

聚合物制备工程之

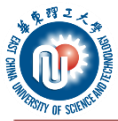
高聚物合成的原料准备

材料科学与工程学院

章圣苗

shmzhang@ecust.edu.cn

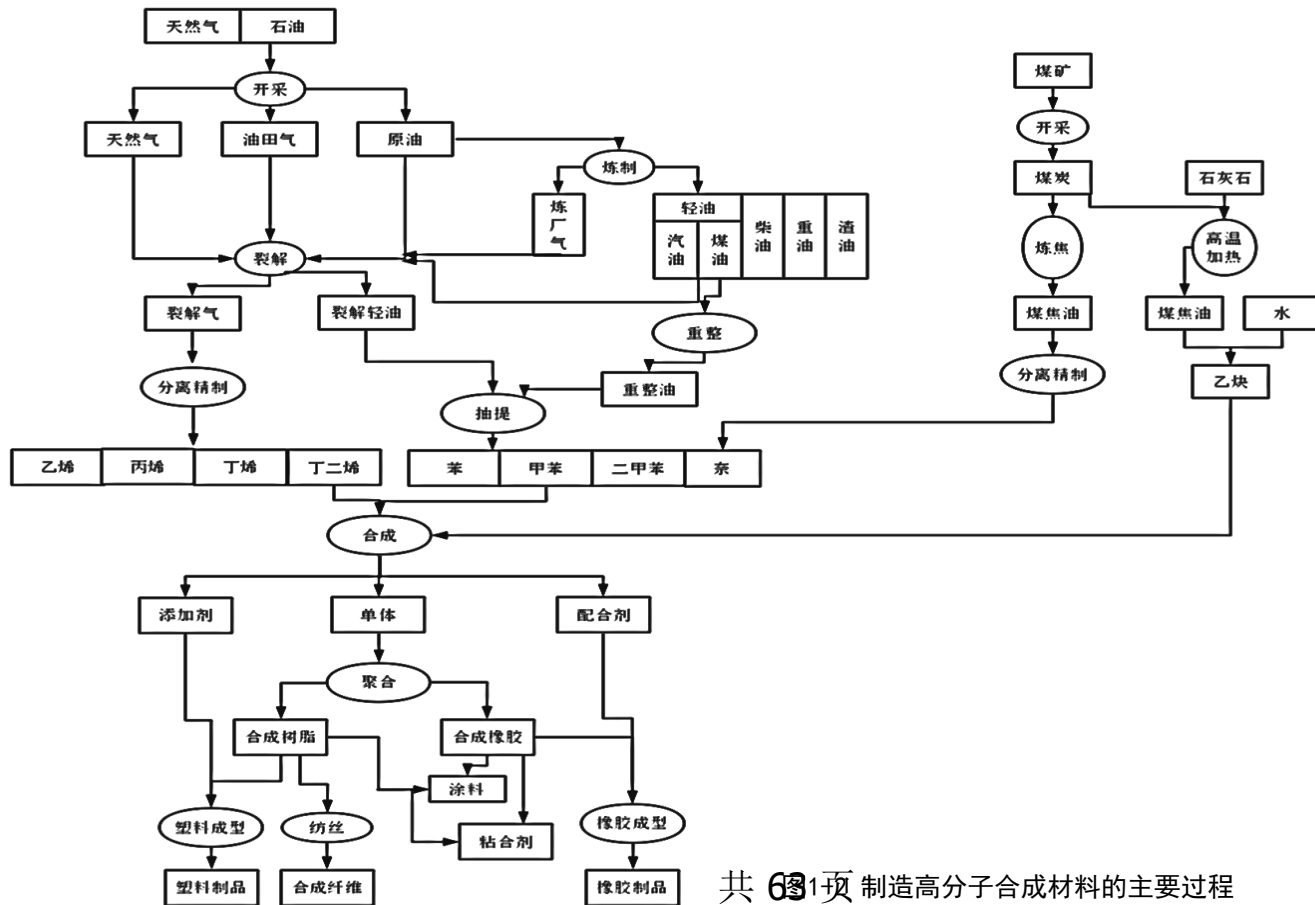




本章有三个部分：

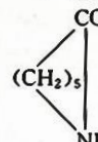


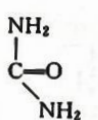
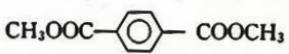
- 1. 单体原料的生产路线
- 2. 单体原料的精制及催化剂
- 3. 聚合过程简介

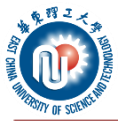
高分子材料的主要制备过程



高分子材料的主要制备过程

表 2-1 重要单体的沸点

名 称	分 子 式	沸点, °C	名 称	分 子 式	沸点, °C
乙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-103.8	丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	77.3
丙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-47.7	甲 醛	HCHO	-19
1-丁烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	-6.26	己二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	264~266
1,3-丁二烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-4.4			13.33kPa
异戊二烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	34.07	己二胺	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	200
氯丁二烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	59.4	己内酰胺		120~125
苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	145.0			13.33kPa
氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	-13.37	环氧氯丙烷		113~118
偏二氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	31.56	环氧乙烷		10.5
四氟乙烯	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	-76.3	苯 酚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	181.8
乙酸乙烯酯	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$	72.7	尿 素		132.7(熔点)
丙烯酸	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	140~142	对苯二甲酸二甲酯		>300(升华)
甲基丙烯酸	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	159~163			
甲基丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	100~101			

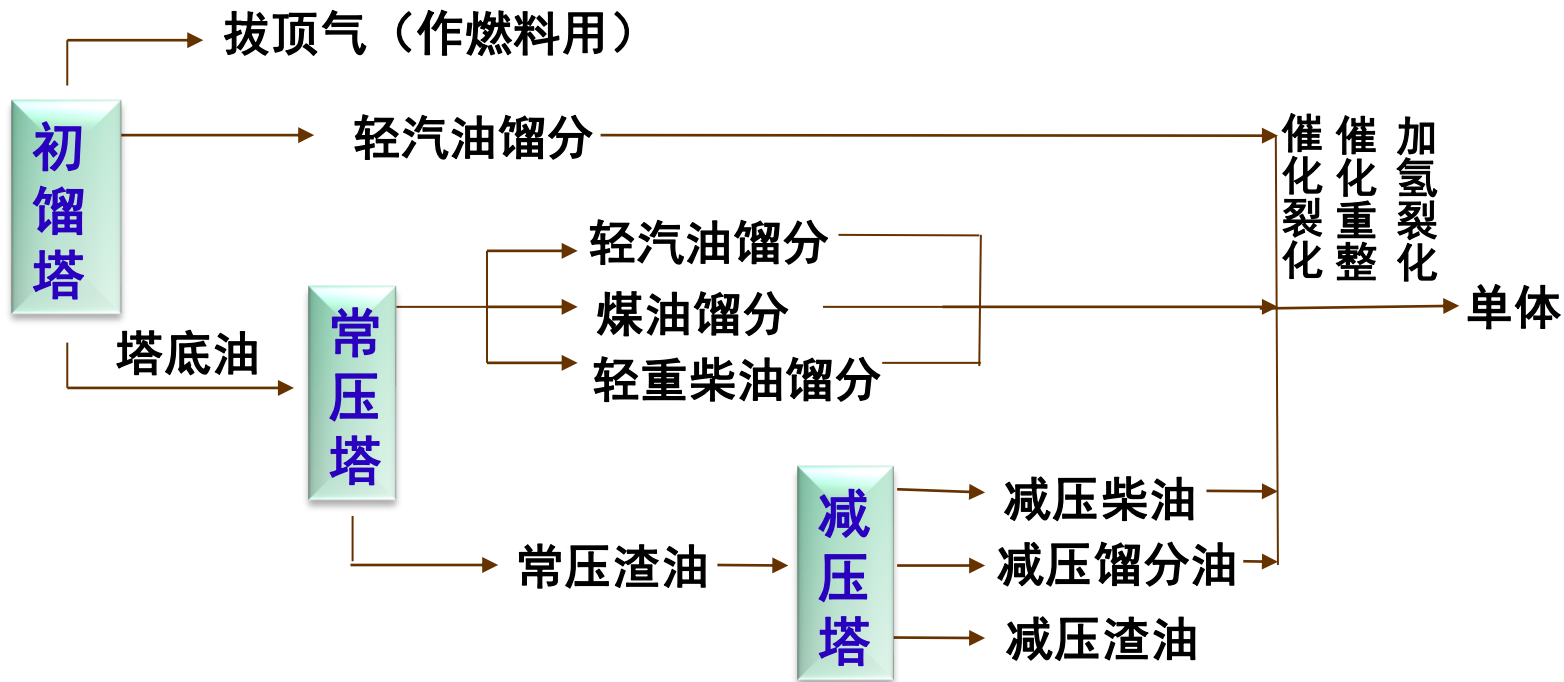


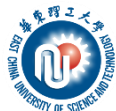
一、高分子单体生产的原料路线

- 高分子单体生产最重要的原料来源路线有以下三个：
 1. 石油（天然气）化工路线；
 2. 煤化工路线；
 3. 农林产品原料路线。

1. 石油化工原料路线

■ 石油加工简介

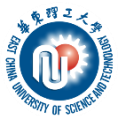




石油化工原料路线

表 2-2 各类油品的沸点范围、大致组成及用途

产 品		沸点范围	大致组成	用 途
石油气		40℃以下	$C_1 \sim C_4$	燃料、化工原料
粗汽油	石油醚	40~60℃	$C_5 \sim C_6$	溶 剂
	汽 油	60~205℃	$C_7 \sim C_{11}$	内燃机燃料、溶剂
	溶剂油	150~200℃	$C_9 \sim C_{11}$	溶剂(溶解橡胶、油漆等)
煤油	航空煤油	145~245℃	$C_{10} \sim C_{15}$	喷气式飞机燃料油
	煤 油	160~310℃	$C_{11} \sim C_{18}$	煤油、燃料、工业洗涤油
柴 油		180~350℃	$C_{16} \sim C_{18}$	柴油机原料
机械油		350℃以上	$C_{16} \sim C_{20}$	机械润滑
凡士林		350℃以上	$C_{18} \sim C_{22}$	制药、防锈涂料
石 蜡		350℃以上	$C_{20} \sim C_{24}$	制皂、制蜡烛、蜡纸、脂肪酸等
燃料油		350℃以上		船用燃料、锅炉燃料
沥 青		350℃以上		防腐绝缘材料,铺路及建筑材料
石油焦				制电石、碳精棒等



石油化工原料路线

■ 石油加工简介

1. **催化裂化：** 是在 500°C 条件下使减压柴油或常压重油进行高温催化裂化，其目的是提高汽油的质量与产量。
2. **催化重整：** 是在催化剂存在下将低辛烷值的石脑油经重整反应转化为辛烷值高、芳烃含量高的汽油。
3. **加氢裂化：** 是以重质油生产汽油和优质轻柴油为目的。在催化剂下进行烷烃加氢裂化生成相对分子质量小的烷烃以及正构烷烃的异构化、多环环烷烃的开环裂化、多环芳烃的加氢开环裂化。

石油化工原料路线

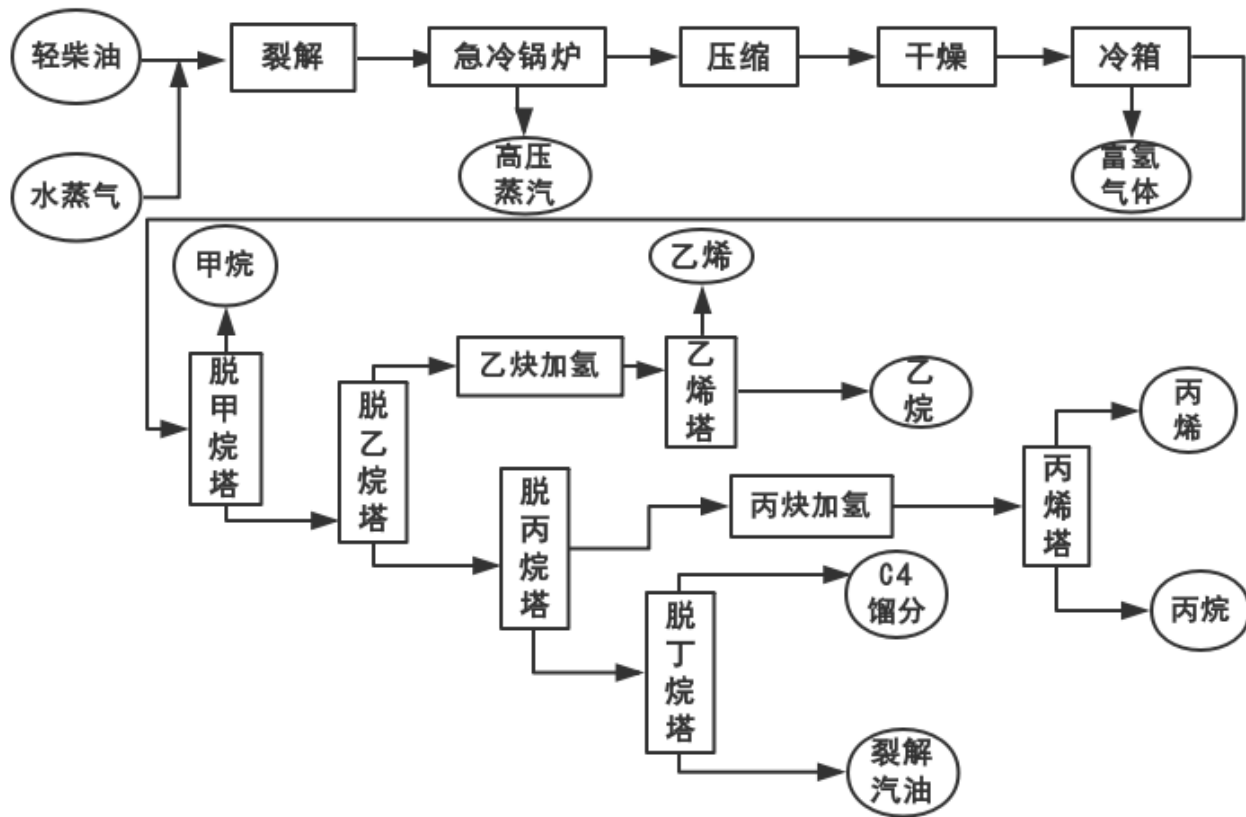


图2-2 轻柴油裂解生产烯烃流程图

石油化工原料路线

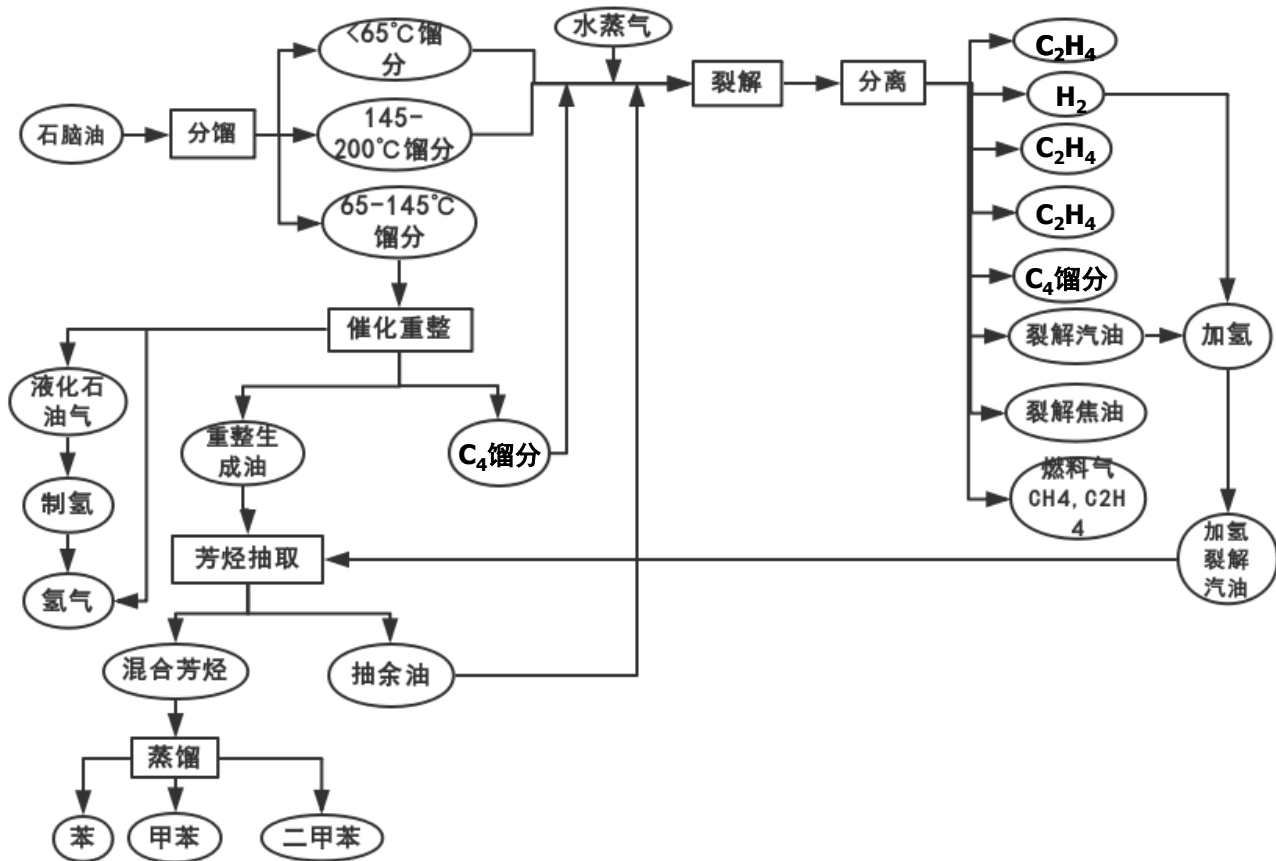
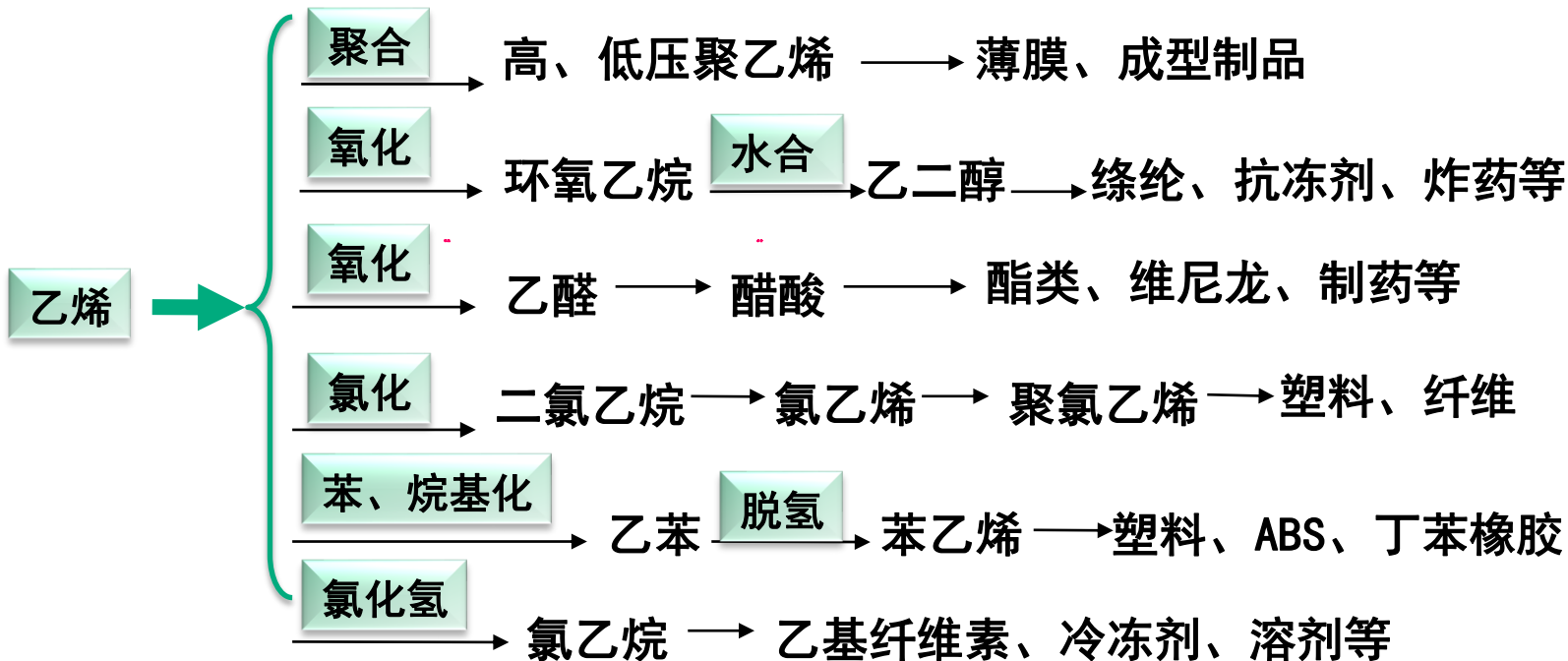
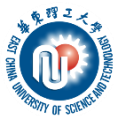


图2-3 石脑油裂解生产芳烃方块流程图

石油化工原料路线

■ 由乙烯为原料生产的化工产品



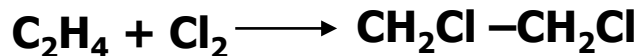


石油化工原料路线

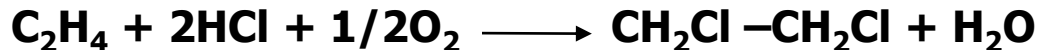
■ 氯乙烯

乙烯氧氯化法生产氯乙烯：

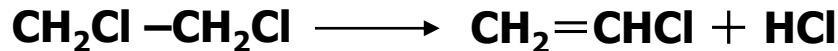
直接氯化



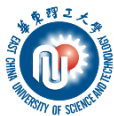
氧氯化



热裂解



乙烯氧氯化法是目前氯乙烯生产中较先进合理的方法，具有原料单一、价格便宜、工艺简单、污染小等优点。



石油化工原料路线

■ 苯乙烯

聚苯乙烯的产量仅次于聚乙烯和聚氯乙烯，是第三大吨位的聚合物。
和聚苯乙烯有关的聚合物还包括：**ABS树脂**、**丁苯橡胶**、**SBS弹性体**等。

制造方法：

用乙苯直接脱氢制苯乙烯

反应条件：常压、**550—650°C**下进行；

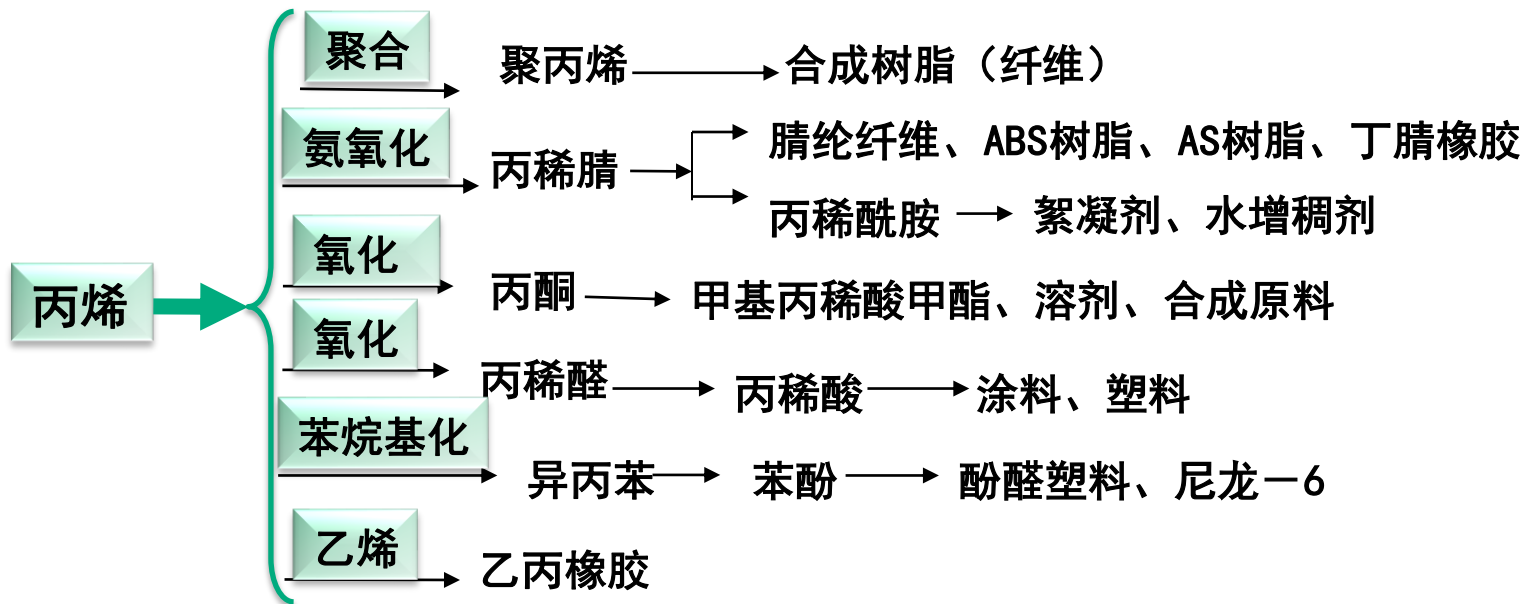
催化剂：一般用活性氧化锌，也有用三氧化二铁及三氧化二铬等；

其他：为了减少型解及焦化等副反应，进料中配以一定量的水蒸气。

收率：**89%**

石油化工原料路线

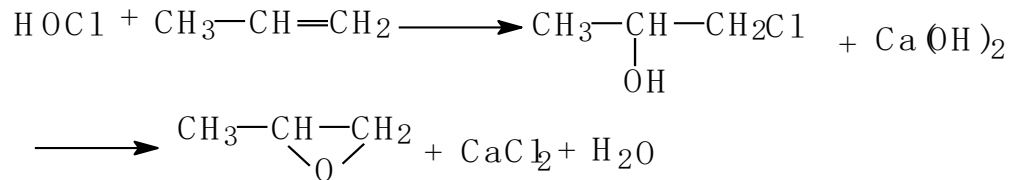
■ 由丙烯为原料生产的化工产品



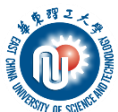
■ 环氧丙烷

环氧丙烷主要以其衍生物形式得到广泛应用。其衍生物用量最多的是聚氨基甲酸多元醇酸树脂。其次用于生产丙二醇，从而生产不饱和聚酯增强塑料。

氯醇法生产环氧丙烷：



氯醇法的优点是：技术成熟，收率较高，可达**90%**以上，选择性好。



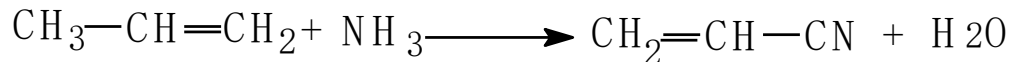
石油化工原料路线

■ 丙烯腈

丙烯腈是生产合成纤维、橡胶、塑料的一种重要单体。由丙烯腈还可制取丙烯酰胺、丙烯酸及其酯类、己二腈、己二胺等。

制造方法：

丙烯氨氧化法生产丙烯腈



反应条件：丙烯：丙烷：氨：空气=1.0：0.08：1.0：9.8

440℃、63.7KPa；

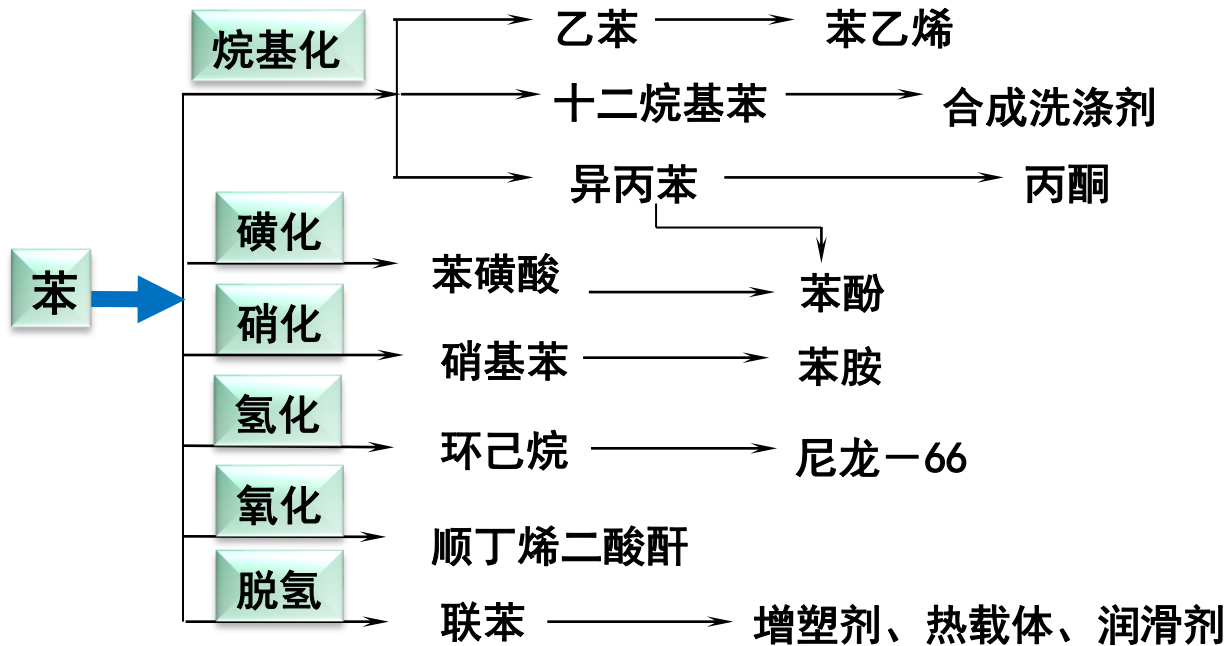
催化剂：磷钼酸铋等，也有采用含锑催化剂和含碲催化剂；

反应器：流化床；

收率：60%。

石油化工原料路线

■ 以苯为原料生产的化工产品



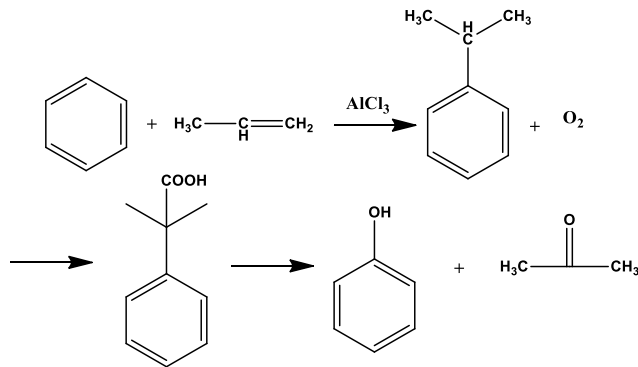
■ 苯酚

苯酚是重要的有机化工原料，可用于酚醛树脂、醛酸树脂、聚酰胺树脂、双酚A、己二酸、烷基酚、增塑剂等产品的生产。

制造方法：

异丙苯法生产苯酚

以丙烯和苯为原料，先经烃化生成异丙苯，然后氧化生成过氧化氢异丙苯，最后分解成苯酚和丙酮。其反应方程式为：





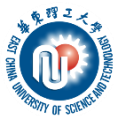
2. 煤炭化工原料路线

■ 煤的干馏

将煤隔绝空气加热，随着温度的升高，煤中有机物逐渐开始分解，其中挥发性物质呈气态逸出，残留下不挥发产物就是**焦炭或半焦**。

煤发生焦化分解生成气体产物经洗涤、冷却等处理后得到**煤焦油、氨、粗苯和焦炉气**。

煤焦油中约有1万种化合物，已测定出分子结构和理化性能的有561种。目前，发达国家能生产的焦化产品多达250多种。我国能正常生产的只有70多种。

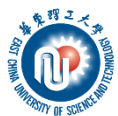


煤炭化工原料路线

■ 煤焦油精馏

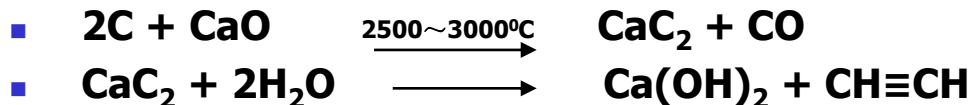
其中主要馏分：

1. 轻油，沸点 $<170^{\circ}\text{C}$ ，从中可分离出苯、甲苯、二甲苯、乙苯等；
2. 酚油，沸点 $180\sim 210^{\circ}\text{C}$ ，从中可分离出苯酚、甲酚、吡啶等；
3. 萘油，沸点 $210\sim 230^{\circ}\text{C}$ ，从中可分离出萘、二甲酚、喹琳等；
4. 洗油，沸点 $230\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，从中可分离出萘、喹琳等；
5. 蒽油，沸点 $300\sim 360^{\circ}\text{C}$ ，从中可分离出粗蒽；
6. 沥青，沸点 $>360^{\circ}\text{C}$ 。



煤炭化工原料路线

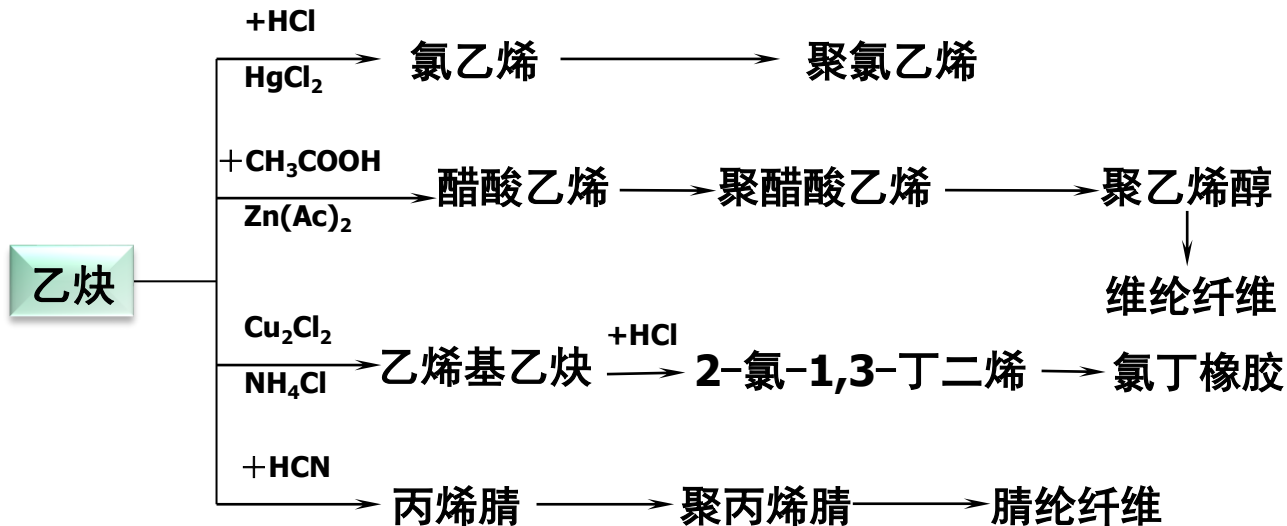
■ 焦炭生产乙炔过程:



生产电石需要大量的电能，因此以乙炔为原料，大规模生产高分子单体的路线在经济上是不合理的，考虑到历史原因和资源情况，乙炔仍是重要的高分子合成的基本原料。

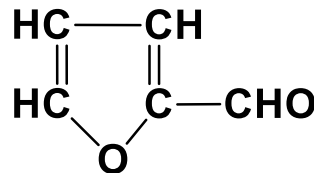
煤炭化工原料路线

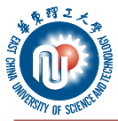
■ 以乙炔为原料生产的化工产品



3. 其他（农林产品）化工原料路线

- 第三类高分子单体的原料是自然界存在的植物，农副产品。它们不仅可以用来提炼单体，还可以利用天然产的高分子化合物为原料，经化学加工得到塑料和人造纤维。
- 自农副产品中得到的最重要单体是**糠醛**。其结构式为：



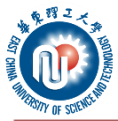


二、单体原料的精制

- 高分子合成工业的**任务**：

将简单的有机化合物（单体），含有二个或二个以上能够发生聚合反应的活性官能团或原子，经聚合反应成为高分子化合物。

大致可分为以下几类：



高分子合成工业的分类：

- 1、仅含有二个聚合活性官能度（包括双键）可以合成高分子量的线型高分子化合物（热塑性塑料、合成纤维）。
- 2、含有二个以上官能度的单体合成低分子量的具有反应性的聚合物（热固性塑料、涂料）。
- 3、双烯烃则主要用于合成橡胶。

由不同官能度的单体合成高分子材料的过程如下：

高分子合成工业的分类：

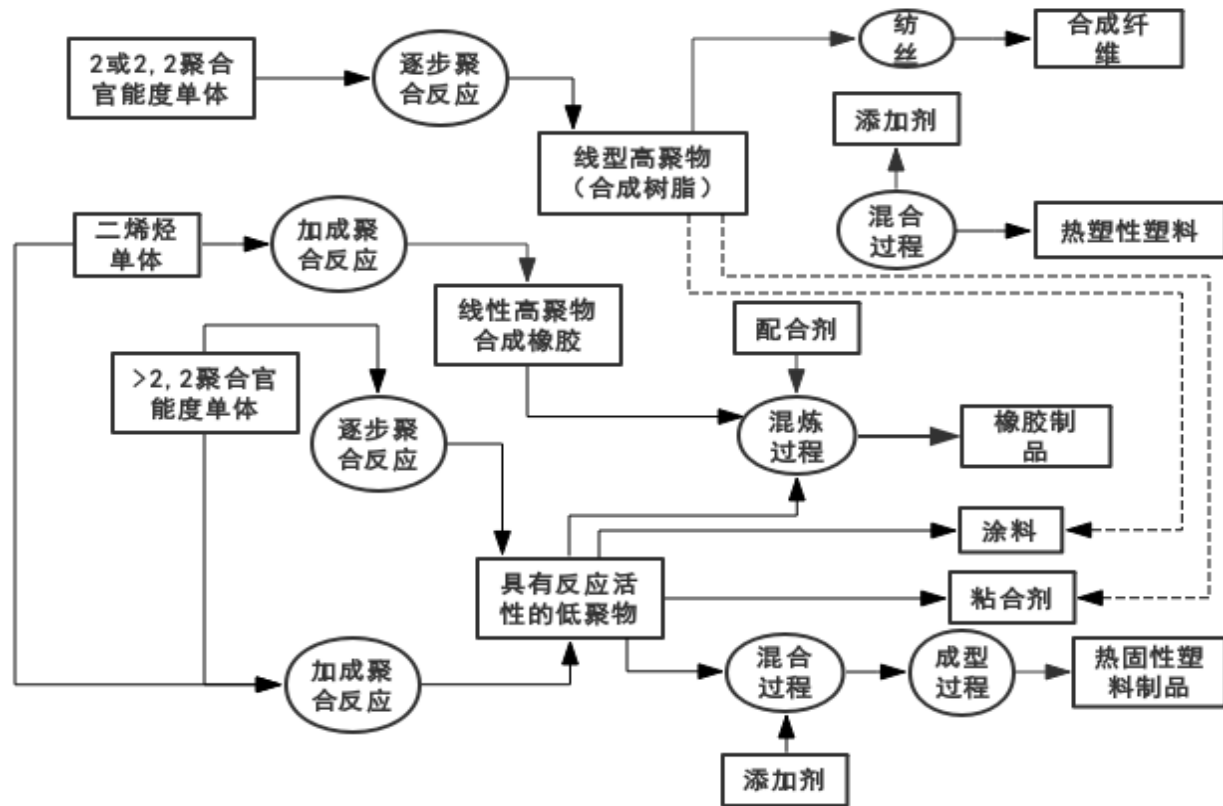
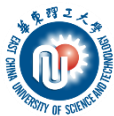


图1-3 单体的聚合度数目与合成材料的关系
粗实线、细实线、虚线分别代表主要、次要、较少三种情况



高分子的合成生产主要包括以下生产过程和完成生产过程所需的设备和装置

原料准备和精制

单体、溶剂、水等原料的储存、洗涤、精制。干燥、浓度调整等过程和设备。

催化剂（引发剂） 配制过程

聚合用催化剂、引发剂、助剂的制造、溶解、储存、浓度调整等过程和设备。

聚合反应过程

反应的热交换、原料的输送过程和相应的设备。

分离过程

单体回收、溶剂 催化剂 低聚物脱除过程和设备。

聚合物后处理

聚合物输送、干燥、造粒、包装等。

回收过程

未反应单体、溶剂的回收和精制，及返回系统的过程和设备。

聚合物工艺过程图示

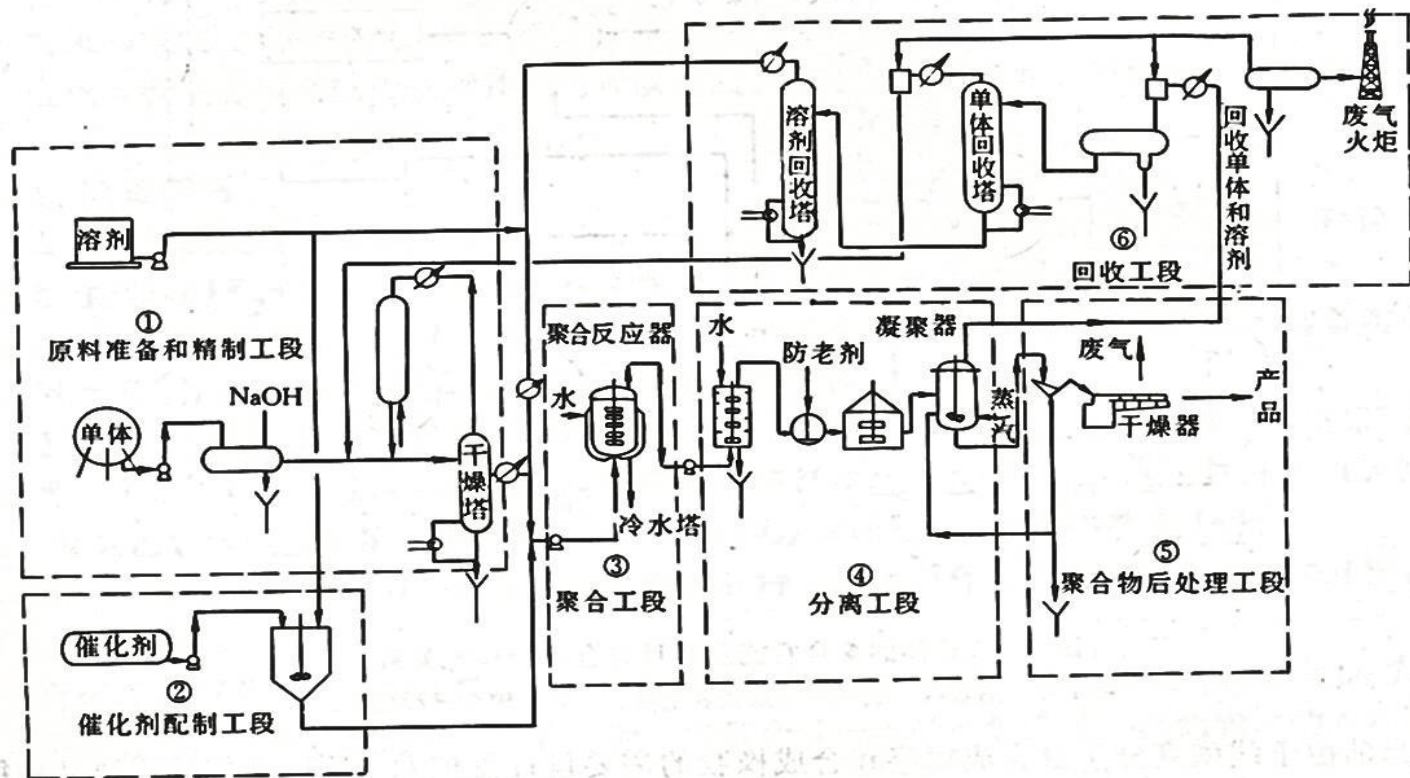
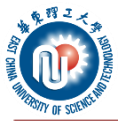
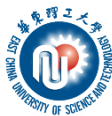


图 1-4 聚合物制造工艺过程举例



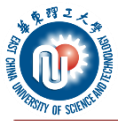
2.1、原料准备和精制

- 1. 大多数单体和溶剂是易燃、有毒、与空气混合易爆炸的气体和液体，而且有些单体容易自聚（苯乙烯）。
- 2. 杂质的影响：会产生阻聚和链转移，使分子量降低，使催化剂中毒和分解，使逐步聚合反应端基过早封闭而降低分子量，使产品的色泽增加等，因此，一般需要99%以上。
- 3. 如果是惰性杂质，可降低要求。



鉴于以上的要求，对单体和溶剂的储存需考虑以下问题：

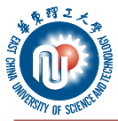
- 1 防止与空气接触产生**易爆炸**的混合物和产生过氧化物
- 2 保证在如何情况下储罐不会产生过高压力，以免储罐破裂。
- 3 防止有毒易燃单体和溶剂**泄漏**（储罐、管道、阀门、泵等）。
- 4 防止**自聚**，加阻聚剂，在反应前必须脱除（碱洗或蒸馏、过柱处理）。
- 5 储罐应远离反应装置，减少**着火**危险。
- 6 储存常温为气体，加压冷却为液体的单体（乙烯、丙烯、氯乙烯、丁二烯）必须是**耐压**容器，隔热、冷却水、氮气保护等。
- 7 其他一些助剂，将在相关的章节中讲解。



2.2、催化剂（引发剂）配制过程

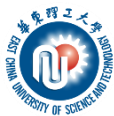
问题1：什么场合需要催化剂和引发剂？

- 乙烯基单体或二烯烃的聚合过程中，需要引发剂或催化剂。
- 自由基聚合———引发剂
- 离子聚合及配位聚合———催化剂



引发剂和催化剂的类型：

- **常用的引发剂**：过氧化物、偶氮化合物、过硫酸盐等。
- **采用的催化剂**：烷基金属化合物（烷基铝、烷基锌）金属卤化物（ TiCl_4 、 TiCl_3 等）以及路易士酸（ BF_3 、 SnCl_4 、 FeCl_3 ）



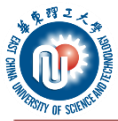
隐患：多数催化剂引发剂受热后有爆炸的危险。

1. 过氧化物采用小包装，储存在低温环境，防火防撞等，如过氧化二苯甲酰常加油少量水，使保持潮湿状态。

2. 催化剂中烷基铝最危险，对氧和水极为灵敏，遇水反应爆炸，遇空气自燃，需储存在惰性溶剂（煤油、苯、甲苯）浓度较低（15~25%）并用氮气保护。

3. 过渡金属卤化物 TiCl_4 、 TiCl_3 、 BF_3 、 FeCl_3 遇潮湿空气容易发生水解，产生腐蚀性烟雾。

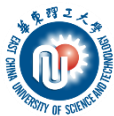
4. 缩聚反应催化剂一般比较安全，如一些酯类催化剂等。
工业生产中，引发剂、催化剂的储存和生产隔开一定距离。



三、聚合过程简介

高分子化合物的平均分子量、分子量分布以及其结构对高分子合成材料的物理机械性能产生重大影响，并且生产出来的成品不易进行精制提纯，因此对聚合工艺条件和设备的要求很严格：

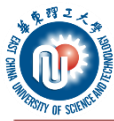
- (a) **要求单体高纯度**，所有分散介质(水、有机溶剂)和助剂的纯度都有严格要求。
- (b) 反应条件的波动与变化，将影响产品的平均分子量与分子量分布，需要采用**高度自动化控制**。
- (c) 对十大多数合成树脂的聚合生产设备，在材质方面**要求不污染聚合物**。



自由基聚合方法

自由基聚合实施方法所用原材料及产品形态

聚合方法	所用原材料				产品形态
	单体	引发剂	反应介质	助剂	
本体聚合	√				粒状树脂、粉状树脂、板、管、棒材等
乳液聚合	√	√	H_2O	乳化剂等	聚合物乳液高分散性粉状树脂，合成橡胶胶粒
悬浮聚合	√	√	H_2O	分散剂等	粉状树脂
溶液聚合	√	√	有机溶剂	(分子量调节剂)	聚合物溶液、粉状树脂

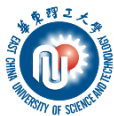


离子聚合及配位聚合

离子聚合及配位聚合实施方法主要有**本体聚合**、**溶液聚合**两种方法。在溶液聚合方法中，如果所得聚合物在反应温度下不溶于反应介质中而称为**淤浆聚合**。

离子聚合及配位聚合实施方法所用原材料和产品形态

聚 合 方 法	所 用 原 材 料			产 品 形 态
	单 体	催 化 剂	反 应 介 质	
本 体 聚 合	√	√		粉状树脂
溶 液 聚 合	√	√	有机溶剂	高聚物溶液
淤 浆 聚 合	√	√	√	粉状树脂



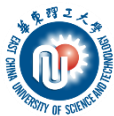
间歇聚合方式

聚合物在聚合反应器中分批生产的，当反应达到要求的转化率时，将聚合物从聚合反应器中卸出。

进料→反应→出料→清理

间歇聚合的特点：

- a. 不易实现操作过程的全部自动化，每一批产品的规格难以控制严格一致。
- b. 反应器单位容积单位时间内的生产能力受到影响，不适于大规模生产。
- c. **优点：**反应条件易控制，便于改变工艺条件。所以灵活性大，适于小批量生产，容易改变品种和牌号。



连续聚合方式

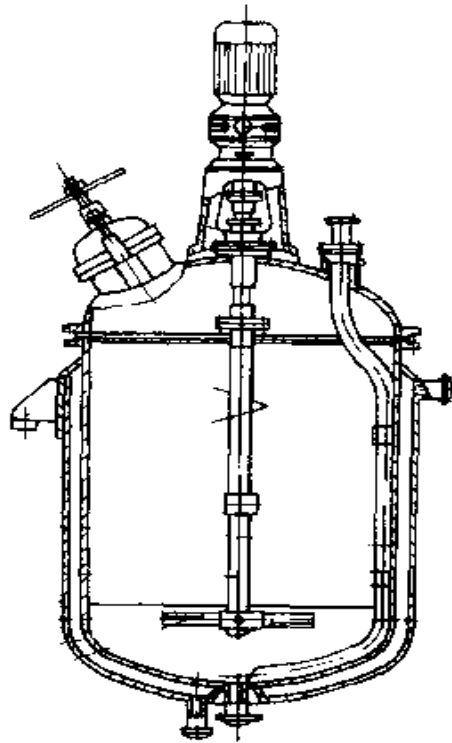
单体和引发剂（催化剂）等连续进入聚合反应器，反应得到的聚合物连续不断地流出聚合反应器。目前只有悬浮聚合方法尚未实现大规模连续生产。

连续聚合特点：

- a. 聚合反应条件是稳定的，容易实现操作过程的全部自动化，机械化，所得产品的质量规格稳定。
- b. 设备密闭，减少污染，适合大规模生产，劳动生产率高，成本较低。
- c. 缺点：不宜经常改变产品牌号，所以不便小批量生产。

聚合反应器

进行聚合反应的设备叫做聚合反应器。根据聚合反应器的形状主要分为**管式、塔式和釜式聚合反应器**，此外尚有特殊形式的聚合反应器例如螺旋挤出机式反应器、板框式反应器等。



搅拌聚合釜的结构示意图

反应物料在反应初期都是易流动液体状态或气体。



高分子合成工业中聚合反应器中的物料形态可归纳为：

- (a) 高粘度熔体(均相)——熔融缩聚、本体聚合。
- (b) 高粘度溶液(均相)——自由基溶液聚合、离子及配位溶液聚合、溶液缩聚。
- (c) 固体微粒-液体分散体系(非均相)——自由基悬浮聚合、离子及配位溶液聚合、溶液缩聚。
- (d) 胶体分散液(非均相)——自由基乳液聚合。
- (e) 粉状固体(非均相)——自由基本体聚合、离子配位本体聚合。
- (f) 固体制品(本体浇铸聚合)。

聚合反应器

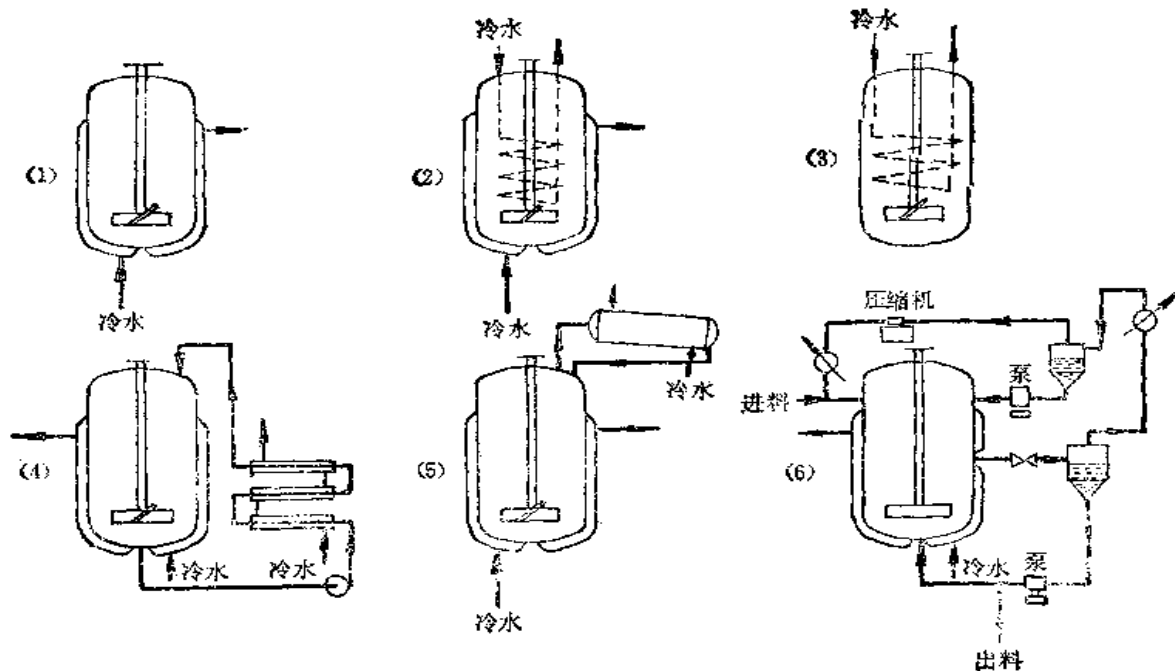
聚合反应是放热反应，生产过程为控制产品平均分子量，要求反应体系温度变化小。

各种单体的聚合热（千卡/克分子）

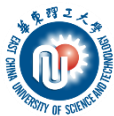
单 体	聚合热 千卡/克分子	单 体	聚合热 千卡/克分子	单 体	聚合热 千卡/克分子
乙 烯	25.4~25.9	丙 烯 酸	15.0~18.5	乙烯基丁基醚	14.4
异 丁 烯	10~12.8	甲基丙烯酸	15.8	氯 乙 烯	23
苯 乙 烯	16~17.5	丙烯酸甲酯	18.7~20.2	偏二氯乙烯	14.4
丙 烯 腈	17.3	甲基丙烯酸甲酯	13~13.6	丁二烯 1,3 (1,2 加成)	17.4
醋酸乙烯酮	20.5~21.5	甲基丙烯酸正丁酯	13.5	丁二烯 1,3 (1,4 加成)	18.7

问题：如何有效的排除聚合反应热，保持反应温度？

聚合反应器的传热方式



釜式聚合反应器的排热方式主要有：①夹套冷却；②夹套附加内冷管冷却，③内冷管冷却；④反应物料釜外循环冷却，⑤回流冷凝器冷却；⑥反应物料部分闪蒸，⑦反应介质预冷。

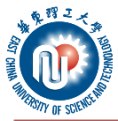


聚合后的分离过程

聚合反应得到的物料，多数情况下含有未反应的单体、催化剂残渣、反应介质(水或有机溶剂)等。从聚合物中分离未反应的单体还具有消除环境污染的意义。

(a) 本体聚合与熔融缩聚得到的高粘度熔体不含有反应介质，如果单体几乎全部转化为聚合物，通常不需要经过分离过程。如果要求生产高纯度聚合物，应当采用**真空脱除单体法**。

(b) 乳液聚合得到的浓乳液或溶液聚合得到的聚合物溶液如果直接用作涂料、粘合剂，也不需要经过分离过程。



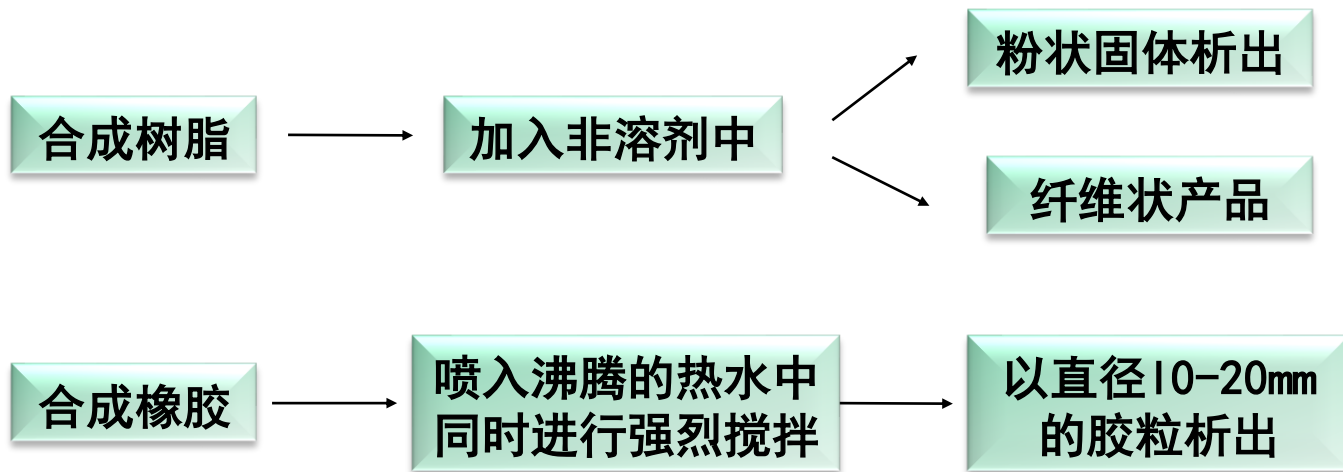
聚合后的分离过程

(c) 自由基悬浮聚合得到固体珠状树脂在水中的分散体系。可能含有少量反应单体和分散剂。脱除未反应单体用**闪蒸(迅速减压)**的方法，对于沸点较高的单体则进行水蒸汽蒸馏，使单体与水共沸以脱除。

(d) 离子聚合与配位聚合反应得到的如果是固体聚合物在有机溶剂中的淤浆液，但是通常含有较多的未反应单体和催化剂残渣。因此要**首先进行闪蒸**以脱除未反应单体。如果催化剂是低效的，则应当进行脱除。用醇破坏金属有机化合物，然后**用水洗涤**以溶解金属盐和卤化物。

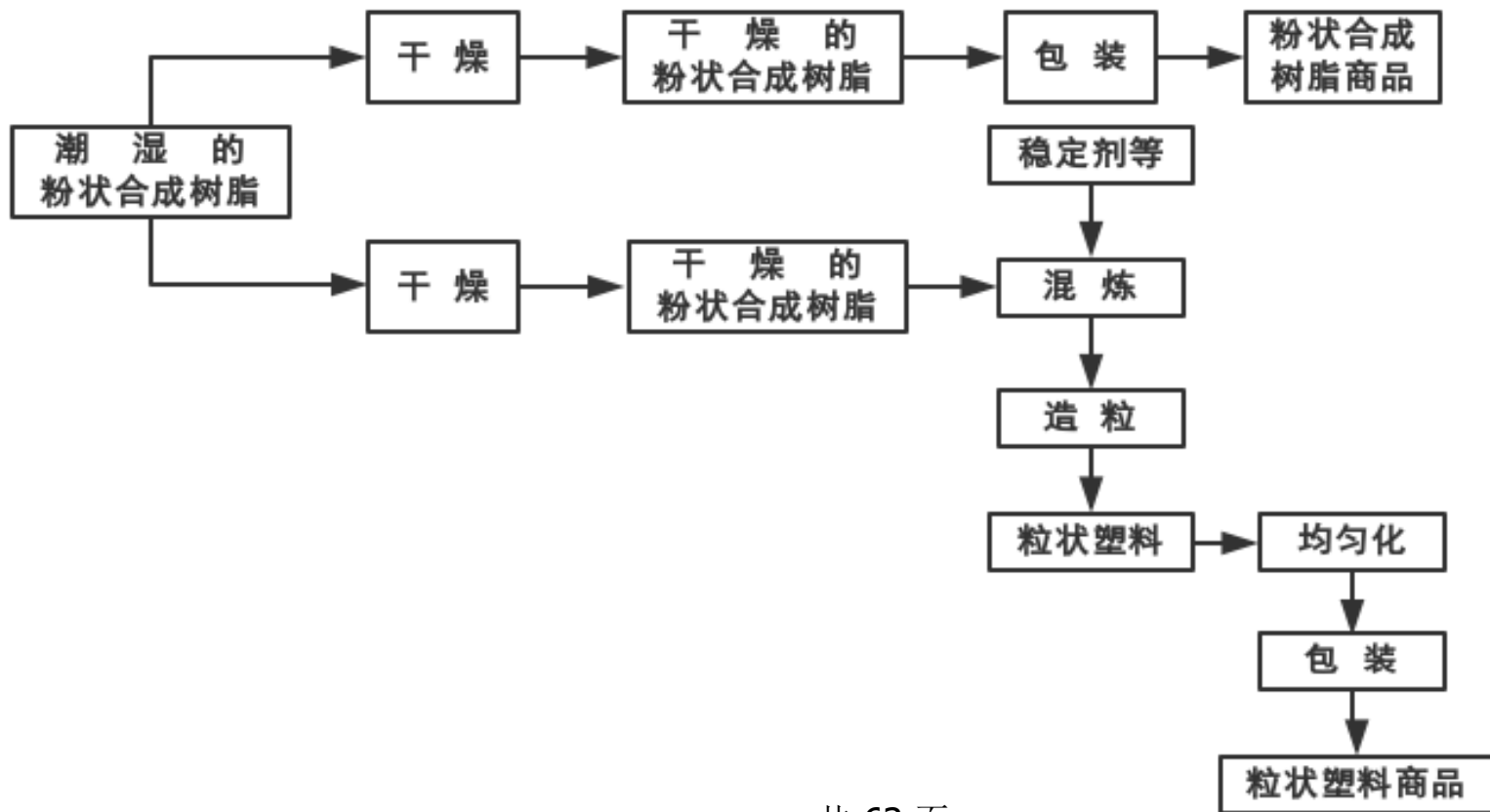
聚合后的分离过程

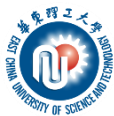
(e) 自由基溶液聚合或离子和配位聚合得到的高粘度溶液。



(f) 胶体分散体系的固体颗粒不能用过滤，而采用喷雾干燥方法。

聚合物后处理过程





聚合物后处理过程

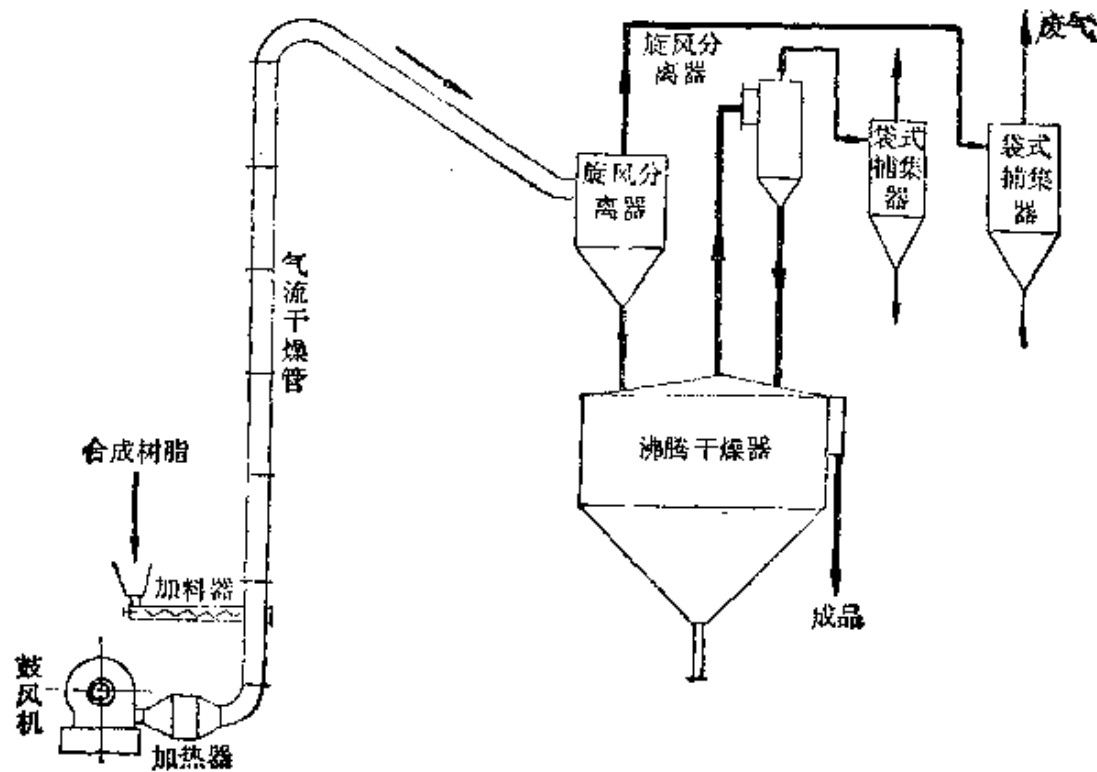
(a) 工业采用的合成树脂干燥主要是气流干燥和沸腾干燥。当合成树脂含水时，通常用热空气作为载热体进行干燥；当含有机溶剂时，则用加热的氮气干燥。

(b) 添加稳定剂(热、光稳定剂)、润滑剂、着色剂等组分。

(c) 在密炼机中或专用混炼机中进行混炼使添加剂与树脂充分混合。然后送入挤塑机中挤出为条状固体物，再经切粒机切成一定形状和大小的粒状塑料。

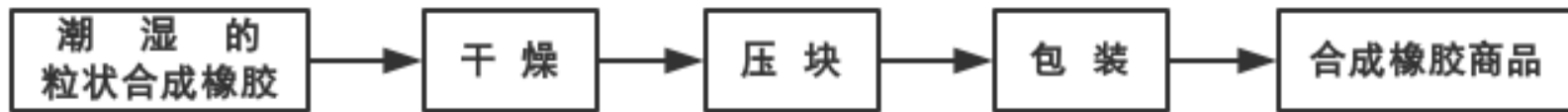
(d) 进行均匀化混合后包装作为商品出厂。

聚合物后处理过程



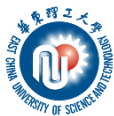
气流、沸腾干燥流程

聚合物后处理过程



(a) 采用箱式干燥机或挤压膨胀干燥机进行干燥。

(b) 充分干燥并冷却后压制**25 kg**大块，包装为商品。



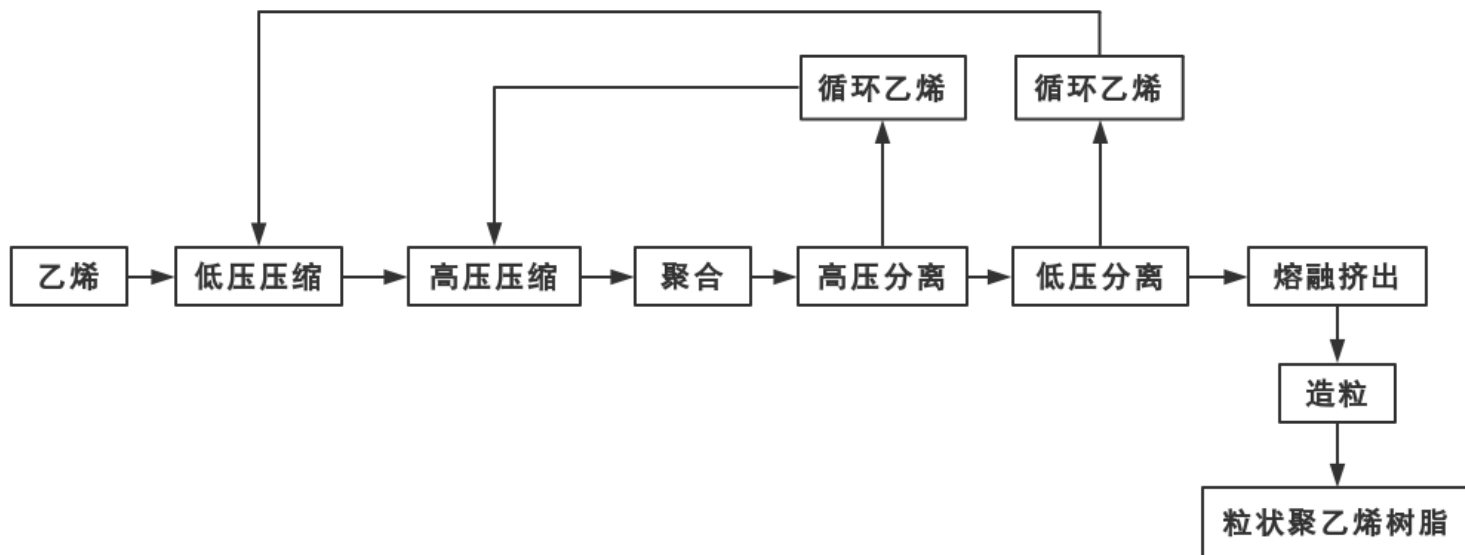
聚合后回收过程

(I) **合成树脂**生产中回收的溶剂。通常是经离心机过滤与聚合物分馏得到的。其中可能有少量单体、破坏催化剂用的甲醇或乙醇等，还可能溶解有聚合物（例如聚丙烯生产中得到的无规聚合物），回收过程复杂。

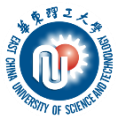
(II) **合成橡胶**生产中回收的溶剂。这些溶剂是在橡胶凝聚釜中同水蒸汽一同蒸出的，含有可挥发的单体和终止剂如甲醇等。经冷凝后，水与溶剂通常形成二层液相。然后用精馏的方法使单体与溶剂分离，一些高沸点物则作为废料处理。

聚合后回收过程

(III)合成树脂与合成橡胶的生产过程在上述各过程中的前三种过程和溶剂回收过程差别小，生产上的主要差别表现在分离过程和后处理过程差异很大。



高压聚乙烯生产流程图



1.生产流程评价

现代化的大规模生产装置基本是连续生产。连续生产的生产流程对于生产技术和设备的要求较高。间歇生产方式中某一工序发生故障对于整个生产装置的影响小。

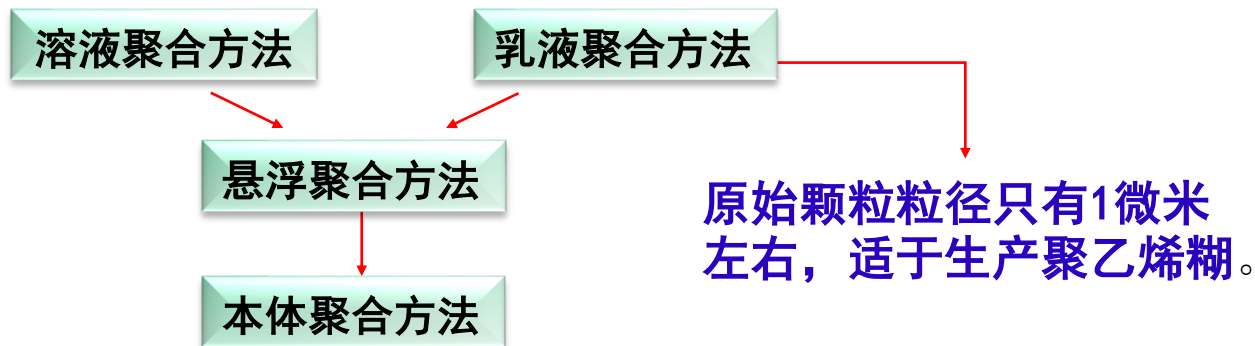
高分子化合物生产流程的评价还要从以下各方面进行考查：

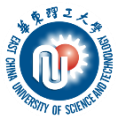
- (1) 产品性能的考查
- (2) 原料路线的考查
- (3) 能量消耗与利用的考查
- (4) 生产技术水平的考查

2. 聚合方法的选择

高分子化合物工业生产中同一种聚合物可以用几种不同的聚合方法进行生产。聚合方法的选择取决于聚合物性质。相同性能的产品，产品质量好，设备投资少，生产成本低的方法将得到发展。其他方法则逐渐被淘汰。

例如：聚氯乙烯树脂的生产工艺





生产流程评价和新工艺、新产品的开发

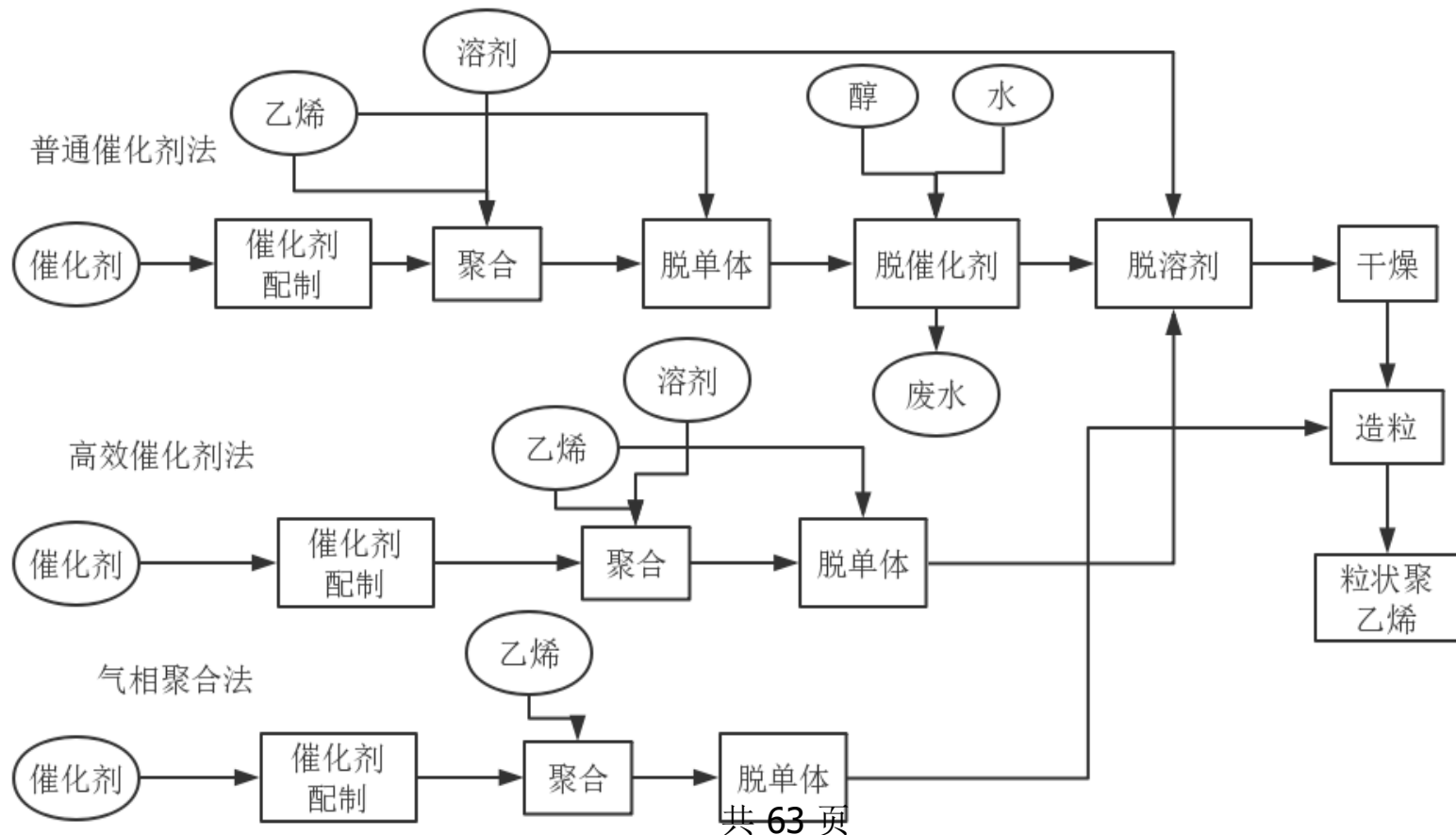
3. 生产工艺的改革

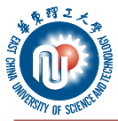
同一种生产方法由于引发剂或催化剂的改进可以大大缩短聚合反应时间或简化生产过程，从而增加产量，降低成本。

例，高密度聚乙烯的生产，早期用的催化剂效率低，每克催化剂仅可得聚乙烯数千克，生产工艺复杂。

高效催化剂每克催化剂仅可得聚乙烯最高者甚至达到几百万克，简化了生产工序。近来又开发了**乙烯气相聚合**的方法，进一步革除了溶剂，更加简化了生产工序。

例如：高密度聚乙烯生产过程比较





*高分子合成工业的三废处理与安全

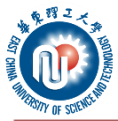
1.三废来源和处理

废气主要来自气态和易挥发单体积有机溶剂或单体合成过程中使用的气体。

粉尘则主要来自聚合后树脂干燥过程。

单体污染大气的途径大致有以下方面：a. 生产装置密闭性不够而造成泄漏；b. 清釜操作中或生产间歇中聚合釜内残存的单体浓度过高；c. 干燥过程中聚合物残存的单体逸入大气中。

高分子合成工厂中污染水质的废水，主要来源于聚合物分离和洗涤操作排放的废水和清洗设备产生的**废水**。

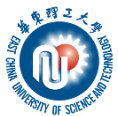


*高分子合成工业的三废处理与安全

2. 生产安全

高分子合成工厂中最易发生的安全事故是**引发剂、催化剂、易燃单体、有机溶剂引起的燃烧与爆炸事故**。可燃气体、液体的蒸气或有机固体与空气混合时，当达到一定的浓度范围，遇火花就会引起激烈爆炸。例如乙烯的爆炸极限是**2.7% (下限)**和**34.0% (上限)**。

高分子合成工业所用的化学品、单体、溶剂、聚合用助剂、加工助剂等，有些已知为剧毒品、致癌物质、具腐蚀性、可长期积累中毒等。



*废旧高分子材料的回收利用

“在人类历史上, 几乎没有什么科学技术像高分子科学这样对人类社会做出如此巨大的贡献。”

制约因素:

高分子制品废弃后对环境的污染

解决途径:

- (1) 延长使用寿命: 减少废弃
- (2) 回收利用: 低性能应用; 降解
- (3) 自然降解: 自然分解回归自然

(1) 塑料的贡献与白色污染

从上世纪六十年代开始，塑料(主要指聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯)进入广泛实用阶段。由于塑料具有很多优点：它取材容易，价格低廉，加工方便，质地轻巧，因此塑料一问世，便深受欢迎，它迅速渗入到社会生活的方方面面，塑料被制成碗、杯、袋、盆、桶、管等。创造了巨大的社会和经济效益。塑料被列为20世纪最伟大的发明之一，塑料的普及被誉为**白色革命**。

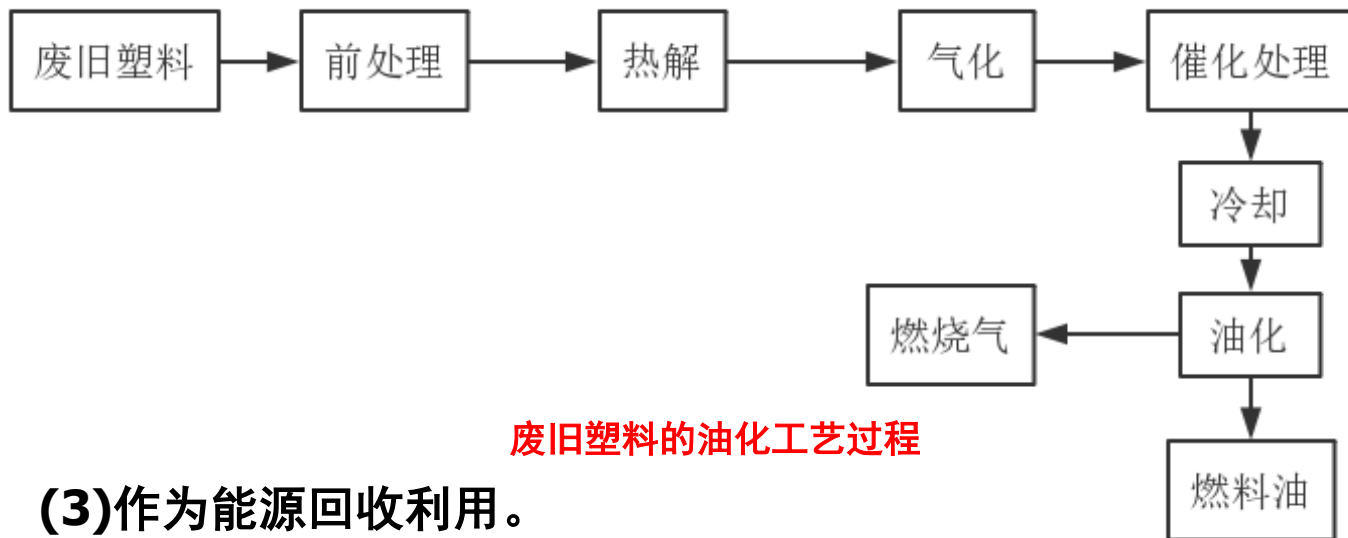
随着塑料产量不断增大，成本越来越低，我们用过的大量农用薄膜、包装用的塑料袋和一次性塑料餐具在使用后被抛弃在环境中，给景观和环境带来很大破坏。由于塑料包装物大多呈白色，它们造成的环境污染被称为**白色污染**。



(2) 废旧塑料回收

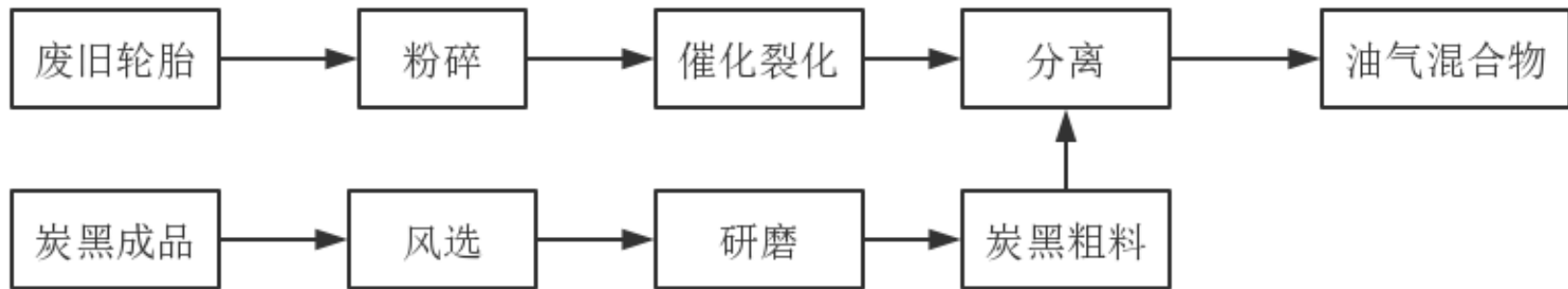
(1) 作为材料再生循环利用。

(2) 作为化学品循环利用。A. 解聚、水解等方法降解为单体、低分子量化合物。 B. 裂解为燃料油品。



(3) 作为能源回收利用。

(3) 废旧橡胶回收



废旧轮胎的催化裂化工艺过程

(4) 光与生物双降解塑料

光降解塑料不足：

在使用后需要有足够的紫外光作用。
地膜仅其曝光面能降解，而压土部分难以降解。
光降解速度受到地理、环境、气候等因素的制约。

将两种材料各取所长，互相弥补。

生物降解塑料不足：

加入天然高分子物质后，会影响塑料的物理机械性能。
全生物降解高分子材料制造困难，价格昂贵。
一定要接触土壤，在一定温湿度条件下才能加快降解。

(4) 光与生物双降解塑料



光/生物降解地膜



刀叉勺、吸管等



各种购物袋

深圳绿维公司生产的光降解、光/生物双降解塑料制品