



“十三五”江苏省高等学校重点教材

聚合物合成工艺学

Polymer Synthesis Technology

第二版

宁春花 左明明 左晓兵 编



化学工业出版社



“十三五”江苏省高等学校重点教材

聚合物合成工艺学

Polymer Synthesis Technology

第二版

宁春花 左明明 左晓兵 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共 12 章, 包括绪论、合成聚合物的原料路线、本体聚合工艺、溶液聚合工艺、悬浮聚合工艺、乳液聚合工艺、熔融缩聚工艺、溶液缩聚工艺、界面缩聚工艺、固相缩聚工艺、逐步加成聚合工艺、聚合物合成工艺课程设计, 各章后附有习题及复杂工程问题案例, 以便学习总结, 解决实际问题。本书可作为普通高等院校高分子材料与工程专业的教学用书, 也可供从事高分子材料合成与改性应用型研究、产品技术开发及产业化研究的科技人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物合成工艺学/宁春花, 左明明, 左晓兵编. —2 版.
—北京: 化学工业出版社, 2019. 9
ISBN 978-7-122-35274-3

I. ①聚… II. ①宁… ②左… ③左… III. ①高聚物-合
成-生产工艺-高等学校-教材 IV. ①TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 209695 号

责任编辑: 王 婧 杨 菁
责任校对: 李雨晴

装帧设计: 王晓宇

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 装: 三河市延风印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 20 $\frac{3}{4}$ 字数 510 千字 2020 年 3 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 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: 59.00 元

版权所有 违者必究

前言

《聚合物合成工艺学》自 2013 年出版以来已有 5 年，在此期间，高分子科学在发展，出现了大批新工艺和新材料。2017 年，本书获批“十三五”江苏省高等学校重点教材，同时，受工程教育专业认证的启示，在第一版的基础上，本次修订结合工程教育专业认证理念并改进相应内容。在构思过程中，确定仍以聚合方法作为主线，配以更多的聚合物合成工艺作纬线，意在交织深化。剖析每一种聚合方法的复杂问题，通过案例分析，从技术与非技术层面寻求解决复杂问题的方法。同时，配合聚合方法介绍，拓展新材料领域，在新书中，对章节体系有了较大调整和扩展，主要体现在以下几点。

1. 将自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合根据聚合方法进行整合。
2. 将线形缩聚和体形缩聚根据聚合方法进行拆分。
3. 每种聚合方法后增加一个复杂问题案例分析。
4. 拓展材料知识面，增加新材料介绍。
5. 邀请了一部分业界专家参与教材的编写工作，有机融入了目前现行的先进合成工艺实践。

本书除供高分子材料专业作教材外，也可供有关从事高分子材料工业的科技人员参考。由于时间有限，书中还存有一些疏漏之处，敬请读者批评指正。

编者

2019 年 2 月

第一版前言

聚合物合成工艺学课程是普通高等院校高分子工科专业的必修课程，也是国家教指委指定的高分子材料本科专业的核心课程之一。近年来，高等院校的专业设置趋宽，更加强调专业的实用性和应用型人才的培养。然而，目前能适用聚合物合成工艺学的教材偏少，且现有教材对高等教育改革后应用型本科院校高分子材料专业人才培养的需求缺乏较好的适应性。因此，编写一部能较好地适用于应用型本科院校高分子材料专业教学和应用型本科人才培养的聚合物合成工艺学教材，是及时和必要的。

编者多年从事聚合物合成工艺学的课程教学，积累了较多的一手教学资料和丰富的教学经验，同时编者一直从事高分子材料合成与改性方面的应用性研究、产品技术开发及产业化研究，熟悉聚合物合成工艺方面的技术前沿和发展动向，积累了较为丰富的高分子材料产品的生产实践知识。根据高分子材料应用型本科人才的培养要求，结合高分子材料的产业发展趋势和区域对高分子材料专业人才的需求，在经过八届的聚合物合成工艺学课程教学实践的基础上，已经逐步形成一套实用性强、教学效果好的聚合物合成工艺学讲义。本书是在此讲义的基础上，进一步完善编写而成的。

聚合物合成工艺学以高分子化学、高分子物理为理论基础，以介绍聚合物的合成原理及工艺方法为目标指向。与高分子化学的专著相比，没有系统、深入地阐述高分子合成理论，仅对聚合物合成工艺学有教学需要的合成理论知识做了简单而有针对性的介绍，避免了对高分子化学课程内容的简单重复。与某一类高分子材料合成的专著相比，本书系统、深入地阐述了各种聚合机理及合成方法，同时引入了大量的具有代表性的聚合物合成工艺的实际案例。之所以这样编写是基于高分子材料应用型人才培养的教学需求，多年来的教学实践已经证明具有较好的教学效果。考虑到聚合物合成工艺学课程是开在高分子化学课程之后，且与高分子化学关系紧密，因此内容编写方面充分体现了高分子化学理论在具体聚合物合成工艺实践中的应用，对巩固已学高分子化学知识、加强知识的应用有显而易见的作用。这也是本教材的特色和编写本教材的一个重要出发点。此外，在聚合工艺的内容编写上去除了一些已经陈旧过时的工艺方法，将聚合技术发展的新成就引入进来，教材内容与与时俱进。本教材可以让读者较全面地了解各种聚合机理的聚合过程，加强已学的有机化学、高分子化学、高分子物理等知识在本门课程中的应用，同时对聚合物产品的工业生产情况有一个初步的认知，为将来从事相关聚合物产品生产、技术研究、管理以及市场服务等打下坚实的知识基础。

教材的结构是以聚合机理为主线，介绍不同聚合机理的一般聚合过程和工业上的典型案例。在教材体系安排方面，首先介绍聚合过程的原理、聚合体系、影响因素等，然后以目前工业上的典型聚合物产品的合成工艺为案例介绍其聚合过程，侧重介绍聚合原理、聚合体系、工艺过程、影响因素及聚合条件分析。聚合原理部分按照聚合物结构、合成机理及原理、性能、用途、生产工艺路线或方法的顺序进行介绍。聚合体系按照单体、引发剂、反应

介质、其他组分的顺序依次介绍，单体及反应介质将重点介绍。教材内容编写上重点突出聚合物的合成工艺，为了体现聚合物合成实践实际过程的完整性，对设备、后处理、造粒、纺丝、成型等操作工序也作了简略介绍。同时，补充了一些单元设备介绍、单元操作注意事项、安全防范及毒害性物质处理办法、生产过程应急处理办法等。章节设计方面综合考虑了自由基、离子、配位、缩聚、逐步加成等各种聚合机理，以及本体、溶液、悬浮、乳液、熔融、界面缩聚等聚合方法，还有共聚合、开环聚合等多种反应方式。关于自由基和离子共聚合机理的聚合物合成工艺实例掺插在第3章至第9章中；开环聚合机理的聚合物合成工艺实例掺插在第7章、第8章中。

全书共12章，其中第1、4、5、6、10、11、12章由左晓兵编写，第2、3、9章由宁春花编写，第7、8章由朱亚辉编写，最后由左晓兵对全书做了统稿。本书引用了一些文献，谨此向参考文献资料的作者致以深切的谢意。常熟理工学院杨冬华女士为本书文字及图片编辑工作付出了大量精力，在此表示深深的感谢。

无论是从浩繁的文献查阅、整理到教材编写，还是从实际的课程教学经验、教学文件到教材编写，都是一个二次创作的过程。鉴于编者对学科的掌握程度、理解深度、知识水平、概括能力以及教学水平、教学经验等方面的局限，二次创作的过程中难免出现一些不足之处，恳求业内行家、广大师生批评指正。

编者

2013年8月

第 1 章

绪论

- 1.1 聚合物合成工业发展简史 / 001
 - 1.1.1 19 世纪前人类对天然聚合物的利用情况 / 001
 - 1.1.2 19 世纪对天然聚合物的改性 / 001
 - 1.1.3 20 世纪初聚合物合成材料的工业化 / 002
 - 1.1.4 20 世纪 30~40 年代三大合成聚合材料工业体系的初步形成 / 002
 - 1.1.5 20 世纪 50 年代石化工业的发展和配位聚合的发现 / 002
 - 1.1.6 20 世纪 60 年代工程塑料的发展 / 003
 - 1.1.7 20 世纪 70 年代聚合物合成工业的高效化、自动化、大型化 / 003
 - 1.1.8 20 世纪 80 年代的精细高分子、功能高分子、生物高分子 / 003
 - 1.1.9 聚合物合成工业技术的发展趋势 / 004
- 1.2 聚合物合成工业的生产过程简介 / 005
 - 1.2.1 原料准备与精制过程 / 005
 - 1.2.2 催化剂(或引发剂)配制过程 / 006
 - 1.2.3 聚合过程 / 007
 - 1.2.4 分离过程 / 009
 - 1.2.5 聚合物后处理过程 / 010
 - 1.2.6 回收过程 / 011
- 1.3 聚合物合成工业的“三废”与安全生产 / 012
 - 1.3.1 “三废”来源及处理 / 012
 - 1.3.2 生产安全 / 013
- 1.4 聚合物合成材料及合成工业的重要地位 / 013
 - 1.4.1 高聚物材料的特性及用途 / 013
 - 1.4.2 聚合物合成工业的重要地位 / 015
- 习题 / 015
- 课堂讨论 / 016

第 2 章

合成聚合物的原料路线

- 2.1 从石油和天然气获得的石油化工原料路线 / 017
 - 2.1.1 石油的组成及炼制 / 017
 - 2.1.2 石油裂解生产烯烃 / 018
 - 2.1.3 石油裂解-催化重整生产芳烃 / 019
 - 2.1.4 由 C₄ 馏分制取丁二烯 / 020
 - 2.1.5 石油化工路线合成单体及聚合物的路线 / 021
- 2.2 从煤炭获得的化工原料路线 / 022
 - 2.2.1 煤的干馏 / 023
 - 2.2.2 乙炔的生产及由乙炔获得的化工产品 / 023
 - 2.2.3 现代煤化工路线 / 023
- 2.3 从动、植物获得的原料路线 / 024

- 2.3.1 纤维素路线 / 024
- 2.3.2 淀粉路线 / 025
- 2.3.3 糠醛路线 / 025
- 2.3.4 其他路线 / 025

习题 / 026

课堂讨论 / 026

第3章

027

本体聚合工艺

- 3.1 本体聚合 / 027
 - 3.1.1 本体聚合概述 / 027
 - 3.1.2 本体聚合工艺过程 / 028
 - 3.1.3 聚合反应器 / 028
- 3.2 甲基丙烯酸甲酯本体铸板聚合制备平板有机玻璃 / 030
 - 3.2.1 聚甲基丙烯酸甲酯 / 030
 - 3.2.2 聚合体系各组分及其作用 / 031
 - 3.2.3 平板有机玻璃的制备工艺 / 032
 - 3.2.4 影响因素 / 034
- 3.3 乙烯高压气相本体聚合制备低密度聚乙烯 / 036
 - 3.3.1 低密度聚乙烯 / 036
 - 3.3.2 聚合体系各组分及其作用 / 036
 - 3.3.3 聚合工艺过程 / 038
 - 3.3.4 影响因素 / 040
- 3.4 热引发苯乙烯本体聚合制备聚苯乙烯 / 042
 - 3.4.1 聚苯乙烯 / 042
 - 3.4.2 聚合体系各组分及作用 / 043
 - 3.4.3 苯乙烯本体聚合工艺 / 044
 - 3.4.4 影响因素 / 046
- 3.5 氯乙烯本体聚合制备聚氯乙烯 / 047
 - 3.5.1 聚氯乙烯 / 047
 - 3.5.2 聚合体系各组分及其作用 / 047
 - 3.5.3 氯乙烯本体聚合工艺 / 048

习题 / 052

课堂讨论 / 052

第4章

053

溶液聚合工艺

- 4.1 溶液聚合 / 053
 - 4.1.1 溶液聚合概述 / 053
 - 4.1.2 溶剂的影响 / 053
 - 4.1.3 溶剂的选择 / 055
 - 4.1.4 向溶剂链转移的应用——调节聚合 / 055
 - 4.1.5 溶液聚合工艺过程 / 056
- 4.2 醋酸乙烯溶液聚合制备聚乙烯醇 / 057
 - 4.2.1 聚乙烯醇 / 057
 - 4.2.2 聚合体系各组分及其作用 / 059
 - 4.2.3 聚乙烯醇的制备工艺 / 060

- 4.2.4 影响因素 / 061
- 4.3 丙烯腈溶液聚合制备聚丙烯腈 / 062
 - 4.3.1 聚丙烯腈 / 062
 - 4.3.2 聚合体系各组分及其作用 / 064
 - 4.3.3 均相溶液聚合工艺过程 / 067
 - 4.3.4 非均相溶液聚合工艺过程 / 068
 - 4.3.5 均相与非均相丙烯腈溶液聚合工艺的比较 / 069
 - 4.3.6 影响因素 / 069
 - 4.3.7 丙烯腈聚合技术发展 / 071
- 4.4 阳离子溶液聚合制备丁基橡胶 / 072
 - 4.4.1 阳离子聚合的工艺及影响因素 / 072
 - 4.4.2 阳离子聚合的工业应用 / 074
 - 4.4.3 丁基橡胶 / 074
 - 4.4.4 聚合体系各组分及作用 / 077
 - 4.4.5 聚合工艺过程 / 078
 - 4.4.6 影响因素 / 080
- 4.5 阳离子开环聚合制备聚甲醛 / 082
 - 4.5.1 聚甲醛树脂 / 082
 - 4.5.2 聚合体系各组分及其作用 / 084
 - 4.5.3 聚合工艺过程 / 085
 - 4.5.4 影响因素 / 086
 - 4.5.5 聚合技术发展 / 088
- 4.6 阴离子嵌段共聚合制备 SBS 热塑性弹性体 / 088
 - 4.6.1 阴离子聚合的工艺及影响因素 / 088
 - 4.6.2 阴离子聚合的工业应用 / 090
 - 4.6.3 SBS 热塑性弹性体 / 091
 - 4.6.4 聚合体系各组分及其作用 / 094
 - 4.6.5 聚合工艺过程 / 096
 - 4.6.6 聚合技术发展 / 100
- 4.7 环氧丙烷阴离子开环聚合制备聚醚多元醇 / 101
 - 4.7.1 聚醚多元醇 / 101
 - 4.7.2 聚合各组分及其作用 / 104
 - 4.7.3 聚合工艺过程 / 105
 - 4.7.4 影响因素 / 106
- 4.8 配位聚合制备高密度聚乙烯 / 107
 - 4.8.1 配位聚合的工艺及影响因素 / 107
 - 4.8.2 配位聚合的工业应用 / 107
 - 4.8.3 高密度聚乙烯 / 108
 - 4.8.4 聚合体系各组分及其作用 / 108
 - 4.8.5 聚合工艺 / 109
 - 4.8.6 影响因素 / 111
 - 4.8.7 安全及“三废”处理 / 112
 - 4.8.8 聚合技术发展 / 112
- 4.9 配位聚合制备立构规整聚丙烯 / 113
 - 4.9.1 立构规整聚丙烯 / 113
 - 4.9.2 聚合体系各组分及其作用 / 114
 - 4.9.3 聚合工艺过程 / 117
 - 4.9.4 影响因素 / 119
- 4.10 配位聚合机理制备乙丙橡胶 / 120
 - 4.10.1 乙丙橡胶 / 120

4. 10. 2 聚合工艺过程 / 124

4. 10. 3 聚合技术发展 / 125

习题 / 127

课堂讨论 / 129

第 5 章

悬浮聚合工艺

130

5. 1 悬浮聚合 / 130

5. 1. 1 悬浮聚合概述 / 130

5. 1. 2 悬浮聚合过程的成粒机理 / 130

5. 1. 3 悬浮聚合体系 / 132

5. 1. 4 悬浮聚合工艺 / 135

5. 1. 5 聚合热的问题和防黏结措施 / 136

5. 1. 6 微悬浮聚合 / 136

5. 2 氯乙烯悬浮聚合制备聚氯乙烯树脂 / 137

5. 2. 1 聚氯乙烯树脂 / 137

5. 2. 2 聚合体系各组分及其作用 / 139

5. 2. 3 聚合工艺过程 / 144

5. 2. 4 影响因素 / 146

5. 3 苯乙烯及其共聚物悬浮聚合工艺 / 150

5. 3. 1 苯乙烯悬浮聚合工艺 / 150

5. 3. 2 可发性聚苯乙烯悬浮聚合工艺 / 151

5. 3. 3 苯乙烯-丙烯腈悬浮共聚工艺 / 153

5. 4 甲基丙烯酸甲酯及其共聚物悬浮聚合工艺 / 155

5. 4. 1 甲基丙烯酸甲酯悬浮聚合工艺 / 155

5. 4. 2 悬浮法甲基丙烯酸甲酯的改性产品 / 157

5. 5 微悬浮聚合、反相悬浮聚合和反相微悬浮聚合 / 158

5. 5. 1 微悬浮聚合 / 158

5. 5. 2 反相悬浮聚合 / 158

5. 5. 3 反相微悬浮聚合 / 158

习题 / 161

课堂讨论 / 161

第 6 章

乳液聚合工艺

162

6. 1 乳液聚合 / 162

6. 1. 1 乳液聚合概述 / 162

6. 1. 2 乳液聚合体系 / 163

6. 1. 3 乳液聚合过程 / 168

6. 1. 4 乳液聚合的动力学 / 170

6. 1. 5 其他乳液聚合技术 / 171

6. 2 丁二烯和苯乙烯乳液共聚制备丁苯橡胶 / 172

6. 2. 1 丁苯橡胶 / 172

6. 2. 2 聚合体系各组分及其作用 / 174

6. 2. 3 聚合工艺过程 / 177

6. 2. 4 影响因素 / 179

6. 2. 5 生产安全及“三废”处理事项 / 182

- 6.2.6 聚合技术发展 / 183
- 6.3 种子乳液聚合制备聚氯乙烯糊树脂 / 183
 - 6.3.1 聚氯乙烯糊树脂 / 183
 - 6.3.2 种子乳液聚合的理论基础 / 184
 - 6.3.3 氯乙烯种子乳液聚合的典型配方 / 185
 - 6.3.4 氯乙烯种子乳液聚合工艺 / 185
- 6.4 乳液聚合制备丙烯酸酯类树脂 / 186
 - 6.4.1 生产配方及生产工艺 / 187
 - 6.4.2 工艺流程 / 190
- 6.5 乳液接枝掺合法制备 ABS 树脂 / 190
 - 6.5.1 ABS 塑料的结构、性能及用途 / 190
 - 6.5.2 ABS 的合成方法 / 192
 - 6.5.3 乳液接枝掺合法生产 ABS 树脂 / 193
- 习题 / 199
- 课堂讨论 / 200

第 7 章

201

熔融缩聚工艺

- 7.1 熔融缩聚 / 201
 - 7.1.1 熔融缩聚概述 / 201
 - 7.1.2 熔融缩聚反应的主要影响因素 / 201
 - 7.1.3 熔融缩聚工艺 / 202
- 7.2 熔融线形缩聚制备聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 202
 - 7.2.1 线形缩聚原理 / 202
 - 7.2.2 聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 207
 - 7.2.3 聚合体系各组分及其作用 / 210
 - 7.2.4 酯交换法合成 PET 的工艺过程 / 211
- 7.3 熔融体形缩聚制备醇酸树脂及固化工艺 / 216
 - 7.3.1 体形缩聚原理 / 216
 - 7.3.2 醇酸树脂 / 220
 - 7.3.3 合成醇酸树脂的主要原材料 / 221
 - 7.3.4 醇酸树脂的合成工艺途径 / 223
 - 7.3.5 醇酸树脂的合成工艺过程 / 223
 - 7.3.6 影响因素 / 225
 - 7.3.7 醇酸树脂的固化 / 226
- 习题 / 228
- 课堂讨论 / 228

第 8 章

229

溶液缩聚工艺

- 8.1 溶液缩聚 / 229
 - 8.1.1 溶液缩聚概述 / 229
 - 8.1.2 溶液缩聚分类 / 229
 - 8.1.3 溶液缩聚的主要影响因素 / 230
- 8.2 溶液线形缩聚制备聚酰胺 66 / 231
 - 8.2.1 聚酰胺 66 / 231
 - 8.2.2 聚合体系各组分及其作用 / 233

- 8.2.3 聚合工艺 / 233
- 8.2.4 工艺条件分析 / 235
- 8.3 溶液线形缩聚制备聚酰亚胺 / 236
 - 8.3.1 聚酰亚胺 / 236
 - 8.3.2 聚合体系各组分及其作用 / 238
 - 8.3.3 聚合工艺过程 / 239
 - 8.3.4 聚合技术发展 / 242
- 8.4 溶液体形缩聚制备酚醛树脂及固化工艺 / 243
 - 8.4.1 酚醛树脂 / 243
 - 8.4.2 合成酚醛树脂的主要原材料 / 247
 - 8.4.3 酚醛树脂的合成工艺 / 248
 - 8.4.4 酚醛树脂压塑粉的制备 / 250
 - 8.4.5 酚醛树脂的安全生产 / 250
- 8.5 溶液体形缩聚制备氨基树脂及固化工艺 / 252
 - 8.5.1 氨基树脂 / 252
 - 8.5.2 合成氨基树脂的主要原材料 / 252
 - 8.5.3 氨基树脂的合成原理 / 253
 - 8.5.4 氨基树脂的固化原理 / 254
 - 8.5.5 氨基树脂的制备工艺 / 255
- 习题 / 257
- 课堂讨论 / 257

第 9 章

258

界面缩聚工艺

- 9.1 界面缩聚 / 258
 - 9.1.1 界面缩聚概述 / 258
 - 9.1.2 界面缩聚分类 / 258
 - 9.1.3 界面缩聚的主要影响因素 / 260
- 9.2 界面线形缩聚制备聚碳酸酯 / 262
 - 9.2.1 聚碳酸酯 / 262
 - 9.2.2 聚合体系各组分及其作用 / 264
 - 9.2.3 聚合工艺过程 / 265
 - 9.2.4 影响因素 / 267
 - 9.2.5 合成技术发展 / 268
- 习题 / 270
- 课堂讨论 / 270

第 10 章

271

固相缩聚工艺

- 10.1 固相缩聚 / 271
 - 10.1.1 固相缩聚概述 / 271
 - 10.1.2 固相缩聚类型 / 272
 - 10.1.3 固相缩聚的主要影响因素 / 273
- 10.2 固相线形缩聚制备 PET / 273
 - 10.2.1 PET 的制备方法 / 273
 - 10.2.2 PET 固相缩聚的方法 / 274
 - 10.2.3 PET 连续法固相缩聚工艺 / 275
- 10.3 固相线形缩聚制备聚酰胺 6 / 277

- 10.3.1 聚酰胺 6 / 277
- 10.3.2 聚酰胺 6 的聚合工艺 / 278
- 10.3.3 聚酰胺 6 固相缩聚工艺 / 279
- 10.3.4 聚酰胺 6 固相缩聚工艺存在问题 / 279
- 10.3.5 聚酰胺 6 固相缩聚的影响因素 / 280

习题 / 282

课堂讨论 / 282

第 11 章

283

逐步加成聚合工艺

11.1 逐步加成聚合 / 283

- 11.1.1 逐步加成聚合概述 / 283
- 11.1.2 聚氨酯及其化学反应 / 284
- 11.1.3 合成聚氨酯的主要原材料 / 286
- 11.1.4 聚氨酯的合成工艺原理 / 288

11.2 聚氨酯泡沫材料的合成工艺 / 289

- 11.2.1 聚氨酯泡沫材料 / 289
- 11.2.2 聚合体系各组分及其作用 / 292
- 11.2.3 聚氨酯泡沫材料的制备工艺 / 294

11.3 聚氨酯橡胶的合成工艺 / 298

- 11.3.1 聚氨酯橡胶 / 298
- 11.3.2 聚合体系各组分及其作用 / 298
- 11.3.3 聚氨酯橡胶的合成工艺路线 / 300
- 11.3.4 聚氨酯橡胶的制备工艺 / 301
- 11.3.5 影响因素 / 301

11.4 聚氨酯纤维的合成工艺 / 302

- 11.4.1 聚氨酯纤维 / 302
- 11.4.2 聚合体系各组分及其作用 / 304
- 11.4.3 氨纶制备工艺过程 / 306

11.5 聚氨酯漆包线漆的制造工艺 / 309

- 11.5.1 聚氨酯漆包线漆 / 309
- 11.5.2 聚合体系各组分及其作用 / 310
- 11.5.3 聚氨酯漆包线漆的制备工艺 / 312

11.6 聚氨酯胶黏剂的生产工艺 / 313

- 11.6.1 聚氨酯胶黏剂 / 312
- 11.6.2 聚氨酯胶黏剂的组成 / 313
- 11.6.3 聚氨酯胶黏剂的制备 / 314

习题 / 316

课堂讨论 / 317

附录

318

聚合物合成工艺学在高分子材料与工程知识体系中的作用

参考文献

319

第 1 章 绪 论

学习目标

- (1) 了解聚合物合成发展过程，了解聚合物合成工业在国民经济中的重要地位和作用；
- (2) 理解聚合物合成工业的三废处理及安全生产；
- (3) 掌握聚合物合成工业生产过程的几个重要步骤。

重点与难点

聚合物合成工业的生产过程。

1.1 聚合物合成工业发展简史

1.1.1 19 世纪前人类对天然聚合物的利用情况

人类利用天然聚合物材料已有很久的历史。19 世纪以前人类就开始了天然高分子材料的利用，包括淀粉、蛋白质、纤维素、天然橡胶、生漆、天然树脂的加工利用等。例如对棉、麻、丝、毛、皮、木、竹的加工利用可制作人类生活的必需品，如衣服、鞋、帽、住房、劳动工具等，使天然聚合物成为人类衣、食、住、行不可缺少的宝贵资源。对生漆、天然树脂进行直接加工利用可制备油漆，用于防腐和装饰。远在哥伦布发现美洲大陆之前，中美洲和南美洲的当地居民已开始使用天然橡胶，他们在无意识中发现从橡胶树上流出、而后凝固成的乳胶球团，掉在地上会自己蹦得很高。后来一个叫 Goodyear 的美国人，把胶球团带回去，作了理化分析处理，就制成了我们现在所用的橡胶。上述这些天然聚合物材料至今仍是人类生活不可缺少的宝贵资源，是其他合成材料无法代替的。

我们的祖先很早就学会了使用各种天然聚合物材料，如利用植物纤维造纸，利用生皮制革，利用天然丝、棉、麻制备纺织品，等等。从我国出土文物中曾发现 4000 年前的各种织物残片、绢丝、麻等生活用品。纤维素造纸是我国最早发明的，各类生皮制革到周代已发展到一定规模。利用蚕丝制成丝的纺织品工艺在我国的历史悠久，因而生产的丝绸也驰名世界。我国最迟在公元前 13 世纪已经发明使用了油漆，1976 年在河南省安阳市发掘出的“妇好”墓（葬于公元前 13 世纪），她的上过漆的棺木就是证明。

1.1.2 19 世纪对天然聚合物的改性

天然聚合物材料不仅产量有限，而且性能有局限性，不能充分满足人类生活、生产的需要。到了 19 世纪一些科研人员开始对天然聚合物进行化学改性，提高其使用性能。1839 年，美国人 Goodyear 发现硫黄与天然橡胶反应后，硫化胶的综合性能得到大大提高，从此天然橡胶的利用得以迅速发展，在交通、电气、国防工业、汽车、飞机上获得了广泛的应用。1832 年，法国的 H. Braconnot 发现了硝酸和纤维素的反应。1845 年，瑞士的 C. F. Schönbein 制得了硝化纤维，含氮量高的可用作无烟炸药，含氮量少的二硝酸纤维素可制成塑料制品。1869 年，美国的 J. W. Hyatt 用硝化纤维素制得了赛璐珞塑料制品。1884

年, 美国的 A. Eastman 用硝化纤维素制造照相胶片, 1855 年开始利用它制造人造纤维, 1889 年建厂生产。1857 年德国制得铜氨溶液, 后经英国人制成铜铵纤维; 1865 年发现用醋酸酐与纤维素作用可制得醋酸纤维, 以后又制得黏胶纤维。

我国直到 19 世纪末期才开始出现天然聚合物材料加工工业。1898 年, 在天津办了最早的制革工厂, 此后, 上海、广州、重庆等地相继办起一些制革厂。

1.1.3 20 世纪初聚合物合成材料的工业化

随着 19 世纪后期工业的发展, 人们利用改性天然聚合物的同时, 开始探索合成聚合物的制备途径。1905~1907 年, 酚醛树脂创始人美国科学家 L. H. Baekeland 对酚醛树脂进行了系统地研究, 1909 年实现了酚醛树脂的实用化, 此年定为酚醛树脂元年 (或合成高分子元年), 美国通用酚醛公司于 1910 年正式工业化生产。1912 年, 德国 Fritz Klatte 合成了聚氯乙烯。1926 年开发了利用加入各种助剂塑化聚氯乙烯的方法, 使它成为更柔韧、更易加工的材料, 并很快得到广泛的商业应用。1911 年, 德国开发出丁钠橡胶用于军工产品。1914 年, 醋酸纤维及其塑料制品问世。1920 年, 德国化学家 Hermann Staudinger 发表“Über Polymerisation” 论文, 提出高分子是共价键链接的长链物质的概念, 开创了高分子材料科学, 为高分子材料合成理论的发展奠定了基础。20 世纪 30 年代, 聚醋酸乙烯酯、醇酸树脂、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯等合成高分子材料相继工业化。

我国的合成高分子材料工业起步较晚。1915 年前后在我国上海和广州开办了油漆厂, 1920 年以后在上海办起了赛璐珞工厂及酚醛电木粉厂, 1915 年在上海开办了第一家橡胶加工厂。

1.1.4 20 世纪 30~40 年代三大合成聚合材料工业体系的初步形成

20 世纪 30 年代初, 为备战需要, 德国加快了工业生产苯乙烯及苯乙烯聚合物的开发工作, 1933 年, 法本公司开发了连续本体聚合生产聚苯乙烯的工业生产技术。20 世纪 30~40 年代投产的塑料与树脂还有高压聚乙烯、聚三氟氯乙烯树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚偏二氯乙烯树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂、聚四氟乙烯树脂、ABS 树脂等。1935 年至 1948 年链式聚合反应和共聚合理论诞生。1947 年, 德国 Bayer 公司报道了聚氨酯、聚脲的制造技术, 为聚氨酯的系列产品生产打下了基础。

1930 年, 德国和苏联用丁二烯作为单体, 金属钠作为催化剂, 合成了一种叫做丁钠橡胶的聚合物。1931 年氯丁橡胶问世。1932~1938 年橡胶弹性理论建立。1940 年后丁苯橡胶工业化。

1931 年, 美国科学家 W. H. Carothers 开发出尼龙 66 产品, 1935 年正式生产。1929~1940 年, 缩聚反应理论形成。1931~1939 年间聚氯乙烯纤维、聚氨酯纤维问世。1941~1950 年, 尼龙 6、涤纶、维尼纶 (国内称维纶) 及腈纶工业化。1943 年, T. R. Whinfield 在 W. H. Carothers 的工作基础上改善缩合条件制得了聚酯纤维, 对缩合聚合物的生产实践及理论研究起到了促进作用。

1930 年, 我国天津永明油漆厂利用国产桐油制成清漆。至 1949 年, 我国主要合成树脂产量 200 余吨, 橡胶产量 200 吨左右。

1.1.5 20 世纪 50 年代石化工业的发展和配位聚合的发现

石油化工是 20 世纪 20 年代兴起的以石油为原料的化学工业, 起源于美国。初期依附于石油炼制工业, 后来逐步形成一个独立的工业体系。

自 20 世纪 50 年代起, 由于世界经济由战后恢复转入发展时期, 使合成塑料、合成橡

胶、合成纤维等材料得到了迅速发展,从而使石油化工在欧洲、日本及世界其他地区受到广泛的重视。在发展聚合物化工方面,欧洲在 20 世纪 50 年代成功开发出一些关键性的新技术,如 1953 年德国化学家 K. Ziegler 研究出低压法生产聚乙烯的新型催化剂体系,Ziegler 发现 TiCl_4 和烷基铝组成的催化体系可使乙烯在较低温度、较低压力下聚合,并实现了乙烯和丁烯等其他 α -烯烃的共聚。1954 年,意大利化学家 G. Natta 进一步发展了 Ziegler 催化剂,合成了立构规整聚丙烯,并于 1957 年投入工业生产。G. Natta 在解释 α -烯烃聚合时最早提出了配位聚合概念。该催化体系后经发展形成著名的 Ziegler-Natta 催化剂。

石化工业极大地推动了高分子材料合成工业的发展。1955 年,英国帝国化学工业集团 (ICI) 建成了大型聚酯纤维生产厂。1957 年,美国俄亥俄 (Ohio) 标准石油公司成功开发了丙烯氨化氧化生产丙烯腈的催化剂,并于 1960 年投入生产聚丙烯腈;1957 年乙烯直接氧化制乙醛的方法取得成功,并于 1960 年建成大型聚乙烯生产厂。我国在 20 世纪 50 年代石化工业也取得了长足的发展,特别是聚氯乙烯等产品。

1.1.6 20 世纪 60 年代工程塑料的发展

工程塑料做为塑料工业的重要分支和新的增长点,是在塑料工业的聚合物理论基础和生产实践的大环境中成长起来的。1958 年和 1960 年德国拜耳公司和美国通用电气公司分别开发了酯交换法生产聚碳酸酯和光气化法生产聚碳酸酯的合成工艺,产品聚碳酸酯性能优异,可以作为结构材料使用。1964 年,美国杜邦公司成功开发出聚酰亚胺的合成工艺。这是迄今热性能最佳的高分子材料,它的出现推动了特种工程塑料的开发,后又相继开发出聚砜、聚苯硫醚等耐高温工程塑料。同年,美国通用电气公司开发了聚苯醚,此聚合物性能突出,但加工困难,应用受阻。两年后,该公司成功推出了聚苯醚与聚苯乙烯或高抗冲聚苯乙烯的共混改性树脂——改性聚苯醚 (MPPO),开启了工程塑料通过共混改性合金化,提高树脂性能,打开应用市场的途径。1970 年由美国塞拉尼斯公司将热塑性聚酯类的聚对苯二甲酸丁二醇酯开发成工程塑料,它成为五大通用工程塑料最后开发成功而产量增长率极高的品种。

1.1.7 20 世纪 70 年代聚合物合成工业的高效化、自动化、大型化

20 世纪 70 年代以后,聚合物的生产已经处于成熟期,产量大幅度增长。聚合物合成工业具有高效化、自动化、大型化等特点。就国内而言,1972 年,北京燕山石化总厂引进年产 30 万吨乙烯装置,1976 年建成投产。1976~1978 年间,又引进 4 套年产 30 万吨乙烯及其配套装置,分别建在大庆石化总厂、齐鲁石化公司、南京扬子石化公司和上海金山石化总厂。通过引进先进的生产装置,有力地增强了我国聚合物工业的生产能力,提高了我国聚合物合成工业的技术水平。

1.1.8 20 世纪 80 年代的精细高分子、功能高分子、生物高分子

进入 20 世纪 80 年代以来,功能高分子材料已有很大的发展,现已形成了功能较为齐全、品种繁多和应用广泛的材料体系。

自 20 世纪 80 年代以来,中国在功能高分子材料的研究开发和产业化方面也取得了显著的成绩。研发的品种几乎涵盖了所有重要的功能高分子材料,尤其在二茂铁磁性高分子的合成和应用研究、新型分离与吸附树脂研究等方面已经做出具有国际影响的创新性成果。

为了满足 21 世纪国民经济各领域的新技术发展需求,功能高分子正在向高功能化、多功能化、智能化、纳米化和实用化方面发展。

精细高分子化学品的发展，是因为小分子精细化学品的特殊性能和特殊功能已不能满足某些领域所要求的性能或功能而发展起来的。典型的例子是高分子助剂的应用和发展，如高分子的增塑剂或增韧剂、高分子表面活性剂、高分子催化剂及高分子阻燃剂等。

这一时期聚合物材料的开发，已从大规模地合成新的聚合物转向通过采用各种方法对已有的聚合物进行改性。如通过接枝、嵌段、互穿网络等聚合反应进行化学改性；通过共混、填充增强、增塑等方法进行物理改性；采用加工反应成型的方法进行化学和力学改性等。通过各种改性手段，赋予聚合物材料高性能和多功能是研究的主导方向之一。如纳米增强技术的应用，已使通用塑料与工程塑料之间的界线开始模糊；橡胶与塑料机械共混型热塑性弹性体（TPE）已成为弹性体材料研究开发的重要课题。目前世界范围内热塑性弹性体的年增长率为6%，已成为弹性体材料中的重要品种之一。此外，各种聚合物复合材料，如增强的聚合物基复合材料，如碳纤维、硼纤维和芳香族聚酰胺纤维增强的树脂基复合材料，除广泛应用于航空、航天领域的高强、超韧、耐磨、耐热配件外，还可以代替钢材应用于汽车及工业设备制造业，如汽车车身、高速机床、机器人、运动器材和娱乐用品等。

经过20世纪近100年的发展，聚合物材料中的塑料、橡胶、纤维、涂料、黏合剂等总生产量已超1亿吨，主要的大品种有数十种，其他合成高聚物达百种之多。按体积计算，已经超过了金属材料的总体积。

1.1.9 聚合物合成工业技术的发展趋势

我国的聚合物材料正逐步与国际市场接轨，但是相比之下仍然暴露出品种牌号太少，尤其是高档产品和许多专用的、高附加值的功能聚合物材料在国内尚缺少工业产品的问题。工业生产主体装置的大部分工艺技术和关键设备是成套引进的，但还没有很好地消化吸收，继续创新能力不足。化学工程基础研究和相关工程技术薄弱，科研开发与工程设计结合不够紧密，反应工程研究基础弱。目前我国进口的主要聚合物材料几乎与国内生产总量相当。因此，聚合物合成工业需要在原有的基础上优化产业结构，实现聚合物合成发展的产业升级。

(1) 加强高分子材料科学与其他学科的研究

有机合成化学和高分子化学紧密结合，将有机合成化学的先进技术“嫁接”到高分子化学合成中，研发聚合物合成的新方法，实现聚合物合成的可设计化、定向化和控制化，这里包括通过非共价键的分子间作用力结合来“合成”超分子体系。

(2) 改进传统聚合方法，深化聚合工艺技术

在大分子工程方面，不仅要控制聚合物的分子量与分子量分布，而且要开发设计合成多种拓扑结构的聚合物链（如超支化聚合物、星型多臂嵌段共聚物、树枝状聚合物、浓密刷型聚合物等）的新合成技术。

(3) 发展聚合物合成高新技术

第一，开发高效催化剂和引发剂，缩短生产工艺流程，降低能耗和功耗，减少生产成本；第二，采用先进反应设备，使生产工艺的连续化、自动化水平提高，提高生产效率；第三，综合利用多种原料资源和能源，贯彻可持续发展战略，注重废弃物的回收利用，使产品真正成为绿色产品；第四，采用封闭性生产工艺流程，消除污染、防止公害、实现清洁生产。

聚合物合成材料发展到现在，已经是一个完整的工业体系，并形成了丰硕的发展成果。它的品种多，技术成熟，生产效率高，成本低，用途十分广泛，已是人类生活、生产必不可少的重要材料，在国民经济中占有重要的地位，为国民经济做出了宝贵贡献。电气电子工