

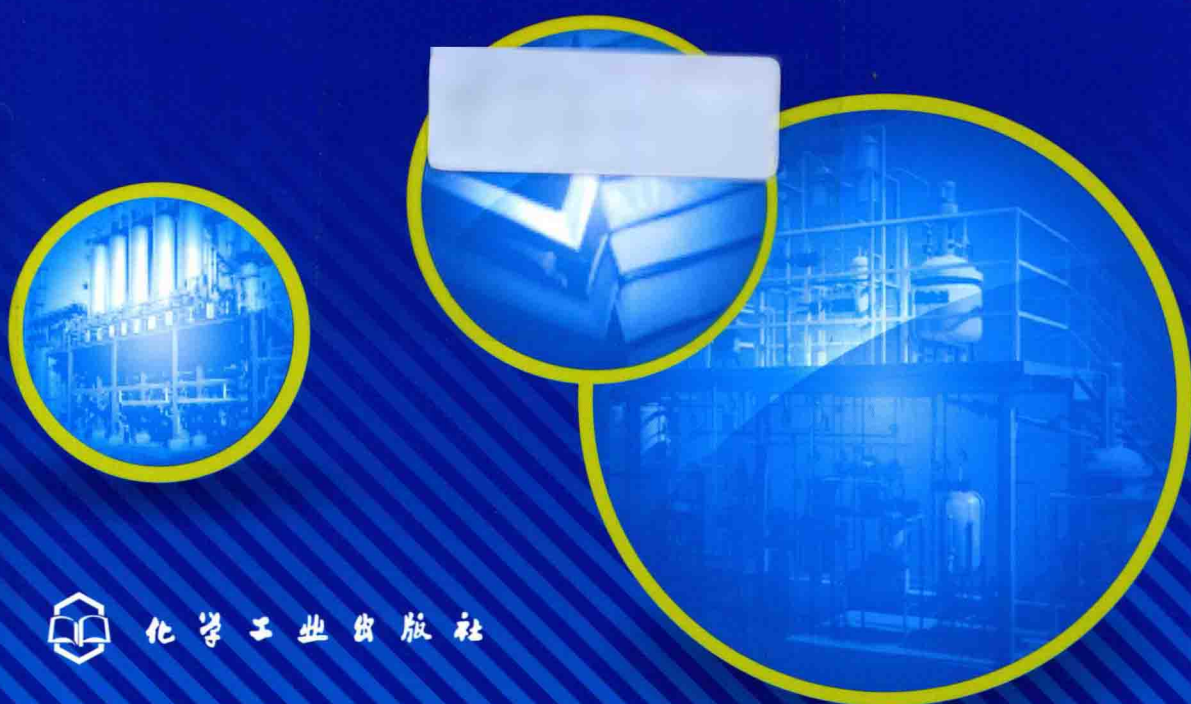


高职高专项目导向系列教材

高聚物生产技术

★ 张立新 主编

GAOJUWU
SHENGCHAN JISHU



化学工业出版社

高职高专项目导向系列教材

高聚物生产技术

张立新 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材主要内容共分为七个学习情境。情境一重点阐述了高聚物的基本理论知识、典型生产过程及高聚物生产岗位的主要工作任务；情境二、三、四、五、六、七分别选择了聚氯乙烯、聚丙烯、高密度聚乙烯、顺丁橡胶、聚酯及聚甲基丙烯酸甲酯共 6 种典型合成产品，以产品的生产过程为主线，介绍了每种产品的性能及用途、生产原理、主要岗位的工作任务、生产工艺流程及主要岗位生产技术等，将高分子化学的理论知识融于每个产品的生产过程，利于学生获得岗位知识及技能。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、项目导向的教学改革模式，课程内容贴近于生产实际，可作为高职高专化工技术类和高分子材料加工类以及相关专业教材，也可供从事高聚物生产的工程技术人员参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

高聚物生产技术/张立新主编. —北京：化学工业出版社，2014.1
高职高专项目导向系列教材
ISBN 978-7-122-19050-5

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 276555 号

责任编辑：窦臻

文字编辑：糜家铃

责任校对：陶燕华

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 7¼ 字数 171 千字 2014 年 2 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

前言

“高聚物生产技术”是高职高专化工技术类石油化工生产技术、有机化工生产技术、精细化学品生产技术专业及高分子材料加工类相关专业学生学习的一门专业课程，为了适应高职以任务驱动、项目导向的教学改革趋势，根据高等职业教育的特点及课程性质，结合相关专业人才培养方案的需求，在注意学科基本知识结构的基础上，淡化了复杂的理论，突出了利用基本规律解决实际问题，知识内容由浅入深，从基础到应用，突出了知识的应用性。按照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。

本教材在编写时整合“高分子化学”、“高聚物合成工艺”、“高分子合成实训”、“装置仿真实训”等相关的学习内容，重新构成“高聚物生产技术”课程内容。以典型产品（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。

本教材分为七个学习情境。学习情境一高聚物的生产过程，介绍了高聚物的基本知识、典型生产过程及高聚物生产岗位的主要工作任务；学习情境二聚氯乙烯生产；学习情境三聚丙烯生产；学习情境四高密度聚乙烯生产；学习情境五顺丁橡胶生产；学习情境六聚酯生产；学习情境七聚甲基丙烯酸甲酯生产（实训）。六种典型产品生产过程完全遵循于生产实际，生产岗位任务分析符合学生的认知规律，清晰易懂。

本书由辽宁石化职业技术学院张立新主编。在编写过程中，得到辽宁石化职业技术学院高分子材料专业教研室杨连成、马超、赵若东、付丽丽、石红锦及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，难免存在各种问题，敬请大家批评指正。

编者

2013年10月

目录

❖ 学习情境一	高聚物的生产过程	1
任务一	认识高聚物	1
任务二	高聚物的生产过程	10
	【自我评价】	13
❖ 学习情境二	聚氯乙烯生产	15
任务一	聚氯乙烯生产原理	16
任务二	聚氯乙烯生产工艺	28
任务三	聚氯乙烯生产主要岗位任务	33
任务四	识读聚氯乙烯装置生产工艺流程图	34
	任务五 聚氯乙烯装置仿真操作训练	35
	【综合评价】	36
	【自我评价】	36
❖ 学习情境三	聚丙烯生产	38
任务一	聚丙烯生产原理	39
任务二	聚丙烯生产工艺	44
任务三	聚丙烯生产主要岗位任务	46
任务四	识读聚丙烯装置生产工艺流程图	48
	任务五 聚丙烯装置仿真操作训练	49
	【综合评价】	50
	【自我评价】	50
❖ 学习情境四	高密度聚乙烯生产	52
任务一	高密度聚乙烯生产原理	53
任务二	高密度聚乙烯生产工艺	55
任务三	高密度聚乙烯生产主要岗位任务	57
任务四	识读高密度聚乙烯装置生产工艺流程图	59
	任务五 主要岗位的开、停车操作及事故处理	60
	【综合评价】	61
	【自我评价】	61
❖ 学习情境五	顺丁橡胶生产	63
任务一	顺丁橡胶生产原理	64
任务二	顺丁橡胶生产工艺	65
任务三	顺丁橡胶生产主要岗位任务	67
任务四	识读顺丁橡胶装置生产工艺流程图	70
	任务五 主要岗位的开、停车操作及事故处理	71
	【综合评价】	73
	【自我评价】	73
❖ 学习情境六	聚酯生产	75
任务一	聚酯生产原理	76
任务二	聚酯生产工艺	83

任务三	聚酯生产主要岗位任务	87	处理	91
任务四	识读聚酯装置生产工艺流程图	91	【综合评价】	92
任务五	主要岗位的开、停车操作及事故		【自我评价】	93
❖	学习情境七 聚甲基丙烯酸甲酯生产（实训）			95
任务一	有机玻璃棒材和板材生产	95	【综合评价】	105
任务二	PMMA 模塑粉生产	100	【自我评价】	105
❖	参考文献			107



学习情境一

高聚物的生产过程

知识目标：

掌握高聚物的基本概念、分类及命名方法；掌握高聚物合成反应的特点；初步了解高分子材料的实际应用；掌握高聚物生产的主要过程及基本原料的来源；掌握高聚物生成过程特点。

能力目标：

能熟练地命名各类高聚物；能规范写出聚合物的分子式；能判别聚合物的形成反应类型；能正确地分析合成高聚物的单体、引发剂等原料；能正确地依据产品用途，合理地设计高聚物生产路线。

任务一 认识高聚物



【任务介绍】

已知 7 种化合物：氯乙烯、乙烯、丙烯、1,3-丁二烯、对苯二甲酸、乙二醇、甲基丙烯酸甲酯。

完成以下任务：

1. 写出利用以上化合物形成高聚物的化学反应式；
2. 命名高聚物，指出其单体、结构单元、单体单元、重复结构单元；
3. 将高聚物按其用途及主链结构进行分类；
4. 分析单体形成聚合物的聚合机理并判别聚合反应类型。

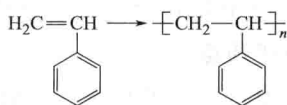


【相关知识】

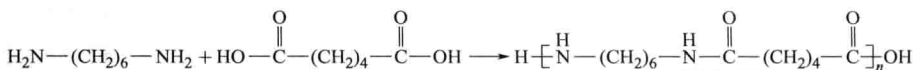
一、高聚物的基本概念

高分子化合物（简称高分子，又称高聚物）是由许多相同的、简单的重复单元通过共价键连接而成的大分子所组成的化合物。常用高聚物的相对分子质量高达 $10^4 \sim 10^6$ ，分子链很长，一般在 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ m}$ 之间。

【实例 1-1】 由苯乙烯聚合形成聚苯乙烯：



【实例 1-2】 由己二胺和己二酸聚合形成聚酰胺：

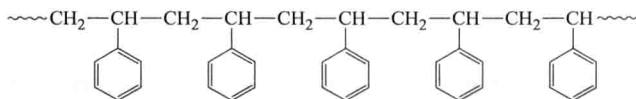


二、高聚物的基本术语

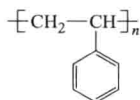
在描述高聚物时，常采用单体、结构单元、单体单元、重复结构单元及聚合度等术语。

高聚物的相对分子质量虽然很大，但都是由小分子通过一定的化学反应形成的，通常把用于合成聚合物的低分子化合物称为单体，也是合成高聚物的原料。如苯乙烯经聚合反应形成聚苯乙烯，苯乙烯就称为聚苯乙烯的单体；同样，己二胺和己二酸是聚酰胺的单体。

高聚物的形成过程可写成如下形式：



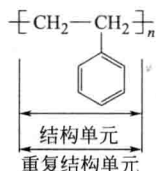
可见，聚苯乙烯分子是由许多苯乙烯分子的结构单元重复连接而成的。构成高分子链的基本单元称为结构单元，符号——代表高分子的碳链骨架。为方便起见，习惯写成：



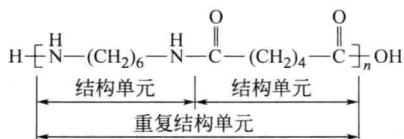
聚苯乙烯的结构单元与所用原料苯乙烯单体分子相比，除了电子结构有所改变外，其原子种类和各种原子的个数完全相同，这种结构单元又称为单体单元，且此结构在分子链中重复，故将此基本结构也称为聚苯乙烯的重复结构单元， n 代表重复单元数，称为聚合度，又俗称链节数，常以 $\overline{X}_n$ 表示。可见，像聚苯乙烯这类聚合物，单体单元、结构单元、重复结构单元都是相同的。

聚酰胺是由己二胺和己二酸两种单体合成的，由方括号里的单元重复连接而成，称为重复结构单元。但它的结构单元有两个，且合成中有小分子水生成，造成结构单元与单体的组成不同，这种结构单元不能称为单体单元。这类聚合物的结构单元和重复结构单元是不同的。

【实例 1-3】 聚苯乙烯



【实例 1-4】 聚酰胺



特例：聚乙烯和聚四氟乙烯，为了便于判断其单体单元，人们习惯写成 $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2\right]_n$ 和 $\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2\right]_n$ ，也就是不将 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CF}_2-$ 作为其结构单元（重复结构单元），而是把 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 看成其结构单元（重复结构单元）。

三、高聚物的聚合度及相对分子质量

高聚物作为材料使用的最基本要求就是要具有一定的强度。聚合物的强度与其相对分子质量大小密切相关，因此，高分子在合成、加工及应用时的一个重要参数就是相对分子

质量。

聚合度是衡量高分子大小的一个重要指标。由前面的聚合物结构式很容易看出，聚合物的相对分子质量 M_n 是重复单元或结构单元的相对分子质量 (M_0) 与重复单元数 (或结构单元数，聚合度) 的乘积，即： $\overline{M}_n = \overline{X}_n M_0$ $M_n = n M_0$ 。式中， $\overline{M}_n$ 代表聚合物的平均相对分子质量， M_0 代表结构单元的相对分子质量。

【实例 1-5】 以聚氯乙烯单体为原料，经聚合得到的聚氯乙烯按其用途不同其相对分子质量可在 5 万~15 万之间，其结构单元相对分子质量为 62.5，试计算其聚合度。

解： $\overline{X}_n = \overline{M}/M_0 = 50000 \sim 150000/62.5 = 800 \sim 2400$

说明一个聚氯乙烯大分子是由大约 800~2400 个氯乙烯单元构成的。

但对于聚酰胺、聚酯一类聚合物，平均相对分子质量是结构单元数 $\overline{X}_n$ 和两种结构单元平均相对分子质量 $\overline{M}_0$ 的乘积。

高聚物的相对分子质量与低分子化合物不同，是个平均值。原因是高聚物都是由一组聚合度不等、结构形态不同的一系列同系物的混合物所组成，该特点被称为高聚物相对分子质量的多分散性。一些常见的高聚物相对分子质量见表 1-1。

表 1-1 一些常见高聚物的相对分子质量

单位：万

塑 料	相对分子质量	橡 胶	相对分子质量	纤 维	相对分子质量
高密度聚乙烯	6~30	天然橡胶	20~40	涤纶	1.8~2.3
聚氯乙烯	5~15	丁苯橡胶	15~20	尼龙 66	1.2~1.8
聚苯乙烯	10~30	顺丁橡胶	25~30	维尼纶	6~7.5
聚碳酸酯	2~6	氯丁橡胶	10~12	聚丙烯(纤维级)	12~18

即使平均相对分子质量相同的聚合物，分子量分布也可能不同，主要是由于相对分子质量相等的各部分所占的比率不同所造成的。因此，除了平均相对分子质量外，分子量分布也是影响聚合物性能的重要因素之一。低相对分子质量部分将使聚合物的强度降低，相对分子质量过高的部分又将其在成型加工时塑化困难。从加工的角度来看，不同聚合物材料应该有不同的分布范围。如合成纤维的相对分子质量分布宜窄，合成橡胶的相对分子质量分布宜宽。

高聚物相对分子质量的多分散程度可用相对分子质量分散系数 HI 或相对分子质量分布曲线来表示。 HI 值接近 1，说明相对分子质量分布较窄； HI 值越大，表明相对分子质量分布越宽。

四、高聚物的分类

高聚物的种类很多，可以从不同的角度进行分类。

1. 根据高分子的来源分类

高分子按照其来源可分为天然高分子、半天然高分子和合成高分子。

(1) 天然高分子

自然界天然存在的高分子化合物，如淀粉、纤维素、明胶、蚕丝、羊毛、天然橡胶等。

(2) 半天然高分子

也称改性天然高分子，经化学改性后的天然高分子化合物，如硝化纤维素、醋酸纤维素。

(3) 合成高分子

由小分子化合物经聚合反应形成的高分子化合物，如由乙烯聚合得到的聚乙烯等。

2. 根据高聚物的性能和用途分类

聚合物主要用作材料, 根据制成材料的性能和用途, 一般分为塑料、橡胶、纤维、涂料、胶黏剂、离子交换树脂及功能高分子等。通常把塑料、橡胶和纤维统称为三大合成材料,

(1) 塑料

在一定温度和压力下具有流动性, 可塑化加工成型, 而产品最后能在常温下保持形状不变的一类高分子材料。塑料可分为热塑性塑料与热固性塑料两种。热塑性塑料可熔可溶, 在一定条件下可以反复加工成型, 对塑料制品的再生很有意义, 占塑料总产量的 70% 以上, 如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等; 热固性塑料不熔不溶, 在一定温度与压力下加工成型时会发生化学变化, 不可以反复加工, 如酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂等。

(2) 橡胶

在室温下具有高弹性的高分子材料称为橡胶。它在外力作用下能发生较大的形变, 当外力解除后, 又能迅速恢复其原来形状。橡胶具有独特的高弹性, 还具有良好的疲劳强度、电绝缘性、耐化学腐蚀性以及耐磨性等, 是国民经济中不可缺少和难以代替的重要材料。常见的有天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶等。

(3) 纤维

柔韧、纤细, 具有相当长度、强度、弹性和吸湿性的丝状高分子材料称为纤维。纤维可分为天然纤维和化学纤维。天然纤维指棉花、羊毛、蚕丝和麻等; 化学纤维指用天然或合成高分子化合物经化学加工而制得的纤维。化学纤维又分为人造纤维和合成纤维, 将天然纤维经化学处理与机械加工而制得的纤维称为人造纤维, 如人造丝(黏胶纤维); 由合成的高分子化合物经加工而制得的纤维称为合成纤维, 如聚酯纤维(涤纶)、聚酰胺纤维(尼龙)、聚丙烯腈纤维(腈纶)和聚丙烯纤维(丙纶)等。

实质上, 塑料、橡胶和纤维这三类聚合物有时很难严格区分。例如聚丙烯既可制成塑料制品, 也可制成丙纶纤维; 聚酰胺既可以做工程塑料又可做纤维。

3. 根据高分子主链结构分类

高分子化合物通常以有机化合物为基础, 根据主链结构, 可分为碳链、杂链、元素有机高聚物 and 无机高聚物。

(1) 碳链高聚物

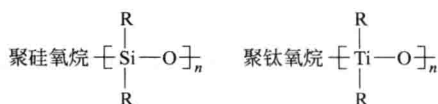
高分子主链完全由碳原子组成。绝大部分烯类和二烯类聚合物属于此类, 如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等, 详见表 1-2。

(2) 杂链高聚物

高分子主链中除碳原子外, 还有氧、氮、硫等杂原子。如聚甲醛、聚醚、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯等, 详见表 1-3。

(3) 元素有机高聚物

高分子主链中没有碳原子, 主要由硅、硼、氧、氮、铝、钛等原子组成, 但侧基由有机基团组成。如有机硅橡胶、聚钛氧烷等, 详见表 1-3。



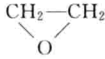
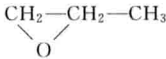
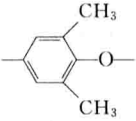
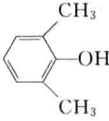
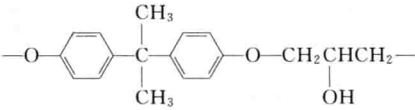
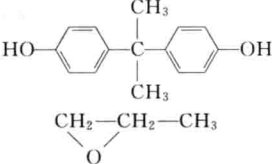
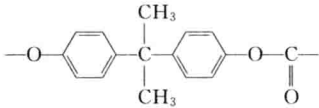
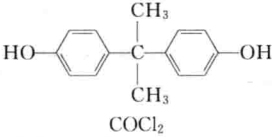
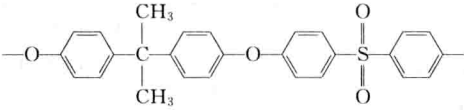
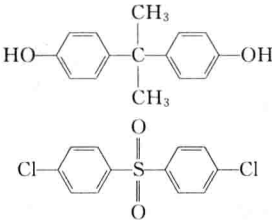
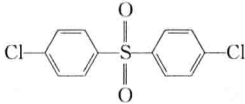
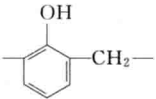
(4) 无机高聚物

高分子主链及侧链均无碳原子。如硅酸盐类等。

表 1-2 常见的碳链高聚物

高聚物名称	重复结构单元	单体结构	英文缩写
聚乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	PE
聚丙烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	PP
聚苯乙烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	PS
聚氯乙烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	PVC
聚偏二氯乙烯	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	PVDC
聚四氟乙烯	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	PTFE
聚三氟氯乙烯	$\begin{array}{c} -\text{CF}_2-\text{CF}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CF}_2=\text{CF} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	PCTEF
聚异丁烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	PIB
聚丙烯酸	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	PAA
聚丙烯酰胺	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	PAM
聚丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	PMA
聚甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	PMMA
聚丙烯腈	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	PAN
聚醋酸乙烯酯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	PVAc
聚乙烯醇	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}(\text{假想}) \\ \\ \text{OH} \end{array}$	PVA
聚丁二烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	PB
聚异戊二烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	PIP
聚氯丁二烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	PCP

表 1-3 常见的杂链高聚物及元素有机高聚物

高聚物名称	重复结构单元	单体结构	英文缩写
聚甲醛	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$\text{CH}_2=\text{O}$	POM
聚环氧乙烷	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$		PEOX
聚环氧丙烷	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$		PPOX
聚 2,6-二甲基苯醚			PPO
聚对苯二甲酸乙二醇酯	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	PET
环氧树脂			EP
聚碳酸酯		 COCl_2	PC
聚苯砜		 	PASU
尼龙 6	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	PA6
尼龙 66	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	PA66
聚氨酯	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ $\text{ONC}(\text{CH}_2)_6\text{CNO}$	
聚脲	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ $\text{ONC}(\text{CH}_2)_6\text{CNO}$	
酚醛树脂		 $\text{CH}_2=\text{O}$	
聚硫橡胶	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{S}}}-$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ Na_2S_4	PSR
硅橡胶	$-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-\text{CH}_3$	$\text{Cl}-\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-\text{Cl}$	

4. 根据高分子几何形状分类

(1) 线型高分子

没有支链的长链分子。其特点是热塑性的，加热可以熔融而且在适当的溶剂中可以溶解。如低压聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酯等。

(2) 支链型高分子

线型长链分子上带有长短不等支链的高分子。其特点与线型高分子相似，但热塑性和可溶性会随支化程度的不同而改变。如高压聚乙烯、接枝共聚物 ABS 树脂等。

(3) 体型高分子

由许多线型高分子或支链型高分子在一定条件下交联而成三维空间网状结构的高分子。其特点是在适当溶剂中可以溶胀，但不能溶解，受热可软化但不能熔化，强烈则分解，不可反复熔化。如固化后的酚醛树脂、脲醛树脂、硫化橡胶等。

五、高聚物的命名

天然高分子一般依据来源、化学性质、主要用途或功能有其专用名称。如纤维素（来源）、淀粉（用途）、酶（化学功能）、蛋白质（来源）、核酸（化学性质）等。

合成高分子的种类和用途繁多，一直以来并没有统一的命名方法，有时同一种聚合物会有好几种命名方法，现分别介绍如下。

1. 习惯命名法

习惯命名法是指依照单体或聚合物结构来命名的一种方法，分以下几种情况。

(1) 在原料单体或假想单体名称前面冠以“聚”字来命名

如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚己内酰胺等。但聚乙烯醇是由假想乙烯醇链节结构而命名的，实际上聚乙烯醇是聚醋酸乙烯酯的水解产物。

(2) 在单体名称（或简名）后缀“树脂”来命名

这种方法通常用来命名由两种或两种单体以上合成的共聚物，有时也会在两种单体中各取一个字来命名。如苯酚和甲醛的聚合产物称为酚醛树脂；尿素与甲醛的聚合产物称为脲醛树脂。

需要说明的是，树脂原意是指动物、植物分泌出来的半晶体或晶体，现已扩大到成型加工前的聚合物粉料和粒料，如聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等。

(3) 在单体名称（或简名）后缀“橡胶”来命名

如丁二烯与苯乙烯聚合产物称为丁苯橡胶；丁二烯与丙烯腈聚合产物称为丁腈橡胶；丁二烯聚合顺式结构产物称为顺丁橡胶等。

(4) 以聚合物的结构特征来命名

如对苯二甲酸与乙二醇的聚合产物称为聚对苯二甲酸乙二醇酯；己二酸与己二胺的聚合产物称为聚己二酰己二胺；2,6-二甲基酚聚合产物称为聚 2,6-二甲基苯醚等。有时也利用结构特征来命名某一类高聚物，如高分子主链重复单元中含有酯键（ $-\text{OCO}-$ ）的一类高聚物称为聚酯；类似的有聚醚（ $-\text{O}-$ ）、聚酰胺（ $-\text{NHCO}-$ ）、聚砜（ $-\text{SO}_2-$ ）等。

2. 商品命名法

商品名称主要是根据外来语来命名的，并且大多数用于合成纤维的命名，我国习惯以“纶”字作为后缀。如涤纶（聚对苯二甲酸乙二酯）、锦纶（聚己二酰己二胺）、腈纶（聚丙烯腈）、维尼纶（聚乙烯醇缩醛）、氯纶（聚氯乙烯）、丙纶（聚丙烯）等。

商品名称中比较典型的是尼龙，它代表聚酰胺一类聚合物。如尼龙 66 是己二胺和己二

酸的聚合产物,后面第一个数字表示二元胺的碳原子数,第二个数字表示二元酸的碳原子数,同理,尼龙 610 就是己二胺和癸二酸的聚合产物;如果尼龙名称后面只有一个数字的则是代表氨基酸或内酰胺的聚合物,如尼龙 6 是己内酰胺或 ω -氨基己酸的聚合物。

常见的还有由甲基丙烯酸甲酯聚合得到的片状产物称为有机玻璃;由玻璃纤维增强的不饱和聚酯或环氧树脂称为玻璃钢等。

3. 系统命名法

在 1972 年,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对高聚物提出了系统命名法,类似于有机物的命名方法,虽然比较严谨,但因使用上烦琐,目前尚未普遍使用。

4. 聚合物名称的缩写

人们在书写聚合物名称时,为了简便,常常写成英文缩写名,例如聚乙烯写成 PE,聚甲基丙烯酸甲酯写成 PMMA,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的三元共聚物写成 ABS 树脂,丁苯橡胶写成 SBR 等。常见的英文名称缩写见表 1-2、表 1-3。

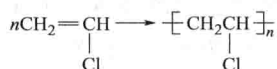
六、高聚物的形成反应

由低分子单体合成聚合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,常用的有以下几种。

1. 按单体与聚合物的组成与结构变化分类

(1) 加聚反应

加聚反应是加成聚合反应的简称,是单体经加成而聚合起来的反应,产物被称作加聚物。氯乙烯加聚生成聚氯乙烯就是一个典型的例子:



这类聚合反应的特点是聚合产物的结构单元与其单体组成完全相同,仅仅是电子结构有所变化;加聚物的相对分子质量是单体相对分子质量的整数倍。碳链高聚物的合成反应大多数都属于此类,如聚乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚异戊二烯等。

(2) 缩聚反应

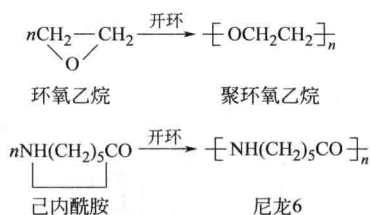
缩聚反应是缩合聚合反应的简称,是单体经多次缩合而聚合成大分子的反应,反应过程中还伴有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物的产生,产物被称作缩聚物。己二胺和己二酸反应生成尼龙 66 就是一个典型的例子:



这类聚合反应的特点是缩聚物中往往留有官能团的结构特征,如酰胺键—NHCO—、酯键—OCO—等;聚合物的结构单元要比单体少若干原子;缩聚物的相对分子质量不是单体相对分子质量的整数倍。杂链高聚物的合成反应多数属于此类,如聚酯、聚酰胺、酚醛树脂、脲醛树脂等。

(3) 开环聚合反应

杂链高聚物中有一部分产物结构类似缩聚物,但反应时无低分子副产物产生,且聚合产物与单体组成相同,又有点类似加聚。人们将环状单体聚合成线型聚合物的反应称作开环聚合反应。如环氧乙烷开环生成聚环氧乙烷,己内酰胺开环生成聚酰胺 6 (尼龙 6) 等。



2. 按聚合机理分类

随着对聚合反应研究的更加深入,在20世纪50年代Flory根据聚合反应机理和动力学的不同,将聚合反应分成连锁聚合反应和逐步聚合反应两大类。

(1) 连锁聚合反应

多数烯类单体的加聚反应属于连锁聚合反应。连锁聚合反应需要活性中心(活性种),单体与活性中心反应使链不断增长,活性中心可以是自由基、阴离子或阳离子,因而连锁聚合反应可分为自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合。连锁聚合反应由链引发、链增长、链终止等各步基元反应组成,各基元反应的速率和活化能差别很大,体系中始终由单体和高聚物组成,没有相对分子质量递增的中间产物,连锁聚合反应一般为不可逆反应。

(2) 逐步聚合反应

多数缩聚反应和加成反应属于逐步聚合反应。逐步聚合反应不需要特定的活性中心,是由低分子转变成高分子的过程,反应缓慢逐步进行。在反应初期,大部分单体很快聚合形成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物,随后,低聚物之间继续发生聚合反应,相对分子质量逐步提高,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系列中间产物组成,大多数逐步聚合反应为可逆反应。

按聚合反应机理分类既可以反映聚合反应的本质,也可以利用其特征来控制聚合速率和产物的相对分子质量等聚合反应的重要指标,因此,按聚合机理分类非常重要。

七、高分子材料的应用

材料是人类生产和生活的物质基础,与能源及信息技术并列成为现代科学技术发展的三大支柱。按其化学成分,材料可分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和复合材料四大类。高分子合成材料是20世纪用化学方法制造的一种新型材料,它具有不同于低分子的独特的物理、化学和力学性能,在短短的几十年内,高分子材料迅速发展,已与有几百上千年历史的传统材料并驾齐驱,原料来自石油、天然气和煤,其资源比金属矿藏丰富得多,目前,在相当程度上取代了钢材、水泥、木材和陶瓷等材料。高分子材料具有许多优良性能,是当今世界发展最迅速的产业之一,已广泛应用到电子信息、生物医药、航天航空、汽车工业、包装、建筑等各个领域。

高分子材料在人类的现代生活的衣、食、住、行、用等各个方面的应用更是不胜枚举,图1-1是一个家庭主妇在厨房里所看到的,几乎到处都有高分子材料。

随着高分子工业的快速发展,应用领域的逐步扩大,合成高分子材料的废弃量大为增加,对环境保护造成了极大的压力。现在世界各国大力推进“绿色”高分子,也称“环境友好”高分子。如用玉米和甜菜为原料,经发酵得乳酸,经本体聚合成聚乳酸,用它制成医用外科缝合线,可自降解掉,不用拆线;用它代替聚乙烯作为包装材料和农用薄膜,解决了这一领域令人头疼的大量废弃物的处理问题。以可再生的农副产品为原料代替日趋短缺的不可再生的石油资源,真正体现了绿色的内涵。

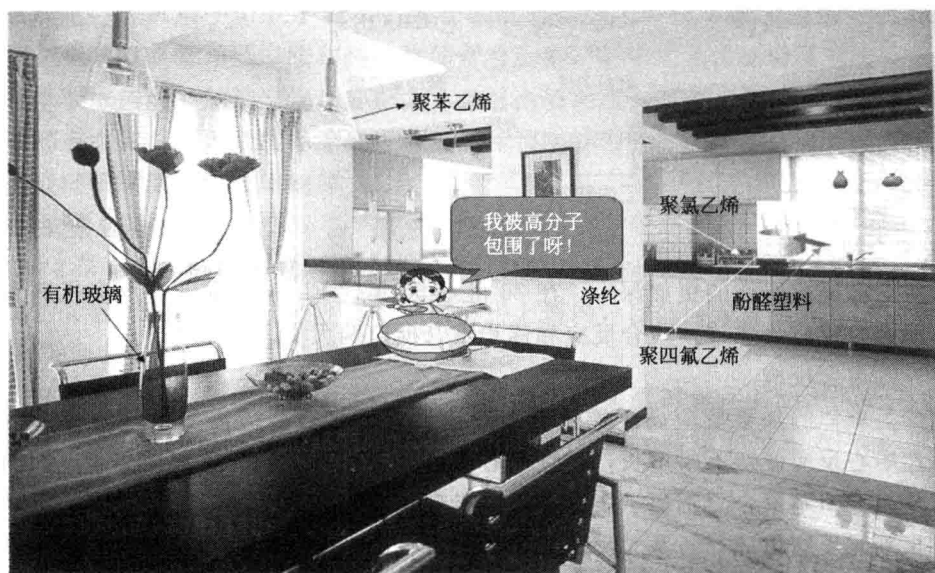


图 1-1 我们身边的高分子材料

任务二 高聚物的生产过程

【任务介绍】

如果将任务一中的 7 种单体进行聚合反应制备高聚物，尝试初步分析合成高聚物应包含哪些主要生产过程，单体是如何制备的，了解主要生产岗位的工作任务。

【相关知识】

一、高聚物单体的来源

高分子合成材料已广泛应用于各个领域，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，这里仅介绍石油化工路线。

采用石油化工技术路线的相关各工业关系如图 1-2 所示。



图 1-2 石油化工技术路线的相关各工业关系

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。

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。

二、高聚物的生产过程

高聚物的生产过程主要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等工艺步骤，每步工艺过程，都对产品的质量有影响。如图 1-3 所示。

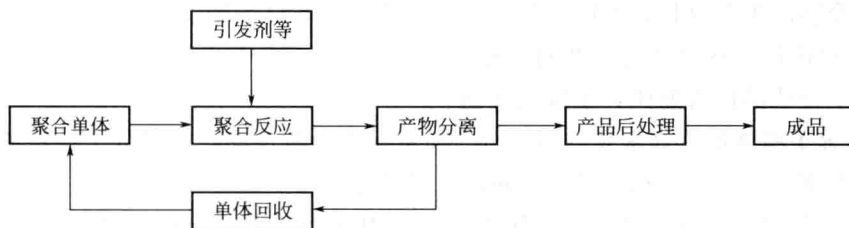


图 1-3 高聚物的生产过程

1. 生产过程描述

(1) 原料准备与精制过程

主要包括单体、溶剂、去离子水等原料的贮存、洗涤、精制、干燥、调整浓度等过程和设备。高聚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，贮存和输送过程应当考虑安全问题。此外，合成高聚物的生产中要求单体中杂质很少，纯度要求至少达到 99%，有害杂质不仅影响聚合反应速率和产物相对分子质量，还可能造成引发剂失活或中毒。尤其是烯烃及二烯烃单体中要求醛、酮、炔烃含量很少。除单体和溶剂外，所用水及助剂的配制也应达到聚合级要求。

(2) 引发剂的配制过程

主要包括聚合用引发剂和助剂的制造、溶解、贮存、调整浓度等过程。在引发剂的配制过程中，多数引发剂有受热后易分解爆炸的危险，所以要充分考虑不同种类引发剂各自的稳定程度。

(3) 聚合反应过程

主要包括聚合和以聚合釜为核心的热交换设备及反应物料输送过程及设备。聚合反应过程是高聚物合成工艺过程中的核心，也是关键的步骤，直接影响产物的结构、性能及应用。不同的聚合实施方法，聚合反应的控制因素不同。

(4) 产物分离过程

主要包括未反应单体的回收、脱除溶剂、引发剂、低聚物等过程与设备。聚合反应后所