

“十五”国家重点图书 新领域精细化工丛书

高分子合成用助剂

XINLINGYU JINGXI HUAGONG CONGSHU

徐溢 曹京 郝明 编

化学工业出版社

精细化工出版中心



“十五”国家重点图书

新领域精细化工丛书

高分子合成用助剂

徐 溢 曹 京 郝 明 编

化 学 工 业 出 版 社

精 细 化 工 出 版 中 心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子合成用助剂/徐溢, 曹京, 郝明编. —北京:
化学工业出版社, 2002.1
(新领域精细化工丛书)
ISBN 7-5025-3428-8

I. 高… II. ①徐…②曹…③郝… III. 高聚物-
人工合成-助剂 IV. TQ047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 069889 号

新领域精细化工丛书

高分子合成用助剂

徐溢 曹京 郝明 编

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 马燕珠

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9 1/4 字数 262 千字

2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3428-8/TQ·1416

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

精细化工，特别是那些尚未形成行业的新领域精细化工具有门类广、产品品种繁多、技术密集程度高、附加价值高、保密性强、市场竞争激烈等特点；它能为国民经济各部门及人民生活提供多品种、高质量、专用或多功能的精细化学品，已成为一个国家综合技术水平的重要标志之一，并成为国内外竞相发展的重点。

经过“六五”、“七五”、“八五”、“九五”四个五年计划的实施，精细化工在中国已初具规模。“十五”期间，中国将进一步加快精细化工，特别是新领域精细化工的发展。调整现有企业产业结构和产品结构，提高精细化率，提高经济效益是我们共同的目标。

为了配合我国精细化工的迅速发展，推动新领域精细化工尽快形成行业，加快普及这方面的生产和应用知识，推广精细化学品制造和应用技术，我社在中国化工学会精细化工专业委员会的大力支持下，组织国内各行业专家编写了一套《新领域精细化工丛书》。丛书共 18 本，将陆续出版。

食品添加剂	饲料添加剂	生物化工产品
水处理化学品	造纸化学品	油田化学品
电子化学品	胶粘剂	皮革化学品
信息记录材料	纤维素衍生物	工业杀菌剂
缓蚀剂	混凝土外加剂	气雾剂
高分子合成助剂	有机颜料	印染助剂

本丛书分别按行业或门类介绍国内外精细化工最新技术和产品及发展趋势；同时，也结合国情反映我国精细化工研究开发、生产和应用的成果。全书内容技术含量高、实用性强。希望本丛书能对精细化工行业的广大从业人员有所帮助。

化学工业出版社

2001 年 1 月

前 言

高分子合成材料以其特有的优异性能，近年来得到迅猛发展。除了塑料、合成纤维、合成橡胶这三大类合成材料外，其他如涂料、油漆、胶粘剂等精细化工所用的高分子合成材料更是品种繁多、数目巨大，已是人类生活、生产必不可少的重要材料。目前大规模生产的通用高分子材料、特种及工程高分子材料的制品已上万种，在其中助剂是高分子生产中必不可少的化学品。助剂能赋予制品的特殊性能，如延长使用寿命、扩大应用范围、改善加工性能、提高加工效率、加速反应进程、提高产品收率等等。一般助剂通常分为两大类，高分子合成助剂和高分子加工助剂。本书主要针对前者进行讨论。

高分子合成材料聚合工艺和单体制备过程中采用的所有药剂统称为合成用助剂，它们包括催化剂、引发剂、乳化剂、悬浮剂、调节剂、终止剂、阻聚剂，并把溶剂、第三单体等等。高分子合成助剂在反应系统中的用量虽然不多，但它们所起的作用却非常显著，既可以改变反应的速度和方向，提高选择性和转化率，又可以引发、阻聚和终止聚合反应；既能为聚合反应提供相适应的介质条件，使反应顺利地进行，又能调节高聚物分子量的大小和分子量的分布，保证产品质量，改善产品性能。

本书内容共分十章，分别是第一章绪论、第二章催化剂、第三章引发剂、第四章乳化剂、第五章分散（悬浮）剂、第六章调节剂、第七章阻聚剂和缓聚剂、第八章终止剂、第九章溶剂和第十章其他助剂，这些基本囊括了高分子合成过程所用的各类加工助剂。本书的编写参考和汲取了多种书籍和相关专业杂志有关内容的所长，同时还从工业生产与应用实际出发，简明介绍了大量合成助剂的品种、性质特点、作用机理、应用特点等。

由于各助剂品种特点不同，收集的相关资料有多少之分，所有这些助剂的品种每年都在变化和增加，而且在编写过程中我们也希望能介绍一些较新的研究动态，因此在编写过程中，虽然我们尽量使行文风格一致，但仍有部分章节风格格式难以统一。

在本书编写过程中，承蒙有关单位和很多同行的支持和协助，在此表示感谢。

由于我们水平有限，收集的资料和数据也难免不完全，书中内容选择和文字表述上均可能出现一些缺点和不足，恳请读者和同仁指正。

编者

2001年11月29日于重庆

内 容 提 要

本书先简要地介绍了高分子科学与工业的现状和发展趋势，详细阐述了各种高分子合成用助剂的类型、作用、应用原理及选用原则等，包括催化剂、引发剂、乳化剂、分散（悬浮剂）、调节剂、阻聚剂和缓聚剂、终止剂、溶剂及其他助剂如第二三单位、螯合剂、活化剂、稳定剂、消泡剂等，并列举了常用及新型高分子合成用助剂的品种、结构、物化性能、用途与生产工艺过程。

全书内容丰富，既有一定的理论性，也有较强的实用性，对从事高分子合成及助剂开发与生产的技术人员及高校师生有较强的参考价值。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 高分子设计与合成方法	1
1.2 高分子生产特点及合成助剂	2
第二章 催化剂	5
2.1 概述	5
2.2 分类	5
2.3 离子聚合催化剂	7
2.3.1 阳离子聚合催化剂	7
2.3.2 阴离子聚合催化剂	11
2.4 配位聚合的催化剂	13
2.4.1 配位聚合概述	13
2.4.2 配位聚合催化剂分类	15
2.4.3 齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 型催化剂	16
2.4.4 实用配位聚合催化剂的实例	34
2.5 缩合聚合催化剂	45
2.5.1 羰基加成消除反应的催化剂	46
2.5.2 聚酯反应的催化剂	47
2.6 活性聚合催化剂	49
2.6.1 基团转移聚合催化剂	50
2.6.2 羟醛基团转移聚合催化剂	55
2.6.3 易位聚合中的催化剂	57
2.6.4 环烯烃配位聚合用催化剂	61
第三章 引发剂	71
3.1 自由基聚合的引发剂	72
3.1.1 自由基聚合引发剂的类型	72
3.1.2 引发剂的分解速率和半衰期	82
3.1.3 引发剂效率	85

3.1.4	引发剂的选用	88
3.2	离子聚合引发剂	89
3.2.1	阳离子聚合引发剂	90
3.2.2	阴离子聚合引发剂	94
3.2.3	配位聚合引发剂	98
3.2.4	自由基聚合与离子型聚合中所用引发剂的区别	99
3.3	开环聚合引发剂	100
3.4	活性聚合引发剂	101
3.4.1	活性阳离子聚合引发剂	101
3.4.2	活性阴离子聚合引发剂	106
3.4.3	基团转移聚合 (GTP) 引发剂	107
3.4.4	羟醛基团转移聚合引发剂	112
3.4.5	镧系金属有机络合物引发的活性聚合	113
3.4.6	金属-卟啉络合体系引发的活性聚合及不死聚合	116
3.4.7	活性自由基聚合引发剂	117
3.5	大分子引发剂	120
3.5.1	大分子偶氮化合物	120
3.5.2	大分子过氧化物	122
3.5.3	大分子引发剂在嵌段共聚中的应用	124
3.6	常见及新型引发剂	125
3.6.1	偶氮类化合物	125
3.6.2	有机过氧化物	127
3.6.3	无机过氧化物	139
第四章	乳化剂	142
4.1	概述	142
4.2	乳化剂的分类	143
4.2.1	阴离子型乳化剂	143
4.2.2	阳离子型乳化剂	144
4.2.3	非离子型乳化剂	145
4.2.4	两性乳化剂	145
4.3	乳化剂的作用原理	146
4.3.1	乳化剂在乳液聚合中的作用	146
4.3.2	乳化剂的临界胶束浓度及其影响因素	150

4.3.3 胶束的形状与大小	154
4.4 乳化剂的选择	156
4.4.1 基本概念	156
4.4.2 选择乳化剂的原则	159
4.4.3 经验法选择乳化剂	160
4.4.4 乳化剂对乳液聚合反应的影响	163
4.5 常用及新型乳化剂	167
4.5.1 常用乳化剂	167
4.5.2 新型乳化剂	172
第五章 分散(悬浮)剂	176
5.1 分散剂的类型	178
5.1.1 表面活性剂	178
5.1.2 分散剂的类型	179
5.2 分散剂的原理概述	181
5.2.1 HLB 值	181
5.2.2 分散剂的分散原理	182
5.3 超分散剂	189
5.3.1 超分散剂的结构特点及其应用	189
5.3.2 超分散剂的锚固机理	190
5.3.3 超分散剂的稳定机理	191
5.3.4 超分散剂的选用	191
5.3.5 常用超分散剂	194
5.4 常用新型分散剂	195
5.4.1 非水溶性无机分散剂	195
5.4.2 水溶性有机高分子	196
5.4.3 国内外复合分散剂类型简介	199
5.4.4 分散剂助剂	201
5.4.5 其他分散剂	205
第六章 调节剂	207
6.1 概述	207
6.2 调节剂的种类	207
6.3 调节剂效率及消耗速率	210
6.3.1 衡量调节剂效率的技术指标	210

6.3.2 影响调节剂消耗速率的因素	213
6.4 调节剂对聚合物分子量及分子量分布的影响	217
6.5 常用及新型调节剂	220
6.5.1 常用调节剂	220
6.5.2 新型调节剂	221
第七章 阻聚剂和缓聚剂	224
7.1 概述	224
7.2 原理及分类	224
7.2.1 概况	224
7.2.2 阻聚剂的阻聚能力及选用	225
7.2.3 阻聚剂类型	228
7.3 常见阻聚剂	232
第八章 终止剂	235
8.1 概述	235
8.2 分类及原理	236
8.3 终止剂效率及选择	238
8.4 常见终止剂	239
第九章 溶剂	242
9.1 概述	242
9.2 高分子合成用溶剂选用	242
9.3 各类聚合过程用溶剂	245
9.3.1 自由基聚合中溶液聚合用溶剂	246
9.3.2 离子型聚合用溶剂	249
9.3.3 缩合聚合用溶剂	254
9.3.4 共聚合用溶剂	259
9.4 常用溶剂	262
第十章 其他助剂	269
10.1 第二三单体	269
10.2 螯合剂	277
10.3 活化剂	281
10.4 稳定剂	284
10.5 消泡剂	295
参考文献	299

第一章 绪 论

高分子合成材料是石油化工主导产品，是高技术、高性能、高效益、技术密集型的产业，是当今高新技术的集中体现。目前生产合成高分子材料工厂的规模，小的厂年产数万吨，大的企业年产达数十万吨。聚乙烯从单体到合成高分子生产规模每年为 30 万~40 万吨，小的企业每年为 10 多万吨，而且生产为多品种，一个大型企业可同时生产合成树脂、合成橡胶及合成纤维。这样的企业原料综合利用，能源消耗合理，设备利用率高，生产控制集中，大大节约了投资和劳动力，生产成本低，所以投资高分子合成材料有很高的经济效益。

1.1 高分子设计与合成方法

进行分子设计，希望能制得合乎人们要求的新的分子，结构及物性关系的研究是极为重要的，要实现设计的要求，主要是通过合成反应使生成分子的结构、组成及物性达到设计的目的，因此，合成反应的理论和方法就成为分子设计的焦点。低分子单体转化为分子，这是人们认识客观物质变化规律的飞跃。由单体转变成相对分子质量达数千、数十万，以致上百万的大分子。这种转化是有条件的，不同的条件可制得不同类型、不同大小、不同结构、不同性能的大分子，这就是众所周知的高分子合成反应过程。同一单体采用不同合成方法（不同反应条件）可以制成多种产品，如加成聚合有自由基反应、离子型反应。自由基反应体系中随条件变化又分本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合。离子聚合又分阴离子、阳离子、配位阴离子等聚合方法。缩合反应也有各种方法。每种方法又随单体、引发剂、催化剂、调节剂、乳化剂等助剂的不同而合成出不同的分子，它们的结构、分子组成及物性有很大的

不同。加之聚合时单体的变化,有的是均聚物,有的是两种或多种单体进行共聚。制得的共聚物又有无规共聚、交替共聚、接枝共聚、嵌段共聚等。进行分子设计,不得不针对不同合成反应的机理及合成方法来研究,合成反应的条件及反应机理是极为复杂的问题,给分子设计带来不少的困难和问题,有不少问题目前尚难以用分子设计解决。反应中控制分子结构和性能,对有的产品可以解决,有的产品特别是采用新催化剂和新合成方法者则不易解决。在合成新的共聚物、合成有特殊性能和功能、有特定分子结构以及对现有高分子通过合成改性等方面,利用分子设计的原理和方法是有意义的。

1.2 高分子生产特点及合成助剂

高分子材料合成的生产过程不同于一般化工产品如酸、碱、盐以及有机化合物的生产过程,其具有以下特性。

① 要求单体具有双键和有活性的官能团,分子中含 $C=C$ 及两个或两个以上的官能团,通过分子中双键和活性官能团生成高聚物。单体中的三官能团以上的化合物,对大分子结构影响很大,双官能团或单个双键生成的为线型结构的高分子,两个双键的单体主要生成线型结构的弹性体,三官能团的化合物可制成热固性的合成树脂,加工成塑料。单体的纯度影响生成的高分子的结构及性能。

② 由低分子单体生成高分子量是多分散性的,相对分子质量大的几千、几万,甚至几十万到百万,小的为低聚物,相对分子质量不到 1000,分子量的分布不同,产品的性能差别很大,所以生产中必须控制好工艺过程的配方及聚合条件的操作,才能有效地控制分子量,不同的产品不同反应过程,控制分子量和分子结构的方法也不一样。

③ 生产过程中聚合或缩聚反应的热力学和动力学不同于一般有机反应,加成聚合反应为连锁反应,经过链引发、链增长、链终止及链转移等反应步骤,每步反应的动力学是不同的,它直接影响分子量、分子结构和转化率,有的反应速度很快,有的反应很慢。

如异丁烯和丁基橡胶用阳离子聚合反应的时间很短。不同的聚合或缩聚反应过程中传质传热的情况不同。

④ 生产的品种多，有的是固体，有的是液体，有的品种生产规模大，所以不同品种的生产工艺流程差别很大，反应器及辅助设备的要求是不同的，所以高分子合成材料生产过程是相当复杂的。

⑤ 聚合反应体系中物料有的是均相体系，有的是非均相体系，而且反应过程中也有相态变化。物料体系粘度随转化率的提高而增大，如本体聚合、熔融缩聚及溶液聚合，到反应后期的粘度很高，无疑对体系的传质和传热有影响。设备的要求较高，由于反应体系物料粘度变化对反应的速度和转化率均有影响，不同产品的设备设计要求差别较大。

⑥ 高分子合成的产品有的是液体，有的是固体，对产品的分子结构及产品性能有不同的要求，整个生产过程包括：溶剂的配制，催化剂、引发剂的制备，聚合反应，分离纯化及后处理等工艺步骤，每一步工艺过程，都对产品的质量有影响，而且每一步工艺技术及设备的先进性都将会降低生产成本和投资费用。

高分子材料合成工业的主要原料为单体和溶剂。单体品种很多，有烯烃和二烯烃化合物，二元酸、二元醇、二元胺、二异氰酸酯、苯酚、甲醛、己内酰胺、马来酸等数十种。溶剂主要有苯、甲苯、庚烷、己烷、加氢汽油、氯乙烷、丙酮、醋酸酯类、环己酮等。其他助剂有引发剂、催化剂、乳化剂、分子调节剂、络合剂、抗冻剂等，用量最大的是单体和溶剂。

助剂是化工产品中一大类重要的原材料，它或能赋予产品以特殊的性能、改进成品质量、扩大产品用途；或能节约原材料，改善加工性能，提高加工效率；或能加速反应进程，提高产品收率。因此，其广泛应用于化学工业，特别是高分子材料合成及后加工，以及石油炼制、农药、医药、印染、涂料、纺织、造纸、食品、皮革等工业部门。

合成用助剂在反应系统中的用量虽然不多，但它们所起的作用却非常显著，既可以改变反应的速度和方向，提高选择性和转化

率，又可以引发、阻聚和终止聚合反应；既能为聚合反应提供相适应的介质条件，使反应顺利地进行的，又能调节高聚物分子量的大小和分子量的分布，保证产品质量，改善产品性能。所以，它们在三大合成材料及其单体制造工业上占有十分重要的地位。

在应用时，这些合成助剂有液体状、粉末状、颗粒状等多种形态，有小分子结构的，也有大分子高聚物结构的；有时同一种助剂在不同的合成过程中所起的作用不同；助剂的添加量和添加方式也十分重要，应根据合成目标产物要求确定，不同体系添加量可能悬殊极大，不同的添加方式也是保证助剂充分发挥作用的前提。另外，每类助剂都有其特定的作用和性能，有些助剂之间相互配合时有协同效应或增效作用，也有时会产生对抗作用，这在应用中需特别注意。只有在正确了解和掌握各种高分子合成加工助剂的特点、应用范围、加工条件、毒性、添加量和添加方式、匹配原则及相关成本等性质后，才能在实际生产中合理高效的利用相关助剂。

本书将高分子合成材料聚合工艺和单体制备过程中采用的所有药剂统称为合成用助剂，它们包括催化剂、引发剂、乳化剂、悬浮剂、调节剂、终止剂、阻聚剂，并把溶剂、第三单体等也归入合成用助剂之列。

在了解这些助剂的含义、分类和性质特点的基础之上，针对不同种类助剂，实际应用中更为重要的是掌握其相应的作用原理及应用状况，尤其是各类高分子合成助剂在实用体系中的具体应用形态和应用实例。随着科技的发展和社会的进步，人们对高分子材料的种类和性能也提出了更高的要求，这就需要对传统的合成助剂加以改进和开发新的助剂，有关这方面的内容在不断的发展，本书中也特别注意介绍一些有关方面的最新进展。

第二章 催 化 剂

2.1 概 述

在化学反应中，对于化学反应速度和方向有重大影响的物质，称做催化剂。催化剂能影响反应速率，但不能改变反应物间的平衡状态。催化剂具有选择性，能使某一反应朝着一定的方向加速或延缓（后者称为负催化剂）进行。许多基本化学工业的形成和发展，都与催化科学技术的成就密切相关。因此，催化剂已成为化学工业的中枢，它不仅能决定化学反应速度的快慢，而且还能左右化工生产过程的经济效果。

我国的石油和其他矿物质资源非常丰富，为迅速发展石油化学工业提供了可靠的保证。国家对催化剂的科学研究和工业生产都十分重视，近年来催化剂的发展较快。

2.2 分 类

一般讲，催化剂的种类繁多。按催化剂和反应体系的相态来分，有均相催化剂和多相催化剂，前者是催化剂和反应物处于同一相态，后者是催化剂与反应物处于不同相态。在多相催化反应中，按使用反应器结构的不同，有固定床催化剂和流化床催化剂之分。按反应类型来说，则有加氢、脱氢、氧化、氧化脱氢、烷基化、异构化等催化剂。按催化剂形状来分，有液体、固体之别，其中固体又分为粉末、微球、颗粒、片状、条状或环状等催化剂。这些催化剂之中，有的是单一的化合物，有的是络合化合物，有的是混合催化剂，有的是骨架催化剂，还有的是载体催化剂等。一般来说，多相催化剂的应用比较广泛。

若按催化剂应用的合成高分子反应体系来讨论，离子型聚合所

用催化剂品种多, 包括阳离子催化剂 (BF_3 、 TiCl_4 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、 FeCl_2 、 VOCl_3 等)、阴离子催化剂 (烷基锂、钾的化合物、钠的化合物等) 及配位络合催化剂体系 (Ti-Al 、 Ni-Al-B 、 V-Al 等金属烷基化合物及金属氯化物等)。这些催化剂共同的特点是不同水及空气中的氧、醇、醛、酮等极性化合物接触, 在水作用后催化剂发生分解, 失去活性。烷基金属化合物遇氧后会发生爆炸, 危险性最大, 使用要注意小心防止水和极性化合物作用, 贮存的地方应有消防设备。配制的溶剂用分子筛或其他脱水剂除去其中水分, 配制好的催化剂用 N_2 或其他惰性气体保护。金属卤化物如 TiCl_4 、 AlCl_3 、 BF_3 络合物遇水反应后, 放出腐蚀性的气体。 TiCl_4 易与空气中的氧反应, 在贮存和运输中要严格防止接触空气。使用容器、贮罐及管道用惰性干燥气体或无水溶剂预先冲洗。在配制络合催化剂时, 加料的顺序、陈化时间及温度对催化剂的活性也有明显影响。

催化剂用量很少, 特别是高效催化剂用量更少, 配制时一定要按规定的方法和配方要求进行操作, 才能保证催化剂的活性。

缩聚反应是官能团之间的反应, 如酯化、醚化、酰胺化以及酸碱中和等反应, 逐步聚合形成高分子化合物, 所用催化剂大多数是酸、碱和金属盐类化合物, 对人体有一定的伤害作用, 也要注意生产的安全, 但一般不属易燃易爆化合物。本书将按催化剂应用的高分子合成反应体系的类型来分别介绍催化剂的类型、特点及应用。

本书将按催化剂应用的高分子合成反应体系的类型来分别介绍催化剂的类型、特点及应用, 同时也尽可能介绍一些最新研究成果。本章将主要讨论: 离子聚合反应催化剂、配位反应催化剂、缩合聚合反应催化剂及活性聚合反应催化剂, 由于催化剂种类较多, 且作用原理各不相同并各具特点, 本章中将在简单介绍各种合成反应对应催化剂的原理基础之上, 着重列举出尽可能多的实用催化剂及其应用范例。