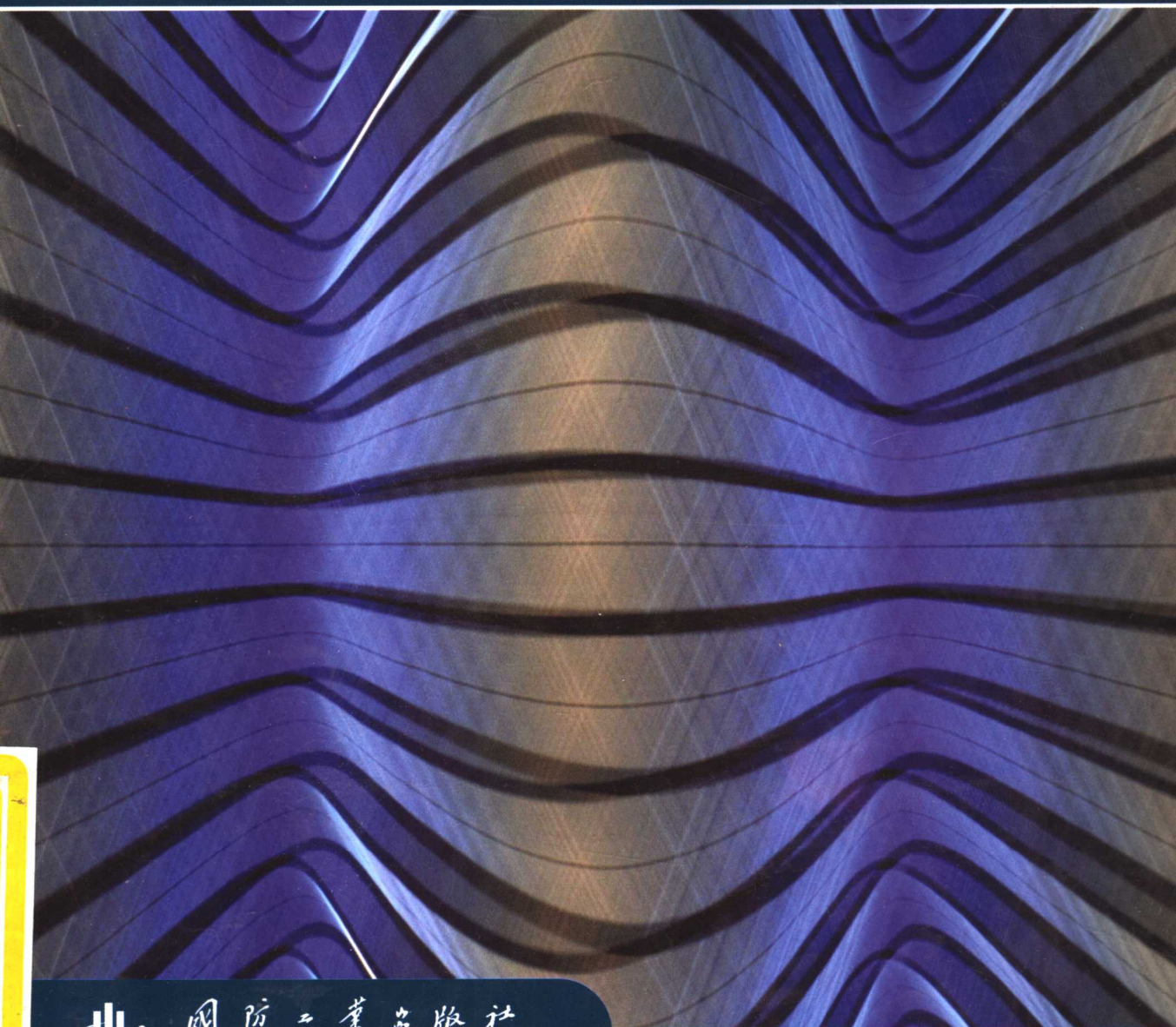


高聚物合成工艺

GAOJUWU HECHENG GONGYI

王久芬 主编



国防工业出版社

National Defense Industry Press

高聚物合成工艺

王久芬 主编

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

高聚物合成工艺是工科高等院校化学工程与工艺、高分子材料与工程等专业本科学生的一门必修的专业课程。本书概括了主要高聚物品种的合成原理及生产工艺。教材内容共分十一章:绪论、生产单体的原料路线、自由基本体聚合原理及生产工艺、自由基悬浮聚合原理及生产工艺、自由基溶液聚合原理及生产工艺、自由基乳液聚合原理及生产工艺、离子聚合原理及生产工艺、线型缩聚原理及生产工艺、体型缩聚原理及生产工艺、逐步加成聚合反应原理及生产工艺和高聚物改性工艺。

本书可作为化学工程与工艺、高分子材料与工程等专业本科学生的教材,也可作为从事高聚物合成与改性研究工作的科技人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

高聚物合成工艺/王久芬主编. —北京:国防工业出版社,2005.7

ISBN 7-118-03997-7

I. 高... II. 王... III. 高聚物—合成—生产工艺
IV. TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 068440 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

腾飞胶印厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 11½ 264 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

印数:1—4000 册 定价:20.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

高聚物合成工艺是工科高等院校化学工程与工艺、高分子材料与工程等专业本科学生的一门必修的专业课程。

本书根据作者多年的教学经验、生产实践和科学研究成果编写而成。本书的特点是：

1. 以《高分子化学》为理论基础，按聚合反应机理：自由基聚合、离子聚合、线型缩聚、体型缩聚和逐步加成聚合顺序排列。
2. 在按自由基聚合机理合成的高聚物中，又按聚合实施方法不同分为四章，按其他聚合机理合成的高聚物各为一章，最后一章是高聚物改性工艺。
3. 按高聚物的生产方法分章编写，避免按高聚物品种分章造成的生产方法重复的缺陷。
4. 本书以聚合反应原理为理论根据，介绍主要高聚物品种的工业生产方法，并指明其在生产工艺上具有的特点。
5. 注重根据聚合反应原理分析其工艺条件制定的原则，使读者知其然，还要知其所以然，将理论与实践有机地结合起来，指导新产品的开发。
6. 每章后附参考文献和习题。

本书第三章“自由基本体聚合原理及生产工艺”、第四章“自由基悬浮聚合原理及生产工艺”、第五章“自由基溶液聚合原理及生产工艺”和第十一章“高聚物改性工艺”由中北大学高建峰编写，其余均由中北大学王久芬编写，王久芬任主编，对全书负责修改统稿。

在编写本书的过程中参考了诸多文献，均列于各章之后，在此特向相关作者深致谢意。

由于编者的水平所限，本书在内容选择和文字表达上的不足在所难免，敬请读者指正。

主编 王久芬
中北大学化学工程系
2004年12月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 高分子工业和高分子科学的发展简史	1
第二节 高分子材料的特性及其在国民经济各部门中的应用	3
第三节 高分子化合物的生产过程	6
第四节 高分子合成工业的三废处理与安全生产	14
参考文献	14
习题	15
第二章 生产单体的原料路线	16
第一节 引言	16
第二节 石油化工原料路线	17
第三节 煤炭原料路线与其他原料路线	21
参考文献	22
习题	23
第三章 自由基本体聚合原理及生产工艺	24
第一节 自由基本体聚合原理	24
第二节 甲基丙烯酸甲酯自由基本体聚合生产工艺	25
第三节 乙烯高压气相自由基本体聚合——LDPE 的生产	28
第四节 苯乙烯熔融本体聚合和溶液-本体聚合	33
第五节 氯乙烯非均相本体聚合	37
参考文献	39
习题	39
第四章 自由基悬浮聚合原理及生产工艺	40
第一节 自由基悬浮聚合原理	40
第二节 氯乙烯悬浮聚合生产工艺	45
第三节 苯乙烯-丙烯腈悬浮共聚合生产工艺	52
参考文献	55
习题	56
第五章 自由基溶液聚合原理及生产工艺	57
第一节 溶液聚合原理	57
第二节 醋酸乙烯溶液聚合生产工艺和聚乙烯醇(PVA)生产工艺	60
第三节 丙烯腈溶液聚合生产工艺	65
参考文献	73

习题	73
第六章 自由基乳液聚合原理及生产工艺	75
第一节 自由基乳液聚合原理	75
第二节 丁二烯、苯乙烯乳液共聚合——丁苯橡胶的生产工艺	79
第三节 种子乳液聚合生产工艺——糊用聚氯乙烯的生产	86
参考文献	88
习题	88
第七章 离子聚合原理及生产工艺	89
第一节 离子聚合原理	89
第二节 乙烯气相本体聚合(低压法)——HDPE 的生产工艺	93
第三节 丙烯非均相溶液聚合(淤浆法) 生产工艺	95
第四节 聚丁二烯橡胶(PBR) 的生产工艺	98
第五节 丁基橡胶的生产工艺	102
参考文献	106
习题	106
第八章 线型缩聚原理及生产工艺	107
第一节 线型缩聚概述	107
第二节 熔融缩聚生产工艺	110
第三节 界面缩聚生产工艺	118
参考文献	123
习题	123
第九章 体型缩聚原理及生产工艺	125
第一节 体型缩聚概述	125
第二节 脲醛树脂低聚物的生产和固化	126
第三节 醇酸树脂低聚物的合成和固化反应	128
第四节 不饱和聚酯树脂低聚物的合成和固化反应	129
第五节 环氧树脂的生产工艺	130
第六节 压塑粉的生产工艺	138
第七节 玻璃钢及层压塑料的生产工艺	140
参考文献	142
习题	143
第十章 逐步加成聚合反应原理及生产工艺	144
第一节 概述	144
第二节 聚氨酯的合成原理	145
第三节 聚氨酯泡沫塑料的生产工艺	149
第四节 聚氨酯涂料的生产工艺	152
第五节 聚氨酯橡胶的生产工艺	156
第六节 聚氨酯胶黏剂的生产工艺	158
参考文献	160

习题	160
第十一章 高聚物改性工艺	162
第一节 概述	162
第二节 接枝共聚工艺	163
第三节 嵌段共聚工艺	170
第四节 交叉渗透交联改性工艺	175
第五节 机械共混工艺	177
参考文献	178
习题	178

第一章 绪 论

第一节 高分子工业和高分子科学的发展简史

为了使读者对高分子工业和高分子科学的发展简史有个概括的了解,现简述高分子工业和高分子科学发展史上各个历史时期的发展特征。

1. 19 世纪以前

高分子工业 人类仅仅局限于对天然高分子材料的加工利用。例如:对食品淀粉和蛋白质的加工利用;对棉、麻、丝、毛、皮革、木材、竹材和天然橡胶的加工利用;对造纸、油漆和生胶的加工利用。

高分子科学 1838 年 Berzelius 提出 Polymer 一词。

2. 19 世纪中叶

高分子工业 人类对天然高分子化合物的化学改性。诸如:天然橡胶的硫化、纤维素硝化、人造丝工厂和黏胶纤维工厂的建立;与此同时,有多种缩聚高聚物和加聚高聚物的合成工作初步形成,如聚醚、聚己内酰胺、聚异戊二烯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯等的合成。

高分子科学 人们开始意识到纤维素、淀粉和蛋白质是大分子;确定了天然橡胶的干馏产物是异戊二烯,即天然橡胶的结构式与聚异戊二烯的结构式相同。正因为如此,聚异戊二烯俗称为合成天然橡胶。

3. 20 世纪初期

20 世纪初期是高分子工业和高分子科学创立的准备时期。

高分子工业 多种塑料、合成纤维和合成橡胶得到开发,开始形成较完整的高分子工业体系。其标志是酚醛树脂工业化(酚醛树脂是第一个工业化的合成树脂),随后又出现了丁钠橡胶、醋酸纤维和塑料、醇酸树脂、脲醛树脂、聚醋酸乙烯、聚乙烯醇和聚甲基丙烯酸甲酯等合成树脂。

高分子科学 高分子的长链概念获得公认;认识到蛋白质是由氨基酸残基组成的多肽结构;确认纤维素和淀粉是由葡萄糖残基组成;现代高分子概念——共价键连接的大分子的提出;各种聚合反应理论的出现。

4. 20 世纪 30 年代—40 年代

20 世纪 30 年代—40 年代是高分子工业和高分子科学创立时期。

高分子工业 塑料已出现了聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚偏氯乙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、高压聚乙烯、ABS 树脂、聚氨酯、聚四氟乙烯和中压高密度聚乙烯;合成纤维中已出现了尼龙-66、尼龙-6、聚氯乙烯纤维、聚丙烯腈纤维、聚氨酯纤维、涤纶纤维和维纶纤维;合成橡胶中已出现了氯丁橡胶、丁基橡胶和丁苯橡胶。

高分子科学 纤维素相对分子质量的测定(黏度法、渗透压法和端基法);现代高分子概念获得公认并正式确定;出版了《高分子有机化合物》(H. Standinger),《缩聚反应理论》、《橡胶弹性理论》、《链式聚合反应和共聚理论》(Flory, Alfrey, Price 等);高分子溶液理论和乳液聚合理论的出现;各种溶液法测定聚合物相对分子质量方法的建立。

5. 20 世纪 50 年代

20 世纪 50 年代是现代高分子合成工业确立和高分子合成化学大发展时期。

高分子工业 20 世纪 50 年代以后全世界高分子材料的生产蓬勃发展,几乎以 12%~15% 的年增长速率高速发展。其原因一方面是由于高分子材料本身品种繁多、性能优良、容易进行成型加工、成本低廉和用途广泛;另一方面是石油化工工业的发展为高分子工业提供了廉价的原料,因此,20 世纪 50 年代是现代高分子合成工业确立和高分子合成化学大发展时期。出现了低压高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、顺丁橡胶(BR)、聚甲醛(POM)和聚碳酸酯(PC)等众多新产品。

高分子科学 Ziegler-Natta 引发剂和定向聚合、阴离子活性聚合和阳离子聚合;结晶聚合物研究的发展;聚乙烯单晶的获得、肌血球朊结构的测定;蛋白质 α -螺旋结构的提出,反螺旋结构的发现。

6. 20 世纪 60 年代

20 世纪 60 年代是工程塑料的发展以及高分子物理大发展时期。

高分子工业 工程塑料芳香族聚酰胺、聚酰亚胺(PI)、聚苯醚(PPO)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT);耐高温的高分子的开发;异戊橡胶和乙丙橡胶等的开发。凝胶渗透色谱(GPC)的发明和相对分子质量分布的测定;各种热谱、力谱和电镜等的应用。

7. 20 世纪 70 年代

20 世纪 70 年代是高分子工业和高分子科学大发展时期。

高分子工业 以生产的高效化、自动化和大型化为标志。如 230m³PVC 悬浮聚合釜、300000t 级 PE 和 PP 工厂。

高分子科学 高分子共混物;高分子合金如 ABS、MBS;高抗冲聚苯乙烯(HIPS);高分子复合材料如碳纤维复合材料等的出现。PE 和 PVC 本体聚合法;乙烯低压气相本体聚合。PE 和 PP 高效引发剂的研制。聚乙炔薄膜的制备、导电高分子材料和高模量聚芳香酰胺纤维的开发。高分子共混理论的发展。

20 世纪 70 年代合成纤维产量约 10,000kt,化学纤维产量约 5,000kt,天然纤维产量约 15,000kt,合成橡胶产量约 7,000kt,天然橡胶产量约 3,500kt,塑料产量约 60,000kt。

美国有 1/2 的化学工作者从事高分子的生产和研究工作。

8. 20 世纪 80 年代

20 世纪 80 年代是精细高分子、功能高分子和生物高分子的发展时期。

高分子工业 20 世纪 80 年代初,三大合成材料超过 100,000kt,其中塑料 85,000kt,以体积计已超过钢铁的产量。

高分子科学 高分子设计,基团转移聚合的提出,如 3-甲基-1-丁烯的阳离子聚合,其结果由 1,2-聚合变为 1,3-聚合,这种聚合是通过负氢原子转移或正电荷移位而形成的,称为负氢转移的异构化聚合;又如丙烯酰胺的阴离子聚合,其聚合物为尼龙-3。

由于对高分子的结构与性能之间的关系已经积累了相当充分的认识,对合成原理、聚合方法、化学改性和加工工艺都已经有了很好的理论基础和丰富的实践知识,从而为高分子设计提供了依据和条件,高分子分子设计已经提到议事日程,将要成为现实。

20 世纪 80 年代以来,材料的功能化,已经成为各种材料发展的重要方向。高分子材料的发展,尤其是耐高温、耐辐射、耐烧蚀、高绝缘性能和高强度的特种高分子以及具有各种特殊物理化学和生物功能的功能高分子的发展迅猛异常。特种高分子和功能高分子是 20 世纪 80 年代和今后高分子的重要发展方向。不少科学家预言,高分子科学发展的重大突破将发生在生物医学高分子方面,它是高分子和生命科学的结合部,在生物体内种种生物大分子的极为有效的生物合成方法,种种神奇的功能也将是高分子科学家努力进行探索并加以模仿的目标。

采用引发转移终止剂将常用的烯类单体进行活性自由基聚合,制备嵌段共聚物或接枝共聚物是高分子合成目前的热门研究方向。

制备耐 450℃ ~ 600℃ 高温特种高分子、强度达 200MPa 的通用树脂的加工技术、特种有机纤维、可作为人造肌肉的聚合物智能材料、完全降解的高分子材料、生物医用高分子、高性能高分子材料、高性能低成本高分子材料、聚合和加工一体化技术、高分子设计和仿生技术等是目前新材料技术领域中高分子材料的研究方向。

高分子科学自高分子长链概念的确立起,经过 60 年的发展,尤其是近 30 年的发展,已发展成为一门相当完整、相对独立的基础科学。

第二节 高分子材料的特性及其在国民经济各部门中的应用

高分子材料是指三大合成材料、涂料、胶黏剂、离子交换树脂及特种高分子化合物。

一、三大合成材料

高分子化合物有天然高分子化合物和合成高分子化合物。天然高分子化合物如蛋白质、淀粉、棉、麻、丝、毛、木材、竹材和天然橡胶等。这些天然的高分子远不能满足人们需要,目前,人们已经合成了品种繁多、性能优良的高分子化合物,它们的形态是黏稠的液态低聚体、坚韧的固体或高弹性的弹性体。前者称为合成树脂,后者称为合成橡胶。纯粹的合成树脂或合成橡胶通常不能直接用来成型加工,而必须加入适当种类和适当数量的添加剂(或称助剂)经过适当的混合方法才能将合成树脂制成合成纤维及其制品、塑料及其制品;将合成橡胶通过硫化制成橡胶制品,如轮胎和绝缘板等。除此之外,还可以制成涂料、胶黏剂和离子交换树脂等材料。因此,合成树脂和合成橡胶仅是塑料、合成纤维和合成橡胶的最主要的原料(基材)。这些以高聚物为基础的有机材料统称为合成材料。其中以合成纤维、塑料和合成橡胶产量最大,与国民经济和人民生活密切相关,被称之为三大合成材料。

1. 塑料

(1) 定义

塑料是指以合成树脂为基材,添加润滑剂、稳定剂和填料等助剂,经混炼、造粒制成的可以进行塑性加工的高分子材料。作为塑料基材的合成树脂是线型、固体状态的高聚物

或具有反应活性的液态低聚物。塑料经成型加工后可制成具有一定形状和一定强度的塑料制品。塑料具有质轻、绝缘、耐腐蚀和容易进行成型加工等特点。

(2) 塑料的分类

① 热塑性塑料和热固性塑料。根据塑料受热时行为的不同,可将塑料分为热塑性塑料和热固性塑料。热塑性塑料是指可以反复受热软化或熔融,因而可以反复进行成型加工的塑料。作为热塑性塑料基材的合成树脂是线型的固体状态的高聚物,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、尼龙和 ABS 塑料等。热固性塑料是指固化成型后如再加热时不能熔融,强热时则分解,因而只能进行一次成型加工的塑料。作为热固性塑料基材的合成树脂是具有反应活性的液态低聚物,如酚醛树脂、脲醛树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂和聚氨酯等。

② 通用塑料和工程塑料。根据塑料的产量和使用情况可将塑料分为通用塑料和工程塑料。通用塑料是指产量大、成本低、应用面广的塑料,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、酚醛树脂、脲醛树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂和聚氨酯等。它们的产量大、成本低,性能多样化,主要用于生产日用品或一般的工农业用品,如聚氯乙烯人造革、聚乙烯薄膜、聚氨酯泡沫塑料、聚氯乙烯板材、聚氯乙烯管材和电线电缆等绝缘材料等。工程塑料是指可以代替金属材料作为工程材料的塑料如聚碳酸酯、尼龙、聚甲醛、氯化聚醚、聚四氟乙烯、聚砒、聚酰亚胺、高密度聚乙烯、ABS 树脂和玻璃纤维增强塑料等。

2. 合成纤维

以线型热塑性合成树脂为基材,添加溶剂、消光剂、防静电剂等助剂制成的可以进行抽丝加工的高分子材料。

理论上线型热塑性合成树脂都可以经过纺丝制成合成纤维,但是有些高聚物品种由于纤维强度太低或软化温度太低而不适合做纤维。工业上合成纤维品种主要有聚酯纤维(涤纶)、聚丙烯腈纤维(腈纶)、聚酰胺纤维(尼龙、锦纶)、聚乙烯醇缩甲醛纤维(维纶),其次有聚丙烯纤维(丙纶)、聚氯乙烯纤维(氯纶)和聚氨酯纤维(氨纶)等。全世界范围内以前三种合成纤维产量最大。此外,还有耐高温、耐腐蚀或耐辐射等特殊用途的合成纤维如聚芳酰胺纤维和聚酰亚胺纤维等。

合成纤维与天然纤维相比较,具有强度高、不被虫蛀、耐摩擦和耐化学腐蚀等优点;其缺点是不易着色、未经处理时产生静电、吸湿性和透气性差。因此,合成纤维制成的衣物易污染、不吸汗、夏天穿着时感到闷热。

3. 合成橡胶

合成橡胶是室温下具有高弹性的高聚物,加入硫化剂、硫化促进剂、防老剂、软化剂、增强剂和填充剂等助剂(配合剂),经塑炼、硫化后可以制成橡胶制品的高分子材料。

合成橡胶经硫化后可以消除永久变形,使变形后能够迅速、完全恢复原状。合成橡胶分为通用合成橡胶和特种合成橡胶两大类。通用合成橡胶主要代替部分天然橡胶生产轮胎、胶鞋、胶管和胶带等制品,如丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶和异戊橡胶等。特种合成橡胶主要制造耐热、耐老化、耐油和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、丁腈橡胶和聚氨酯橡胶等。

合成橡胶主要用来制造橡胶制品,其次用来制造胶黏剂、塑料的改性剂。所以,合成

橡胶的产量低于塑料。天然高聚物的主要用途见图 1-1;合成高聚物的主要用途见图 1-2。

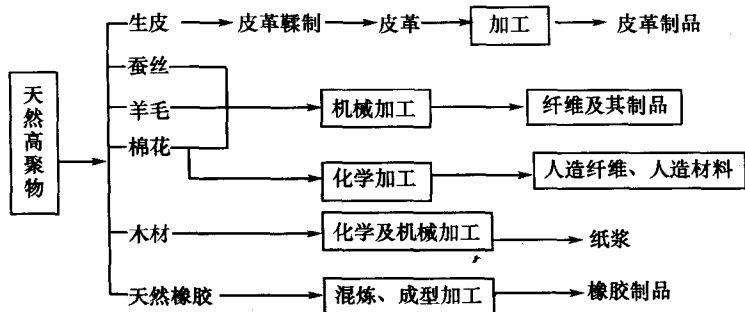


图 1-1 天然高聚物的主要用途

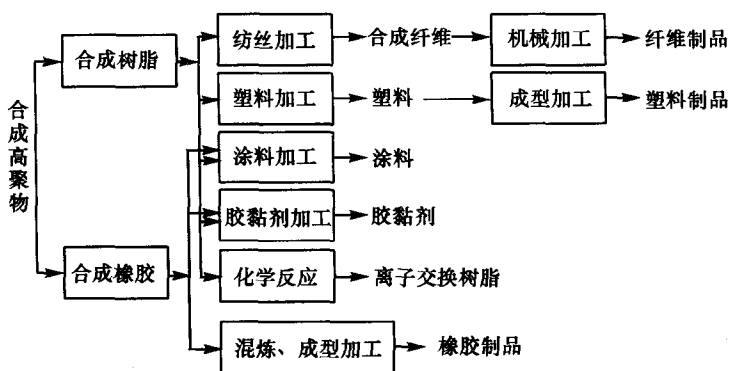


图 1-2 合成高聚物的主要用途

二、涂料

合成树脂与合成橡胶还可以用来生产涂料、胶黏剂和离子交换树脂等合成材料。

涂料泛指涂布在物体表面能够形成具有保护作用 and 装饰作用的膜层材料。古代人们利用从某些植物上获得的油漆作为涂料,但随着科学技术的发展,油漆在质量和数量上已远不能满足人们的需要,因而,发展了用合成树脂改进油漆的性能,以至取代油漆,所以,“油漆”一词逐渐被“涂料”一词所取代。

涂料一般由成膜物质(油漆和合成树脂)、颜料(包括填料)、溶剂、增塑剂和固化剂等组分构成。

成膜物质如果是线型高聚物,则应当制成高聚物溶液或高聚物乳液,溶剂或水挥发后形成线型高聚物膜层,或用熔融喷涂或静电粉末喷涂等;如果成膜物质是天然油漆、合成树脂改性的油漆或是具有反应活性的低聚物,则涂料中应加入固化剂或催干剂,这种涂料涂于物体表面后,成膜物质在空气中受氧的作用或固化剂的作用,生成交联结构的高聚物,从而形成坚韧的膜层。为了减少环境污染,保护操作人员的健康,乳胶涂料得到人们的重视,从而得到较快地发展。

合成树脂作为涂料的成膜物质应当与被涂物体表面和颜料有很好的结合力,其相对分子质量比作为塑料、合成纤维和合成橡胶用的高聚物低。

三、胶黏剂

胶黏剂是具有良好的粘接性能的物质。高聚物作为胶黏剂的条件是能够润湿被粘物体的表面,在适当的条件下能够转为固态,从而牢固的粘接被粘物体。因而,具有反应活性的低聚物都可以作为胶黏剂。因为它们通常是具有黏性的液态物,可以方便地润湿被粘物体的表面,经固化后转为固态的体型高聚物而发生粘接作用。线型高聚物用做胶黏剂,则应当制成溶液或乳液,当溶剂或水挥发后形成线型高聚物方能发生粘接作用。一种称为热熔胶的胶黏剂,其受热熔融以润湿被粘物的表面,冷却后固化而产生粘接作用。

胶黏剂与被粘物粘接作用力强弱与胶黏剂本身的性质和被粘材料的性质有关。所以,应当根据被粘材料的种类和性质选择适当的胶黏剂。理论上讲,胶黏剂呈单分子层存在于被粘材料之间时粘接强度最高。所以,胶黏剂层应当尽可能的薄一些。

四、离子交换树脂

离子交换树脂是具有反应性基团的轻度交联的体型无规聚合物,是利用反应性基团实现离子交换的一种高分子试剂。其中包括强酸型阳离子交换树脂、强碱型阴离子交换树脂、弱酸型阳离子交换树脂和弱碱型阴离子交换树脂等。工业上使用较多的是聚苯乙烯型离子交换树脂。其合成方法是将苯乙烯和少量的二乙烯基苯进行悬浮共聚合,得到球状轻度交联的苯乙烯-二乙烯基苯无规共聚物(常称为聚苯乙烯白球)。以此作为母体,经磺化反应引入磺酸基,从而得到强酸型阳离子交换树脂。若将聚苯乙烯白球经氯甲基化反应,在苯环上引入氯甲基,再季铵化,最后用强碱洗涤,则得到强碱型阴离子交换树脂。含有羧基的离子交换树脂称为弱酸型阳离子交换树脂;含有氨基的离子交换树脂称为弱碱型阴离子交换树脂;这种离子交换树脂通常是由含有相应基团的单体经聚合反应直接得到的。

五、特种高分子化合物

具有特殊用途和某些功能的高分子化合物可统称为特种高分子化合物。工业上重要的特种高分子化合物是耐高温的高聚物、高分子半导体、高分子导体、感光高分子化合物、高分子催化剂、医用高分子材料、高分子医药、无机聚合物、元素有机聚合物、螯合聚合物和离子聚合物等。

第三节 高分子化合物的生产过程

一、高分子合成工业与其他工业部门的关系

合成高分子材料的最基本的原料是石油、天然气和煤。由这些最基本的原料制造高分子材料的主要过程如图 1-3 所示。

从天然气、石油矿藏中开采出天然气、油田气和原油的工业为石油开采工业。

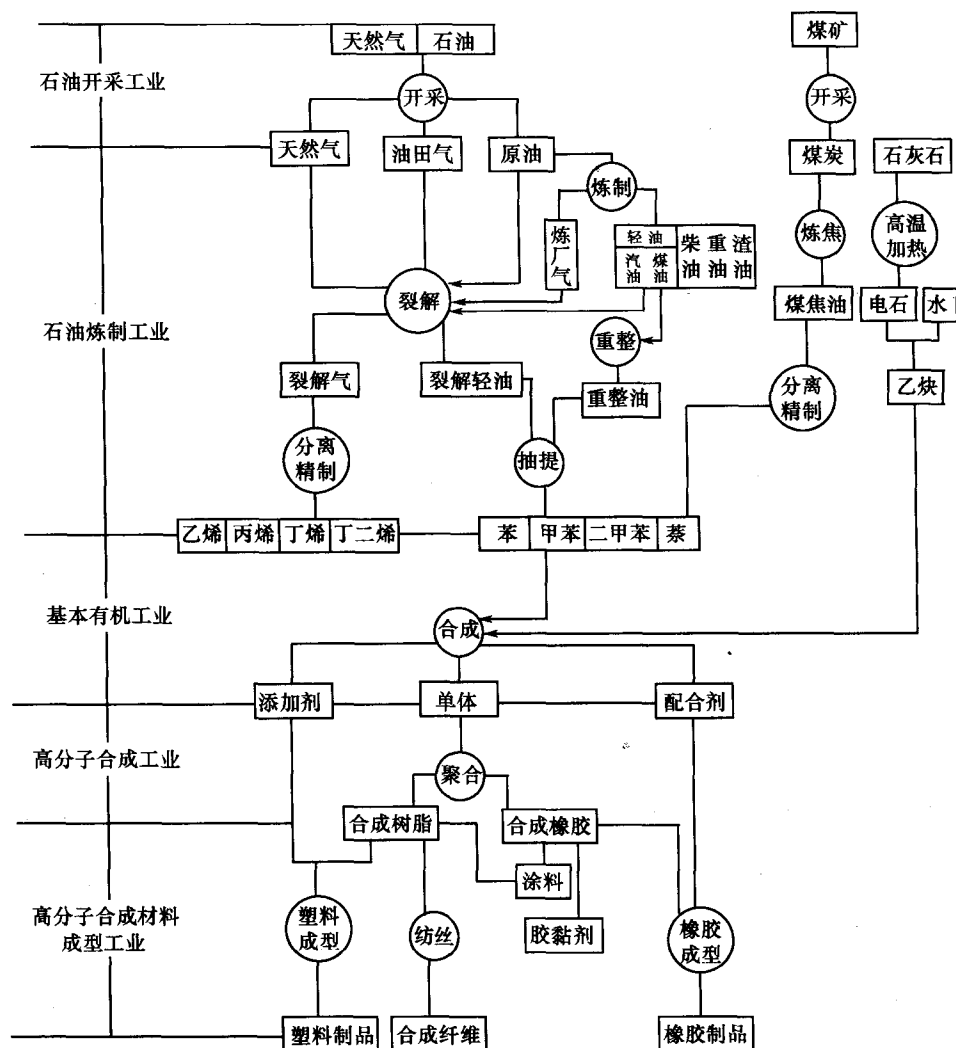


图 1-3 制造高分子合成材料的主要过程

由天然气和原油(或将原油经炼制得到的炼厂气和汽油),经裂解得裂解气和裂解轻油;裂解气经分离精制得到乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯;由裂解轻油和煤油经重整加工得到的重整油经抽提得到苯、甲苯、二甲苯和萘的工业为石油炼制工业。

为高分子工业提供最重要的原料——单体、溶剂、塑料的添加剂以及橡胶的配合剂等辅助原料的工业为基本有机合成工业。

高分子合成工业的任务是将单体经聚合反应合成高分子化合物,从而为高分子合成材料的成型加工提供基本原料。因此,基本有机合成工业、高分子合成工业和高分子材料的成型加工工业是密切相关的三个工业部门。

由图 1-3 可知,由天然气和石油为原料制成高分子材料制品,要经过石油开采、石油炼制、基本有机合成工业、高分子合成工业和高分子材料成型加工工业等工业部门。

高分子合成工业生产的合成树脂和合成橡胶不仅作为三大合成材料,而且还可以用

来生产涂料、胶黏剂和离子交换树脂等,被广泛用于国民经济各部门。

二、高分子化合物的生产过程

(一) 单体的种类

高分子合成工业的任务是将低分子化合物(单体)经聚合反应合成高分子化合物。

能够发生聚合反应的低分子化合物有三类:乙烯及其衍生物;含有两个或两个以上官能团的低分子化合物和某些环状化合物等。

在乙烯及其衍生物一类单体中,单烯烃经过连锁聚合可以得到相对分子质量高的线型高分子化合物——合成树脂,其主要用来做塑料和合成纤维的基本原料(基材);双烯烃则主要用来生产合成橡胶;含有两个官能团的单体和环状化合物经过逐步聚合或开环聚合得到线型的高相对分子质量的缩聚物,其主要用来做塑料和合成纤维的基材;而当缩聚体系中只要有一种单体含有两个以上官能团,则它们按相应聚合机理聚合后得到体型交联的聚合物,这种聚合体系称为体型缩聚。在体型缩聚体系中要求首先合成相对分子质量很低的具有反应活性的低聚体,以便进行成型加工,用于生产热固性塑料。

(二) 聚合反应的类型

合成高分子化合物的聚合反应按聚合机理主要包括连锁聚合、逐步聚合、开环聚合和聚合物的化学反应。从生产工艺考虑连锁聚合较复杂、品种多并且规模大。因此,以连锁聚合的生产过程作为高分子合成的例子,讨论高分子化合物的生产过程。

(三) 高分子化合物的生产过程

大型的高分子合成工业主要包括原料准备和精制过程、引发剂的配制过程、聚合过程、分离过程、聚合物后处理过程和溶剂回收等六个过程。

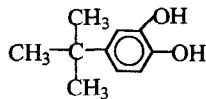
1. 原料准备和精制过程

高分子合成工业最重要的原料是单体和引发剂,其次是溶剂和介质水。单体、引发剂、溶剂和介质水中都有可能含有杂质,另外,为了防止单体在储存过程中自聚,还要在单体中加入少量的阻聚剂。这些杂质和阻聚剂对聚合反应起阻聚作用或链转移作用,影响聚合反应的速率,使聚合物的相对分子质量降低;或使聚合反应的引发剂产生毒害与分解,从而降低引发剂的引发效率或有损于聚合物的色泽。因此,聚合前必须对单体、引发剂和溶剂进行精制,使纯度达到要求,如单体的纯度应达到 99% 以上。

单体除要考虑精制以外,还要考虑储存。单体储存应达到防止单体自聚、着火和爆炸的目的。单体的储存设备应考虑以下问题:

(1) 防止单体自聚

为了防止单体自聚,在单体中添加少量的阻聚剂,如在 1,3-丁二烯中加入防老剂对-叔丁基邻苯二酚。



(2) 防止着火

为防止着火事故的发生,单体储罐要远离反应装置,储罐区严禁明火以减少着火的危险。

(3) 防止爆炸

防止爆炸事故的发生,首先要防止单体泄漏,因单体泄漏后与空气接触产生易爆炸的混合物或过氧化物;储存气态单体(乙烯)或经压缩冷却后液化的单体(丙烯、氯乙烯、丁二烯等)的储罐应是耐压的储罐;高沸点的单体储罐应用氮气保护,防止空气进入。

反应介质如聚合用水最好用去离子水。

在离子聚合中微量水可能破坏引发剂,使其失去活性,使聚合反应无法正常进行。反应体系中水的质量分数应降低到百万分之一以下,所以离子聚合多采用有机溶剂如苯、汽油等。对溶剂纯度的要求、储存和运输等注意事项与单体基本相同,差别是溶剂不会自聚,不需要加阻聚剂。

2. 引发剂的配制过程

(1) 引发剂的种类

在自由基聚合体系中常用的引发剂是过氧化物、偶氮化合物和过硫酸盐(钾、铵等);离子聚合体系中常用的引发剂是 Lewis 酸、烷基金属化合物和金属卤化物等。

(2) 引发剂的性质和储存

多数引发剂受热后有分解和爆炸的危险,干燥纯粹的过氧化物最易分解。因此,工业上过氧化物引发剂采用小包装,储存在阴暗、低温条件下,防火、防撞击。固体的过氧化物引发剂如 BPO 为了安全储存而加入 20% 的水;液态的过氧化物引发剂通常要加入适当的溶剂以降低其浓度,避光、低温条件下储存。

离子聚合体系中的引发剂以烷基金属化合物最为危险,它对空气中的水甚为敏感。例如, $(C_2H_5)_3Al$ 遇空气中的水会自燃,遇水则强烈反应而爆炸。为了安全,烷基铝储存时通常制备为惰性溶剂(加氢汽油、苯和甲苯等)的溶液,其质量分数一般为 15%~20%,并且用惰性气体如氮气予以保护。

在聚合之前,按聚合配方,在引发剂中加入适当的溶剂,配制为适当浓度的溶液,配制过程要注意安全。

3. 聚合过程

(1) 聚合反应产物的特点

- ① 聚合物的相对分子质量具有多分散性。
- ② 聚合物的形态有坚韧的固体、粉状、粒状和高黏度的溶液。
- ③ 聚合物不能用一般产品精制的方法如蒸馏、重结晶和萃取等方法进行精制和提纯。

(2) 对聚合反应工艺条件和设备的要求

众所周知,高分子化合物的相对分子质量、相对分子质量分布及其结构对于高分子材料的物理性能和力学性能产生重大的影响,而且聚合物不能用一般的方法进行精制和提纯。因此,生产高相对分子质量的合成树脂与合成橡胶时,对于聚合反应设备和聚合反应工艺条件要求很严。这表现在以下几个方面:

① 对原料纯度要求高。对原料,包括单体、助剂和分散介质等的纯度都有严格要求。而且,各种助剂的规格应当严格一致。否则,将影响产品的质量。

② 反应条件应当稳定不变或控制在允许的最小范围内波动。否则,将影响聚合物的相对分子质量和相对分子质量分布,这就要求高度自动化控制(先进的工厂采用 DCS 控制)。

③ 因为聚合物不能进行精制和提纯,因而要求反应设备不能污染产品,反应设备和管道在多数情况下应当采用不锈钢、搪玻璃或不锈钢 / 碳钢复合材料制成。

(3) 生产不同牌号产品的方法

高分子合成工业中不仅要求生产出某一种具有一定相对分子质量和相对分子质量分布的产品,而且要求通过控制反应条件或其他手段获得不同牌号的产品。

其方法是:

① 使用相对分子质量调节剂,通过改变其种类或用量获得不同牌号的产品;

② 改变反应条件如温度和压力获得不同牌号的产品。工业上最明显的例子是 PVC 树脂的生产。在氯乙烯的自由基聚合中,链自由基向单体的链转移速率很大,以致超过了正常的链终止速率。而链自由基向单体的转移速率与温度有很大的依赖性,所以控制反应温度,依赖温度的改变,可以生产不同牌号的 PVC 树脂。

PVC 的平均聚合度 $\bar{X}_n$ 与温度的关系可用下式表示

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t + \sum R_{tr}} = \frac{R_p}{R_{tr,M}} = \frac{k_p c(M) c(M\cdot)}{k_{tr,M} c(M) c(M\cdot)} = \frac{k_p}{k_{tr,M}} = \frac{1}{C_M}$$

式中 R_p ——链增长速率 ($\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$);

R_t ——链终止速率 ($\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$);

R_{tr} ——转移速率 ($\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$);

$R_{tr,M}$ ——向单体转移速率 ($\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$);

k_p ——链增长速率常数 ($\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$);

$k_{tr,M}$ ——向单体转移速率常数 ($\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$);

C_M ——向单体转移常数。

③ 改变稳定剂、防老剂等添加剂的种类,根据用途不同加入不同种类的稳定剂或防老剂,即得到不同牌号的产品。

4. 聚合方法的选择

聚合方法的选择原则是根据产品的用途所要求的产品形态和产品成本选择适当的聚合方法。

(1) 自由基聚合方法

自由基聚合方法有本体聚合、悬浮聚合、溶液聚合和乳液聚合四种。

① 本体聚合。如果需要板材、管材和棒材可采用本体聚合。如甲基丙烯酸甲酯的浇铸本体聚合可以生产有机玻璃板、有机玻璃管和有机玻璃棒。又如乙烯的高压气相自由基本体聚合可以生产粉状 PE 树脂等。

② 悬浮聚合。采用均相悬浮聚合可以得到透明的粒状树脂,如苯乙烯的均相悬浮聚合;若采用非均相悬浮聚合可以得到粉状树脂,如氯乙烯的悬浮聚合等。

③ 溶液聚合。均相溶液聚合可得到聚合物溶液。聚合物溶液可直接用于胶黏剂和涂料;非均相溶液聚合可得到粉状树脂,如苯乙烯和顺丁烯二酸酐以甲苯为溶剂的溶液聚合为非均相溶液聚合等。

④ 乳液聚合。采用乳液聚合可以得到乳液,乳液可以直接用于胶黏剂和涂料;如欲得到固体产品用于生产合成橡胶,则要加入电介质进行凝聚破乳、洗涤和干燥等工序,如