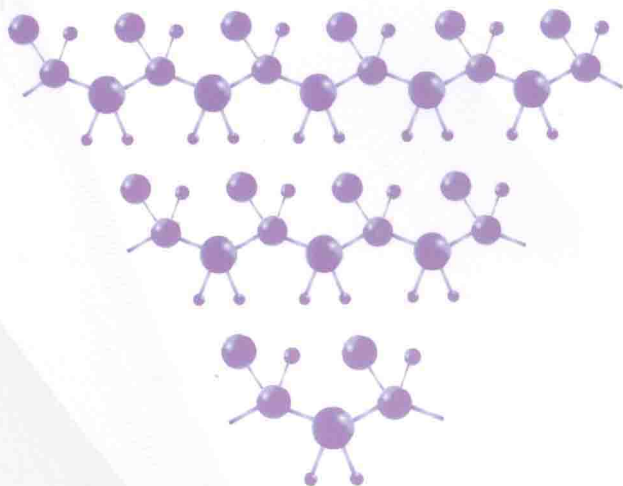


本体聚合

Bulk Polymerization

■ 单国荣 杜淼 尚玥 编著

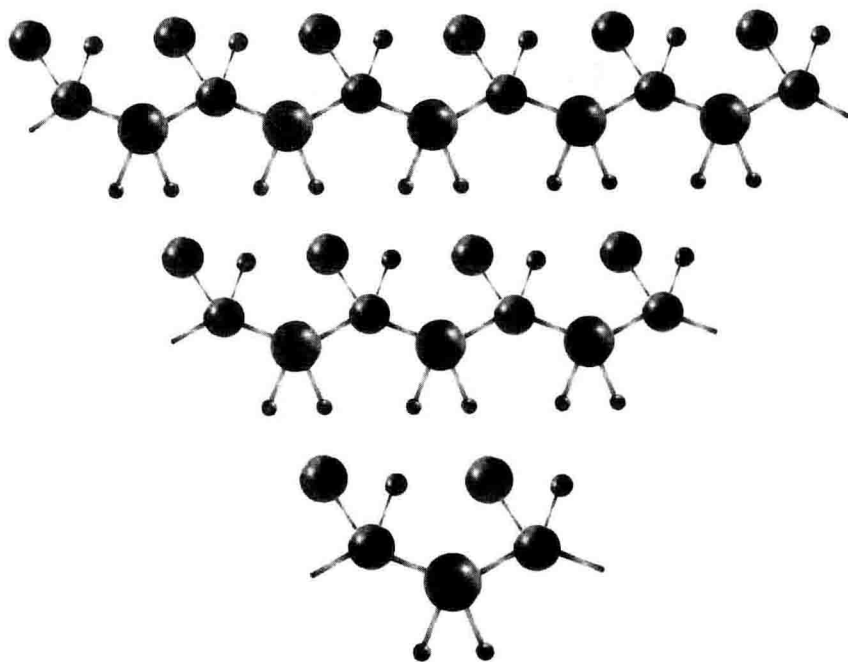


化学工业出版社

本体聚合

Bulk Polymerization

单国荣 杜淼 尚玥 编著



化学工业出版社

本书以高分子化学和高分子物理为基础，从聚合反应工程的角度来论述，具体内容包括本体聚合主要单体及聚合助剂、主要乙烯基单体的本体聚合工艺、本体聚合过程中物性和反应速率常数的变化、本体聚合反应机理和动力学、本体聚合反应器。

本书可用作大学本科生和研究生的辅助教材，也可供从事高分子科研、生产等的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

本体聚合/单国荣, 杜森, 尚玥编著. —北京: 化学工业出版社, 2014.

ISBN 978-7-122-21268-5

I. ①本… II. ①单…②杜…③尚… III. ①本体聚合
IV. ①0631.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 146698 号

责任编辑: 赵卫娟 仇志刚

文字编辑: 李 玥

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 刘剑宁

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: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 15¼ 字数 242 千字 2014 年 10 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: 58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本体聚合自 20 世纪 30 年代工业化成功以来，已成为工业制备聚合物的主要方法之一，用该法生产的聚合物有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、苯乙烯系共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯、聚酰胺等，其产量占聚合物总产量的一半以上，目前世界上四大合成塑料中聚乙烯总产量约 9000 万吨/年（本体法占 60% 以上）、聚丙烯总产量约 5000 万吨/年（本体法占 80% 以上）、聚苯乙烯系总产量约 3000 万吨/年（本体法占 50% 以上）、聚氯乙烯总产量约 3500 万吨/年（本体法约占 5%），由此可见本体聚合在 高分子工业中的重要地位。但与本体聚合在 高分子工业中的重要地位相比，本体聚合的学术专著只散见少数综述和某些教材的一章，本体聚合动力学也仅限于聚合初期低转化率阶段，中、后期高转化率阶段的聚合动力学以及整个聚合过程中物性、反应速率常数的变化因与扩散、混合等传递因素有关，变得十分复杂，迄今尚无专著出版。

从产品工程和过程工程的角度看，本体聚合的控制目标是聚合物的质量（如聚合物分子量及分布、聚合物链规整性、共聚组成及序列分布等）和聚合过程的质量（如聚合速率、聚合体系黏度、传热等），两者相互影响，互为因果。因此，将化学工艺、工程综合起来，本体聚合的研究内容可分成两条主线：聚合机理和聚合过程。聚合机理涉及聚合动力学、聚合物分子量及分布、聚合物链规整性、共聚组成及序列分布等；聚合过程涉及聚合体系物性、反应速率常数、传热等。本着这一指导思想，组织撰写此书，全书共分 6 章。

第 1 章总论，介绍本体聚合的聚合机理和聚合过程，引出本体聚合工艺、过程、工程的有关问题。

第 2 章本体聚合主要介绍单体及聚合助剂，介绍了可进行本体聚合的主要单体以及本体聚合用助剂，汇总了这些单体以及引发剂等助剂的物性参数，为读者从事建模和理论计算等科研工作提供基础数据。

第 3 章主要介绍乙烯基单体的本体聚合工艺，详细介绍了乙烯、丙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、氯乙烯等单体的各种本体聚合工艺，为以后各章的阅读储

备工艺和工程背景知识。该章介绍的内容涉及企业目前采用的本体聚合工艺，作者从聚合反应工程的角度分析和点评了各本体聚合工艺的特点，对企业生产和质量调控颇有参考价值。

第4章介绍本体聚合过程中物性和反应速率常数的变化，以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯本体聚合过程中的物性变化为主，汇总了聚合过程中各物性随聚合转化率变化的实验数据和估算式，为本体聚合动力学的间接测定和在线检测提供新空间；从笼蔽效应、凝胶效应、玻璃化效应入手，阐述各反应速率常数随聚合转化率变化的原因以及相关的理论计算式，为本体聚合中、高转化率阶段的聚合理论和建模研究提供方法。

第5章介绍本体聚合反应机理和动力学，将本体聚合分为均相本体聚合和非均相本体聚合，分别阐述微观和宏观聚合机理及动力学，用生成函数法、概率法、矩方法、动力学法以及 Monte Carlo 模拟等计算方法建模，计算聚合动力学和聚合物分子量及分布。

第6章介绍本体聚合反应器，涉及本体聚合反应器内流动、混合、搅拌、传热以及聚合反应器放大技术等。

本书第3章由杜森副教授撰写，第5章由尚玥博士撰初稿、单国荣教授修改，单国荣教授撰写其他各章并统稿。

本书从约稿到完成历经两年，虽尽了最大的努力，完稿后也反复修改，但还有很多不能令人满意之处，不妥之处，谨请指正。

单国荣

2014年8月于浙江大学

目 录

| | |
|-------------------------------|----|
| 第 1 章 总论 | 1 |
| 1.1 本体聚合机理 | 1 |
| 1.2 本体聚合过程 | 2 |
| 1.3 本体聚合过程工程分析 | 3 |
| 参考文献 | 5 |
| 第 2 章 本体聚合主要单体及聚合助剂 | 6 |
| 2.1 主要单体 | 6 |
| 2.1.1 乙烯 | 6 |
| 2.1.2 丙烯 | 8 |
| 2.1.3 苯乙烯 | 9 |
| 2.1.3.1 苯乙烯的储存和精制 | 10 |
| 2.1.3.2 苯乙烯的物性 | 11 |
| 2.1.4 甲基丙烯酸甲酯 | 13 |
| 2.1.5 氯乙烯 | 14 |
| 2.1.6 丙烯腈 | 15 |
| 2.1.7 丁二烯 | 16 |
| 2.1.8 醋酸乙烯酯 | 17 |
| 2.1.9 α -甲基苯乙烯 | 18 |
| 2.2 聚合助剂 | 18 |
| 2.2.1 引发剂 | 18 |
| 2.2.1.1 引发剂一级分解动力学 | 24 |
| 2.2.1.2 引发剂分解速率常数的测定 | 24 |
| 2.2.1.3 引发剂分解速率常数与温度的关系 | 25 |
| 2.2.1.4 引发剂引发效率 | 25 |

| | |
|---------------------------------|-----------|
| 2.2.1.5 引发剂诱导分解动力学 | 26 |
| 2.2.1.6 引发剂的复合 | 27 |
| 2.2.1.7 引发剂选择原则 | 28 |
| 2.2.2 其他聚合助剂 | 29 |
| 参考文献 | 29 |
| 第3章 主要乙烯基单体的本体聚合工艺 | 30 |
| 3.1 引言 | 30 |
| 3.2 乙烯的本体聚合 | 31 |
| 3.2.1 乙烯高压本体聚合 | 31 |
| 3.2.1.1 高压对聚合反应的影响 | 31 |
| 3.2.1.2 乙烯本体聚合基元反应 | 33 |
| 3.2.1.3 乙烯高压本体聚合机理 | 35 |
| 3.2.1.4 乙烯高压本体聚合反应条件 | 37 |
| 3.2.1.5 乙烯高压本体聚合工艺 | 39 |
| 3.2.1.6 乙烯高压本体聚合设备 | 40 |
| 3.2.1.7 乙烯高压本体聚合反应工程特点 | 42 |
| 3.2.2 乙烯气相本体聚合 | 43 |
| 3.2.2.1 乙烯气相本体聚合反应条件 | 44 |
| 3.2.2.2 乙烯气相本体聚合工艺 | 49 |
| 3.2.2.3 乙烯气相本体聚合反应器 | 51 |
| 3.2.2.4 乙烯气相本体聚合反应工程特点 | 53 |
| 3.2.3 乙烯共聚合 | 54 |
| 3.2.3.1 乙烯的共聚活性 | 54 |
| 3.2.3.2 乙烯与醋酸乙烯酯高压本体共聚 | 55 |
| 3.2.3.3 乙烯与一氧化碳高压本体交替共聚 | 55 |
| 3.3 丙烯的本体聚合 | 58 |
| 3.3.1 丙烯本体聚合反应条件 | 58 |
| 3.3.2 丙烯液相本体聚合 | 61 |
| 3.3.3 丙烯气相本体聚合 | 65 |

| | | |
|---------|-----------------------------|-----|
| 3.4 | 苯乙烯系的本体聚合 | 67 |
| 3.4.1 | 苯乙烯连续本体聚合 | 67 |
| 3.4.1.1 | 苯乙烯本体聚合反应条件 | 67 |
| 3.4.1.2 | 苯乙烯本体聚合工艺 | 70 |
| 3.4.1.3 | 苯乙烯本体聚合中单体的脱除 | 74 |
| 3.4.1.4 | 苯乙烯本体聚合反应工程特点 | 75 |
| 3.4.2 | 苯乙烯系本体共聚合 | 75 |
| 3.4.2.1 | 苯乙烯与聚丁二烯本体接枝共聚 | 75 |
| 3.4.2.2 | 苯乙烯与丙烯腈本体共聚 | 77 |
| 3.4.2.3 | 苯乙烯、丙烯腈与聚丁二烯本体接枝共聚 | 78 |
| 3.5 | 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合 | 79 |
| 3.5.1 | 甲基丙烯酸甲酯本体聚合反应条件 | 79 |
| 3.5.2 | 甲基丙烯酸甲酯间歇浇注本体聚合 | 81 |
| 3.5.3 | 甲基丙烯酸甲酯连续本体聚合 | 82 |
| 3.5.4 | 特厚有机玻璃板材制备过程中的传热及传热模型 | 84 |
| 3.5.4.1 | 一维热传导机理 | 84 |
| 3.5.4.2 | 有机玻璃板材制备过程中的传热模型 | 85 |
| 3.5.4.3 | 有机玻璃板材制备过程中的传热仿真计算 | 87 |
| 3.5.5 | 甲基丙烯酸甲酯本体聚合反应工程特点 | 89 |
| 3.6 | 氯乙烯的本体聚合 | 89 |
| 3.6.1 | 氯乙烯液相本体聚合 | 89 |
| 3.6.1.1 | 氯乙烯液相本体聚合反应条件 | 90 |
| 3.6.1.2 | 氯乙烯液相本体聚合工艺 | 91 |
| 3.6.1.3 | 氯乙烯液相本体聚合反应工程特点 | 96 |
| 3.6.2 | 氯乙烯气相本体聚合 | 96 |
| 3.6.2.1 | 氯乙烯气相本体聚合反应条件 | 97 |
| 3.6.2.2 | 氯乙烯气相本体聚合工艺 | 98 |
| 3.6.2.3 | 氯乙烯气相本体聚合反应工程特点 | 99 |
| 3.7 | 丁二烯的本体聚合 | 100 |

| | | |
|------------|----------------------------|------------|
| 3.7.1 | 丁二烯液相本体聚合 | 100 |
| 3.7.1.1 | 丁二烯液相本体聚合反应条件 | 100 |
| 3.7.1.2 | 丁二烯液相本体聚合工艺 | 105 |
| 3.7.1.3 | 丁二烯液相本体聚合反应工程特点 | 105 |
| 3.7.2 | 丁二烯气相本体聚合 | 106 |
| 3.7.3 | 丁二烯共聚合 | 106 |
| | 参考文献 | 107 |
| 第4章 | 本体聚合过程中物性和反应速率常数的变化 | 109 |
| 4.1 | 本体聚合过程中物性的变化 | 109 |
| 4.1.1 | 密度 | 109 |
| 4.1.2 | 折射率 | 111 |
| 4.1.3 | 比热容 | 112 |
| 4.1.4 | 热导率 | 113 |
| 4.1.5 | 黏度、黏弹性和爬杆现象 | 114 |
| 4.1.5.1 | 苯乙烯本体聚合体系黏度 | 114 |
| 4.1.5.2 | 甲基丙烯酸甲酯本体聚合体系黏度 | 115 |
| 4.1.5.3 | 黏弹性和爬杆现象 | 117 |
| 4.2 | 扩散控制和聚合过程中反应速率常数的变化 | 118 |
| 4.2.1 | 本体聚合中的笼蔽效应及聚合过程中引发效率的变化 | 118 |
| 4.2.1.1 | 扩散控制的引发反应及模型 | 119 |
| 4.2.1.2 | 初级自由基扩散系数 D_1 的计算 | 120 |
| 4.2.1.3 | $r_2^3/(3r_1)$ 的计算 | 121 |
| 4.2.1.4 | 聚合过程中引发效率的变化 | 121 |
| 4.2.2 | 本体聚合中的凝胶效应及聚合过程中终止速率常数的变化 | 123 |
| 4.2.2.1 | 扩散控制的终止反应及模型 | 123 |
| 4.2.2.2 | 终止半径 r_t 的计算 | 124 |
| 4.2.2.3 | 聚合物链实际扩散系数 D_{pe} 的计算 | 125 |
| 4.2.2.4 | 聚合过程中终止速率常数的变化 | 126 |
| 4.2.3 | 本体聚合中的玻璃化效应及聚合过程中增长速率常数的变化 | 127 |

| | | |
|--------------|---------------------------|------------|
| 4 2 3 1 | 扩散控制的增长反应及模型 | 127 |
| 4 2 3 2 | 聚合过程中增长速率常数的变化 | 127 |
| | 参考文献 | 128 |
| 第 5 章 | 本体聚合反应机理和动力学 | 129 |
| 5.1 | 引言 | 129 |
| 5.2 | 均相本体聚合机理 | 130 |
| 5.2.1 | 链引发 | 130 |
| 5.2.1.1 | 引发剂分解 | 130 |
| 5.2.1.2 | 笼蔽效应与引发效率 | 131 |
| 5.2.1.3 | 初级自由基碎裂 | 134 |
| 5.2.1.4 | 初级自由基与单体反应 | 134 |
| 5.2.1.5 | 初级自由基与杂质反应 | 134 |
| 5.2.1.6 | 热引发 | 136 |
| 5.2.2 | 链增长 | 137 |
| 5.2.2.1 | 链增长反应 | 137 |
| 5.2.2.2 | 聚合物链序列结构 | 139 |
| 5.2.3 | 链终止 | 140 |
| 5.2.3.1 | 链终止速率随转化率的变化 | 141 |
| 5.2.3.2 | 链终止速率随增长自由基链长的变化 | 143 |
| 5.2.3.3 | 链终止速率常数 | 144 |
| 5.2.3.4 | 链终止方式 | 144 |
| 5.2.4 | 链转移 | 145 |
| 5.2.4.1 | 向单体链转移 | 145 |
| 5.2.4.2 | 向引发剂链转移 | 147 |
| 5.2.4.3 | 向聚合物链转移 | 147 |
| 5.2.4.4 | 向链转移剂链转移 | 148 |
| 5.2.5 | 阻聚与缓聚 | 149 |
| 5.3 | 非均相本体聚合机理 | 151 |
| 5.3.1 | 氯乙烯液相本体聚合机理 | 151 |

| | | |
|---------|---------------------------|-----|
| 5.3.1.1 | 氯乙烯液相本体聚合基元反应及速率 | 152 |
| 5.3.1.2 | 氯乙烯液相本体聚合历程 | 154 |
| 5.3.1.3 | 氯乙烯液相本体聚合中单体的分配与迁移 | 155 |
| 5.3.1.4 | 氯乙烯液相本体聚合中引发剂和自由基的分配与迁移 | 156 |
| 5.3.2 | 烯烃非均相本体聚合 | 157 |
| 5.3.2.1 | 聚合物等规度、催化剂活性和分子量 | 157 |
| 5.3.2.2 | 基元反应 | 159 |
| 5.3.2.3 | 多活性中心理论和扩散理论 | 161 |
| 5.3.2.4 | 聚合物粒子中的传质及传热 | 161 |
| 5.4 | 均相本体聚合动力学及模型 | 163 |
| 5.4.1 | 低转化率下均相本体聚合动力学及模型 | 164 |
| 5.4.1.1 | 聚合速率 | 164 |
| 5.4.1.2 | 数均聚合度与分子量分布 | 165 |
| 5.4.1.3 | 聚合动力学模型应用 | 168 |
| 5.4.2 | 本体聚合中后期动力学及模型 | 169 |
| 5.4.2.1 | 苯乙烯热引发本体聚合 | 169 |
| 5.4.2.2 | 甲基丙烯酸甲酯本体聚合 | 174 |
| 5.4.2.3 | HIPS 拓扑结构的动力学模拟 | 179 |
| 5.4.2.4 | LDPE 支链结构的 Monte Carlo 模拟 | 185 |
| 5.5 | 非均相本体聚合动力学及模型 | 188 |
| 5.5.1 | 氯乙烯聚合动力学模型 | 188 |
| 5.5.1.1 | 模型建立 | 188 |
| 5.5.1.2 | 模型求解、参数及结果 | 189 |
| 5.5.2 | 烯烃聚合动力学模型 | 191 |
| 5.5.2.1 | 本征化学反应速率 | 191 |
| 5.5.2.2 | 聚合物粒子中的传质和传热 | 193 |
| 5.5.2.3 | 聚合物粒子生长速率和粒子结构 | 195 |
| | 参考文献 | 198 |
| | 第 6 章 本体聚合反应器 | 201 |

| | | |
|---------|-------------------------|-----|
| 6.1 | 引言 | 201 |
| 6.2 | 本体聚合反应器装置 | 202 |
| 6.2.1 | 本体聚合反应器分类、流动模型及对产物质量的影响 | 202 |
| 6.2.1.1 | 本体聚合反应器分类和流动模型 | 202 |
| 6.2.1.2 | 本体聚合反应器操作方式及对产物质量的影响 | 202 |
| 6.2.2 | 本体聚合釜式反应器 | 206 |
| 6.2.3 | 本体聚合塔式反应器 | 212 |
| 6.2.4 | 本体聚合管式反应器 | 214 |
| 6.2.5 | 本体聚合特殊反应器 | 215 |
| 6.3 | 本体聚合反应器中的传递 | 218 |
| 6.3.1 | 本体聚合管式反应器中的传递 | 218 |
| 6.3.2 | 本体聚合釜式反应器中的传递 | 219 |
| 6.3.2.1 | 本体聚合釜式反应器中的搅拌与混合 | 219 |
| 6.3.2.2 | 本体聚合釜式反应器中的传热 | 222 |
| 6.4 | 本体聚合釜式反应器的放大 | 224 |
| 6.4.1 | 几何相似放大 | 226 |
| 6.4.1.1 | 动力相似 | 226 |
| 6.4.1.2 | 相似原理的扩展 | 227 |
| 6.4.2 | 非几何相似放大 | 228 |
| | 参考文献 | 230 |

总论

本体聚合是高分子工业的主要聚合方法之一，用该法生产的聚合物种类涵盖绝大多数聚合物产品，产量占聚合物总产量的一半以上，尤其是聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯系。但与本体聚合在 高分子工业中的重要地位相比，本体聚合的学术专著只散见少数综述和某些教材的一章。

1.1 本体聚合机理

按聚合机理，可将聚合反应分成连锁聚合和逐步聚合两大类。根据活性中心的不同，连锁聚合又可分成自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合；逐步聚合则有缩聚、加成聚合等。而按聚合实施方法，可将聚合反应分成本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等，随着聚合技术的发展，上述聚合实施方法不仅局限于连锁聚合，也可用于逐步聚合。

聚合动力学和建模与聚合机理和聚合场所有关，由于聚合过程的复杂性，许多研究还仅仅停留在配方工艺或半定量描述的水平上。一般的反应动力学主要是研究反应速率与反应物的浓度、温度的定量关系。聚合动力学除了研究聚合速率与单体浓度、引发剂浓度、温度等参数的定量关系外，还需探讨这些参数对平均分子量及其分布的影响，对于共聚反应，还要研究共聚物组成、组成分布、序列分布等问题。聚合动力学有微观和宏观之分。高分子化学家着重于研究微观聚合动力学，旨在探索反应机理和本质；聚合反应工程专家则注重获得伴有传递因素在内的宏观聚合动力学。

连锁本体聚合反应的特点是：机理的多样性，聚合历程往往还包括引发、增长、终止、转移等多步基元反应，而各基元反应在不同机理的聚合反应中又呈现出不同的特性，因而动力学关系相当复杂；再则，引发剂量的少许变动和杂质的

微量存在，均对聚合动力学影响很大。这些因素给微观聚合动力学的研究带来了一定的困难，但目前对不少类型的聚合反应已经研究得相当清楚。本体缩聚反应机理的特点是逐步反应，研究得较多的是聚酯和聚酰胺反应，经典的聚酯动力学已经初步确定在外加酸存在的条件下为二级反应，无外加酸时则为三级反应，聚酯的分子量分布属于 Flory 或最可几分布。

工业本体聚合过程总是在一定传递条件下进行的，因此，实际需要的宏观聚合动力学是伴有传递因素在内的动力学。在进行本体宏观聚合动力学研究和建模时，一般须先判明反应历程，列出基元反应，列出反应速率、平均分子量、分子量分布、共聚物组成等表达式以及有关物料衡算式，考虑配方（单体和引发剂浓度等）、工艺条件（温度和压力等）以及传递等的影响，确定有关参数和系数，再经中试或生产装置考核。工业上最有指导价值的是伴有传递的高转化率宏观聚合动力学，但这种建模很不容易，目前能正确描述聚合过程的还为数不多。

1.2 本体聚合过程

本体聚合是仅仅由单体本身加少量引发剂（甚至不加）、催化剂而进行的聚合，按相态分有均相本体聚合和非均相本体聚合，细分则有液相本体聚合（如丙烯液相本体聚合、苯乙烯连续本体聚合）、气相本体聚合（如乙烯气相流态化本体聚合）、熔融本体缩聚（如尼龙 6、聚对苯二甲酸乙二醇酯熔融本体缩聚）和固相本体聚合（如聚酯、聚酰胺固相后缩聚）。从经济角度评价，均相本体聚合是最合理的聚合方法；若包括精制、回收等后处理工序在内，则气-固相流态化聚合比均相本体聚合更优越。根据不同反应机理的特点，结合产品质量和经济因素等进行综合考虑，可选择适当的聚合过程组织生产。

聚合前后以及聚合过程中的相态变化对聚合场所和动力学以及传递均有显著的影响。聚合前，本体聚合属于均相体系；聚合后，视聚合物在单体中溶解与否，本体聚合可以是均相（如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯本体聚合），也可以是非均相（如乙烯和丙烯的气相流态化本体聚合、氯乙烯液相本体聚合的中前期、高抗冲聚苯乙烯预聚合、聚酯和聚酰胺熔融缩聚前期等），均相和非均相聚合体系所采用的聚合釜、搅拌形式、混合方式、传热以及放大准则均有差异，工业上甚至采用多种反应器串联以满足相态变化要求。

非均相本体聚合过程中由于聚合场所的变化,聚合体系的物性参数和反应速率常数随聚合进行发生变化。聚合场所的改变,一方面使反应区域的真实体积发生突变,导致反应物浓度出现非连续变化;另一方面也使聚合体系的黏度、密度等发生突变,导致反应速率常数、传递参数、搅拌功率等也出现非连续变化。这些非连续变化加大了非均相本体聚合工业过程控制和在线检测的难度;但是若这些非连续变化很明显,操作人员则可通过物性参数或搅拌功率的突变判断非均相本体聚合工业过程相变临界点。

均相本体聚合过程中聚合体系的物性参数和反应速率常数也会随聚合的进行发生变化。聚合反应一般是体积收缩反应,聚合体系密度不断增大;同时,聚合转化率提高,聚合物浓度增大,使均相体系的黏度也不断增大。均相本体聚合中这些物性参数的不断增大是连续的,且与聚合转化率相对应,利用这个特点,可以对均相本体聚合工业过程进行控制和动力学在线检测,为反应器的传热和放大提供聚合动力学数据。均相本体聚合的最大特点是聚合中、后期聚合体系处于高黏状态,导致聚合体系传热、混合和搅拌困难。

对于某一单体本体聚合过程的开发,原则上对配方工艺,聚合动力学,聚合物系的搅拌和混合、传热、传质等传递特性及其化工基础数据,直至聚合反应器的设计和放大等都应予以研究和掌握。为了统筹这些开发研究内容,可将上述项目列为横坐标,而将典型聚合过程和聚物品种列为纵坐标,组成一系列网格,这样,每一网格都构成一个研究课题,如果选择得当,则能较快地抓住研发中的关键问题。一般来说,高分子科学研究工作者往往从整个聚合过程出发,考虑横向联系居多,这在开发的初级阶段较易取得成效,而化学工程研究工作者则多侧重于考虑纵向同一单元的联系,这有利于进一步深入和提高。

1.3 本体聚合过程工程分析

进行大型聚合反应器设计时,一般需在实验室数据的基础上,对聚合反应速率进行工程分析,其目的是确定反应机理,定出各基元反应的反应速率式,再将总聚合速率、聚合物分子量及分布等与基元反应速率常数、组分浓度、反应时间(或转化率)等参数关联为函数式,最终以这些函数式作为反应器设计或操作策略的基础。

除单体性质、反应机理、工艺参数外，操作方式对聚合物的结构和性能也有显著的影响。聚合反应器按操作方式可分为间歇式和连续式两大类，而连续式又可分为管式反应器和连续搅拌釜式反应器两种类型，实际反应器的操作状况，即可按这三类反应器的理想态为基础建立模型。间歇聚合主要适用于小批量、多品种的生产，而连续聚合则适用于产量大、单一品种的生产，因此，连续聚合非常适用于本体聚合。各类本体聚合过程的示例汇总列于表 1-1。

表 1-1 各类本体聚合过程的示例汇总

| 聚合产物 | 反应机理 | 聚合体系相态变化 | | 操作方式 | 聚合体系特点 |
|------------|------|----------|---------|-------|--------|
| | | 聚合前 | 聚合后 | | |
| LDPE | 自由基 | 超临界 | 超临界-固 | 连续 | 高黏 |
| LLDPE(流态化) | 配位 | 气 | 气-固 | 连续 | 气-粉末 |
| PP(流态化) | 配位 | 气、液 | 气-液-固 | 连续 | 气-粉末 |
| 聚丙烯(液相) | 配位 | 液 | 液-固(沉淀) | 间歇、连续 | 粉末分散液 |
| 聚苯乙烯 | 自由基 | 液 | 熔体 | 连续 | 高黏 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 自由基 | 液 | 液-固 | 间歇 | 高黏、固体 |
| 聚氯乙烯 | 自由基 | 液 | 液-固(沉淀) | 间歇 | 粉末分散液 |
| 聚对苯二甲酸乙二醇酯 | 熔融缩聚 | 液 | 熔体 | 间歇 | 高黏 |
| 聚酰胺 6 | 熔融开环 | 液 | 熔体 | 连续 | 高黏 |

假定反应器内的流体有两种极端的理想混合状况：反应器内各处物料浓度和温度均呈匀态的全混流（间歇式、釜式的理想状态）、反应器内完全不发生混合的平推流（管式的理想状态）。而实际反应器内的流动状况介于两者之间。如搅拌良好，间歇釜呈混合均匀状态，各处物料浓度和温度均一，但浓度和相应的聚合速率却随转化率（反应时间）而变化，属于非稳态操作。管式反应器是长径比很大的无搅拌反应器，反应物流动逼近于平推流状态，轴向返混可忽略；浓度是轴向距离的函数，不随时间而变，属于稳态操作，其数模可套用来设计物料混合和温度分布均匀的间歇釜。当连续搅拌釜式反应器多釜串联时，单个釜可看作全混流，但从整体看，串联釜数越多，则越接近于平推流。由于连续搅拌釜式反应器内物料微元间存在返混，故各类连续搅拌釜式反应器的效率和产物的分子量分布有所不同，这在设计聚合反应器时应予以考虑。返混将导致连续搅拌釜式反应器出口流体微元的停留时间分布，因而通过测定停留时间分布，即可间接地定量

表征同类反应器的返混情况。总体来说，由于混合时间有限，以及存在短路、死角等原因，实际连续搅拌釜式反应器与理想状态有偏离，其流动介于完全微观混合和完全分离状态之间。

参 考 文 献

- [1] Kroschwitz J I. Encyclopedia Polymerization Science and Engineering. New York: Wiley. 1985.
- [2] 潘祖仁. 高分子化学. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2003.