



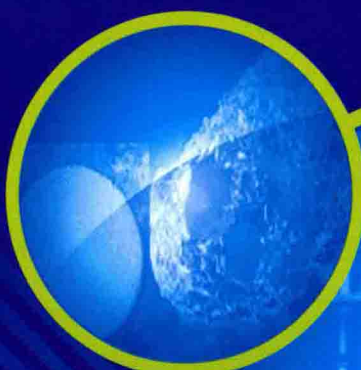
高职高专项目导向系列教材

高聚物合成技术

★ 张立新 主编

GAOJUWU

HECHENG JISHU



化学工业出版社

高职高专项目导向系列教材

高聚物合成技术

张立新 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材主要内容分为五个学习情境。学习情境一重点阐述了高聚物合成的基本理论知识、典型生产过程及高聚物合成主要岗位的工作任务；学习情境二～学习情境五，共选择了 13 种典型合成产品，以产品的生产过程为主线，阐述了每种产品的性能、用途及岗位生产技术等。

本教材题材新颖，实践操作性强，注重学生实践技能的培养与训练，体现了以任务驱动、项目导向的“教、学、做”一体化的教学改革模式，实现了课程内容与国家职业标准相衔接，可作为高职高专化工技术、高分子材料应用技术和高聚物生产技术专业以及相关专业的教材，也可供从事高聚物合成生产的工程技术人员参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

高聚物合成技术/张立新主编. —北京: 化学工业出版社, 2012.7

高职高专项目导向系列教材
ISBN 978-7-122-14522-2

I. ①高… II. ①张… III. ①高聚物-合成-生产工艺-
高等职业教育-教材 IV. ①TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 127210 号

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 糜家铃

责任校对: 王素芹

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 7½ 字数 172 千字 2012 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究

序

辽宁石化职业技术学院是于2002年经辽宁省政府审批，辽宁省教育厅与中国石油锦州石化公司联合创办的与石化产业紧密对接的独立高职院校，2010年被确定为首批“国家骨干高职立项建设学校”。多年来，学院深入探索教育教学改革，不断创新人才培养模式。

2007年，以于雷教授《高等职业教育工学结合人才培养模式理论与实践》报告为引领，学院正式启动工学结合教学改革，评选出10名工学结合教学改革能手，奠定了项目化教材建设的人才基础。

2008年，制定7个专业工学结合人才培养方案，确立21门工学结合改革课程，建设13门特色校本教材，完成了项目化教材建设的初步探索。

2009年，伴随辽宁省示范校建设，依托校企合作体制机制优势，多元化投资建成特色产学研实训基地，提供了项目化教材内容实施的环境保障。

2010年，以戴士弘教授《高职课程的能力本位项目化改造》报告为切入点，广大教师进一步解放思想、更新观念，全面进行项目化课程改造，确立了项目化教材建设的指导思想。

2011年，围绕国家骨干校建设，学院聘请李学锋教授对教师系统培训“基于工作过程系统化的高职课程开发理论”，校企专家共同构建工学结合课程体系，骨干校各重点建设专业分别形成了符合各自实际、突出各自特色的人才培养模式，并全面开展专业核心课程和带动课程的项目导向教材建设工作。

学院整体规划建设的“项目导向系列教材”包括骨干校5个重点建设专业（石油化工生产技术、炼油技术、化工设备维修技术、生产过程自动化技术、工业分析与检验）的专业标准与课程标准，以及52门课程的项目导向教材。该系列教材体现了当前高等职业教育先进的教育理念，具体体现在以下几点：

在整体设计上，摒弃了学科本位的学术理论中心设计，采用了社会本位的岗位工作任务流程中心设计，保证了教材的职业性；

在内容编排上，以对行业、企业、岗位的调研为基础，以对职业岗位群的责任、任务、工作流程分析为依据，以实际操作的工作任务为载体组织内容，增加了社会需要的新工艺、新技术、新规范、新理念，保证了教材的实用性；

在教学实施上，以学生的能力发展为本位，以实训条件和网络课程资源为手段，融教、学、做为一体，实现了基础理论、职业素质、操作能力同步，保证了教材的有效性；

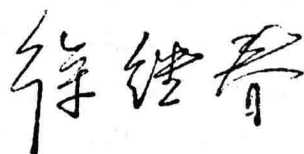
在课堂评价上，着重过程性评价，弱化终结性评价，把评价作为提升再学习效能的反馈

工具，保证了教材的科学性。

目前，该系列校本教材经过校内应用已收到了满意的教学效果，并已应用到企业员工培训工作中，受到了企业工程技术人员的高度评价，希望能够正式出版。根据他们的建议及实际使用效果，学院组织任课教师、企业专家和出版社编辑，对教材内容和形式再次进行了论证、修改和完善，予以整体立项出版，既是对我院几年来教育教学改革成果的一次总结，也希望能够对兄弟院校的教学改革和行业企业的员工培训有所助益。

感谢长期以来关心和支持我院教育教学改革的各位专家与同仁，感谢全体教职员工的辛勤工作，感谢化学工业出版社的大力支持。欢迎大家对我们的教学改革和本次出版的系列教材提出宝贵意见，以便持续改进。

辽宁石化职业技术学院 院长



2012 年春于锦州

前言

本书的编写主要是为了适应高职以任务驱动、项目导向的“教、学、做”一体化的教学改革趋势，整合“高聚物合成工艺”、“高分子合成实训”、“装置仿真实训”等相关课程的学习内容，重新构成“高聚物合成技术”课程。以典型产品（如聚乙烯、聚丙烯、顺丁橡胶等）为导向，根据聚合工岗位（群）职业能力的要求，采用“小型生产进课堂”、“大型生产进工厂”的真实工作任务，整个学习过程知识和能力训练安排体现渐进性，实现任务由模拟到真实的岗位推进过程；突出教学在校内教学工厂与校外实习基地真实工厂交替进行，过程考核与职业技能鉴定标准相融通的模式。本教材以教学任务的形式编写，每一个任务是一个独立的模块，实际教学中可以灵活安排。

本书按照生产任务、任务分析、必备知识、任务实施、归纳总结、综合评价、趣味项目、任务拓展等项目化课程体例格式编写，表现形式多样化，做到了图文并茂、直观易读。

本书学习情境一、学习情境二、学习情境三（任务二）由辽宁石化职业技术学院张立新编写；学习情境三（任务一）、学习情境四、学习情境五由辽宁石化职业技术学院石红锦编写；全书由张立新统稿。

本书在编写过程中，得到了锦州石化公司很多工程技术人员的大力支持，在此表示感谢！

由于编者的水平有限，难免存在疏漏和不妥之处，敬请大家批评指正。

编者

2012年4月

目录

❖ 学习情境一 高聚物合成技术的基础知识	1
任务一 知识回顾——聚合反应机理	1
任务二 高聚物合成的生产过程及各岗位任务	7
任务三 聚合反应的工业实施方法	13
❖ 学习情境二 碳链高聚物的合成技术	19
任务一 有机玻璃棒材和板材的生产	19
任务二 PMMA 模塑粉的生产	24
任务三 甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯悬浮共聚物的生产	28
任务四 乳白胶的生产	32
任务五 聚丙烯的生产工艺分析	36
子任务一 绘制聚丙烯生产工艺流程框图	36
子任务二 分析主要岗位工作任务	40
子任务三 识读聚丙烯装置的生产工艺流程图	44
子任务四 聚丙烯装置仿真操作训练	46
任务六 聚乙烯的生产工艺分析	47
子任务一 绘制高密度聚乙烯生产工艺流程框图	47
子任务二 分析主要岗位工作任务	51
子任务三 识读聚乙烯装置的生产工艺流程图	54
子任务四 主要岗位的开、停车及事故处理	55
任务七 聚氯乙烯的生产工艺分析	56
子任务一 绘制聚氯乙烯生产工艺流程框图	56
子任务二 分析主要岗位工作任务	59
子任务三 识读聚氯乙烯装置的生产工艺流程图	61
子任务四 聚氯乙烯装置仿真操作训练	62
任务八 顺丁橡胶的生产工艺分析	63
子任务一 绘制顺丁橡胶生产工艺流程框图	64
子任务二 分析主要岗位工作任务	67
子任务三 识读顺丁橡胶装置的生产工艺流程图	71
子任务四 主要岗位的开、停车及事故处理	72
任务九 聚苯乙烯的生产工艺分析	74
子任务一 绘制聚苯乙烯生产工艺流程框图	75
子任务二 分析主要岗位工作任务	78
子任务三 识读聚苯乙烯装置的生产工艺流程图	80
子任务四 主要岗位的开、停车及事故处理	81
❖ 学习情境三 杂链高聚物的合成技术	83
任务一 酚醛树脂的生产	83
任务二 聚酯的生产工艺分析	87
子任务一 绘制聚酯生产工艺流程框图	88
子任务二 分析主要岗位工作任务	91
子任务三 识读聚酯装置的生产工艺流程图	96
子任务四 主要岗位的开、停车及事故处理	97

❖ 学习情境四 高聚物的化学反应技术	99
任务 办公用胶水的生产	99
❖ 学习情境五 功能高分子的合成技术	103
任务 高吸水性高分子材料的生产	103
参考文献	108



学习情境一

高聚物合成技术的基础知识

任务一 知识回顾——聚合反应机理

一、概述

1. 高聚物的基本概念及特点

高聚物是高分子化合物的简称，是由成千上万个原子通过共价键连接而成的相对分子质量高于 1×10^4 的长链大分子。与小分子化合物相比而言，高聚物具有相对分子质量大 ($10^4 \sim 10^6$)、分子链长 ($10^{-7} \sim 10^{-5} \text{m}$) 及相对分子质量具有多分散性的特点。

高聚物主要用作材料使用，材料的基本要求是强度，高聚物的强度与其相对分子质量密切相关。高聚物的许多优异性能如拉伸强度、抗冲击强度、断裂伸长率等都源于其相对分子质量大的原因，因此，高聚物的相对分子质量是决定高聚物使用性能的重要指标。一些常见高聚物的相对分子质量见表 1-1。

表 1-1 常见高聚物的相对分子质量

塑料相对分子质量/ $\times 10^4$	纤维相对分子质量/ $\times 10^4$	橡胶相对分子质量/ $\times 10^4$
高密度聚乙烯 6~30	涤纶 1.8~2.3	天然橡胶 20~40
聚氯乙烯 5~15	锦纶(尼龙-66) 1.2~1.8	丁苯橡胶 15~20
聚苯乙烯 10~30	腈纶 5~8	顺丁橡胶 25~30
聚碳酸酯 2~6	维尼纶 6~7.5	氯丁橡胶 10~12

2. 高聚物的分类

随着高聚物合成工业的不断发展及新聚合反应技术的不断涌现，高聚物的种类日益繁多，人们逐渐对高聚物进行系统化的分类。

聚合物可采用不同的方法进行分类。例如，按来源可分为天然高分子、合成高分子、改性高分子；按用途可分为塑料、橡胶、纤维、涂料、黏合剂、离子交换树脂等，其中前三种称为三大合成材料；按组成高聚物高分子链的几何形状可分为线型高分子、支链型高分子、交联型高分子；按聚集态结构可分为无定形高聚物、结晶高聚物和液晶态高聚物等；按高分子主链结构可分为碳链高聚物、杂链高聚物、元素有机高聚物、无机高聚物。

(1) 碳链高聚物 大分子主链上完全由碳原子组成的高聚物。绝大部分的烯类和二烯类聚合物均属于此类，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等。

(2) 杂链高聚物 大分子主链上除碳原子外，还含有硅、氧、氮、硫、磷等杂原子的高聚物，如聚甲醛、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚醚等。

(3) 元素有机高聚物 大分子主链上由硅、铝、硼、氧、氮、硫、磷等原子组成而没有碳原子，但侧基却由有机基团如甲基、乙烯基、芳基等组成的高聚物，如聚硅氧烷、聚钛氧

烷等。

(4) 无机高聚物 大分子主链上和侧基均无碳原子的高聚物, 如聚二硫化硅、聚二氟磷氮等。

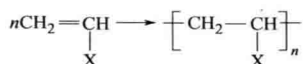
3. 高聚物的形成反应

由低分子单体合成高聚物的反应称为聚合反应。聚合反应有多种类型, 可以从不同的角度进行分类, 常见的有以下两种分类方法。

(1) 按单体和聚合物组成与结构的变化分类

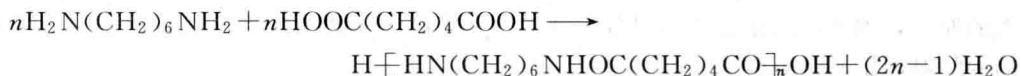
① 加聚反应 单体通过加成聚合形成高聚物的反应称为加聚反应, 其产物称作加聚物。加聚物结构单元的元素组成与其单体完全相同, 仅仅是电子结构有所变化。因此, 加聚物的相对分子质量是单体相对分子质量的整数倍。

绝大多数烯类高聚物或碳链高聚物都是通过加聚反应合成的, 例如聚氯乙烯、聚苯乙烯等



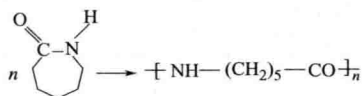
② 缩聚反应 缩聚反应是含有官能团的单体经过多次缩合形成高聚物的反应。在聚合过程中, 除形成聚合物外, 同时还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生, 其产物称为缩聚物。因此, 缩聚物的结构单元要比单体少若干原子, 其相对分子质量不再是单体相对分子质量的整数倍, 但能保留官能团的结构特征。

大部分杂链高聚物是通过缩聚反应合成的, 例如聚酯、聚酰胺等。



③ 开环聚合反应 环状单体 σ 键断裂而后聚合成线型高聚物的反应称为开环聚合。在聚合过程中, 无低分子副产物产生, 结构单元的元素组成与其单体基本相同。

能进行开环聚合反应的环状单体多数是杂环高聚物, 例如环氧乙烷开环聚合生成聚环氧乙烷, 己内酰胺开环聚合成聚己内酰胺(尼龙-6)等



目前, 还有异构化聚合、氢转移聚合、成环聚合等多种聚合反应。

(2) 按聚合反应机理分类

① 连锁聚合反应 连锁聚合反应是单体经引发形成活性中心, 再与单体加成聚合形成高聚物的化学反应。根据活性种的不同, 可分为自由基型聚合反应、离子型聚合反应和配位聚合反应。

连锁聚合反应的特点是聚合过程可分为链引发、链增长、链终止等基元反应, 各步反应速率和活化能相差很大; 大分子在瞬间内形成, 以后相对分子质量不随时间变化; 聚合体系由单体、高聚物和微量引发剂组成, 单体转化率随时间的延长而增加; 反应过程中不能分离出中间产物; 反应一般是不可逆的。

② 逐步聚合反应 逐步聚合反应是单体之间很快反应形成二聚体、三聚体……再逐步形成高聚物的化学反应。根据参加反应的单体不同, 可分为缩聚反应、开环逐步聚合反应和逐步加聚反应。

逐步聚合反应的特点是产物的相对分子质量随时间的延长而增加; 反应初期单体转化率

大；每一步的反应速率和活化能基本相同；聚合体系由单体和相对分子质量递增的中间产物所组成，且能分离出中间产物；反应通常是可逆的。

二、自由基型聚合反应

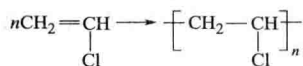
自由基型聚合反应是连锁聚合反应中最重要、最典型的一种聚合反应，工业上有60%以上的高聚物合成产品，都是遵循自由基聚合的机理进行合成反应的，如低密度聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、丁苯橡胶、丁腈橡胶、ABS树脂等。

1. 自由基型聚合反应及分类

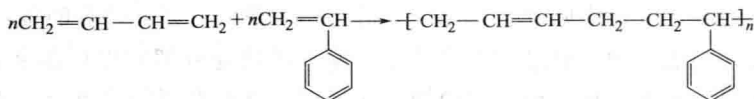
自由基型聚合反应是指单体在光、热、辐射或引发剂作用下，使单体分子活化为活性自由基，再与单体分子连锁聚合形成高聚物的聚合反应。

自由基型聚合反应通常按参加反应的单体种类数可分为均聚合和共聚合两种。

只有一种单体参加的反应称为均聚反应，如低密度聚乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等



由两种或两种以上单体参加的反应称为共聚反应，如丁苯橡胶、丁腈橡胶等



2. 自由基型聚合反应的引发剂

引发剂是指容易分解产生自由基，并能引发单体使之聚合的物质。引发剂在分子结构上具有弱键，且分解后的残基会连接在大分子链的末端，不能分离出来。

(1) 引发剂的类型 工业上，可作为自由基型聚合反应的引发剂主要有偶氮化合物、有机过氧化物、无机过氧化物和氧化还原引发体系四种类型，应用比较广泛的是偶氮化合物和有机过氧化物。

① 有机过氧化物 有机过氧化物的特点是分子中均含有—O—O—键，受热后—O—O—键断裂而产生相应的两个自由基。过氧化二苯甲酰（BPO）是最常用的有机过氧化合物类引发剂，通常在60~80℃分解。在聚合反应过程中，引发剂分解所产生的初级自由基，除主要与单体作用形成单体自由基外，还可能会产生一些副反应，如诱导分解反应；在溶液聚合中还将产生“笼蔽效应”，均降低了引发剂的引发效率。有机过氧化物属油溶性引发剂。

② 偶氮化合物 常用的偶氮化合物有偶氮二异丁腈（AIBN）、偶氮二异庚腈（ABVN）。偶氮化合物分解产生的初级自由基除引发乙烯基单体外，与有机过氧化物相似，也会由于产生“笼蔽效应”而使引发效率降低，但其不发生诱导分解。偶氮引发剂的分解属于一级反应，分解均匀，常作为动力学研究的引发剂。同时，因为分解时能定量放出氮气，所以工业上被广泛用作制造泡沫塑料的发泡剂。偶氮化合物属油溶性引发剂。

③ 无机过氧化物 常用的无机过氧化物有过硫酸钾（K₂S₂O₈）和过硫酸铵[(NH₄)₂S₂O₈]，能溶于水，属水溶性引发剂，多用于乳液聚合和水溶液聚合的场合。这类引发剂的分解速率受体系pH值和温度影响较大。

④ 氧化还原引发体系 氧化还原引发体系是利用氧化剂和还原剂之间的电子转移所产生的自由基引发聚合反应。其分解活化能低，分解速率和聚合速率较高，可实现在室温或更

低温度下进行的自由基聚合反应。根据氧化还原引发体系中氧化剂与还原剂的性质,可以是水溶性,也可以是油溶性,但多数是水溶性,主要用于乳液聚合或以水为溶剂的溶液聚合中。

(2) 引发剂的选择 在高聚物合成工业中,合理选择及正确使用引发剂,对于提高反应速率、缩短反应时间、增加生产效率具有重要的实际意义。选取时,可遵循以下几点原则。

① 根据聚合方法选择引发剂的类型 对于本体聚合、悬浮聚合和溶液聚合,由于聚合反应引发中心在单体或有机相中,应选择偶氮类和有机过氧化物类的油溶性引发剂;对于乳液聚合或以水为溶剂的溶液聚合,由于聚合反应引发中心在水相中,则应选用过硫酸盐类的水溶性引发剂。如果聚合反应温度低于室温,如低温丁苯橡胶的聚合,在 5°C 下聚合,需选择氧化还原引发体系。

② 根据聚合反应温度选择引发剂 由于引发剂的分解速率随温度的不同而变化,因此需要根据反应温度选择半衰期适当的引发剂,这样可使聚合反应时间适中。如果引发剂活性过低,则分解速率过低,使聚合时间延长或需要提高聚合温度。相反,引发剂活性过高,分解半衰期过短,虽然可以提高聚合速率,但由于反应放热集中,温度不易控制,容易引起爆聚。

若无适当半衰期的引发剂,也可以考虑选用复合引发剂,即采用两种或两种以上不同半衰期引发剂的混合物,针对实际聚合反应初期慢、中期快、后期又转慢的特点,最好选择高活性与低活性复合型引发剂,通过前期高活性引发剂的快速分解以保证前期聚合速率加快,后期维持一定速率,缩短了聚合反应的周期,能达到复合引发剂的“协同”效果。

③ 根据聚合反应选择适当的引发剂用量 引发剂浓度不仅影响聚合速率,还影响聚合产物的相对分子质量。通常,在保证温度控制和避免爆聚的前提下,尽量选择高活性引发剂,以减少引发剂用量,提高聚合速率,缩短聚合时间。在实际生产中,需要通过大量实验才能决定合适的引发剂用量。

此外,在选择引发剂时,还要综合考虑如储运安全、价格、来源、毒性、稳定性以及对聚合物外观的影响等各方面的因素。

3. 自由基聚合反应机理

自由基型聚合反应属于典型的连锁聚合反应,其反应历程主要包括链引发、链增长、链终止和链转移等基元反应。其中引发速率最小,是控制总聚合速率的关键;链增长反应主要是按头-尾方式连接为主,聚合温度升高,头-头连接(或尾-尾连接)的比例会略有增加;链终止方式主要有双基偶合终止和双基歧化终止两种方式,终止方式与单体种类和聚合条件有关;在聚合反应过程中,也有可能发生链自由基向单体、引发剂、溶剂或大分子的转移反应。

反应机理可以概括为慢引发、快增长、速终止。

4. 自由基聚合反应的影响因素

影响自由基聚合反应的因素主要有原料的纯度与杂质、单体与引发剂的浓度、聚合温度、聚合压力等。

(1) 原料纯度与杂质的影响 聚合反应所用的主要原料有单体、引发剂、溶剂及各种助剂等。其纯度及所含杂质的种类与多少对聚合反应及产品质量有着很大的影响。尤其是阻聚剂、缓聚剂的存在会抑制聚合反应的顺利进行和降低反应速率,在使用前必须脱除;杂质可能引起引发剂的失活、延长引发剂的诱导期;也可能产生有损于聚合物色泽的副反应。一般

聚合级的单体纯度要求为 99.9%~99.99%。

(2) 单体与引发剂浓度的影响 由引发剂引发自由基聚合动力学链长的关系式可知,动力学链长与单体浓度成正比,与引发剂浓度的平方根成反比,因此,单体与引发剂的浓度对聚合物的相对分子质量有着显著的影响,可由相应的定量关系式得出。

(3) 聚合温度的影响 温度对聚合反应的影响较大,尤其是对热引发和引发剂引发最为明显。温度主要影响自由基型聚合反应的聚合速率、产物的相对分子质量及微观结构。随着聚合反应温度的升高,链转移速率常数会明显提高,因此,将会使聚合物的相对分子质量降低,支链数增多。

(4) 聚合压力的影响 一般来说,压力对液相或固相自由基聚合影响较小,但对气态单体而言,压力对聚合速率和相对分子质量的影响较显著。通常压力增高,能促使活性链与单体之间的碰撞次数增多,反应活化能降低,加快了聚合反应速率,使产物的相对分子质量增大,支链数减少。

(5) 链转移剂的影响 链转移反应往往会导致聚合物相对分子质量显著降低。但是实际的工业生产中,可以利用链转移反应来控制聚合物的相对分子质量,从而得到易于加工的聚合物。如利用温度对单体链转移的影响来调节聚氯乙烯的相对分子质量;利用硫醇作为链转移剂来控制丁苯橡胶的相对分子质量等。因此,链转移剂在生产上也习惯称为相对分子质量调节剂或改性剂。

影响自由基型聚合反应的因素很多,在实际生产中,应根据具体的高聚物品种及生产要求,合理地控制自由基聚合反应。

三、离子型聚合反应

离子型聚合反应是指在阳离子引发剂或阴离子引发剂的作用下,使单体活化为带正电荷或负电荷的离子活性中心,再与单体分子连锁聚合形成高聚物的聚合反应。

根据活性中心离子的电荷性质,又可分为阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合反应。

1. 离子型聚合反应的特点

① 属于连锁聚合反应的一种,也是由链引发、链增长、链终止等基元反应组成,且活性中心是离子。

② 对单体的选择性高。一般带有推电子取代基的烯烃类单体适于阳离子聚合,带有吸电子取代基的适于阴离子聚合,带有共轭基团或共轭二烯类单体则既能进行阴离子聚合,又能进行阳离子聚合。

③ 链引发反应活化能低,聚合速率快,可以在低温和溶液中进行。

④ 链增长反应活性链端总带有反离子,且彼此处于平衡。

⑤ 不能发生活性链的偶合终止,只能通过与杂质或人为加入终止剂(链转移剂)进行单基终止反应。

2. 阳离子型聚合反应

阳离子型聚合反应所采用的引发剂为“亲电试剂”,是通过提供氢质子或碳阳离子与单体作用完成链引发的;单体始终按头-尾结构插入离子对中使分子链不断增长;很难发生链终止反应,经常通过加入水、醇、酸等化合物通过发生链转移而使大分子链终止,以调节产物的相对分子质量。目前,采用阳离子聚合并实现工业化生产的主要有聚异丁烯、丁基橡胶等少数几个品种。

反应机理可以概括为快引发、快增长、易转移、难终止。

3. 阴离子型聚合反应

阴离子型聚合反应所采用的引发剂为“亲核试剂”，引发能力取决于引发剂的碱性强弱及与单体的匹配情况；与阳离子聚合相同，阴离子链增长反应也是通过单体按头-尾结构不断插入到离子对中间完成的；阴离子聚合中增长链末端的碳阴离子比碳阳离子稳定，若体系中无终止剂存在，不会发生链终止和链转移反应，阴离子活性长链称为“活性高聚物”。阴离子型聚合反应主要用于合成多种具有特定结构的聚合物，如合成梳形、星形、遥爪及嵌段高聚物，实现工业化生产的主要有液体丁苯橡胶、丁苯嵌段共聚物 SBS 树脂等品种。

反应机理可以概括为快引发、慢增长、无终止。

4. 配位聚合反应

配位聚合反应是在齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 引发剂基础上逐步发展起来的一类重要的聚合反应。使用齐格勒-纳塔引发体系可使引发活性大大提高，使很多难以聚合的烯烃类单体合成立构规整性高聚物，有规立构高聚物的最大特点是高分子链排列非常规整而很容易结晶。在 Ziegler-Natta 引发剂中加入含 N、P、O 给电子体的物质 (第三组分)，可以提高引发剂的引发活性及产物立构规整度，不过聚合速率会有所下降。同时，配位聚合对所用的单体及溶剂纯度要求很高，尤其对 O_2 、 CO 、 H_2 、 H_2O 、 $CH\equiv CH$ 等要严格控制其含量，以防止它们与引发剂反应。实现工业化生产的主要有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、顺丁橡胶、乙丙橡胶等。

四、缩聚反应

缩聚反应是由含有两个或两个以上官能团的单体分子间逐步缩合聚合形成高聚物，同时析出低分子副产物的聚合反应。缩聚反应是合成高聚物的主要反应之一，应用十分广泛，工业上大多数杂链聚合物，如聚酯、聚酰胺、聚氨酯、酚醛树脂、环氧树脂、聚碳酸酯等都是通过缩聚反应得到的，广泛用于工程塑料、纤维、橡胶、黏合剂和涂料等领域。

按照生成聚合物的大分子链几何形状的不同，可将缩聚反应分为线型缩聚与体型缩聚两大类。

1. 线型缩聚反应

参加反应的单体都带有两个官能团，反应中形成的大分子向两个方向发展，得到的产物为线型高聚物，其产物的特点是具有可溶解、可熔融性。

(1) 缩聚反应的影响因素 线型缩聚反应多属平衡反应，因此，影响因素很多，主要有以下几个方面。

① 温度的影响 大多数缩聚反应是放热反应，升高温度可降低反应体系的黏度，有利于低分子副产物的排除。因此，平衡缩聚反应常在较高温度下进行，即可加快反应速率，缩短达到平衡的时间，但达到平衡后，低温易得高相对分子质量的产物。总之，采用先高温后低温，即可缩短聚合反应时间，又可提高产物的相对分子质量。

② 压力的影响 压力对高温下有低分子副产物排出的缩聚反应有很大影响。一般降低反应体系的压力或提高真空度，有利于低分子副产物的排出，易生成高相对分子质量的产物。但高真空度对设备的制造、加工精度要求严格，投资较大。工业生产中常用的办法是先通入惰性气体降低分压力，最后再提高真空度。

③ 溶剂的影响 只有采用溶液缩聚的方法生产缩聚物时，不同的溶剂对聚合的影响较大。

④ 催化剂的影响 加入催化剂能降低反应活化能，提高反应速率，缩短缩聚反应时间。

但有时为了避免副反应,往往不加催化剂。

(2) 缩聚反应相对分子质量的控制 控制线型缩聚产物的相对分子质量就是控制产物的使用与加工性能。因为高聚物作为材料使用,其性能与相对分子质量密切相关。因此,在合成高聚物过程中,必须根据使用目的及要求,严格控制缩聚产物的相对分子质量。理论上,控制相对分子质量的方法有控制反应程度法、官能团过量法和加入单官能团法三种。但在生产中有效方法有两种:一种是使参加反应的一种单体官能团稍过量;另一种是在反应体系中加入单官能度物质使大分子链端基封锁。

实践证明,线型缩聚反应体系中只要存在一种官能团的稍稍过量,就会显著降低产物的相对分子质量。因此,在工业生产中,要想得到高相对分子质量的缩聚物,必须保持严格的等摩尔比。为此,首先应保证原料有足够高的纯度,降低杂质含量;其次应尽量减少因原料挥发与分解而影响单体的摩尔比。

2. 体型缩聚反应

参加反应的单体至少有一种带有两个以上的官能团,反应中形成的大分子向三个方向发展,得到的产物为体型高聚物。其产物具有不溶不熔、耐高温、高强度、尺寸稳定性好等优良性能,适宜作结构材料。

工业生产中一般先生成线型聚合物或者具有反应活性的低聚物(预聚物),然后再通过加热或者加入固化剂等方法使其转变为体型缩聚物的最终产品。凝胶点的预测对体型缩聚物的生产具有重要的意义,可以防止预聚阶段反应程度超过凝胶点而使预聚物在反应釜内发生“结锅”事故。同时,也可在固化阶段合理控制固化时间,确保产品质量。

任务二 高聚物合成的生产过程及各岗位任务

高聚物合成技术就是研究如何利用高分子化工的基本理论,把基本有机合成工业制得的单体采取什么办法使之聚合,经聚合反应合成高分子化合物,为高分子材料加工工业提供原料。

一、高聚物单体的合成与生产

单体是组成高聚物的单元结构,其品种及类型很多,常用的有数十种,合成的高聚物确上百种。

1. 单体的来源

高分子合成材料已广泛应用于各个领域中,要求原料来源丰富、成本低、生产工艺简单、环境污染小,各种原料能综合利用、经济合理。

目前,单体来源主要有三个途径,即石油化工路线、煤炭路线及农副产品路线。高聚物合成所用的单体大多数是烯烃、二烯烃等脂肪族化合物,少数为芳烃、杂环化合物,还有二元醇、二元酸、二元胺等含官能团的化合物。除单体外,生产中还需要大量的有机溶剂,如苯、甲苯、二甲苯、加氢汽油及烷烃化合物等。所以采用石油化工技术路线是比较合理的。目前,国际上大都是利用石油为原料生产高分子材料的。

(1) 石油化工路线 采用石油化工技术路线的相关各工业关系如图 1-1 所示。

石油开采工业:从石油和天然气矿藏中开采出原油和油田伴生气、天然气的工业。

石油炼制工业:将原油和天然气经过常减压蒸馏、催化裂化、加氢裂化、焦化、加氢精制等过程加工成各种石油产品的过程,如汽油、煤油、柴油、润滑油等石油产品。



图 1-1 石油化工技术路线的相关各工业关系

基本有机合成工业：将经过石油炼制得到的相关油品如汽油、柴油经高温裂解、分离精制得到三烯，即乙烯、丙烯及丁二烯。由裂解得到的轻油经催化重整加工得到三苯一萘，即苯、甲苯、二甲苯及萘，进一步可合成醇类、醛类、酮类、有机酸类、酸酐、酯以及含卤类衍生物等。基本有机合成工业不仅为高分子合成工业提供了最主要的原料——单体，并且提供溶剂、塑料用添加剂及橡胶用配合剂等。

高分子合成工业：将小分子的单体聚合成相对分子质量高的合成树脂、合成橡胶及合成纤维。

高分子材料成型加工工业：将高分子合成工业的产品合成树脂、合成橡胶及合成纤维，添加适当种类及数量的添加剂，经过适当的方法加以混合或混炼，然后经各种成型方法制得经久耐用的高分子材料制品。

(2) **煤炭路线** 煤经过炼焦生成煤气、氨、焦油和焦炭，焦油中含有苯、二甲苯、苯酚、萘等化合物。焦炭和石灰石在电炉中经高温条件生成电石，电石同水反应后生成乙炔，乙炔是生产烯烃、二烯烃和其他有机化工的原料。

(3) **农副产品路线** 以农副产品为基础原料生产高分子材料的主要是利用木材、粮食、蔗渣、棉秆、谷壳、麦秆加工棚发酵生产乙醇、糠醛等有机化合物，本路线出发点是充分利用自然资源，变废为宝。

2. 常见单体的用途

(1) **乙烯和丙烯** 有机合成中，利用石脑油或轻柴油裂解主要制乙烯和丙烯，因为乙烯产量最大，所以一般对石油裂解装置通称为“乙烯装置”。大型的乙烯装置年产乙烯为 60 万吨、80 万吨、100 万吨以上。以乙烯为单体经聚合反应得到的是聚乙烯，是目前产量、用量最大的合成树脂。乙烯和丙烯用途十分广泛，所以发展特别快，也是合成其他树脂的主要原料。乙烯、丙烯的主要用途如图 1-2、图 1-3 所示。

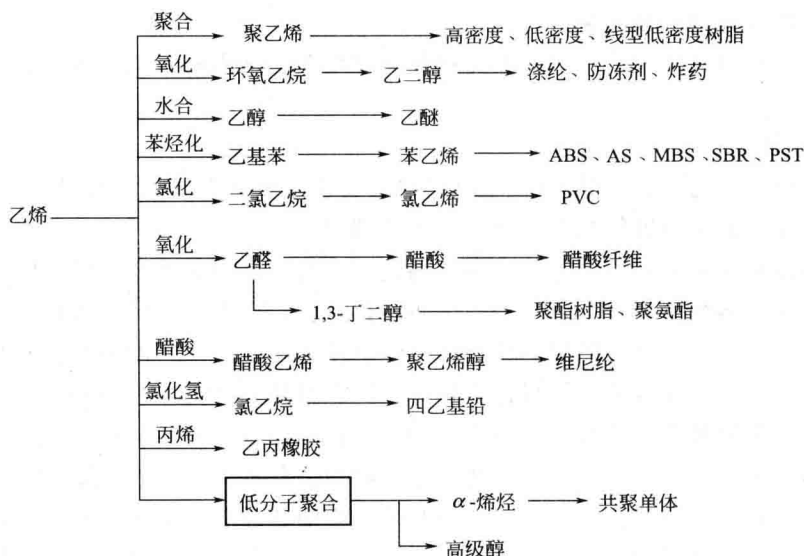


图 1-2 乙烯的用途

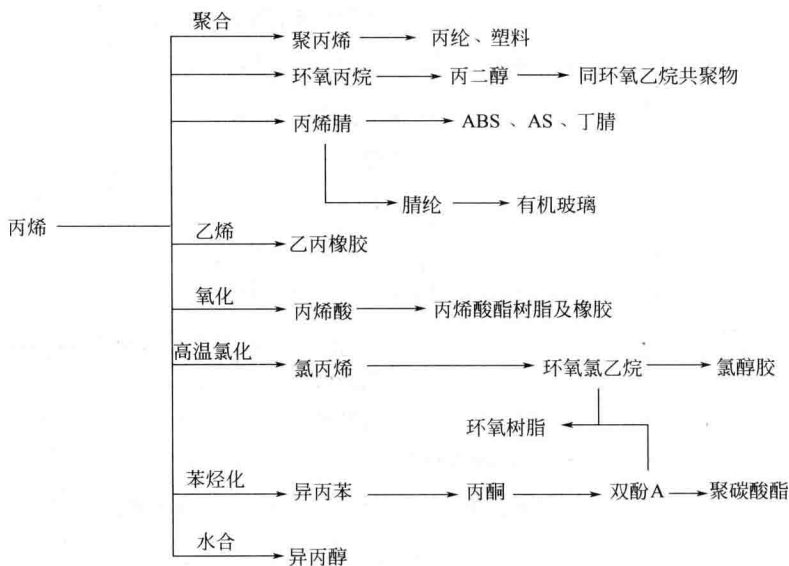


图 1-3 丙烯的用途

(2) 丁二烯 丁二烯是合成橡胶的主要单体之一，还可生产工程塑料及热塑性树脂，丁二烯的主要用途如图 1-4 所示。

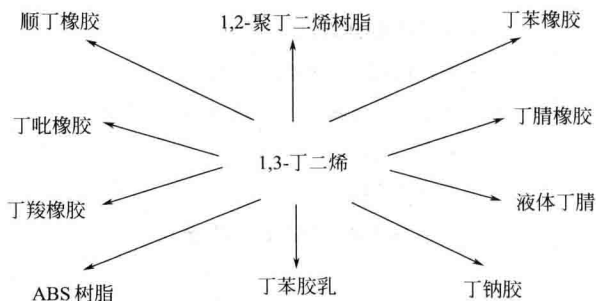


图 1-4 丁二烯的用途

(3) 苯乙烯 苯乙烯是用途广泛的单体，利用它可制得很多高聚物。苯乙烯是高分子材料的重要原料，利用它可制成合成橡胶、合成树脂及多种精细化工产品，如图 1-5 所示。

二、高聚合物合成的生产过程及岗位任务

高聚合物合成的生产过程通常包括原料准备与精制、引发剂的配制、聚合反应、产物分离、回收及产品后处理等，如图 1-6 所示。

1. 工艺过程具体描述

(1) 原料准备与精制过程 主要包括单体、溶剂、去离子水等原料的储存、洗涤、精制、干燥、调整浓度等过程和设备。

高聚合物合成所用的大多数单体及溶剂都是有机化合物，具有易燃、易爆和有毒的特点，因此，储存和输送过程应当考虑以下安全问题：

① 为防止单体与空气接触产生爆炸混合物或过氧化物，要求储存设备和输送管路的密封性要好，不应有渗漏现象。

② 单体和溶剂储存的温度不能高，尽量低温下避光储存最好。