[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 73/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01810595.5

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1205253C

[22] 申请日 2001.4.4 [21] 申请号 01810595.5

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 4 [33] FI [31] 20000794

[32] 2000.11.10 [33] US [31] 09/709,868

[86] 国际申请 PCT/FI2001/000330 2001.4.4

[87] 国际公布 WO2001/074926 英 2001.10.11

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.2

[71] 专利权人 潘尼珀尔有限公司

地址 芬兰波弗

[72] 发明人 M·尤西拉 T·凯奈
J·科斯基宁 I·图鲁宁
S·普哈卡

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

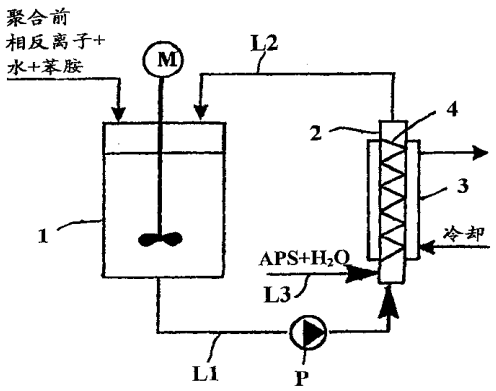
代理人 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 8 页

[54] 发明名称 制备聚苯胺的方法和装置

[57] 摘要

在一种制备聚苯胺的方法中，苯胺在反应器中在含苯胺和氧化剂的聚合介质中聚合。所述聚合在传热表面与反应体积的比率至少为 10/m、优选至少 20/m 的反应器中进行。在该装置中，所述聚合在管式反应器(2)中进行，使含苯胺的介质和氧化剂以混合流的形式流过所述管式反应器。所述管式反应器装配有静态混合器(4)。可以采用几个并联的管式反应器(2)。



ISSN1008-4274

1. 一种制备聚苯胺的方法，其中苯胺在反应器中在含苯胺和氧化剂的聚合介质中聚合，其特征在于：所述聚合在传热表面与反应体积之比为至少 10/m 的管式反应器(2)中进行，使含苯胺的介质和氧化剂以混合流的形式流过所述管式反应器，在该反应器中的混合用静态混合器(4)或转子/定子类型的动态混合器完成。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于传热表面与反应体积之比为至少 20/m。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于：所述聚合方法为连续方法。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于：所述聚合方法为间歇式方法，介质在循环流中多次循环通过同一管式反应器(2)。

5. 权利要求 4 的方法，其特征在于：将聚苯胺连续从介质循环流中分离出。

6. 前述权利要求中任一项的方法，其特征在于：在所述反应器内聚合介质的温度为-25℃到 70℃。

7. 权利要求 6 的方法，其特征在于：在所述反应器内聚合介质的温度低于 0℃。

8. 权利要求 7 的方法，其特征在于：在含水聚合介质中使用防冻剂。

9. 权利要求 1 到 8 中任一项的方法，其特征在于：使所述介质同时流过并联连接的两个或几个管式反应器(2)。

10. 权利要求 1 到 9 中任一项的方法，其特征在于：将所述氧化剂以单独流形式导入到所述管式反应器(2)的起始端。

11. 权利要求 10 的方法，其特征在于：按与介质相同的流向将所述氧化剂在不同位置导入所述管式反应器(2)中。

12. 前述权利要求中任一项的方法，其特征在于：所述氧化剂为

过氧化物。

13. 权利要求 12 的方法，其特征在于：所述氧化剂为过乙酸或过氧化氢。

14. 一种制备聚苯胺的装置，所述装置包括聚合反应器和将苯胺、聚合介质和氧化剂送入反应器的设备，其特征在于：所述聚合反应器为管式反应器(2)，所述管式反应器(2)的起始端连接一个或多个用于提供聚合介质和反应剂的进口，其末端配有排放聚合介质的出口，并且该管式反应器(2)配有静态混合器(4)或转子/定子类型的动态混合器，并且将传热表面安装成在所述管式反应器(2)内的传热管道系统，以及由内壁围绕形成的传热表面与反应体积的比率小于 20/m，被反应体积围绕的传热管道系统将总传热表面与反应体积的比值提高到20/m的值。

15. 权利要求 14 的装置，其特征在于： 将所述比值提高到 20/m 以上的值。

16. 权利要求 14 或 15 的装置，其特征在于：将传热管道系统设计成静态混合器(4)形式。

17. 权利要求 14 到 16 中任一项的装置，其特征在于：所述装置包括并联连接的几个管式反应器。

制备聚苯胺的方法和装置

发明领域

本发明涉及制备聚苯胺的方法，其中苯胺在反应器中在含苯胺和氧化剂的聚合介质中聚合。本发明还涉及制备聚苯胺的装置，所述装置包括聚合反应器以及将苯胺、聚合介质和氧化剂供应到反应器的进料装置。

发明背景

近年来对导电性聚合物进行了广泛的研究。由于聚合物链的结构而显示出导电性的聚合物(固有导电性聚合物)提供了在许多应用中代替金属导体和半导体材料的机会。一种重要的应用是抗静电屏蔽(ESD)和电磁屏蔽(EMI)。

在固有导电性聚合物中，一种技术上有前途的聚合物是聚苯胺。聚苯胺通过聚合苯胺单体制备。单体单元的氮原子与在相邻单体单元苯环上的对位碳相连。聚苯胺有两种基本类型：非导电性碱形式(其最常见的是翠绿亚胺)和导电性盐形式(通过向聚合物掺杂适合的质子酸来获得)。作为本发明目的的聚合方法根据进一步的处理可用于制备这两种基本类型。

聚苯胺可用于许多需要导电性的应用。一种商品名为 PANIPOL 的聚苯胺(其可熔融处理、可溶并且其酸性可调节)可用于需要导电性的几种应用中。这种聚苯胺可例如通过用于塑料工业的常规共混方法与适合的基质聚合物共混而形成导电性保持良好的均相塑料材料。因此，PANIPOL 聚苯胺适用于各种用途，如：

- 用于包装业的包装材料、电子装置的组件和部件以及不同建筑物的部件的膜材料和涂料;

- 用于电子业包装的注塑件、适合于物品处理和运输的容器、盒

体如用于磁盘的盒、复印机组件和拟用于工业涂料的物件、敏感电子装置的屏蔽层;

- 用于型材形式产品的管、管件和密封件的挤塑产品; 板和层压板形式的桌板、容器和容器间层; 缆线形式的通信缆线、导热缆线、和电力电缆的内、外层;

- 通过压塑生产的单件使用的压塑和滚铸产品和通过滚铸生产的密闭容器;

- 用于地板和墙壁覆盖物的压延产品, 如塑料地毯和墙纸;

- 用于传送带、一次性手套、弹性件和层压制品的热压和热成型产品;

- 用于传送带、辊带、复印机弹性组件、密封件和橡胶状材料的弹性材料;

- 用于在公共房间、车辆、在爆炸危险区和在无菌室内的装饰材料(地毯、坐垫外套和其它织物)、特殊条件下使用的服装(安全帽、鞋袜、工作服)、过滤器、吸尘器、膜、传送带的纤维材料。

除了上述用途外, 聚苯胺可用于涂料、清漆和颜料、用于防腐蚀和用于电热元件、蓄能器或电池中。

所述用途特别是体现在需要抗静电屏蔽或 EMI 屏蔽之处, 或体现在用到导电性能之处。但是, 上面所列的用途并不包括全部, 并且本发明方法制备的聚苯胺的用途, 或其通过进一步加工得到的形式不必受上述的选择条款的限定。

聚合苯胺的方法、进一步加工聚苯胺的方法和聚合物性能公开于如欧洲专利公开 605877 (其相当于美国专利 5,436,317)、欧洲专利公开 627746 和美国专利 5,928,565。一般所有已知的进行聚合的制备方法是在搅拌罐反应器中进行的间歇式方法。反应通过将适合的氧化剂如过硫酸铵送入到在反应器中的含溶解的苯胺的质子酸的水溶液中引发聚合来进行。例如, 按照美国专利 5,436,317, 苯胺和氧化剂可逐渐加入到 HCl 的水溶液中, 聚合物的摩尔质量受苯胺和氧化剂

进料速率比的影响。得到的掺杂聚合物可用碱去杂来制备非导电性聚苯胺产品，其可再用适合的酸掺杂而形成具所需性能的导电性聚合物。通过选择再掺杂酸，可以影响聚合物的导电性能。

通过常规方法可制备多种多样的性能可根据用途调节的聚苯胺聚合物。但是迄今为止，控制反应条件以制备出具有受控均一质量(如具有一定分子量分布和/或粒径分布)的聚合物仍为问题。

本发明概述

本发明的一个目的是提供一种改善的制备聚苯胺的方法，由此可以更好地调节聚苯胺(包括非导电性碱形式或用酸掺杂的导电性形式)的性能。为了达到该目的，本发明方法的主要特征在于在传热表面积与反应体积之比为至少 10/m、优选至少 20/m 的反应器中进行所述聚合。实践中，在例如管式反应器中可获得这些适合于最终结果的条件，使含苯胺的介质和氧化剂以混合流流过所述管式反应器。反应优选在配有静态混合器的管式反应器中进行，在所述反应器中获得了有效的混合。静态混合器描述于 Perry 的手册(Perry, R.H., Green, D.W.编辑的 Perry' Chemical Engineers'Handbook, 第 7 版, McGrew-Hill, New York 1998, 18-32 到 18-33 页)。静电混合器由管式反应器内的静态分流器组成，所述分流器迫使流体介质通过分开和再组合的过程自身混合。

通过结合冷却表面积和反应体积的高比率以及有效混合的作用获得了尽可能稳定和可控的聚合温度。有效混合意味着与反应速率比较反应剂的混合时间较短。当反应器中冷却表面与反应体积之比高时，可以在窄的温度范围内操作。所述比率导致在反应区整个液体体积内的每个点到传热表面的距离较短。由此，传热表面和待冷却液体间所需的温度差可保持尽可能小的水平，并且仍可获得所需的冷却效果。还可最大程度地降低在液体区内所有方向的温差。可以认为这样获得的窄的温度范围(在反应区内温度的一致性)对于如减小

反应器中反应速率的局部差异和最大程度减少副反应是有益的。反应速率通常取决于温度的指数形式。这样获得了均一质量的产品。

传热表面积和反应体积之比通过将表面积除以反应介质体积获得，其单位为 m^2/m^3 即 1/m。

在本发明中，已经发现温度控制和有效混合对于获得的聚合物颗粒的不同性能的均一度(即它们具有窄的分布)非常重要。

这些条件可最好地在良好混合的管式反应器中获得，其中在管横截面上浓度差异很小并且基本上没有任何轴向差量。传热表面积和体积间高的比值通过适当小的管径获得。采用几根并联的管可获得高容量。也可通过在反应器管内安装冷却管系统获得高的冷却表面与反应体积比。在这种情况下，冷却管系统可设计成与静态混合器类似，从而获得有效混合。

随着聚合在流过管式反应器的混合介质中发生，获得了均一的产品，特别是均一的粒径分布和分子量分布，或者可调节分布宽度。介质被有效混合并且在各个垂直于流动方向的横截面上的条件一致。此外，聚合物结构会容易地受改变反应条件的影响。通过调节温度，可特别地调节聚合物链的长度。

主要在管式反应器中进行聚合的方法可以是间歇式方法或连续方法。在第一种述及的情况下，含反应剂的聚合介质在管式反应器中循环；在后一种情况下，原料以连续流方式供应到管式反应器中，聚合进行到某种程度后的介质在管式反应器的另一端作为连续流导出送到下一个处理步骤。

按照另一种实施方案，至少将氧化剂作为单独流送到管式反应器中。管式反应器使得可以将氧化剂在单独的连接点送入到聚合介质流中。同样，其它原料如掺杂剂、单体或另一种所需的添加剂可更多地在适合的点或在系列点送入。此外，如果所述氧化需要催化剂，也可在系列点加入。所述溶液也可在所需点送入可能用到的聚合终止剂。总之，可以以可调节和可控制方式制备具有不同性能的聚苯

胺。为了提高容量，介质可同时送入两个或多个并联连接的管式反应器中。

本发明的装置本身的特征在于反应器为管式反应器，其起始端连接一个或多个进料聚合介质和反应剂的进口，其末端配有排放聚合介质和聚合物的出口。使用管式反应器，可使条件均一，反应剂的浓度和温度可在反应器的每一个点上得到控制。所述管式反应器可以是间歇式反应器的一部分，其中在出口和进口之间有通过中间容器的循环，优选配有混合；或者所述管式反应器可以是连续过程的一部分，其中出口连接到通向聚合物进一步加工的管线。按照本发明一种有利的实施方案，所述管式反应器配有静态混合器，其中反应剂在流过管式反应器时被有效混合。按照另一种有利的实施方案，存在两个或多个并联连接的管式反应器，这样可增加容量。

反应器可通过使冷却液在围绕反应器的冷却夹套中循环来冷却。另一种选择是在反应器管内安装冷却管系统，所述冷却管系统可按与静态混合器的相同方式设计。

附图的简要说明

在下面，将参照附图更详细地对本发明作出说明，其中：

图 1 显示本发明的一种工业应用，

图 2 显示本发明的第二种实施方案的一种工业应用，

图 3 显示本发明的第三种实施方案的一种工业应用，

图 4 显示本发明的第四种实施方案的一种工业应用，和

图 5 说明本发明试验的试验排布，

图 6 到 17 显示试验结果，和

图 18 显示一种管式反应器的实施方案的侧视图。

优选实施方案的详细说明

图 1 显示制备掺杂了酸的聚苯胺的装置。该装置的部件包括混合

罐 1 和管式反应器 2、通过泵 P 在上述两装置间的封闭循环系统。混合罐 1 配有由马达 M 转动的搅拌器。进料管线 L1 经泵 P 从混合罐 1 延伸到管式反应器 2 的起始端，直到反应器 2 的进口，回路管线 L2 从管式反应器 2 末端的出口延伸到混合罐 1 中。氧化剂的进料管线 L3 也连接到管式反应器 2 的起始端，所述管式反应器配有通过使冷却剂循环通过其夹套 3 的冷却剂循环系统。在管式反应器内的静态混合器编号为 4。

图 1 中描述的方法以下面方式操作：首先，将质子酸、苯胺和(如果需要)其它反应剂的水溶液加入到混合罐 1 中。苯胺可例如溶解于混合罐中的水中。质子酸使得聚合介质呈酸性，由此使得可以进行聚合反应。质子酸也用作所谓的掺杂剂，其提供相反阴离子并与聚苯胺碱形成盐。所用的酸通常为硫酸，但也可使用其它水溶性质子酸。

实际的聚合通过进料到工艺中的氧化剂的作用来进行。将氧化剂溶解于适合的介质(如水)中后，将其供应到管式反应器 2 的起始端，所述聚合介质(水)、质子酸和苯胺单体的混合物也沿管线 L1 送入到该处。氧化剂以适合的剂量沿单独的管线 L3 导入到管式反应器 2 的起始端。例如，过氧化物可用作所述氧化剂。一种常用的氧化剂是过硫酸铵(在图中表示为 APS)。也可使用其它氧化剂。在溶解有苯胺单体的聚合介质和氧化剂流过管式反应器 2 的同时发生聚合。在图 1 的方法中，在管式反应器 2 中的停留时间并不能使聚合完全，但是可使所述物质通过管式反应器进行多次循环。

图 2 显示了第二种可行的选择。这里管式反应器 2 是连续过程的一部分。从配有搅拌和连续供应的水、苯胺和质子酸的混合罐 1 经泵 P 延伸到管式反应器 2 起始端的一个进口。在所述起始端也有一个氧化剂的进口，进料管线 L3 导入其中。管式反应器 2 的末端的一个出口连接排放管线 L2，将固体颗粒形式的聚合物导入到分离和洗涤阶段，其在图中图示编号为 5。在管式反应器中的停留时间使得聚

合介质和其中所含的反应剂流经所述反应器一次就发生聚合，获得所需的收率。这样从管式反应器 2 获得的流体会因此仍包含有未反应的苯胺单体，其随滤液排放和在过滤聚合物的洗液中。

图 3 显示适合于工业生产的第三种实施方案。该方案也涉及用配有静态混合器 4 的管式反应器 2 的连续聚合，由起始端到排放管线 L2，该图中的部件和其功能与图 2 中相同。聚合后接着后处理，在后处理步骤中聚苯胺在所谓的去杂过程中用适合的碱转化成碱形式。排放管线 L2 经聚合物分离和洗涤阶段 5 从管式反应器 2 延伸到配有搅拌器的中间容器 6，水经进料管线 L4 也加入所述中间容器 6 中。排放管线 L5 从中间容器 6 延伸到配有静态混合器 4 的第二个管式反应器 2 中。碱料经管线 L6 导入到该管式反应器的起始端。所用的碱通常为氨水溶液。也可使用其它碱，如 NaOH。这种管式反应器 2 配有冷却器。去杂成碱式的聚合物从管式反应器 2 的末端沿排放管线 L7 再次导入到聚合物分离和洗涤阶段 5 中，在其中可将所述碱式的聚合物分离和洗涤。

图 4 显示了主要为图 1 方法修改形式的另一种替代方法。这里反应剂的供应是连续的，所述方法取决于没有参与反应的物质是否连续去除而为半间歇式类型或连续类型方法。聚合介质以及其中的反应剂和终产物的循环按图 1 相同的方式进行，但是回路管线 L2 包括例如通过过滤进行的固体聚合物的连续分离 7，其中仍没有分离的溶解于聚合介质中的反应剂和可溶性苯胺低聚物在混合罐 1 和管式反应器 2 间循环。在该图中，虚线表示在回路管线 L2 上的旁路管线 L8，经此可跳过聚合物的分离步骤。如果需要，所述循环还包括水分离。通过调节通过分离步骤的流体和旁路流体的比率，可以影响在聚合介质中低聚物和聚合物的比率。

在所有上述实施方案中，可以采用几个并联的配置有静态混合器的管式反应器 2，这样可增加容量。就控制反应条件来看，并联使用几个具小横截面的小反应器代替一个大反应器是有益的。此外，可

以采用两个或多个串联的管式反应器，其中可在两个连续管式反应器间配备中间容器以调节浓度。自然也可采用并联的系列管式反应器和中间容器。

当然，冷却表面和体积的高比值可在实验室规模的反应器中获得。但是，在这些反应器中进行生产并不可行。本发明涉及可用于生产规模的方法和生产规模的装置。如果生产能力小，简单的管式反应器已足够，其中传热表面为其内环壁。例如如果管式反应器的直径为 0.2 m，那么比率为 20/m。在较大的生产能力下，需要在反应器管内有被反应液体包围的小冷却管以增加传热表面的结构。

此外，反应器可具有同时用作传热表面的静态混合器。图 18 显示了一种管式反应器 2，其中冷却剂除了导入到冷却夹套 3 外还导入到传热管道系统中。所述传热管道可延伸穿过反应介质流，并按与静态混合器同样的原理导致产生混合，同时它们引起介质的冷却。可将所述传热管道设计成具有静态混合器类型的外形和位置。管式反应器 2 可同时具有不含冷却剂流的静态混合器 4 和含冷却剂流的静态混合器 4。同时含冷却剂流的静态混合器增加了管式反应器的传热表面积，该反应器的横截面尺寸太大而不能获得所需的传热表面与反应体积的比率。图 17 中所示的管式反应器可用于图 1 到 4 所示的所有实施方案中。

本发明并不只限于上述的反应剂(酸和氧化剂)，在图 1 到 4 所示的所有方法中也可使用其它反应剂。

在一种含水聚合介质中，存在几种质子酸或其混合物是可行的。可用于与苯胺单体形成络合物并使得苯胺单体可溶解于水的质子酸包括氯氢酸、溴氢酸、硫酸、高氯酸、硝酸、磷酸、膦酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸(DBSA)、乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸和甲酸。也可以使用这些质子酸的混合物。也可使用路易斯酸。本发明并不限于使用上述酸。

此外，可在苯胺聚合中使用几种已知的氧化剂。可用于苯胺单体

氧化聚合的氧化剂包括过硫酸铵、$K_2Cr_2O_7$、KIO_3、$FeCl_3$、$KMnO_4$、$KBrO_3$、$KClO_3$、过乙酸或过氧化氢。

特别有利的氧化剂是过氧化物，特别是有效但被认为危险的是过乙酸或过氧化氢。过乙酸和过氧化氢是活性的，但是以前它们的使用由于条件的不可控制性受到限制。结合这些氧化剂，使用适合的催化剂，其可与所述氧化剂同流或分别供应到管式反应器中，从而使其以催化有效量提供到反应介质中。过氧化物氧化剂可作为单独流导入到管式反应器的起始端。这些过氧化物氧化剂的控制可通过将所述氧化剂在分开的不同点上加入到管式反应器的聚合介质中而提高。

此外，术语苯胺在本说明书中也包括取代的苯胺。

所述聚合可在所需的温度下进行，所需的温度可借助于冷却系统调节。在某些情况下可能需要在高于环境温度的温度下进行聚合。例如，适合的温度可选自-25℃到70℃。低于0℃的低温可能通过使用除单体、氧化剂、酸和可能的其它组分外的用作聚合介质的防冻剂的试剂来获得。为了用作防冻剂，所述试剂必须可溶于所用的聚合介质的液相中。当要将用作聚合介质的水的凝固点降低时，所述防冻剂可选自水溶性有机化合物或无机盐。适合的有机化合物的例子有甲醇和乙醇，无机盐的例子有氯化钠和氯化钾。所述防冻剂可导入到混合罐1中或者在管式反应器2前的任何点导入，条件是其能溶解到所需的浓度以降低凝固点。

还有，即使水是用于此目的的便宜和安全的加工介质，含水聚合介质并不是唯一可用作溶解反应剂和携带所生产的聚合物颗粒的载体的试剂。如果反应剂的性质需要有机溶剂，那么也可用有机介质。可用的有机介质包括例如甲苯、甲醇或乙醇。低的聚合温度，如0℃以下的聚合温度可通过选择其凝固点在0℃以下的有机介质来获得。三种上述物质的凝固点均远低于0℃。

本发明也并不限于所述的聚合方法，也可以使用乳液聚合。

同样，本发明并不限于在管式反应器中使用静态混合器，也可使用转子/定子类型的动态混合器。

下面将描述对本发明进行的试验。这些试验并不能理解为对本发明的限定。

1. 样品分析

通过使用为此目的构造的装置，由三个因子即氧化度、粒径分布和所谓的聚合物特性粘度确定所生产的聚苯胺的质量和性质。

产品的分析并不直接在从半间歇式反应器获得的最终产物上进行，而是将分离出的固体物进行离子交换处理，其中在反应器中产生的聚苯胺盐形式通过去杂转变成所谓的聚苯胺翠绿亚胺碱(EB)。

后处理方法如下：聚合后，将从母液滤出的固体物(200-400 g)溶解于 25%重量的氨水溶液(1400 ml)中，让其在剧烈搅拌下反应过夜。经过离子交换后，将聚苯胺用水洗涤以从聚合物中去除在离子交换处理中产生的硫酸铵。用水洗涤后，用乙醇(etanol)或甲醇进行醇洗以去除可能存在的副产物和固体物中结合的水。经这种多步离子交换和洗涤处理后，将得到的聚苯胺 EB 形式在 42℃真空下干燥，干燥后，保存样品待分析。

1.1 氧化度

为了测定聚苯胺的氧化度，在 4000-400 1/cm 的波数范围测定制得的聚苯胺的红外吸收光谱，基于 1575-1600 1/cm 和 1500-1520 1/cm 波数范围周围出现的峰高的比率计算氧化度。例如 Asturias 和 MacDiarmid (G.E. Astureas, A.G. Macdiarmid, The oxidation state of the “Emeraldine” base(“翠绿亚胺碱”的氧化态), Synthetic Metals, 29 (1989), E157-E162)已经证明了所述吸收峰和聚苯胺的氧化度之间的关系。

为了进行傅立叶红外(FT-IR)分析，制备了待检测样品的 0.3%重量的 KBr 压片，其步骤包括称取 0.003 g 聚苯胺和 0.100 g 溴化钾，将两者的混合物在研钵中研磨均化，并在 8 巴压力下将 KBr 聚合物

粉末压片。

1.2 粒径分布

用 Coulter LS 130 装置测定悬浮在水中的聚苯胺的颗粒分布。将 5g EB 形式聚苯胺悬浮在 40 ml 水中，然后将由该装置测定所需量的悬浮液送入到该装置中。在进行实际测量前，将样品用超声波冲击 15 秒钟以破碎可能存在的附聚物。对于所述测定结果，粒径分布用装置生产商提供的程序计算，采用 Fraunhofer 的数学模型，从装置获得的测量值测定实际分布。基于体积计的粒径分布在附图中说明，在下面实施例中所给的平均粒径是以体积平均分布为基础。

1.3 特性粘度

特性粘度使用 IIc 级的 Ubbelohde 毛细管粘度计测定。所述装置用于测定在恒温下受试溶液通过毛细管的流出时间。被分析的混合物通过将 0.063 g EB 粉末溶解于 35 ml 96-98 % proanalysis 品级的硫酸中来制备；这样制备的溶液的浓度相对于聚合物来说为约 0.1%重量。

为了测定特性粘度，人们必须测定聚合物的比粘度，其通过式(1)获得:

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \cong \frac{(t - t_0)}{t_0} \qquad (1)$$

式中:

η_0 为溶剂的粘度

η 为溶液的粘度

t_0 为在粘度计中测得的溶剂的流出时间

t 为在粘度计中测得的溶液的流出时间。

对于样品分析来说，使用由 Solomon 和 Cuitan 提出的测定单点特性粘数的方法(O.F. Solomon, I.Z. Cuita, Détermination de la viscosité

intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité, Journal of Applied Polymer Science , VI (1962), 24, 683-686)。该方法以下式为基础:

$$[\eta]=\frac{1}{c}\cdot\sqrt{2\cdot(\eta_{sp}-\ln\eta_r)} \qquad (2)$$

式中η_{sp}源于式(1)。

在该式中术语η_r是指聚合物溶液的粘度比，其定义为:

$$\eta_r=\frac{\eta}{\eta_0}\cong\frac{t}{t_0} \qquad (3)$$

浓度 c 的单位为 g/dl，即 g/100ml，为此原因通过式(2)获得的特性粘数的单位为 dl/g。

在所有实施例中，使用了管式反应器 2，其长度为 3.0 m，直径为 10 mm。在所有实施例中反应器中的线性流速为 0.3 m/s。所述管式反应器配有 SMXL 型静态混合器(Sulzer Chemtech GmbH)。

用图 5 所示的方法检查在管式反应器中苯胺的聚合。氧化剂从容器 A、单体-酸-水混合物从罐 1 泵出到管式反应器 2，同时从反应器 2 排出的溶液经罐 1 循环，并将氧化剂提供到所述循环系统中。在所进行的试验中，测定氧化剂浓度和进料速率以及聚合开始温度对该方法终产物的影响。试验系列参数列于表 1。

表 1. 在管式反应器中苯胺的聚合。在不同次试验中测试系列的变量

测试	%重量	P(Ox) dm^3/h	T_s ℃	t_p(Ox) min
1	35	10	4	15
2	35	10	15	15
3	20	15	4	22
4	20	15	15	22
5	20	10	4	33
6	20	10	15	33

在表中，各符号的意义如下：

%重量　以重量百分比计的送入到反应器的氧化剂的浓度

p(Ox)　　氧化剂的进料速率

Ts　　聚合反应的开始温度，和

t_p(Ox)　　氧化剂进料的时间

在这些系列的所有试验中，每批单体原料的组成保持一致。通过在进料到过程中的氧化剂的总摩尔量达到苯胺的初始摩尔质量的1.25倍后关闭氧化剂的进料来中断聚合。使用过硫酸铵作为氧化剂。

反应器装置用在反应器夹套中循环的冷却液冷却。

下面的实施例说明表1试验的不同组合。

实施例1. 在聚合开始时最初温度高低对产物的影响

如表1所示，将20%重量浓度的氧化剂以15 dm^3/h的速率进料到所述过程中。根据试验不同，在4℃和15℃两个不同的温度下开始苯胺的聚合。条件对固体颗粒面积-平均粒径分布的影响如图6所示。图7显示了相应的累积粒径分布。

从图6和7可以看出小聚合物颗粒的份额可通过降低聚合的最初温度来增加。另一方面，大颗粒的份额可通过升高最初温度来增加，这由分布窄化的结果显示出。因此，总表面积中小颗粒的份额随聚合起始温度下降而升高。

图8显示了上述试验的体积-平均粒径分布，图9显示了相应的累积体积-平均粒径分布。从图8和9可以看出，当观察体积-平均粒径分布时，与面积-平均粒径分布情况相反，大颗粒的份额随起始温度降低而升高。

实施例2. 氧化剂进料速率对产物的影响

按照表1，将具20%重量浓度的氧化剂以10和15 dm^3/h的速率送入到所述半间歇式处理中。根据不同的试验，在两种不同的温度4

℃和 15℃下开始苯胺的聚合。条件对固体颗粒的面积-平均粒径分布的影响如图 10 所示。图 11 显示了相应的累积粒径分布。

从图 10 和 11 可以看出在低温下开始聚合时，氧化剂的进料速率的影响并不如在 15℃下时那么大。事实上，当温度降低时进料速率的影响是相反的。从图可以看出，在 15℃的温度下，氧化剂进料速率的提高将提高总表面积中小粒径颗粒的份额。另一方面，可通过以 10 l/h 的氧化剂进料速率代替 15 l/h 来缩窄所述分布。

另一个涉及分布的发现是在 4℃下氧化剂进料速率的影响与较高温度下的影响相比并不显著。从图 10 可以看出在低温下形成了直径小于 1 μm 的颗粒，另一方面，在高温下无论氧化剂进料速率如何并不形成这些颗粒。

图 12 显示了图 10 和 11 所示试验的体积-平均粒径分布。从图 12 可以看出温度和氧化剂进料速率对体积-平均粒径分布形式的影响不如对图 10 所示分布的影响那么明显。在所检查变量对体积-平均粒径分布的影响方面，只能说明当聚合在 4℃的温度下进行并且氧化剂以 10 l/h 的速率加入时获得了最宽分布的产物。

实施例 3. 供应的氧化剂浓度对产物的影响

按照表 1，将具 20 和 35%重量浓度的氧化剂以 10 l/h 的速率送入到所述半间歇式处理中。苯胺的聚合在 15℃下开始。条件对固体颗粒的面积-平均粒径分布的影响如图 13 所示。图 14 显示了相应的累积分布。从图 13 和 14 可以看出在测试的温度下，氧化剂浓度的影响如下。供应浓缩的氧化剂很大程度上提高了小颗粒的份额，并由此降低了平均粒径 (d_{50})和增宽了分布。

图 15 显示了相应于图 13 的测试的体积平均粒径分布。从图 15 可以看出在较低的氧化剂进料速率下体积平均粒径分布也缩窄了。

实施例 4. 聚合条件对产物摩尔量的影响

从图 16 可以看出测得的产物特性粘数依聚合反应的起始温度和氧化剂进料速率而变化。因为已知特性粘数用于描述聚合物的平均摩尔质量，在图 16 的基础上可以看出产物的摩尔质量可通过改变起始温度和氧化剂的进料速率来调节。

实施例 5. 用搅拌釜反应器与装备有静态混合器的管式反应器制备的产物的比较

在一个冷却表面与体积比为 3.66/m 的常规搅拌釜反应器中和在一个用于前述实施例中的管式反应器(比率：400/m)中制备聚苯胺。氧化剂为 35%重量的过硫酸铵，聚合在 6.5℃下进行。将氧化剂连续供应到反应器中，直到氧化剂/苯胺的摩尔比率为 1.25。产物的摩尔质量分布显示于图 17(通过凝胶渗透色谱 GPC 测定法测定摩尔质量和多分散性。在管式反应器中制备的聚苯胺比相同条件下在搅拌釜反应器中制备的产物(多分散性 5.6，$M_w = 139000$)具有较窄的分布(多分散性 4.4)和较小的平均摩尔质量($M_w = 96000$)。

本发明并不限于上面所示的实施方案，在附加的权利要求书所述的范围内可对本发明进行修改。

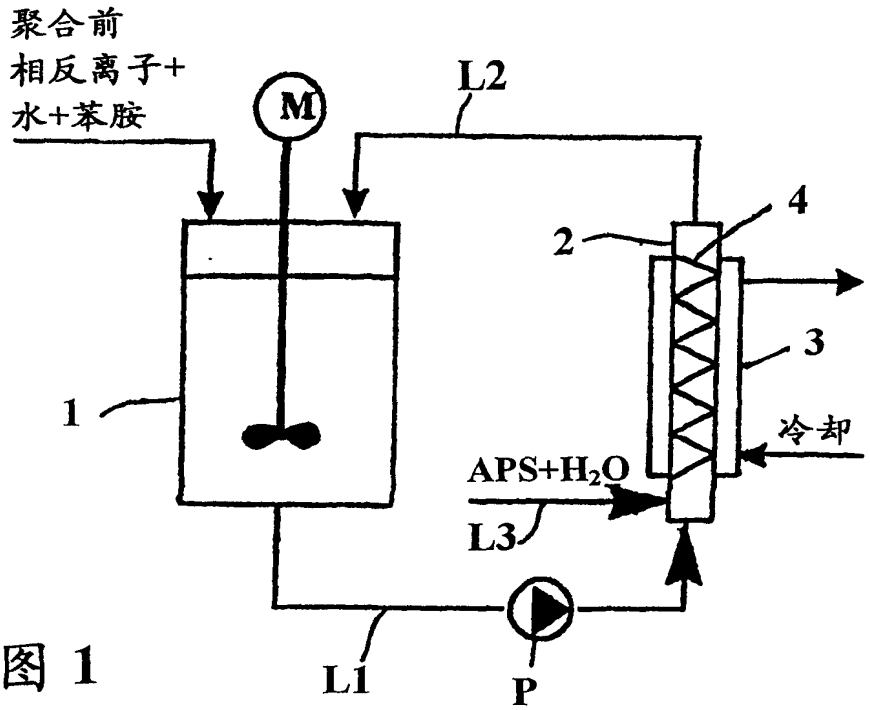

聚合前
相反离子+
水+苯胺
M
L2
4
2
3
1
冷却
APS+H2O
L3
L1
P

图 1

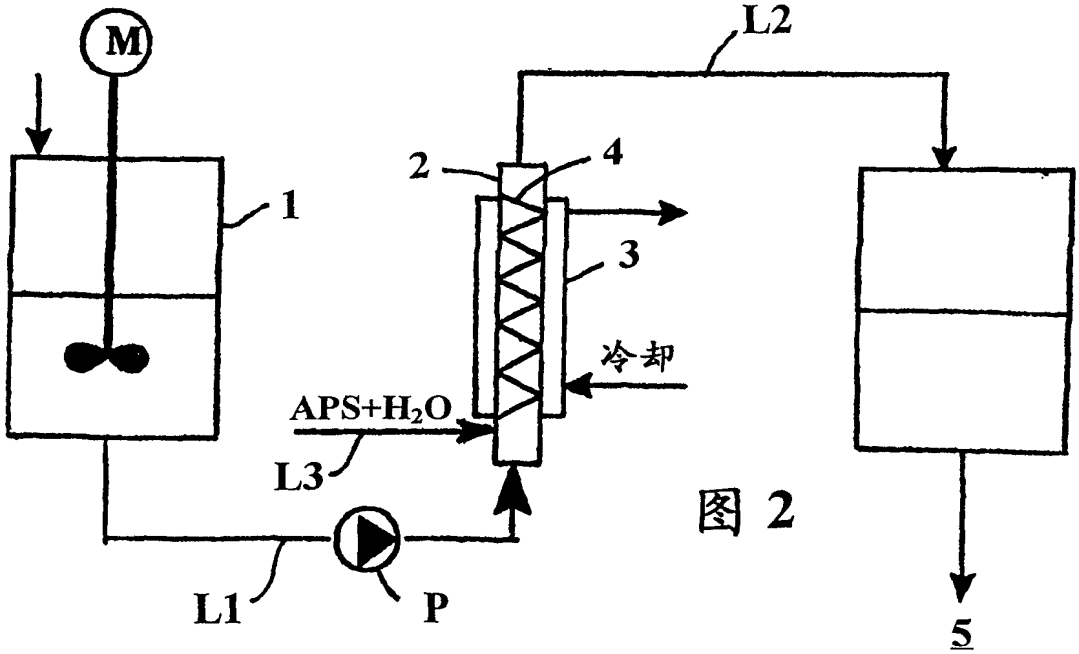

M
L2
2
4
1
3
冷却
APS+H2O
L3
L1
P
5

图 2

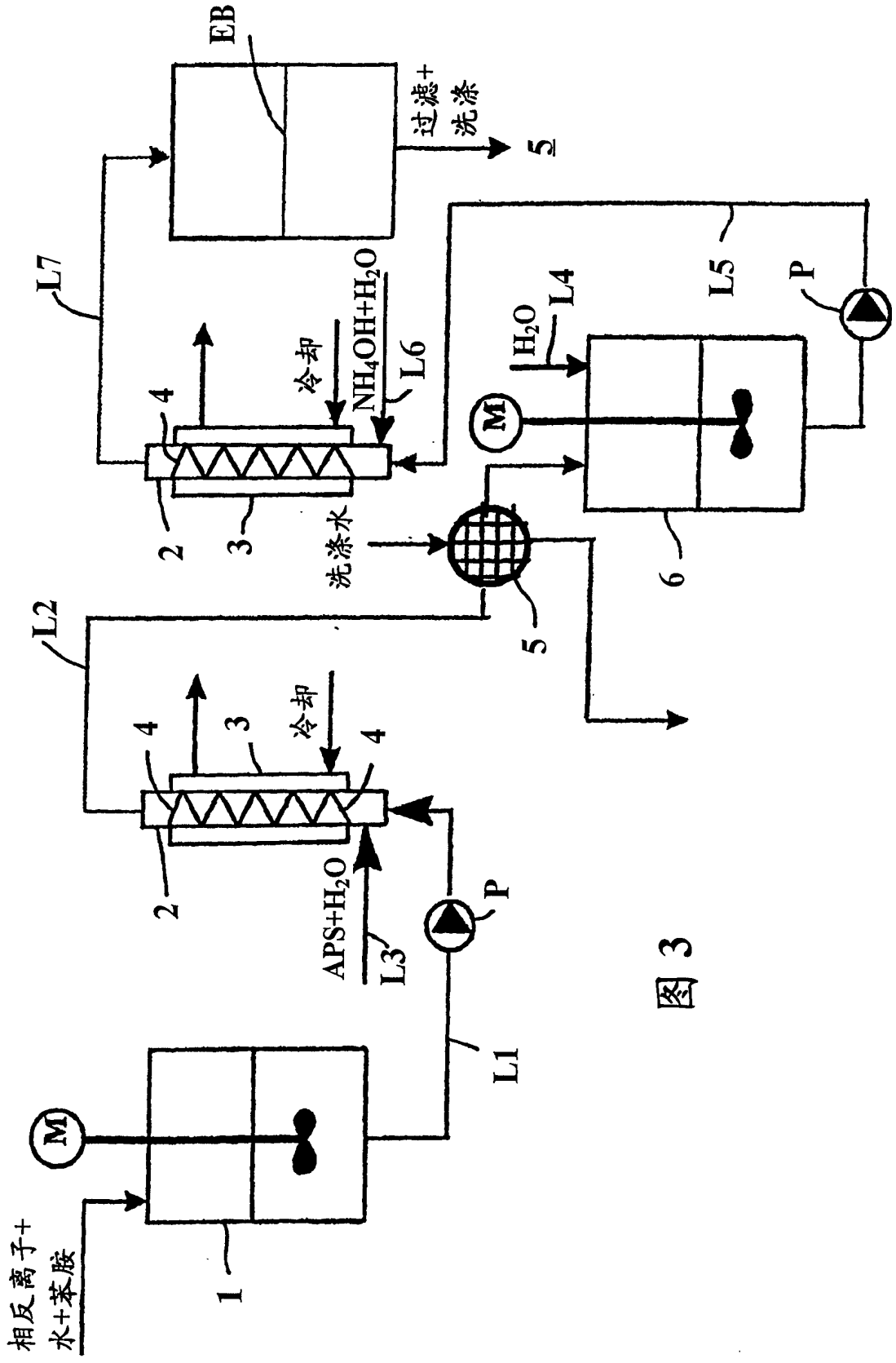
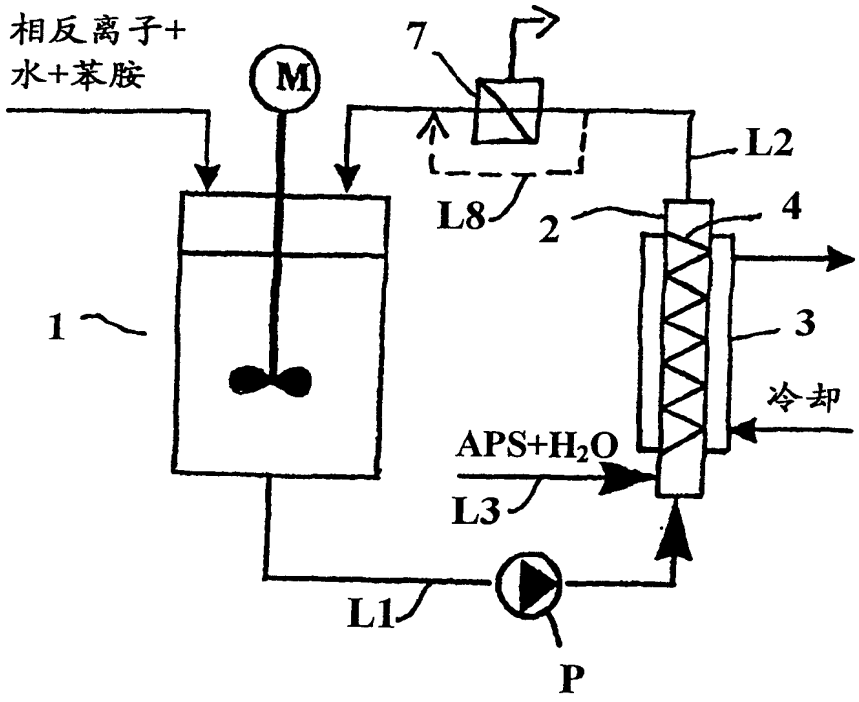

EB
过滤+
洗涤
5
L7
冷却
NH_4OH+H_2O
L6
4
2
3
洗涤水
L2
4
3
冷却
4
2
$APS+H_2O$
L3
P
L1
1
相反离子+
水+苯胺
M
H_2O
L4
M
L5
P
6
5

图 3

图 4



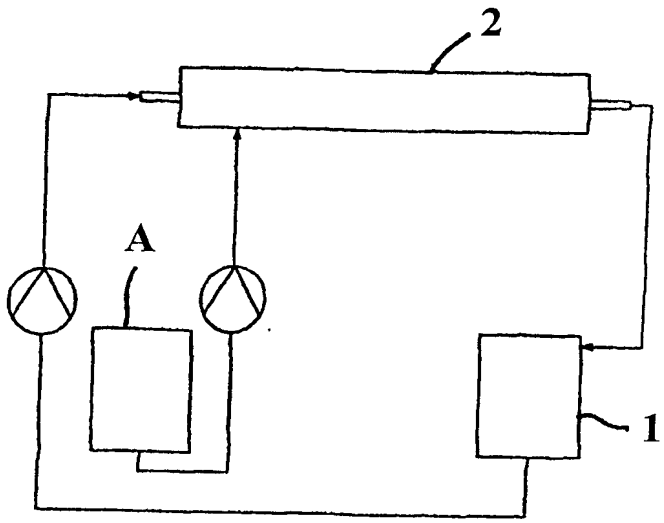


图 5

图 6

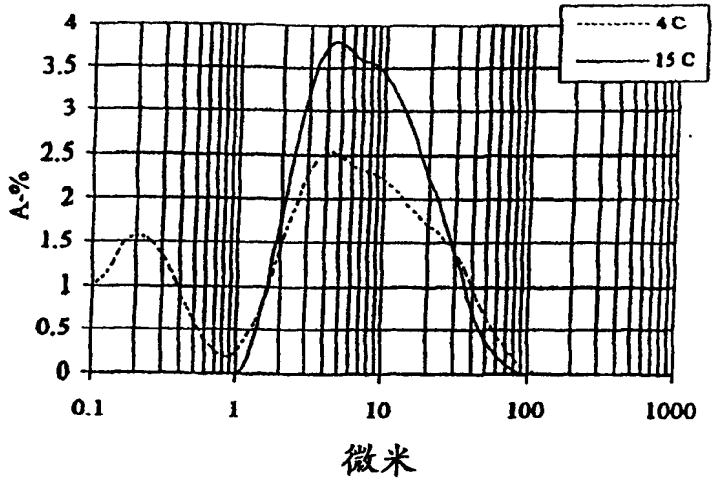

4C
15C
A-%
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.1
1
10
100
1000
微米

图 7

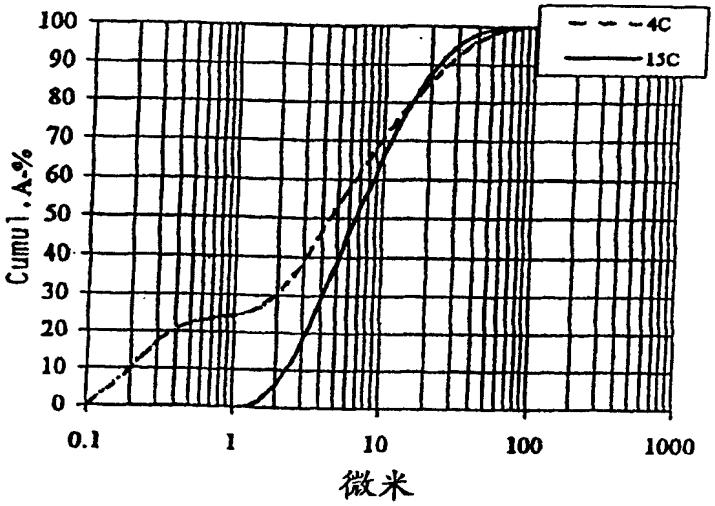

4C
15C
Cumul, A-%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.1
1
10
100
1000
微米

图 8

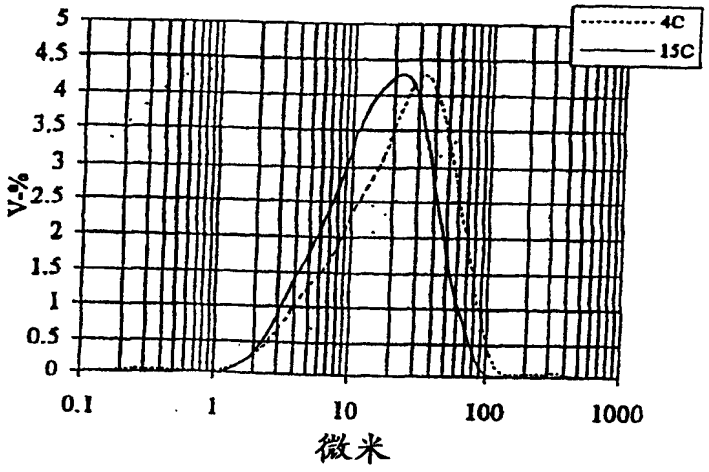

4C
15C
V-%
5
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.1
1
10
100
1000
微米

图 9

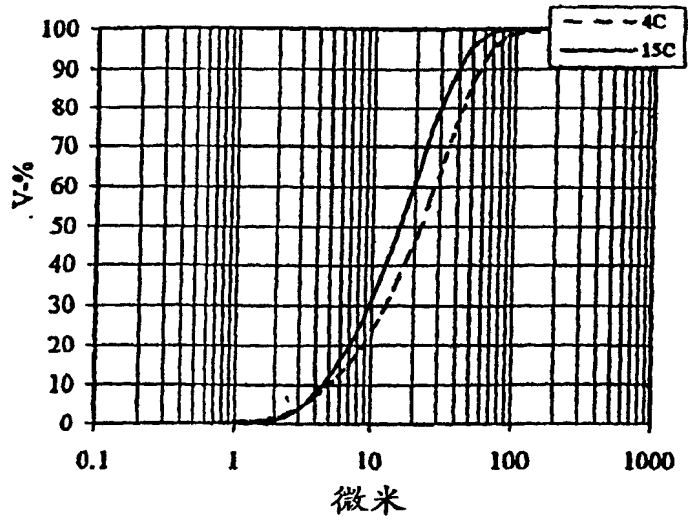

4C
15C
V-%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.1
1
10
100
1000
微米

图 10

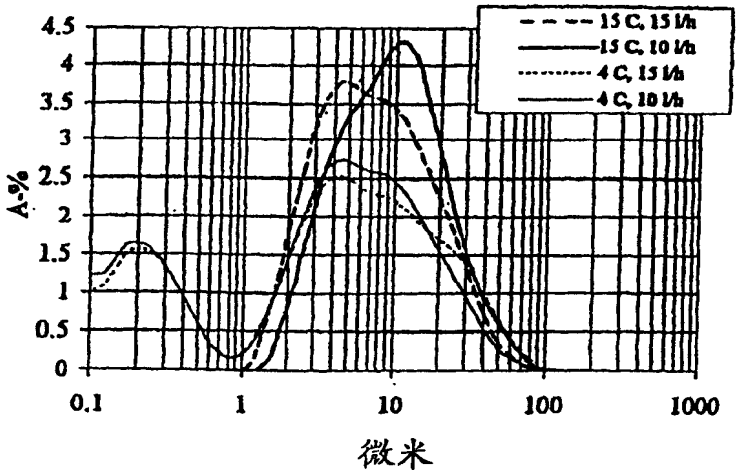
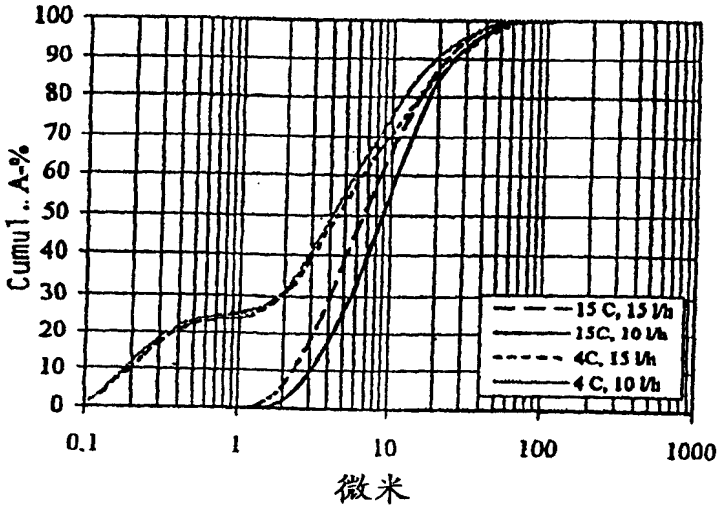

15 C, 15 l/h
15 C, 10 l/h
4 C, 15 l/h
4 C, 10 l/h
A-%
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.1
1
10
100
1000
微米

图 11


15 C, 15 l/h
15C, 10 l/h
4C, 15 l/h
4 C, 10 l/h
Cumul. A-%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.1
1
10
100
1000
微米

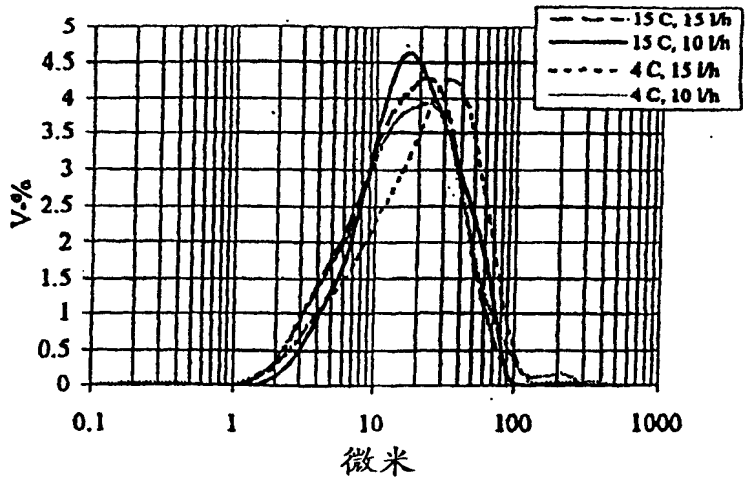

15 C, 15 l/h
15 C, 10 l/h
4 C, 15 l/h
4 C, 10 l/h
V-%
5
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.1
1
10
100
1000
微米

图 12

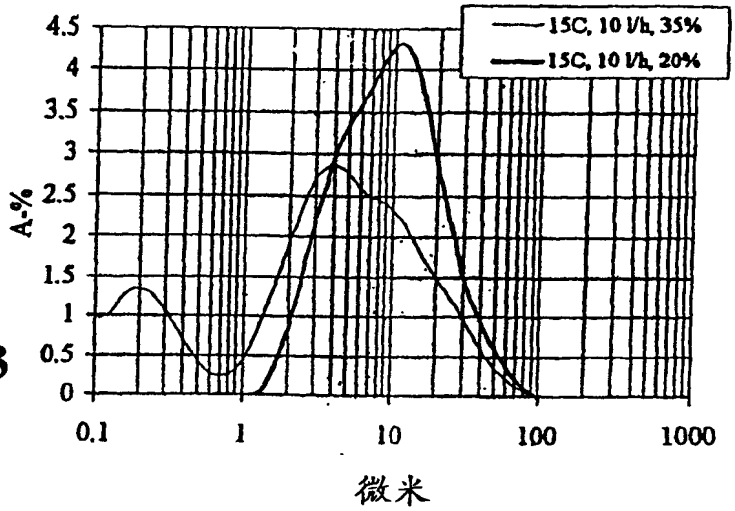

15C, 10 l/h, 35%
15C, 10 l/h, 20%
A-%
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.1
1
10
100
1000
微米

图 13

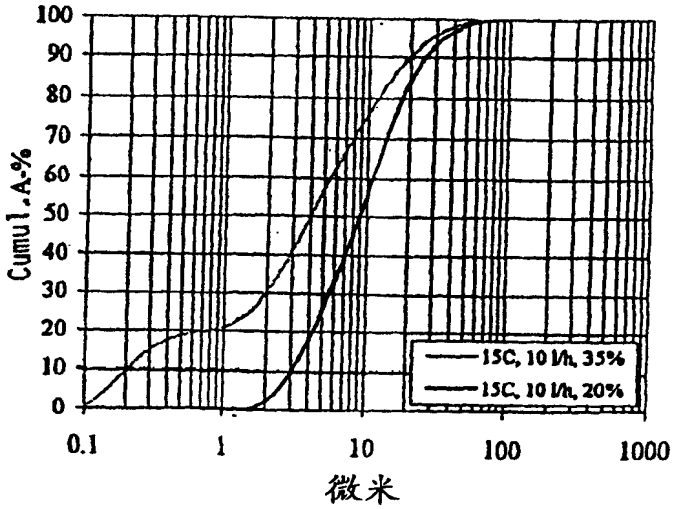
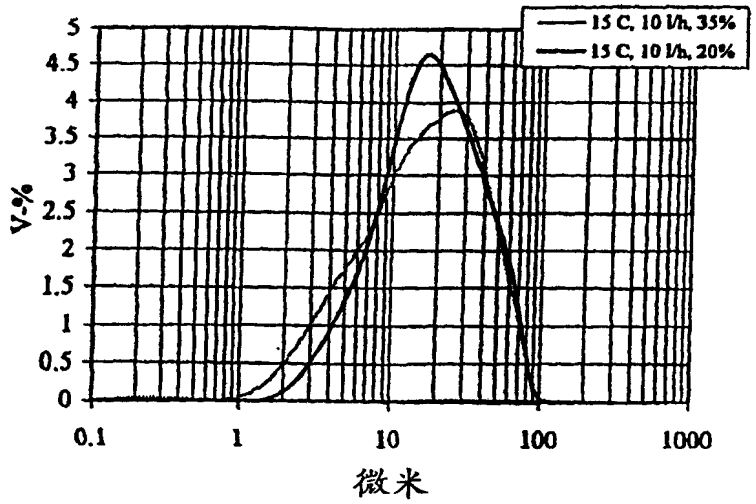

15C, 10 l/h, 35%
15C, 10 l/h, 20%
Cumul.A-%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.1
1
10
100
1000
微米

图 14

图 15


15 C, 10 l/h, 35%
15 C, 10 l/h, 20%
V-%
5
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.1
1
10
100
1000
微米

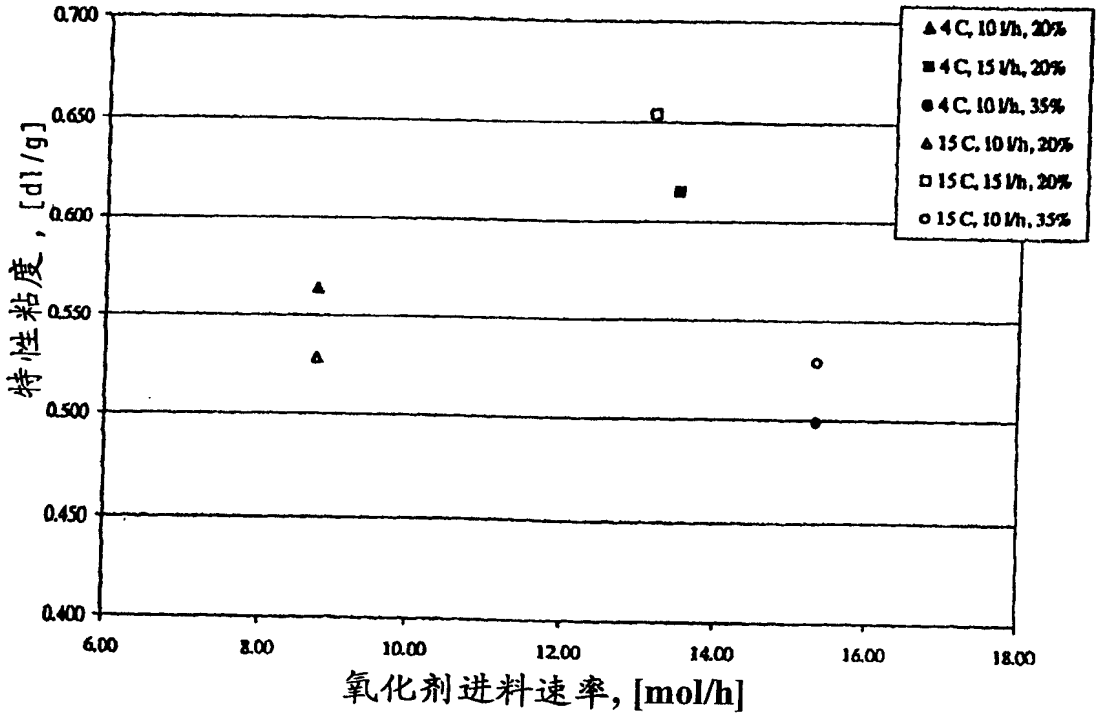

4 C, 10 l/h, 20%
4 C, 15 l/h, 20%
4 C, 10 l/h, 35%
15 C, 10 l/h, 20%
15 C, 15 l/h, 20%
15 C, 10 l/h, 35%
特性粘度, [dl/g]
0.700
0.650
0.600
0.550
0.500
0.450
0.400
6.00
8.00
10.00
12.00
14.00
16.00
18.00
氧化剂进料速率, [mol/h]

图 16

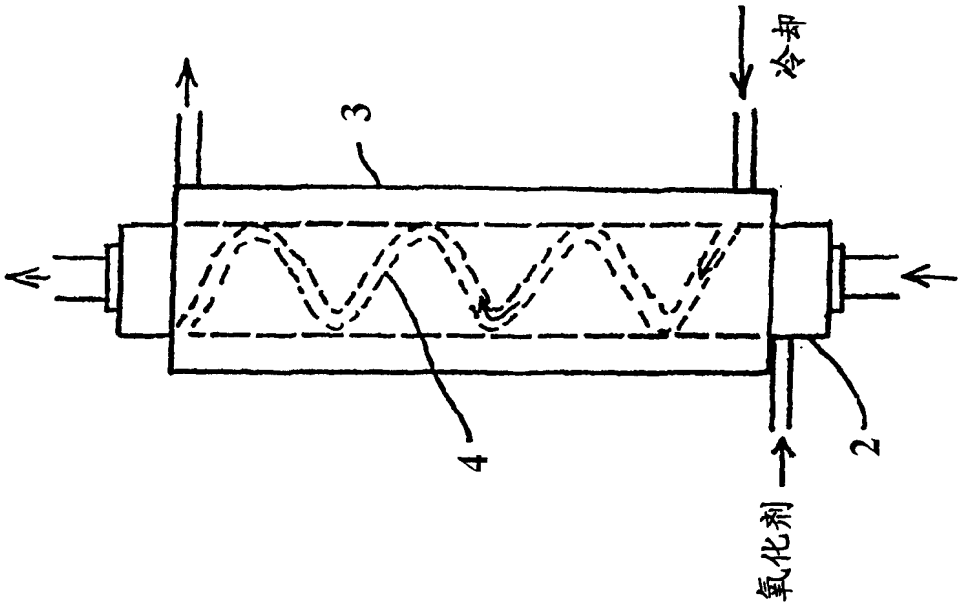

冷却
3
4
2
氧化剂

图 18

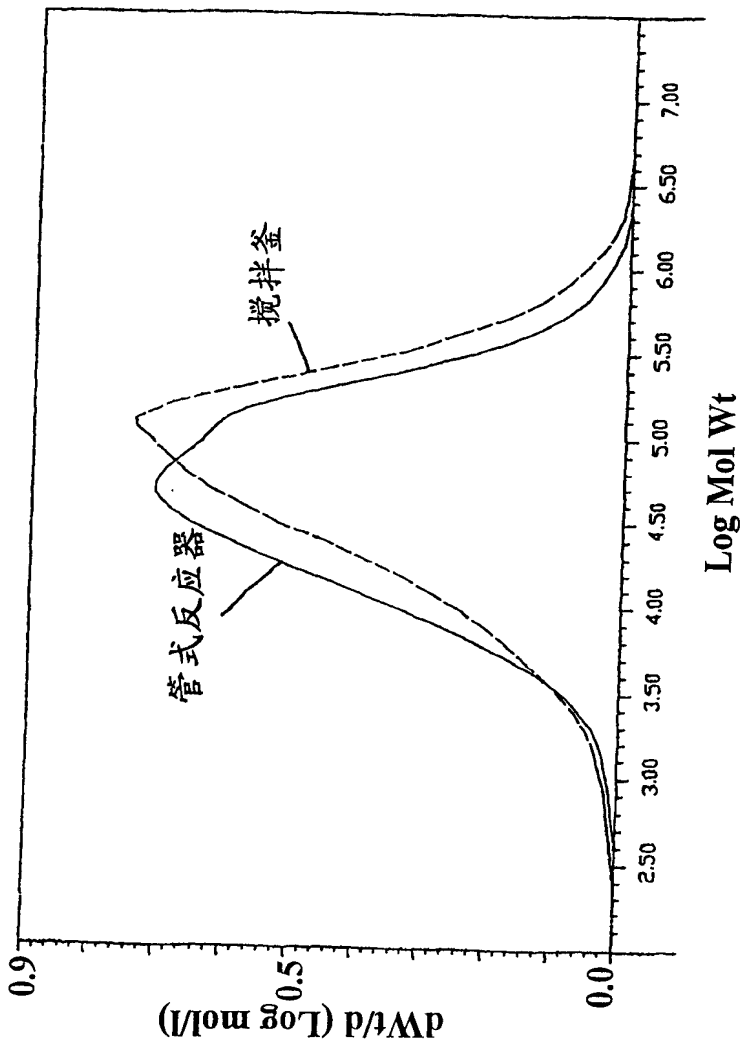

搅拌釜
管式反应器
dWt/d (Log mol/l)
0.9
0.5
0.0
2.50
3.00
3.50
4.00
4.50
5.00
5.50
6.00
6.50
7.00
Log Mol Wt

图 17