



高分子工程基础

■ ■ ■ ■ 谢晓峰 范星河 编著

Fundamentals of Polymer Engineering



化学工业出版社

高分子工程基础

■ ■ ■ ■ 谢晓峰 范星河 编著

Fundamentals of Polymer Engineering



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对高分子工程的基本科学知识进行了深入浅出的论述,并对实验室的成果如何应用于工业化制备中的关键技术问题作了系统、全面的介绍。主要内容包括:聚合反应工程中聚合反应器的“三传”、“一反”[聚合反应器内质量传递、热量传递、动量传递和聚合反应动力学(扩散控制、动力学控制)]和聚合反应器放大(聚合反应器结构与设计);聚烯烃工业实施;高分子成型加工的主要方法与基本原理;以聚对亚苯基苯并二噁唑纤维为例,从实验室单体合成、聚合物制备到规模化生产时聚合反应器设计、纤维制备等。

本书可为从事高分子工程研究和生产的科研人员和工程技术人员提供有价值的参考,也可用作高等院校和科研院所高分子科学与材料专业研究生、高年级本科生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子工程基础/谢晓峰,范星河编著. —北京:化学工业出版社, 2013. 10
ISBN 978-7-122-18321-7

I. ①高… II. ①谢…②范… III. ①高分子材料-教材
IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 205816 号

责任编辑:戴燕红
责任校对:陶燕华

文字编辑:丁建华
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷:北京云浩印刷有限责任公司
装 订:三河市宇新装订厂
710mm×1000mm 1/16 印张 13½ 字数 247 千字
2013 年 12 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00 元

版权所有 违者必究

序

现代社会与人们生活离不开高分子合成材料。实现高分子材料规模化制备的基础是高分子工程。高分子工程是一门将学术和生产实践紧紧联系在一起的学科。无论从科研工作的开展,还是从毕业后从事管理、教学和研究工作等,都需要理科类化学专业的研究生了解和掌握高分子工程知识。目前有很多关于高分子工程方面分不同专业的教科书和参考书,这些书籍编写得很细致,非常适合工科类的研究生和高年级本科生。但是,对于理科类研究生和高年级本科生来说由于时间等因素其内容略显繁重。

北京大学化学与分子工程学院多年来一直对研究生开设了“高分子工程基础”的选修课程,希望研究生在一学期的时间内,利用有限的时间了解和掌握高分子工程的基本概念。

范星河教授长期教授研究生的高分子工程课程并一直开展高水平的高分子科学研究。本书是范星河教授集自己多年的教学经验,结合相关教材精华编写,在理论和实践、继承和创新等方面做得比较好,具有理论与实践结合紧密的特色。

本书是为高等学校理科类化学专业研究生编写,也适用于高年级本科生和其他与高分子相关专业的学生。本书的内容涉及面较宽,阐述深入浅出,便于自学,也可以供广大科技工作者阅读和参考,是一本既有较好理论,又紧密联系实际、生产应用,值得一读的好书。通过本课程教学,希望进一步提高理科类研究人员与工程技术人员相互配合的能力,以及将高分子工程学的有关知识用于提高理科类研究人员的科研工作的能力,特别是在科研的选题、研究方案制订等方面建立起高分子工程技术中的基本观点和方法。期望该书的出版可以助诸多理科类化学专业的研究生和高年级本科生一臂之力。

中国科学院院士、北京大学教授

周其凤

2013年8月8日

前 言

高分子工程主要由两部分组成，即聚合物合成的聚合反应工程和聚合物加工的成型原理与工艺。目前有很多关于聚合反应工程和聚合物成型加工的教科书和参考书，这些书籍编写得很细致，对工科类的研究生和高年级本科生来说很好理解。但是，对于大部分理科类研究生和高年级本科生来说其内容和用语略显晦涩，导致学生们难以理解，从而引发了对高分子工程的畏难情绪。高分子工程是一门将学术和生产实践紧紧联系在一起的学科。无论从科研工作的开展，还是从毕业后从事管理、教学和研究工作等，都需要理科类化学专业的研究生和高年级本科生了解和掌握高分子工程知识。北京大学化学与分子工程学院多年来一直对研究生开设了“高分子工程基础”的选修课程，希望研究生在一学期的时间内，利用有限的时间了解和掌握高分子工程的基本概念。

本书的写作目的是让大学理科类没有系统学习过聚合反应工程和聚合物成型加工的研究生在了解了“高分子工程基础”的基本内容并熟读此书之后，能够更好地开展科研工作 and 具有能够更好地与工科类研究生沟通的能力。因此，本书在写作的时候考虑到了理科类研究生特点，在保证自学易懂的前提下又保留了与大学教学水平相当的内容丰富，尽量做到内容简洁、文字易懂。期望该书的出版可以助诸多理科类化学专业的研究生和高年级本科生一臂之力。

本书中，按理科类研究生知识特点，让化学专业的各位研究生在“高分子工程基础”整体之中具有最低限度的基本知识。因此，本书以编写者以往的教学资料作为主体，参考不同领域的专业教材和资料，从而形成了一本具有可延伸性和可发展性的入门书籍。

作为本书的新尝试，我们简要介绍了聚合反应工程中主要研究工业聚合反应器的“三传”、“一反”[聚合反应器内质量传递、热量传递、动量传递和聚合反应动力学（扩散控制、动力学控制）]和聚合反应器放大（聚合反应器结构与设计），以及高分子成型加工主要研究的基本内容。在第11章以聚对亚苯基苯并二噁唑纤维为例，从实验室单体合成、聚合物制备到规模化生产时聚合反应器设计、纤维制备等进行了介绍，作为全书的收尾。另外，在各章的第一页贴出了紧扣主题内容的相应的图片，其目的是让研究生们在学习的同时，了解实际的高分子工业的概况，使其对高分子工业产生兴趣。

可以说高分子工程是在“高分子科学”这个学习体系中，与“高分子化学”、“高分子物理”比肩的最重要的科目，其在高分子工业的化学材料产业中具有核心地位是不言自明的。该产业合成的高分子材料已广泛应用于对日常生活不可或缺的制品，如作为电子信息产业（计算机、手机、电视机），汽车运输业，飞机以及空间产业，农林水产业，医疗·生命科学产业，能源环境产业等不可缺少的材料。

本书编写过程中参考了国内外同类教材。书中部分来自于文献的内容经作者整理成文，并在整理时于各章后标注了文献出处，如有遗漏，恳请原作者联系本书作者。限于作者的水平，本书在内容的选取、编排和归类总结上难于做到完美，存在的疏漏及不当之处，殷切希望文献作者、读者及各方面专家提出批评意见和建议。

本书如能使自学或自研的理科类研究生以及高年级本科生得到帮助，并有望影响将来在高分子化学以及高分子工业领域里活跃的诸多研究者和技术人员，则作者心愿已足！

本书由清华大学核能与新能源设计研究院谢晓峰副教授与北京大学化学与分子工程学院范星河教授共同完成。

本书得到了国家自然科学基金委重点项目（No. 21134001）、国家重点基础研究发展计划（973 计划）（No. 2011CB606004）和国家高技术研究发展计划（863 计划）（NO. 2012AA051201）的资助，本书的出版还得益于文献作者和化学工业出版社的大力帮助，在此一并表示感谢！

**谢晓峰、范星河于北京
2013 年 8 月**

目 录

绪论 高分子工程基础概论 1

0.1 高分子工程历史和发展	2
0.2 高分子工程及其工业现状	5
0.2.1 什么是高分子工程	5
0.2.2 高分子工程现状	7
0.2.3 大学高分子系案例	9
0.2.4 高分子工程发展史	10
0.3 高分子工程研究课题	13
0.3.1 高分子反应领域主要研究工作	13
0.3.2 高分子成型加工主要研究工作	13
0.3.3 高分子工程可持续发展方向主要研究工作	14
参考文献	14

第1章 高分子工程概论 17

1.1 聚合反应工程基础	18
1.2 化学反应动力学	18
1.2.1 化学反应分类	19
1.2.2 反应速率	19
1.2.3 均相反应动力学	20
1.3 化工流变学基础	23
1.3.1 牛顿黏性定律	24
1.3.2 非牛顿流体的分类	25
1.3.3 非牛顿流体流变特性	26
1.3.4 非牛顿流体表观黏度	27
1.4 聚合物流变学	27

1.4.1	聚物流变学基础	27
1.4.2	影响聚物流体剪切黏性因素	29
1.4.3	悬浮液流变特性	31
1.4.4	非牛顿流体流变性测量	31
参考文献		32

第2章 聚合反应基础 33

2.1	聚合反应基础	34
2.2	聚合反应动力学	36
2.3	聚合反应速率工程分析	38
2.3.1	活性链总浓度 $[P^*]$ 与聚合反应机理	38
2.3.2	平均聚合度 $\bar{P}_n$ 与反应机理	39
2.3.3	聚合度及聚合度分布表示法	39
2.3.4	聚合度分布函数	40
2.3.5	连锁聚合反应平均聚合度及聚合度分布	41
2.3.6	间歇操作（或连续平推流操作）时聚合度和聚合度分布	43
2.3.7	单釜全混流连续操作时聚合度和聚合度分布	43
2.3.8	多级全混流连续操作时聚合度和聚合度分布	44
2.3.9	缩聚反应聚合度和聚合度分布	44
2.4	黏度对聚合反应影响	45
2.5	均相自由基共聚	46
2.5.1	间歇共聚操作	46
2.5.2	半间歇共聚操作	47
2.5.3	连续共聚操作	48
2.6	缩聚反应	48
2.7	非均相聚合反应	50
2.7.1	间歇乳液聚合	51
2.7.2	连续乳液聚合	51
2.8	流动与混合对聚合分布影响	52
2.8.1	返混影响	53
2.8.2	混合尺寸影响	53
2.8.3	聚合度与聚合度分布调控	53
2.8.4	粒径及粒径分布调控	54
2.9	聚合反应技术学科发展	55

参考文献	56
------------	----

第 3 章 聚合釜-流动与混合 57

3.1 概论	58
3.2 聚合釜概述	58
3.3 聚合釜内流体流动状况	60
3.4 挡板与导流筒	61
3.5 搅拌器类型和选用	62
3.5.1 搅拌器类型	62
3.5.2 搅拌器选用	63
3.6 聚合釜搅拌功率计算	64
3.6.1 均相流体搅拌功率计算	64
3.6.2 非均相流体搅拌功率计算	65
3.6.3 非牛顿流体搅拌功率计算	65
3.7 搅拌器流动特性和转速	65
3.7.1 搅拌转速确定	66
3.7.2 颗粒悬浮类型搅拌器转速确定	67
3.7.3 搅拌釜内物料混合原理	68
3.7.4 搅拌聚合釜内物料混合机理	68
3.8 搅拌器混合特性	68
3.8.1 无量纲混合时间数	68
3.8.2 无量纲混合时间数与雷诺数	68
3.9 搅拌釜内液-液分散与合并	69
3.9.1 分散	69
3.9.2 合并	70
3.9.3 分散与合并统一	70
3.9.4 聚合物颗粒特性表示方法	70
3.9.5 搅拌对粒径及粒径分布影响	70
参考文献	71

第 4 章 聚合釜-传热 73

4.1 搅拌聚合釜传热方式	74
4.2 搅拌聚合釜工程分析与传热计算	75

4.2.1 均相液体的传热	76
4.2.2 非均相体系传热	77
4.2.3 非牛顿流体的传热	77
4.2.4 搅拌聚合釜总传热	77
4.3 搅拌聚合釜热稳定性	77
4.3.1 热稳定性和参数灵敏性	78
4.3.2 全混流搅拌反应器多态	78
4.3.3 全混搅拌釜定常态热稳定性判据	79
参考文献	80

第 5 章 聚合釜-传质 81

5.1 流体在管中流动模型	82
5.2 带死角和短路理想混合模型	82
5.3 停留时间分布	83
5.4 分散体系传质	84
5.5 扩散模型	85
参考文献	87

第 6 章 聚合釜-放大技术 89

6.1 放大技术基础	90
6.2 搅拌聚合釜传热放大	92
6.2.1 搅拌传热釜按动力相似放大	93
6.2.2 搅拌传热釜按叶端速度相等放大	94
6.2.3 搅拌传热釜按给热系数相等放大	94
6.2.4 搅拌传热釜按单位体积输入搅拌功相等放大	94
6.2.5 搅拌传热釜按单位体积传热速率不变放大	94
6.2.6 搅拌传热釜按总传热系数 K 放大	95
6.3 搅拌聚合釜搅拌放大	96
6.3.1 均一相液体间混合	96
6.3.2 传热为主搅拌釜放大	97
6.4 非几何相似放大	98
6.5 数学模拟放大	99
6.6 放大准则确定	100

6.6.1 按几何相似论确定放大准则	100
6.6.2 按非几何相似理论确定放大准则	101
6.7 非相均体系放大	101
参考文献	102

第7章 聚合过程及聚合反应釜 103

7.1 工业聚合方法	104
7.1.1 聚合反应操作方式	106
7.1.2 连续流动反应器内流体流动两种理想型态	107
7.1.3 聚合反应器设计基本原理	108
7.2 聚合反应器	110
7.3 乳液聚合反应器设计要点	111
7.4 聚合反应器型式和操作方法评比和选择	112
7.5 聚合过程调节与控制	113
7.5.1 聚合反应放热速度控制	114
7.5.2 反应器散热过程强化	114
7.5.3 适当冷却介质选用	114
7.5.4 聚合速率调控	115
参考文献	115

第8章 聚烯烃工业实施 117

8.1 聚烯烃概况	118
8.2 聚乙烯	118
8.2.1 高压法	119
8.2.2 低压法	120
8.2.3 线性低密度聚乙烯装置与工艺	120
8.3 双峰分子量分布聚乙烯工业化制备	123
8.3.1 双峰分子量分布聚乙烯	123
8.3.2 双峰分子量分布聚乙烯制备方法	124
8.3.3 双峰分子量分布聚乙烯调控手段	126
8.4 聚丙烯	127
8.4.1 淤浆法工艺	127
8.4.2 液相本体法工艺	128

8.4.3 气相本体法工艺	128
8.4.4 聚合反应器数学模型	128
8.4.5 聚丙烯成型加工	130
参考文献	132

第9章 聚合物成型加工与原理 133

9.1 基础知识	134
9.2 塑料加工方法分类	135
9.2.1 挤胀成型	137
9.2.2 挤出成型	137
9.3 注射成型	141
9.4 吹塑成型	142
9.5 反应注射成型	143
9.6 压缩模塑	145
9.7 铸塑	146
9.8 压延	146
9.9 纺丝技术基础	147
9.9.1 化学纤维纺丝成型	148
9.9.2 熔体纺丝	148
9.9.3 湿法纺丝	148
9.9.4 干法纺丝	150
9.9.5 干-湿法纺丝	151
9.9.6 化学纤维后加工	152
9.9.7 纤维成型过程中成纤聚合物变化	152
9.9.8 纺丝过程基本规律	152
9.9.9 纺丝流体可纺性	153
9.9.10 熔体纺丝线上传热及温度分布	154
9.9.11 成纤聚合物聚集态结构	155
9.9.12 纺丝线非等温结晶动力学	156
9.9.13 湿法纺丝原理	156
9.9.14 干法纺丝原理	157
9.9.15 化学纤维拉伸原理	158
9.10 静电纺丝	159
9.10.1 静电纺丝基本装置	159

9.10.2 聚合物中空纤维	160
9.10.3 静电纺丝工艺	161
9.10.4 静电纺纤维产业化应用	161
参考文献	162

第 10 章 合成纤维 163

10.1 纤维的分类与特征	164
10.2 聚酯纤维	165
10.2.1 聚酯纤维生产工艺	165
10.2.2 聚对苯二甲酸乙二醇酯生产工艺	166
10.2.3 聚酯纺丝	166
10.2.4 聚酯纤维结构、性能及用途	167
10.3 锦纶纤维	167
10.3.1 聚酰胺-6（锦纶-6）纤维	167
10.3.2 聚酰胺-66（锦纶-66）纤维	169
10.3.3 聚酰胺纺丝	170
10.3.4 聚酰胺结构、性能及用途	170
10.3.5 聚酰胺纤维性能与用途	171
10.4 腈纶纤维	171
10.4.1 聚丙烯腈纤维生产原理与工艺	171
10.4.2 聚丙烯腈及纤维结构、性能	174
10.5 聚丙烯纤维	174
10.5.1 聚丙烯纤维制备原理与工艺	174
10.5.2 聚丙烯纺丝	175
10.5.3 聚丙烯纤维性能及用途	175
10.6 碳纤维	176
10.6.1 碳纤维制备方法	177
10.6.2 碳纤维应用	179
参考文献	180

第 11 章 从实验室研究到工业化生产 181

11.1 工业聚合反应实施方法基础	182
11.2 连锁聚合反应工业实施方法	182

11.3 缩聚反应的工业实施方法	185
11.4 案例：高性能纤维	187
11.5 高性能纤维——PBO	188
11.5.1 PBO 及其纤维发展历史及现状	189
11.5.2 PBO 树脂制备	190
11.5.3 PBO 聚合动力学和机理	193
11.5.4 搅拌聚合釜传递特性和放大技术	195
11.5.5 PBO 纤维纺丝技术	195
11.5.6 PBO 纤维取向和分子排列	197
11.5.7 PBO 纤维应用	198
参考文献	201

绪论

高分子工程基础概论



施陶丁格 (Hermann Staudinger)

本章概要

本章扼要介绍了高分子工业发展的历史、现状以及将来的发展方向。可以说，人类社会的发展离不开高分子工业，其中高分子工程的贡献起到决定性影响。随着人们对高分子工程了解的加深，高分子工程和高分子工业也随之发展。在本章中，回顾了已有的高分子化学、高分子材料和高分子工程，简要评述了美国麻省大学高分子系的组织构架与研究方向。



0. 1 高分子工程历史和发展

高分子 (macromolecule) 也常称聚合物 (polymer), 通指由许多单元组成的大分子, 这些单元可以是具有相似或完全相同的结构, 或是由完全不同但能互相结合成共价键或其他键的有机化合物或无机化合物相互之间连接形成长链结构。

高分子材料是由相对分子质量较高的化合物构成的材料。人们接触的很多天然材料通常是高分子材料组成的, 如天然橡胶、棉花、人体器官等。人工合成的化学纤维、塑料和橡胶等也是如此。一般在生活中大量采用的, 已经形成工业化生产规模的高分子称为通用高分子材料, 具有特殊用途与功能的称为功能高分子。材料是人类赖以生存和发展的物质基础, 是工业革命的先导, 关系到国民经济、社会发展和国家安全, 是国家综合实力的重要标志。高分子材料是现代工业和高新技术的重要基石, 已经成为国民经济基础产业以及国家安全不可或缺的重要保证。由于高分子材料具有许多优良性能, 适合现代化生产, 经济效益显著, 且不受地域、气候的限制, 因而高分子材料工业取得了突飞猛进的发展, 如今高分子材料已经不再是传统材料的代用品, 而是与金属、水泥、木材并列, 在国民经济和国防建设中扮演着重要作用的四大材料之一。

高分子材料虽然只有数十年的发展历史, 但其发展速度之快, 应用之广, 却远远超过人类历史上任何一种材料。高分子的生产曾经历了一段经验性的技术年代。以后, 由于高分子化学、高分子物理学及高分子工程学的进展, 使高分子的产量和制造工艺提高到一个新的水平。

20 世纪人类社会文明的标志之一是合成材料的出现。1909 年, 贝克兰德 (Leo Baekeland) 合成出塑料酚醛树脂, 合成高分子问世。1920 年, 施陶丁格 (Hermann Staudinger) 提出了高分子概念, 创立了高分子链型学说, 认为原子按正常价键结合几乎可以构成任何长度的链状分子。在此理论指导下, 塑料、纤维、橡胶三大合成材料得以发展, 33 年后的 1953 年他获诺贝尔化学奖。1928 年起, 卡罗瑟斯 (W. H. Carothers) 在美国杜邦公司领导基础有机化学的研究工作, 于 1935 年发明尼龙 66, 合成出氯丁二烯及其聚合物。期间, 卡罗瑟斯的学生弗洛里 (Paul Flory) 整理了导师的研究成果, 并提出了聚合反应的等活性理论及聚酯动力学和连锁聚合反应的机理, 同时, 发展了非线性聚合物的理论, 在 高分子溶液的热力学性质和聚合反应动力学的统计学研究方面做了大量工作, 他的科学成果包括导致工业化的尼龙与合成橡胶的研究和开发, 以及对于聚合物形成过程及其本体和在溶液中的性质研究。他于 1974 年荣获诺贝尔化学奖。20 世



纪 50 年代, 齐格勒 (Karl Ziegler) 和纳塔 (Giulio Natta) 分别发明用三乙基铝和三氧化钛组成的金属络合催化剂合成低压聚乙烯与聚丙烯的方法。这种催化剂统称为齐格勒-纳塔型催化剂。1963 年他们共享诺贝尔化学奖。1956 年由前苏联的谢苗诺夫和英国的欣歇尔伍德在化学反应机理、反应速度和链式反应方面的开创性研究获诺贝尔化学奖。20 世纪 60~70 年代, 高性能化, 合成高强度、高模量、耐高温等特种高分子得到发展。20 世纪 80~90 年代, 功能高分子 (导体和半导体高分子、磁性高分子、光敏高分子、光导高分子、生物医用高分子、液晶高分子等)、高分子催化剂等、高分子合金 (不同的高分子混合)、复合高分子材料 (与玻璃纤维、碳纤维等复合, 如玻璃钢等) 获得极大发展。2000 年白川英树 (Hideki Shirakawa)、黑格 (Alan J. Hegger) 和马克迪尔米德 (Alan G. MacDiarmid) 因对导电聚合物的发现和发展获得诺贝尔化学奖。

在经历了 20 世纪的大发展之后, 高分子材料对整个世界的面貌产生了重要的影响。高分子材料在文化领域和人类的生活方式方面也产生了重要的影响。

总而言之, 20 世纪 20~40 年代是高分子科学建立和发展时期; 30~50 年代是高分子材料工业蓬勃发展时期; 60 年代以来则是高分子材料大规模工业化、特种化、高性能化和功能化时期。作为新兴材料科学的一个分支, 高分子材料目前已经渗透到工业、农业、国防、商业、医药以及人们的衣、食、住、行的各个方面。无论你从事何种职业或行业, 已没有一个绝对不与合成高分子材料打交道的人存在。

高分子科学涉及化学、数学、物理学、电子学、生命科学、工程学和其他科学等, 它主要包括高分子化学、高分子物理和高分子工程。高分子工程由聚合反应工程和高分子成型加工组成。聚合反应工程研究聚合物工业规模合成中的尺度效应及工艺特点, 从而发展工业合成的新技术、新设备、新流程。

聚合反应工程是研究聚合物制造中的化学反应工程问题, 在 20 世纪 30 年代中期以后, 随着大品种聚合物的工业制备技术的发展与之相应, 聚合物生产装置的大型化也发展到了可观的规模。以氯乙烯悬浮聚合反应器为例, 我国 1970 年聚合反应器为 30m^3 , 1980 年为 80m^3 。日本 1968 年聚合反应器为 $30\sim 50\text{m}^3$, 1971 年为 127m^3 , 同期, 德国聚合反应器为 $200\sim 400\text{m}^3$ 。聚合物生产所以能取得如此巨大的成就, 主要是由于高分子化学和化学反应工程的进展和生产经验的积累。因高分子化学、聚合物制造工艺和化学工程的发展, 聚合反应工程随之产生和发展。用聚合反应工程研究所取得的成果来定量地处理聚合过程的诸多工程问题还需时日, 但对定性的分析和判断聚合过程中所产生的问题是有所裨益的。

随着高分子化工的发展, 对聚合过程的开发和聚合反应器的可靠设计提出了迫切要求, 化学反应工程的理论研究、大型电子计算机和凝胶渗透色谱的应用为聚合反应工程的研究提供了有效的方法和工具。