

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.03.002

聚乙二醇 6000 合成工艺的热危险性\*

王 甫<sup>①</sup> 李 芳<sup>②</sup> 李艳春<sup>①</sup> 钱 华<sup>①</sup>  
①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)  
②国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 为研究聚乙二醇 6000(PEG6000)合成工艺的热危险性,将 PEG6000 的合成过程分为 8 个阶段,采用反应量热仪(RC1e)和绝热加速量热仪(ARC)对 8 个阶段的放热情况及不同阶段 PEG 产品的稳定性进行测试,并将绝热升温  $\Delta\theta_{ad}$  与  $\theta_{D8}$  相关联,提出了危害可控点的计算方法。RC1e 结果表明:PEG127、PEG300、PEG806、PEG1500、PEG3350 的失控严重度等级为 4 级;PEG4000 的失控严重度等级为 2 级。ARC 结果表明, $\theta_{D8}$  在 311.32 ~ 318.39 ℃ 之间。危害可控点计算结果表明:PEG300 的危害可控点数值最大,为 69.43%;PEG4000 危害可控点数值小于 0。因此,在实际生产中,应格外重视 PEG300 这一合成阶段,可通过延长通气时间、减缓通气速率等措施避免体系温度升高过快而造成产物分解,降低反应过程的危险程度,实现企业的安全生产。

[关键词] 聚乙二醇(PEG);反应量热仪(RC1e);绝热加速量热仪(ARC);危害可控点

[分类号] TQ560;X932

Thermal Risk of Polyethylene Glycol 6000 Synthesis Process

WANG Fu<sup>①</sup>, LI Fang<sup>②</sup>, LI Yanchun<sup>①</sup>, QIAN Hua<sup>①</sup>  
① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)  
② China National Quality Supervision Testing Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to study the thermal risk of polyethylene glycol 6000 (PEG6000) synthesis process, the synthesis process of PEG6000 was divided into eight stages. Reaction calorimeter (RC1e) and adiabatic acceleration calorimeter (ARC) were used to test the heat release and stability of PEG products in different stages. The adiabatic temperature rise  $\Delta\theta_{ad}$  was correlated with  $\theta_{D8}$ , and the calculation method of hazard controllable point was proposed. RC1e results show that the out of control severity levels of PEG127, PEG 300, PEG 806, PEG 1500 and PEG 3350 are Grade 4, and that of PEG4000 is Grade 2. ARC results show that the  $\theta_{D8}$  of PEG products is 311.32-318.39 ℃. Results of hazard controllable point calculation show that the hazard controllable point of PEG300 is the largest (69.43%), and that of PEG4000 is less than 0. Therefore, special attention should be paid to the synthesis stage of PEG300 in actual production. Measures such as prolonging the ventilation time and slowing down the ventilation rate can avoid the decomposition of products caused by the rapid rise of system temperature, to reduce the risk of reaction process and to realize the safety production of enterprises.

[KEYWORDS] polyethylene glycol (PEG); reaction calorimeter (RC1e); adiabatic acceleration calorimeter (ARC); hazard controllable point

引言

聚乙二醇(PEG)结构式为  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , 平均分子量一般为 200~8 000,不同分子量的 PEG 具有不同的化学性质。PEG 具有优良的吸湿性、水溶性、配伍性及增容性等,在医药、储能材料及化工

等行业中被广泛应用<sup>[1-3]</sup>。工业上常采用液相聚合的方法,用无机碱作催化剂,将乙二醇和环氧乙烷在 130 ~ 140 ℃ 反应,压力控制在 0.4 ~ 0.5 MPa 之间,得到粗产品,再进行中和、吸附等精制过程,得到外观和性能良好的 PEG 产品<sup>[4-5]</sup>。

PEG的合成工艺存在热危险性,操作不当可能引起热失控爆炸。近年来,国内化工行业出现多次

\* 收稿日期:2020-11-11  
第一作者:王甫(1994 - ),女,硕士研究生,主要从事反应过程危险性研究。E-mail:wangfu@njust.edu.cn  
通信作者:钱华(1981 - ),男,研究员,主要从事反应工艺及物质的热稳定性研究。E-mail:qianhua@njust.edu.cn

由热失控造成的生产事故<sup>[6]</sup>。PEG 的合成过程为不可逆的强放热聚合反应<sup>[7]</sup>,属于《重点监管的危险化工工艺目录》之一。因此,研究 PEG 的合成工艺的危险性极其必要。

着眼于降低 PEG 的合成工艺风险,实现企业的安全生产,采用反应量热仪(RC1e)、绝热加速量热仪(ARC)对工艺过程和产品稳定性进行了热安全分析,并给生产企业提出了合理的建议和措施。

1 实验部分

1.1 实验原理

PEG 合成反应方程式见图 1。反应原料为乙二醇和环氧乙烷,催化剂为氢氧化钠。反应按阴离子聚合机理进行。

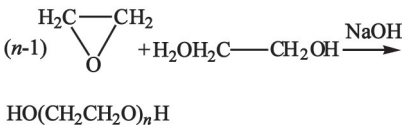


图 1 PEG 的合成原理

Fig. 1 Synthesis mechanism of PEG

1.2 试剂与仪器

试剂:乙二醇、氢氧化钠、环氧乙烷,分析纯。  
仪器:MidTemp 全自动反应量热仪(RC1e),瑞士 Mettler Toledo 公司;ARC-ES 绝热加速量热仪(ARC),英国 THT 公司。

1.3 实验过程

1.3.1 RC1e 实验

RC1e 玻璃反应釜的体积为 1 L,反应釜底料最少需 300 mL,否则传感器无法监测釜内物料温度变化。理论上,300 mL 的底料乙二醇需通入 33 297 g 环氧乙烷和 11.25 g 氢氧化钠才能反应得到 PEG6000。但受反应釜体积限制,同时也为了具体

监测不同分子量 PEG 制备过程的反应放热变化,共进行了 8 次 RC1e 实验。

首先,向反应釜中加入 333.5 g(300 mL)乙二醇和 0.2 g 氢氧化钠,以 300 r/min 的转速开启搅拌,将氢氧化钠均匀分散在乙二醇溶液中。升温至 80 ℃,抽走体系中空气,直至压力表显示为负压;保持此状态 30 min,以充分脱去反应釜中的水。用氮气对反应釜进行填充,再将氮气抽走,直至体系为负压状态,重复此操作 3 次。然后,升温至 130 ℃,将 350 g 环氧乙烷缓慢通入反应釜,液位上通气,气体经自吸式搅拌桨进入液面下,期间体系温度保持不变,压力表读数不高于 0.3 MPa。停止通环氧乙烷后,体系仍继续放热,待电脑显示放热速率约为 0 时,反应结束。将体系用氮气置换 3 次,得到产物 PEG127。

取 300 g 合成的 PEG127 作为底料,与 PEG127 的合成步骤相同,得到产物 PEG300。同理,依次得到 PEG400、PEG806、PEG1500、PEG3350、PEG4000 和 PEG6000,区别在于加入的氢氧化钠质量和通入的环氧乙烷质量不同。实验物料信息见表 1。

1.3.2 ARC 实验

采用容积为 10 mL、比热容为 0.523 J/(g·℃)的钛氏合金小球进行实验。采用加热-等待-搜索模式,测试温度范围为 250~380 ℃,加热梯度为 5 ℃,检测灵敏度为 0.02 ℃/min。测试样品为 RC1e 实验结束后的产物,相关测试参数见表 2。

2 结果与讨论

2.1 RC1e 实验

2.1.1 RC1e 实验结果

采用RC1e对不同分子量PEG的合成过程进行测量,可得到反应过程中的釜内温度、夹套温度及放

表 1 RC1e 实验的物料用量

Tab. 1 Material consumption in RC1e experiment

样品	乙二醇/g	氢氧化钠/g	环氧乙烷/g	反应后釜内总质量/g	底料占上一釜的质量分数/%
PEG127	333.50	0.20	350.00	683.70	
PEG300	300.00	0.10	408.50	708.60	43.88
PEG400	300.00	0.05	100.00	400.05	42.34
PEG806	300.00	0.08	305.00	605.08	74.99
PEG1500	300.00	0.06	258.50	558.56	49.58
PEG3350	300.00	0.05	370.00	670.05	53.71
PEG4000	300.00	0.06	58.50	358.56	44.77
PEG6000	300.00	0.06	167.50	467.56	83.67

表 2 ARC 实验参数  
Tab. 2 ARC experimental parameters

样品	样品质量/g	样品池质量/g	样品比热容/(J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	热惰性因子
PEG300	2.515	7.056	2.41	1.608 7
PEG400	3.416	7.056	2.50	1.469 8
PEG1500	2.136	7.056	2.55	1.676 6
PEG3350	2.563	7.056	2.43	1.592 7
PEG4000	3.104	7.056	2.74	1.592 7
PEG6000	1.073	7.056	2.64	1.835 6

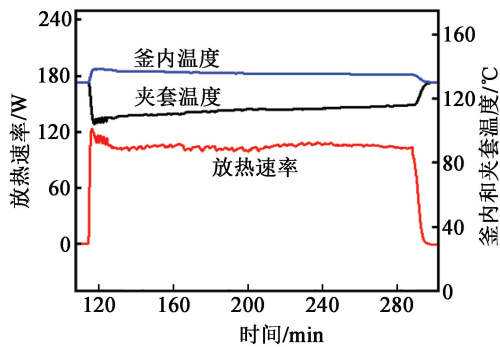


图 2 合成 PEG300 的 RC1e 实验过程  
Fig. 2 RC1e experimental process of synthesis of PEG300

热速率变化曲线。图 2 为合成 PEG300 的 RC1e 实验过程。

图 2 中:在大约 110 min 开始向釜内通入环氧乙烷,环氧乙烷与釜内底料迅速反应,放热速率急速上升;约 2 min 后,放热速率达到最大,为 123 W;然后,放热速率略有下降,逐步平稳在 100 ~ 110 W 之间;在 286 min 时,停止通入环氧乙烷,放热明显降低,直至不再放热,此时反应结束。通环氧乙烷期间,釜内温度保持在 130 ~ 138 ℃ 之间,夹套温度保持在 105 ~ 115 ℃ 之间,夹套温度的变化与放热曲线的变化趋势是相反的。当反应放热较快时,釜内温度必然会升高;与此同时,夹套温度需要迅速下降来冷却反应釜,以维持设置的反应温度。

其他分子量 PEG 合成过程的 RC1e 测试曲线变化趋势与 PEG300 相似;不同的是最大放热速率、釜内和夹套温度等特征值。表 3 为 8 个反应的 RC1e 的特征参数。表 3 中: $\bar{q}_m$  为平均加料速率; $\Phi_m$  为最大放热速率; $c_{p,r}$  为反应前、后平均比热容; $U$  为反应后传热系数。

从表 3 中可以看出:PEG127 ~ PEG806 合成过程中的最大放热速率大于 100 W;而 PEG1500 ~ PEG6000 的最大放热速率小于 84 W。PEG127 ~ PEG806 合成过程的平均加料速率明显大于 PEG1500 ~ PEG6000,这与 PEG 的聚合机理有关。

表 3 RC1e 反应过程特征参数  
Tab. 3 Characteristic parameters in RC1e reaction process

样品	$\bar{q}_m$ /(g·min <sup>-1</sup> )	$\Phi_m$ /W	$c_{p,r}$ /(J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$U$ /(W·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup> )
PEG127	1.81	117.08	2.70	127.80
PEG300	2.32	122.94	2.53	123.97
PEG400	1.86	103.47	2.47	129.84
PEG806	1.89	106.19	2.45	119.57
PEG1500	1.40	83.67	2.53	113.44
PEG3350	1.28	82.24	2.62	100.40
PEG4000	1.40	68.50	2.79	106.81
PEG6000	0.87	46.69	2.77	96.93

PEG 的合成反应机理为阴离子聚合。Patat 等对苯酚的阴离子乙氧基化反应进行了研究;结果表明,苯酚链引发的反应速率快于后续的链增长速率,链增长的活化能大于链引发的活化能<sup>[7]</sup>。因此,前几步实验的加料速率较快。

从表 3 中还可以看出,即使平均加料速率相同,反应过程中的最大放热速率也不相同。例如,平均加料速率都为 1.40 g/min,PEG4000 的最大放热速率只有 68.50 W,而 PEG1500 的最大放热速率可以达到 83.67 W。另外,PEG127 的平均加料速率小于 PEG400 和 PEG806,而其最大放热速率却大于 PEG400 和 PEG806。这是受聚合物自身的影响,PEG 具有高黏度特征,并且体系黏度随其分子量的增加而相应变大<sup>[8]</sup>;高黏度下,环氧乙烷的扩散受阻,使得官能团的碰撞几率下降,分子链的增长速度变慢,放热也随之变小。表 3 中传热系数大致呈减小的趋势也能说明这一问题。根据表 3,拟合出最大放热速率与平均加料速率的关系,见图 3。

2.1.2 RC1e 反应过程危险性

对放热曲线进行积分,得到反应的总放热量,相应参数见表 4。表 4 中: $Q$  为反应总放热量; $Q_r$  为相对于产物的单位质量放热量,由总放热量除以反应结束后釜内物料总质量得到; $\Delta\theta_{ad}$  为反应全程产生

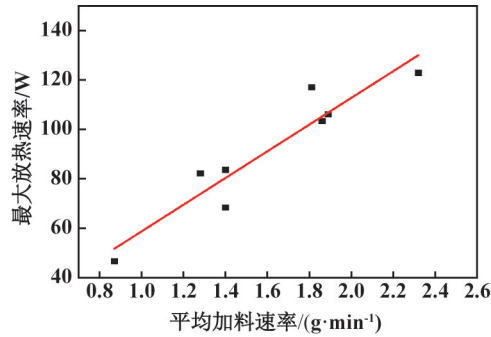


图 3 最大放热速率与平均加料速率的关系

Fig.3 Relationship between maximum heat release rate and average feeding rate

表 4 通入环氧乙烷过程体系的放热参数

Tab.4 Exothermic parameters of the system in the process of introducing ethylene oxide

样品	$Q/\text{kJ}$	$Q_r/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta\theta_{\text{ad}}/\text{℃}$	失控反应 严重度等级
PEG127	1 063.60	1 555.65	576.17	4
PEG300	1 122.40	1 583.97	626.07	4
PEG400	303.00	757.41	306.64	3
PEG806	823.20	1 360.48	555.30	4
PEG1500	770.70	1 379.80	545.37	4
PEG3350	960.50	1 433.48	547.13	4
PEG4000	167.60	467.43	167.54	2
PEG6000	473.10	1 011.85	365.29	3

的绝热升温,是指放热反应物完全转化时放出的热量可以使物料升高的温度。

对比表 1 与表 4 发现: $Q$  与环氧乙烷的加入量有很大关系;通入的环氧乙烷量越多, $Q$  越大,如 PEG300;通入的环氧乙烷越少, $Q$  越小,如 PEG4000。各实验过程的绝热升温为

$$\Delta\theta_{\text{ad}} = \frac{Q_r}{c_{p,r}} \tag{1}$$

其中,绝热升温最大可达 626.07 ℃,出现在 PEG300;绝热升温最小为 167.54 ℃,出现在 PEG4000。根据表 5 失控反应严重度评级方法<sup>[9]</sup>,该反应工艺严重度在 2~4 级之间。其中,在反应初期和反应中期较严重,如 PEG300、PEG806。

对 8 个实验的反应放热情况进行分析,发现反

表 5 失控反应严重度评估

Tab.5 Severity assessment of runaway reaction

等级	$\Delta\theta_{\text{ad}}/\text{℃}$	失控后果
1	$\leq 50$	单批次的物料损失
2	$50 < \Delta\theta_{\text{ad}} < 200$	工厂短期破坏
3	$200 \leq \Delta\theta_{\text{ad}} < 400$	工厂严重损失
4	$\geq 400$	工厂毁灭性的损失

应的通气速率对反应的最大放热速率有较大影响。通气速率减小,最大放热速率相应减小,可避免产生的热量使体系温度升高过快,降低反应过程的危险性。同时, $\Delta\theta_{\text{ad}}$ 和  $Q_r$  与  $Q$  有很大关系, $Q$  由反应过程中通入的环氧乙烷量决定,对于放热量较大的反应,在实际生产中,应根据反应装置的安全承受能力适当调整反应的投料量,保证工厂的安全生产。

2.2 ARC 实验

2.2.1 ARC 实验结果

图 4 为 PEG300 的 ARC 测试曲线。由温度曲线可知:PEG300 在 335.7 ℃ 开始放热分解,分解起始的升温速率为 0.057 ℃/min;然后,升温速率明显加快,在 379.8 ℃ 达到最大,对应的升温速率为 1.310 ℃/min;由于温度升至设置最高值时放热仍未结束,仪器自动冷却降温。从压力曲线可知:PEG300 在放热分解前,体系压力上升缓慢;放热开始后,压力迅速上升,升压速率在 379.8 ℃ 达到最大,为  $2.77 \times 10^5 \text{ Pa/min}$ ,说明 PEG 分解时放出了大量的气体。其他 PEG 产品与 PEG300 的放热分解曲线的变化趋势相似,不同的是起始放热温度、升温速率等参数。

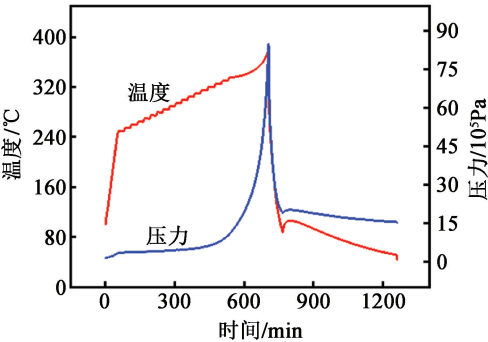


图 4 PEG300 的 ARC 测试曲线

Fig.4 ARC curves of PEG300

表 6 为不同分子量 PEG 样品在绝热状态下的测试参数。表 6 中, $\theta_0$ 、 $\beta_0$ 、 $\theta_m$ 、 $\theta_f$ 、 $\Delta\theta_{\text{ad}}$ 和  $H$  分别表示 ARC 测试过程中样品放热的起始温度、起始升温速率、最大升温速率时的温度、最终温度、绝热升温 and 反应热。

2.2.2 ARC 动力学分析

$\text{TMR}_{\text{ad}}$ 表示绝热条件下从某温度开始到最大反应速率所对应的温度的时间,是进行热危险性分析的重要参数,主要用来评估物质在不同温度下发生失控或分解的可能性<sup>[10-11]</sup>。 $\text{TMR}_{\text{ad}}$ 的计算方法为:

$$\ln t = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} = -\ln A \tag{2}$$

式中: $t$ 为  $\text{TMR}_{\text{ad}}$ ,h; $E_a$ 为活化能,kJ/mol; $R$ 为理想



表 6 不同分子量 PEG 在绝热状态下的测试特征参数

Tab. 6 Characteristic parameters of PEG with different molecular weights under adiabatic condition						
样品	$\theta_0/^\circ\text{C}$	$\beta_0/(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$\theta_m/^\circ\text{C}$	$\theta_f/^\circ\text{C}$	$\Delta\theta_{\text{ad}}/^\circ\text{C}$	$H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PEG300	335.7	0.057	379.8	379.8	44.1	171.08
PEG400	330.8	0.055	378.0	378.0	47.2	173.09
PEG1500	330.6	0.059	377.8	377.8	47.2	201.93
PEG3350	325.2	0.023	378.4	378.4	53.2	205.80
PEG4000	325.3	0.036	376.5	378.5	53.2	208.85
PEG6000	330.1	0.022	377.2	377.2	47.1	228.36

气体常数, 8.314 J/(mol · K);  $T$  为温度, K;  $A$  为指前因子,  $\text{s}^{-1}$ 。

图 5 为 PEG300 的  $\ln t$  对  $1/T$  的拟合曲线。由式(2)可求得不同时间下的起始分解温度。

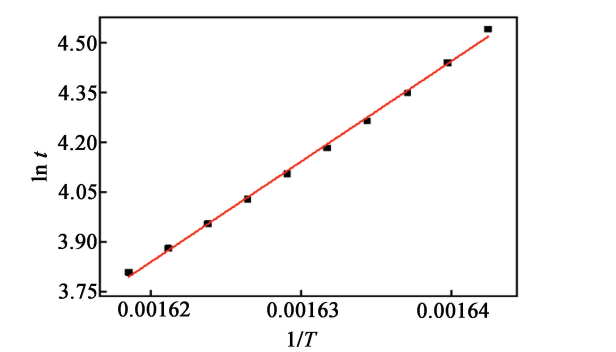


图 5 PEG300 的  $\ln t$  对  $1/T$  的拟合曲线  
Fig. 5  $\ln t$  to  $1/T$  fitting curves of PEG300

表 7 为不同分子量 PEG 的热惰性因子修正后的  $\theta_{\text{D24}}^{[12]}$ 、 $\theta_{\text{D8}}$  (TMR<sub>ad</sub> 分别为 24、8 h 对应的温度)。

表 7 热惰性因子修正后的样品分解特性参数  
Tab. 7 Decomposition characteristic parameters of samples modified by thermal inertia factor

样品	$\theta_{\text{D24}}$	$\theta_{\text{D8}}$
PEG300	305.45	318.39
PEG400	301.73	314.15
PEG1500	300.75	313.10
PEG3350	300.78	312.28
PEG4000	299.79	311.32
PEG6000	301.71	314.40

2.2.3 危害可控点

为了更直观地给实际生产过程提供参考意见, 提出危害可控点  $C$  这一定义, 计算方法为

$$C = \frac{\Delta\theta_{\text{ad}} - \Delta\theta}{\Delta\theta_{\text{ad}}} \times 100\%。$$
 (3)

式中:  $\Delta\theta_{\text{ad}}$  为聚合反应全程的绝热升温;  $\Delta\theta$  表示聚合反应中产生的部分绝热升温。

具体表示为产物的  $\theta_{\text{D8}}$  与反应工艺温度  $\theta_{\text{p}}$  的差, 即

$$\Delta\theta = \theta_{\text{D8}} - \theta_{\text{p}}。$$
 (4)

各分子量 PEG 合成过程危害可控点的计算结果见表 8。假设反应在危害可控点前某一时刻, 气体通路阀门失控并且反应装置冷却失效, 剩余的环氧乙烷全部进入反应釜, 此时大量的环氧乙烷将与底料剧烈反应, 放出大量热量, 使体系温度急剧升高, 导致反应体系温度超过产物的热分解温度, 产物在高温下发生分解反应并产生气体, 从而导致体系压力的增加。当体系压力超过反应容器的最大承受能力时, 可能会导致容器破裂, 甚至发生爆炸事故, 给企业及工人带来严重伤害。

以 PEG300 为例, 当反应加料达到 69.43 % 时, 若反应发生失控, 失控后聚合反应产生的  $\Delta\theta$  使温度升高至 318.39  $^\circ\text{C}$  ( $\theta_{\text{D8}}$ ), PEG300 从此温度开始经历 8 h 将达到最大分解速率; 因此, 当反应加料未达到 69.43% 时, 实验不能出现任何意外, 否则人为处置失控反应的时间不足, 事故发生的概率升高。PEG4000 的反应过程则与其他实验不同, 全部的环氧乙烷与底料反应产生的绝热升温  $\Delta\theta_{\text{ad}}$  (167.54  $^\circ\text{C}$ ) 不足以使体系温度达到 311.32  $^\circ\text{C}$  ( $\theta_{\text{D8}}$ ), 人为处置失控反应的时间超过 8 h, 与其他分子量 PEG 的合成相比, 其反应工艺危险性较低。

3 结论

1) 采用 RC1e 对 8 个不同分子量 PEG 合成过程的放热情况进行测试。其中, 合成 PEG127、PEG300、PEG806、PEG1500、PEG3350 的失控严重程度等级为 4 级, 反应危险性较高; 合成 PEG4000 的失控严重程度等级为 2 级, 反应危险性较低。最大加料量、最大加料速率、最大放热速率、最大总放热量、最大绝热升温均出现在 PEG300 的合成过程中。

2) 利用 ARC 对不同分子量 PEG 在绝热条件下

表 8 危害可控点计算参数  
Tab. 8 Calculation parameters of hazard controllable point

样品	$\theta_{\text{D8}}/\text{℃}$	$\theta_{\text{p}}/\text{℃}$	$\Delta\theta/\text{℃}$	$(\Delta\theta_{\text{ad}} - \Delta\theta)/\text{℃}$	危害可控点/%
PEG300	318.39	127	191.39	434.68	69.43
PEG400	314.15	127	187.15	119.49	38.97
PEG1500	313.10	127	186.10	359.27	65.88
PEG3350	312.28	127	185.28	361.85	66.14
PEG4000	311.32	127	184.32	< 0	< 0
PEG6000	314.40	127	187.40	177.89	48.70

的放热行为进行研究。结果表明,PEG 产品的  $\theta_{\text{D8}}$  在 311.32 ~ 318.39 ℃ 之间。将绝热升温  $\Delta\theta_{\text{ad}}$  与  $\theta_{\text{D8}}$  关联发现,PEG300 的危害可控点最高,为 69.43%,可能出现失控并造成危害的范围最广;而 PEG4000 危害可控点小于 0,反应工艺危险性较低。

3)结合反应过程测试与 PEG 产品稳定性测试,PEG300 的失控严重度为 4 级且危害可控点最高,PEG4000 的失控严重度为 2 级且危害可控点小于 0。在工厂实际生产过程中,应格外注意 PEG300 的生产过程,可通过适当延长通气时间、减缓通气速率的方式,避免体系温度升高造成产物分解,降低反应过程的危险程度。

参 考 文 献

[1] 汪多仁. 聚乙二醇的应用与合成进展[J]. 化学工业与工程技术[J]. 2000, 21(5): 21-23.  
WANG D R. Application and synthesis progress of polyethylene glycol[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2000, 21(5): 21-23.

[2] WANG X, MICHOEL A, VAN DEN MOOTER G. Study of the phase behavior of polyethylene glycol 6000-itraconazole solid dispersions using DSC[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2004, 272(1/2): 181-187.

[3] KOU Y, WANG S Y, LUO J P, et al. Thermal analysis and heat capacity study of polyethylene glycol (PEG) phase change materials for thermal energy storage applications[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2019, 128: 259-274.

[4] 谢富春, 朱长春, 张玉清. 聚乙二醇合成工艺[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(4): 6-9.  
XIE F C, ZHU C C, ZHANG Y Q. Synthesis technology of polyethylene glycol[J]. Chemical Propellants & polymeric Materials, 2005, 3(4): 6-9.

[5] 绪国梅, 郭振, 李晓光. 聚乙二醇 6000 的精制方法研究[J]. 化工时刊, 2019, 33(2): 18-19.  
XU G M, GUO Z, LI X G. Study on the purification of polyethylene glycol 6000[J]. Chemical Industry Times, 2019, 33(2): 18-19.

[6] 王国平, 李勤前, 方文军, 等. 聚乙二醇合成研究[J]. 浙江化工, 1995, 26(3): 17-19.

[7] 张治国, 尹红. 环氧乙烷环氧丙烷开环聚合反应动力学研究[J]. 化学进展, 2007, 19(4): 575-582.  
ZHANG Z G, YIN H. Ring-opening polymerization kinetics of ethylene oxide and propylene oxide[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(4): 575-582.

[8] 唐黎明. 聚合反应的典型影响因素分析[J]. 高分子通报, 2017(4): 72-76.  
TANG L M. Analysis of the typical influence factors of polymerization[J]. Polymer Bulletin, 2017(4): 72-76.

[9] JANK B, HAYMERLE H, DOBLHOFF-DIER O. Zurich hazard analysis in biotechnology[J]. Nature Biotechnology, 1996, 14(7): 894-896.

[10] 王桦, 马翔, 张淑娟, 等. 过氧化氢危险性分析[J]. 无机盐工业, 2013, 45(3): 15-18.  
WANG B, MA X, ZHANG S J, et al. Analysis on thermal risk of hydrogen peroxide [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(3): 15-18.

[11] 蔡永昶, 吴文倩, 陈利平. 硝酸、硫酸对三硝基均苯三酚热分解特性的影响[J]. 爆破器材, 2020, 49(6): 20-26.  
CAI Y C, WU W Q, CHEN L P. Effect of nitric acid and sulfuric acid on thermal decomposition characteristics of trinitrophenol[J]. Explosive Materials, 2020, 49(6): 20-26.

[12] TAN Y X, XU Y B, SHANG Y P, et al. Thermal decomposition behavior and thermal hazard of benzoyl peroxide unnder different environment conditions[J]. Chemistry Select, 2020, 5(17): 5049-5054.