

浅谈 PTMEG 分子量和粘度的控制

杨建川, 杨冬平

重庆建峰新材料有限责任弛源化工分公司 重庆

【摘要】 PTMEG 装置生产 PTMEG 产品时, 分子量和粘度是其中最重要的两个指标, 它们的稳定性直接影响了下游产品的操作控制和工艺条件。控制产品稳定, 保证指标处于合格范围是 PTMEG 生产的关键。目前装置以调整 93 单元的进料比从调整产品的分子量和粘度, 以调整 96 单元导热油温度对产品分子量和粘度进行微调。现从反应原理和产品掺混的角度, 讨论 93 单元醋酸、醋酐浓度和 96 单元导热油温度对 PTMEG 产品分子量和粘度的影响, 优化工艺操作。

【关键词】 PTMEG; 分子量粘度; 操作控制

On the control of the molecular weight and viscosity of PTMEG

Jianchuan Yang, Dongping Yang

Chongqing Jianfeng New Material Limited liability Qiyuan Chemical Industry Branch

【Abstract】 When PTMEG devices produce PTMEG products, molecular weight and viscosity are the two most important indicators, and their stability directly affects the operation control and process conditions of downstream products. The key to PTMEG production is to control the production stability. Currently, the device to adjust the feed ratio of unit 93 from adjust the molecular

【Keywords】 PTMEG; molecular weight viscosity; manipulation control

1 前言

本装置使用美国英威达公司技术, 通过 BDO 环化脱水生产 THF, THF 再通过全氟磺酸树脂催化法生产 PTMEA, 然后使用甲醇置换其端基生成 PTMEG, 最后通过短程蒸馏器调整分子量, 得到合格 PTMEG。

在聚合反应中, THF 和 ACAN 为反应原料, 全氟磺酸树脂为催化剂, HAC 为惰化剂。ACAN 作为聚合反应的封端剂直接影响了 PTMEG 的分子量, 而 HAC 作为惰化剂, 虽不直接参与反应, 但影响反应的速率和进程。

在产品进入 96 单元, 通过调整短程蒸馏器的温度, 控制产品中低分子物质的蒸发量, 对 PTMEG 的分子量和粘度进行一定的微调。

2 反应及生产原理

2.1 聚合反应原理

本装置使用的是全氟磺酸树脂, 强极性物质, 磺酸基在催化剂里面比较活跃, THF 加进去后, 由

于相似相溶原理, THF 被催化剂吸附并扩散开来, 磺酸基团就会活化 THF 分子。引发剂(醋酐)、终止剂(醋酸)和 THF 均为吸附在催化剂上, 引发剂被活化生成具有强亲电性的阳离子物种后, 与邻近的 THF 作用生成活性中心, 引发链增长反应; 活性链在固体酸表面进行增长反应; 链增长一定程度后, 与固体酸表面的终止剂发生终止反应生成 PTMEA; PTMEA 是非极性的, 十分稳定的物质。它从催化剂内部出来, 从而完成链终止反应。具体反应机理如下:

1) 链引发(催化剂将引发剂活化生成阳离子后与 THF 生成活化中心)

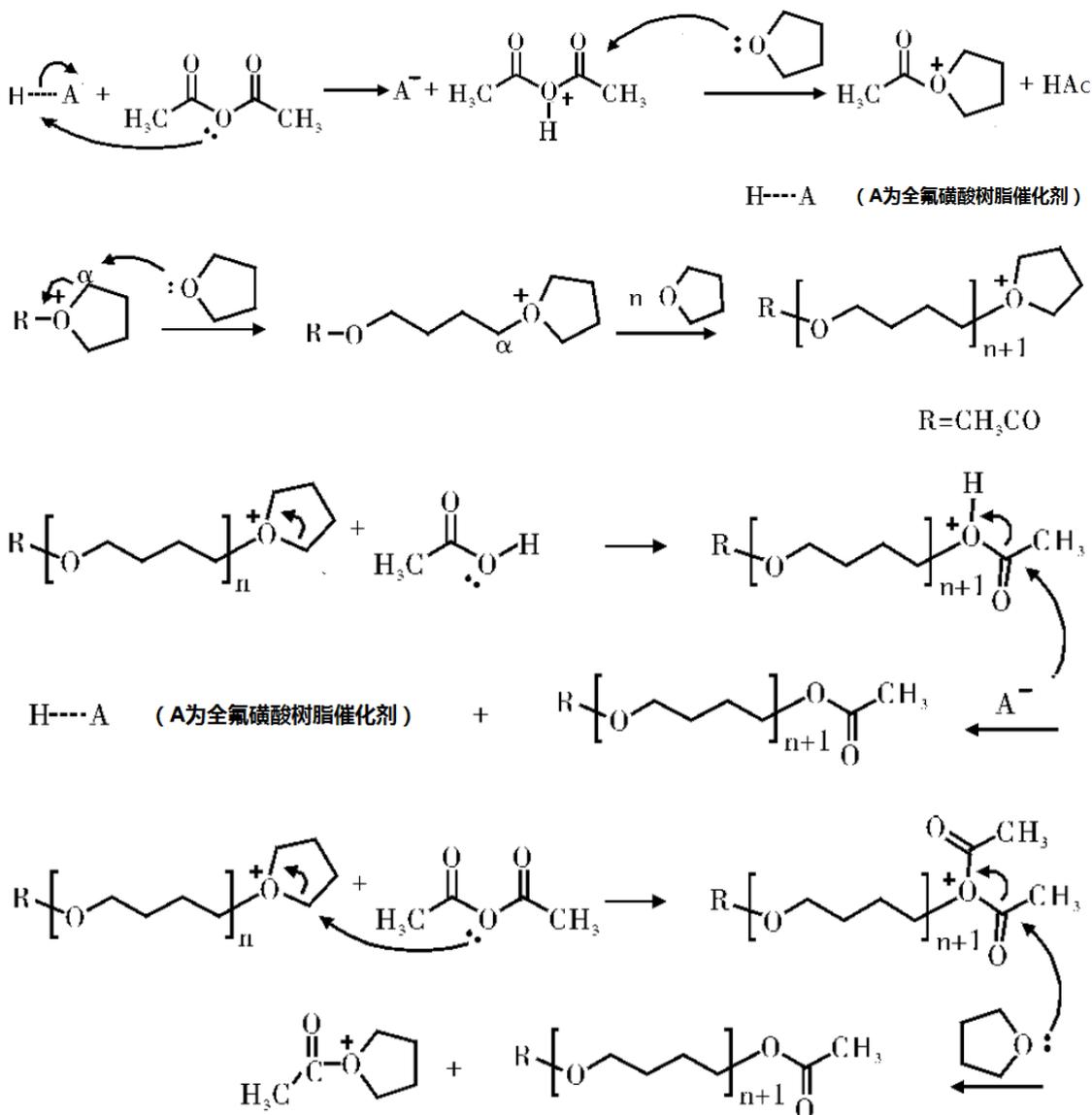
2) 链增长(活化中心在催化剂表面与多个 THF 进行增长反应)

3) 链终止(长链的活化中心与催化剂表面的醋酸进行封端反应)

4) 链转移(长链的活化中心与催化剂表面的醋酐进行链转移反应)

当体系中引发剂(醋酐)浓度较高时, 活性中心与引发剂发生链转移反应, 相当于活性链对引发

剂的活化, 引发新的活性链, 同时该活性链被引发剂终止, 引发剂起到链终止剂的作用。



2.2 96 单元微调原理

进入到 96 单元的 PTMEG 分子量分布很宽, MWR 值为 2.25-2.35。在 0.01mmHg 真空条件下, T2 50 的沸点为 240℃, 通过 SPD 除去 T250 后, 使分子量分布变窄, 分子量比例 MWR 值为 1.95-2.0。

3 控制影响因素

3.1 醋酐浓度

根据反应原理, 醋酐在聚合反应中起引发剂和链终止剂的作用。虽然醋酸也为聚合反应的终止剂, 但根据反应机理, 参与反应的醋酸为催化剂引发醋酐后生成的醋酸。故根据物料平衡得出, 聚合反应

过程中, 醋酐作为高分子链的封端剂, 直接影响产品 PTMEG 的分子量。

根据分子量计算公式: $M = 72$ (THF 分子量) $n + 18$ (H₂O 分子量)

PTMEG 的分子量为 1800 时, 平均每个聚合物中由 24.8 个 THF 聚合而成。而影响它们聚合长短的决定性因素则为封端剂——醋酐。封端剂醋酐浓度与 PTMEG 分子量成反比。醋酐浓度越高, PTMEG 分子量越低; 反之, 醋酐浓度越低, PTMEG 分子量越高。如下图所示:

每个聚合物都有一定的粘度, 常用的聚合物粘

度表示方式为特性粘度。特性粘度的量值取决于高聚物的相对分子质量和结构、溶液的温度和溶剂的特性, 当温度和溶剂一定时, 对于同种高聚物而言, 其特性粘数就仅与其相对分子质量有关, 故当 PTMEG 的分子量确定之后, 对应分子量的 PTMEG 粘度也一并确定。

所以醋酐浓度为 PTMEG 分子量和粘度的根本控制因素。

3.2 醋酸浓度

根据反应原理, 醋酸作为链终止剂参与聚合反应。但根据物料平衡, 1mol 的醋酐引发生成 1mol 的醋酸, 而 1mol 的醋酸作为链终止剂, 对聚合物

另一端的进行封端。故宏观上总平衡看, 醋酸是没有参与反应的, 仅保证聚合反应稳定进行, 起到了惰化剂的作用。

从微观上了解, 醋酐在催化剂的作用下引发反应, 由于活化速度快, 聚合反应迅速。醋酐引发生成的醋酸来不及进行链终止反应, 会造成聚合反应剧烈进行, 聚合物生成过程没有规律, 反应时间与产品分子量无法对应, 出现不同反应时间生产相同分子量的聚合物, 导致分子量波动。当外加醋酸后, 聚合反应引发过程中一直处于酸性环境中, 且一直有链终止剂存在, 使得整个聚合反应在链增长过程中处于平稳的状态, 保证了聚合物分子量的稳定。

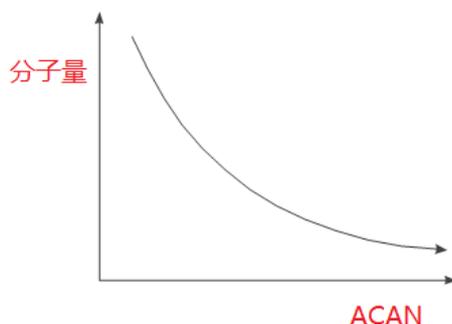


图 1 醋酐浓度对 PTMEG 分子量和粘度的影响

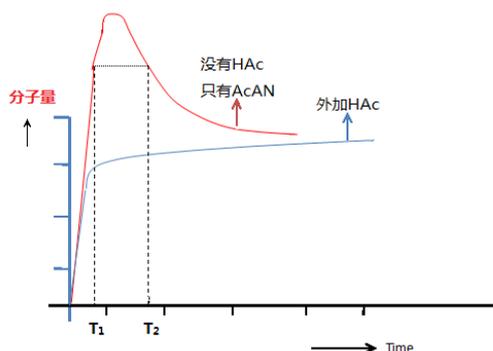


图 2 醋酸对聚合反应分子量影响

从上图看出, 没有外加 HAC 的聚合反应, 产品分子量虽反应时间的延长会出现一个波峰, 导致在 T1 和 T2 这两个时间出现相同分子量的产品, 不利于工艺操作。如果工艺控制在 T2 这个反应时间, 会出现高低分子量的聚合产品较多, 同时分子量分布广, 分子量比率大。当外加 HAC 后, 聚合反应平稳, 产品分子量随反应时间迅速上升后, 逐步稳定在目标分子量, 最终控制反应时间, 即得到了目标分子

量的 PTMEG。

醋酸浓度对 PTMEG 分子量没有影响, 但其对 PTMEG 的粘度会造成一定的变化。醋酸浓度的变化则改变反应生成速率, 当醋酸浓度降低时, 链增长发生更加剧烈, 链终止反应被减弱, 导致聚合反应产品分子量波动增大, 产品分子量更加分散, 分布更宽, 反之亦然。根据分子量 (M)、分子量比率 (MWR) 和粘度 (V) 关系公式:

$$MWR = \{10^{[0.493 \cdot \log V + 3.0646]}\} / M$$

则可以得出,当醋酸浓度降低,PTMEG 平均分子量不变,当分子量比率变大,产品的粘度有一定上涨。反之,醋酸浓度增加,PTMEG 平均分子量不变,当分子量比率变小,产品的粘度则会下降。

以上原理解释降低醋酸浓度,目标分子量的 PTMEG 粘度将有所上升。但宏观上我们了解到,醋酸主要是对聚合反应过程的影响,起到惰化反应,而不是完全的终止反应,故醋酸浓度对产品粘度的影响为反作用影响,且为微量调整。

3.3 SPD 导热油温度

SPD 短程蒸馏器的作用为除去 PTMEG 中低分子量 (T250) PTMEG,提高 PTMEG 的分子量比率,使 PTMEG 的分子量分布变窄。调整导热油的温度,可以控制 PTMEG 的脱除率,即 T250 分子量物质的脱除百分比。提高导热油温度,可以提高产品的脱除率;反之,降低导热油温度可以降低产品的脱除率。

从产品掺混的角度分析,进入 SPD 的粗产品可以看出 T1800 和 T250 的掺混产品,当经过 SPD 脱除 T250 后,得到了 T1800 的单一产品。提高导热油温度,即降低了 T250 在 T1800 中所占的比率,从而提高了平均分子量。反之,降低导热油温度,即增加了 T250 在 T1800 中所占的比率,从而降低了平均分子量。

4 总结

通过以上的讨论分析,可以得到以下结论及优化操作建议:

1) 影响产品分子量和粘度因素有很多,为了保证产品质量处于合格范围,首先保证的是产品的稳定性。通过控制进料流量、物料浓度和系统压力、液位、温度、回流量处于稳定的状态,及时调整循环 THF 储罐的液位和醋酸浓度,保证聚合稳定反应,系统平稳运行。

2) 醋酐是控制产品分子量和粘度的最根本的

因素,当产品分子量和粘度匹配偏差较大,或粘度分子量偏离目标值较大时,应及时调整醋酐浓度,从根本上解决分子量和粘度控制的问题。同时因为醋酸浓度的计算受转化率和脱除率的影响,故在对醋酐做出调整时,应充分考虑 93 单元转化率和 96 单元脱除率的变化情况。

3) 醋酸对聚合反应起到惰化的作用,且对产品粘度具有一定的反向微量调整作用。故当产品分子量和粘度匹配偏差较小,或粘度偏离目标较小时,应及时调整醋酸浓度,并在这过程中注意 93 单元转化率的变化,适量增减醋酐量。

96 单元导热油温度对产品分子量、粘度具有一定调整的作用。它对产品分子量具有相当的调节作用,而对粘度调节却不明显。故当产品粘度与目标值偏差较小,而产品分子量与目标值偏差较大时,采用 SPD 导热油温度调节产品分子量是最直接的方式。

参考文献

- [1] 雍学锋, 汪晖, 程武生. 酸催化的四氢呋喃阳离子开环聚合机理探讨[J]. 广州化工, 2013(5):16-17
- [2] 英威达 PTMEG 操作手册。

收稿日期: 2022 年 8 月 19 日

出刊日期: 2022 年 9 月 25 日

引用本文: 杨建川, 杨冬平, 浅谈 PTMEG 分子量和粘度的控制[J]. 国际材料科学通报, 2022,4(2):26-29
DOI: 10.12208/j. ijms.20220010

检索信息: 中国知网 (CNKI Scholar)、万方数据 (WANFANG DATA)、Google Scholar 等数据库收录期刊

版权声明: ©2022 作者与开放获取期刊研究中心 (OAJRC) 所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS