

# 自由基本体聚合

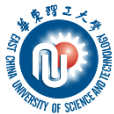
——生产工艺及设备

材料科学与工程学院

章圣苗

[shmzhang@ecust.edu.cn](mailto:shmzhang@ecust.edu.cn)





# 1 本体聚合生产工艺的特点

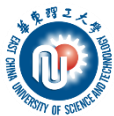
- 本体聚合：在不使用溶剂和分散介质的情况下，以少量的引发剂或光和热引发使单体进行聚合反应的方法。

根据单体和聚合物的互溶情况可分为：

均相本体聚合、非均相本体聚合；

根据反应单体的相态可分为：

气相本体聚合、液相本体聚合。



# 1 本体聚合生产工艺的特点

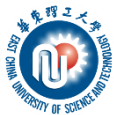
## ■ 本体聚合的主要特点：

### 主要优点：

产品的纯度高、工艺过程比较简单、三废污染小。

### 缺点：

相对发热量较大、聚合反应热排出困难；体系粘度高、温度难以稳定，分子扩散困难，聚合物分子量分布宽。



# 1 本体聚合生产工艺的特点

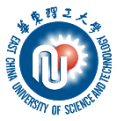
## ■ 解决本体聚合体系放热和散热这一对矛盾的措施有：

**(1) 控制聚合反应的转化率：**  
使聚合反应在较低转化率下进行，  
取决于分离过程的可行性。

**(2) 将聚合反应分步（反应器）进行：**  
将聚合反应分为前聚和后聚，问  
题主要在后聚，使用不同反应器。

**(3) 采用特殊聚合设备，强化  
聚合反应器的传热：**  
管式反应器、塔式反应器、卧  
式反应器等；框式搅拌器、螺  
带式搅拌器（ $d/D > 0.95$ ）等。

**(4) 控制“自加速效应”：**  
采用紫外光或辐射引发聚合，采  
用较低反应温度、较低引发剂浓  
度进行聚合。

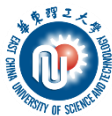


## 2 典型的本体聚合生产工艺

---

### ■ 典型的本体聚合生产工艺有：

1. 非均相本体聚合——聚氯乙烯本体聚合生产
2. 本体浇铸聚合——有机玻璃生产
3. 气相本体聚合——高压聚乙烯生产



## 2.1 非均相本体聚合——聚氯乙烯本体聚合生产

### ■ 非均相本体聚合——聚氯乙烯本体聚合生产

目前世界PVC生产中，采用该工艺生产的树脂约占世界PVC总量的10%左右。

西欧采用本体法的PVC产量占总产量的13%左右；美国占4.5%。

中国首套引进法国阿托公司的本体法PVC生产工艺和设备的装置在四川宜宾天原化工厂于1997年7月顺利投产，结束了中国无本体法生产PVC的历史。

M-PVC的生产成本要比悬浮法PVC低5%左右。比相同规模的悬浮法PVC工程投资要低10%-15%。

# 非均相本体聚合——聚氯乙烯本体聚合生产

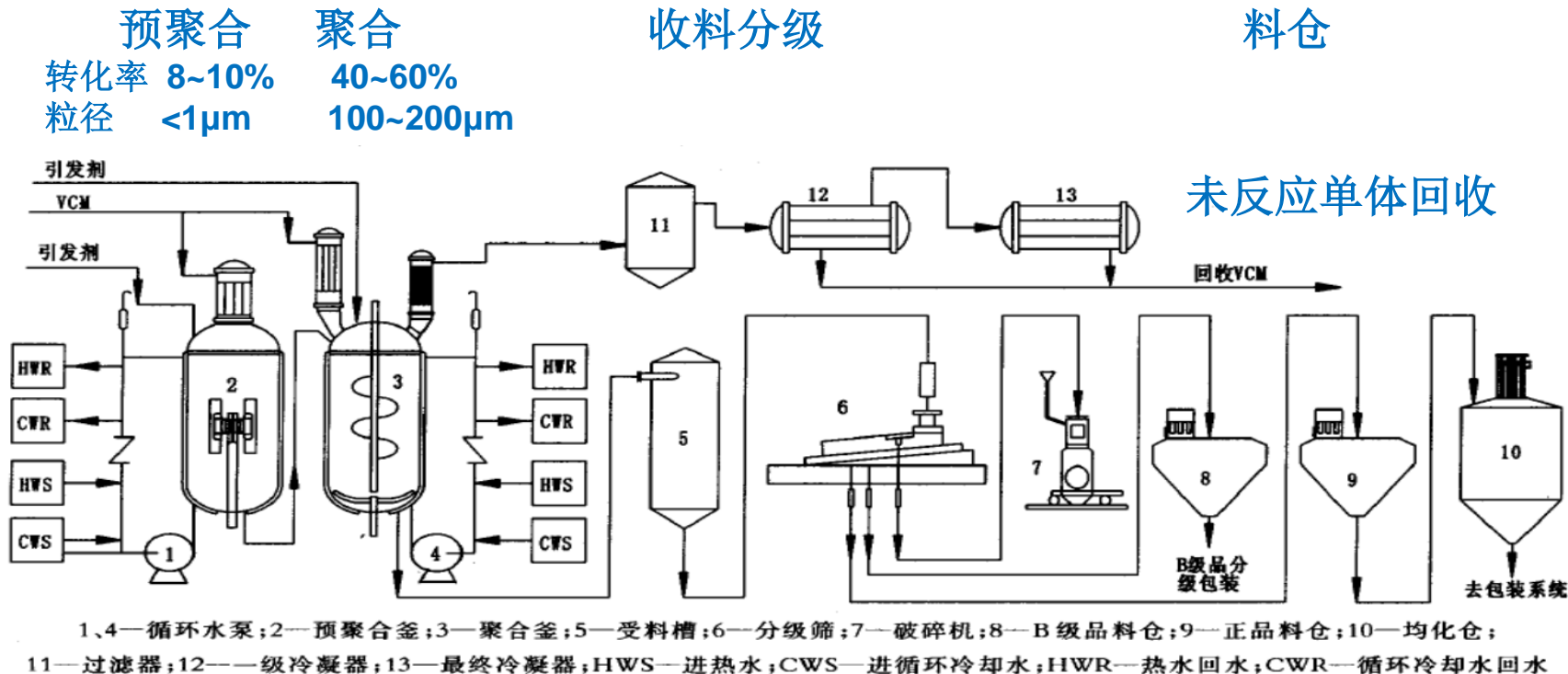
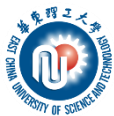


图1 聚氯乙烯本体法聚合工艺流程图



# 非均相本体聚合——聚氯乙烯本体聚合生产

- 本体法聚氯乙烯由预聚合、聚合、脱气、回收、分级、均化、储存包装等工序组成。
- 预聚合（聚合转化率达8%~12%，预聚合的周期为30~60 min，温度62~75℃，粒径 $<1\ \mu\text{m}$ ，甚至是絮状，引发剂的半衰期要短）
- 聚合（聚合周期为7~8 h，其中聚合反应时间为2~4 h； $100\sim 200\ \mu\text{m}$ ，60~70℃）  
通常一个预聚合釜搭配5~6个聚合釜
- VCM 的回收（采用釜内自压回收和真空回收VCM，90~100℃经汽提后的PVC粉料中的残留VCM 质量分数从 $3000\times 10^{-6}$ ~ $4000\times 10^{-6}$ 降至 $20\times 10^{-6}$ ~ $25\times 10^{-6}$ 。）
- 分级（A、B级）
- 均化、贮存、包装
- 典型的聚合周期为420~480 min。



# 非均相本体聚合——聚氯乙烯本体聚合生产

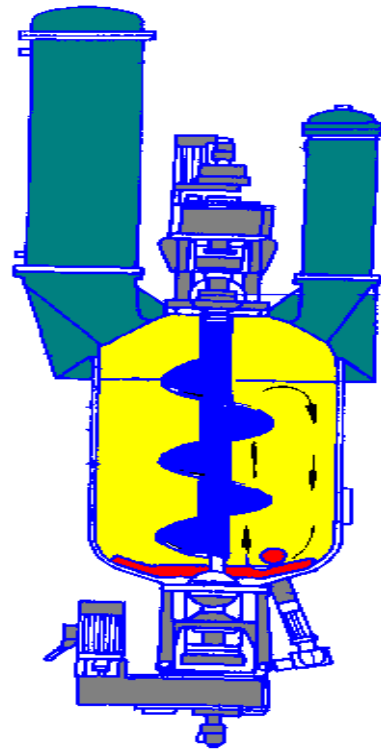
## ■ 氯乙烯本体聚合的主要设备

聚合釜配置：1台预聚合+5台后聚合。可达10万吨/年生产能力。

## ■ 预聚釜——立式聚合釜（50m<sup>3</sup>），配有涡轮搅拌器，并有立式叶片和侧壁上的挡板。

搅拌器的形式和大小，搅拌转速的大小将直接关系到预聚合种子颗粒的形态和大小。

## ■ 后聚釜——立式聚合釜（50m<sup>3</sup>），顶部的螺旋搅拌和底部的锚式搅拌。



本体聚合反应釜

## 2.2 典型的本体聚合生产工艺-有机玻璃

### ■ 本体浇铸聚合——有机玻璃生产

按单体是否预聚灌模：

单体灌模法

对模具的密封要求  
高，产品收缩率高，  
但光学性能优良。

单体预聚成浆液后灌模法（硅酸盐玻璃板材模具）

按加热方式：

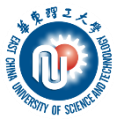
水浴法

通常用于民  
用品的生产。

空气浴法

用于生产力学性能  
要求高、抗银纹性  
能好的工业产品及  
航空用有机玻璃。

水浴法和空气浴法结合使用



# 本体浇铸聚合——有机玻璃生产

## ■ 单体预聚灌模法的主要优点：

(1) 在预聚釜内进行单体的部分聚合，可以减轻模具的热负荷；缩短单体在模具内的聚合时间，提高生产效率，保证产品质量；

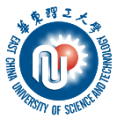
(2) 使一部分单体在模具外先行聚合，减少了其在模具内聚合时的收缩率；总的收缩率~~20%~~左右

(3) 增加粘度，从而减少在模具内的泄漏现象；

(4) 克服溶解于单体中氧分子的阻聚作用。

## ■ 单体预聚灌模法的主要缺点：

在制造不同厚度的板材时要求预聚浆的聚合程度也有所不同；预聚浆粘度大，难以除去机械杂质和气泡。



# 本体浇铸聚合——有机玻璃生产

## ■ 1. 有机玻璃生产工艺

单体

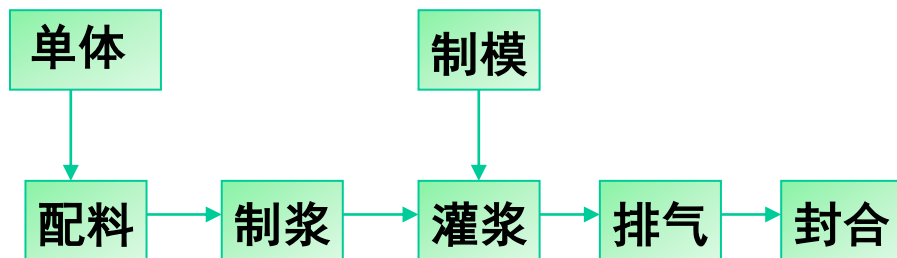


### 第一步预聚合：

搅拌将各组份混合均匀，升温至 $85^{\circ}\text{C}$ ，停止加热。调节冷却水，保持釜温在 $93^{\circ}\text{C}$ 以下，反应到粘度达到2000厘泊左右，具体根据操作要求而定。过滤，预聚浆储藏于中间槽。

# 本体浇铸聚合——有机玻璃生产

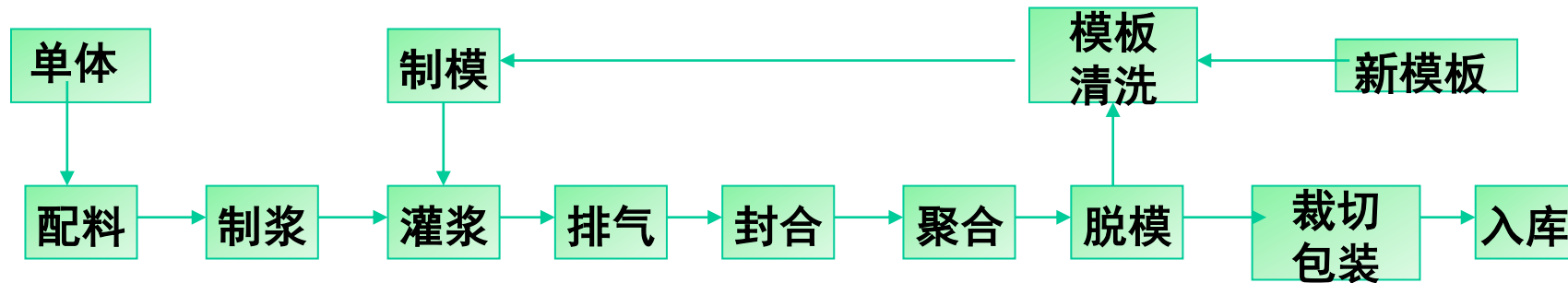
## ■ 1. 有机玻璃生产工艺



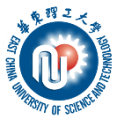
**第二步浇模：**先用碱液、酸液、蒸馏水洗清并烘干硅玻璃平板二大块，按所需成品厚度，在二块玻璃中间垫上一圈包有玻璃纸的橡胶垫条，用夹具夹好，即成一个方形模框，把一边向上斜放，留下浇铸口，把预聚浆灌腔，排出气泡，封口。

# 本体浇铸聚合——有机玻璃生产

## ■ 1. 有机玻璃生产工艺



**第三步聚合：**把封合的模框吊入热水箱（或烘房），根据板厚分别控制温度在 $25\sim 52^{\circ}\text{C}$ ，经过 $10\sim 160$ 小时，到取样检查料源硬化为止，用直接蒸汽加热水箱内水至沸腾，保持二小时，通水慢慢冷却 $40^{\circ}\text{C}$ ，吊出模具，取出中间有机玻璃板材，去边，裁切后包装。



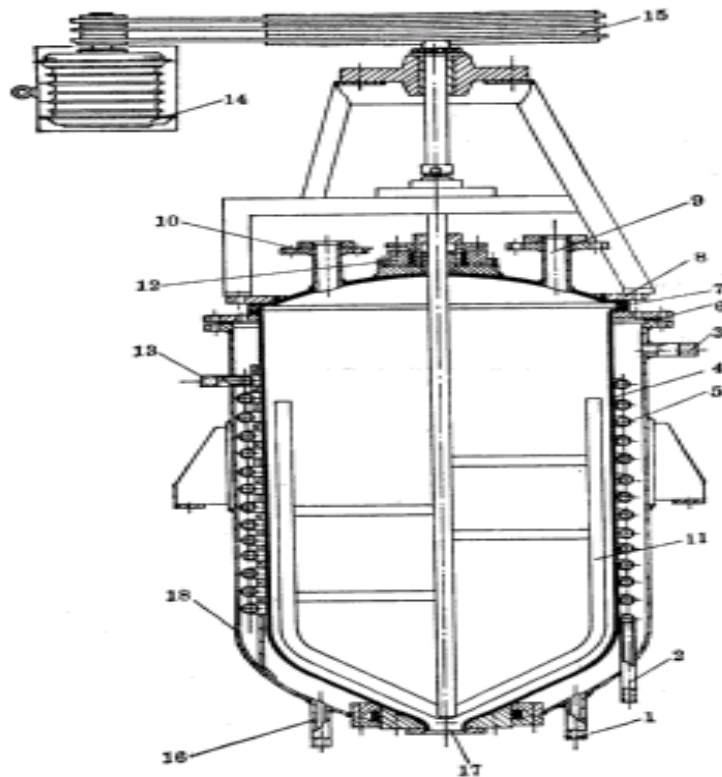
# 本体浇铸聚合——有机玻璃生产

## ■ 2. 有机玻璃生产的主要设备

有机玻璃生产的主要设备有：定型模具（板框）、热水箱（或烘房），预聚釜。

预聚釜结构图

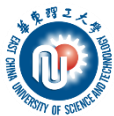
# 本体浇铸聚合——有机玻璃生产



- 1—进水管；
- 2—冷冻盐水进口；
- 3—溢水管；
- 4—釜身（不锈钢）；
- 5—冷冻水管；6—垫圈（牛皮）；
- 7—垫圈（石棉橡胶）；
- 8—釜盖法兰；9—加料管；
- 10—放空管；11—搅拌器；12—填料箱；13—冷冻盐水出口；
- 14—防爆电机；
- 15—皮带轮；16—出水管；17—浆料出口；
- 18—夹套

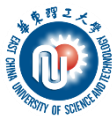
预聚釜结构图





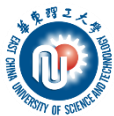
## 2.3 气相本体聚合——高压聚乙烯生产

- 聚乙烯按聚合压力可以分为**高压法**、中压法、低压法；按介质来分可以分为淤浆法、溶液法、气相法。
- 技术发展情况来看，高压法生产的LDPE是PE树脂生产中技术最成熟的方法，釜式法和管式法工艺技术均已成熟，目前这两种生产工艺技术同时并存。国外各公司普遍采用低温高活性催化剂引发聚合体系，可降低反应温度和压力。
- 高压法生产LDPE将向大型化、管式化方向发展。而低压法生产HDPE和LLDPE，主要采用钛系和络系催化剂，欧洲和日本大多采用钛系催化剂，而美国大多采用络系催化剂。



# 气相本体聚合——高压聚乙烯生产

- 目前全球聚乙烯的产量已经达到7500万吨 / 年，从世界聚乙烯工艺的开发进程可以看出目前世界上聚乙烯生产工艺的发展趋势是高压法所占份额将逐渐减少，而气相法由于流程较短、投资较低等特点发展较快，目前的生产能力约占世界PE总生产能力的34%，新建的LLDPE装置近70%采用气相法技术。
- 所谓高压聚乙烯是将乙烯压缩到150~250Mpa的高压条件下，用氧或过氧化物为引发剂，于200℃左右的温度下经自由基聚合反应而制得。
- 乙烯气相本体聚合具有以下特点：
  - (1) 聚合热大 95.0 KJ/mol ； (2) 聚合转化率低；
  - (3) 易发生链转移； (4) 存在一个压力和氧浓度地临界关



# 气相本体聚合——高压聚乙烯生产

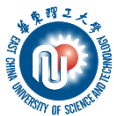
## ■ 1. 高压聚乙烯的生产工艺

主要原料：

- 乙烯（气体），纯度 $>99.95\%$ ；乙烯高压聚合单程转率不高（单体单程转化率 $15\sim30\%$ ），大量单体要循环使用。
- 工业常用过氧化物为引发剂，和（白油）配成油溶液。釜式反应器在乙烯进料口加入，管式反应器分端口加入，通过加入速度控制反应速度，管式反应器还可以分段加入不同引发剂以控制产品品种。

其他原料：

- 分子量调节剂及各种添加剂（抗氧剂、紫外线吸收剂、润滑剂、开口剂、抗静电剂等等）。



# 气相本体聚合——高压聚乙烯生产

## ■ 1. 高压聚乙烯的生产工艺

高压聚乙烯生产工艺的两种方法：

**釜式法：**大都采用有机过氧化物为引发剂，反应压力较管式法低，物料停留时间长。

**管式法：**引发剂是氧或过氧化物，反应器内的压力分布和温度分布大，反应时间短，所得聚合物支链少，分子量分布宽，适宜制造薄膜制品及共聚物。

开发大型管式反应器是生产LDPE的趋势，釜式工艺变得越来越过时，但是二台釜式反应器串联操作技术的开发，使得釜式反应器工艺的生产成本可与管式反应器竞争。住友化学公司在这种反应器配置方面较有经验，二台釜式反应器串联可使乙烯生成PE的转化率至少提高达到35%，装置产量提高达50%，同时生产同量PE的电力消耗降低，从而生产每吨PE的可变生产费用可降低约25%。

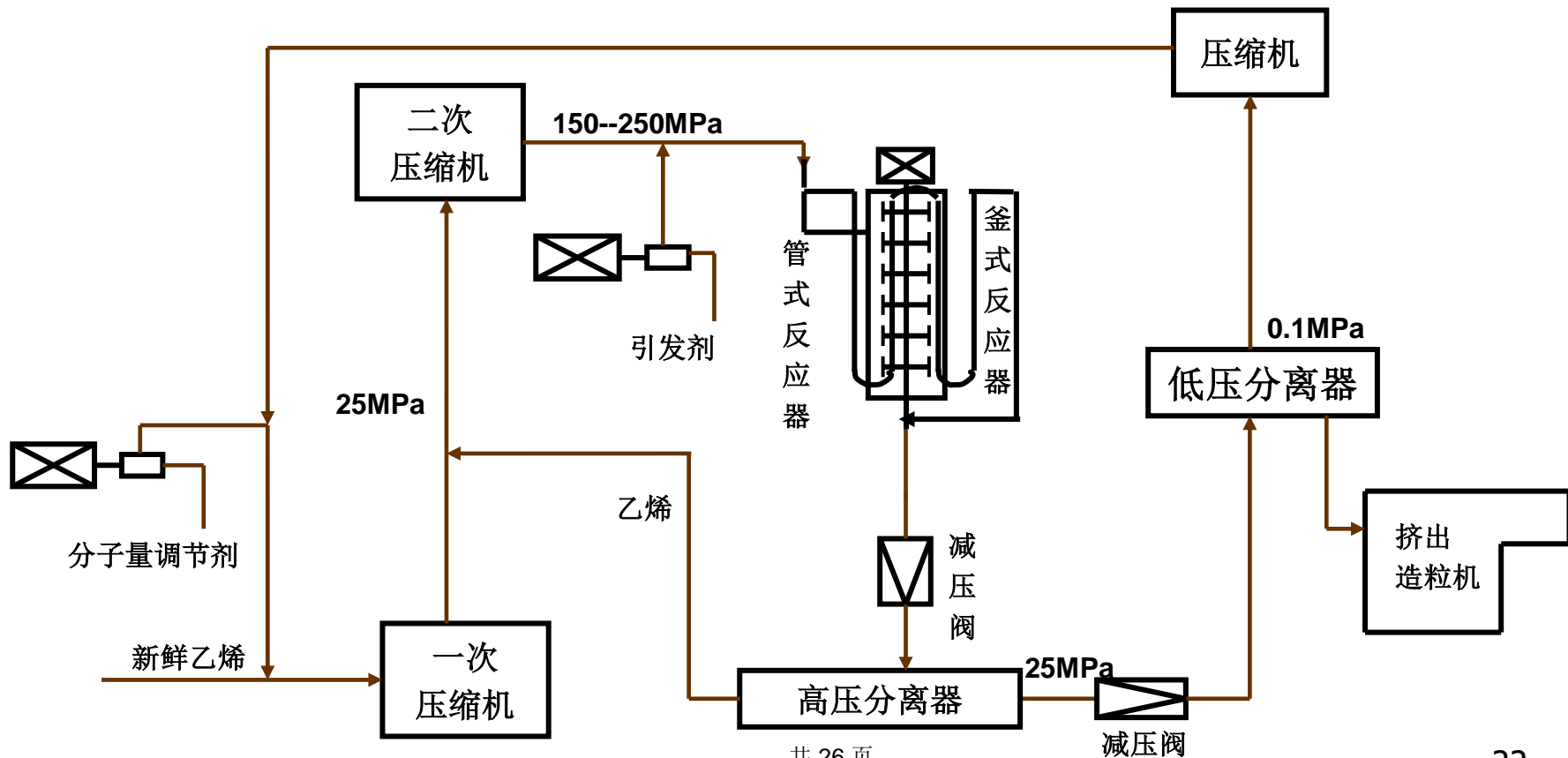


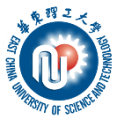
# 气相本体聚合——高压聚乙烯生产



共 26 页  
高压聚乙烯生产装置

# 乙烯高压聚合生产流程





# 气相本体聚合——高压聚乙烯生产

## ■ 2. 影响乙烯聚合反应的主要因素

### (1) 压力的影响

操作压力：110~250MPa

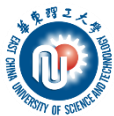
提高聚合体系的压力，通常将使聚合物分子量增加，同时使聚乙烯分子链中的支链度及乙烯基含量降低，导致产品密度增大

### (2) 温度的影响

操作温度：130 °C~280 °C

温度升高将使聚合物的分子量相应降低，聚乙烯分子链中的支链度及乙烯基含量升高，使产品的密度和抗老化能力下降。





# 气相本体聚合——高压聚乙烯生产

## ■ 2. 影响乙烯聚合反应的主要因素

### (3) 引发剂的影响

引发剂的用量将影响聚合反应速率和分子量，引发剂用量增加，聚合反应速率加快，分子量降低。生产上，引发剂用量通常为聚合物质量的万分之一。

### (4) 链转移剂的影响

常用的链转移剂有丙烷、氢、丙烯等。

### (5) 单体纯度的影响

乙烯单体中杂质越多，会造成聚合物分子量降低，且会影响产品各种性能，工业上，对乙烯的纯度要求超过99, 95%。



# 气相本体聚合——高压聚乙烯生产

## ■ 3. 高压聚乙烯生产聚合反应设备

主体设备：反应器 { 釜式反应器（全混流，分子量分布窄）  
管式反应器（平推流，分子量分布宽）



高压聚乙烯生产管式反应器

$\Phi = 2.5 \sim 7.5 \text{cm}$

$D/L = 1/250 \sim 1/40000$

材质：高压合金钢管

# 高压聚乙烯聚合釜示意图

