



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107722199 B

(45)授权公告日 2019.09.06

(21)申请号 201710734773.6

(22)申请日 2017.08.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107722199 A

(43)申请公布日 2018.02.23

(73)专利权人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130000 吉林省长春市朝阳区人民大街5625号

专利权人 深圳海润德添加剂有限公司

(72)发明人 周光远 聂赫然 苏小龙 张丽

黄河 张文铎

(74)专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所(普通合伙) 22210

代理人 陶尊新

(51)Int.Cl.

C08F 293/00(2006.01)

C08F 297/04(2006.01)

C08F 2/01(2006.01)

(56)对比文件

TW 201741342 A, 2017.12.01,

JP 2010248498 A, 2010.11.04,

CN 1658958 A, 2005.08.24,

US 4346193 A, 1982.08.24,

审查员 张铭倚

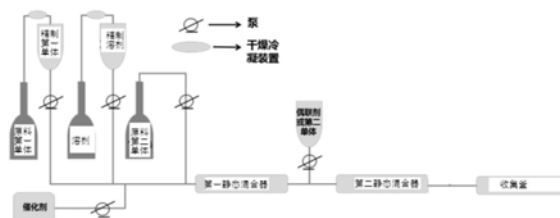
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法

(57)摘要

本发明提供一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,属于聚合物合成方法领域。该方法利用管式反应装置中的第一静态反应器和第二静态反应器进行反应,本发明根据阴离子聚合反应的特点,设计第一静态反应器和第二静态反应器中分段变角度交叉叶片、反应器的尺寸和连接方式,并与微通道反应器相结合,在反应过程中提高了反应速度和产率,相对间歇的釜式反应,其反应的速率提高了近30倍,该装置可以达到年生产200吨,最终实现窄分布嵌段/星形聚合物的制备,同时管式反应的特点使其能够连续稳定生产,提高产品的批次稳定性。



1. 一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,其特征在于,该方法包括:

步骤一:将反应单体、催化剂和溶剂分别从各自的原料罐中进入第一静态反应器中反应,得到活性聚合物;所述的第一静态反应器内径为3-6毫米,长度为20米,所述的第一静态反应器中,前5米混合叶片的夹角为正交 90° ,后15米混合叶片的夹角为 45° ;所述的反应单体选自第一单体或第一单体和第二单体的混合物;

步骤二:将步骤一得到的活性聚合物连续进入第二静态反应器中,同时加入偶联剂或第二单体反应,得到嵌段/星形聚合物;所述的第二静态反应器内径为3-6毫米,长度为12米,所述的第二静态反应器中,前6米混合叶片的夹角为正交 75° ,后6米混合叶片的夹角为 45° 。

2. 根据权利要求1所述的一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,其特征在于,所述步骤一的反应温度为 $0-70^{\circ}\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,其特征在于,所述步骤二的反应温度为 $0-70^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,其特征在于,所述的混合叶片的类型为SK、SV或SX型。

5. 根据权利要求1所述的一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,其特征在于,所述的第一单体为异戊二烯、丁二烯或苯乙烯。

6. 根据权利要求1所述的一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,其特征在于,所述的第二单体为异戊二烯、丁二烯、苯乙烯或二乙烯基苯。

7. 根据权利要求1所述的一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,其特征在于,所述的溶剂为正己烷、甲苯或正庚烷。

8. 根据权利要求1所述的一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,其特征在于,所述的催化剂为正丁基锂或三异丁基铝。

9. 根据权利要求1所述的一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,其特征在于,所述的偶联剂为二乙烯基苯。

10. 根据权利要求1所述的一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,其特征在于,所述的第一单体的流速为 $1-10\text{L}/\text{H}$;第二单体的流速为 $1-10\text{L}/\text{H}$,溶剂的流速为 $10-200\text{L}/\text{H}$,催化剂的流速为 $100-200\text{mL}/\text{H}$ 。

一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物合成方法领域,具体涉及一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法。

背景技术

[0002] 阴离子聚合制备的星形聚合物应用范围非常广泛,主要集中在特种橡胶和助剂领域。围绕阴离子聚合嵌段/星形聚合物的工业制备,也是近年来化工界的研究热点。连续聚合的聚合釜的结构形式与阴离子聚合的反应步序和产品特性密切相关,世界上各大橡胶公司的聚合釜结构各具特点。

[0003] 美国Phillips公司USP3807422开发了一种连续溶液聚合反应器,该反应器中等距离安装三个搅拌器,下面一个为与搅拌轴垂直安装的六页片式搅拌器,此设计可形成强烈搅拌和达到混合效果;上面两个为与搅拌轴成45度的三叶片式搅拌器,以形成湍流区;为促进单体与引发剂混合均匀,采用了垂直安装的四挡板技术。单体和引发剂分别从反应器底部进入釜内,并沿釜壁对侧挡板后直立管子在不同高度进料,避免了新鲜引发剂直接与高浓度的单体接触,促进了单体和引发剂的混合,这样可减轻挂胶及凝胶的生成;聚合物从反应器上部出料。利用此种反应器,在抑制体系存在下进行丁二烯和苯乙烯无规共聚,反应温度为126℃,经过502小时连续反应后产生的凝胶量为总产量的百万分之一。美国Aitnati Richfiedl公司USP448521023生产星型丁苯嵌段共聚物的反应装置由三个反应釜串联组成。日本三井化学株式会社专利JP5712520224描述了一种用于连续本体聚合的多层反应釜。

[0004] 虽然围绕阴离子聚合反应国内外有很多设备的相关报道,但其主要缺点是产物的分子量分布较宽,转化率较低,而且多点进料系统的阻力分配较难控制,此外报道的阴离子聚合反应装置多为多釜串联或螺杆推进的方式,能耗较大。

[0005] 近年来,微反应器技术由于其在化学工业中的成功应用而引起越来越广泛地关注。微通道反应器是一种利用精密加工技术制造的特征尺寸在10到300微米(或者1000微米)之间的一种连续流动的管道式微型反应器。微反应器的通道在微米级别,一个微反应器中可以包含有成百万上千万的微型通道,每条通道都能独立进行生产,因此也实现很高的产量。此外它还包括化工单元所需要的混合器、换热器、反应器、控制器等,微反应器有极大的比表面积,由此带来的根本优势是极大的换热效率和混合效率。换句话说,可以精确控制反应温度和反应物料按精确配比瞬时混合,这些都是提高收率、选择性、安全性,以及提高产品质量的关键因素。康宁公司的康宁系列微反应器在有机合成等领域有着广泛的应用。

[0006] 但是在阴离子聚合领域由于聚合产物粘度的提高,对于比表面积大的微通道反应器阻力非常大,不适于进行聚合反应。因此,也未见微反应器设备应用于连续聚合的专利报道。

[0007] 另一方面,静态混合器(static mixer)是一种在管道内部加入促进混合元件如叶片等,作为一种高效混合设备,静态混合器也被称为是一种“结构简单,作用非凡”的工业元

件。静态混合器使用范围极广,能够广泛应用在不同流体粘度及不同的流动情况下,是一种既可间歇的又可连续的工作设备。静态混合器能够提高混合效率的关键处在于其内部混合元件能够使流体不断地分流、撞击、旋转、合流,从而使流体湍流度不断提高,由于叶片的结构设计又能使流体湍动扩散,从而提高其径向混合效果。对比传统机械搅拌方式,静态混合器具有极为良好的优点。

发明内容

[0008] 本发明的目的是为了解决现有的制备嵌段/星形聚合物的方法转化率低、方法复杂的技术问题,而提供一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法。

[0009] 本发明提供一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,该方法包括:

[0010] 步骤一:将反应单体、催化剂和溶剂分别从各自的原料罐中进入第一静态反应器中反应,得到活性聚合物;所述的第一静态反应器内径为3-6毫米,长度为20米,所述的第一静态反应器中,前5米混合叶片的夹角为正交 90° ,后15米混合叶片的夹角为 45° ;所述的反应单体选自第一单体或第一单体和第二单体的混合物;

[0011] 步骤二:将步骤一得到的活性聚合物连续进入第二静态反应器中,同时加入偶联剂或第二单体反应,得到嵌段/星形聚合物;所述的第二静态反应器内径为3-6毫米,长度为12米,所述的第二静态反应器中,前6米混合叶片的夹角为正交 75° ,后6米混合叶片的夹角为 45° 。

[0012] 优选的是,所述步骤一的反应温度为 $0-70^{\circ}\text{C}$ 。

[0013] 优选的是,所述步骤二的反应温度为 $0-70^{\circ}\text{C}$ 。

[0014] 优选的是,所述的混合叶片的类型为SK、SV或SX型。

[0015] 优选的是,所述的第一单体为异戊二烯、丁二烯、苯乙烯或二乙烯基苯。

[0016] 优选的是,所述的第二单体为异戊二烯、丁二烯、苯乙烯、二乙烯基苯或氯硅烷。

[0017] 优选的是,所述的溶剂为正己烷、甲苯或正庚烷。

[0018] 优选的是,所述的催化剂为正丁基锂或三异丁基铝。

[0019] 优选的是,所述的偶联剂为二乙烯基苯。

[0020] 优选的是,所述的第一单体的流速为 $1-10\text{L/H}$;第二单体的流速为 $1-10\text{L/H}$,溶剂的流速为 $10-200\text{L/H}$,催化剂的流速为 $100-200\text{mL/H}$ 。

[0021] 本发明的有益效果

[0022] 本发明提供一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法,该方法利用管式反应装置中的第一静态反应器和第二静态反应器进行反应,和现有技术相对比,本发明根据阴离子聚合反应的特点,设计第一静态反应器和第二静态反应器中分段变角度交叉叶片、反应器的尺寸和连接方式,并与微通道反应器相结合,在反应过程中提高了反应速度和产率,相对间歇的釜式反应,其反应的速率提高了近30倍,该装置可以达到年生产200吨,最终实现窄分布嵌段/星形聚合物的制备,同时管式反应的特点使其能够连续稳定生产,提高产品的批次稳定性。

附图说明

- [0023] 图1为本发明管式反应装置的结构示意图；
[0024] 图2为本发明第一静态反应器的结构示意图；
[0025] 图3为本发明第一静态反应器的剖面图；
[0026] 图4为本发明第一静态反应器中混合叶片的结构图；
[0027] 图5为本发明第一静态反应器的实物照片图。

具体实施方式

[0028] 本发明提供一种基于管式反应装置连续制备嵌段/星形聚合物的方法，该方法包括：

[0029] 步骤一：将反应单体、催化剂和溶剂分别从各自的原料罐中进入第一静态反应器中反应，得到活性聚合物；所述的第一静态反应器内径为3-6毫米，长度为20米，所述的第一静态反应器中，前5米混合叶片的夹角为正交 90° ，后15米混合叶片的夹角为 45° ；所述的反应单体选自第一单体或第一单体和第二单体的混合物；

[0030] 步骤二：将步骤一得到的活性聚合物连续进入第二静态反应器中，同时加入偶联剂或第二单体反应，得到嵌段/星形聚合物；所述的第二静态反应器内径为3-6毫米，长度为12米，所述的第二静态反应器中，前6米混合叶片的夹角为正交 75° ，后6米混合叶片的夹角为 45° 。

[0031] 按照本发明，本发明再将原料进入第一静态反应器前，优选先用正己烷-三异丁基铝稀溶液冲洗第一静态反应器和第二静态反应器，氩气吹扫4小时，确保反应体系内没有杂质，再进行反应。所述的正己烷-三异丁基铝稀溶液的浓度优选为 10^{-5}mol/L 。

[0032] 按照本发明，所述的反应原料反应单体、催化剂和溶剂再进入第一静态反应器之前，应先进行蒸馏精致，所述的蒸馏没有特殊限定，按照现有的蒸馏方式在蒸馏塔中进行蒸馏即可，并通过活化好的4A分子筛进行无水无氧处理，水含量低于10ppm。

[0033] 按照图1的管式反应装置，将反应单体、溶剂和催化剂分别从各自的原料罐中通过泵进入第一静态反应器中反应，得到活性聚合物；所述的反应温度优选为 $0-70^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 50°C ，所述的反应时间优选为60-120min。

[0034] 如图2、3和5所示，所述的第一静态反应器内径为3-6毫米，本发明选第一静态反应器内径为3-6毫米，直径在该范围内，一方面尽可能的可以保持微通道反应器的快速反应特点，同时也比较有利于混合叶片的加工。若内径太细低于3毫米，过细的管道对于高粘度的流体阻力过大，同时对于静态反应器结构单元的加工也造成了较大困难；而内径高于6毫米会造成失去微通道反应的特点，不利于反应。

[0035] 按照本发明，所述的第一静态反应器内管1长度为20米，列管分布40根，每根长0.5米，连接部分由弯管连接，列管的方式节约空间，同时利于控温。管道内部抛光等级为最高的SPI (A1)，防止单体和催化剂残留，同时彻底清除内壁的杂质保证反应连续进行。外部为油浴加热，油浴中内置垂直列管方向设置挡板2(根据长度调节)，所述的挡板个数为4个，使热能交换充分。

[0036] 按照本发明，所述的第一静态反应器中的混合叶片的类型为SK、SV或SX型，SK、SV或SX型混合叶片的夹角随长度发生相应调整：如图4所示，前5米混合叶片的夹角为正交

90°,由于该阶段为反应引发阶段,混合是反应的关键,正交条件下,其混合效果最佳,能够避免局部浓度差异及返混等情况下造成的分子量分布较宽的情况;随着混合充分后,反应体系粘度开始提高,后15米的夹角为45°,在该阶段主要为链增长阶段,粘度较大,正交会造造成能耗过大,而没有叶片会造成混合不均匀,因此该角度有利于降低能耗和混合。通过调节第一静态反应器叶片的夹角,改变流场来适应不同反应时间下的需求达到低能耗和窄分布的目的,产品经过第一静态反应器后最终实现活性聚合物的连续生产。所述的混合叶片也采用抛光等级为最高的SPI (A1) 抛光处理,避免单体、聚合物和催化剂残留。

[0037] 按照本发明,所述的反应单体选自第一单体或第一单体和第二单体的混合物;所述的第一单体优选为异戊二烯、丁二烯、苯乙烯或二乙烯基苯;所述的第二单体优选为异戊二烯、丁二烯、苯乙烯、二乙烯基苯或氯硅烷;所述的溶剂优选为正己烷、甲苯或正庚烷;所述的催化剂优选为正丁基锂或三异丁基铝。所述的第一单体和第二单体摩尔比优选为(1-10):(1-10);溶剂和催化剂的摩尔比优选为(5-20):1;所述的第一单体的流速优选为1-10L/H;第二单体的流速优选为1-10L/H,溶剂的流速优选为10-200L/H,催化剂的流速优选为100-200mL/H,浓度优选为1.6mol/L。

[0038] 按照本发明,在第一静态反应器内得到活性聚合物连续进入第二静态反应器中,同时加入偶联剂或第二单体反应,得到嵌段/星形聚合物;所述反应温度优选为0-70℃,更优选为50℃,,所述的反应时间优选为30-60min。按照本发明,所述的第二静态反应器和第一静态反应器的结构相似,所述的第二静态反应器内径为3-6毫米,长度为12米,列管分布24根,每根长0.5米,连接部分由弯管连接,列管的方式节约空间,同时利于控温。管道内部抛光等级为最高的SPI (A1),防止单体和催化剂残留,同时彻底清除内壁的杂质保证反应连续进行。外部为油浴加热,油浴中内置垂直列管方向设置挡板(根据长度调节),所述的挡板个数为4个,使热能交换充分。

[0039] 按照本发明,所述的第二静态反应器中的混合叶片的类型为SK、SV或SX型,SK、SV或SX型混合叶片的夹角随长度发生相应调整:在该过程中同样存在混合和体系粘度增大的情况,相较于第一静态反应器,产品进入第二静态反应器中其粘度更大,从混合效果和能耗两方面考虑,前6米混合叶片的夹角为正交75°,经过混合后,后6米混合叶片的夹角为45°,最终产品经终止剂终止后从第二静态反应器中流出,加入沉淀剂,真空干燥后得到产品。

[0040] 按照本发明,所述的第二单体优选为异戊二烯、丁二烯、苯乙烯、二乙烯基苯或氯硅烷;所述的偶联剂优选为二乙烯基苯;沉淀剂优选为甲醇、乙醇或正丁醇。所述的第二单体或偶联剂和反应单体的摩尔比为(1-10):(1-10000);所述的第二单体或偶联剂的流速优选为50-1000mL/H。

[0041] 下面结合具体实施例对本发明做进一步详细的描述,实施例中涉及到的原料均为商购获得。

[0042] 实施例1

[0043] 将由原料罐蒸馏好的精制第一单体异戊二烯、由原料罐蒸馏好的精制正己烷和正丁基锂溶液(浓度1.6mol/L)分别按照流速为1L/H、60L/H、10mL/H从各自的原料罐中进入第一静态反应器中,在50℃下反应120min,得到活性聚合物;所述的第一静态反应器内径为3毫米,长度为20米,所述的第一静态反应器中,前5米混合叶片的夹角为正交90°,后15米混合叶片的夹角为45°;

[0044] 将得到的活性聚合物连续进入第二静态反应器中,同时加入第二单体或偶联剂罐中的偶联剂二乙烯基苯,流速为50mL/H,在50℃下反应60min,产品流出后经甲醇沉出后得到聚异戊二烯星形聚合物;所述的第二静态反应器内径为3毫米,长度为12米,所述的第二静态反应器中,前6米混合叶片的夹角为正交75°,后6米混合叶片的夹角为45°。

[0045] 实验结果表明:本发明实施例1制备得到的星形聚合物数均分子量约70万,臂数约为9,产率为85.7%。

[0046] 实施例2

[0047] 将异戊二烯、正己烷和催化剂正丁基锂(浓度1.6mol/L)分别按照流速为15L/H、90L/H、150mL/H从各自的原料罐中进入第一静态反应器中,在50℃下反应90min,得到活性聚合物;所述的第一静态反应器内径为3毫米,长度为20米,所述的第一静态反应器中,前5米混合叶片的夹角为正交90°,后15米混合叶片的夹角为45°;

[0048] 将得到的活性聚合物连续进入第二静态反应器中,同时加入第二单体罐中的第二单体丁二烯,流速为500mL/H,在50℃下反应45min,产品流出后经甲醇沉出后得到嵌段聚合物;所述的第二静态反应器内径为3毫米,长度为12米,所述的第二静态反应器中,前6米混合叶片的夹角为正交75°,后6米混合叶片的夹角为45°。

[0049] 实验结果表明:本发明实施例2制备得到的嵌段共聚物数均分子量约15万,其中苯乙烯部分约为8万,产率为92.7%。

[0050] 实施例3

[0051] 将异戊二烯、丁二烯、正己烷和催化剂正丁基锂(浓度1.6mol/L)分别按照流速为10L/H、10L/H、120L/H、100mL/H从各自的原料罐中进入第一静态反应器中,在50℃下反应60min,得到活性聚合物;所述的第一静态反应器内径为3毫米,长度为20米,所述的第一静态反应器中,前5米混合叶片的夹角为正交90°,后15米混合叶片的夹角为45°;

[0052] 将得到的活性聚合物连续进入第二静态反应器中,同时加入第二单体或偶联剂罐中的偶联剂二乙烯基苯,流速为500mL/H,在50℃下反应30min,产品流出后经甲醇沉出后得到星型聚合物;所述的第二静态反应器内径为3毫米,长度为12米,所述的第二静态反应器中,前6米混合叶片的夹角为正交75°,后6米混合叶片的夹角为45°。

[0053] 实验结果表明:本发明实施例3制备得到数均分子量约66万,臂数约为8的聚异戊二烯、丁二烯星形聚合物,产率为91.8%。

[0054] 实施例4

[0055] 将异戊二烯、丁二烯、正己烷和催化剂正丁基锂(浓度1.6mol/L)分别按照流速为5L/H、15L/H、120L/H、100mL/H从各自的原料罐中进入第一静态反应器中,在50℃下反应60min,得到活性聚合物;所述的第一静态反应器内径为3毫米,长度为20米,所述的第一静态反应器中,前5米混合叶片的夹角为正交90°,后15米混合叶片的夹角为45°;

[0056] 将得到的活性聚合物连续进入第二静态反应器中,同时加入来自第二单体罐中的偶联剂二乙烯基苯,流速为1000mL/H,在50℃下反应30min,产品流出后经甲醇沉出后得到星型聚合物;所述的第二静态反应器内径为3毫米,长度为12米,所述的第二静态反应器中,前6米混合叶片的夹角为正交75°,后6米混合叶片的夹角为45°。

[0057] 实验结果表明:本发明实施例4制备得到数均分子量约100万,臂数约为14的聚异戊二烯、丁二烯星形聚合物,产率为80.6%。

[0058] 实施例5:

[0059] 将异戊二烯、丁二烯、催化剂和催化剂正丁基锂(浓度1.6mol/L)分别按照流速为5L/H、5L/H、60L/H、200mL/H从各自的原料罐中进入第一静态反应器中,在50℃下反应120min,得到活性聚合物;所述的第一静态反应器内径为3毫米,长度为20米,所述的第一静态反应器中,前5米混合叶片的夹角为正交90°,后15米混合叶片的夹角为45°;

[0060] 将得到的活性聚合物连续进入第二静态反应器中,同时加入来自偶联剂或催化剂罐中的偶联剂二乙烯基苯,流速为1000mL/H,在50℃下反应60min,产品流出后经甲醇沉出后得到星型聚合物;所述的第二静态反应器内径为3毫米,长度为12米,所述的第二静态反应器中,前6米混合叶片的夹角为正交75°,后6米混合叶片的夹角为45°。

[0061] 实验结果表明:本发明实施例4制备得到数均分子量约100万,臂数约为25的聚异戊二烯、丁二烯星形聚合物,产率为92.3%。

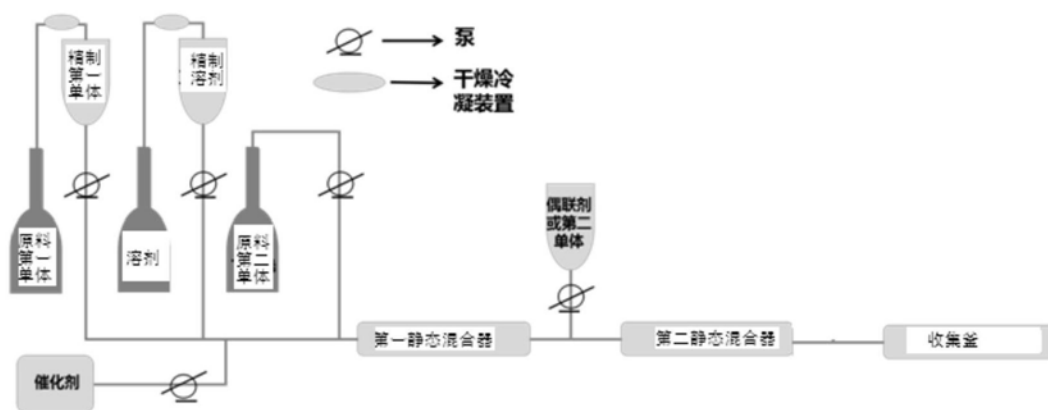


图1

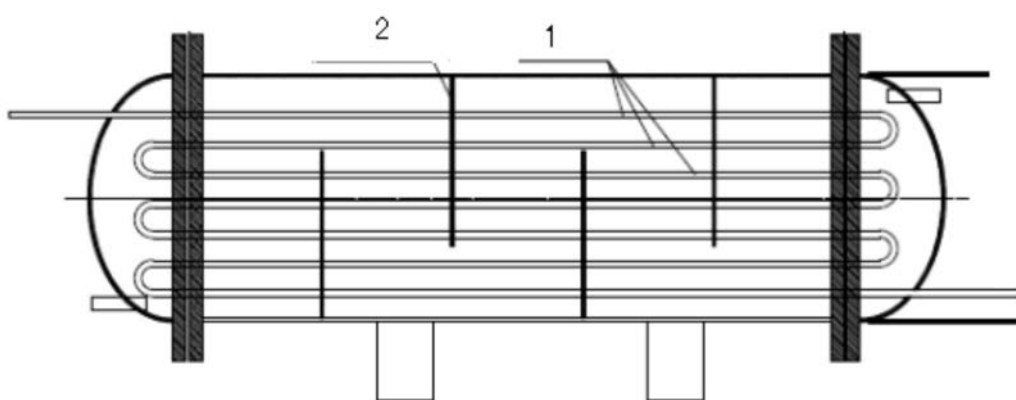


图2

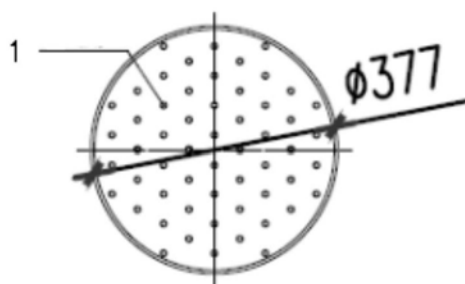


图3

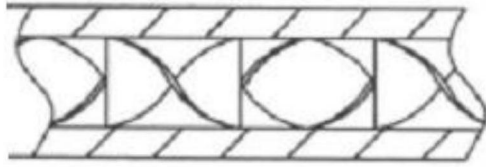


图4



图5