

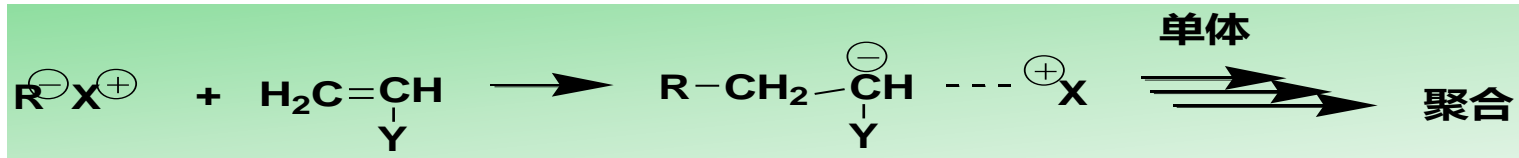


# 离子聚合和配位聚合生产工艺

材料科学与工程学院  
章圣苗

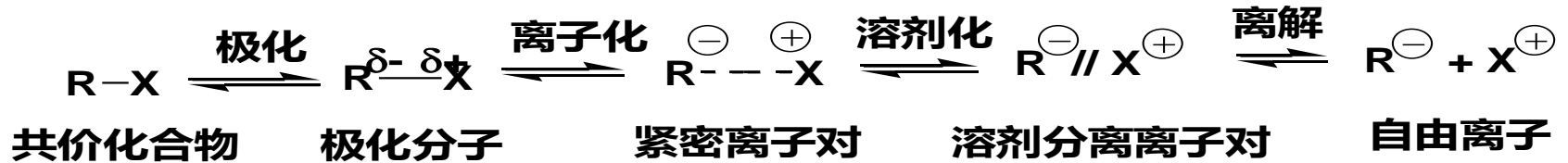


# 一、阴离子聚合反应



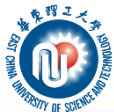
抗衡阳离子 (counterion)

抗衡离子对聚合反应速率及聚合反应的立体特性影响极大。聚合过程中链增长活性中心与抗衡阳离子之间存在以下离解平衡：



离解程度增加

反应活性增加



# 一、阴离子聚合反应

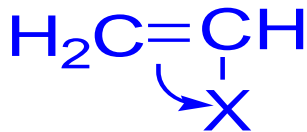
## ■ 阴离子聚合单体

阴离子聚合单体必须含有能使链增长活性中心稳定化的**吸电子基团**，主要包括带吸电子取代基的乙烯基单体、一些羰基化合物、异氰酸酯类和一些杂环化合物。

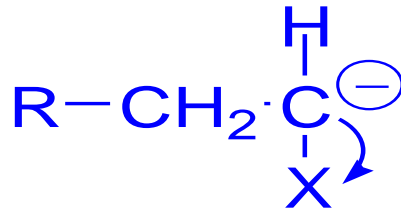
# 一、阴离子聚合反应

## (1) 带吸电子取代基的乙烯基单体

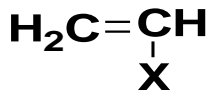
一方面，吸电子性能能使双基上电子云密度降低，有利于阴离子的进攻，另一方面，形成的碳阴离子活性中心由于取代基的共轭效应而稳定，因而易阴离子聚合：



降低电子云密度，易与富电性活性种结合



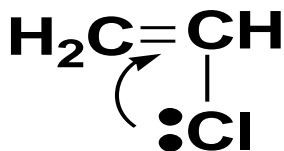
分散负电性，稳定活性中心



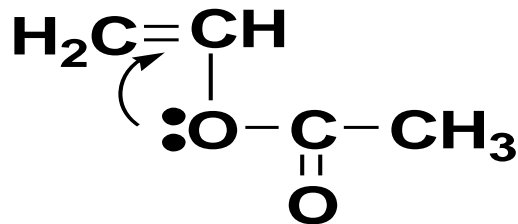
X:  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{Ph}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$

# 一、阴离子聚合反应

但对于一些同时具有**给电子p- $\pi$  共轭效应**的吸电子取代基单体，由于p- $\pi$  给电子共轭效应减弱了吸电子诱导效应对双键电子云密度的降低程度，因而不易受阴离子的进攻，不易阴离子聚合。如：



氯乙烯

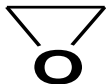


乙酸乙烯酯

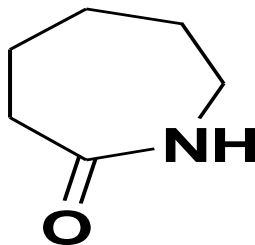
# 一、阴离子聚合反应

(2) 羰基化合物：如HCHO

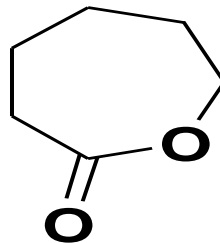
(3) 杂环化合物：一般是一些**含氧、氮等杂原子**的环状化合物，如：



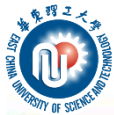
环氧化合物



内酰胺



内酯



# 一、阴离子聚合反应

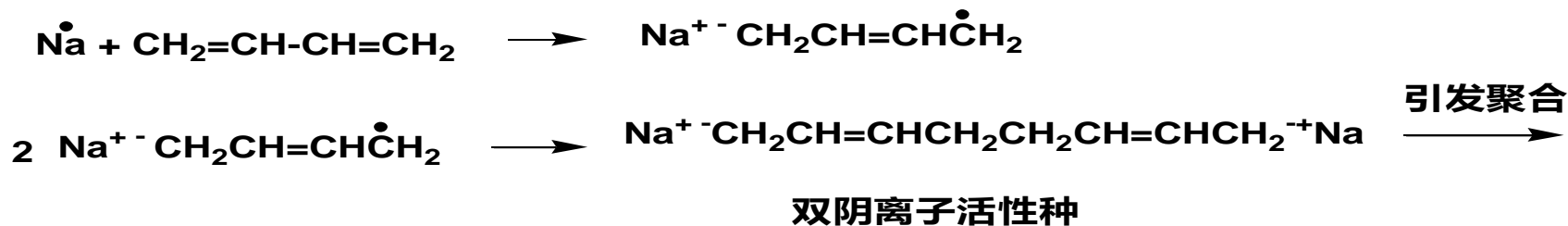
## ■ 阴离子聚合引发剂

阴离子聚合引发剂从链引发机理上可分为两大类：

### (1) 电子转移类：

如碱金属、碱金属与不饱和或芳香化合物的复合物。

(i) 碱金属：如金属钠引发丁二烯聚合



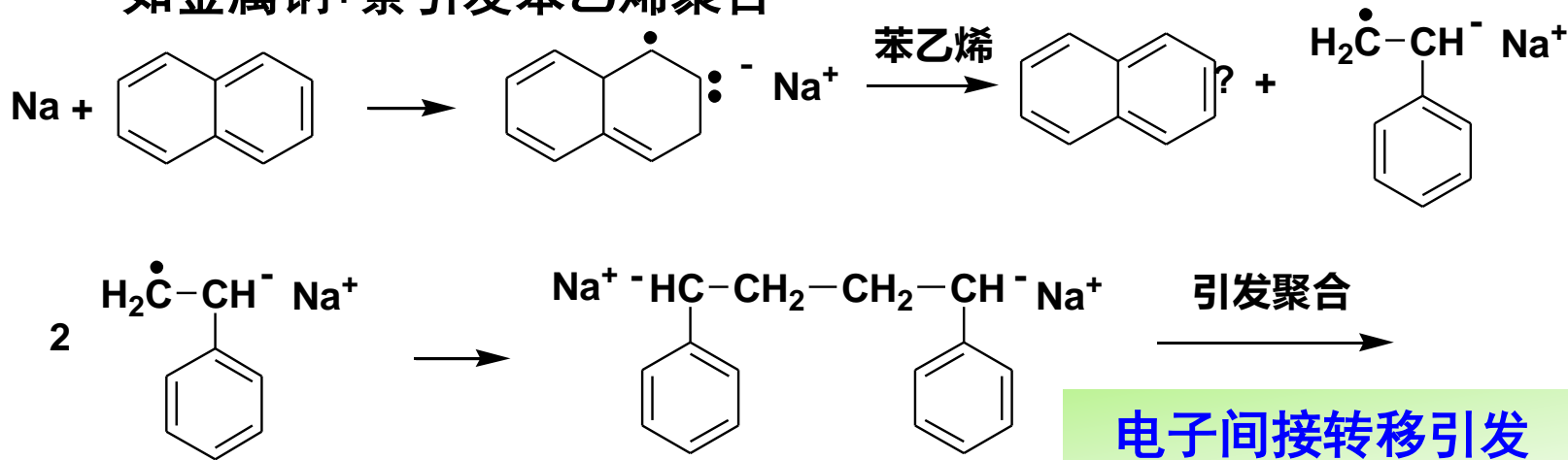
电子直接向单体转移引发

聚合过程中通常是把金属与惰性溶剂加热到金属的熔点以上，剧烈搅拌，然后冷却得到金属微粒，再加入聚合体系，属非均相引发体系。

# 一、阴离子聚合反应

(ii) 碱金属与不饱和或芳香化合物的复合物：

如金属钠+萘引发苯乙烯聚合



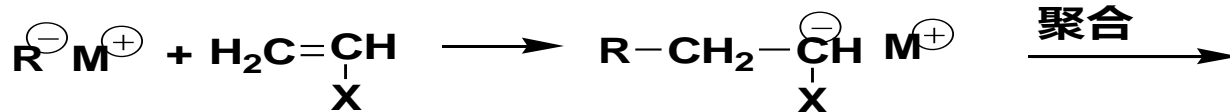
实施聚合反应时，先将金属钠与萘在惰性溶剂中反应后再加入聚合体系引发聚合反应，**属均相引发体系。**



# 一、阴离子聚合反应

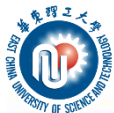
## (2) 阴离子加成引发：

引发剂离解产生的阴离子与单体加成引发聚合反应：



$\text{R}^{\ominus} \text{M}^{\oplus}$  主要有：

金属氨基化合物 ( $\text{MtNH}_2$ )、醇盐 ( $\text{RO}^-$ )、酚盐 ( $\text{PhO}^-$ )、  
有机金属化合物 ( $\text{MtR}$ )、格氏试剂 ( $\text{RMgX}$ ) 等。

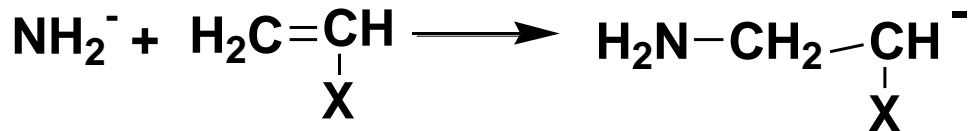
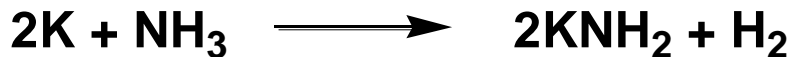


# 一、阴离子聚合反应

## (i) 金属氨基化合物：

金属氨基化合物一般认为是通过自由阴离子方式引发聚合反应：

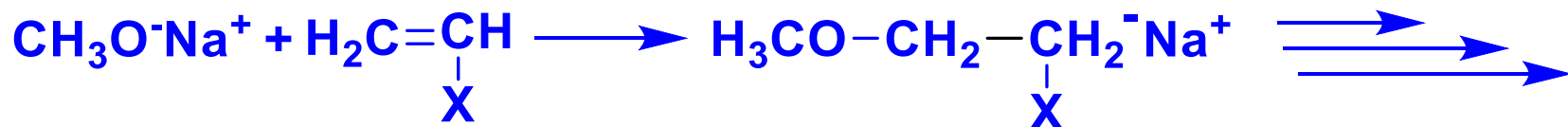
以KNH<sub>2</sub>为例



# 一、阴离子聚合反应

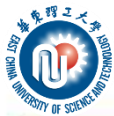
## (ii) 醇盐、酚盐：

醇（酚）盐一般先让金属与醇（酚）反应制得醇（酚）盐，然后再加入聚合体系引发聚合反应。如：

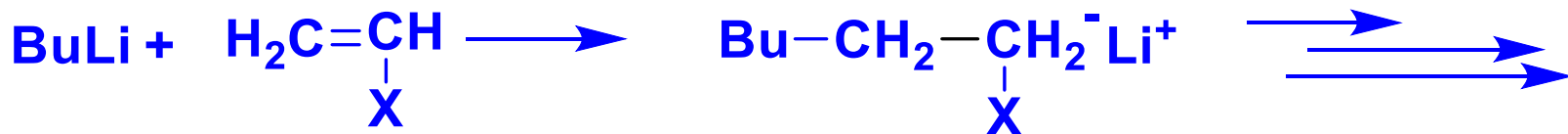


## (iii) 有机金属化合物：

**有机金属化合物**是最常用的阴离子聚合引发剂。多为**碱金属的有机金属化合物**（如丁基锂），Ca和Ba的有机金属化合物也具引发活性，但不常用。



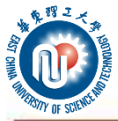
# 一、阴离子聚合反应



有机金属化合物的活性与其金属的电负性有关，金属的电负性越小，活性越高。

(iv) 格氏试剂：

烷基镁由于其C-Mg键极性弱，不能直接引发阴离子聚合，但制成格氏试剂后使C-Mg键的极性增大，可以引发活性较大的单体聚合。



# 一、阴离子聚合反应

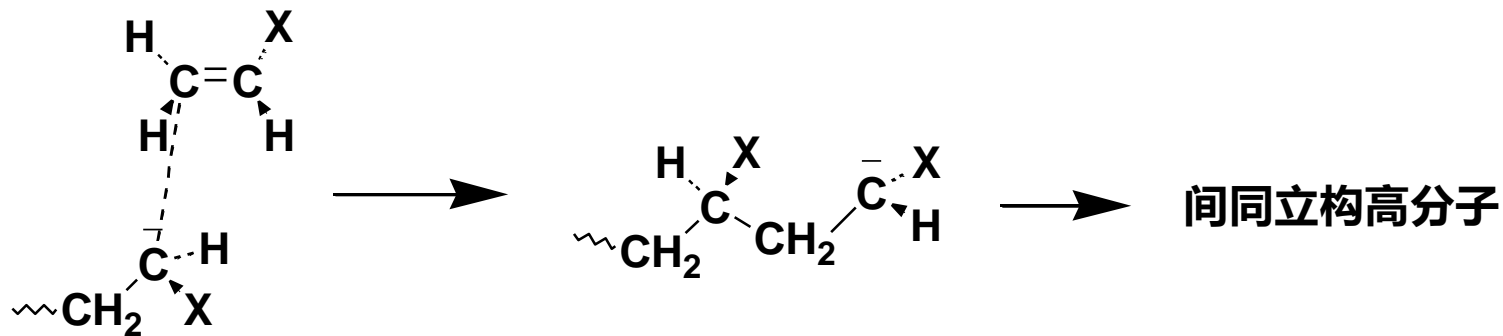
## ■ 阴离子聚合的立体化学

在阴离子聚合中，由于**链增长活性中心**与**抗衡阳离子**之间存在相互作用，单体与链增长活性中心加成时，其取向会受到这种相互作用的影响，因而具有一定的**立体定向性**。其定向程度取决于抗衡阳离子与链增长活性中心的离解程度。

### (1) 非共轭双烯乙烯基单体

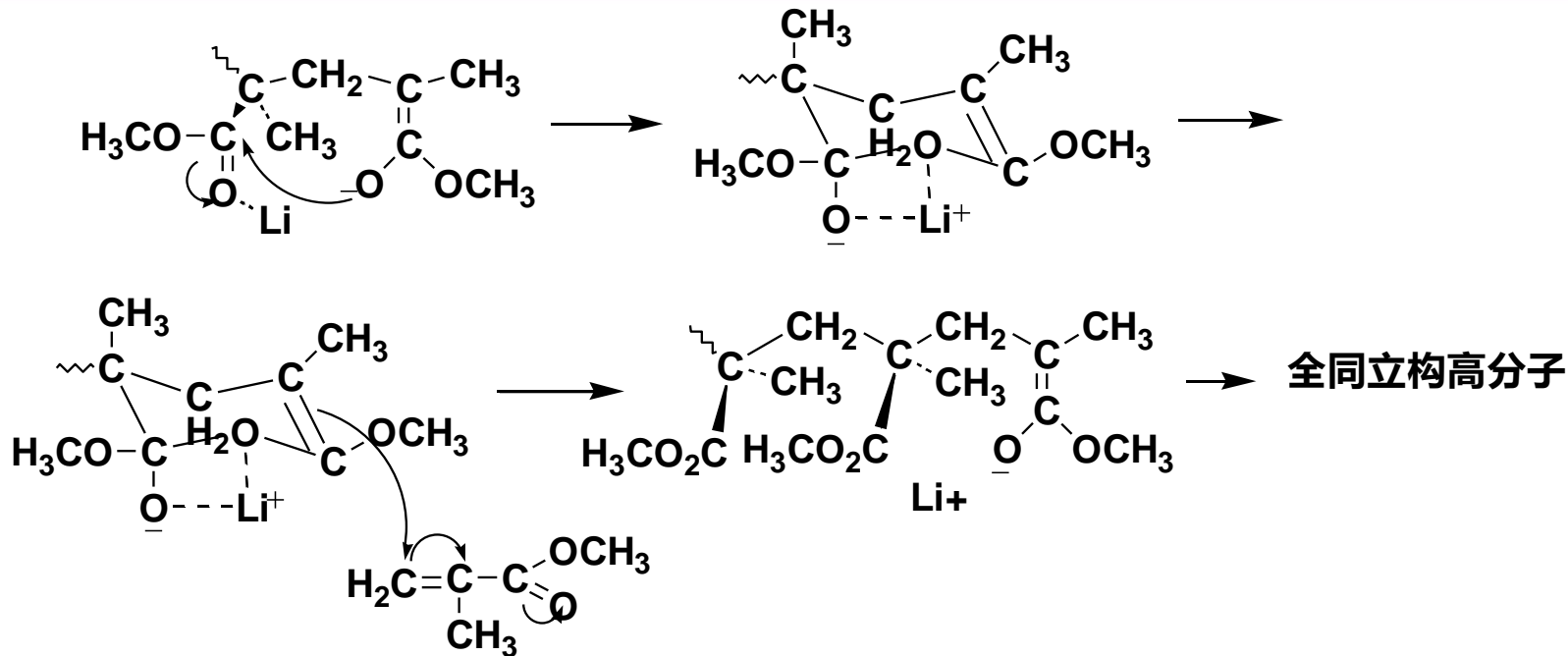
**极性溶剂**中：链增长活性中心与抗衡阳离子表现为**溶剂分离离子对**或**自由离子**，两者之间的相互作用较弱，单体与链增长活性中心加成时，主要受立体因素影响而采取立体阻碍最小的方式加成，有利于得到间同立构产物：

# 一、阴离子聚合反应



**非极性溶剂**中：链增长活性中心与抗衡阳离子表现为**紧密离子对**，相互间作用较强，单体与链增长活性中心加成是主要受这种相互作用的影响，有利于获得全同立构高分子。以烷基锂引发的甲基丙烯酸甲酯的阴离子聚合为例，一般认为其机理如下：

# 一、阴离子聚合反应



随着溶剂极性的提高或Li被其它弱配位能力的金属替代，产物的立体规整性下降。

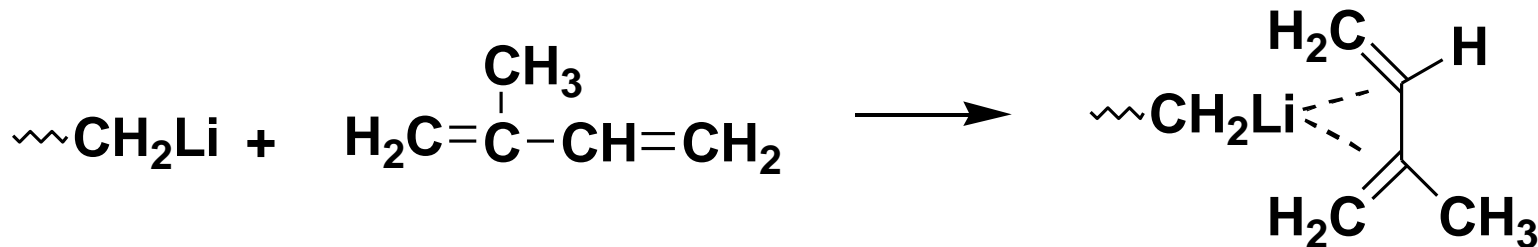
# 一、阴离子聚合反应

## (2) 共轭双烯单体

如1, 3-丁二烯和异戊二烯，当用配位能力强的Li金属有机物作引发剂在非极性溶剂中进行聚合时，可得**高顺式加成**含量的聚合产物。

如用BuLi在庚烷或己烷溶剂中引发异戊二烯聚合时几乎得到全部为顺式1, 4-加成产物，一般认为其机理有**两种可能**：

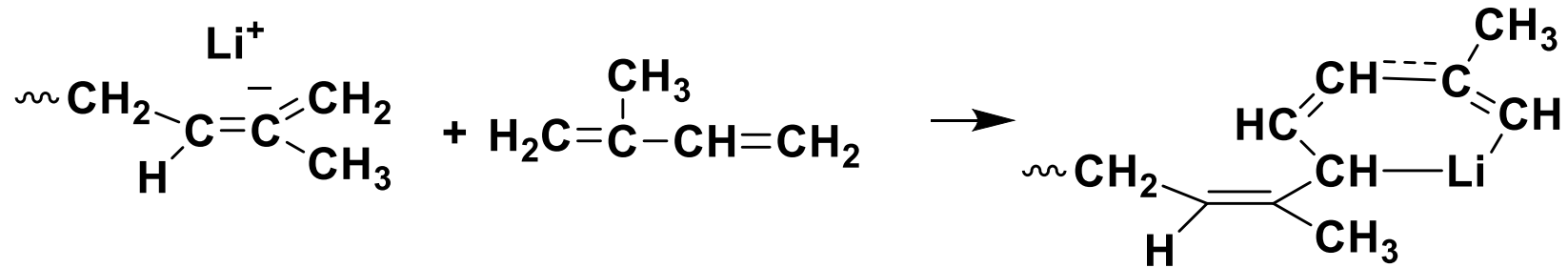
(i) Li与单体配位形成双烯单体呈顺式构象的  $\pi$ -复合物：





# 一、阴离子聚合反应

(ii) Li与单体配位形成六元环过渡态，将异戊二烯的构象“锁定”为顺式构象：



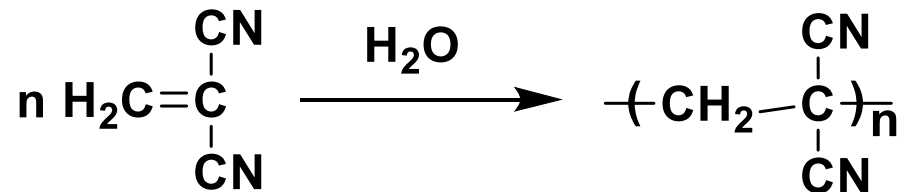
# 一、阴离子聚合反应

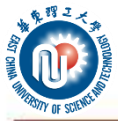
## ■ 阴离子聚合反应特征

一般特性：

- (1) **多种链增长活性种共存：**紧密离子对、溶剂分离离子对和自由离子都具有链增长活性；
- (2) **单体与引发剂之间有选择性：**能引发A单体聚合的引发剂，不一定能引发B单体聚合。

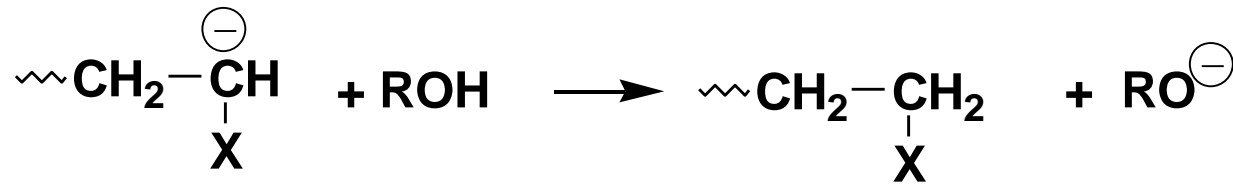
如： $\text{H}_2\text{O}$ 对一般单体而言，不具备引发聚合活性，但对于一些带强吸电子取代基的1,1-二取代乙烯基，由于单体活性很高，因此即使象 $\text{H}_2\text{O}$ 这样非常弱的碱也能引发聚合，如：

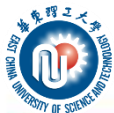




# 一、阴离子聚合反应

(3) **无双基终止**：由于链增长活性中心是负电性，相互之间不可能发生双基终止，只能与体系中其它的亲电试剂反应终止，如：





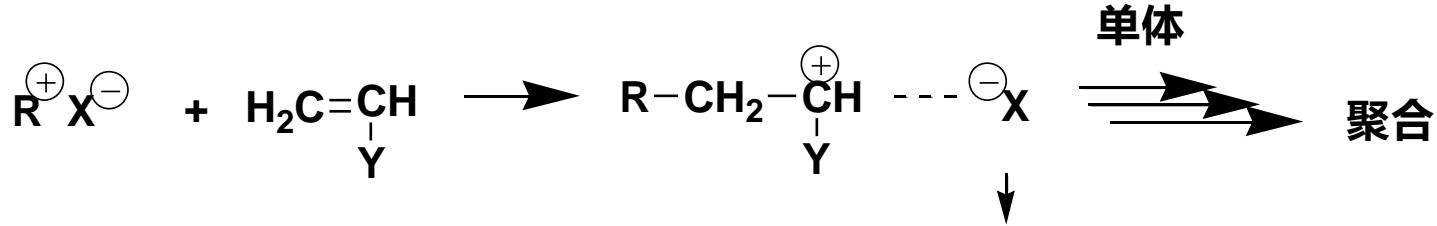
# 一、阴离子聚合反应

## ■ 阴离子聚合反应的工业应用

阴离子聚合过程中可以产生活性增长链，可以合成特殊的高分子：

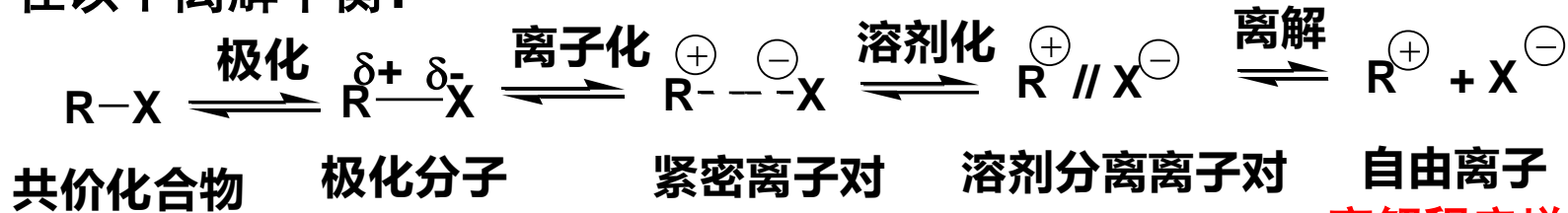
- 1、合成分子量分布狭窄的模型聚合物
- 2、按先后程序加入单体，合成AB、ABA、以及嵌段、星型、梳型等嵌段聚合物
- 3、利用在聚合反应结束需加入终止剂的特点，合成某些具有适当官能团端基的聚合物。

## 二、阳离子聚合反应



抗衡阴离子

与阴离子相似，在阳离子聚合过程中链增长活性中心与抗衡阴离子之间存在以下离解平衡：



离解程度增加  
反应活性增加

**一般特性：**链增长活性中心多样化；单体与引发剂之间存在选择性；无双基终止。

## 二、阳离子聚合反应

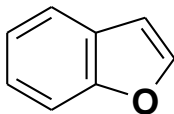
### ■ 阳离子聚合反应单体

具有阳离子聚合活性的单体主要包括以下几类：

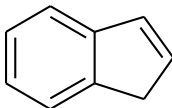
#### (1) 带给电子取代基的烯烃

如偏二烷基取代乙烯 $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ ，共轭双烯 $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，芳环取代乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHAr}$ ， $(\pi+n)$ 给电子取代乙烯如 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{NRR}')$ 和乙烯基醚 $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 等；

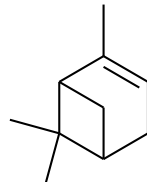
环内双键也可进行阳离子聚合，如：



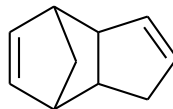
苯并呋喃



茚



$\alpha$ -蒎烯



二聚戊二烯

## 二、阳离子聚合反应

(2) 异核不饱和单体 $R_2C=Z$ ，Z为杂原子或杂原子基团；

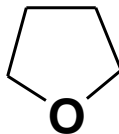
如醛 $RHC=O$ ，酮 $RR' C=O$ （丙酮除外，因其最高聚合温度为 $-273^{\circ}C$ ），硫酮 $RR' C=S$ ，重氮烷基化合物 $RR' CN_2$ 等。

(3) 杂环化合物：环结构中含杂原子。

包括环醚、环亚胺、环缩醛、环硫醚、内酯和内酰胺等。如：



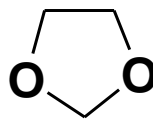
环氧乙烷



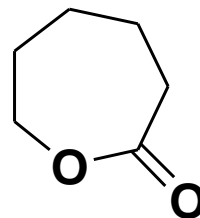
四氢呋喃



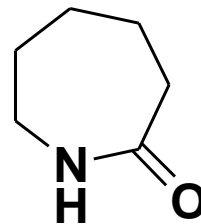
环乙亚胺



二氧戊环



己内酯



己内酰胺

## 二、阳离子聚合反应

### ■ 阳离子聚合反应单体引发剂

阳离子聚合引发剂都是**亲电试剂**，主要包括以下几类：

(1) 质子酸：**其引发阳离子为离解产生的质子 $H^+$** ，包括：

无机酸： $H_2SO_4$ ， $H_3PO_4$ 等

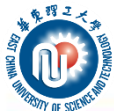
有机酸： $CF_3CO_2H$ ， $CCl_3CO_2H$ 等

超强酸： $HCIO_4$ ， $CF_3SO_3H$ ， $ClSO_3H$ 等

**一般质子酸**（如 $H_2SO_4$ ， $HCl$ 等）由于生成的抗衡阴离子 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 等的亲核性较强，易与碳阳离子生成稳定的共价键，使增长链失去活性，因而通常难以获得高分子量产物；

**超强酸**由于酸性极强，离解常数大，活性高，引发速率快，且生成的抗衡阴离子亲核性弱，难以与增长链活性中心成共价键而使反应终止。





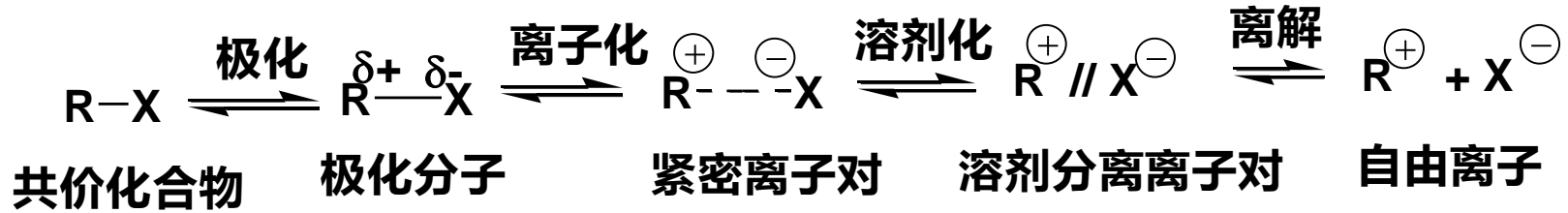
## 二、阳离子聚合反应

(2) Lewis酸：主要为金属卤化物、有机金属化合物以及它们的复合物

(3) 碳阳离子引发剂：碳阳离子源/Lewis酸组成的复合引发体系

**碳阳离子源**是指在Lewis酸的活化下能产生碳阳离子的化合物：三级（或苄基）卤代烃、醚、醇、酯等，在Lewis酸的活化下产生碳阳离子引发聚合反应。

## 二、阳离子聚合反应



极性大或溶剂化能力强的溶剂有利于链增长活性中心与抗衡阴离子的离解，有利于聚合反应速率的增大，如果溶剂极性太弱以致不能使两者离解而形成不具有链增长活性的共价化合物，使聚合反应不能顺利进行。

**凡是容易与碳阳离子反应使之失去活性的溶剂都不宜选做阳离子聚合溶剂。**

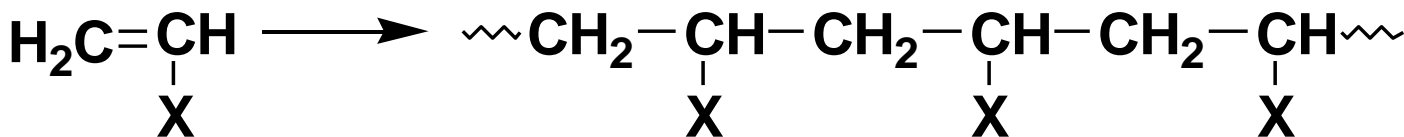
因此，适合于用做阳离子聚合的溶剂并不多，常用的有芳香烃（如甲苯、苯、硝基苯）、卤代烃（如 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ）等。

## 二、阳离子聚合反应

### ■ 阳离子聚合产物结构

#### (i) 化学结构

与自由基聚合相似，通常乙烯基阳离子聚合一般得到能使链增长碳阳离子稳定化的首-尾加成结构

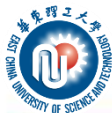


#### (ii) 立体结构

阳离子聚合产物的立体规整度受聚合条件的影响较大：

##### a) 低温有利于立体规整度的提高

低温不利于抗衡阴离子与链增长碳阳离子的离解，使两者结合较紧密，单体在与链增长碳阳离子加成时其立体取向受到限制。



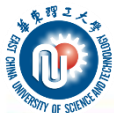
## 二、阳离子聚合反应

### (b) 立体规整度随引发剂不同而改变

不同引发剂生成的抗衡阴离子与增长链碳阳离子的相互作用强度不同。

### (c) 立体规整度以及立体规整性（全同立构亦或间同立构）随溶剂极性不同而改变

- 非极性溶剂有利于立体规整度的提高。
- 非极性溶剂有利于全同立构的生成，而极性溶剂有利于间同立构的生成。



## 二、阳离子聚合反应

### ■ 阳离子聚合的工业应用

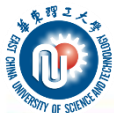
通过阳离子聚合可以合成可控制的分子量及分布的聚合物，同时可以获得一些特殊结构的聚合物。

如：端基为某官能团的聚合物

具有功能性悬挂基团的聚合物

嵌段聚合物

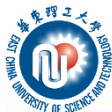
结构大单体



## 三、配位聚合反应

### ■ Ziegler-Natta催化剂

- 1953年，Ziegler等从一次以 $\text{AlEt}_3$ 为催化剂从乙烯合成高级烯烃的失败实验出发，意外地发现以乙酰丙酮的锆盐和 $\text{Et}_3\text{Al}$ 催化时得到的是高分子量的乙烯聚合物，并在此基础上开发了的乙烯聚合催化剂 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 。
- 1954年Natta等把Ziegler催化剂中的主要组分 $\text{TiCl}_4$ 还原成 $\text{TiCl}_3$ 后与烷基铝复合成功地进行了丙烯聚合。
- Ziegler-Natta催化剂在发现后仅2-3年便实现了工业化，并由此把高分子工业带入了一个崭新的时代。



### 三、配位聚合反应

乙烯的自由基聚合必须在**高温高压**下进行，由于较易向高分子的链转移，得到**支化高分子**，即LDPE。

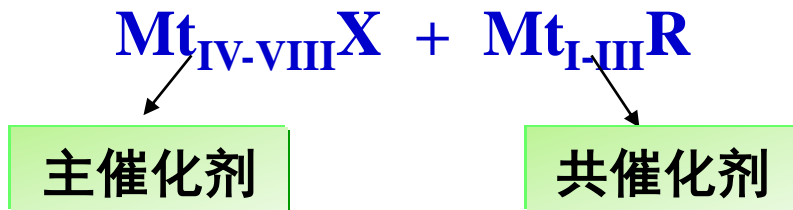
Ziegler-Natta催化剂的乙烯的配位聚合则可在**低（中）压**条件下进行，不易向高分子链转移，得到的是**线形高分子**，分子链之间堆砌较紧密，密度大，常称**高密度聚乙烯（HDPE）**。

丙烯利用自由基聚合或离子聚合，由于其**自阻聚作用**，都不能获得高分子量的聚合产物，但Ziegler-Natta催化剂则可获得高分子量的聚丙烯。

Ziegler-Natta催化剂由于其所含金属的与单体之间的强配位能力，使单体在进行链增长反应时**立体选择性**更强，可获得**高立体规整度**的聚合产物，即其聚合过程是**定向**的。

### 三、配位聚合反应

Zieler-Natta催化剂指的是由IV-VIII族过渡金属卤化物与I-III族金属元素的有机金属化合物所组成的一类催化剂。其通式可写为：



**常用的主催化剂：**  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_3$ 等，其中以 $\text{TiCl}_3$ 最常用；

**共催化剂：** 最有效的是一些金属离子半径小、带正电性的金属有机化合物，因为它们的配位能力强，易生成稳定的配位化合物。如Be, Mg, Al等金属的烷基化合物，其中以 $\text{AlEt}_3$ 和 $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 最常用。

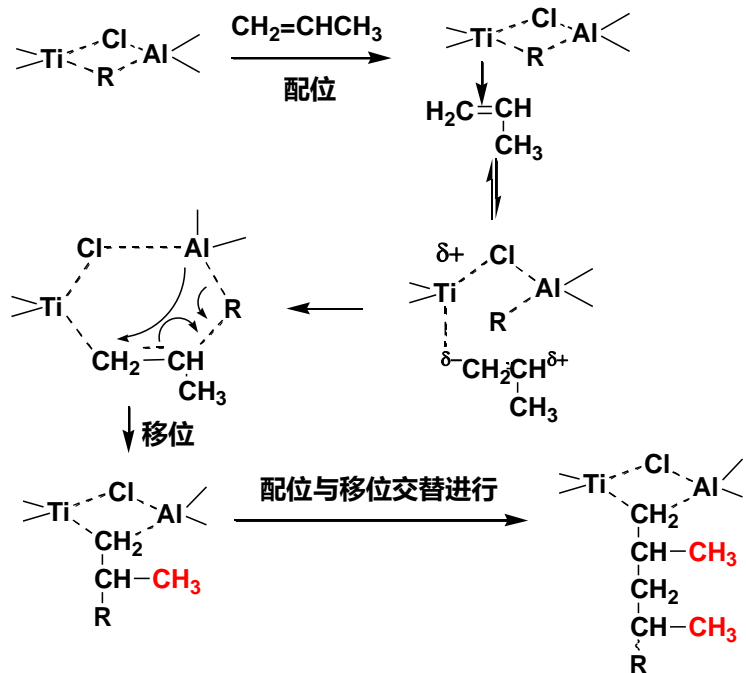


# 三、配位聚合反应

## ■ 配位聚合的立体定向聚合机理

关于Ziegler-Natta催化剂的活性中心结构及聚合反应机理有两种理论，以丙烯聚合为例：

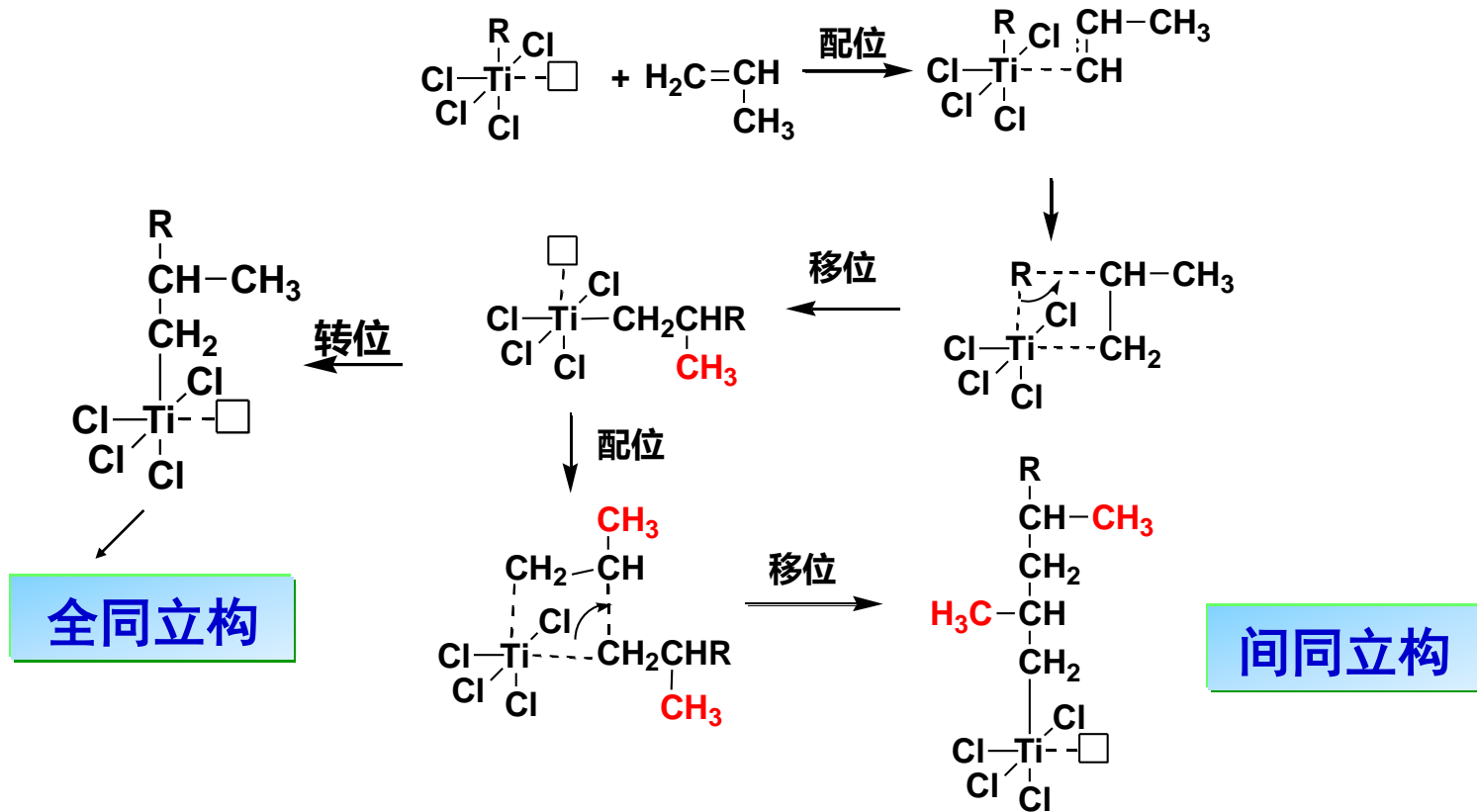
### (i) 双金属活性中心机理

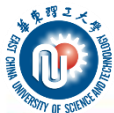


全同立构

# 三、配位聚合反应

## (ii) 单金属活性中心机理





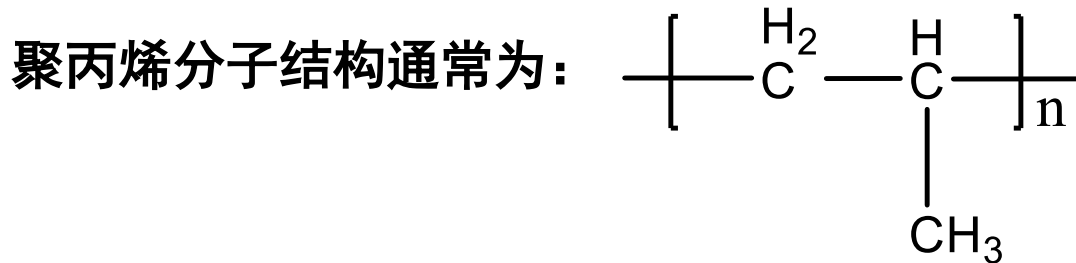
### 三、配位聚合反应

---

配位聚合与自由基聚合和离子聚合不同，后两者链增长时，都是单体分子与活性链末端发生加成反应，而配位聚合中单体分子是插入催化剂活性中心与增长链之间，因此，有时也称为“插入聚合”（Insertion Polymerization）

# 三、配位聚合反应

## ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯



- 由于单体链段中含有不对称碳原子，所以根据甲基在空间结构的排列不同，而有**等规聚丙烯**、**间规聚丙烯**和**无规聚丙烯**三种立体异构体。工业生产的聚丙烯产品中要求等规聚丙烯含量在95%以上。此外。根据其熔融指数（与聚乙烯熔融指数测定方法相同，但受热温度为230℃而非190℃），是否含有共聚单体、乙烯、1-丁烯等，以及其应用范围划分为若干牌号。商品聚丙烯的熔融指数范围为（0.3-50）g/10min（230℃，2160g压力）。

## 三、配位聚合反应

- 配位聚合的工业实例-聚丙烯
  - 等规聚丙烯是单体丙烯在Ziegler-Natta催化剂作用下经配位离子聚合反应得到的。
  - 第一代丙烯聚合Ziegler-Natta催化剂组成为 $3\text{TiCl}_3\text{-AlCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ，催化效率为1g钛可产生聚丙烯1-5kg，等规指数仅88%-91%。
  - 第二代催化剂基本组成为 $\text{AlCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ，其催化效率提高到1g钛可得聚丙烯20kg，等规指数提高到95%。虽提高了催化效率，但残存的金属物含量仍较高。所以工业生产中第一代和第二代所得聚丙烯必须进行催化剂脱活与脱陈金属离子的操作工序；第一代所得聚丙烯还有增加脱除无规聚丙烯的工序。

## 三、配位聚合反应

- 配位聚合的工业实例-聚丙烯
  - 为了改进上述缺点，近年发展了以 $\text{MgCl}_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 为载体，加有第三组分给电子（ED）而得的第三代高活性催化剂和超高活性第三性催化剂，其组成代表为 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ED} \cdot \text{MgCl}_2/\text{AlR}_3$ ；一般的第三代催化剂效率为1g钛可得聚丙烯300kg，等规指数为92%；
  - 而超高活性催化剂效率为每克钛可得聚丙烯600~2000kg；等规指数高达98%。使用第三代催化剂在工业生产中可以免去脱除催化剂和脱除无规聚丙烯的工序，大大简化了生产工艺过程。

# 三、配位聚合反应

## ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

### 1、生产工艺

#### 1 原材料

由于Ziegler-Natta催化剂**对杂质的作用灵敏**。所以要求单体丙烯应**为高纯度**，以保证聚合反应速度进行迅速和等规度高。

丙烯来源于两条路线：**一是由石油裂解装置**即乙烯生产装置，将原料轻油在高温700-950℃蒸汽作用下裂解为低级烯烃、二烯烃，以及低级烷烃（C5以下）、裂解汽油等。一般裂解气中乙烯与丙烯的比例为2：1，其组成大致为乙烯24%-30%；丙烯13%-16%；丁二烯3%-5%其余为烷烃、氢气等。

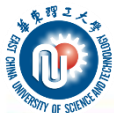
# 三、配位聚合反应

## ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

**丙烯另一来源是来自炼油厂的副产炼厂气。**石油炼制过程中须将高沸点石油馏分裂解为汽油和燃料油，此时产生裂解气，大约可得到8%-4%（质量）的裂解气，其中丙烯的产率约为原料重的2%左右，为炼厂气中丙烯主要来源；其他油品的生产过程中也会产生裂解气，但数量少，丙烯含量更少。

上述两条路线得到的裂解气和炼厂气分别经分离、精制虽得到纯度95%或纯度更高的化学纯度丙烯，但达不到聚合级纯度，必须进行进一步精制，方法是将丙烯通过固碱塔脱除酸性杂质；通过分子筛塔、铝胶塔脱除水分；再通过镍催化剂或载体铜催化剂塔脱氧和硫化物。



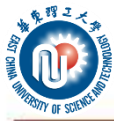


# 三、配位聚合反应

## ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

### II 稀释剂

- 聚丙烯的生产工艺有些是采取淤浆聚合法，因此需用烃类作为稀释剂，使丙烯在聚合反应中与悬浮在烃类稀释剂中的催化剂作用而聚合为聚丙烯，并且可将聚合热传递至夹套冷水中。
- 石油精炼制品自丁烷至十二烷都可以用作稀释剂，而以C6-C8饱和烃为主。
- 稀释剂用量一般为生产的聚丙烯量的两倍。可用紫外光谱、红外光谱、折射率等参数监测稀释剂的含量。



# 三、配位聚合反应

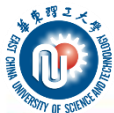
## ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

### III 催化剂体系

目前所有高等规度聚丙烯的装置都采用非均相Ziegler-Natta催化剂体系。其发展阶段与工艺特点见下表。

Ziegler-Natta催化剂体系发展阶段

催化剂体系	催化剂效率			工艺特点
	活性, kg聚丙烯/g催化剂	kg聚丙烯/gTi	等规指数质量, %	
第一代1957~1970 TiCl <sub>3</sub> -AlEt <sub>2</sub> Cl	0.8~1.2	3~5	88~93	须脱灰 脱无规物
第二代1970~1980 TiCl <sub>3</sub> +AlEt <sub>2</sub> Cl+路易斯碱	3~5	12~20	92~97	脱灰、脱活 不脱无规物
第三代1980-1990 MgCl <sub>2</sub> 载体TiCl <sub>4</sub> ·AlEt <sub>3</sub>	5~20	300~800	≥98	革去脱灰和脱无 机物工序



## 三、配位聚合反应

### ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

高效催化剂应满足以下要求：

- 具有很高的表面积。
- 高孔隙率，具有大量的裂纹，均匀分布于颗粒内外。
- 机械强度能够抵抗聚合过程中由于内部聚合物增长链产生的机械应力，又不影响聚合物增长链的增长，保持均匀分布在由于聚合进行而增大膨胀的聚合物中。
- 活性中心均匀分布。
- 单体可自由进入催化剂颗粒的最内层。

# 三、配位聚合反应

## ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

### 2、聚合工艺

#### 1) 淤浆法聚合工艺

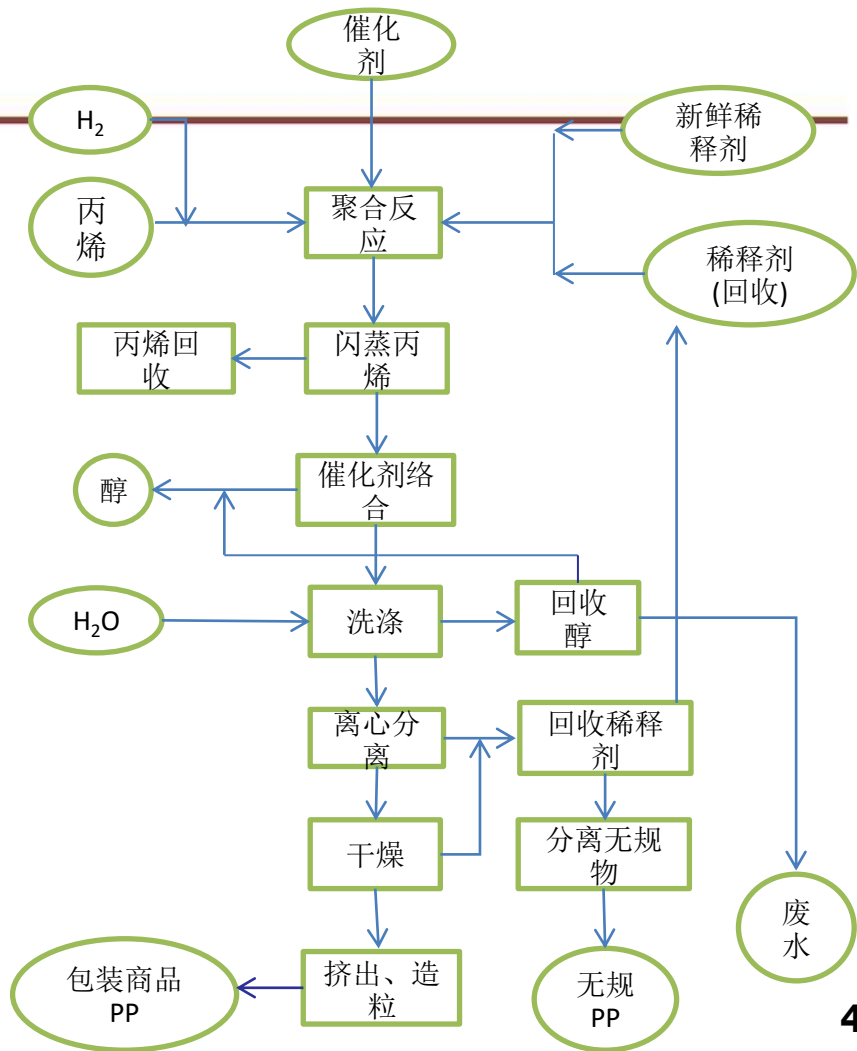
早期聚丙烯采用淤浆法生产，其方块流程图见图9-10。

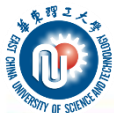
淤浆法为连续式操作，饱和烃如己烷为反应介质，催化剂悬浮于反应介质中，丙烯聚合生成的聚丙烯颗粒分散于反应介质中呈淤泥状。反应釜为附搅拌装置的釜式压力反应器，容积10-30 m<sup>3</sup>，最大者100 m<sup>3</sup>。催化剂在反应釜内的停留时间约1.3-3h，反应温度50-75℃，主要为70-75℃，压力为0.5-1.0MPa，反应后浆液浓度一般低于42%（质量）。

# 三、配位聚合反应

## ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

淤浆法生产聚丙烯





# 三、配位聚合反应

## ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

### 2) 液相本体法聚合工艺

- 液相本体法聚丙烯生产工艺，采用络合Ⅱ型三氯化钛为催化剂，二乙基氯化铝为助催化剂，间歇式单釜操作工艺。

其主要特点为：

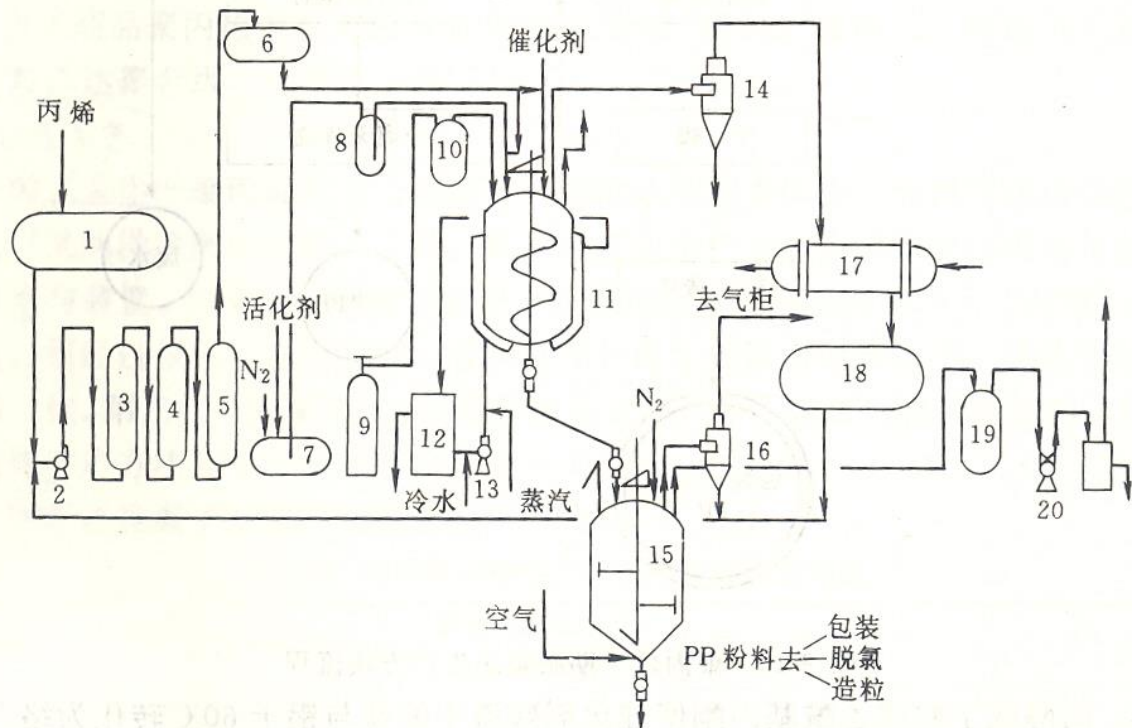
- 工艺流程简单，采用单釜间歇操作；
- 原料适应性强，可以用炼油厂生产的丙烯为原料进行生产，为众多的中小型炼油厂提供了原料利用途径；
- 动力消耗和生产成本低；装置投资省见效快，经济效益好；
- 三废少，环境污染小；
- 产品可满足中、低档制品的需要。

缺点：

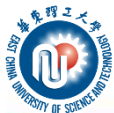
- 目前还未普遍采用高效载体催化剂，装置规模小，单线生产能力低，自动化水平低；
- 产品质量与大型装置的产品有差距，牌号少，应用范围窄，难以用来生产高档制品如丙纶纤维。

# 三、配位聚合反应

## ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯



液体本体法聚丙烯工艺流程简图



## 三、配位聚合反应

### ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

#### 3) 液相气相组合式连续本体聚合工艺

本生产工艺的特点在于采用高效载体催化剂，革除了脱灰和脱无机聚丙烯工序，用液相本体法生产均聚物如要求生产抗冲聚丙烯则将液相本体法生产的聚丙烯直接送往乙烯-丙烯气相共聚装置与已生成的聚丙烯进行嵌段共聚，然后送往后处理工段。因此，本装置既可生产均聚物又可生产共聚物。



# 三、配位聚合反应

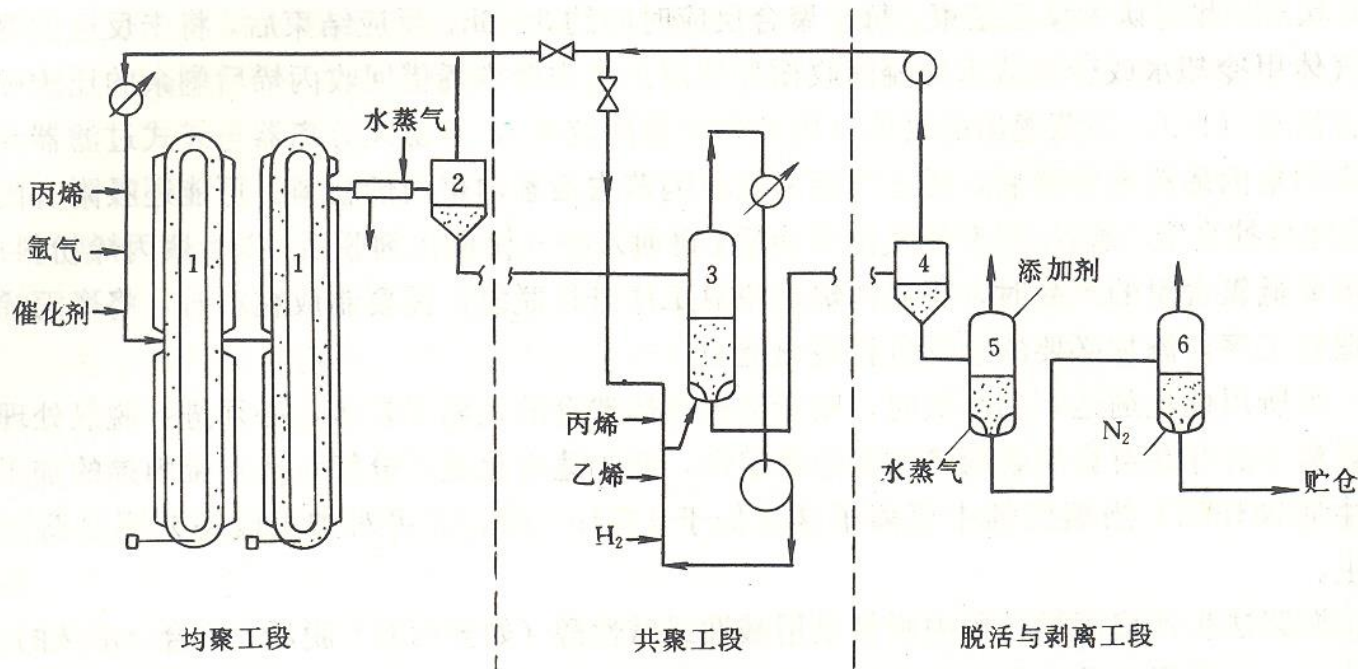
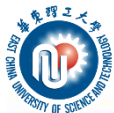


图 9-12 Speripol 聚丙烯生产工艺流程图

1—环状反应器；2—一级旋风分离器；3—流动床共聚反应器；

4—二级与共聚物旋风分离器；5—脱活器；6—剥离器



## 三、配位聚合反应

### ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

#### 4) 气相本体聚合工艺

在气相本体法中，气态的丙烯与悬浮在聚丙烯干粉中的催化剂直接接触而聚合。工业方法根据聚合热移去的形式以及聚合反应器的不同，而分为流化床工艺和机械搅拌工艺，而后者又分为直立式搅拌床和卧式搅拌床两种。

# 三、配位聚合反应

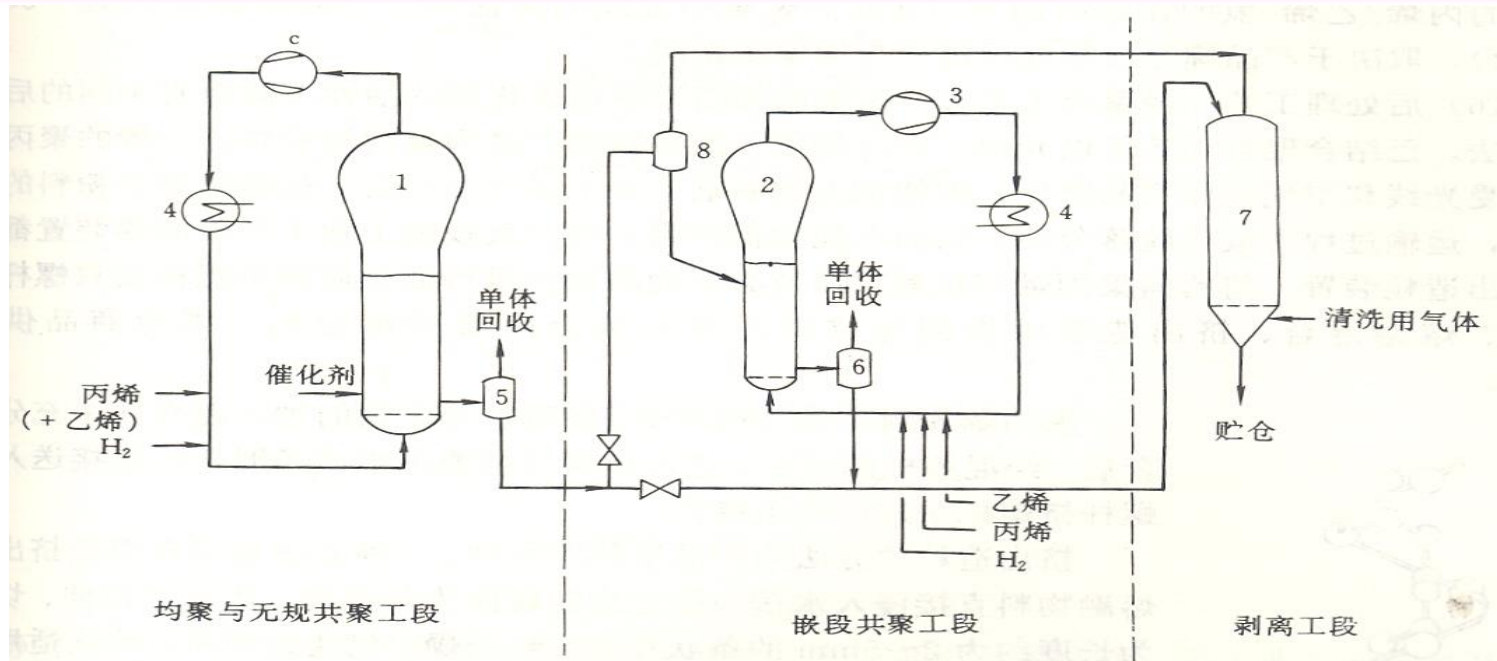
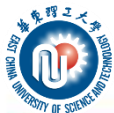


图 9-13 Knipol-Shell 法聚丙烯流化床生产工艺流程图

1—流化床反应器；2—流化床共聚反应器；3—压缩机；4—冷却器；

## 流化床生产工艺

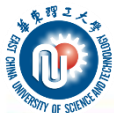


# 三、配位聚合反应

## ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

### 5) 共聚合工艺

- 以上生产均聚聚丙烯的各种装置都可以用来生产含有少量共聚单体-乙烯和1-丁烯的共聚聚丙烯。共聚单体的含量仅为2%-6%（质量），其商品仍属于聚丙烯范畴。这一类共聚物为无规共聚物。但事实上由于采用非均相Ziegler催化剂，难以得到真正的无规共聚物而可能是均聚物的混合物。有时除乙烯外还加入少量1-丁烯作为第三种单体。
- 为了改进聚丙烯的抗冲性能，工业采用均聚聚丙烯链段与乙烯-丙烯弹性体，嵌段共聚的生产方法。



## 三、配位聚合反应

### ■ 配位聚合的工业实例-聚丙烯

#### 6) 后处理工艺

- 经聚合工艺生产的聚丙烯由于所用催化剂的活性不同而有不同的后处理方法。已结合聚合工艺予以介绍。经后处理干燥得到的产品为聚丙烯粉料。一般的聚丙烯粉料由于受光线和空气的作用而易老化，即使加入抗氧剂，由于混合不均匀，仅能附着于粉料的表面上，运输过程中极易脱落分离，因而不能发挥作用。所以大规模工业生产聚丙烯装置都配有挤出造粒装置。
- 将粉料聚丙烯与抗氧剂以及必要的添加剂进行混合后经单螺杆或双螺杆挤出机、熔融混合、挤出造粒而得到与抗氧剂充分混合的聚丙烯粒料，作为商品供应市场。