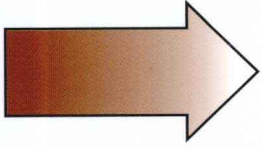


“十一五”上海重点图书
材料科学与工程专业
应用型本科系列教材



高分子合成工艺学

主 编 韦 军 副主编 刘 方



“十一五”上海重点图书

材料科学与工程专业应用型本科系列教材

高分子合成工艺学

主 编 韦 军

副主编 刘 方

图书在版编目(CIP)数据

高分子合成工艺学/韦军主编. —上海:华东理工大学出版社,2011.2
(材料科学与工程专业应用型本科系列教材)
ISBN 978-7-5628-2979-9

I. ①高… II. ①韦… III. ①高分子材料:合成材料-生产工艺-高等学校-教材
IV. ①TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 006766 号

“十一五”上海重点图书

材料科学与工程专业应用型本科系列教材

高分子合成工艺学

主 编 / 韦 军

副 主 编 / 刘 方

责任编辑 / 马夫娇

责任校对 / 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64251137(编辑部)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 26.75

字 数 / 753 千字

版 次 / 2011 年 2 月第 1 版

印 次 / 2011 年 2 月第 1 次

印 数 / 1-2000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2979-9/TB.39

定 价 / 58.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

前 言

本书为满足 21 世纪我国对应用型工程技术人才的宽口径、厚基础、强能力的培养要求,吸取国内相关院校教学改革和课程建设的成果,并结合编者多年的教学实践体会和教学经验编写而成。

《高分子合成工艺学》是高分子材料与工程专业学生必不可少的重要知识板块。在学习过《高分子化学》和《高分子物理》两门专业理论基础课程后,《高分子合成工艺学》承担着如何将理论运用到实践中去,并进一步提高学生的实际应用能力及技术创新能力的任务,这不仅是培养高素质应用型人才的关键因素,也是我国能够跻身世界先进制造技术大国的基本条件。本书编写的目标旨在培养学生工程意识,使其掌握高分子合成的基本技能并初步具备从事高分子材料的研究和开发能力。本书力求把基础理论与工程实践有机地结合起来,培养学生正确运用高分子合成理论和方法的能力,使其初步具备分析问题和解决工程技术实际问题的能力,同时注重培养学生的工程素养与创新思维。

本书以高分子合成的机理为主线,在简要回顾基础理论知识后,着重阐述高分子合成的具体实施方法,以丰富的实例强化学生对基础理论的理解,集中介绍工业生产上合成高分子材料的具体方法,重要品种的生产工艺技术;介绍各种聚合方法进行工业化生产的特点,配方原理,流程组织原理和典型工业生产过程、聚合反应的基本化工单元及典型生产设备;还介绍了不同实施方法中关键设备的选用,传热传质和分离提纯的有效措施,最能体现工艺意图的设备组合,获得预定性能和结构的聚合物生产的工艺方法和工艺技术。

本书共分 12 章,其中第 1~6 章和第 8 章由韦军编写,第 7、12 章由刘方编写,第 9 章由张峰编写,第 10 章由陆荣编写,第 11 章由张良编写。全书由韦军统稿及审定。

本书涉及的知识面较广,由于编者水平有限,书中难免有不足之处,敬请读者指正。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 高分子合成工业发展概述	1
1.2 高分子合成工艺的特征	2
1.3 高分子合成工艺过程简述	3
1.3.1 原料准备与精制	3
1.3.2 催化剂(引发剂)配制	4
1.3.3 聚合反应	5
1.3.4 分离过程	6
1.3.5 聚合物后处理	7
第 2 章 自由基聚合工艺基础	8
2.1 自由基聚合引发剂	8
2.1.1 引发剂种类	8
2.1.2 引发剂的选择	14
2.2 影响聚合反应的主要因素	17
2.3 自由基聚合反应的实施方法概述	19
第 3 章 本体法自由基聚合工艺	21
3.1 概述	21
3.2 乙烯气相本体聚合	22
3.2.1 乙烯气相本体聚合的特点	22
3.2.2 乙烯自由基聚合反应动力学	23
3.2.3 低密度聚乙烯的生产工艺	23
3.2.4 影响聚合反应的主要因素	27
3.2.5 乙烯的共聚改性	30
3.2.6 高压聚乙烯的技术进展	31
3.2.7 低密度聚乙烯的结构、性能及用途	32
3.3 苯乙烯熔融本体聚合	33
3.3.1 苯乙烯熔融本体聚合工艺	34
3.3.2 影响熔融本体聚合的主要因素	35
3.3.3 高抗冲聚苯乙烯的本体聚合工艺	37
3.3.4 苯乙烯-丙烯腈(SAN)本体聚合工艺	40
3.3.5 聚苯乙烯的性能和用途	41
3.4 氯乙烯非均相本体聚合	42
3.4.1 氯乙烯本体聚合工艺	42

3.4.2	本体法聚氯乙烯产品的特征	45
3.4.3	聚氯乙烯的性能与用途	46
3.5	甲基丙烯酸甲酯本体浇铸聚合	46
3.5.1	甲基丙烯酸甲酯本体聚合的特点	47
3.5.2	影响聚合反应的主要因素	47
3.5.3	有机玻璃的生产工艺	48
3.5.4	有机玻璃的改性	51
3.5.5	聚甲基丙烯酸甲酯的性能及用途	52
第4章	悬浮法自由基聚合工艺	54
4.1	概述	54
4.2	分散剂的作用	55
4.2.1	水溶性高分子化合物的分散稳定作用	55
4.2.2	无机粉状分散剂的分散稳定作用	57
4.3	分散剂的种类	58
4.3.1	无机固体粉末分散剂	58
4.3.2	水溶性高分子分散剂	59
4.3.3	助分散剂	62
4.4	悬浮聚合的成粒过程	62
4.4.1	珠状悬浮聚合的成粒过程	63
4.4.2	粉状悬浮聚合的成粒过程	64
4.4.3	成粒过程的特点	66
4.5	聚合体系组成	67
4.5.1	单体相	67
4.5.2	水相	68
4.6	氯乙烯悬浮聚合	69
4.6.1	主要原料及规格	69
4.6.2	工艺配方及主要工艺参数	71
4.6.3	聚合工艺流程	71
4.6.4	影响聚合反应的主要因素	72
4.6.5	聚合生产设备	76
4.6.6	悬浮法聚氯乙烯的性能和用途	76
4.7	悬浮法聚苯乙烯	78
4.7.1	苯乙烯悬浮聚合的特点	78
4.7.2	苯乙烯悬浮聚合生产工艺	79
4.7.3	悬浮法苯乙烯的性能	82
4.7.4	悬浮法苯乙烯的改性产品	82
4.8	甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合	85
4.8.1	甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合工艺	85
4.8.2	悬浮法甲基丙烯酸甲酯的改性产品	87
4.9	与悬浮聚合有关的聚合方法	88
4.9.1	微悬浮聚合	88

4.9.2	非水分散聚合	88
第5章	溶液法自由基聚合工艺	92
5.1	概述	92
5.2	溶剂的选择与作用	93
5.3	丙烯腈溶液聚合	96
5.3.1	均相溶液聚合工艺	96
5.3.2	水相沉淀聚合工艺	102
5.3.3	主要设备	104
5.3.4	聚丙烯腈的结构、性能及应用	105
5.4	乙酸乙烯酯溶液聚合	106
5.4.1	乙酸乙烯酯的聚合特征	106
5.4.2	乙酸乙烯酯溶液聚合生产工艺	108
5.4.3	影响聚合的主要因素	109
5.5	聚乙烯醇的生产原理及工艺	113
5.5.1	聚乙酸乙烯酯的醇解原理	113
5.5.2	醇解工艺流程	114
5.5.3	聚乙酸乙烯酯醇解反应速率	116
5.5.4	聚乙烯醇的结构、性能及应用	117
第6章	乳液法自由基聚合工艺	119
6.1	概述	119
6.2	乳液聚合反应机理	121
6.2.1	分散阶段(乳化阶段)	121
6.2.2	乳胶粒生成阶段(阶段Ⅰ)	123
6.2.3	乳胶粒长大阶段(阶段Ⅱ)	124
6.2.4	聚合反应完成阶段(阶段Ⅲ)	126
6.3	乳液聚合反应动力学	127
6.4	聚合体系组成	128
6.4.1	单体	128
6.4.2	反应介质水	128
6.4.3	乳化剂	128
6.4.4	引发剂体系	134
6.4.5	其他添加剂	135
6.5	乳液法丁苯橡胶的合成	136
6.5.1	丁苯橡胶及胶乳的生产工艺	136
6.5.2	其他类型乳液丁苯橡胶	140
6.5.3	丁苯橡胶的结构、性能和用途	141
6.6	氯丁橡胶的生产工艺	142
6.6.1	氯丁橡胶的品种	143
6.6.2	聚合体系组成	143
6.6.3	聚合工艺	145

6.6.4	氯丁橡胶的性能和用途	147
6.7	丁腈橡胶的生产工艺	148
6.7.1	聚合工艺配方	149
6.7.2	聚合工艺流程	149
6.7.4	影响聚合反应的主要因素	150
6.7.5	丁腈橡胶的性能和用途	152
6.8	乳液接枝法生产 ABS 树脂	153
6.8.1	ABS 树脂的生产方法	154
6.8.2	ABS 树脂改性	156
6.8.3	ABS 树脂的性能与用途	158
6.9	聚乙酸乙烯酯乳液的生产	160
6.10	氯乙烯的种子乳液聚合生产工艺	161
6.11	聚丙烯酸酯乳液	163
6.12	乳液聚合研究进展	166
6.12.1	无皂乳液聚合	166
6.12.2	微乳液聚合	167
6.12.3	反相乳液聚合	168
6.13	自由基聚合实施方法总结	169
第 7 章	缩合聚合工艺	170
7.1	缩聚反应简述	170
7.1.1	缩聚反应的特征	170
7.1.2	缩聚反应的单体	171
7.1.3	缩聚反应的实施方法简述	172
7.2	熔融缩聚	173
7.2.1	反应体系组成	173
7.2.2	熔融缩聚生产工艺	174
7.2.3	聚酯树脂的合成	175
7.2.4	聚己二酰己二胺的合成	180
7.2.5	聚乙二醇-聚己二酸酐的合成	182
7.2.6	聚 L-乳酸的合成	183
7.2.7	熔融缩聚反应的影响因素	184
7.3	溶液缩聚	188
7.3.1	溶液缩聚的特点及分类	188
7.3.2	溶剂的作用	188
7.3.3	溶液缩聚工艺与后处理	190
7.3.4	芳香族聚砜酰胺的合成	192
7.3.5	聚间苯二甲酰间苯二胺的合成	194
7.3.6	溶液缩聚过程的主要影响因素	195
7.4	界面缩聚	197
7.4.1	界面缩聚分类	197
7.4.2	界面缩聚基本原理	198

7.4.3	界面缩聚反应过程的特征	198
7.4.4	界面缩聚的工艺特点	199
7.4.5	苯二甲酰双酚酸酯聚芳酯的合成	200
7.4.6	其他界面缩聚实例	203
7.4.7	界面缩聚主要影响因素	204
7.5	乳液缩聚	210
7.6	固相缩聚	213
7.6.1	固相缩聚的常用单体	213
7.6.2	固相缩聚的特点	214
7.6.3	固相缩聚法分类	215
7.6.4	低聚物 PET 的固相缩聚	216
7.6.5	聚乳酸的固相缩聚	217
7.6.6	影响固相缩聚的主要因素	218
7.7	缩聚实施方法比较	221
第 8 章	逐步加成聚合工艺	222
8.1	概述	222
8.2	聚氨酯的合成原料	223
8.2.1	异氰酸酯	223
8.2.2	多元醇	230
8.2.3	扩链剂	234
8.2.4	催化剂	235
8.2.5	其他助剂	235
8.3	聚氨酯的合成原理	236
8.3.1	一步法	236
8.3.2	两步法(预聚体法)	236
8.4	聚氨酯的结构与性能	239
8.4.1	聚氨酯的结构	239
8.4.2	聚氨酯的结构与性能的关系	240
8.5	聚氨酯泡沫塑料	243
8.5.1	聚氨酯泡沫塑料的分类及应用	243
8.5.2	聚氨酯泡沫塑料的合成原理	244
8.5.3	聚氨酯泡沫塑料的生产工艺	247
8.6	聚氨酯橡胶	249
8.6.1	聚氨酯橡胶的合成与生产工艺	249
8.6.2	聚氨酯橡胶的性能与应用	253
8.7	聚氨酯涂料	254
8.7.1	氧固化聚氨酯改性油	255
8.7.2	羟基固化型聚氨酯涂料	256
8.7.3	湿固化型聚氨酯涂料	258
8.7.4	催化固化型聚氨酯涂料	259
8.7.5	封闭型聚氨酯涂料	259

8.7.6	聚氨酯弹性涂料	260
8.7.7	水性聚氨酯涂料	261
8.7.8	聚氨酯涂料的性能和用途	264
8.8	聚氨酯黏合剂	264
8.8.1	多异氰酸酯黏合剂	265
8.8.2	双组分聚氨酯黏合剂	266
8.8.3	封闭型聚氨酯黏合剂	267
8.8.4	泡沫型聚氨酯黏合剂	267
8.8.5	乳液型聚氨酯黏合剂	268
8.8.6	聚氨酯厌氧胶	269
8.8.7	聚氨酯热熔胶	270
8.8.8	聚氨酯压敏胶	270
8.9	聚氨酯弹性纤维	271
8.9.1	原料	271
8.9.2	聚氨酯弹性纤维的制备	272
8.9.3	聚氨酯弹性纤维的性能和用途	273
第9章	离子聚合工艺	275
9.1	阴离子聚合工艺	275
9.1.1	概述	275
9.1.2	阴离子聚合体系	275
9.1.3	阴离子聚合机理	277
9.1.4	活性阴离子聚合及其反应动力学	280
9.1.5	活性阴离子聚合的应用	281
9.1.6	SBS热塑性弹性体	283
9.1.7	溶聚丁苯橡胶	292
9.1.8	锂系聚异戊二烯橡胶	299
9.1.9	锂系聚丁二烯橡胶	302
9.2	阳离子聚合工艺	304
9.2.1	概述	304
9.2.2	阳离子聚合体系	305
9.2.3	阳离子聚合反应机理	306
9.2.4	阳离子聚合动力学	308
9.2.5	丁基橡胶	309
9.2.6	聚异丁烯	317
第10章	配位聚合工艺	322
10.1	配位聚合简介	322
10.1.1	配位聚合的基本概念	322
10.1.2	配位聚合的立构规化能力	323
10.1.3	配位聚合的发展历程	324
10.2	聚乙烯的配位聚合生产	324

10.2.1	聚合体系主要组成	324
10.2.2	聚乙烯的配位聚合生产工艺	327
10.2.3	聚合反应的主要影响因素	331
10.3	聚丙烯的配位聚合生产	334
10.3.1	聚丙烯的聚合体系组成	335
10.3.2	聚丙烯的配位聚合生产工艺	336
10.3.3	聚合反应的主要影响因素	340
10.4	顺丁橡胶的配位聚合生产	342
10.4.1	顺丁橡胶的聚合体系组成	342
10.4.2	顺丁橡胶的配位聚合生产工艺	343
10.4.3	聚合反应的主要影响因素	348
10.5	异戊橡胶的配位聚合生产	351
10.5.1	异戊橡胶的聚合体系组成	351
10.5.2	异戊橡胶的配位聚合生产工艺	353
10.5.3	聚合反应的主要影响因素	356
10.6	乙丙橡胶的配位聚合生产	358
10.6.1	乙丙橡胶的聚合体系组成	359
10.6.2	乙丙橡胶的配位聚合生产工艺	360
10.6.3	聚合反应的主要影响因素	364
第 11 章	特种高分子合成工艺	367
11.1	自由基悬浮聚合在特种高分子合成中的应用	367
11.2	自由基乳液聚合在特种高分子合成中的应用	368
11.2.1	氟橡胶	368
11.2.2	聚丙烯酸酯橡胶	369
11.2.3	聚四氟乙烯	372
11.3	熔融缩聚在特种高分子合成中的应用	372
11.3.1	聚碳酸酯	372
11.3.2	尼龙-1010	374
11.3.3	尼龙-6	375
11.3.4	硅橡胶	377
11.4	溶液缩聚在特种高分子合成中的应用	378
11.4.1	聚砜	378
11.4.2	聚苯硫醚	380
11.4.3	聚苯醚	380
11.4.4	聚甲醛	382
11.4.5	聚酰亚胺	383
11.4.6	聚硫橡胶	385
11.5	界面缩聚在特种高分子合成中的应用	386
11.5.1	聚碳酸酯	386
11.5.2	聚芳酯	388
11.6	开环聚合在特种高分子合成中的应用	389

11.6.1	氯化聚醚	389
11.6.2	环氧丙烷橡胶	390
11.6.3	环氧氯丙烷橡胶	391
第 12 章	聚合反应设备	392
12.1	概述	392
12.1.1	聚合物合成的特点	392
12.1.2	聚合物反应器的特性	392
12.2	釜式反应器	393
12.2.1	釜式反应器的结构	393
12.2.2	釜式聚合反应器的选型	401
12.3	管式聚合反应器	401
12.4	塔式聚合反应器	403
12.5	流化床聚合反应器	406
12.6	其他聚合反应器	407
12.7	聚合反应器的选用	411
参考文献	413

第 1 章 绪论

1.1 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 年美国人发明了天然橡胶的硫化;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,生产技术和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(赛璐珞)、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

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。

1.2 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型结构的高分子(在不严重链转移的情况下)。两个双键的单体主要生成线型结构的弹性体(也可再进一步转成交联型的聚合物)。这两种线型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。

1.3 高分子合成工艺过程简述

聚合物的生产通常包括原料准备与精制、催化剂(引发剂)配制、聚合反应、产品分离及聚合物后处理等过程。

1.3.1 原料准备与精制

1. 单体

聚合反应对单体的纯度要求很高(99%以上),单体中杂质对聚合反应的影响体现在以下几个方面。

(1) 杂质可能对聚合反应产生阻聚作用和链转移反应,从而使目标聚合物的分子量降低。对于烯类单体,为了防止在贮存时发生自聚,通常需加入一定的阻聚剂,在聚合前应通过蒸馏或用碱液洗涤除去阻聚剂。

(2) 杂质可能引起催化剂失活,或延长引发剂的诱导期,使聚合反应速率变慢,甚至不能进行。

(3) 对于逐步聚合反应,杂质的存在会影响单体当量比的准确性,单官能团的杂质还会过早地封闭增长的分子链,导致得不到高分子量产物。

(4) 多官能度(大于3)杂质的存在将会影响目标聚合物的结构。

(5) 杂质可能产生有损于聚合物色泽的副反应。

大多数单体和溶剂为有机化合物,有毒、易燃、易爆炸,因此单体的贮存和输送应当考虑以下问题。

(1) 贮存设备及输送管道的密封性要好,避免单体与空气接触产生易爆炸的混合物,或产生过氧化物。为了防止贮罐内渗入空气,可通入氮气保护。

(2) 尽量低温避光贮存,注意采用隔热和降温措施,或安装冷却装置。

(3) 贮存区不得有烟火或引起火灾的物品。

(4) 低沸点的单体和溶剂的贮存设备要求能耐高压。

2. 反应介质

在聚合反应过程中有时需使用反应介质(水或溶剂),其种类因聚合反应机理和方法的不同而不同。自由基聚合反应中水分子对反应无不良影响,因此可以用水作为反应介质(乳液聚合、悬浮聚合)。但自由基聚合以溶剂为介质时,要充分考虑到溶剂的链转移常数,避免因溶剂的影响而使聚合物的分子量达不到要求。离子聚合反应中,微量的水可能破坏催化剂的活性,使聚合反应无法进行,或由于链转移而使产品分子量严重下降。因此在离子聚合和配位聚合过程,反应体系中水的含量应降低到 10^{-6} (百万分之几~百万分之几十)以下。作为聚合反应介质的有机溶剂多数是易燃液体,其蒸气与空气混合后可产生易爆混合物。因此对于溶剂的纯度、贮存及输送等注意事项与单体基本相同,差别是溶剂不会产生自聚现象。

1.3.2 催化剂(引发剂)配制

对于水溶性引发剂,在使用前一般将其配制成一定浓度的水溶液,然后用于聚合反应。对于油溶性引发剂,使用前一般加入单体中溶解备用。多数引发剂受热后有分解爆炸的危险,因此通常要求在低温下贮藏。固体的过氧化物例如过氧化二苯甲酰,为了防止贮存过程中产生意外,常采用小包装并加有适量水,贮存在低温环境中,并且防火,防撞击。液态的过氧化物可以加入适量溶剂稀释以降低浓度。

催化剂中以烷基金属化合物最为危险,它对于空气中的氧和水极为敏感。例如三乙基铝接触空气则自燃,遇水发生强烈反应而爆炸。烷基铝的活性因烷基的碳原子数目的增大而减弱。低级烷基的铝化合物应当制备为惰性溶剂如加氢石油、苯和甲苯的溶液,便于贮存和输送,其浓度为15%~25%,并且用惰性气体如氮气予以保护。

金属卤化物如 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 以及 BF_3 等,接触水分后易水解,释放出腐蚀性气体,因此它们所接触的空气或惰性气体应当十分干燥,要求露点低于 $-37^{\circ}C$ 。 $TiCl_3$ 和 $TiCl_4$ 还极易与空气中的氧反应,因此使用的容器、贮罐及管道需用惰性气体干燥或无水溶剂冲洗,避免与水或空气接触。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。

缩聚反应使用的催化剂通常是酸、碱及盐类化合物,这一类催化剂多数不是危险品,贮存、运输相对较安全。

1.3.3 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 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。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