

石油化工工人技术培训教材

# 合成树脂与塑料加工

( 中 级 本 )

陶宏 吴本仁 顾迪龙 编



中国石化出版社

石油化工工人技术培训教材

# 合成树脂与塑料加工

(中级本)

陶宏 吴本仁 顾迪龙 编

中国石化出版社

(京)新登字048号

### 内 容 提 要

本书是为了满足我国石油化工企业中级技术工人学习基础理论和提高工艺操作水平的要求而编写的。全书共分十二章。第一章至第七章介绍了常用树脂和塑料的品种、生产和应用,第八章至第十章讲述了塑料的加工和改性原理及方法,第十一、十二章主要介绍了树脂生产和加工应用过程中的安全技术和环境保护。

本书内容切合我国石油化工实际,适于作为中级技术工人的学习用书,也可供有关工程技术人员和大、中专学生工作和学习时参考。

石油化工工人技术培训教材  
**合成树脂与塑料加工**  
(中级本)

陶 宏 吴本仁 顾迪龙 编

中国石化出版社出版  
(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)  
海丰印刷厂排版  
海丰印刷厂印刷  
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 23印张 588千字 印1—6500  
1992年5月北京第1版 1992年5月北京第1次印刷  
ISBN 7-80043-207-6/TQ·104 定价:10.60元

## 前 言

为了普及合成树脂与塑料加工专业技术工人的基础理论知识，提高操作水平，根据中国石油化工总公司培训处制定的关于合成树脂、塑料加工中级技术理论教学计划与大纲，我们编写了这本《合成树脂与塑料加工工艺学》。

在编写过程中，我们注意了技术工人现有的文化水平、知识结构与专业技术的要求，考虑了教材安排的科学性、专业工种的适用性、技术理论的实用性以及本工种的代表性。本书内容包括：通用塑料、几种常用工程塑料单体的来源、生产方法、聚合反应、各单元工艺的操作技术、树脂的性能与应用。

为了配合塑料加工专业技术工人的学习，编写了“塑料加工成型技术”一章；并根据安全生产的要求与合成树脂厂的实际情况选编了安全生产技术、环境保护与“三废”处理方面的内容；考虑到总公司今后的发展方向，精细化工新技术、新工艺的开发以及生产装置综合利用的需要，我们还编写了“工程塑料”这一章。全书共计100学时，各厂可以根据实际情况选学60学时左右。

本书除供合成树脂与塑料加工专业中级技术工人学习外，还可供从事树脂合成与塑料加工专业工程技术人员，大、中专学生学习参考。

本书由陶宏同志负责主编，第五章由上海高桥石油化工公司化工厂吴本仁同志编写，第十章由上海石化总厂塑料厂顾迪龙同志编写，其余各章均由陶宏同志编写。

在编写过程中得到了总公司培训处有关领导的关怀和支持，上海石化总厂塑料厂原高级工程师郑炳昌的支持和帮助，兰化合成橡胶厂李文瑞、上海石化总厂塑料厂李镇江、北京燕山合成树脂所古连宝、向阳化工厂易璿、辽阳化纤公司塑料厂郭成瑄、化工三厂张利仁、上海高桥化工公司化工厂顾瑞芳等同志提出了不少修改意见。山东齐鲁化工公司烯烃厂、大庆石油化工总厂塑料厂、北京燕山化工公司向阳化工厂、辽阳化纤公司化工三厂、南京扬子公司烯烃厂等单位提供了有关参考资料。上海石化总厂王福生同志在本书大纲的起草和审定，以及全书的编写和逐级审定过程中作了大量的组织管理工作，给予了不少支持与帮助。在此，一并表示衷心感谢！

由于我们缺少经验，加上技术水平有限，书中一定存在着许多缺点和不足，恳切地期望读者批评指教。

编 者

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
第一节 合成树脂与塑料.....	1
第二节 合成树脂与塑料工业的发展.....	2
第三节 塑料的特性与应用.....	3
第四节 塑料成型加工简介.....	3
第五节 合成树脂用原料的来源.....	4
第六节 合成树脂生产过程与工业聚合方法.....	7
习 题.....	8
<b>第二章 聚乙烯</b> .....	9
第一节 聚乙烯的生产.....	9
第二节 高压法聚乙烯.....	9
第三节 低压法聚乙烯.....	36
第四节 中压法聚乙烯.....	50
第五节 线性低密度聚乙烯.....	53
第六节 聚乙烯的结构与特性.....	57
习 题.....	62
<b>第三章 聚丙烯</b> .....	63
第一节 聚合方法.....	63
第二节 丙烯络合定向催化剂.....	64
第三节 聚合反应.....	65
第四节 溶剂淤浆法生产工艺.....	69
第五节 本体法生产工艺.....	81
第六节 聚丙烯用主要设备.....	91
第七节 聚丙烯的结构、特性与应用.....	94
习 题.....	98
<b>第四章 聚氯乙烯</b> .....	99
第一节 氯乙烯的来源.....	99
第二节 氯乙烯的聚合.....	105
第三节 生产工艺.....	110
第四节 聚氯乙烯树脂的降解与稳定.....	123
第五节 聚氯乙烯的溶剂化与增塑.....	127
第六节 改性聚氯乙烯.....	129
第七节 聚氯乙烯的应用.....	130
习 题.....	131
<b>第五章 苯乙烯系树脂</b> .....	132

第一节	概况	132
第二节	单体来源	132
第三节	聚苯乙烯生产工艺	140
第四节	高抗冲聚苯乙烯合成工艺	157
第五节	ABS工艺技术	162
第六节	聚苯乙烯树脂的其它改性品种	172
第七节	苯乙烯系树脂的结构与特性	181
	习 题	182
<b>第六章</b>	<b>聚酰胺树脂</b>	183
第一节	概述	183
第二节	尼龙6生产工艺	185
第三节	尼龙66生产工艺	193
第四节	尼龙610的生产	201
第五节	尼龙1010的生产	203
	习 题	204
<b>第七章</b>	<b>工程塑料</b>	205
第一节	工程塑料的特性与应用	205
第二节	聚碳酸酯	207
第三节	聚甲醛	214
第四节	环氧树脂	221
第五节	线型聚酯树脂	229
第六节	聚砒系塑料	235
第七节	氟塑料	237
	习 题	238
<b>第八章</b>	<b>改性与增强树脂</b>	239
第一节	合成树脂的改性	239
第二节	机械共混树脂	240
第三节	共聚改性	245
第四节	增强塑料	253
	习 题	255
<b>第九章</b>	<b>塑料用助剂</b>	257
第一节	增塑剂	257
第二节	防老剂	262
第三节	润滑剂	269
第四节	填充剂	271
第五节	阻燃剂	272
第六节	着色剂	273
第七节	发泡剂	275
第八节	抗静电剂	277
	习 题	278



<b>第十章 成型加工技术</b> .....	279
第一节 挤出成型.....	279
第二节 注射成型.....	291
第三节 压制成型.....	302
第四节 压延成型.....	309
习 题.....	315
<b>第十一章 安全生产技术</b> .....	317
第一节 化学危险品的安全使用.....	317
第二节 燃烧与爆炸.....	319
第三节 燃烧与爆炸的防止.....	325
第四节 静电的防止.....	329
第五节 受压容器的安全技术.....	332
习 题.....	335
<b>第十二章 环境保护与“三废”处理</b> .....	337
第一节 “三废”与环境保护.....	337
第二节 水的污染与废水的危害.....	337
第三节 废水的处理.....	337
第四节 废气及其危害.....	339
第五节 废物的处理.....	342
第六节 工业噪声的危害与防治.....	344
习 题.....	346
<b>附录</b> .....	347
附录一、几种常用塑料中、英对照表.....	348
附录二、常用合成树脂用单体特性一览表.....	350
附录三、几种常用塑料主要性能表.....	356

# 第一章 绪 论

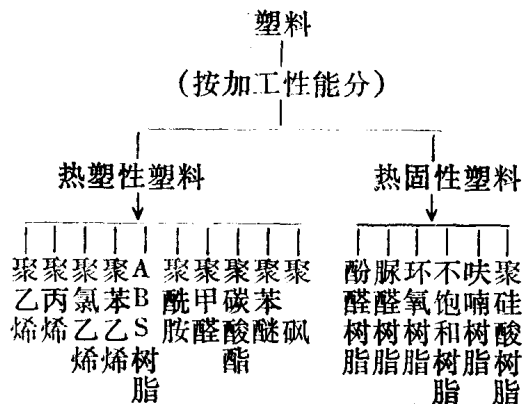
## 第一节 合成树脂与塑料

树脂可分为天然树脂与合成树脂两大类。天然树脂包括松香、沥青、虫胶、天然漆、琥珀等。它是指从动、植物身上分泌出来、经提炼加工后所得的一类高分子聚合物。合成树脂则是随着科学的不断发展，人们日常生活的需要，用人工合成的方法聚合成一类高分子化合物的总称。在当今世界中，被誉为三大合成材料（合成树脂、合成纤维、合成橡胶）中，它占有重要的地位。有时，人们把合成纤维的某些原料也称为“合成树脂”。

在日常生活中，人们常把塑料与合成树脂两个名词混淆使用。实际上，两者之间有着不同的概念。塑料是一种以高分子量的合成树脂为主要原料，加入（或不加）填料、增塑剂及其它助剂，在一定压力和温度下经过加工成型而形成的塑性材料，或是固化交联形成的刚性材料。

塑料的品种很多，目前世界上大约有300多种，常用的也有50多种。塑料有许多种分类方法，最常用的方法有四种，第一种是以树脂受热后性能不同来划分，第二种是按塑料的组成成分，第三种以化学组成或主链上的结构来分，第四种是以使用的范围与用途来划分。

1. 按加工性能来划分 塑料按加工性能来分，可以分为热固性和热塑性塑料两大类。



热塑性塑料具有在特殊温度范围内反复加热软化、冷却硬化的特点，还具有加工成型方便，机械性能较好的优点，但刚性和耐热性较差。

热固性塑料是在特定的温度下受热或在一定的温升下，加入固化剂后固化成不溶不熔的塑料制品。若再升高温度，只能分解，不能再软化，它具有耐热性高，在负荷作用下不易变形的优点。

2. 按塑料的组分来分 按塑料的组分来分，可将塑料分为单组分塑料和多组分塑料两类。单组分塑料为合成树脂，并含有少量的助剂。如聚乙烯塑料、聚苯乙烯塑料、聚丙烯塑料等等。多组分塑料除合成树脂外，还含有较多的组分（如增塑剂、玻璃纤维填料等）。例如：聚氯乙烯、玻璃钢、酚醛塑料等等。近几年来发展起来的聚丙烯与聚乙烯，聚乙烯与聚



醛丙烯酸酯，聚乙烯与ABS树脂共混，改性的复合塑料也属此类。

3. 按高分子化合物化学组成或主链结构来分 按高分子化合物化学组成或主链结构，可分为聚烯烃塑料（如聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯系树脂、聚1-丁烯）、乙烯基塑料（如聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇缩醛）、丙烯酸塑料（如有机玻璃、改性丙烯酸树脂），尼龙塑料（如尼龙6，尼龙66、尼龙610、尼龙1010等）、氟塑料（聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯等）、聚醚酯（聚甲醛、聚砜、聚芳砜、聚碳酸酯等）、环氧树脂、聚氨酯等等。

4. 按塑料的使用范围与用途来分 可以有工程塑料和通用塑料，耐高温塑料和特种塑料，但这种分类方法不够严密。

## 第二节 合成树脂与塑料工业的发展

自19世纪中叶发现了苯酚与甲醛合成酚醛树脂以来，合成树脂与塑料工业经历了一个发生、发展时期。

20世纪初期，醇酸树脂与脲醛树脂相继投产，到了30年代聚氯乙烯、丙烯酸酯树脂、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯相继问世。40年代的合成树脂工业则更加蓬勃地发展起来。如30年代高压聚乙烯，此时以更大的规模迅速发展。随着科学技术与石油化工的兴起，合成树脂与塑料工业发展迅速、后来又陆续开发了不饱和聚酯、环氧树脂、ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）等树脂。

50年代由于齐格勒和纳塔等人开发了配位络合催化剂，因而在60年代出现低压聚乙烯、等规聚丙烯，这在合成树脂的发展过程中开辟了新的领域。

60年代聚烯烃树脂，工程塑料以及离子型聚合，配位络合聚合等聚合方法的发现，使合成树脂与塑料工业出现了全面繁荣的局面。

随着石油化工的不断发展，从70年代开始，合成树脂工业出现的第一个发展趋势是生产能力的大型化，采用高效催化剂，改革老工艺、发展新工艺。第二个发展趋势是利用共聚与共混改性以增加新品种，不断提高塑料性能。塑料的共混改性技术是改善塑料性能，增加品种，扩大应用的又一新技术。第三个发展趋势是采用增强材料，以提高塑料的机械强度，增加其耐热性能。

随着科学技术、特别是军事工业与尖端技术的发展，促使合成树脂加工技术有了更快的进步，因而塑料的成型加工也成为一个独立的新兴工业。单纯合成树脂组成的均质材料；由不同树脂以不同方式加工成的非均质材料，如层压材料、增强材料、多孔材料及其它复合材料的发展，促使塑料加工工业进入了一个高速度地发展的时期。

我国的合成树脂与塑料工业在本世纪60年代，也着手进行过一些研究和试制工作。如高压法聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺树脂、聚苯乙烯、ABS树脂等等。生产装置一般为百吨、千吨、甚至于万吨级的工业规模。从70年代初开始，从国外引进了一些成套设备。如高压聚乙烯、聚丙烯、低压法聚乙烯、气相流化床法聚乙烯、聚酰胺树脂等，这些生产装置现已陆续投入生产，为我国的合成树脂与塑料工业作出了新的贡献。

随着合成树脂产量的增加，品种的增多，应用的扩大，促进了塑料加工工业发展。目前，国内常用的塑料品种，都能生产，在原料、机械设备、加工工艺等方面建立了一个自行的体系，逐渐地接近国际先进水平。

### 第三节 塑料的特性与应用

塑料的密度一般为 $0.9\sim 1.4\text{g/cm}^3$ ，略重于水。聚烯烃中的聚乙烯和聚丙烯密度则比水还轻。不管何种塑料，其密度大约是有色金属的 $1/8\sim 1/5$ 。由于密度小，同样大小的制品，原料的耗用量小、利用率高。

一般塑料对酸、碱、有机溶剂等化学药品均具有优良的抗腐蚀性能。对化学药品最稳定的是聚四氟乙烯，它只与熔融的碱金属起反应，对其它的化学品包括王水在内均不起作用。

大多数塑料均具有优良的电绝缘性，介电损耗小，耐电弧性优良，它可以与陶瓷、橡胶或其它绝缘材料媲美。

工程塑料中的聚甲醛、聚碳酸酯与聚酰胺树脂，均具有很高的机械强度。

但塑料还有一些不足之处，例如耐热性比较低。温度升高，强度很快下降。机械强度不如金属，导热性比较差，线胀系数大，容易变形。有些热塑性塑料在负载下，即使在室温时也会发生变形；耐候性较差；在日光、大气等自然条件下会发生变色、开裂等老化现象。

塑料的应用很广，它不仅应用于人们的日常生活用品中，而且被用于电器、仪表、化工、轻工、纺织、机器制造、汽车、造船、飞机等工业部门，在现代化国防工业中也有应用。

在农业方面，塑料被用作覆盖材料。例如利用塑料薄膜育秧，用地膜种植植物，起着保温、防冻等作用。

塑料可以制成化工用贮槽、垫片、轴承、密封件、化工用泵体、叶轮、叶片等化工用材料。

塑料广泛应用于建筑材料工业，以塑代木制成结构材料，如门、窗、屋架、下水道、污水管等。

塑料在电器、仪表方面的用途也很广，塑料可以制作电线、电缆的护套、仪表外壳、电视机、收录机、电话机外壳、电器零件等。

塑料应用于机器制造，造船、汽车等工业部门，用塑料制成各种齿轮、轴承、轴瓦、连接杆、齿轮等部件。

在轻纺工业方面，塑料可以制成塑料凉鞋、鞋跟，仿“皮鞋”、旅游鞋、雨衣、手提包、肥皂盒、牙膏、儿童玩具、热水瓶壳、电风扇、洗衣机、电冰箱等高档生活用品。塑料在纺织工业方面也有应用；如纺织用锭子、梭子。

塑料可以制成手枪柄、枪托、地雷壳、快艇船体，而且可以用作飞机机仓、盖板、耐高温材料可用火箭、导弹、人造卫星、宇宙飞船原子能等工业。

### 第四节 塑料成型加工简介

合成树脂通常经过成型加工才能制成有用的制品。纯碎的合成树脂一般不能直接成型加工，需要添加适当种类和数量的助剂，如稳定剂、润滑剂、着色剂、增塑剂、填料。还有各种特殊用途的助剂，如紫外线吸收剂、抗静电剂等，关于各种助剂的种类、名称、作用在第九章中详述。

由合成树脂到塑料制品需要经过配料、混合、加工成型与二次加工等工序，其主要工序参见图1-1。

塑料的成型加工包括一次成型和二次成型。一次成型主要有注塑成型、挤塑成型、吹塑成

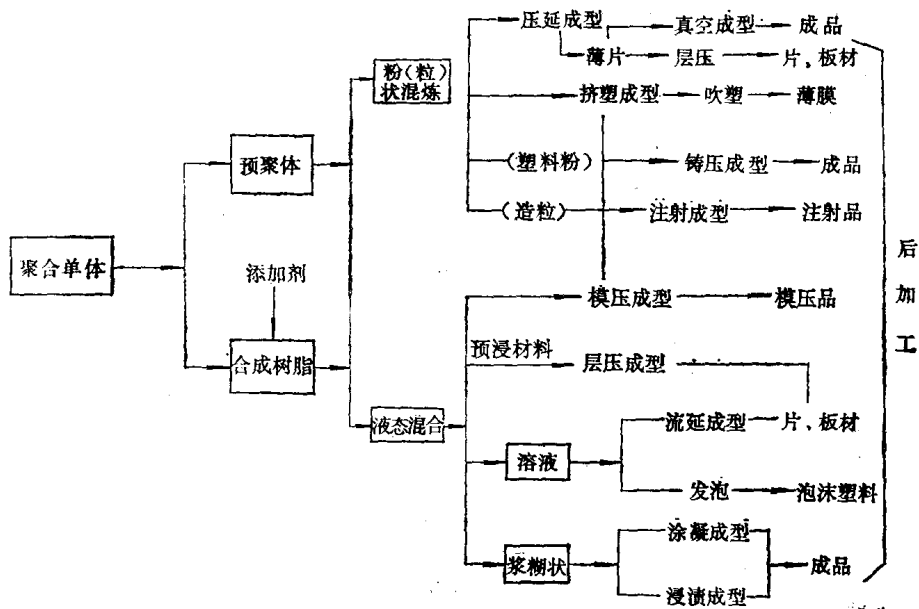


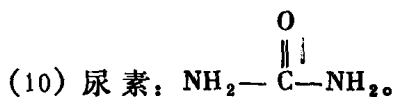
图 1-1 合成树脂与塑料加工成型简图

型、压延成型、流延成型、发泡成型等。在一定条件下，将片、板、棒等塑料型材，通过再次加工成型为制品的方法称二次成型。它有中空吹塑成型、热成型、取向薄膜的拉伸与冷成型等。塑料的后加工包括机械加工、焊接、粘接、热加工、印刷、电镀。

## 第五节 合成树脂用原料的来源

合成树脂主要的原料包括：

- (1) 烯烃：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-辛烯、苯乙烯。
- (2) 卤代烯烃：氯乙烯、偏二氯乙烯、四氟乙烯。
- (3) 二烯烃：1,3-丁二烯，顺丁二烯。
- (4) 醛类：甲醛。
- (5) 环氧化合物：环氧乙烷、环氧氯丙烷。
- (6) 酚类：苯酚、双酚A。
- (7) 二元酸、二元胺：己二酸、己二胺、己二酰胺。
- (8) 丙烯酸酯：丙烯酸、丙烯酸甲酯。
- (9) 酯：邻苯二甲酸二甲酯。

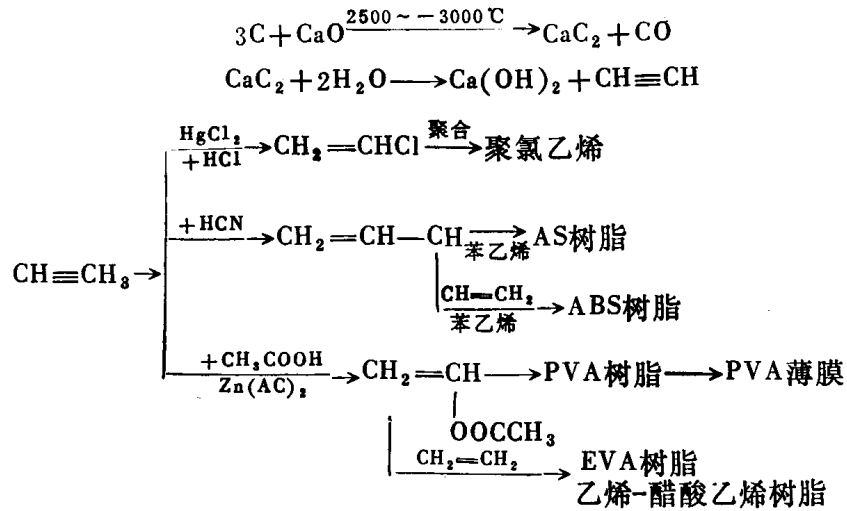


这些单体原料多数是脂肪族化合物，少数为芳香族化合物、合成树脂用原料要求来源丰富、成本低廉、价格便宜。其生产所采用的原料路线大致有如下几种。

### 一、电石、乙炔路线

目前我国小型合成树脂厂大多采用这种合成路线。这种路线的主要原料是煤炭、因而又称煤炭路线。煤炭在高温和隔绝空气下干馏产生煤气、氨、煤焦油和焦炭，煤焦油中可以分离得苯、甲苯、二甲苯、苯酚等基本有机原料。焦炭与生石灰则在2500~3000℃高温的电炉中生成电石（碳化钙）、电石与水作用生成乙炔气体、利用乙炔单体合成氯乙烯、醋酸乙烯

等单体、再合成聚氯乙烯塑料与聚酯酸乙烯等树脂。



## 二、石油化工路线

现代大型石油化工生产装置大多采用气态炼厂气、煤柴油、石脑油等液态烃为裂解原料。这些原料或用砂子炉或用管式炉热裂解，气态烃以裂解 $\text{C}_4$ 以不低烯烃。而液态烃的高温裂解产品成份复杂，主要有氢、甲烷、乙炔、乙烷、乙烯、丙烯、丙烷、 $\text{C}_4$ 馏分，裂解汽油、燃料油等。石油裂解装置一般分为乙烯、丙烯、以及芳烃为主要产品的装置，其裂解能力，国际上常以乙烯产量为计算标准，故把石油裂解装置称为乙烯装置。大型乙烯装置每套年设计能力为30万吨，最大的为45万吨。

图1-2是以轻柴油为裂解原料、裂解、冷冻、分离烯烃流程。

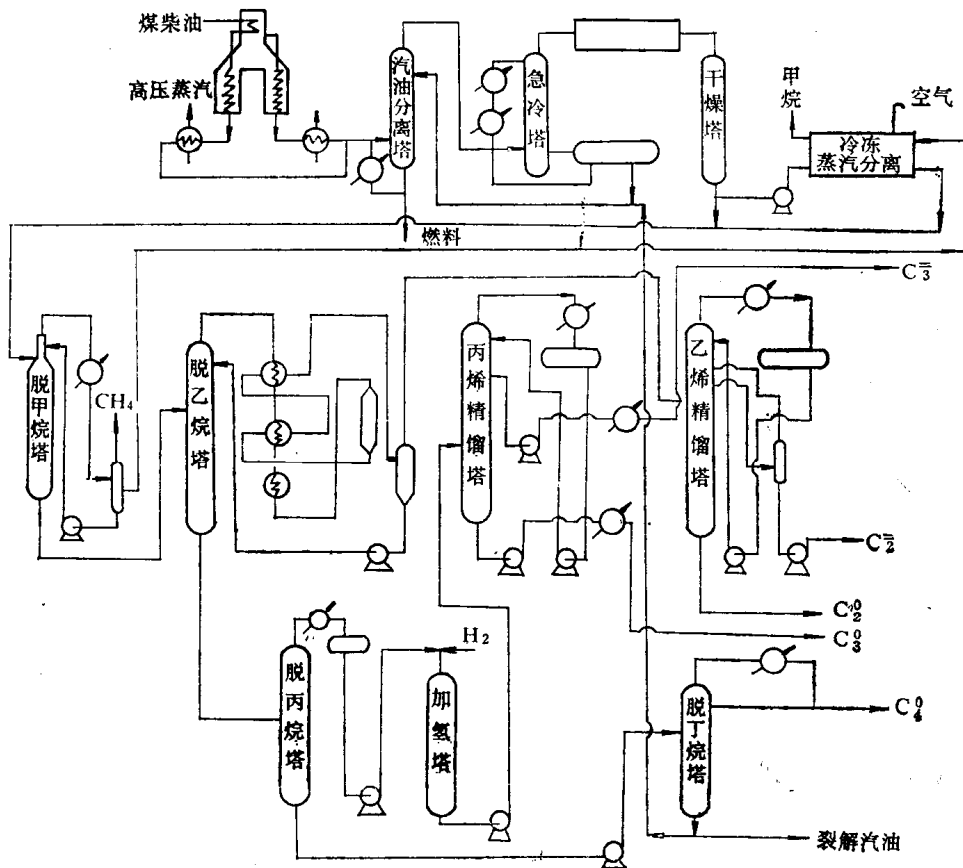


图 1-2 轻柴油裂解生产烯烃工艺流程简图



将裂解气冷冻到零下100℃左右的低温，除去氢气和甲烷，然后利用烃的相对挥发度的不同用精馏方法在给定的压力和保温下逐一分离出来。

### 三、石油化工基本原料与合成树脂

以轻柴油为例，经热裂解，深冷分离后得到双烯（乙烯、丙烯）和三苯（苯、甲苯、二甲苯），将这些基本有机原料进一步采用适当的聚合方法以制造各种塑料用合成树脂，参见图1-3。

## 第六节 合成树脂生产过程与工业聚合方法

一般大型化的合成树脂生产装置，其生产过程大致包括：原料的精制与净化、催化剂（或引发剂）的配制、聚合反应、分离、后处理与回收等工序过程。

合成树脂工业实施方法主要有本体聚合，溶液聚合，乳液聚合，悬浮聚合等4种方法。由于本体法具有工艺流程简单、成本低、投资省、树脂质量高等特点，其发展引人注目。

本体聚合是指只有聚合单体本身及加入（或不加）引发剂的聚合。体系中无溶剂或分散介质水，也没有分散剂或乳化剂，它具有树脂含杂质少，纯度高等优点。缺点是由于聚合体系粘稠，聚合反应热不易除去，反应温度难于控制，造成反应不均匀，树脂分子量分布宽。

单体与催化剂在适当的溶剂中溶解成溶液的聚合叫做溶液聚合。所生成的树脂，溶解于溶剂的称作均相溶液聚合，不溶于溶剂而析出的聚合称作沉淀聚合。

自由基聚合、离子型聚合、缩聚均可采用溶液聚合，溶液聚合的优点是聚合反应温度容易控制。

乙烯、醋酸乙烯、丙烯、丙烯酸酯类等单体均可采用溶液聚合法。

单体在乳化剂的作用以及机械搅拌下，于水中形成乳状液而进行的聚合，称为乳液聚合。

乳液聚合具有聚合速度快、分子量高，聚合反应温度低，易于除去反应热等特点。但需经凝聚、洗涤、脱水、干燥等工序，工艺复杂，产品中残留乳化剂等组分，因而电性能较差。

乳液聚合体系包括单体、分散介质水、乳化剂和引发剂四种组分。在此体系中分散介质水占体系重量的60~70%，单体为乳液的油相，占体系的30~40%，乳化剂占单体重量的0.2~5%，它是具有亲水基和疏水基两种基团的非极性物质，引发剂常用水溶性氧化-还原引发体系，它的用量为单体重量的0.1~1%。

悬浮聚合，通常是以水为介质，借助于分散剂，在强力的机械搅拌下将单体分散为无数小液滴，在油性引发剂的引发下进行聚合反应。在整个聚合过程中，单体变成油滴分散于水中，油滴引发聚合为聚合物小颗粒分散在水中。如果聚合物溶解于单体，则成透明的粒子，若聚合物不溶于单体时则成为粉末状。透明的粒子或粉末最后成为珍珠或珠状而沉降，故悬浮聚合又称珠状聚合。

悬浮体系中，所加的分散剂（又称悬浮剂）通常分为水溶性高分子（如聚乙烯醇、明胶、淀粉、CMC）与难溶性的无机物（如碳酸钙、硫酸镁、滑石粒、硅藻土等）。它们本身不参加反应，其作用是阻止单体液滴相撞而凝聚，作用原理如图1-4所示。

悬浮聚合除了本体法优点外，且可对本体聚合所遇到的异常放热，通过水而散失，使聚合反应均匀。但由于分散剂的存在虽经洗涤尚有少量残剩在聚合物中，因而降低了聚合物的纯度与透明度。工业上采用悬浮聚合的有氯乙烯、苯乙烯的悬浮聚合。

不管是气态、液态，还是固态单体均可用本体法聚合。按聚合物溶解于单体与否，本体

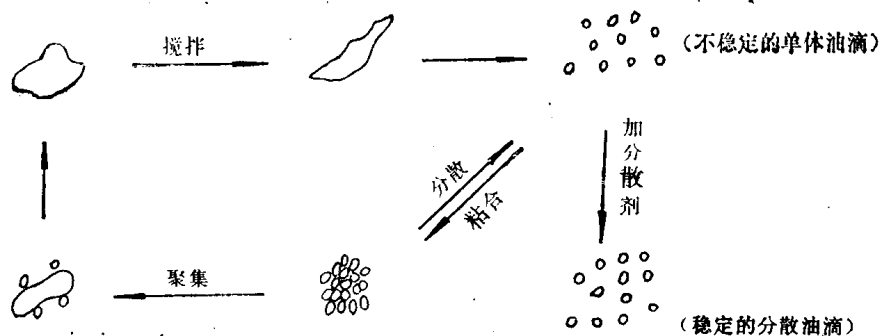


图 1-4 悬浮聚合分散体系示意图

法可分为均相本体聚合与非均相（或沉淀）聚合。苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯所得聚合物能溶解于单体中，称为均相聚合，乙烯的低压聚合，氯乙烯、偏氯乙烯等单体聚合后的树脂可以呈不规则的颗粒状析出，称为非均相聚合。

对于熔融本体缩聚法，聚合反应是在带搅拌器的釜中进行，最后熔体挤塑造粒出厂。

### 习 题

1. 区分合成树脂与塑料的概念，两者之间有什么关系？
2. 举例说明塑料与“四化”建设的关系。
3. 塑料有哪些特性？
4. 简述塑料的加工成型方法。
5. 叙述下列各基本概念。

(1) 石油加工 (2) 铂重整 (3) 催化加氢

6. 以石油化工基本原料为单体写出聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯与ABS树脂、聚氯乙烯、尼龙66聚合反应方程式。若上述各种树脂的平均分子量为5万，试计算其平均聚合度。

7. 以生产实例装置叙述合成树脂的生产过程。

8. 工业上有哪几种聚合方法？悬浮聚合与乳液聚合有什么区别？



## 第二章 聚 乙 烯

### 第一节 聚乙烯的生产

聚乙烯按其不同的合成方法，可以分为高压、中压、低压法三种。这三种方法各有特点，其工艺条件、化学结构，产品性能等也各不相同，参见表2-1。

表 2-1 聚乙烯三种生产方法的比较

项 目	单 位	生 产 方 法		
		高 压 法	中 压 法	低 压 法
聚合压力	Pa (工程大气压)	14.7 ~ 34.3 × 10 <sup>7</sup> (1000 ~ 3500)	29.4 ~ 49 × 10 <sup>6</sup> (30 ~ 50)	< 19.6 × 10 <sup>6</sup> (< 20)
反应温度	℃	150 ~ 330	120 ~ 300	60 ~ 80
催化剂 (或引发剂)		氧气或有机过氧化物	金属氧化物 如Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	齐格勒型 TiCl <sub>4</sub> + 烷基铝
生产方法		气相本体法	液相悬浮聚合	液相悬浮法, 气 相流化床法
聚合反应机理		自由基加聚	离子型加聚	离子型加聚
聚合物密度	g/cm <sup>3</sup>	0.91 ~ 0.935	0.94 ~ 0.95	0.95 ~ 0.965
结晶度	%	55 ~ 65	90 ~ 95	85 ~ 90
支化度	甲基数/1000个C中	30 ~ 50	3	1.5
软化点	℃	105	127 ~ 130	125
脆化点	℃	-60	-85	-70
拉伸强度	N/cm <sup>2</sup>	13.72	34.3 ~ 39.2	24.5 ~ 34.3
伸长率	%	500	20	100

### 第二节 高压法聚乙烯

#### 一、乙烯超高压下的自由基聚合反应机理

乙烯自由基聚合生成大分子的过程与一般乙烯基型单体所进行的自由基聚合过程相似，包括链引发、链增长、链终止、链转移（或链传递）。它可用以下几步反应来表示。

##### (一) 链引发

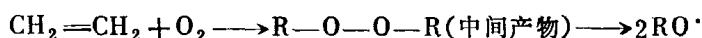
链引发是生成自由基的反应，一般采用遇热容易分解的有机过氧化物。用引发剂引发时产生下列两步反应：

(A) 引发剂引发分解产生初级自由基

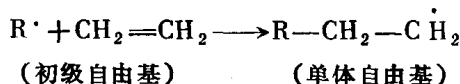


通常用  $\text{R}\cdot$  来表示初级自由基。

以氧气为引发剂的反应中，先生成过氧化物，再按有机过氧化物分解成自由基。

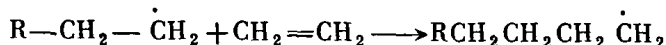


(B) 初级自由基与乙烯分子加成为单体自由基

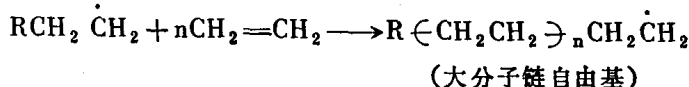


(二) 链增长反应

引发阶段生成的单体自由基具有很高的活性，活性自由基作用于乙烯双键，将双键打开生成新的活性自由基。



新的活性自由基的活性并不衰减，继续与乙烯单体分子结合成大分子自由基，这个过程叫做链的增长。链增长实际上是加成反应：



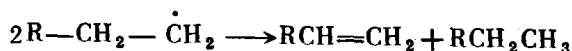
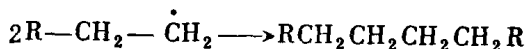
链增长反应也是放热反应，聚合热为  $83.7\text{kJ/mol}$  ( $\text{kcal/mol}$ )。

另外单体分子的密度越高（压力越高），链增长反应越容易发生。在增长过程中，每增长一个链节都产生聚合热，每一个聚乙烯大分子大约由  $1\sim 2$  千个乙烯分子聚合而成，所需的聚合速度极快，大约在几秒或几十秒内瞬时完成。

(三) 链终止反应

自由基有相互作用的强烈倾向，两个自由基相遇时，独电子消失而产生链终止反应。

链终止反应是一种由双基歧化和双基偶合使自由基活性消失的反应，双基偶合终止可得到一个聚合度增大的稳定大分子，双基歧化终止可得到二个稳定的大分子，其中一个端基含有不饱和双键。



链终止和链增长是一双竞争反应。链终止与链增长反应相比，链终止速率大于链增长速率。但从整个聚合反应体系宏观来分析，由于反应速率与反应物浓度成正比，而单体浓度远远地大于自由基浓度，因此，增长反应总速率大于终止反应的总速率。

(四) 链转移反应

自由基具有转移或夺取反应的特性。由于增长中的聚合物自由基能夺取单体分子和调整剂（链转移剂）上的氢原子而产生自由基的传递，生成新的自由基以进一步引发增长。

