

塑料聚合物科学与工艺学

下册

〔美〕 M. D. 贝贵尔 编

· 贾德民 姚钟尧 梁桂韶 吴振耀 译 ·

华南理工大学出版社

TQ320.63
07712
2

3

塑料聚合物科学与工艺学

下 册

【美】M. D. 贝贾尔 编

贾德民 姚钟尧 译

缪桂韶 吴振耀

钱定中等 校

华南理工大学出版社

内 容 简 介

《塑料聚合物科学与工艺学》是美国塑料工程师学会 SPE 丛书之一,是由美国塑料工程界的著名专家历时数年撰写而成的。该书在较高的科学理论水平上将高分子材料(主要是塑料)的基础理论与实际结合起来,对有关方面的新进展也作了论述。全书内容丰富,取材新颖,实用性强。

本书分上、下册出版。上册为聚合物材料科学部分(原书上篇),共九章,内容包括塑料聚合物的概述;聚合物溶液理论;分子量分布;微观结构及分析,热特性;形态学;力学性能;介电与光导性能;表面与介电性能等。下册为制品工艺学部分(原书下篇),共八章,内容包括合成与反应器设计;流变学;加工;添加剂制品设计;计算机在塑料加工中的应用;成品的物理测试;环境老化等。

本书适合于高等院校塑料和其他高分子材料合成、加工及应用专业的本科生、研究生、教师作教学参考书,亦可供有关科研和生产技术人员参考。

责任编辑 潘宜玲

〔粤〕新登字 12 号

Plastics Polymer Science and Technology

塑料聚合物科学与工艺学

下册

[美] M. D. 贝贾尔 编

贾德民 姚钟尧 译

缪桂韶 吴振耀

钱定中等 校

*

华南理工大学出版社出版发行

(广州 五山)

各地新华书店经销

中山大学印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 28.375 字数 691 千

1991 年 5 月第 1 版 1991 年 5 月第 1 次印刷

印数 1—2 500

ISBN 7—5623—0247—2/TQ·13

定价: 15.50 元

目 录

第十章 合成与反应器设计	(1)
10.1 引言.....	(1)
10.2 反应器设计要素	(2)
一、机理与动力学	(2)
二、反应工程	(6)
三、精制与回收	(7)
四、机械设计	(8)
10.3 反应器选择	(10)
一、单相聚合	(10)
二、多相聚合	(10)
10.4 反应器设计基础.....	(13)
一、传递方程	(13)
二、反应器分析技术.....	(15)
10.5 间歇反应器	(21)
10.6 管式流动反应器.....	(22)
一、固定壁装置	(23)
二、活动壁装置	(28)
10.7 搅拌型罐式反应器	(29)
一、热设计	(29)
二、停留时间分布	(31)
三、微混	(31)
四、瞬间操作	(36)
10.8 概述与归纳	(38)
10.9 符号表	(40)
第十一章 流变学	(42)
11.1 引言	(42)
11.2 基本概念	(42)
一、应力-变形	(42)
二、流动分类	(43)
三、聚合物共通的流动行为	(44)
四、流体分类	(49)
五、本构模型	(50)
六、粘弹性熔体的温度和压力依赖关系	(59)
11.3 流变表征	(63)
一、用粘度计测量	(63)
二、伸张流动	(68)

三、借助粘弹模型表征	(71)
11.4 流变学和组成	(72)
一、均一系统	(72)
二、非均一系统	(78)
11.5 流变学与加工	(79)
一、注射成型	(80)
二、纤维抽丝过程	(84)
11.6 概要	(85)
11.7 符号表	(86)
第十二章 加工	(88)
12.1 引言	(88)
12.2 挤出	(88)
一、设备	(89)
二、加工过程	(94)
12.3 抽丝	(97)
12.4 热塑性塑料的注塑成型	(97)
一、设备	(97)
二、加工过程	(101)
12.5 热固性材料的注塑成型	(104)
12.6 反应注塑成型	(104)
12.7 压制成型	(105)
一、设备	(105)
二、加工过程	(106)
12.8 压铸成型	(106)
12.9 吹塑成型	(107)
一、挤出吹塑成型	(107)
二、注塑吹塑成型	(108)
三、拉坯吹塑成型	(108)
12.10 滚塑成型	(109)
12.11 热成型	(109)
一、设备	(109)
二、加工过程	(110)
12.12 固相成型	(111)
12.13 压延	(112)
12.14 流延	(113)
一、溶液流延	(113)
二、单体流延	(113)
12.15 泡沫加工	(114)
一、可发性聚苯乙烯的模压成型	(114)
二、泡沫挤出	(114)
三、液态泡沫加工过程	(115)

四、结构泡沫塑料成型	(115)
12.16 增塑糊和稀释增塑糊的加工	(116)
12.17 辐射加工	(116)
12.18 机加工	(117)
12.19 粘合	(117)
一、机械锁紧	(118)
二、溶剂粘接	(118)
三、粘合剂粘接	(118)
四、熔融相焊接	(118)
12.20 装璜	(119)
一、上漆	(119)
二、印刷	(119)
三、真空镀金	(120)
四、电镀	(120)
12.21 概要	(120)
第十三章 添加剂	(123)
13.1 引言	(123)
13.2 添加剂产品	(123)
一、聚合用配合剂(催化剂和引发剂)	(123)
二、改性剂	(123)
三、稳定剂	(134)
四、填料和补强剂	(136)
13.3 配合方法(设备和技术)	(159)
一、直接加入	(159)
二、多用途浓缩物	(160)
三、用多大的浓度?	(160)
四、通用的与高级的配合设备	(160)
五、熔体输送	(160)
六、双螺杆系统商品	(161)
七、典型例子	(162)
13.4 概要	(164)
第十四章 制品设计	(165)
14.1 引言	(165)
14.2 调查研究的设计标准	(165)
一、最终应用和成本	(166)
二、竞争性产品和性能因素	(167)
三、生产需求量	(172)
14.3 材料的技术指标	(173)
14.4 制造上需要考虑的事项	(179)
一、加工工艺和设计技术比较	(180)
二、塑件结构诸要素	(182)

14.5	使用性能	(192)
14.6	设计定案之后	(194)
14.7	设计情况研究	(195)
一、	消费用品的设计	(195)
二、	工业用品的设计	(196)
14.8	概要	(199)
第十五章	计算机在塑料加工中的应用	(201)
15.1	引言	(201)
一、	计算机术语	(201)
二、	计算机技术状况	(203)
三、	计算机在塑料工业中的应用	(203)
四、	计算机程序	(203)
15.2	计算机程序介绍	(204)
一、	物理性能试验整理	(204)
二、	塑料加工操作的实际模拟	(245)
三、	计算机辅助研究(CAR)	(299)
15.3	概要	(302)
第十六章	成品的物理测试	(304)
16.1	前言	(304)
16.2	选择有用的物理测试程序	(312)
一、	已知用途的材料	(312)
二、	材料的一般评定	(313)
16.3	结果的解释	(313)
16.4	试样制备、采样和几何的影响	(315)
一、	试样制备	(315)
二、	试样采样	(315)
三、	试样几何形状	(316)
16.5	塑料本体力学性能	(317)
一、	力学性能谱测量	(319)
二、	准静态测试	(323)
三、	冲击和高速测试	(334)
四、	长期力学性能测试	(338)
16.6	表面力学性能	(346)
一、	压痕硬度	(346)
二、	刮痕硬度	(347)
三、	磨损、刮伤和耐磨性	(349)
四、	摩擦	(351)
16.7	电性能	(352)
一、	介电率和损耗因子	(352)
二、	绝缘电阻和电阻率	(355)
三、	介电击穿	(358)

四、抗电弧径迹性	(361)
五、静电荷	(362)
16.8 热学性能	(363)
一、热膨胀	(364)
二、热导率	(365)
三、比热	(367)
四、可燃性	(368)
16.9 光学性能	(371)
一、折射率	(371)
二、反射和透射——简单分析	(372)
三、反射和透射——专用的方法	(374)
四、颜色	(375)
五、光源和光谱接收器	(376)
16.10 其他物理性能	(377)
一、渗透性	(377)
二、密度	(381)
三、耐久性	(382)
16.11 概要	(382)
16.12 符号表	(383)
第十七章 环境老化	(385)
17.1 前言	(385)
17.2 物理环境的老化	(385)
一、机械应力	(385)
二、蠕变	(387)
三、周期性机械应力	(389)
四、深冷温度	(393)
五、热-机械行为	(394)
六、热-化学老化	(397)
七、电老化	(400)
17.3 化学环境的老化	(405)
一、湿度	(405)
二、化学环境	(409)
三、环境应力龟裂	(412)
17.4 大气老化	(417)
一、大气老化	(417)
二、塑料对环境的影响	(420)
三、太空环境	(422)
17.5 生物老化和生物医学	(426)
一、生物老化	(426)
二、毒物学	(428)
17.6 概要	(431)
参考文献	(433)

第十章 合成与反应器设计

10.1 引言

聚合物反应工艺是化学反应工艺中一个相当大的分支，而且，聚合物制造的全部过程所需的特有工艺几乎涉及整个化学工业的工艺基础。这种复杂性的原因之一是聚合物工业的许多定义中都包括了单体或低分子量齐聚物的制造过程。

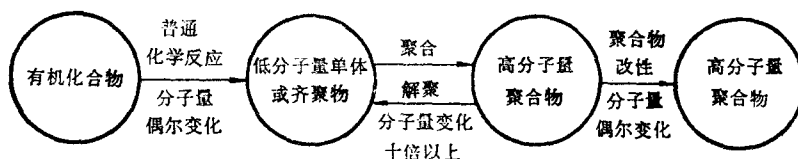


图 10.1 聚合反应的分类

图 10.1 说明聚合物反应可分为两类：聚合（或解聚）和聚合物改性，该图还有助于了解这两种反应与普通化学反应的差别。聚合反应可以定义为一个以单体或低分子齐聚物为起点而以高聚物为最终产物的过程。典型的平均分子量变化为几个数量级，而十倍的分子量变化是区分聚合反应与普通化学反应一种随意的但很有用的极小值。聚合物改性反应的起点与终点都是高分子量的聚合物，其主要目的在于改变聚合物结构而不是改变聚合物分子量。能形成二维或三维结构的交联反应，如果是以低分子量物质为起点可归入聚合反应；如果起始物已为聚合物，则视为聚合物改性。

根据这些定义，许多常见的聚合物的生产过程可以归入普通化学反应类中。例如，酚醛树脂（苯酚+甲醛）和环氧树脂（双酚 A+环氧氯丙烷）的工业生产过程都是首先形成低分子量齐聚物，只有在经过下一步的反应后才形成聚合物。从反应工程的角度来讲，利用分子量来区分聚合物生产过程也是可行的。酚醛树脂和环氧树脂生产过程的反应器设计与无数的化学反应并没有明显的不同。其反应物和产物的物理性质也与普通化合物相似，而且反应环境也与普通化学品生产过程相差不大。

聚合物反应工艺明显的复杂性的另一个原因，是聚合反应或聚合物改性是按多种机理进行的。在常规的化学反应器工程中，反应类型首先是根据它们是均相还是多相来划分的，然后再根据它们包含的相是气相、液相或固相再进一步分类。除气相均相反应外，其他类型的反应均可找到聚合物反应的实例。

很明显，要在一章书内概括所有的聚合物合成和反应器工艺是不可能的。因此，对重要而特有的聚合反应进行系统的概述，或对有广泛适用性但肯定仍不完全的反应器工艺的基本原理进行介绍，二者必须有所选择。这里主要讨论后者，因为主要的商业生产过程叙

述可以在其他资料中得到^[1~5]。本章着重强调能使聚合物体系在反应器工程方面产生独特的那些物理特性，特别是与聚合物熔体或浓溶液有关的高粘度和中低扩散系数方面。

对论题的这种初步的限制似乎太苛刻，因为这将使某些最广泛使用的聚合技术排除在外。乳液、悬浮和气相聚合均用一种低粘度相作载体或悬浮介质，以避免直接使用高粘度的聚合物熔体。由于这几种聚合过程很重要，也将予以简单讨论。但重点还是集中在那些不可能避免处理本体或熔融聚合物的情况，同时这是聚合物反应工程的一个方面，适用于一般的和有适当复杂性的处理中。

10.2 反应器设计要素

任何聚合物生产过程的工业发展都是一个高度交互作用并且往往也是反复的过程，此过程是从实验室化学家开始，倘若成功的话，则以生产工程师结束。从工艺学的观点来看，有四个要素决定着最终的设计，即机理与动力学、反应工程、精制与回收以及机械设计。本章主要讨论反应工程，特别是那些涉及聚合物熔体和浓溶液的设计问题。但是为了指出其背景情况和发展前景，整个工艺的其他方面也将予以讨论。

一、机理与动力学

特有的聚合反应机理数目仅受聚合物化学家们想象力的限制，实际上是无穷尽的。然而，在大多数情况下一种突出缩聚物与乙烯类加聚物之间差别的简单分类体系就足够。

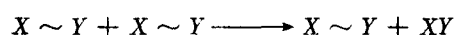
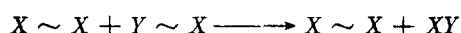
1. 缩聚物

缩聚物是工业上重要塑料中最早的并且可能是最大的一类，例如尼龙（二元酸和二元胺反应）、聚碳酸酯（双酚类化合物与光气反应）、聚酯（二元酸和二元醇反应）、聚砜（二氯二苯基砜和双酚类化合物反应）和聚苯硫醚（二氯苯和硫化钠反应）。

从两个双官能团的单体开始的典型缩聚反应在经一连串步骤后可得到高聚物。第一步反应可表示为：



后续反应有以下几种形式之一：



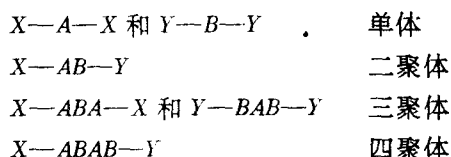
化学定量在大多数缩聚反应中至关重要，因为一种单体过量很快就会产生一种无反应活性的低分子量体系，且体系中所有的分子都有同样的端基，即均为 $X \sim X$ 或均为 $Y \sim Y$ （取决于最初哪一个反应物过量）。化学定量不重要的唯一情形是某些自缩聚和开环聚合反应，只有一种形式为 $X-A-Y$ 的反应物，所以能保证精确的化学定量。另外，化学定量是如此重要，以致于聚合反应必须在间歇式反应器中进行以允许高度准确的初始称量，接着可对反应物料进行滴定，得到具有足够分子量的聚合物。应该注意的是，化学定量很少直接用于控制聚合物分子量，因为当一种端基快耗尽时反应速率变得很慢。但是，调节化学

定量有可能得到非常高分子量的聚合物, 同时也可在最终分子量达到之前使反应终止。通常, 要使残留的端基在聚合后失活以避免在随后的加工过程中发生不希望的进一步反应。

缩合产物 XY 的处理在许多聚合物的制造中也是至关重要的。缩合反应往往是平衡控制的, 所以产物 XY 必须不断移开以使反应完全。大多数聚酯都是平衡控制类型, 根据它们特殊的化学反应, 其缩合产物为可溶性小分子如水、醇或酚。在低分子量时容易除去这种相对易挥发的组分, 但随着分子量和粘度的增加就变得越来越难。在反应的最后阶段常使用专门的像挤出机一样的设备, 该设备的设计是聚合物反应工程的一个独特方面。

当 XY 不溶于反应介质时产生典型的非平衡控制缩聚反应, 例如在聚砜和聚碳酸酯制造中氯化钠会沉淀出来。这种缩合产物的瞬时除去使反应器设计问题变得容易, 但会产生结构方面的问题, 或给下一步从粘性聚合物溶液中除去盐类物质带来困难。

从概念上来说缩聚反应动力学与一般化学反应动力学相似, 但缩聚反应中分子种类的数目为无限大:



等等。我们可以将这些不同分子的浓度表示如下:

$$\begin{array}{ll} A_i, & i = 1, 3, \dots, \quad (\text{分子形式: } X \sim X) \\ B_i, & i = 1, 3, \dots, \quad (\text{分子形式: } Y \sim Y) \\ M_i, & i = 2, 4, \dots, \quad (\text{分子形式: } X \sim Y) \end{array}$$

并假设所有的反应都是简单的二级反应, 写出每一个 A_i 、 B_i 、 M_i 的速率方程, 则在聚合反应的 earliest 阶段, 有方程

$$dA_1/dt = -2K_{11}A_1B_1 \quad (10.1)$$

该方程将与实验数据十分吻合, 因为在很大程度上此时只有两种分子即单体 A_1 和 B_1 。但是不久其他反应物将形成, 所以对 A_1 的完整速率方程必须包括能与之反应的所有 B_i 和 M_i , 如方程(10.2)所示:

$$\begin{aligned} \frac{dA_1}{dt} &= -2K_{11}A_1B_1 - K_{12}A_1M_2 - 2K_{13}A_1B_3 - \dots \\ &= -2A_1 \sum_{i=1,3,\dots} K_{1i}B_i - A_1 \sum_{i=2,4,\dots} K_{1i}M_i \end{aligned} \quad (10.2)$$

对于每一个其他的 A 、 B 和 M 也可写出类似的表达式, 例如方程(10.3):

$$\begin{aligned} \frac{dM_2}{dt} &= 2K_{11}A_1B_2 - K_{11}M_2A_1 - K_{21}M_2B_1 - K_{22}M_2^2 \\ &\quad - K_{23}M_2A_3 - K_{23}M_2B_3 - \dots \end{aligned} \quad (10.3)$$

该式表明在聚合反应的初始阶段二聚体的浓度将增加, 但到后来则减少。

在这类一般性问题中, 我们可以得到一组数量无限的常微分方程, 且每一个方程分别用于每一种反应物。对于以平均分子量和分子量分布作为时间函数的情况, 用这组方程常可精确地求解。但是这种解的特征取决于聚合反应所用的反应器类型。这就意味着每当反

反应器工程师希望使用一种新的反应器类型时,他必须首先从一组未解的微分方程开始。对于间歇式反应器和少数几个其他理想情况如完全混合搅拌型罐式反应器,则方程的解可在有关文献中查到。这些内容在本章的其他地方和第3章中讨论,亦可见 Peebles^[6]对现有结果的综述,以及 Amundson 和 Luss^[7]或 Chapple 和 Simon^[8]对用于推导这些结果的数学方法的概要。

对于不受缩合产物阻滞的间歇式聚合反应,其反应的微分速率方程组可积分得到以下形式的方程:

$$DP = DP(t, s, E) \quad (10.4)$$

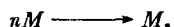
式中 DP 是数均聚合度; t 是在反应器中停留的时间; s 是化学计量比(对于完全的化学计量,则 $s=1$); E 是一个代表环境条件如温度和 pH 值的向量。要将方程(10.4)中的函数用明确的形式表示出来一般是不可能的,因为环境条件随聚合反应的进行而改变。例如,聚合时温度常会升高,这将影响速率常数 K 的大小。

方程(10.4)给出了作为时间函数的聚合度,同时了对了解总反应速率如估计反应的放热和获得比初期的 DP 更多的分子量分布情况也是十分有用的。对于给定的反应器类型,这种情报也可从微分方程组得到。用重均分子量与数均分子量的比——聚合物的多分散性(PD)常常足以表征分子量分布(见第三章)。对于许多缩聚反应来说,多分散性仅是聚合度的函数,而且在未反应单体的 $PD=1$ 与高聚物的 $PD=2$ 之间变化。这种情况与著名的弗洛里(Flory)分布^[9]相对应,且每当速率常数 K 与 DP 无关时就会产生。在缩聚产物阻碍进一步反应的可逆缩聚反应中也会引起弗洛里分布^[10]。

2. 乙烯基类加聚物

乙烯基类聚合物是目前商用塑料中最重要的一类,因为它们包括所有的聚烯烃、苯乙烯类、丁二烯类、丙烯酸类聚合物以及聚氯乙烯等。在乙烯基类加成聚合中有两种广泛使用的聚合机理。自由基聚合可得到无规分子取向的聚合物,是低密度聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯及其共聚物、聚苯乙烯及其共聚物(包括 ABS 和丁苯橡胶)的标准聚合过程。配位催化是在 50 年代末期开始更新发展的,它使聚合物具有高度受控的分子结构。高密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和聚丁二烯都是通过这条途径聚合得到的。

对于简单的乙烯基类均聚合,其典型化学反应可以表达为:



式中 n 通常是 1 000 左右。这种反应表示方法完全忽视了其机理,但它是一种对该反应的合理的工程上的近似。在任一瞬间都只有两种主要的分子,即单体 M 和聚合物 M_n 。增长中的大分子链的寿命很短,故活性链的浓度可被忽略。引发剂、催化剂、杂质等的浓度都归并到环境向量 E 中。因此可用方程(10.5)表示:

$$\text{聚合速率} = R_M(M, E) \quad (10.5)$$

反应速率 R_M 仅是单体浓度 M 和反应环境的函数。平均分子量和分子量分布也是如此。从反应器设计的观点来考虑,大部分必须的机理和动力学考虑都可归结为三个表达式,即反应速率, DP 和 PD 对 M 、 E 的函数式。

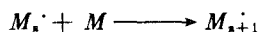
对于乙烯基类加聚物来说,其动力学方程的相对简单性源于以下的事实:作为一级近似,认为一旦形成的聚合物链不再进入以后的任何反应。当违背这种近似假设时,例如当大分子链向聚合物转移是一种重要过程时,就有必要使用类似于缩聚物的公式。自由基聚

合包括三个步骤：引发、增长和终止。引发可写为：

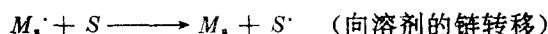
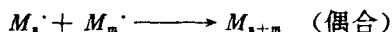


式中 $I \cdot$ 代表某些通过热引发或化学引发剂（如过氧化物）自发形成的“初级”自由基。引发剂自由基和单体 M 反应形成链长为 1 的活性聚合物。

增长步骤紧接着迅速发生而形成高聚物：

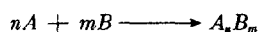


增长的自由基链通过下列任何一种反应机理进行终止：



所有这些终止机理都形成无活性的聚合物链，但仅偶合和歧化两种机理使自由基的总浓度减少。究竟哪一种终止机理重要是随特有的化学本质而变化的。苯乙烯聚合是偶合终止，而在能产生典型热引发的较高温度下则通过向单体的链转移而终止；甲基丙烯酸甲酯几乎全部为歧化终止；向聚合物的链转移是低密度聚乙烯的支化机理，而向溶剂的链转移则用于控制 ABS 聚合中的分子量。对于大量的特殊反应机理，已推导出它们的理论分子量分布^[6,11~13]（亦见第 3 章）。对各种理想反应器也可进行理论计算，这将在本章后面部分进行讨论。

对于简单的乙烯基类共聚合反应，其典型反应可表示为：



式中 $A_n B_m$ 符号是指在一个单一的分子链上两种组分或多或少的随机排列。对于一个 50/50 的共聚物，其典型的结构可能是：



乙烯基类共聚合反应的动力学公式类似于均聚合，但必须有两个类似于方程(10.5)的速率方程，且每种单体各一个。假设增长阶段是简单的双分子动力学，则可以写出方程：

$$\frac{dA}{dt} = -K_{A'A'} A - K_{B'A'} B A \quad (10.6)$$

和方程

$$\frac{dB}{dt} = -K_{A'B'} A B - K_{B'B'} B B \quad (10.7)$$

方程(10.6)仅说明单体 A 或与含有 A 端基的聚合物链（这些活性分子表示为 A' ）反应而消失，或与含有 B 端基的聚合物链（表示为 B' ）反应而消失，且单体 A 的任何一种消失方式都忽略了引发或终止，对于长链分子这种忽略是合理的。对于单体 B 来说，方程(10.7)也说明了类似的问题。

至于自由基浓度，假设引发速率与终止速率相等从而自由基的总数目保持不变往往是合适的。把这种假稳态假设独立用于 A 和 B 链就可得到方程(10.8)

$$\frac{dA'}{dt} = K_{B'A'} B A - K_{A'B'} A B = 0 = \frac{dB'}{dt} \quad (10.8)$$

方程(10.6)、(10.7)、(10.8)联立可得共聚物组分方程如下：

$$\frac{dA}{dB} = \frac{A(\gamma_A A + B)}{B(A + \gamma_B B)} \quad (10.9)$$

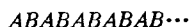
式中 γ_A 、 γ_B 为熟知的共聚物反应速率比（即竞聚率）。这些比率决定了聚合物中两种单体的总浓度，也决定了一条聚合物链内 A、B 单元各种序列出现的几率。倘若聚合反应是按自由基机理进行的，可以发现反应比率对反应的环境并不敏感^[9]。Ham^[14]给出了共聚合理论的综合处理方法，并列出了大多数有重要工业用途的单体的反应速率比。

反应速率比与增长速率常数有关，如 γ_A 是 $K_{A \cdot A}$ 与 $K_{A \cdot B}$ 之比，由此可以比较 $A \cdot$ 链与单体 A 及与单体 B 的反应倾向。然而，相对单体浓度也影响反应速率。这两种影响的结合可以用反应几率来处理，即方程(10.10)：

$$A \cdot \text{链与单体 A 的反应几率} = \frac{\gamma_A A}{\gamma_A A + B} \quad (10.10)$$

因此，当 γ_A 大或当 A 的浓度大时， $A \cdot$ 链将与自身单体 A 反应。相反，当 γ_A 小或单体 A 的浓度小时（与单体 B 浓度比较）， $A \cdot$ 链就与单体 B 反应。

如果 $\gamma_A < 1$ 同时 $\gamma_B < 1$ 时，每一种单体更倾向于与相对的自由基反应，得到的共聚物就趋向于交替结构：



这种情形相当普遍，例如 α -甲基苯乙烯与丙烯腈体系，其 $\gamma_A = 0.10$ ， $\gamma_B = 0.06$ ，如果两种单体浓度近似相等，则共聚物将是非常好的交替结构。

如果 $\gamma_A < 1$ 而 $\gamma_B > 1$ ，则共聚物自然趋向于短链 A 段之后连接长的 B 链段，但这种自然倾向可通过化学计量来克服。例如，假设 $\gamma_A = 0.5$ ， $\gamma_B = 2.0$ ，为得到组分是 50/50 的共聚物，可使方程(10.9)中 $\frac{dA}{dB} = 1$ ，即有 $2B = A$ ，因此单体 A 的浓度必须是单体 B 的两倍，才能得到组成是 50 : 50 的共聚物。然而在这些条件下，各种反应几率都等于 0.5，且共聚物是完全无规的。 $\gamma_A < 1$ 而 $\gamma_B > 1$ 的体系又是十分普遍的，例如 α -甲基苯乙烯-苯乙烯体系的 $\gamma_A = 0.10$ ， $\gamma_B = 1.25$ 。

如果 $\gamma_A > 1$ 同时 $\gamma_B > 1$ ，则两种单体都趋向于均聚合而形成嵌段共聚物结构：



但结果表明这种体系极少，商用嵌段共聚物要通过更为特殊的和按顺序的反应来制备。

3. 其他聚合机理

其他机理也偶尔用于特殊的聚合物中。一个熟悉的例子是在聚苯醚的制备中所使用的氧化耦合机理，这个聚合反应和其他大多数新的聚合方案都赋予增长聚合链以长寿命，所以它们的动力学和分子量分布常与缩聚反应相似。

二、反应工程

反应工程是以特定的机理和动力学方程开始而以反应器设计结束的过程。这种设计为在工业规模上实施反应提供了在经济上和机械上有吸引力的手段。设计过程的总目标是提供具有最佳的停留时间、温度、组成和流动机械剪切力的聚合反应环境，同时这种设计在提供产品性能与产品成本最佳结合方面也是最优的。

在对设计过程进行冷静的观察以前,值得强调一下的是反应器工程师应该不断向他自身任务的约束挑战,这是因为由聚合物化学家所完成的最初聚合反应配方常需过多的溶剂、过多的精制步骤、过高温度下过长的反应时间以及使用难以实现的回收过程。任何新过程商业开发或现有过程的改进都需要化学家与工程师间经常的相互协调行动。在一个最终的反应器出现以前,化学家发现他可用低纯度的单体,而工程师则发现结构中的某些外来材料实际上并不需要,等等。在最佳的状态下这种相互作用和迭代过程会产生非常令人惊奇的结果。高密度聚乙烯的最初过程是利用低效催化剂和大量的溶剂来生产聚合物,使它几乎昂贵到工程塑料的水平。HDPE 的最新生产过程肯定是最精巧的,也可能是到目前为止所设计的聚合反应中最便宜的,而且从低压气体到固态颗粒聚合物是一步进行的。

三、精制与回收

在聚合物工厂中精制与回收工段的常见操作单元是洗涤、过滤、凝聚、脱气和干燥。

1. 洗涤

洗涤是指在正常条件下对聚合物溶液进行水相抽提并通过凝聚除去杂质、反应副产物和水溶性溶剂。非水相溶剂抽提可看作是洗涤的变异。当对聚合物溶液进行洗涤时,要求相当低的粘度,因而要对聚合物浓度进行严格的限制。最典型的是对缩聚聚合物进行洗涤,也对凝聚的乳液聚合物进行洗涤以除去界面活性剂,但在这种情况下聚合物是以半固态形式进行处理的。

2. 过滤

过滤有时也用于缩聚过程以除去固体物如盐类。聚结 (Coalescing) 过滤器可用来除去聚合物溶液中的分散液相,常作为洗涤后的精制步骤。这两种形式的过滤最好都在低聚合物浓度下进行。

3. 凝聚

凝聚是指用于回收聚合物的两个不同的单元操作。其一是破乳,常通过调整水相的 pH 值来达到;其二是一个贯穿本章大部分的定义,指的是在溶液中加入一种非溶剂使聚合物沉淀。这种技术常用于实验室制备中,但进行放大试验时则受到严重的经济挑战。要使该过程实用化,必须将聚合物制成固态颗粒的形式,这就要求聚合物在溶剂中有低的初始浓度和非溶剂对溶剂的高比率。

4. 脱挥发分

脱挥发分是聚合物工业上的术语,指通过升温和减压来除去聚合物熔体中的易挥发组分。挥发物常常是剩余的单体或用于聚合中的溶剂。溶剂浓度高时部分脱挥发功能可以通过沸腾或闪蒸聚合物溶液来完成,但最后阶段需使用专门的装置如排气式挤压机来完成。溶剂浓度低时脱挥发受扩散控制,且对整个设备来说常常是速率有限的过程。脱挥发的经济性往往是重要的,这就迫使反应器设计向高聚合物产率和低溶剂浓度方向发展。

5. 干燥

干燥是指除去固体颗粒如凝聚物或悬浮珠粒中的易挥发物。尽管过程中的表面湿气可被明显除去,但许多干燥操作的真正目的是除去包含在内部的挥发组分。干燥过程易于掌握和扩大,但由于扩散率很低,为了经济可行,固体颗粒必须是很小或多孔性的。幸运的是,通过用非溶剂沉淀得来的凝聚物常常是小而多孔的。

沥滤 (Leaching) 从概念上讲与干燥相似, 但聚合物颗粒是被液体包围而非气体所包围, 所以沥滤仅偶而用于把起泡剂等反应物扩散到聚合物的过程中。

聚合物精制和回收的所有过程都与反应器工艺有强烈的相互作用。洗涤和过滤是两个普通的精制步骤, 它们需要低粘度, 从而需要低的聚合物浓度。用非溶剂沉淀的凝聚作用是精制和回收相结合的过程, 它也需要低的聚合物浓度。把干燥作为最后的精制步骤时, 整个聚合过程可以扩展到仅处理相对无粘性液体和固体颗粒。但这个过程往往相当昂贵, 因为内部溶剂的再循环和回收速率将比聚合物的全部过程高 10~100 倍。

脱挥发分常用于许多本体聚合中。这些聚合除了需除去残留单体或溶剂外, 常常不需要其他净化步骤。它们也能反应到很高的聚合物浓度。即使是在稀溶液和需要净化时, 脱挥发分往往仍在经济方面优于凝聚。但是大多数的脱挥发技术需要较高温度, 可能影响树脂的稳定性。

四、机械设计

在聚合物工业的早期, 反应器工程师曾花费大量的时间和精力来设计自己的专用设备以处理聚合物熔体。齿轮和螺旋泵、单螺杆和双螺杆挤出机、反应器和特殊的搅拌器都被设计出来且均基于同一类原理。现在专利文献上有许多利用较多的标准件制造而成的灵巧的机械装置, 而且其机械设计也较为简单。这显然也是聚合物工业的发展趋势。如果不可能避免处理粘性熔体的聚合物的话, 就应该用尽可能少活动件的简单坚固的设备来处理。专用的定制设备往往基建成本和维修成本很高, 因此希望在这里提到的几点考虑将继续这种朝简单化而不是机械复杂化的趋势。

小型的实验工厂有时在简单性探索方面是例外。这种常规的实验工厂致力于单一产品和单一过程, 因此规模较小而且其产品比后来建成的工厂要灵活些。然而也有通用的实验工厂意在通过许多不同的过程小规模制备许多不同的聚合物。这些工厂的主要目的, 不在于开发已知材料的最终生产过程, 而在于制备许多用于性能评价和市场探测的新材料。因此它们的设备很明显必须是非常灵活的, 且能够在极端的条件下操作。图 10.2 就是一种理想的适于这种通用试验工厂的反应器系统。其设计特点如下:

主要的反应器在 2.53MPa 和 350℃ 下操作。

结构材料适用于有强酸、强碱和氯化物的场合。

夹套式加热或冷却系统。

顶进式搅拌器 (适用于涡轮和其他高速搅拌器)。

底进式搅拌器同时带有整体卸料螺杆 (适用于螺旋叶片式搅拌器和锚式搅拌器)。

高架冷凝器并附有蒸馏柱和油水分离器。

带有热交换器的外部循环回路。

允许仪器和管道入口通过容器的柔性凸缘装配。

这种容器很少或从未把所有组件一起使用进行操作, 但这些组件根据需要有选择地用于某一特殊反应中。该反应器不可能处理所有可能的聚合反应, 但能适用于许多较普遍的聚合反应。它可进行间歇或连续操作以及乳液、悬浮、溶液或本体聚合。该反应器的最大局限是不适于高蒸汽压或高聚合物浓度的情况。典型的通用型反应器常常是在聚合物浓度为 75% 以下操作的, 所以需要下流式回收装置。尽管完备的小规模试验性工厂可提供各种

精制设备，但双螺旋挤压机是最好的唯一选择。

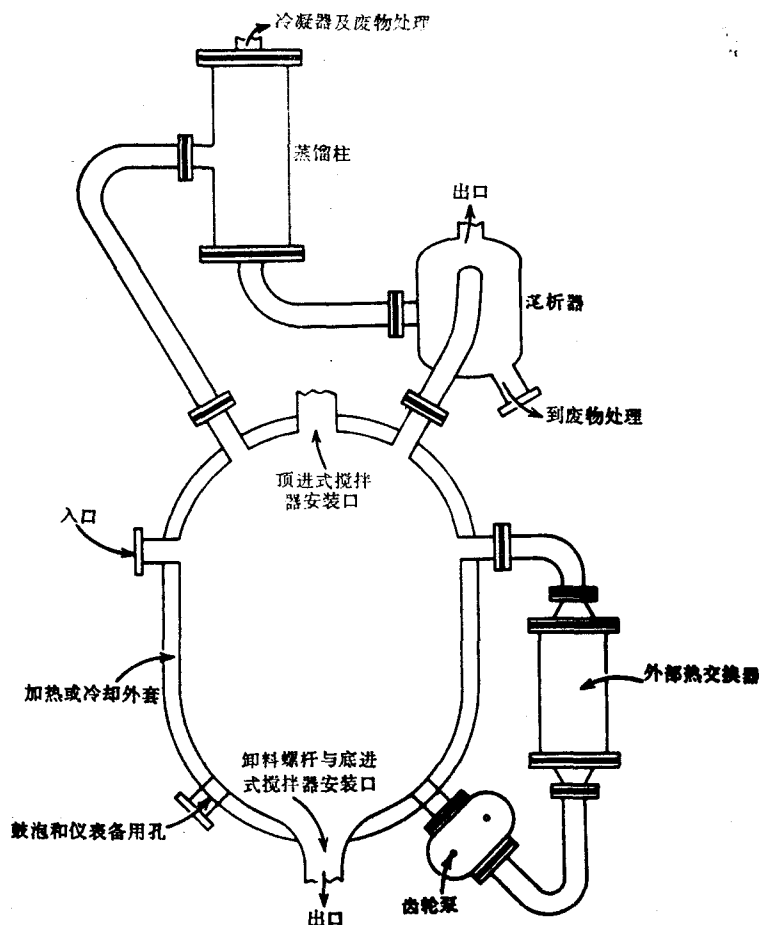


图 10.2 供通用性实验工厂用的聚合反应器

聚合反应中最好的通用型搅拌器是斜刮板式涡轮。通过使用大直径的涡轮（为容器直径的 50~75%），可以适应粘性很大的反应物。但粘度在 $10\sim 100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上时，更常使用螺旋带式搅拌器。图 10.3（略）表明带有离心螺杆的顶进式螺旋带式搅拌器的设计与操作。如图 10.2 所示，底进式搅拌器对于粘度很大的物质具有某些优点。当这种搅拌器转动时，在容器壁上产生向上的物流，而与此相对应产生的位于中心的向下物流将有助于容器排料。实际上，中心螺杆的行程可达到容器底部，故搅拌器轴本身也相当于一个单螺杆挤出机。

对于高度假塑性或剪切稀释性液体，即使是螺旋带式搅拌器也被证明是不适用的。虽然反应物完全可能脱离反应器内壁并随搅拌器旋转，但结果使液体内部不能产生相对运动。对这类极端问题的唯一解决方法就是利用像打蛋机那样的双重运动式搅拌器。从工业的角度来看，这些设计是很特别的和昂贵的，因此实际使用中常通过改变操作条件来加以避免。通常，反应器工程师在选择特殊的设计方面有很大的自由度。