

自由基溶液聚合生产工艺

材料科学与工程学院
章圣苗





1 溶液聚合生产工艺的特点

■ 溶液聚合：

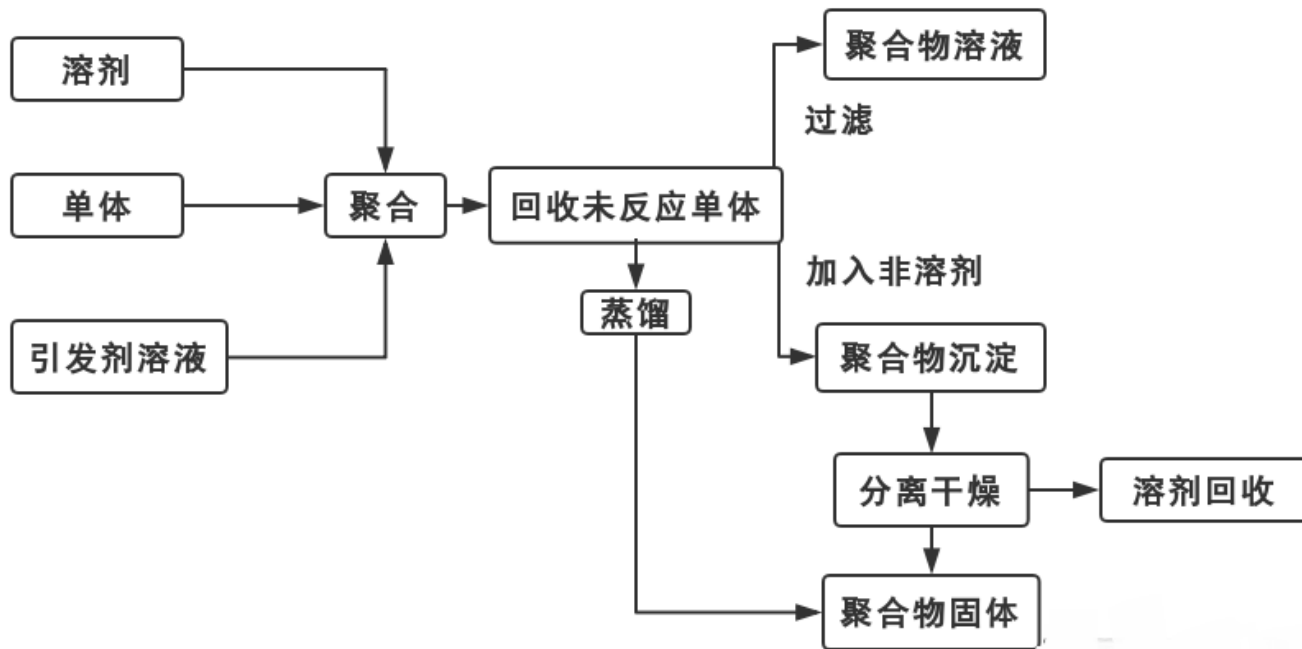
单体**溶解**在适当溶剂中在自由基引发剂作用下进行的聚合方法。

■ 反应体系组成：

单体、溶剂、引发剂、（调节剂）等

- 均相溶液聚合——丙烯晴聚合（一步法）
- 非均相溶液聚合——丙烯晴聚合（二步法） （沉淀聚合）

1 溶液聚合的工艺流程



溶液聚合方块流程图



1 溶液聚合生产工艺的特点

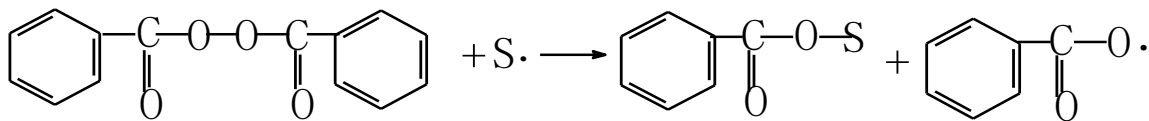
■ 溶液聚合生产工艺的**主要特点**:

- (1) 传热容易，聚合温度容易控制；体系中聚合物浓度较低，容易调节聚合物的分子量分布；
- (2) 反应后的产品易于输送，低分子易除去。在某些场合，如生产粘合剂、涂料及纤维纺丝等，聚合后可不必除去溶剂直接使用，简化了工艺；
- (3) 单体被溶剂稀释，聚合速率慢；相对其他各种聚合方法，溶液聚合所得的分子量不高，转化率较低；
- (4) 聚合生产过程中，增加了溶剂的分离、纯化等后处理工序，增加成本，易造成环境污染。

2 溶剂的作用和选择

1. 溶剂对引发剂分解速率的影响：

- 溶液聚合的引发剂通常用过氧化物体系和偶氮体系, 引发剂的分解速率与采用的溶剂有关。
- 有机过氧化物在某些溶剂中被溶剂自由基诱导分解作用。



- 部分偶氮类引发剂也可被溶剂诱导而加速分解, 如 α, α' -偶氮二异丁酸甲酯。
- 诱导作用总的效果是引发效率下降, 引发剂分解速率增大, 引发剂的半衰期降低。

过氧化物在不同溶剂中的分解速率的增加顺序：

卤化物 < 芳香烃 < 脂肪烃 < 醚类 < 醇类



2 溶剂的作用和选择

2. 溶剂链转移作用及其对分子量的影响：

- 自由基溶液聚合的特征是链转移反应。
- 由于链转移反应，导致聚合物分子量较低。
- 由链转移产生的溶剂自由基（A.），可能很活泼，易与单体分子发生反应而重新引发聚合反应，也可能不活泼，即不与单体分子反应。
- 存在有链转移剂的自由基聚合反应所得聚合物的数均聚合度（ P_n ），可用下式表示：

$$\begin{aligned} 1/P_n &= C_m + C_s [S]/[M] + C_i [I]/[M] + 1/2 (1+\lambda)(k_t/k_p) \cdot (R_p/[M]^2) \\ &= 1/P_{n_0} + C_s ([S]/[M]) \end{aligned}$$

$1/P_n$ 与 $([S]/[M])$ → 线性关系

- 同一种溶剂对不同的活性自由基具有不同的链转移常数；
- 不同的溶剂对于同一种自由基链转移能力为：异丙苯 > 乙苯 > 甲苯 > 苯；
- 提高温度可以使链转移常数增加。



2 溶剂的作用和选择

3. 溶剂对聚合物分子结构的影响

- 链转移作用使聚合物的分子量较低；
- 而当使用不良溶剂时，聚合物分子成卷曲状或球形的结构，甚至在高浓度下溶剂会引起聚合物沉淀而成溶胀状态析出；此时自由基互相靠近机会减少，单单体仍能扩散到生长着的链段中去进行聚合反应，使聚合物的分子量增加。
- 聚合物分子量分布都是由这两种相互矛盾的因素决定的。
- 如果反应体系中有溶剂存在，则可降低向大分子进行链转移的机会，从而减少大分子的支链，降低支化度，甚至还可改变大分子的构型。



2 溶剂的作用和选择

4. 溶剂的选择

- (1) 溶剂对于自由基聚合反应应当无阻聚或缓聚等不良影响，即单体(M)与聚合物自由基(Mx.)的反应速率常数 (k_p) 和单体与溶剂自由基 (A.) 的反应速率常数 (k_{ps}) 约相等。 $k_p \approx k_{ps}$;
- (2) 单体大分子活性链与单体的加成能力要远远大于分子活性链与溶剂的链转移能力，即 $k_p \gg k_{tr,s}$;
- (3) 考虑聚合物是否可溶于选择的溶剂中，按要求选用聚合物的良溶或非溶剂；
- (4) 尚需考虑溶剂的毒性和安全性以及生产成本等问题。



2 溶剂的作用和选择

- 溶液聚合所用溶剂主要是有机溶剂或水。
- 根据单体的溶解性质以及所生产的聚合物的溶液用途选择适当的溶剂。常用的有机溶剂有醇、酯、酮以及芳烃：苯、甲苯等，此外，脂肪烃、卤代烃、环烷烃等也有应用。



2 溶剂的作用和选择

- 溶液聚合如用水作为溶剂，对引发剂的分解速度基本无影响；如用有机溶剂则因溶剂种类和引发剂种类的不同而有不同程度的影响。
- 在有机溶剂中进行溶液聚合时，采用溶于有机溶剂的**过氧化物**引发剂或**偶氮化合物**引发剂。极性溶剂和可极化的溶剂对过氧化物的分解有促进作用，因而可加快聚合反应速度。偶氮二异丁腈则不显现诱导分解作用。

2 溶剂的作用和选择

用于自由基溶液聚合的各种单体及其溶剂类别

单体种类	溶剂		单体种类	溶剂	
	有机溶剂	水		有机溶剂	水
丙烯酸	+	+	丙烯腈	+	+
甲基丙烯酸	+	+	苯乙烯	+	-
丙烯酸胺	-	+	醋酸乙烯酯	+	+
甲基丙烯酰胺	-	+	甲基乙烯基醚	+	+
甲基丙烯酸甲酯	+	-	丁二烯	+	-
丙烯酸甲酯	+	+	α -甲基苯乙烯	+	-
丙烯酸乙酯	+	-	乙烯基吡咯烷酮	+	+
丙烯酸丁酯	+	-	氯乙烯	+	-
顺丁烯二酸	+	+	偏二氟乙烯	+	-
衣康酸	+	+			

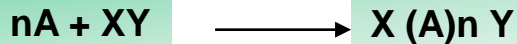
注：“+”表示溶解，“-”表示不溶解



3 链转移作用的应用

1. 调节聚合物的分子量；
2. 降低聚合物的支化或交联；
3. 调节聚合

利用链转移作用，可生成很低分子量的调聚物或低聚物。一般可由下式表示：



- 通过调聚反应合成的产品还有许多用途，如制造增塑剂、润滑油、涂料、洗涤剂以及杀虫剂等。



4 聚合工艺

- 溶液聚合所用溶剂为**有机溶剂**时，引发剂为可溶于有机溶剂的过氧化物或**偶氮化合物**。根据反应温度和引发剂的半衰期选择适当的引发剂。由于**偶氮化合物**引发剂的分解不受溶剂的影响，所以应用较为广泛。引发剂的用量通常为单体量**0.01-2%**。
- 用**水**作为溶剂时，采用水溶性引发剂如**过硫酸盐**及其**氧化还原体系**。



4 聚合工艺

- 由于聚合反应是放热反应，为了便于导出反应热，应使用低沸点溶剂，使聚合反应在回流温度下进行。如果使用的溶剂沸点高或反应温度要求较低时，则应在加料方式上采取半连续操作。
- 为了便于控制聚合反应速度，溶液聚合通常在釜式反应器中半连续操作，即一部分溶剂或全部溶剂先加于反应釜中加热至反应温度。再将溶有引发剂的单体按一定速度连续加于反应釜中。

4 聚合工艺

采用溶液聚合法的单体主要品种和聚合条件

单体种类	m	聚合条件		
		温度, °C	反应时间, h	转化率, %
丙烯酸酯	苯、甲苯等	50~70	6~8	>95
丙烯酰胺类	水	30~70	3~6	>95
丙烯腈	水、DMF等	40~70	6~8	>90
苯乙烯	乙苯等	90~130	6~8	>95
醋酸乙烯酯	甲醇等	70~80	4~8	>90
聚氯乙烯	氯苯等	40~60	4~8	90~95



4 聚合工艺

后处理

- 脱除单体后的聚合物溶液，必要时进行**浓缩或稀释**以达到商品要求的固含量。然后经过滤去除可能存在的**不溶物和凝胶**以后得到商品聚合物溶液。有机溶剂形成的聚合物溶液应避免与空气中的水分接触，因为它可使聚合物沉淀析出。并且注意贮存场所的温度勿使溶剂挥发或溶液粘度过高(温度过低时造成)。



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

概况：

- 丙烯腈聚合物经纺丝即可制成聚丙烯腈纤维。中国商品成为腈纶，它是聚丙烯腈或丙烯腈占85%以上的共聚物制得的纤维。
- 聚丙烯腈在1929年问世，但其严重缺点是发脆、熔点高，当加热到 $280\sim 290^{\circ}\text{C}$ 还未熔融就开始分解无法进行纺丝，其应用受到限制。自从使用**第二单体**与丙烯腈共聚，聚合物分子间作用力降低，克服了脆性并改善了柔性和弹性，因而使聚丙烯腈成为重要的合成纤维品种。以后随着**第三单体**的引入，进一步改善了纤维的染色性，这样聚丙烯腈的生产才得到迅速发展。
- 目前其产量仅次于涤纶和尼龙，位居第三位。



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

- 丙烯腈的聚合属于自由基型链式反应。其聚合方法根据所用溶剂（介质）的不同，可分为均相溶液聚合（一步法）和非均相溶液聚合（二步法）。

一步法

均相溶液聚合，所用的溶剂既能溶解单体，又能溶解聚合物，聚合结束后，聚合可直接纺丝，使聚合纺丝连续化。

溶剂：**硫氰酸钠 (NaSCN) 浓水溶液**、氯化锌 (ZnCl_2) 浓水溶液、硝酸 (HNO_3)、二甲基亚砷 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF) 等

二步法

非均相溶液聚合，聚合过程中聚合物不断地呈絮状沉淀析出。需经分离以后用合适的溶剂重新溶解，以制成纺丝原液。

溶剂：**水**（水相沉淀聚合）



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

1. 丙烯腈溶液聚合的特点

- 聚丙烯腈不溶于丙烯腈，但丙烯腈与丙烯酸甲酯等第二单体共聚合，溶解性能改善，可溶于硫氰酸钠、二甲基甲酰胺等溶剂中进行均相溶液聚合。
- 丙烯腈溶液聚合中，存在多种链转移反应。因此，一般选择链转移常数适当的溶剂，且用异丙醇或乙醇作调节剂。
- 丙烯腈聚合中，采用不同溶剂、不同的聚合方法，对引发剂的选择也有所不同。
- 丙烯腈单体活性较大，可以同许多单体进行共聚改性，为改善腈纶纤维性能奠定了基础。



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

2. 共聚单体的选择

第一单体：丙烯腈

用量：>85%

第二单体：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯；

作用：降低分子间作用力消除其脆性，增加纤维柔性和弹性；

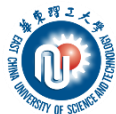
用量：5~10%

第三单体：乙烯基苯磺酸、甲基丙烯酸、甲叉丁二酸（即衣康酸）

或2-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶等；

作用：改进纤维的染色性；

用量：<5%



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

3. 丙烯腈均相溶液聚合(一步法)

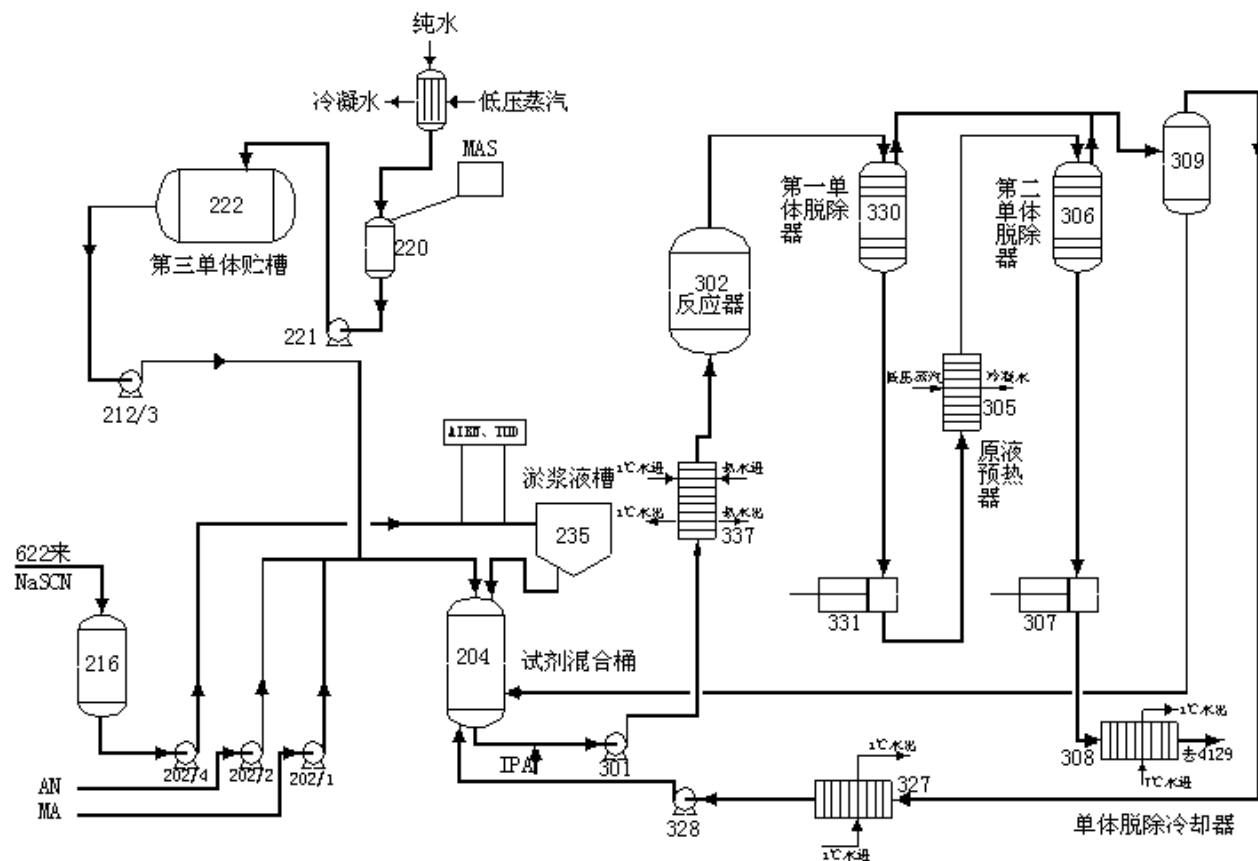
■ 聚合配方及生产工艺

丙烯腈均相溶液聚合配方及工艺条件

组分	质量份数	聚合工艺条件	树值
丙烯腈	91.7	聚合反应温度, °C	76-80
丙烯酸甲酯	7	聚合反应时间, h	1.2-1.5
衣康酸	1.3	高转化率控制范围, %	70-75
偶氮二异丁腈	0.75	高转化率时聚合物浓度, %	11.9-12.75
异丙醇(分子量调节剂)	1-3	低转化率控制范围, %	50-55
二氧化硫脲(浅色剂)	0.75	低转化率时聚合物浓度, %	10-11
硫氰酸钠水溶液(浓度51-52%)	80-80.5	搅拌速度, r/min	50-80

5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

■ 聚合生产工艺



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

■ 主要设备

(1) 聚合釜

操作方式：连续聚合，满釜操作，
下面进料，上面出料。

反应釜体积： $8\text{M}^3 \sim 25\text{M}^3$

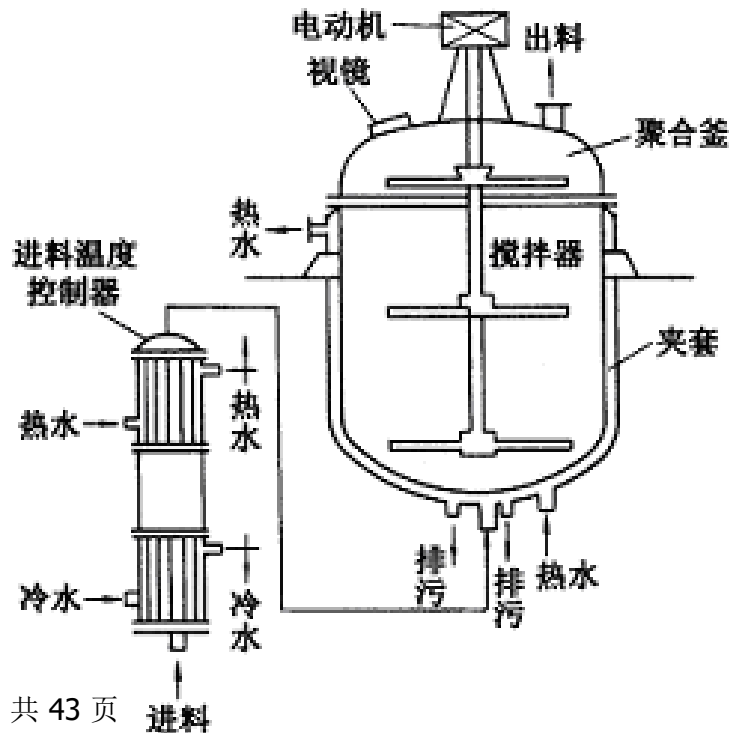
釜的长径比：1.5~2:1

搅拌器形式：三层斜桨（ 45° ），
上、下层向上，
中间一层向下。

反应釜材质：含钼不锈钢

转化率控制：进料温度控制器

（列管式热交换器）



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

■ 主要设备

(2) 脱单体塔

脱单原理：薄膜蒸发

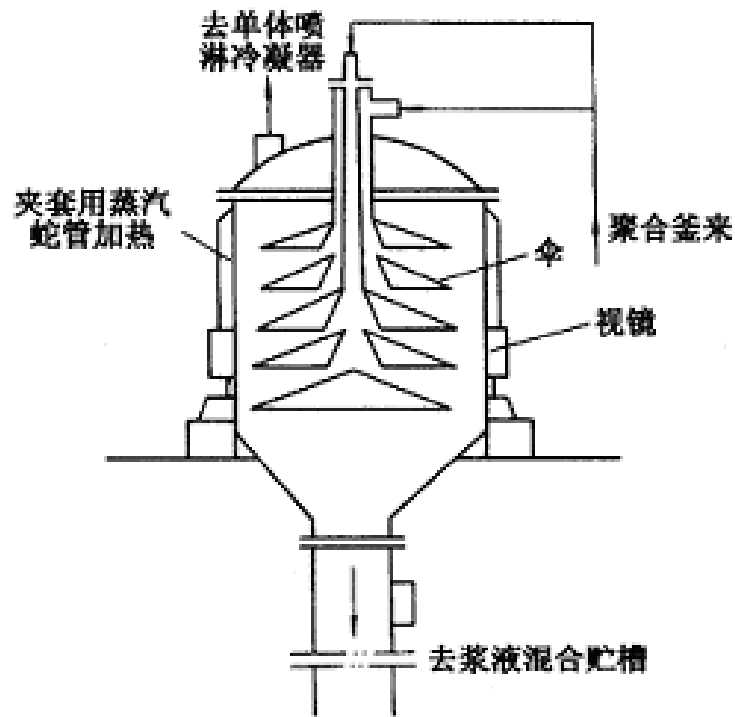
蒸发器内部结构：五层伞形蒸发板

伞板圆锥角： 120°

反应釜材质：含钼不锈钢

操作真空度：670mmHg

操作温度： $77\sim 80^\circ\text{C}$





5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

■ 影响聚合反应的主要因素

1. 单体浓度

单体浓度对聚合反应的影响

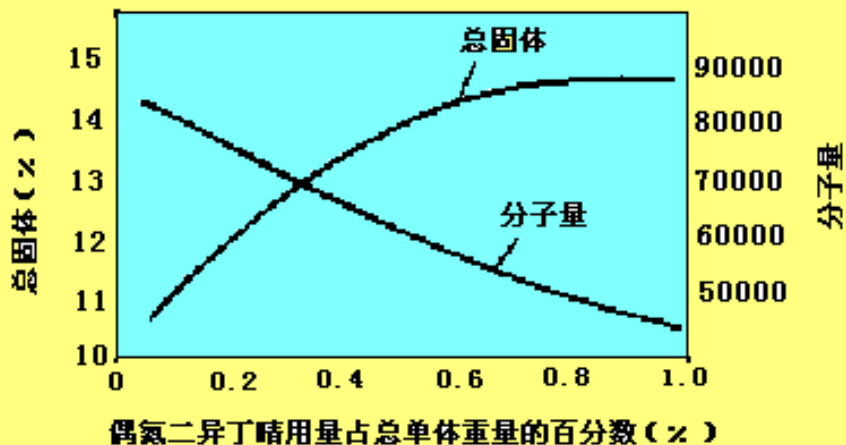
反应体系中单体浓度， %	转化率， %	增比粘度， η_{sp}
8	68. 6	2. 18
10	78. 8	2. 52
12	81. 8	2. 64
14	82. 6	2. 80
16	83. 1	2. 79

如以硫氰酸钠水溶液为溶剂，较好的纺丝条件是原液中聚合物的平均分子量为60000—80000，聚合物浓度为12. 2—13. 5%。

5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

■ 影响聚合反应的主要因素

2. 引发剂浓度



在实际生产中，引发剂 AIBN 用量一般为总单体质量的 0.2%~0.8%。

偶氮二异丁腈对 AN 共聚的影响（总单体 17%）



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

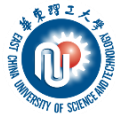
■ 影响聚合反应的主要因素

3. 聚合反应温度

温度对二元共聚反应的影响

聚合温度 °C	转化率, %	平均分子量
70	70. 6	78, 900
75	72. 46	65, 800
80	76. 47	43, 40

对均相溶液聚合的聚丙烯腈，反应温度选择为75—80℃范围较适宜。



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

■ 影响聚合反应的主要因素

4. 聚合反应时间

聚合时间对转化率及聚合物分子量的影响

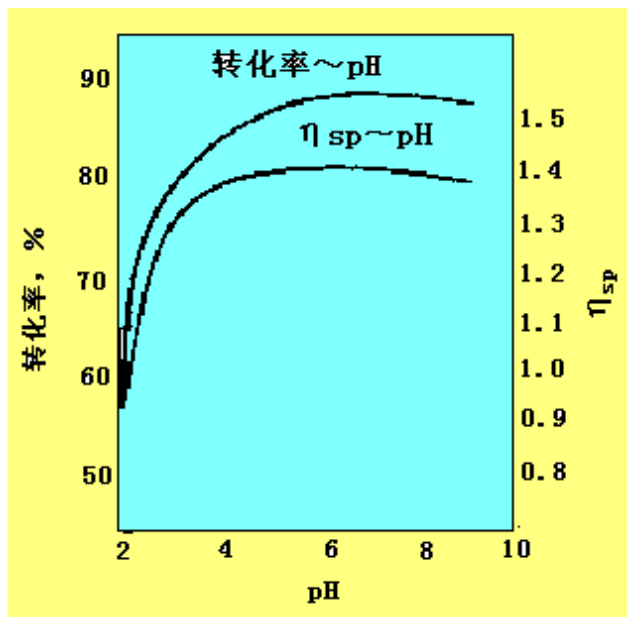
聚合时间, min	总固体, %	转化率%	落球粘度 , s	分子量	AN, %
60	11.5	67.6	382"9	85300	87.8
90	12.14	71.4	456"7	86300	86.8
120	12.12	71.3	391"7	77500	88.1

工业生产中聚合时间一般控制在1.5-2.0h内。

5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

■ 影响聚合反应的主要因素

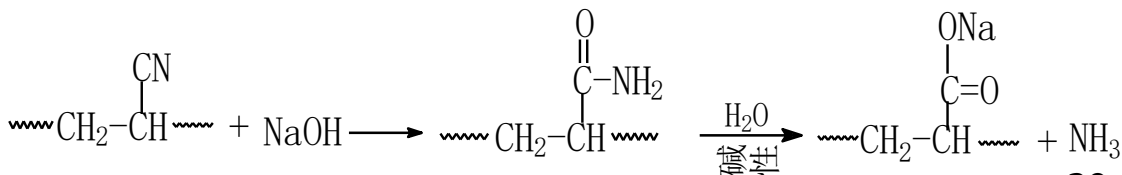
5. 介质的pH值



介质pH值对聚合转化率的影响

反应体系的PH值低，聚合物色淡、透明；PH值高，聚合物色泽发黄。PH为 5 ± 0.3 时，聚合物颜色较为适宜。

PH大于7的条件下，聚丙烯腈分子上的氰基容易水解：





5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

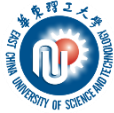
■ 影响聚合反应的主要因素

6. 浅色剂的影响

浅色剂的作用是防止空气中的氧或其它氧化剂对聚合体系中有有机原料或溶剂的氧化，以保持稳定。二氧化硫脲(TUP)是一种性能量良好的浅色剂，能改善腈纶纤维的色泽。加入0.75% 时，透光率可提高到95%，通常加入量为单体量的0.5-1.2%左右。

7. 分子量调节剂的影响

聚合浆液的平均分子量随异丙醇用量的增加而递减，而转化率的变化甚微，所以在生产中可用异丙醇的加入量来控制聚合物的分子量。



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

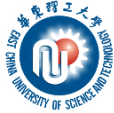
■ 影响聚合反应的主要因素

8. 转化率的选择

低转化率的聚丙烯腈色度洁白，分子量较高，但单体回收量大；高转化率（80%以上）的聚丙烯腈，色黄、分子量分布宽，且有支链，因而影响抽丝，所以一般工厂选用70–75%的中转化率来进行生产。

9. 原料中杂质的影响

丙烯腈单体中杂质含量为：氢氰酸<5ppm，乙醛<50ppm，铁离子<0.5ppm；溶剂硫氰酸钠中的杂质为：硫酸钠<800ppm，氯化物<100ppm，铁离子<1ppm。实验表明，聚合反应速率及转化率均随杂质氢氰酸、乙醛、丙烯醛含量的增加而降低。



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

2. 丙烯腈水相沉淀聚合（二步法）

- 在聚丙烯腈连续生产工艺中，水相沉淀法（二步法）可以将聚丙烯腈树脂生产与纺丝工序分段进行，一旦发生停车事故，可以避免互相影响。此外连续水相沉淀聚合法有下列**优点**：
 - 水相沉淀聚合通常采用水溶性氧化-还原引发体系，引发剂分解活化能较低，可在30-55℃甚至更低的温度下进行聚合，所得产物色泽较白；
 - 水相沉淀聚合的反应热易于排除，聚合温度容易控制，从水相得到的产品分子量分布较均一；
 - 聚合速率快，聚合物离子比较均匀，转化率较高；



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

2. 丙烯腈水相沉淀聚合（二步法）

- 在聚丙烯腈连续生产工艺中，水相沉淀法（二步法）可以将聚丙烯腈树脂生产与纺丝工序分段进行，一旦发生停车事故，可以避免互相影响。此外连续水相沉淀聚合法有下列**优点**：
 - 聚合物浆液易于处理，对于纺丝溶液—硫氰酸钠水溶液的纯度要求不象均相法要求的纯度那样高，可省去溶剂回收过程；
 - 聚丙烯腈固体粒子干燥后可作半成品出售，以供其它化纤厂纺丝；
 - 选用适当的氧化-还原引发体系，如以过硫酸盐作为氧化剂，可使聚丙烯腈分子中含有磺酸基团，可染性增强，使第三单体用量减少，节约成本。



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

2. 丙烯腈水相沉淀聚合（二步法）

该方法的缺点是：

- 聚丙烯腈固体离子用溶剂重新溶解，以制成纺丝原液，比一步法增加一道生产工序；
- 聚合物浆状物分离、干燥耗能较大。由于二步法生产腈纶纤维质量较好，目前世界上腈纶生产采用二步法的数量多于一步法。



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

■ 聚合反应主要组分：

单体： 丙烯腈、丙烯酸甲酯、第三单体；

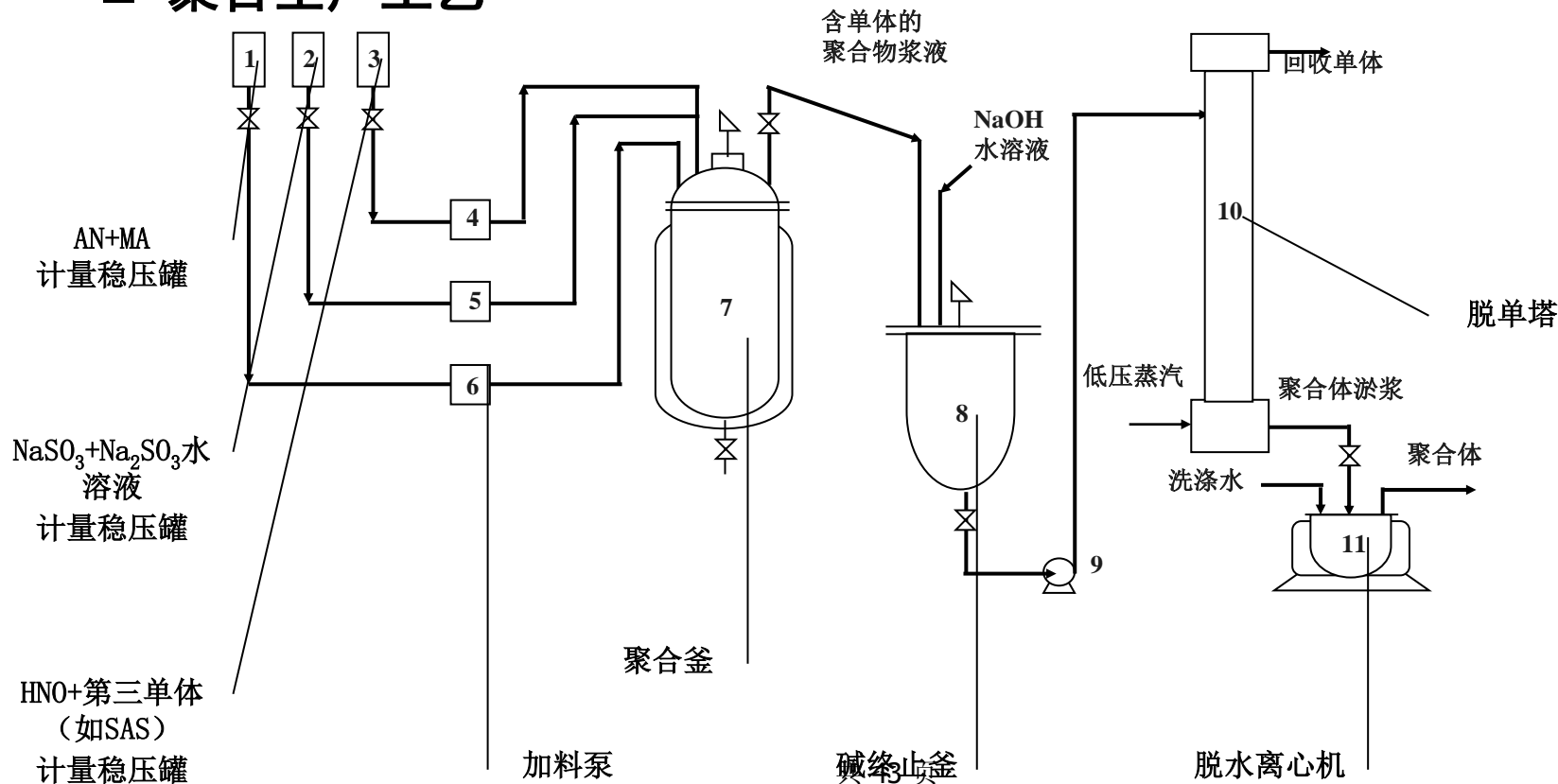
分散介质（溶剂）： 水

引发剂： 水溶性的氧化—还原引发体系，如 NaClO_3 — Na_2SO_3 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 NaHSO_3 等。

分散剂：

5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

■ 聚合生产工艺





5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

3. 聚丙烯腈的纺丝

溶液纺丝法

(1) 湿法纺丝

主要是生产短纤维，由聚合所得的聚合液，经脱单体、过滤、脱泡即可直接进行纺丝。由于喷丝头喷出的细丝流是通过凝固浴来凝固的，这种纺丝方法成为湿法纺丝。

(2) 干法纺丝

主要是生产长纤维，一般采用二步法，将易挥发的溶剂如二甲基甲酰胺配成纺丝溶液，纺丝溶液借热空气从喷丝头压出，并在压出细丝的过程中蒸发溶剂从而形成纤维。

5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

(1) 湿法纺丝的凝固浴示意图

腈纶生产工艺及应用

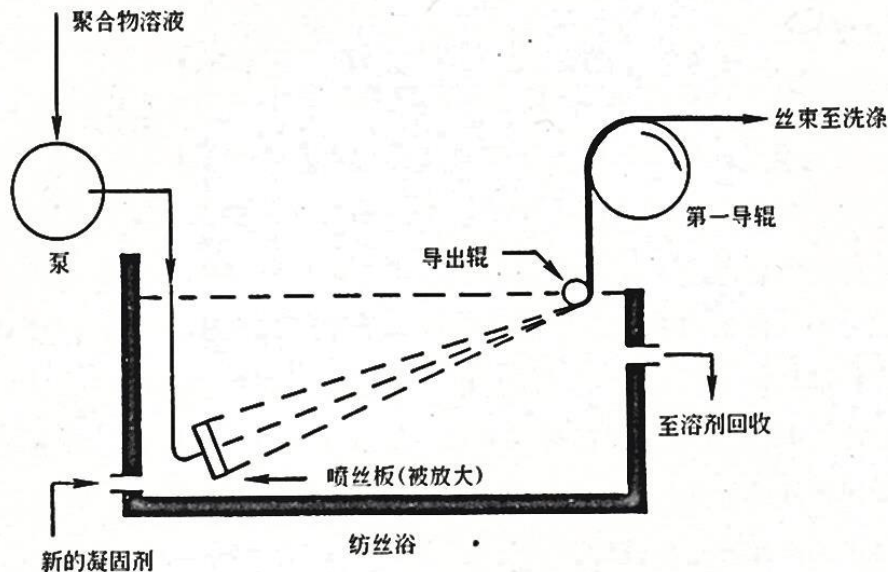
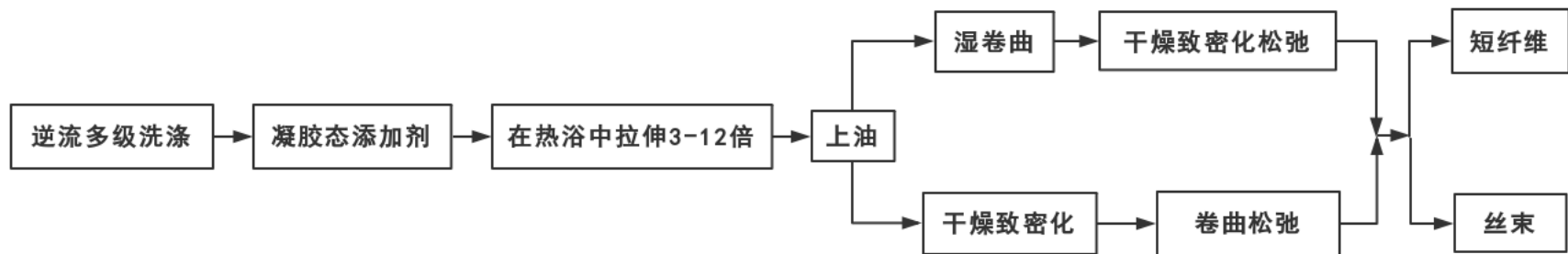


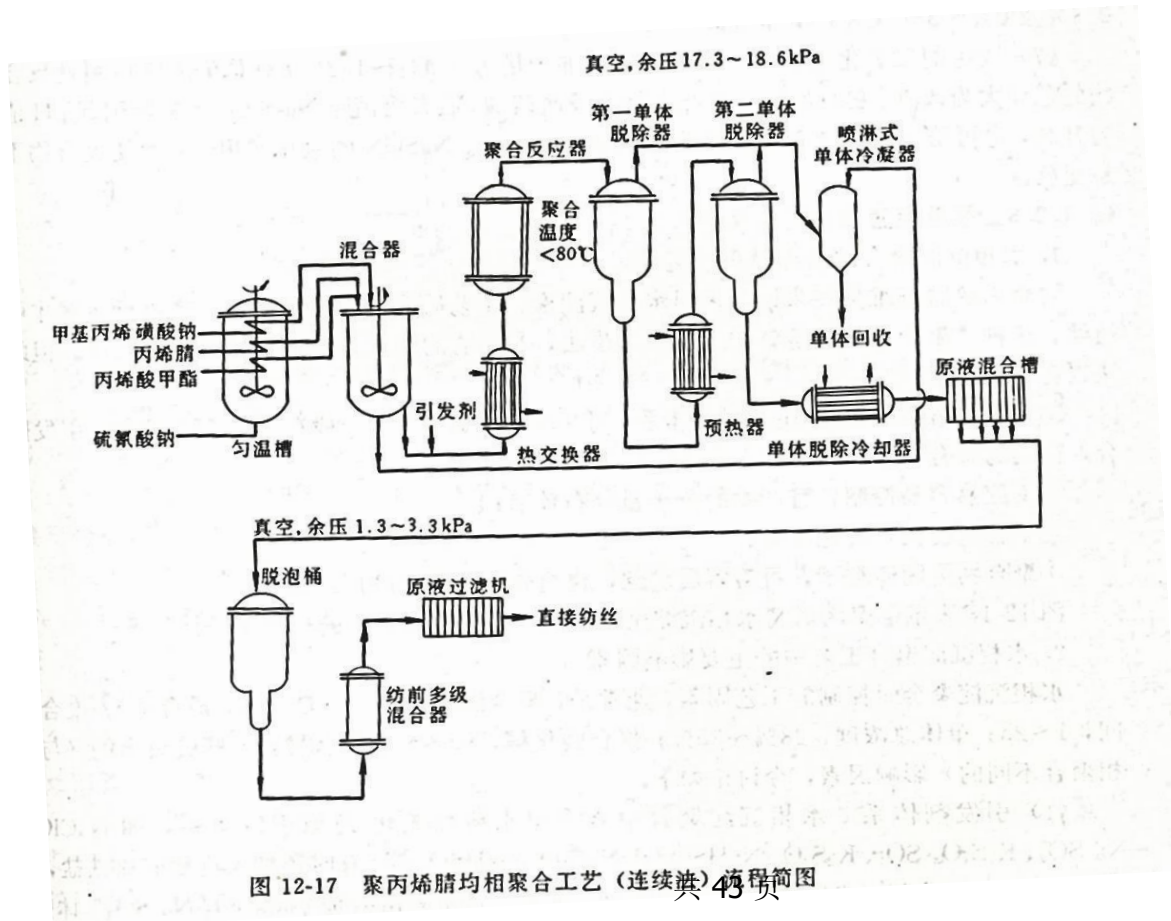
图 4-3 湿法纺丝的凝固浴示意图

5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合



聚丙烯腈丝束的加工工序

5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

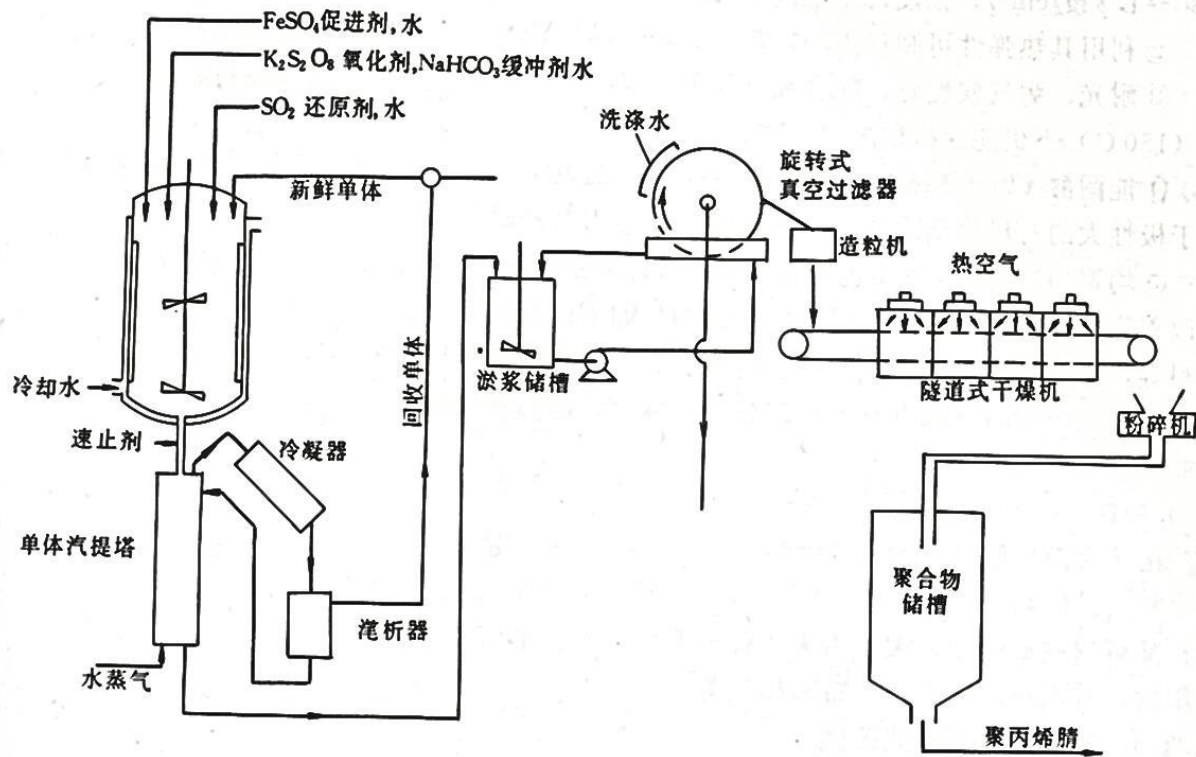


图 12-18 聚丙烯腈水相沉淀聚合工艺流程图



5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

(2) 干法纺丝

主要是生产长纤维，一般采用二步法，将易挥发的溶剂如二甲基甲酰胺配成纺丝溶液，纺丝溶液借热空气从喷丝头压出，并在压出细丝的过程中蒸发溶液从而形成纤维。

5 典型的溶液聚合—丙烯腈的溶液聚合

干法纺丝甬道示意图

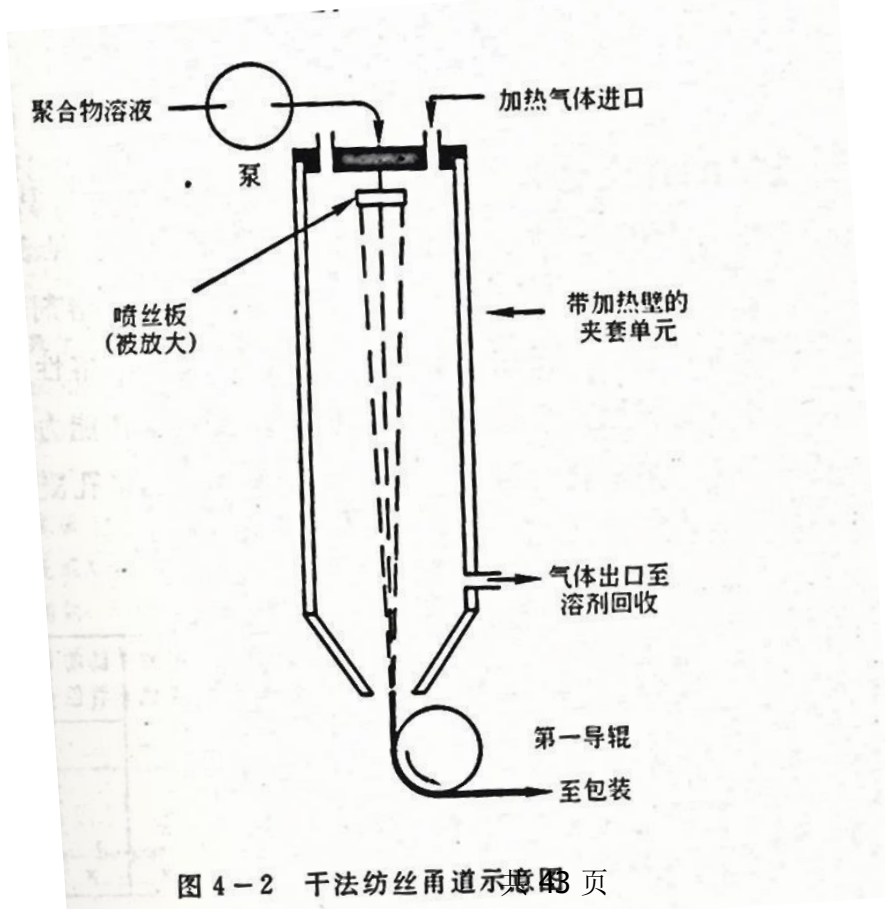


图 4-2 干法纺丝甬道示意图 43 页