它包含以下设备：

5 单体输送部分，其由恒定罐内气压的氩气袋、单体储料罐、驱使单体流动及精确控制单体体积流量的第一计量输送泵以及可控制管道压力的背压阀，通过管道依次连接而成；

10 引发剂输送部分，其由恒定罐内气压的氩气袋、引发剂储料罐、驱使引发剂流动及精确控制引发剂体积流量的第二计量输送泵，通过管道依次连接而成；

混合装置，其为一段可使通过背压阀后的单体以及通过第二计量输送泵的引发剂在该处混合的，管内径在流动方向上交替变化的金属管；

反应部分，其包括一根通过管道连接所述混合装置的螺旋形金属管，以及给所述螺旋形金属管进行稳定且精确温度控制的温控装置；

15 接收装置，该接收装置为连接在所述反应部分的盛有产物、溶剂和反应终止剂的容器。

20 2、如权利要求1所述的装置，其特征在于，所述混和装置内的金属管由不锈钢制成，该金属管由粗径段和细径段以交替的形式组成，所述粗径段的内径范围是3mm-10mm，所述细径段的内径范围是0.5mm-5mm，所述粗径段与所述细径段的交替次数为3-12次，所述金属管的总长度为8-16cm。

3、如权利要求2所述的装置，其特征在于，所述金属管的粗径段的内径范围是3mm-6mm，细径段的内径范围是1mm-3mm，粗径段与细径段的交替次数为8-10次，所述金属管的总长度为12-14cm。

4、如权利要求1所述的装置，其特征在于，所述反应部分的螺旋形金属

管由导热系数大于 $30\text{W/m}\cdot\text{K}$ 的高化学惰性的材质制成，螺旋的直径为 3cm – 10cm ，金属管的长度范围为 50cm – 1000cm ，金属管的内径为 3mm – 15mm 。

5、如权利要求4所述的装置，其特征在于，所述螺旋形金属管是铜管或不锈钢管，其长度范围为 50cm – 500cm 。

5 6、如权利要求1所述的装置，其特征在于，所述的温控装置为控制精度是 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ~ $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的油浴加热装置。

7、如权利要求1所述的装置，其特征在于，所述的单体为烯类单体，其为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、二烯烃、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙稀腈中的一种或几种；

10 8、如权利要求7所述的装置，其特征在于，当单体采用低沸点二烯烃时，在所述的反应部分与接收装置之间设有一保证高温下二烯烃为液态的背压阀。

9、如权利要求1所述的装置，其特征在于，所述的引发剂为单官能团引发剂、双官能团引发剂以及多官能团引发剂中的一种或几种。

15 10、如权利要求9所述的装置，其特征在于，所述单官能团引发剂为有机碱金属或碱土金属、稀土金属引发剂体系及路易斯酸引发剂体系中的一种或几种；双官能团引发剂为双官能团有机锂引发剂、碱金属—多环芳烃复合引发剂体系以及碱土金属—多环芳烃复合引发剂体系中的一种或几种；所述的多官能团引发剂为多功能团有机锂引发剂中的一种或几种。

20 11、如权利要求1所述的装置，其特征在于，单体与引发剂的摩尔比由预设聚合物的分子量确定。

12、如权利要求10所述的装置，其特征在于，所述有机碱金属或碱土金属的通式为： RMe 、 ROMe 、 RMeX 或 RnMe ，R代表烷基、脂环基、烯基、烯丙基、

苄基或芳基中的一种；Me代表碱金属或碱土金属，如Li、Na、K、Rb、Cs以及Ca、Mg、Sr、Ba、Zn等；X为卤素，如F、Cl、Br、I。

13、如权利要求10所述的装置，其特征在于，所述的稀土金属引发剂体系为NdX-Mg(n-Bu)₂-HMPA三组分引发剂体系，其中：NdX为主引发剂，X为磷酸二(2-乙基己)酯；HMPA代表六甲基磷酰胺；Mg(n-Bu)₂为助引发剂正丁基镁，并添加少量的三乙基铝，添加量为Mg/Al的摩尔比为2~10；HMPA/Mg的摩尔比为0.3~4.0，优选0.5~2.0；Mg(n-Bu)₂与NdX的摩尔比为5~35，优选10~30。

14、如权利要求10所述的装置，其特征在于，所述的路易斯酸引发剂体系中所用的路易斯酸为三氯化铝、三溴化铝、二氯乙基铝、二氯丙基铝、二氯戊基铝及倍半乙基氯化铝等中的一种或几种，优选的使用三氯化铝；所使用的稀释剂为烷基卤化物，具体是一氯甲烷、二氯甲烷、叔丁基氯及叔丁基溴的一种或几种。

15、如权利要求10所述的装置，其特征在于，所述的双官能团有机锂引发剂为双官能团有机锂引发剂中的一种或几种，其通式为：LiRLi、Li(DO)_nR(DO)_nLi，其中：R为碳原子数为4~10的烷基，DO是碳原子数为4~8的一种共轭二烯烃或者几种共轭二烯烃的混合物，以1,3-丁二烯为佳，n为齐聚度，n为2~8，最好是3~6；所述双官能团有机锂引发剂具体选自：1,4-二锂丁烷、1,2-二锂-1,2-二苯基乙烷以及1,4-二锂-1,1,4,4-四苯基丁烷中的一种或几种；1,1'-(1,3-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲苯基)戊基]双锂、1,1-(1,3-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲苯基)戊基]丁二烯齐聚物双锂以及1,1-(1,4-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲苯基)戊基]异戊二烯齐聚物双锂中的一种或几种。

16、如权利要求10所述的装置，其特征在于，所述及的碱金属或碱土金

属—多环芳烃复合引发剂体系是用芳香碳氢化合物如萘或联苯等与碱金属或碱土金属反应制得，优选自萘钠、萘锂或 α -甲基萘锂，最优选为萘锂。

17、如权利要求10所述的装置，其特征在于，所述的多官能团有机锂引发剂的通式为： RL_n ， $T(RLi)_n$ ，其中：R为碳原子数为4~20的烷基或者芳烃基，T是金属原子，一般为Sn、Si、铅Pb、钛Ti、锗Ge等金属元素，n为引发剂官能度，n不小于3，一般在3~150之间，优选在3~60，最佳的范围在3~15。

18、如权利要求1所述的接收装置，其特征在于，所述的容器为口径是15~35mm的20~200mL圆底烧瓶，所述的溶剂是苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、苯乙烯及氯仿中的一种，所述的终止剂是水、醇、酸、胺、酚等含有活泼氢的化合物，所述溶剂与终止剂的体积范围为1:1~8:1，溶剂与终止剂的总用量范围为5ml~40ml。

19、如权利要求18所述的装置，其特征在于，所述的溶剂与终止剂的体积范围为2:1~5:1，溶剂与终止剂的总用量范围为10ml~30ml。

20、一种利用权利要求1所述装置进行的高温下阴离子本体聚合反应动力学研究方法，其包含如下步骤：

(1)分别利用第一计量输送泵以及第二计量输送泵将单体及引发剂送入混和装置中，所述单体在进入混和装置前需要流经背压阀；

(2)引发剂与单体经混合装置混合后进入具有一螺旋形金属管内，该螺旋形金属管置于温度精确控制的恒温油浴槽中，所述引发剂和单体在所述的螺旋形金属管内反应预定时间；

(3)反应后的混合物进入含有反应终止剂和溶剂的接收装置。

其中，当单体为烯烃类单体时，第一计量输送泵控制单体的流速范围为

0.5 l/h~10 l/h, 较佳流速范围为1.5 l/h~6 l/h; 第二计量输送泵控制引发剂的流量范围由公式 (a) 确定:

$$M_{init} = \frac{64.04 \times M_{mono}}{\overline{M}_n} \quad (a)$$

上述公式中 M_{init} 和 M_{mono} 分别为引发剂与单体的质量流量, $\overline{M}_n$ 为聚合预设的数均分子量, 质量流量按单体及引发剂在体系环境温度下的密度, 由各自的体积流量折算而来。

21、如权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述单体流经的背压阀的出口的压力范围控制在0.1 MPa ~50 MPa, 优选的压力范围是20 MPa ~30 MPa。

其中, 在所述的螺旋形金属管内反应的时间由公式 (b) 确定:

$$t = \frac{3\pi D^2 L}{20Q} \quad (b)$$

上述公式中 t 为反应时间, 以秒(s)为单位; D 为螺旋形金属管内径, 以毫米(mm)为单位; L 为螺旋形金属管长度, 以厘米(cm)为单位; Q 为体系的体积流量, 以分钟升(L/min)为单位。

22、如权利要求20所述的方法, 其特征在于, 所述混和装置是管内径在流动方向上交替变化的金属管, 该金属管由不锈钢制成, 该金属管由粗径段和细径段以交替的形式组成, 所述粗径段的内径范围是3mm-10mm, 所述细径段的内径范围是0.5mm-5mm, 所述粗径段与所述细径段的交替次数为3-12次, 所述金属管的总长度为8-16cm。

23、如权利要求20所述的方法, 其特征在于, 所述金属管的粗径段的内径范围是3mm-6mm, 细径段的内径范围是1mm-3mm, 粗径段与细径段的交替次数为8-10次, 所述金属管的总长度为12-14cm。

24、如权利要求20所述的方法, 其特征在于, 所述的螺旋形金属管由导热系数大于30W/m·K的高化学惰性的材质制成, 螺旋的直径为3cm-10cm, 金

属管的长度范围为50cm-1000cm，金属管的内径为3mm-15mm。优选的，所述螺旋形金属管是铜管或不锈钢管，其长度范围为50cm-500cm。

25、如权利要求20所述的方法，其特征在于，所述的恒温油浴槽的控制精度是 $\pm 0.5^{\circ}\text{C} \sim \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

5 26、如权利要求20所述的方法，其特征在于，所述烯类单体为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、二烯烃、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸中的一种或几种。

27、如权利要求26所述的方法，其特征在于，当单体采用低沸点二烯烃时，在所述的螺旋形金属管与接收装置之间设有一保证高温下二烯烃为液态的背压阀，该背压阀的出口的压力范围控制在0.1 MPa $\sim$ 50 MPa，优选的压力范围是20 MPa $\sim$ 30 MPa。

10

28、如权利要求20所述的方法，其特征在于，所述的引发剂为单官能团引发剂、双官能团引发剂以及多官能团引发剂中的一种或几种。

29、如权利要求20所述的方法，其特征在于，所述单官能团引发剂为有机碱金属或碱土金属、稀土金属引发剂体系及路易斯酸引发剂体系中的一种或几种；双官能团引发剂为双官能团有机锂引发剂、碱金属-多环芳烃复合引发剂体系以及碱土金属-多环芳烃复合引发剂体系中的一种或几种；所述的多官能团引发剂为多功能团有机锂引发剂中的一种或几种。

15

30、如权利要求20所述的方法，其特征在于，单体与引发剂的摩尔比由预设聚合物的分子量确定。

20

31、如权利要求29所述的方法，其特征在于，所述有机碱金属或碱土金属的通式为： RMe 、 ROMe 、 RMeX 或 RnMe ，R代表烷基、脂环基、烯基、烯丙基、苄基或芳基中的一种；Me代表碱金属或碱土金属，如Li、Na、K、Rb、Cs以及

Ca、Mg、Sr、Ba、Zn等；X为卤素，如F、Cl、Br、I。

32、如权利要求29所述的方法，其特征在于，所述的稀土金属引发剂体系为NdX-Mg(n-Bu)₂-HMPA三组分引发剂体系，其中：NdX为主引发剂，X为磷酸二(2-乙基己)酯；HMPA代表六甲基磷酰胺；Mg(n-Bu)₂为助引发剂正丁基镁，并添加少量的三乙基铝，添加量为Mg/Al的摩尔比为2~10；HMPA/Mg的摩尔比为0.3~4.0，优选0.5~2.0；Mg(n-Bu)₂与NdX的摩尔比为5~35，优选10~30。

33、如权利要求29所述的方法，其特征在于，所述的路易斯酸引发剂体系中所用的路易斯酸为三氯化铝、三溴化铝、二氯乙基铝、二氯丙基铝、二氯戊基铝及倍半乙基氯化铝等中的一种或几种，优选的使用三氯化铝；所使用的稀释剂为烷基卤化物，具体是一氯甲烷、二氯甲烷、叔丁基氯及叔丁基溴的一种或几种。

34、如权利要求29所述的方法，其特征在于，所述的双官能团有机锂引发剂为双官能团有机锂引发剂中的一种或几种，其通式为：LiRLi、Li(DO)_nR(DO)_nLi，其中：R为碳原子数为4~10的烷基，DO是碳原子数为4~8的一种共轭二烯烃或者几种共轭二烯烃的混合物，以1,3-丁二烯为佳，n为齐聚度，n为2~8，最好是3~6；所述双官能团有机锂引发剂具体选自：1,4-二锂丁烷、1,2-二锂-1,2-二苯基乙烷以及1,4-二锂-1,1,4,4-四苯基丁烷中的一种或几种；1,1'-(1,3-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲苯基)戊基]双锂、1,1-(1,3-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲苯基)戊基]丁二烯齐聚物双锂以及1,1-(1,4-苯撑)-二[3-甲基-1-(4-甲苯基)戊基]异戊二烯齐聚物双锂中的一种或几种。

35、如权利要求29所述的方法，其特征在于，所述及的碱金属或碱土金属-多环芳烃复合引发剂体系是用芳香碳氢化合物如萘或联苯等与碱金属或

碱土金属反应制得，优选自萘钠、萘锂或 α -甲基萘锂，最优选为萘锂。

36、如权利要求29所述的方法，其特征在于，所述的多官能团有机锂引发剂的通式为： RLi_n ， $T(RLi)_n$ ，其中：R为碳原子数为4~20的烷烃基或者芳烃基，T是金属原子，一般为Sn、Si、铅Pb、钛Ti、锗Ge等金属元素，n为引发剂官能度，n不小于3，一般在3~150之间，优选在3~60，最佳的范围在3~15。

37、如权利要求20所述的方法，其特征在于，其中，所述的接收装置是口径为15~35mm的20~200mL圆底烧瓶，所述的溶剂是苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、苯乙烯及氯仿中的一种，所述的终止剂是水、醇、酸、胺、酚等含有活泼氢的化合物，所述溶剂与终止剂的体积范围为1:1~8:1，溶剂与终止剂的总用量范围为5ml~40ml。

38、如权利要求37所述的方法，其特征在于，所述的溶剂与终止剂的体积范围为2:1~5:1，溶剂与终止剂的总用量范围为10ml~30ml。

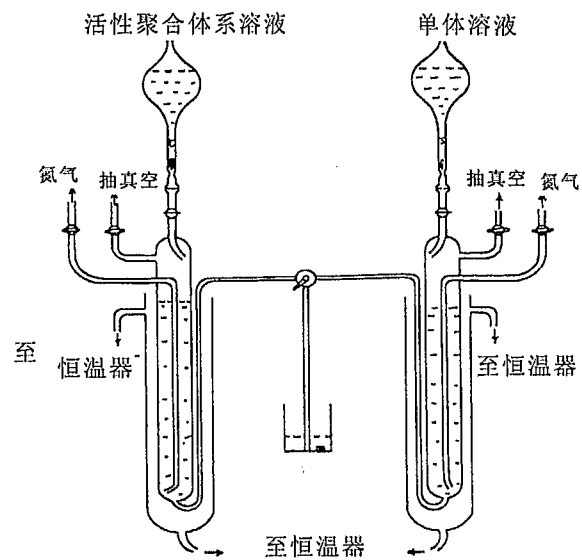


图 1

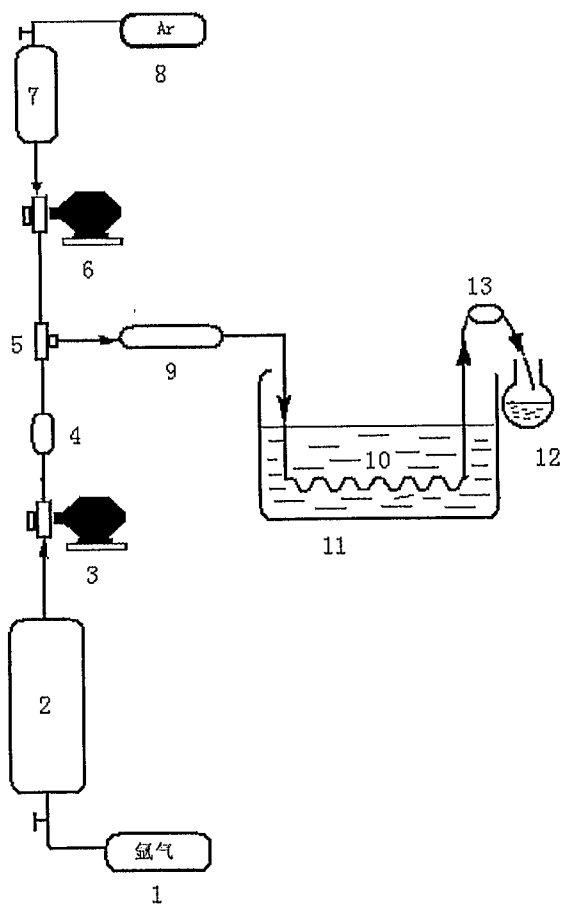


图 2

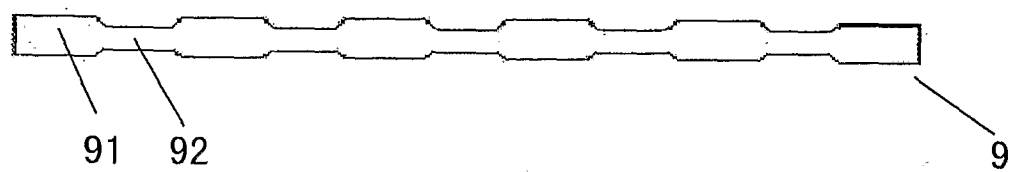


图 3

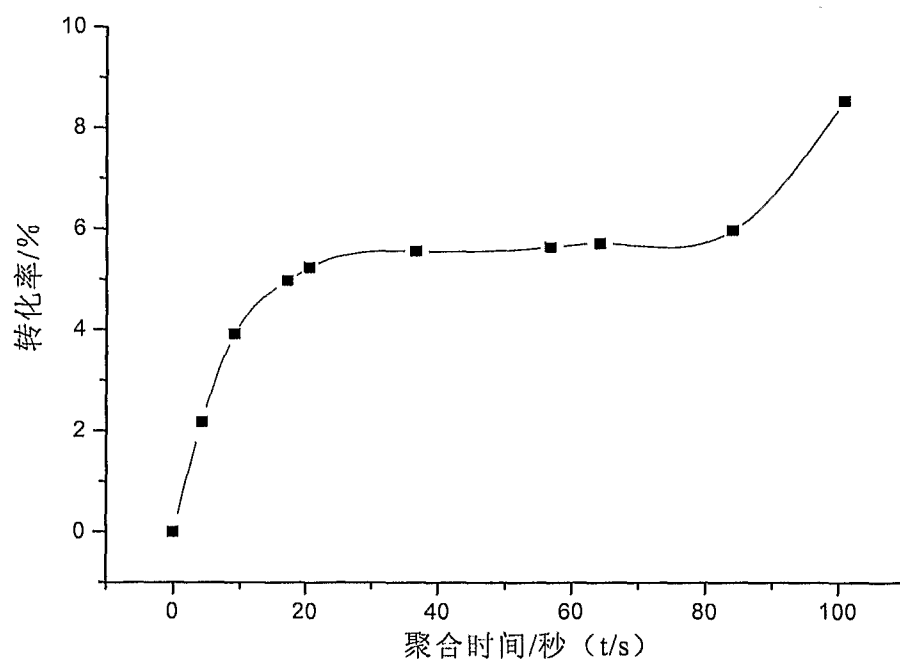


图 4

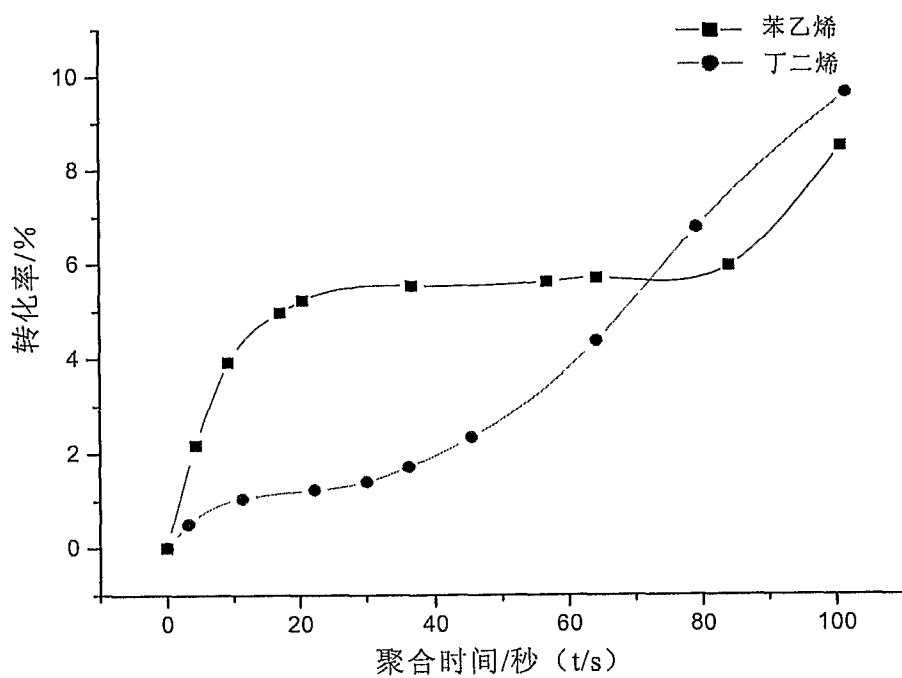


图 5

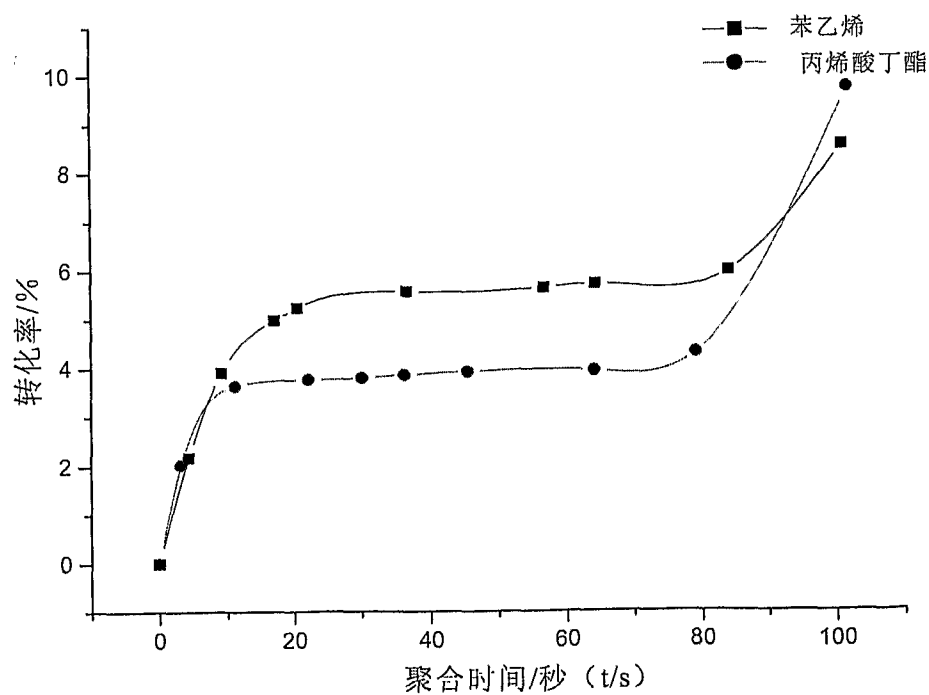


图 6

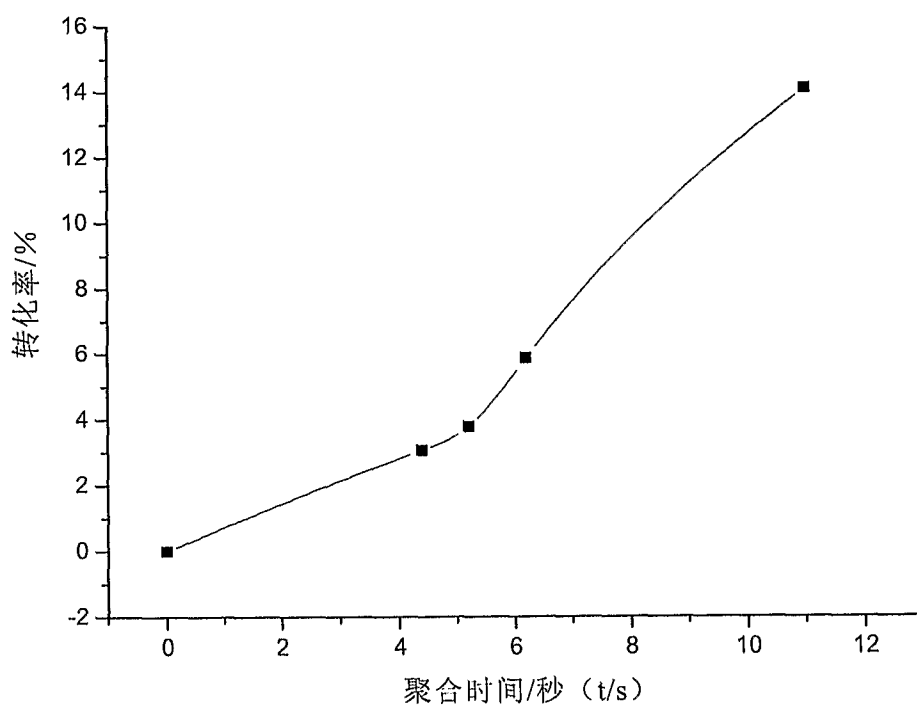


图 7

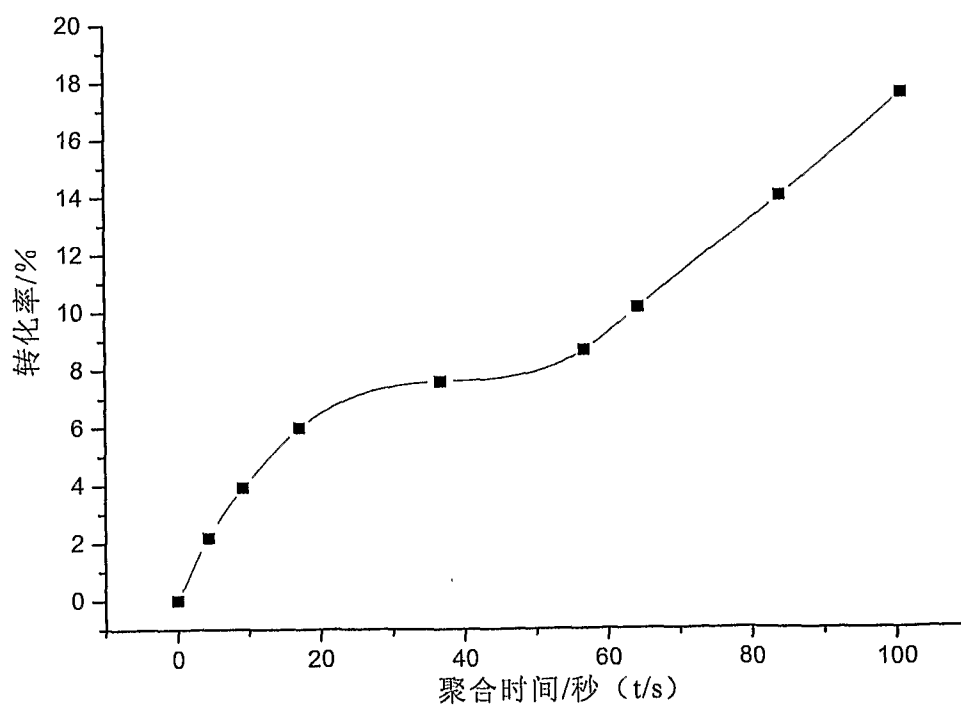


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/074333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01F, C08F2/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; anionic polymerization, dynamic?, kinetic?, device, equipment, pipe, tube, canal, duct, size, diameter, radius, radii, dia, change alternately, mix+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN1140180 A (AQOR) 15 Jan. 1997 (15.01.1997) see description pages 2-8, examples 1, 5-12, figures 1-3	1, 6—21, 25—38
Y	CN201030416 Y (ZHUY-I) 05 Mar. 2008 (05.03.2008) see description page 1, figure 3	1, 6—21, 25—38
A	CN1658958 A (AQOR) 24 Aug. 2005 (24.08.2005) see the whole document	1—38
A	JP2001055407 A (KANF) 27 Feb. 2001 (27.02.2001) see the whole document	1—38
A	WO0149906 A1 (BADI) 12 July 2001 (12.07.2001) see the whole document	1—38
A	GB1323487 A (ERAP) 18 July 1973 (18.07.1973) see the whole document	1—38

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 30 Nov. 2009 (30.11.2009)	Date of mailing of the international search report 31 Dec. 2009 (31.12.2009)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer YAN, Laiyan Telephone No. (86-10)62084471

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2009/074333

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1140180 A	15.01.1997	EP0749987 A1	27.12.1996
		CZ9601715 A3	15.01.1997
		FR2735480 A1	20.12.1996
		JP9003102 A	07.01.1997
		CA2178995 A	16.12.1996
		SK75196 A3	09.04.1997
		KR970001386 A	24.01.1997
		EP0749987 B1	24.03.1999
		US5886112 A	23.03.1999
		DE69601831 E	29.04.1999
		ES2129937 T3	16.06.1999
		CA2178995 C	15.08.2000
		KR100206528 B1	01.07.1999
		JP3113205 B2	27.11.2000
CN201030416 Y	05.03.2008	none	
CN1658958 A	24.08.2005	WO03103818 A	18.12.2003
		FR2840546 A1	12.12.2003
		AU2003260568 A1	22.12.2003
		EP1513605 A1	16.03.2005
		JP2005528978 T	29.09.2005
		US2005237854 A1	27.10.2005
		US7287899 B2	30.10.2007
		CN1326602 C	18.07.2007
JP2001055407 A	27.02.2001	WO0075193 A1	14.12.2000
		JP2001055408 A	27.02.2001
		JP2001055415 A	27.02.2001
		EP1209170 A1	29.05.2002
		US6602965 B1	05.08.2003
		EP1209170 B1	25.02.2009
		DE60041644 E	09.04.2009
See extra sheet			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/074333

Continuation of the second sheet

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

B01F 13/02 (2006.01) i

B01F 5/00 (2006.01) i

B01F 3/08 (2006.01) i

C08F 2/01 (2006.01) i

Continuation of the Information on patent family members

Patent Documents	Publication Date	Patent Family	Publication Date
referred in the Report			
WO0149906 A1	12.07.2001	AU2004701 A	16.07.2001
		US2002052452 A1	02.05.2002
		US2002058761 A1	16.05.2002
		US6441109 B1	27.08.2002
		EP1242658 A1	25.09.2002
		US6465583 B2	15.10.2002
		US6616438 B2	09.09.2003
		MXPA02006488 A	01.12.2002
		BE771283 A	16.12.1971
		LU63712 A	21.12.1971
GB1323487 A	18.07.1973	NL7111218 A	16.02.1972
		NL164571 B	15.08.1980
		NL164571 C	15.01.1981
		DE2140081 A	17.02.1972
		FR2102684 A	07.04.1972
		FR2146581 A	02.03.1973
		US3790547 A	05.02.1974
		ES394217 A	16.07.1974
		JP50004699 B	22.02.1975
		CA966600 A	22.04.1975
		SU520923 A	05.07.1976

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2009/074333

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01F, C08F2/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI; EPODOC; CNPAT;CNKI; 阴离子聚合, 动力学, 装置, 设备, 管, 内径, 交替变化, 混合, anionic polymerization, dynamic?, kinetic?, device, equipment, pipe, tube, canal, duct, size, diameter, radius, radii, dia, change alternately, mix+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN1140180 A (埃勒夫阿托化学有限公司) 15.01 月 1997 (15.01.1997) 说明书 2—8 页, 实施例 1, 5—12, 附图 1—3	1, 6—21, 25—38
Y	CN201030416 Y (朱以松) 05.03 月 2008 (05.03.2008) 说明书第 1 页, 图 3	1, 6—21, 25—38
A	CN1658958 A (阿克玛公司) 24.08 月 2005 (24.08.2005) 全文	1—38
A	JP2001055407 A (KANF) 27.02 月 2001 (27.02.2001) 全文	1—38
A	WO0149906 A1 (BADI) 12.07 月 2001 (12.07.2001) 全文	1—38
A	GB1323487 A (ERAP) 18.07 月 1973 (18.07.1973) 全文	1—38

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
30.11 月 2009 (30.11.2009)

国际检索报告邮寄日期
31.12 月 2009 (31.12.2009)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员
鄢来艳
电话号码: (86-10) **62084471**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2009/074333

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1140180 A	15.01.1997	EP0749987 A1	27.12.1996
		CZ9601715 A3	15.01.1997
		FR2735480 A1	20.12.1996
		JP9003102 A	07.01.1997
		CA2178995 A	16.12.1996
		SK75196 A3	09.04.1997
		KR970001386 A	24.01.1997
		EP0749987 B1	24.03.1999
		US5886112 A	23.03.1999
		DE69601831 E	29.04.1999
		ES2129937 T3	16.06.1999
		CA2178995 C	15.08.2000
		KR100206528 B1	01.07.1999
		JP3113205 B2	27.11.2000
CN201030416 Y	05.03.2008	无	
CN1658958 A	24.08.2005	WO03103818 A	18.12.2003
		FR2840546 A1	12.12.2003
		AU2003260568 A1	22.12.2003
		EP1513605 A1	16.03.2005
		JP2005528978 T	29.09.2005
		US2005237854 A1	27.10.2005
		US7287899 B2	30.10.2007
		CN1326602 C	18.07.2007
JP2001055407 A	27.02.2001	WO0075193 A1	14.12.2000
		JP2001055408 A	27.02.2001
		JP2001055415 A	27.02.2001
		EP1209170 A1	29.05.2002
		US6602965 B1	05.08.2003
		EP1209170 B1	25.02.2009
		DE60041644 E	09.04.2009
参见附加页			

续第 2 页

A. 主题的分类:

B01F 13/02 (2006.01) i

B01F 5/00 (2006.01) i

B01F 3/08 (2006.01) i

C08F 2/01 (2006.01) i

续: 同族专利附件

引用专利文献	公布日期	同族专利	公布日期
WO0149906 A1	12.07.2001	AU2004701 A	16.07.2001
		US2002052452 A1	02.05.2002
		US2002058761 A1	16.05.2002
		US6441109 B1	27.08.2002
		EP1242658 A1	25.09.2002
		US6465583 B2	15.10.2002
		US6616438 B2	09.09.2003
		MXPA02006488 A	01.12.2002
GB1323487 A	18.07.1973	BE771283 A	16.12.1971
		LU63712 A	21.12.1971
		NL7111218 A	16.02.1972
		NL164571 B	15.08.1980
		NL164571 C	15.01.1981
		DE2140081 A	17.02.1972
		FR2102684 A	07.04.1972
		FR2146581 A	02.03.1973
		US3790547 A	05.02.1974
		ES394217 A	16.07.1974
		JP50004699 B	22.02.1975
		CA966600 A	22.04.1975
		SU520923 A	05.07.1976