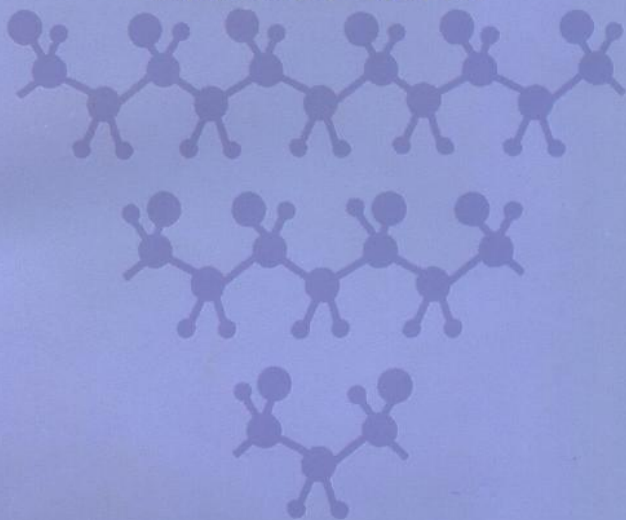


GHC

高分子化学丛书

悬浮聚合

潘祖仁 翁志学 黄志明 著



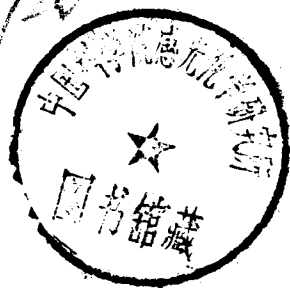
化学工业出版社

高 分 子 化 学 丛 书

悬 浮 聚 合

潘祖仁 翁志学 黄志明 著

1522/20



化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

悬浮聚合/潘祖仁等著.—北京: 化学工业出版社,
1997.1
(高分子化学丛书)
ISBN 7-5025-1758-8

I. 悬… I. 潘… III. 高聚物-悬浮聚合-高等学校-教材 N. TQ316.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 12757 号

悬浮聚合

潘祖仁 翁志学 黄志明 著

责任编辑: 白艳云

责任校对: 马燕珠

封面设计: 季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山联营印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9 1/8 字数 261 千字

1997 年 1 月第 1 版 1997 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—3000

ISBN7-5025-1758.8/TQ·923

定 价: 19.00 元

版权所有 盗印必究

凡购买化工版的图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 请与本社发行部调换。

54.5736
8

前 言

悬浮聚合自 30 年代工业化成功以来，已成为重要的聚合方法之一。用该法生产的聚合物有聚氯乙烯、偏氯乙烯共聚物、聚苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯类聚合物、聚乙酸乙烯等，其产量约占聚合物总产量的 20%~25% 左右，由此可见悬浮聚合在 高分子工业中的重要地位。目前世界上聚氯乙烯总生产能力约 2000 万吨/年，其中悬浮法约占 80%，悬浮法聚氯乙烯占悬浮法聚合物总产量的大部分，因此讨论悬浮聚合就离不开聚氯乙烯。但是在学术上，对悬浮聚合的研究却不象乳液聚合那样系统深入，多少还带有技艺和经验积累的成分。悬浮聚合动力学与本体聚合相同，一般认为可研究的内容不多，迄今尚无专著出版，只散见少许综述和某些专著的一章；涉及基础性的论文发表的也不多，有关分散剂问题则多以专利出现。这些现状造成对本书难以下笔、迟迟不能交稿的主要原因。

悬浮聚合的控制目标是聚合速率、分子量及其分布、共聚物组成及序列分布等分子特性，以及粒度、粒度分布、颗粒形态等颗粒特性。一般多从化学和工艺角度开展研究，较少将悬浮聚合看作化工过程、考虑工程因素的影响，将化学、工艺、工程综合起来研究的则更不多见。分析许多单体悬浮聚合工艺后发现，可以将悬浮聚合的研究内容分成两条主线：

(1) 聚合机理主线 引发剂-聚合动力学-传热-温度控制-分子特性；

(2) 成粒机理主线 分散剂-液液分散-搅拌-颗粒特性。

本着这一指导思想，组织材料撰写此书，全书共分七章。

第一章总论，介绍悬浮聚合和其他聚合方法、聚合机理的关系，引出单体相、水相和化学工程有关问题。

第二章主要烯类单体的悬浮聚合工艺，为以后各章作铺垫；反过

来，综合以后各章内容，将使工艺更充实。本章许多内容来自实践经验的积累和提炼，对生产颇有参考价值。

第三章聚合动力学，在聚合热、引发剂、微观动力学之后，以苯乙烯、氯乙烯、四氟乙烯三种单体为代表，详细介绍不同类型悬浮聚合的宏观动力学和模型化。

第四章分散剂，先介绍表面化学基础，而后各论水溶性高分子分散剂、无机粉末分散剂、以及有关助剂。

第五章成粒机理，以液液分散为基础，先后介绍宏观和微观成粒过程，从中分析影响颗粒特性的因素。

第六章悬浮聚合工程问题，涉及搅拌、传热、聚合釜放大技术等。

第2~6章全面反映了悬浮聚合的化学、工艺、工程的综合内容。

最后第七章介绍微悬浮、反相悬浮、非水分散等与悬浮聚合相关的聚合方法。

“高分子化学丛书”原定10本，作者承担2本。第1本《自由基聚合》于1983年首先出版，但《悬浮聚合》却迟迟未能脱稿，成为最后的一本，影响了出版计划。许多读者来信催问，却未能一一作答，在此一并致歉。虽然尽了很大的努力，但完稿后反复修改，还有不能令人满意之处。终因水平有限，不能再使读者等待，就此杀青。错误之处，谨请指正。

潘祖仁 1995年6月于杭州

98年12月18日

内 容 提 要

本书共分七章。总论、典型悬浮聚合工艺，聚合动力学，分散剂，成粒机理，聚合反应器，以及与悬浮聚合相关的聚合方法。以高分子化学为基础，从聚合反应工程观点来撰写是本书的特色。本书可用作大学本科生和研究生的辅助教材，也可供从事高分子科研、生产等技术人员参考。第五章成粒机理由翁志学教授执笔，第六章聚合反应器由黄志明副教授撰稿，潘祖仁教授书写其他各章，并统一全书。

目 录

第一章 总论	1
1.1 聚合机理和聚合方法	1
1.2 聚合过程中的相态变化	2
1.3 悬浮聚合和有关的多相聚合	5
1.4 悬浮聚合体系中的单体相	9
1.4.1 单体	10
1.4.2 引发剂	11
1.4.3 其他组分	12
1.5 悬浮聚合体系中的水相	12
1.6 悬浮聚合工艺和工程	13
参考文献	15
第二章 主要乙烯基单体的悬浮聚合工艺	17
2.1 引言	17
2.2 苯乙烯珠状悬浮聚合	19
2.2.1 概述	19
2.2.2 低温悬浮聚合	19
2.2.3 高温悬浮聚合	20
2.2.4 可发性聚苯乙烯 (EPS)	22
2.2.5 本体-悬浮法抗冲击聚苯乙烯	23
2.2.6 苯乙烯悬浮共聚	25
2.3 甲基丙烯酸甲酯悬浮 (共) 聚合	26
2.4 乙酸乙烯酯悬浮聚合和分散聚合	27
2.5 氯乙烯悬浮聚合	29
2.5.1 概述	29
2.5.2 聚合工艺过程	30

2.5.3	氯乙烯悬浮无规共聚	33
2.5.4	氯乙烯悬浮接枝共聚	36
2.6	偏氯乙烯悬浮共聚	38
2.6.1	偏氯乙烯-氯乙烯悬浮共聚	38
2.6.2	偏氯乙烯-丙烯酸甲酯悬浮共聚	40
2.7	四氟乙烯水相沉淀聚合	41
2.7.1	概述	41
2.7.2	四氟乙烯悬浮聚合	42
2.7.3	四氟乙烯分散聚合	43
2.8	丙烯腈水相沉淀聚合	44
2.9	本章结束语	46
	参考文献	46
第三章	悬浮聚合机理和动力学	47
3.1	引言	47
3.2	聚合热	47
3.2.1	乙烯基单体的聚合热	47
3.2.2	放热速率	49
3.3	引发剂	50
3.3.1	引发剂分解动力学	50
3.3.2	悬浮聚合用的引发剂	52
3.3.3	引发剂的选择和用量的确定	53
3.4	自由基聚合微观动力学	60
3.4.1	自由基聚合动力学	60
3.4.2	动力学参数的测定方法	61
3.4.3	主要乙烯基单体的聚合动力学参数	63
3.4.4	聚合动力学参数随转化率的变化	65
3.5	苯乙烯高转化聚合动力学	66
3.5.1	热引发机理	67
3.5.2	二级热引发聚合动力学	68
3.5.3	三级热引发聚合动力学	71

3.6	氯乙烯两相聚合机理和动力学	71
3.6.1	氯乙烯聚合机理和基元反应	72
3.6.2	物理现象	73
3.6.3	氯乙烯聚合动态特性和模型化	74
3.6.4	经验模型	88
3.7	四氟乙烯聚合机理和动力学	90
3.7.1	引言	90
3.7.2	四氟乙烯主要物理性质	91
3.7.3	化学性质和聚合特性	92
3.7.4	引发体系	93
3.7.5	水溶液聚合动力学	94
3.7.6	分散聚合宏观动力学	101
	参考文献	105
第四章	悬浮聚合分散剂	107
4.1	引言	107
4.2	表面活性剂和分散剂	107
4.2.1	表面活性剂基本特征	107
4.2.2	表面活性剂的分类	109
4.2.3	悬浮聚合分散剂	110
4.3	分散剂和分散液界面化学基础	111
4.3.1	HLB 值	111
4.3.2	气-液或液-液界面吸附	114
4.3.3	表面张力和界面张力	115
4.3.4	液-固界面吸附和接触角	119
4.3.5	界面粘度和保胶能力	121
4.3.6	溶解性能	123
4.4	无机分散剂	124
4.4.1	一般介绍	124
4.4.2	氢氧化镁或碱式碳酸镁	125
4.4.3	羟基磷酸钙	126

4.5	明胶	129
4.5.1	制法	129
4.5.2	性质	130
4.6	纤维素醚类	132
4.6.1	总论	132
4.6.2	甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素	136
4.6.3	羟乙基纤维素和羟丙基纤维素	137
4.6.4	羧甲基纤维素	138
4.7	聚乙烯醇	139
4.7.1	总论	139
4.7.2	悬浮聚合用聚乙烯醇分散剂	143
4.8	其他高分子分散剂	145
4.9	分散剂助剂	146
4.9.1	阴离子型表面活性剂	146
4.9.2	聚乙二醇类非离子型表面活性剂	147
4.9.3	多元醇类非离子型表面活性剂	149
	参考文献	150
第五章	悬浮聚合的成粒机理	152
5.1	悬浮聚合树脂的颗粒特性	153
5.1.1	粒径和粒径分布	153
5.1.2	颗粒的形状	157
5.1.3	颗粒形态和孔隙率	157
5.2	悬浮聚合中液-液分散和液滴形成的理论基础	160
5.2.1	Kolmogoroff 局部各向同性湍流理论	160
5.2.2	液-液分散聚并理论	163
5.2.3	聚合过程中的分散聚并	168
5.3	珠状悬浮聚合的成粒过程	169
5.3.1	成粒过程	169
5.3.2	分散相粘度的影响	171
5.3.3	成粒机理分析及经验模型的建立	173

5.3.4	宏观成粒模型和粒径模型	176
5.3.5	宏观成粒的影响因素	177
5.4	粉状悬浮聚合的成粒过程	179
5.4.1	宏观成粒过程	179
5.4.2	微观成粒过程	182
5.4.3	影响颗粒特性的因素	185
5.4.4	粒径控制模型	190
	参考文献	192
第六章	悬浮聚合反应器	193
6.1	引言	193
6.2	悬浮聚合对聚合反应器的要求	193
6.2.1	剪切分散	194
6.2.2	循环混合	194
6.2.3	传热	195
6.2.4	悬浮	195
6.3	悬浮聚合反应器的类型	195
6.3.1	分批悬浮聚合反应器	196
6.3.2	连续悬浮聚合反应器	200
6.4	搅拌聚合釜	205
6.4.1	聚合釜结构	205
6.4.2	釜体形状	205
6.4.3	挡板	207
6.4.4	搅拌装置	212
6.4.5	搅拌聚合釜的传热	233
6.4.6	搅拌聚合釜的工程放大	243
	参考文献	248
第七章	与悬浮聚合相关的聚合方法	250
7.1	微悬浮聚合	251
7.1.1	一般介绍	251
7.1.2	微悬浮液的制备方法	252

7.1.3	微悬浮液的颗粒形态和成粒机理	253
7.1.4	聚合机理和动力学特征	257
7.1.5	氯乙烯微悬浮聚合	257
7.1.6	微悬浮聚合中扩散和稳定性的热力学分析	258
7.1.7	扩散溶胀法的其他应用	261
7.2	反相乳液聚合	264
7.2.1	一般介绍	264
7.2.2	聚合机理	266
7.2.3	聚合动力学	267
7.3	非水分散聚合	269
7.3.1	一般介绍	269
7.3.2	聚合机理和动力学	269
7.3.3	非水相聚合物分散液的制备方法	272
7.3.4	位障稳定机理和高分子型稳定剂	274
参考文献	278

第一章 总 论

悬浮聚合是重要的聚合方法,用该法生产的聚合物有聚氯乙烯、偏氯乙烯共聚物、聚苯乙烯、丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类的聚合物、聚乙酸乙烯等,其产量约占聚合物总产量的20%~25%左右,由此可见悬浮聚合在分子工业上的重要性。但在学术研究上,悬浮聚合并没有象乳液聚合那样深入系统,迄今尚无专著出版,仅散见于某些书的一章和若干综述^[1~5]。

本书在第一章总论以后,依次介绍悬浮聚合工艺、聚合动力学、分散剂、成粒机理、聚合工程和聚合釜、相关的聚合方法。

1.1 聚合机理和聚合方法

高分子化学是着重研究聚合物合成(聚合反应)和改性(聚合物化学反应)的科学,首先要研究聚合机理和动力学,然后聚合方法。悬浮聚合是重要的聚合方法,主要属于自由基聚合机理,也有将离子型溶液沉淀聚合归入悬浮聚合的。在详细介绍悬浮聚合之前,有必要了解各种聚合机理和方法的概貌,以便掌握悬浮聚合所处的地位以及与其他方法的关系。

按聚合机理,可将聚合反应分成连锁聚合和逐步聚合两大类。根据活性中心的不同,连锁聚合又可细分成自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合。逐步聚合主要有缩聚、聚加成(例如聚氨酯的合成)等反应。开环聚合是环状单体开环后而进行的反应,是从聚合过程中单体分子结构变化的角度提出来的,并不反映聚合机理的本质。开环聚合既有按离子聚合和配位聚合的连锁机理,也有遵循逐步聚合的规律,甚至还有介于连锁和逐步两类反应之间的过渡特征。

大部分烯类单体可以按自由基机理进行聚合。根据传统的习惯,自由基聚合可以通过本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合四大方

1107670

法（或过程）来实现。本体法还有气相、液相、固相之分，已工业化的乙烯流态化聚合也可归入本体聚合。离子聚合和配位聚合的活性种容易被水所破坏，因此多以有机溶剂作介质，进行溶液聚合或本体聚合；聚合物沉淀析出，呈淤浆状，故有时称做淤浆聚合。高活性配位催化剂开发成功的结果，使乙烯、丙烯等单体有可能选择气相或液相本体聚合来合成高质量的聚烯烃。逐步聚合或缩聚反应一般有熔融缩聚、溶液聚合、界面聚合三种方法。熔融聚合实质上是本体聚合，界面聚合则是在两不互溶的液相界面上进行的聚合过程。

所谓本体聚合是仅仅由单体本身加少量引发剂（甚至不加）而进行的过程。溶液聚合则是单体和引发剂溶于适当溶剂（包括水）中所进行的聚合。悬浮聚合是溶有引发剂的单体以液滴状在分散剂保护下悬浮在水中的聚合过程，一个单体液滴就相当于一个小本体，因此悬浮聚合的反应机理与本体聚合相同，只是在分散悬浮和成粒机理上有差别。悬浮聚合体系主要有单体、油溶性引发剂、水、分散剂四个基本成分组成，工业上配方还可能有许多添加剂。乳液聚合主要是由单体、水溶性引发剂和水由乳化剂配成乳液状态而进行的聚合，其机理与悬浮聚合或本体聚合截然不同；体系的基本组分有单体、水、水溶性引发剂、乳化剂等，工业上配方更为复杂。上述四种聚合方法表面上是按单体在介质中的溶解或分散情况来划分，从这角度看来，本体聚合和溶液聚合是均相体系，而悬浮聚合和乳液聚合则是非均相体系。但在机理上，本体、溶液、悬浮三法相近，而乳液聚合的机理比较独特。

1.2 聚合过程中的相态变化

在聚合反应研究的基础上，聚合方法在工程上实施才能产生经济效益。从工程角度考虑，除反应本身外，还重视聚合前后或过程中相态的变化。因为相态对聚合动力学和传递两方面都有显著的影响，从而影响到聚合速率、聚合物质量和生产控制。

根据聚合物在单体或溶剂中溶解与否，在聚合过程中或之后，本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合中的液滴既可以是均相聚合，也可以是沉淀聚合。除无均相气相聚合外，聚合过程将包括均相本体聚合，如

苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)；均相溶液聚合，如丁二烯 (Bd)、异戊二烯 (Ip) 以及丙烯腈/硫氰化钠水溶液聚合体系等；以及各种两相或多相聚合。

多相聚合的情况很多。如气液相有乙烯/丙烯溶液聚合的前期和乙烯高压聚合的后期，气固相有乙烯流态化聚合，液液相有氯乙烯 (VC) 本体聚合的中前期、高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 预聚合、界面聚合等，液固相有本体沉淀聚合、溶液沉淀聚合、以及悬浮聚合、乳液聚合的中后期，固固相有两聚合物共挤出接枝共聚（实际上是熔体多相聚合），气液固相有烯烃溶液淤浆聚合、四氟乙烯 (TFE) 水溶液沉淀聚合，液液固相有丙烯腈水溶液沉淀聚合等。在聚酯和聚酰胺等的缩聚过程中有低分子副产物水生成，在聚合温度下形成了气液相。

从经济角度评价，均相本体聚合是最合理的聚合方法。但其聚合后期体系粘度很高，在聚合反应器中搅拌、传热等工程问题解决之后，才能有效的实施。若包括精制、回收、干燥等后处理工序在内，则各聚合过程的经济性大体依下列顺序递减：气固相流态化聚合 > 悬浮聚合 > 均相本体聚合 > 均相溶液聚合 > 乳液聚合。但聚合过程的选择均须以保证聚合物质量为前提。

因此，要将单体/介质相溶与否的均相体系和非均相体系，与属于聚合物/单体（或溶剂）相溶与否的均相聚合和非均相聚合（沉淀聚合）区别和联系起来。为了说明两者的关系，现举更多的例子如表1-1。

在乳液聚合中，虽然乳胶粒内聚合物/单体也有溶解和不溶解的情况，但不必再划分成均相聚合和沉淀聚合。

不少单体虽然可以在上述四种聚合方法中选取任一种进行聚合，但实际上往往根据单体特性、产品要求、控制难易、经济效益等因素，选择一种或几种来工业生产。

离子聚合、配位聚合和逐步聚合很少采用悬浮聚合方法。悬浮聚合几乎是自由基聚合所特有的。

烯类单体采用上述四种方法进行自由基聚合时，配方组分、聚合场所、反应机理、生产特征、产品特性、应用场合和优点比较如表1-2。

表 1-1 聚合过程和相态变化

聚合过程	单体/介质	聚合物/单体 (溶剂)	
		均相聚合	沉淀聚合
本体聚合	均相	苯乙烯 甲基丙烯酸甲酯 乙烯 (气密相)	氯乙烯
溶液聚合	均相	苯乙烯/苯 丙烯腈/硫氰酸钠水溶液 乙酸乙烯/甲醇 丙烯酰胺/水	苯乙烯/甲醇 四氯乙烯/水 丙烯腈/ 丙烯酸/己烷
悬浮聚合	非均相	苯乙烯 甲基丙烯酸甲酯 乙酸乙烯	氯乙烯 偏氯乙烯
乳液聚合	非均相	丁二烯/苯乙烯 丁二烯/丙烯腈 氯丁二烯 乙酸乙烯	氯乙烯

表 1-2 四大聚合方法比较

	本体聚合	溶液聚合	悬浮聚合	乳液聚合
配方主要成分	单体 引发剂	单体 引发剂 溶剂	单体 引发剂 水 分散剂	单体 水溶性引发剂 水 乳化剂
聚合场所	本体内	溶液内	液滴内	胶束和乳胶粒内
聚合机理	遵循自由基聚合一般机理, 提高速率的因素往往使分子量降低	伴有向溶剂的链转移反应, 一般分子量较低, 速率也较低	与本体聚合相同	能同时提高聚合速率和分子量

续表

	本体聚合	溶液聚合	悬浮聚合	乳液聚合
生产特征	热不易散出,间歇生产(有些也可连续生产),设备简单,宜制板材和型材	散热容易,可连续生产,不宜制成干燥粉状或粒状树脂	散热容易,间歇生产,须有分离、洗涤、干燥等工序	散热容易,可连续生产,制成固体树脂时,需经凝聚、洗涤、干燥等工序
产物特性	聚合物纯净,宜于生产透明浅色制品,分子量分布较宽	一般聚合液直接使用	比较纯净,可能留有少量分散剂	留有少量乳化剂和其他助剂

1.3 悬浮聚合和有关的多相聚合

悬浮聚合、乳液聚合、分散聚合都是以水为介质的多相聚合体系。悬浮聚合在机理上和产品外观上与乳液聚合都有较大的差别,分散聚合多少有点介于两者之间。悬浮聚合又有珠状聚合和粉状聚合之分。此外,还有沉淀聚合的名称。应该了解这些聚合方法的差异和相互关系。

自由基本体聚合进行到一定转化率后,体系粘度增大,自动加速效应显著,散热困难。大规模生产时,即使降低引发剂浓度以减慢速率,有时还不能控制。改用溶液聚合可以克服这一困难,但聚合速率和产物分子量均有所降低;此外,脱除溶剂困难,成本较高。因此,工业上自由基聚合较少选用溶液聚合方法来生产固体或粉沫状聚合物。

悬浮聚合可以克服本体聚合和溶液聚合的上述缺点。

悬浮聚合的发展已有悠久的历史。早在1910年,就曾参照天然胶乳,想在水介质中聚合。1931年曾将丙烯酸酯类单体在水中搅拌,分散成液滴悬浮液,进行聚合。粒度与搅拌强度有关。但到一定阶段,部分聚合的粒子有粘结成块的倾向。因此,这一早期方法未能成功。第一个工业化成功的珠状悬浮聚合物是聚氯代乙酸乙烯,它是透明粒子,直径约0.5~1.0mm,能溶于溶剂,可作涂料使用。聚合在电介质水溶