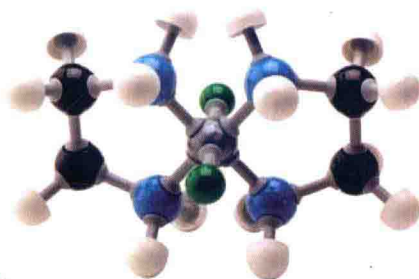


G 高分子 自由基合成技术研究

赵亚奇◎著

AOFENZI ZIYOUJI HECHENGJISHU **YANJIU**



中央民族大学出版社
China Minzu University Press

高分子自由基合成技术研究

赵亚奇 著



中央民族大学出版社
China Minzu University Press

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子自由基合成技术研究/ 赵亚奇著. —北京:
中央民族大学出版社, 2017. 12 (2018. 1重印)

ISBN 978 - 7 - 5660 - 1310 - 1

I. ①高… II. ①赵… III. ①高聚物—自由基聚合—
研究 IV. ① TQ316. 32

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 243528 号

高分子自由基合成技术研究

著 者 赵亚奇

责任编辑 舒 松

特邀校对 朱紫依

封面设计 北京无可限量文化传播有限公司

出 版 者 中央民族大学出版社

北京市海淀区中关村南大街 27 号 邮 编: 100081

电话: 68472815 (发行部) 传 真: 68932751 (发行部)

68932218 (总编室) 68932447 (办公室)

发 行 者 全国各地新华书店

印 刷 厂 北京盛华达印刷有限公司

开 本 787×1092 (毫米) 1/16 印张: 12. 875

字 数 306 千字

版 次 2017 年 12 月第 1 版 2018 年 1 月第 2 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5660 - 1310 - 1

定 价 39.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

高分子工艺学包括合成工艺和加工工艺两方面，而一般有关高分子成型加工的大中专教材和相关书籍都只是单纯的一些加工工艺的介绍（如注塑、挤出、吹塑等及其工艺影响因素），缺乏高分子材料制造工艺的实际，使高分子合成工艺与加工工艺脱节，读者较难理解对不同种类高分子材料选用不同加工工艺和成型设备的深层次原因。

《高分子自由基合成技术研究》以高分子工艺学原理为基本内容，结合高分子合成与加工工艺学原理穿插进行阐述。本书不只是单纯的加工工艺方法和原理的介绍，也不是按高分子材料品种进行分类介绍，而是以制造高分子合成材料的成型加工工艺的基本原理为主线，在阐述高分子合成和加工方法及原理的同时，结合高分子工业的实际，论述相关工艺适用的高分子材料品种、成型加工技术和工艺手段、成型加工条件、工艺参数与制品质量之间的关系；并在相应的章节中穿插介绍高分子合成方法和工艺影响因素；同时密切关注高分子科学的发展方向，介绍高分子材料合成和成型加工工艺的特点和发展，将高分子成型加工理论、高分子合成工艺原理与高分子工业的实际相结合。

本书编写由河南城建学院赵亚奇独立完成著作；全书由赵亚奇一人编写整理和修改，限于编著者的水平与经验，书中疏漏与不当之处在所难免，诚望专家与广大读者不吝指正。

著 者

2017 年 6 月

目 录

第一章 绪 论

第一节 高分子简介	1
第二节 高分子合成工业概述	2

第二章 高分子自由基合成原料的来源及精制

第一节 主要原料来源及类型	10
第二节 单体的生产路线	12
第三节 单体中杂质对聚合反应的影响	19
第四节 单体的精制	22
第五节 催化剂和引发剂的配制过程	25

第三章 聚合反应设备要求

第一节 概述	33
第二节 釜式反应器	34

第四章 自由基活性可控聚合研究

第一节 概述	60
第二节 自由基可控聚合的难点及解决对策	61
第三节 无金属引发体系的可控自由基聚合	64
第四节 原子转移自由基聚合	81

第五章 自由基聚合反应实施

第一节 自由基聚合技术基础	86
第二节 本体法自由基聚合技术	99
第三节 悬浮法自由基聚合技术	100
第四节 乳液法自由基聚合技术	116

第五节 溶液法自由基聚合技术	136
第六章 聚合物生产的后处理技术	
第一节 分离提纯	142
第二节 干燥	143
第三节 溶剂回收	144
第七章 合成纤维的纺丝加工	
第一节 成纤聚合物的结构与特性	145
第二节 纤维的纺丝加工	146
第八章 聚丙烯腈的自由基合成	
第一节 丙烯腈溶液聚合	152
第二节 水相沉淀聚合法制备不同单体配比的 AN/MA 共聚物研究	164
第三节 水相悬浮法合成聚丙烯腈三元共聚物的工艺研究	167
第四节 非均相聚合工艺制备高分子量聚丙烯腈的研究进展	172
第五节 过硫酸铵引发混合溶剂沉淀法制备高分子量聚丙烯腈的新工艺	175
第六节 混合溶剂沉淀聚合工艺制备 AN/AM/IA 三元共聚物研究	180
第七节 混合溶剂沉淀聚合制备高分子量聚丙烯腈研究进展	184
第八节 聚合工艺参数对丙烯腈/丙烯酸甲酯水相沉淀共聚合反应的影响	189

参考文献

第一章 绪 论

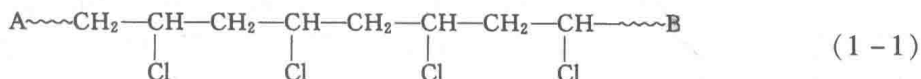
第一节 高分子简介

高分子 (macromolecule) 是一种由许多结构相同的、简单的单元通过共价键重复连接而成的分子量很大的化合物。与小分子化合物相比高分子化合物有如下特点。

①分子量大, 一般在 $10^4 \sim 10^6$ 。例如尼龙的分子量为 $(1.2 \sim 1.8) \times 10^4$, 聚氯乙烯的分子量为 $(5 \sim 15) \times 10^4$, 顺丁橡胶的分子量为 $(25 \sim 30) \times 10^4$ 。分子量超过 10^6 的化合物习惯上称为超高分子量化合物。而分子量在 $10^3 \sim 10^4$ 的化合物一般称为低聚物或齐聚物 (oligomer)。

②价键连接。1920 年, 德国的 Staudinger 提出: 无论天然或合成高分子, 其形态和特性都可以由具有共价键连接的链式高分子结构来解释。这种长链型的分子结构一直沿用至今。

③由相同的化学结构重复多次连接而成。例如聚氯乙烯分子结构可以写为:



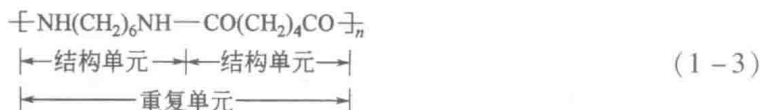
聚氯乙烯是由许多相同的化学结构通过共价键重复连接而成。两端的“ $\sim$ ”代表高分子延伸的主链, 主链旁的一Cl 为侧基。其化学结构式通常写为:



在结构式中, 两端的端基 (A 和 B) 由于分子量小, 对高分子性能影响不大, 且结构往往不确定, 因此除一些特殊需要的聚合物外, 一般可省略不写。对大多数高分子化合物, 尤其是合成高分子化合物均具有这种由相同的化学结构多次重复连接而成的特点, 因此也称为聚合物 (polymer) 或高聚物 (high polymer)。但对化学结构组成多样、排列顺序严格的生物高分子, 则仍称其为高分子或大分子。对于聚氯乙烯这样的聚合物, (1-2) 式括号内的化学结构称为结构单元 (structure unit), 由于聚氯乙烯分子链可以看成为结构单元的多次重复构成, 因此括号内的化学结构也可称为重复单元 (repeating unit) 或链节 (chain element)。“n”代表重复单元的数目, 称为聚合度 (Degree of Polymerization, DP)。

能够形成聚合物中结构单元的小分子化合物称为单体 (monomer)。例如, 聚苯乙烯是由苯乙烯合成的, 苯乙烯是聚苯乙烯的单体。聚苯乙烯结构单元与单体苯乙烯的原子种类、个数相同, 仅电子结构改变, 因此其结构单元也可称为单体单元 (monomer unit)。

对由己二酸和己二胺反应 (失去小分子水) 生成的尼龙 66, 其化学结构式有着另一特征:



(1-3) 式中的结构单元—NH(CH₂)₆NH—和—CO(CH₂)₄CO—比其单体己二酸和己二胺要少一些原子,因此,这种结构单元不宜再称为单体单元。另外,结构单元和重复单元(链节)的含义也不再相同。

高分子化合物在形成过程中,由于反应条件不同,反应概率不同,所形成的高分子化合物分子的分子量是不同的。高分子化合物实质上是化学组成相同而分子量大小不等的同系物的混合物。高分子化合物的这种分子量的多样性称为高分子化合物的多分散性。由于聚合物分子量具有多分散性,因此其分子量或聚合度通常用平均分子量 $\bar{M}$ 或平均聚合度 $\bar{DP}$ 表示。

第二节 高分子合成工业概述

一、高分子合成材料

1. 高分子材料的类型及品种

人类在长期的生产和生活中获得了利用天然有机材料的丰富知识,如使用蛋白、羊毛、蚕丝、纤维素、木材、生皮、天然橡胶等天然高分子材料。

随着生产的发展和科学技术的进步,这些天然高分子材料远不能满足需要。通过适当方法可将高分子化合物制成合成纤维制品、塑料制品、橡胶制品等;还可用作涂料、胶黏剂、离子交换树脂等材料。这些用合成的高分子化合物为基础制造的有机材料,统称为合成材料。迄今为止,人类已合成了大量品种繁多、性能各异的高分子化合物——合成材料。

如今,天然和合成高分子材料在人类的生活中无处不在,主要用途见图 1-1。

合成工艺学所研究的对象主要是合成高分子材料,由于合成塑料、合成纤维、合成橡胶产量最大,与国民经济和人民生活有密切的关系,因此称为三大合成材料。

高分子材料的类型及品种有以下几种。

(1) 塑料

塑料是以合成树脂或化学改性的天然高分子为基本成分,配以一定助剂,能够塑造成一定形状并且保持这种形状不变的材料。其分子间次价力、模量和形变量等介于橡胶和纤维之间。具有质轻、绝缘、耐腐蚀、美观、制品形式多样化等特点。

塑料的分类:根据生产及使用情况分为:通用塑料、工程塑料。

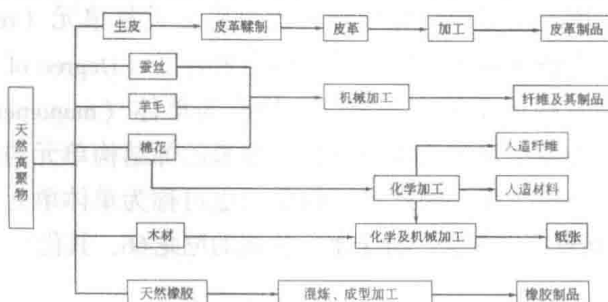




图 1-1 天然高聚物和合成高聚物的主要用途

通用塑料产量大、成本低、性能多样化，主要用来生产日用品和一般工农业用材料，如聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）等。例如聚氯乙烯塑料可制成人造革、塑料薄膜、泡沫塑料、耐化学腐蚀用板材、电缆绝缘层等。

工程塑料产量不大，成本较高，但具有优良的机械强度或耐摩擦、耐热、耐化学腐蚀等特性。可作为工程材料，制成轴承、齿轮等机械零件以代替金属、陶瓷等，如尼龙（做拉链、齿轮）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物（ABS）、聚碳酸酯（PC）、聚酰亚胺、聚砜等可以代替金属材料使用的塑料。

根据受热后的特性分为热塑性塑料：可反复受热软化或熔融，如聚乙烯、聚氯乙烯等；热固性塑料：经固化成型后，再受热不能熔化，强热则分解，如酚醛树脂、环氧树脂等。前者为线形结构的高分子，受热时可以软化和流动，可以反复多次塑化成型，次品和废品可以回收利用，再加工成产品。后者为体形结构的高分子，一经成型便发生固化，不能再加热软化，不能反复加工成型，因此，次品和废品没有回收利用的价值。塑料的共同特点是有较好的机械强度（尤其是体形结构的高分子），作结构材料使用。其性能比较见表 1-1。

(2) 橡胶

橡胶是用化学方法合成的弹性体（主要指人工合成橡胶）。经硫化加工可制成各种橡胶制品。通常与天然橡胶混合使用。某些种类的合成橡胶具有较天然橡胶更为优良的耐热、耐磨、耐老化、耐腐蚀或耐油等性能。

表 1-1 热塑性塑料和热固性塑料

项目	热塑性塑料	热固性塑料
加工特性	受热软化、熔融、塑制成一定形状，冷却后固化定型	未成型前受热软化、熔融，可塑制成一定形状，在热或固化剂作用下，一次硬化定型
重复加工特性	再次受热，仍可软化、熔融，反复多次加工	受热不熔融，达到一定温度分解破坏，不能反复加工
溶剂中情况	可溶	不溶
化学结构	线型高分子	由线型分子变为体型分子
举例	PE、PP、PVC、ABS、PMMA、PA、PC、POM、PET、PBT 等	PF、UF、MF、ER、UP 等

合成橡胶的分类：根据产量和使用情况合成橡胶可分为通用合成橡胶与特种合成橡胶两大类。

通用合成橡胶，人工合成用来代替部分天然橡胶，如丁苯橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶



(顺式聚丁二烯橡胶)、乙丙橡胶、异戊橡胶等,用于生产轮胎、胶鞋、胶管、胶带等。

特种合成橡胶,具有特殊性能的橡胶,主要含硅、氟等,用于生产耐热、耐老化、耐油或耐腐蚀等特殊用途的橡胶制品,如氟橡胶、有机硅橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶、氯醇橡胶等。

(3) 纤维

高分子纤维分为天然纤维和化学纤维。前者指蚕丝、棉、麻、毛等。后者是以天然高分子或合成高分子为原料,经过纺丝和后处理制得。纤维的次价力大、形变能力小、模量高,一般为结晶聚合物。后者又可分为人造纤维(如黏胶纤维、醋酸纤维等)和合成纤维(如尼龙、涤纶等)。人造纤维是用天然高分子(如短棉绒、竹、木、毛发等)经化学加工处理、抽丝而成的。合成纤维是用低分子原料合成的线型结构的高分子量合成树脂,通过纺丝得到的材料。合成纤维的化学组成和天然纤维完全不同,是从一些本身并不含有纤维素或蛋白质的物质如石油、煤、天然气、石灰石或农副产品,先合成单体,再用化学合成与机械加工的方法制成纤维。如聚酯纤维(涤纶纤维)、聚丙烯腈纤维(腈纶纤维)、聚酰胺纤维(锦纶纤维或尼龙纤维)、聚乙烯醇缩甲醛纤维(维纶纤维)、聚丙烯纤维(丙纶纤维)、聚氯乙烯纤维(氯纶纤维)等。全世界范围以前面三种合成纤维产量最大。纤维的特点是能抽丝成型,有较好的强度和挠曲性能,作纺织材料使用。此外,尚有具有耐高温、耐腐蚀或耐辐射的特种用途的合成纤维,如聚芳酰胺纤维、聚酰亚胺纤维等。

合成纤维的特点:合成纤维与天然纤维相比较,具有强度高、耐摩擦、不被虫蛀、耐化学腐蚀等优点。缺点是不易着色,未经处理时易产生静电荷,多数合成纤维的吸湿性差。因此制成的衣物易污染,不吸汗,夏天穿着时易感到闷热。

(4) 涂料

涂料是指涂布在物体表面能够形成具有保护和装饰作用的膜层材料。一般比塑料、纤维或橡胶用的高聚物平均分子量低。

(5) 胶黏剂

胶黏剂是以合成或天然高分子化合物为主体制成的具有良好黏结能力的物质。要求聚合物能够润湿被黏结物体的表面,在适当条件下转变为固态的高聚物从而牢固地黏结物体(如溶剂蒸发、冷却、压力)。分为天然和合成胶黏剂两种,应用较多的是合成胶黏剂。

(6) 功能高分子材料

功能高分子材料除具有聚合物的一般力学性能、绝缘性能和热性能外,还具有物质、能量和信息的转换、传递和储存等特殊功能。已实用的有高分子信息转换材料、导电高分子材料、生物降解高分子材料、高分子形状记忆材料和医用、药用高分子材料等。

2. 高分子材料发展简况及发展方向

(1) 天然高分子材料的利用

1826年 M. Faraday 发现了天然橡胶的组成是 C_5H_8 。

(2) 天然高分子材料的改性

1839年 C. Goodyear 发现了橡胶的硫化,人们发明了由天然橡胶经过硫化制成橡胶制品的工艺;1869年 Hyatt 发明了硝酸纤维素用樟脑增塑后的赛璐珞塑料(第一个半合成的高分子材料)。

(3) 合成高分子材料的开发和发展



第一个合成的高分子材料是酚醛树脂（1907 年）。

20 世纪初期化学工业市场开始出现纯粹合成的第一种合成树脂与塑料——酚醛树脂与塑料。1925 ~ 1935 年逐渐明确了有关高分子化合物的定义，高聚物的分子量概念，聚合同系物以及合成高分子化合物的缩聚反应和聚合反应等基本概念与原理。在此基础上诞生了“高分子化学”这一新兴学科。30 年代后，随着高分子化学学科的建立，人们阐明了聚合反应机理，掌握了分子量控制方法。工业上用缩聚反应合成了聚酰胺（尼龙），用加成聚合反应合成了丁苯橡胶、氯丁橡胶、聚氯乙烯塑料等，并发现了高压法聚乙烯等。40 年代初，由于第二次世界大战所需橡胶是战略性物资，必须大力发展合成橡胶，并且着眼于石油化工解决原料资源问题，从而发展了由石油裂解气体生产丁二烯、乙烯与苯乙烯的工业生产方法，奠定了石油化学工业的基础。50 年代以后，由于发现了由有机金属化合物和过渡金属化合物组成的催化剂体系，可以容易地使烯烃、二烯烃聚合为性能优良的高聚物，因此对原料烯烃、二烯烃的需要量急增。许多以煤和粮食为原料的化工产品纷纷转向石油路线进行生产，石油化学工业迅速扩大增长。60 年代以后，逐渐建立了化学纤维工业、合成橡胶工业和塑料工业。相继建成了若干大型石油化工基地，如燕山、兰州、吉林、大庆、齐鲁、金山、仪征、高桥、辽阳等。它们以石油裂解气为原料，已形成了合成纤维工业、合成橡胶工业和合成树脂与塑料工业的骨干企业，使我国高分子合成材料工业迅速发展。

目前，高分子材料的发展方向是：从结构材料发展到功能材料；从单一的材料向复合材料发展，如用芳族聚酰胺做耐强材料；从单纯配方调节向预定性能生产发展。

3. 高分子材料的特点及作用

(1) 高分子材料的特点

合成塑料、合成橡胶、合成纤维是最重要的三大合成材料。高分子合成材料的主要特点是：原料多，生产容易，成本低，加工快；品种多，性能多种多样，用途广泛，适应能力强（通过改性可以得到多种性能）；具有特种功能，如塑性、弹性、韧性、耐腐蚀、防辐射、绝缘。

由于这些特点使得高分子材料成为近代各技术部门中不可缺少的材料。

(2) 高分子材料的作用

高分子材料的作用突出表现在如下几个应用领域：医疗卫生，医疗器械、人造器官；农业，地膜；石油采矿工业；建筑，涂料、塑化地板；信息、能源。

二、高分子合成工业发展概述

19 世纪中期，人们开始通过化学反应对天然高分子材料进行改性。1839 年美国发明天然橡胶的硫化；1855 年英国人由硝酸处理纤维素制得塑料（赛璐珞），以后又相继制成人造纤维和汽车涂料；1883 年法国人发明了用乙酸酐与纤维素作用制得人造丝（黏胶纤维）。但此时高聚物的大分子长链的概念尚未建立，胶体化学理论仍占主导地位。1919 年苏黎世联邦理工学院有机化学教授 H. Staudinger 于瑞士学术会上提出“高分子化合物，是由以共价键连接的长链分子所组成”这一概念。此后德国化学家 K. H. Meyer 和 H. Mark 的研究证明了纤维素的链状结构，他们提出尽管高分子的碳链很长，各个键角固



定,但围绕碳链旋转还是可能的,正是这种旋转使长链可灵活弯曲。他们还提出橡胶分子的硫化使大分子间形成共价的交联,区别了线型高分子和网状高分子。1931年 W. H. Carothers 提出高聚物溶解与合成的理论,特别是尼龙及氯丁二烯的聚合进一步证实 H. Staudinger 的理论。1932年 H. Staudinger 发表了第一部关于高分子有机化合物的总结性论著《高分子有机化合物》,这不仅标志着高分子概念的确立,而且也标志着高分子化学的建立。与此同时,具有工业化规模的高分子合成工业也随之发展起来。1939年, P. J. Flory 提出了缩聚反应中所有官能团都具有相同活性的基本原理,并将缩聚理论扩展到单体平均官能度大于2的反应体系,研究了支化和网状结构。此后 P. J. Flory 对高分子溶液理论的系统研究进一步促进了高分子合成工业的发展。1952年 P. J. Flory 出版了《Principles of Polymer Chemistry》一书,为高分子合成提供了理论指导。

20世纪40年代初,由于第二次世界大战所需橡胶是战略性物资,必须大力发展合成橡胶,并且着眼于石油化工以解决原料问题,从而发展了由石油裂解气体生产丁二烯、乙烯与苯乙烯的工业生产方法,为高分子的合成工业奠定了基础。

50年代以后,德国的 K. Ziegler 与意大利的 G. Natta 分别发明了用三乙基铝和三氯化钛组成的金属络合催化剂合成低压聚乙烯与聚丙烯。随着 Ziegler - Natta 催化剂的出现,配位离子定向聚合蓬勃发展起来。由于 Ziegler-Natta 催化剂可以容易地使烯烃、二烯烃聚合成为性能优良的高聚物,因此对原料烯烃、二烯烃的需求量激增。原料的需求进一步刺激了石油化学工业的建立与发展。与以煤和粮食为基础的原料路线相比较,石油路线更为经济合理,因此石油化学工业迅速扩大增长,许多以煤和粮食为原料的化工产品纷纷转向石油路线进行生产,例如氯乙烯单体原来用煤产品乙炔为原料,后来逐渐转向石油路线用乙烯为原料。原料路线转向石油以后,高分子合成材料的产量激增,生产技术水平 and 产品性能都达到了新的高度。

1949年以前,我国只有少数关于天然橡胶、皮革、硝化纤维素、酚醛(电木)、脲醛(电玉)、油漆等高分子加工企业。1952年,中国科学院上海有机化学研究所王葆仁领导的课题组开展了有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)和尼龙-6(聚己内酰胺)的研究工作,这是我国高分子合成化学研究的开始。1953年在我国出现酚醛磺化树脂的合成,并且开始出现有机硅高分子的研究。1955年左右中国科学院上海有机化学研究所、南开大学等单位开始离子交换树脂的研究,这个领域的工作推动了我国工业分离技术的发展并带动了相关工业技术水平的提高。1958年,四川长寿化工厂建成年产2万吨的氯丁橡胶厂,技术资料部分是引进苏联的,部分是中国科学院长春应化所的,这是我国第1个近代高分子产业。同年,中国科学院长春应化所开始研究镍催化聚合合成顺丁橡胶,并于1971年推向产业化,使我国顺丁橡胶的质量、生产技术均达到世界先进水平。1959年,北京建立了北京合成纤维试验厂,引进的是原东德的技术,年产0.1万吨尼龙-6(我国称为锦纶),这是我国第1个化纤产业。1962年,兰化橡胶厂引进苏联技术建成年产0.1万吨的聚苯乙烯生产线,这是我国第1个塑料产业。1970年,兰化公司石化厂引进英国技术建成年产0.5万吨的聚丙烯生产线和年产3.45万吨的低密度聚乙烯生产线,这是我国第1个聚烯烃产业。1971年,中国科学院化学研究所(北京)和上海合成纤维研究所以研究芳纶(聚对苯二甲酰对苯二胺)的合成和纺丝为切入点,开始了我国高分子液晶的研究工作。1985年周其凤合成出甲壳型主链高分子液晶化合物。1976年,我国开始进行阴离子聚合研究,并于



1990 年在燕山石化研究院开发出万吨级的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 工业生产技术, 目前 SBS 已成为我国合成橡胶的重要品种。1987 年, 中国科学院化学研究所开始了磁性高分子研究。1989 年, 四川师范大学在国际上首次合成出室温具有明显磁性的高分子配合物。20 世纪 90 年代以后, 随着国家对科研的大力扶持, 国内学者对国际高分子的前沿领域如超分子组装、超支化高分子、有机-无机杂化材料、纳米材料和生态材料的研究更加深入, 取得了丰硕的成果, 大大推动了我国高分子行业的发展。进入 21 世纪, 材料科学的高速发展与高新技术的广泛采用使高分子材料合成工业进入一个崭新的时期, 同世界其他国家一样, 我国也具有很好的发展前景, 尤其是近几十年内有可能成为全球在这个领域发展最好的国家, 在规模、品种和技术水平上都进入世界先进行列。

三、高分子合成工艺的特征

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, 具有以下特征。

1. 单体特征

用于合成聚合物的单体通常要求具有双键或多个活性的官能团, 通过分子中双键的打开或活性官能团的相互反应生成高聚物。单个双键或双官能团的单体通常会形成线形结构的高分子 (在不存在严重链转移的情况下)。两个双键的单体主要生成线形结构的弹性体 (也可再进一步转化成交联聚合物)。这两种线形的高分子可用来加工成纤维和塑料。单体化合物中若存在三个以上官能团, 则可制成热固性的合成树脂, 加工成塑料。单体的纯度、当量比及反应条件的控制将影响生成的高分子的结构及性能。

2. 机理特征

聚合反应的热力学和动力学不同于一般有机化学反应, 如加成聚合反应为连锁反应, 通常包括链引发、链增长、链终止及链转移等反应步骤。每个步骤的动力学是不同的, 它直接影响分子量、分子结构和转化率。有的聚合反应速率很快, 如自由基聚合反应, 在过了引发剂的诱导期后, 链增长非常迅速, 瞬间可将分子量升得很高; 有的聚合反应速率相对较慢, 如缩聚反应, 单体的转化率可在很短的时间内达到很高, 但其分子量的增长存在明显的时间依赖性。有些聚合反应对催化剂的依赖性很强, 如乙烯的定向聚合, 不同代的 Ziegler-Natta 催化剂对乙烯的催化活性相差很大。

3. 聚合实施方式的特征

用来实施聚合反应的方式很多, 如自由基聚合的实施方法有悬浮聚合、本体聚合、溶液聚合及乳液聚合。同一种聚合物还可采用多种聚合实施方法, 如氯乙烯可采用本体聚合、悬浮聚合和乳液聚合。各种实施方法过程不一样, 传质和传热的情况不一样, 所得产品的特征也不一样。因此, 必须深入理解各种实施方式的原理以及它们之间的差异。

4. 聚合设备特征

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。因此, 聚合反应对设备存在选择性。

(1) 对传热的要求

随着聚合反应的进行, 体系黏度随转化率的提高而增大, 由于聚合反应是放热反应,



因此对于有些聚合方式（如本体聚合和熔融缩聚）到反应后期因高黏度的影响，传质和传热困难，反应较难控制。

(2) 对设备搅拌能力的要求

乳液聚合和悬浮聚合除依赖于乳化剂和分散剂使聚合体系稳定外，还强烈地依赖于设备的搅拌能力。

(3) 对压力的要求

有些聚合反应对压力的要求很高，如聚乙烯有高压、中压和低压等不同的产品，而缩聚反应通常又要求在高真空的条件下进行，对设备的压力要求当然也不一样。

(4) 对生产规模的要求

有的品种连续聚合生产，规模大，年产达数十万吨，有的品种是小批量的间歇法生产。不同品种的生产工艺流程差别很大，对反应器及辅助设备的要求是不同的。

因此，对设备及工艺要求的多样性和复杂性要有深刻的认识。

5. 产品特征

不同的聚合实施方式，产品的形态通常也不一样。如氯乙烯悬浮聚合所得产品为粉状树脂，而乳液聚合所得为聚氯乙烯糊。又如甲基丙烯酸甲酯在乳液共聚时，产物可以乳液的形式直接使用，而其本体浇铸聚合可用来生产有机玻璃板。

聚合物具有分子量多分散性，分子量的分布不同，产品的性能差别很大，对加工性能也有很大影响。分子量的大小是合成反应中极为重要的问题，影响分子量的工艺因素较多，如单体配比、反应时间、温度、催化剂及各种添加剂等。所以生产中必须控制好工艺配方及聚合操作条件，才能有效地控制分子量。不同的产品、不同的聚合实施方式，控制分子量和分子结构的方法也不一样。

四、聚合反应

不同的聚合实施方式，工艺流程不一样，聚合反应控制因素也不一样。如乳液聚合和本体聚合，前者的生产流程较后者要复杂得多，乳液聚合要着重控制涉及乳液稳定性的一些因素，而本体聚合对聚合体系散热的要求特别高。不同的聚合实施方式其生产配方也不一样，对聚合物的形成机理、聚合物的形态、结构及性能都有影响。为了得到具有特定结构和性能的聚合物，必须从分子设计的角度出发，确定聚合实施方法、聚合体系的组成及实施聚合的工艺条件。

在设计聚合反应时通常应考虑以下几个问题。

1. 聚合体系的组成

聚合体系的组成涉及选择的单体、共聚单体、反应介质、引发（或催化）体系及各种添加剂（如乳化剂、分散剂、分子量调节剂等）的用量及比例。

2. 加料顺序和方式

即使聚合配方一样，产品的最终结构和性能还强烈地依赖于物料的加入顺序及方式。对于共聚反应，一次性加料主要生成无规结构的聚合物，分批加料易于生成接枝或嵌段共聚物。乳液共聚时，各种单体加入时间不同可能生成接枝嵌段共聚物或形成核-壳结构的聚合物。共聚反应还可根据单体竞聚率的不同，通过加料速度和顺序来调节大分子组成及



链节分布。因此在工业生产中，控制聚合反应的加料方式和速度，对产品的分子结构及性能至关重要。

助剂的加入量及加入方式对聚合物分子结构也有一定的影响，如调节剂可以控制分子量大小和凝胶含量；乳化剂对反应速率、分子量及粒径的大小，和分布也有影响，所以也要严格控制其加入量及加入方式。

3. 反应温度及压力的控制

聚合反应本身为放热反应，不同单体聚合热差别很大。对于自由基聚合反应，聚合温度对链引发、链增长及链终止的速率起决定性作用。聚合温度除影响反应速率外，对产物的分子量及其分布也有重要的影响。对于缩聚反应，聚合热虽然较小，温度对平均聚合度的影响不是很大，但提高温度可加速平衡状态的到达，降低聚合体系的黏度，有利于小分子物质的排出。当然温度也不能过高，否则将使解聚速率常数增加。所以对温度的控制是由反应热力学和动力学共同决定的。

为控制产品的平均分子量及其分布，通常要求反应体系的温度波动不能太大。例如氯乙烯悬浮聚合时甚至要求温度波动在 0.2°C 。又如丙烯酸酯聚合时极易产生自加速效应。一旦引发后，链增长速率很快，反应体系中释放出大量热量，温度骤升，易产生爆聚和冲料。在用 BF_3 的乙醚络合物催化异丁烯阳离子聚合时，分子量可在很短时间内达数十万。因此，采用不同的引发（或催化）体系时，其热力学和动力学性质不同，必须通过反应温度的控制，才可使高分子的结构和性能合乎要求。

反应压力对反应速率及分子结构也有影响，特别是沸点低、易挥发的单体和溶剂。如低沸点溶剂和单体的液相聚合比高沸点的压力要高；气相聚合的压力比液相聚合的要高一些。不同聚合方法及不同品种，聚合时压力控制应有所区别。除反应温度和压力外，物料在反应器中停留时间、加热和冷却方法都对反应有一定的影响。

4. 反应设备及辅助装置的要求

聚合反应器根据形状可分为管式反应器、塔式反应器和釜式反应器，此外还有特殊形式的反应器如螺旋挤出机式反应器、板框式反应器等。通常要求聚合反应器能有利于加料、出料、传质和传热过程。管式聚合反应器主要依靠在套管内流动的冷却介质排除反应热。釜式聚合反应器的排热方式是多样的，主要的有夹套冷却、夹套附加内冷管冷却、内冷管冷却、反应物料釜外循环冷却、回流冷凝器冷却、反应物料部分闪蒸及反应介质预冷等。为了使釜式聚合反应器中的传质、传热过程正常进行，聚合反应釜中必须安装搅拌器。常见的搅拌器形式有平桨式、旋桨式、涡轮式、锚式及螺带式等。

反应釜的材质大多数为搪瓷、不锈钢及合金钢材料。反应釜的材质应不影响合成反应、不污染聚合物和能有效地防止聚合物黏釜。根据不同的用途，反应釜应能承受规定的压力和温度。

第二章 高分子自由基合成原料的来源及精制

第一节 主要原料来源及类型

合成高聚物所需的主要原料是单体、溶剂。

工业生产的高聚物按其聚合方法分类，重要的有加聚物、缩聚物和逐步加成物。合成以上聚合物的原料称为单体，合成加聚型高聚物的是加聚型单体，一般含有双键或共轭双键或环状结构；合成缩聚型高聚物用的是缩聚型单体，一般含有两个或两个以上官能团的化合物或环状物。图 2-1 列出了根据生产方法、聚合反应和结构对塑料的分类。

一、生产加聚型高聚物所需单体

1. 烯烃（ α -烯烃）、芳烯烃类

α -烯烃聚合物：PE、PP、PB-1、乙丙橡胶等。具体对应如下单体：乙烯、丙烯、1-丁烯。

2. 乙烯类（乙烯基聚合物）

(1) 乙烯基烃类（PS 及其共聚物）

苯乙烯及其他共聚单体（如二乙烯苯、甲基苯乙烯）。

(2) 卤代烯烃类

（聚四氟乙烯）四氟乙烯、（聚氯乙烯）氯乙烯、（聚偏二氯乙烯）偏二氯乙烯。

(3) 丙烯酸酯类

丙烯腈、丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酰胺。

(4) 乙烯醇及其衍生物类

维尼龙（聚乙烯醇缩甲醛）、乙烯吡啶、醋酸乙烯（聚醋酸乙烯）。

3. 二烯烃类：如制备橡胶类所用单体

顺丁二烯（合成顺丁橡胶）、异戊二烯（合成天然橡胶）、氯丁二烯（合成氯丁橡胶）、丁二烯和苯乙烯（合成丁苯橡胶）。

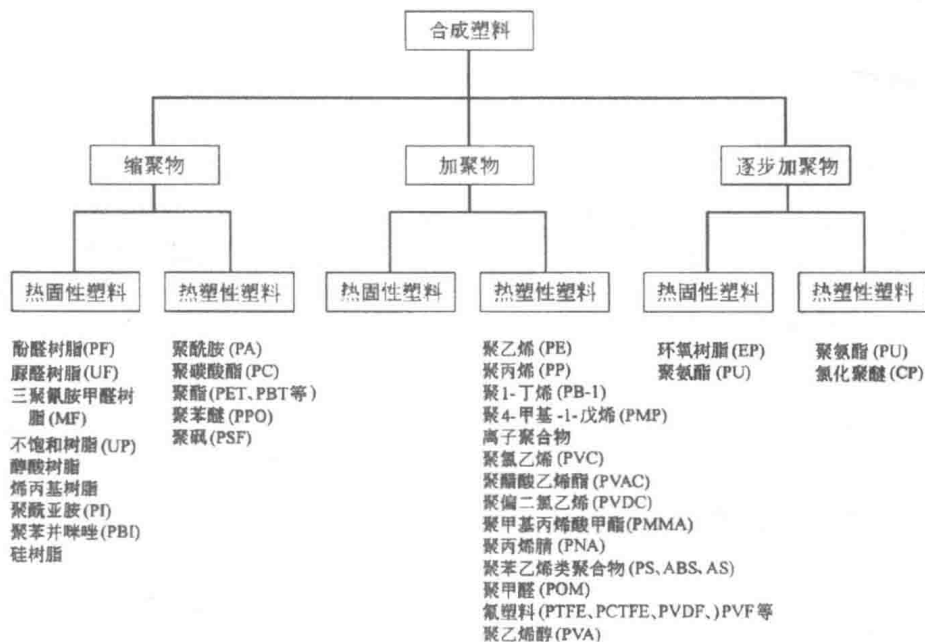


图 2-1 塑料分类

二、生产逐步聚合型高聚物所需单体

1. 聚酯

聚酯, 如涤纶、聚碳酸酯等, 所需单体分别为乙二醇、对苯二酸(或二酯)和光气、双酚 A。

2. 聚酰胺

聚酰胺, 如尼龙 6、尼龙 66、尼龙 610、尼龙 1010、聚芳酰胺等, 所需单体为己内酰胺、己二酸、己二胺、癸二酸、癸二胺。

3. 聚醚

聚醚, 如聚甲醛、氯化聚醚、氯醇橡胶、聚苯醚, 所需单体为甲醛(三聚甲醛)、环氧乙烷(丙烷)、环氧氯丙烷、2, 6-二甲基苯酚。

4. 聚氨酯类

聚氨酯类, 如多异氰酸酯(TDI、MDI)、多羟化合物(聚酯、聚醚)。

5. 有机硅聚合物

有机硅聚合物, 如硅油、硅树脂、硅橡胶, 所需单体为甲基硅氧烷。

6. 酚醛树脂

酚醛树脂所需单体为甲醛、苯酚。

7. 脲醛树脂

脲醛树脂所需单体为甲醛、尿素。

8. 环氧树脂

环氧树脂所需单体为双酚 A、环氧氯丙烷。