

# 聚合物制备工程

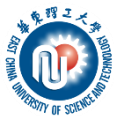
材料科学与工程学院

章圣苗

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

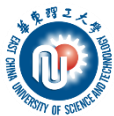
徐汇校区实验一楼222室





# 绪论

- **聚合物制备工程是研究工业聚合反应过程的重要课程，是高分子材料科学和化学工程科学的交叉课程。通过本课程的学习，旨在初步掌握工业聚合反应工程的实施方法，熟悉高聚物典型产品的生产过程。为从事高聚物合成生产，聚合过程工程技术开发打下基础。**

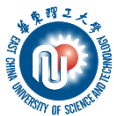


# 绪论

## ■ 课程安排

序号	名称	课时
1	绪论	2
2	高聚物合成的原料准备	2
3	高聚物合成生产工艺	20
4	聚合反应工程分析	18
5	聚合反应器	6
	复习、考试	

**总学时：48**



# 课程成绩核定

---

课程总成绩：考试**70%**+**30%**平时成绩

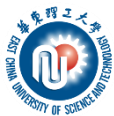
一、考试成绩（期末考试）

二、平时成绩计算

**1**、课堂点名（不定期点名）

**2**、平时作业（**4**次作业）

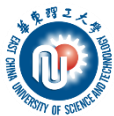
**3**、课堂表现、互动提问



# 本课程的主要内容：

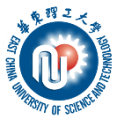
---

- 1 绪论（2学时）
  - 1.1 高分子合成工业的发展过程
  - 1.2 我国高分子材料合成工业现状
  - 1.3 21世纪高分子材料合成工业的发展趋势
  - 1.4 高分子合成工业开发的内容
- 2 高聚物合成的原料准备（2学时）
  - 2.1 生产单体的原料路线
  - 2.2 聚合原料的准备和精制
  - 2.3 催化剂（或引发剂）的配制



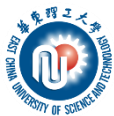
# 本课程的主要内容：

- 3 高聚物合成生产工艺（20学时）
  - 3.1 自由基聚合生产工艺
    - 3.1.1 本体聚合生产工艺(有机玻璃, 高压聚乙烯等)
    - 3.1.2 乳液聚合生产工艺(丁苯橡胶, 聚氯乙烯等)
    - 3.1.3 悬浮聚合生产工艺(聚氯乙烯等)
    - 3.1.4 溶液聚合生产工艺(腈纶等)
  - 3.2 离子聚合和配位聚合生产工艺(聚丙烯, 聚乙烯等)
  - 3.3 缩聚生产工艺
    - 3.3.1 热塑性高聚物生产工艺(涤纶, 尼龙等)
    - 3.3.2 热固性高聚物生产工艺(酚醛树脂, 环氧树脂等)
  - 3.4 逐步加成聚合物生产工艺



# 本课程的主要内容：

- 4 聚合反应工程分析（18学时）
  - 4.1 化学反应工程基础
    - 4.1.1 均相反应动力学
    - 4.1.2 理想流动和理想反应器的设计
    - 4.1.3 连续流动反应器的停留时间分布
    - 4.1.4 流动模型
    - 4.1.5 返混对化学反应的影响
    - 4.1.6 混合态对化学反应的影响
  - 4.2 连锁聚合工程分析
    - 4.2.1 间歇聚合时的聚合度和聚合度分布
    - 4.2.2 连续聚合时的聚合度和聚合度分布
  - 4.3 缩聚反应工程分析
    - 4.3.1 间歇聚合时的聚合度和聚合度分布
    - 4.3.2 连续聚合时的聚合度和聚合度分布
  - 4.4 自由基共聚工程分析



# 本课程的主要内容：

---

- 5 聚合反应器（6学时）
  - 5.1 聚合反应器的种类
  - 5.2 搅拌聚合釜内流体的流动与混合
    - 5.2.1 搅拌聚合釜的结构和流体流动状况
    - 5.2.2 搅拌聚合釜的搅拌功率
    - 5.2.3 搅拌器的流动特性
    - 5.2.4 搅拌器的混合特性
    - 5.2.5 搅拌器的分散特性
  - 5.3 搅拌聚合釜的传热
    - 5.3.1 搅拌聚合釜传热方式
    - 5.3.2 搅拌聚合釜的工程分析与计算
    - 5.3.3 搅拌聚合釜的热稳定性





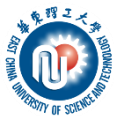
# 1.1 高分子合成工业的发展过程

天然高分子材料：天然纤维、天然橡胶、天然树脂、动物的皮革、毛丝等。

19世纪中期：改性天然高分子材料，如：硫化天然橡胶、赛璐璐（硝酸纤维素）、人造丝等。

20世纪：工业化人工合成高分子材料，如：酚醛树脂、丁苯橡胶、尼龙-66、聚氯乙烯等等。

进入21世纪：新材料的发展已成为高新技术的三大支柱之一。



# 1.1 高分子合成工业的发展过程

天然有机材料

蚕丝、羊毛、皮革、棉花、木材及天然橡胶等。

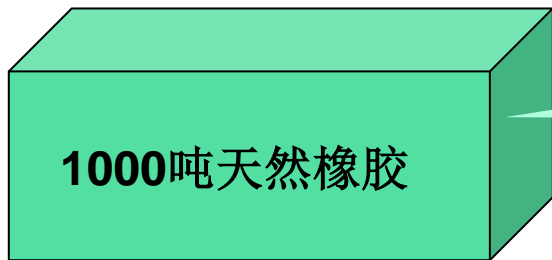


高分子合成材料

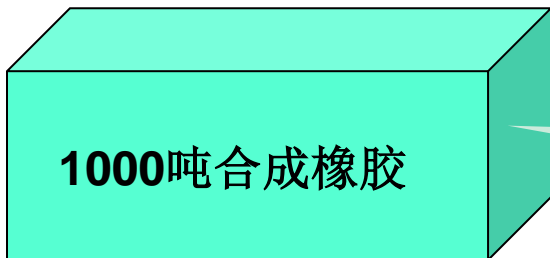
塑料、合成纤维、合成橡胶、涂料、粘合剂、离子交换树脂等材料。

塑料可以代替大量钢材、有色金属、木材、塑料薄膜等；  
合成纤维比天然纤维（棉花、羊毛、蚕丝等）更为牢固耐久。

# 1.1 高分子合成工业的发展过程



**300万株橡胶树**  
**5000名农业工人**  
**三万亩地**



**10名工人**  
**10亩地**

# 1.1 高分子合成工业的发展过程

**例1.** 生产1 kt天然橡胶，要300万株橡胶树，占地约3万亩，而且需5000-6000人。而生产1 kt合成橡胶，厂房占地仅10亩左右，仅需几十人。现代化的合成橡胶生产装置一条生产线年产量可高达5-8万t。年产100万t天然橡胶可节约1000万亩土地，节约种植劳动力500万人。

**例2.** 一个年产10万t合成纤维工厂相当于200多万亩棉田的产量，也相当于2000万多头绵羊的年产毛量，我国如能年产100万t合成纤维，可节约2000多万亩土地，可养活3000-4000万人口。



# 1.1 高分子合成工业的发展过程

人类社会早期就开始了天然高分子材料的利用，包括蚕丝、羊毛、皮革、棉花、木材及天然橡胶等。

1855年，英国人由硝酸处理纤维素制得塑料(赛璐珞)，以后又相继制成人造纤维。80年代末期用蛋白质-乳酪素为原料获得了乳酪素塑料。它们又叫做半合成材料。

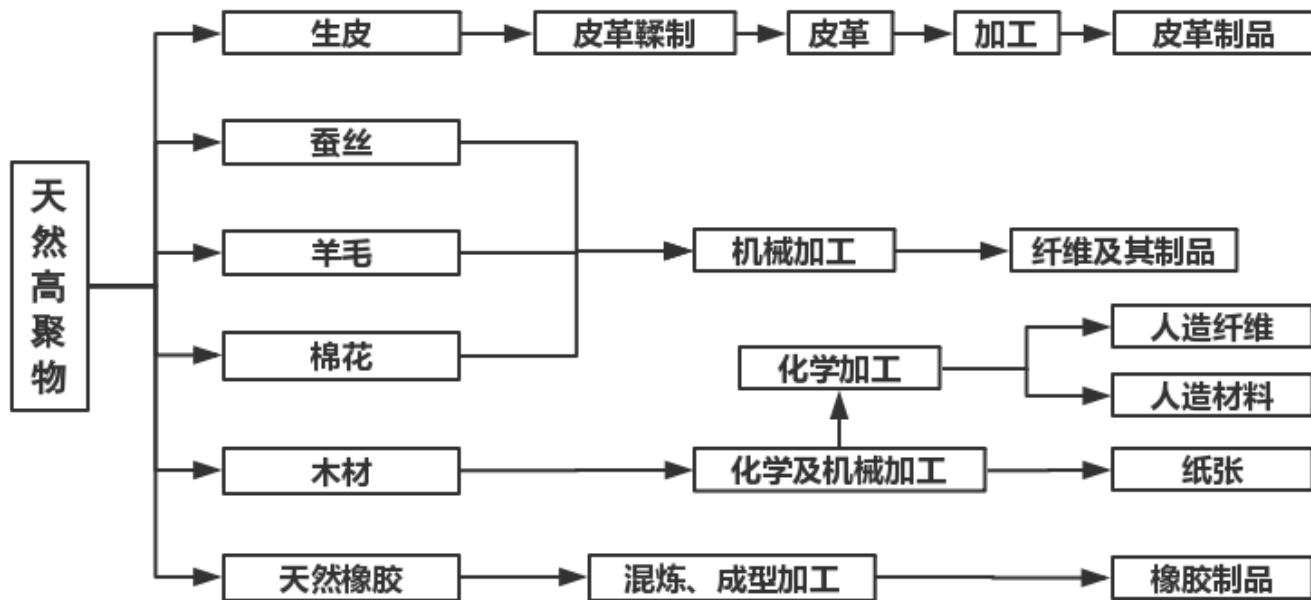
早期，我国劳动人民利用天然桐油，经适当处理制成油漆。

19世纪中期，开始通过化学反应对天然高分子材料进行改性。

1839年，美国人发明了天然橡胶的硫化。

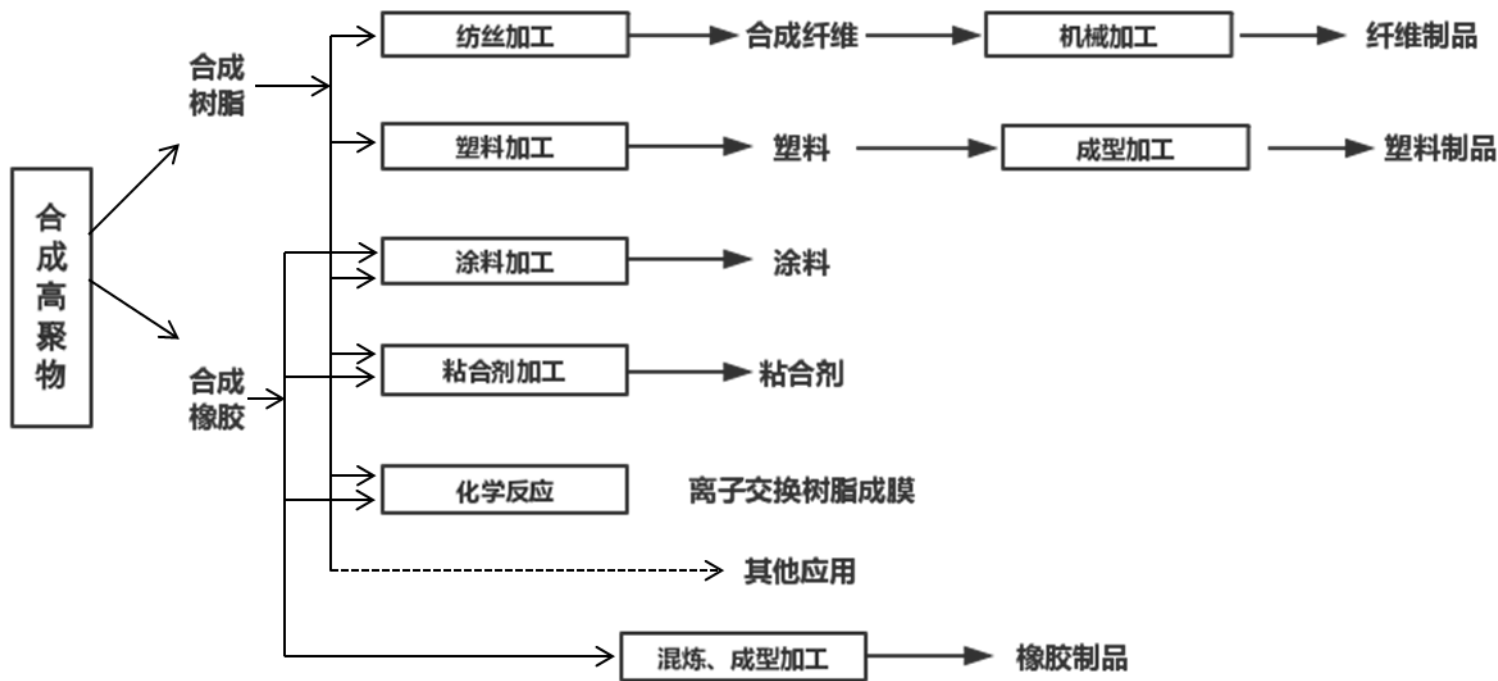
1883年，法国人发明了用乙酸酐与纤维素制人造丝(粘胶纤维)。

# 1.1 高分子合成工业的发展过程

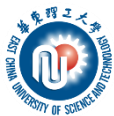


天然高聚物的发展历程

# 1.1 高分子合成工业的发展过程



合成高聚物的发展历程



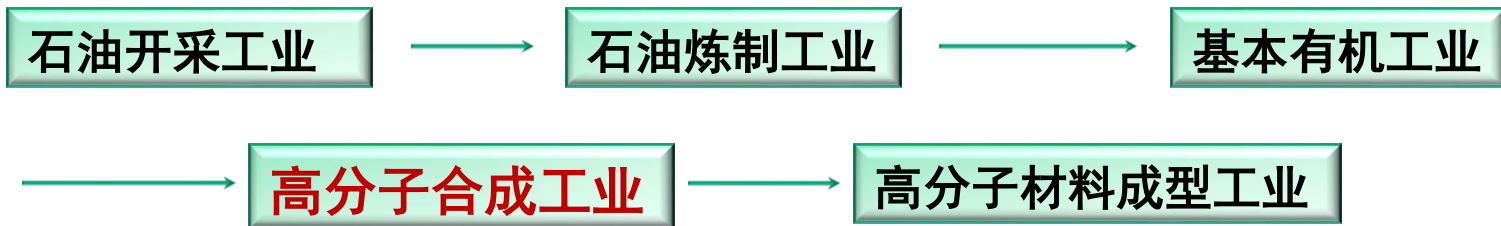
# 1.1 高分子合成工业的发展过程

高分子材料发展的两个阶段：

〈一〉、以煤和粮食为原料的阶段；

〈二〉、以石油为原料的阶段。

石油原料路线：





- 以三大合成材料(合成树脂、合成纤维、合成橡胶)为代表的高分子合成材料工业为农业、机械、交通、建筑、电子、信息等行业的发展提供了必需的材料。



农用材料

# 高分子材料在国民经济和社会发展中的作用

- 以三大合成材料(合成树脂、合成纤维、合成橡胶)为代表的高分子合成材料工业为农业、机械、交通、建筑、电子、信息等行业的发展提供了必需的材料。



机械材料



包装材料

# 高分子材料在国民经济和社会发展中的作用

- 以三大合成材料(合成树脂、合成纤维、合成橡胶)为代表的高分子合成材料工业为农业、机械、交通、建筑、电子、信息等行业的发展提供了必需的材料。



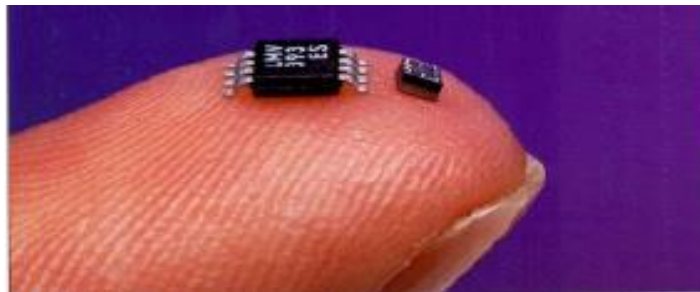
建筑材料



交通材料

# 高分子材料在国民经济和社会发展中的作用

- 以三大合成材料(合成树脂、合成纤维、合成橡胶)为代表的高分子合成材料工业为农业、机械、交通、建筑、电子、信息等行业的发展提供了必需的材料。



电子、信息材料

# 高分子材料在国民经济和社会发展中的作用

- 涂料：保护着世界上数以亿吨计的钢铁免遭腐蚀，并使建筑、机电产品、家具等变得丰富多彩、质量可靠。



特氟龙不粘涂料



内墙涂料和家具涂料

# 高分子材料在国民经济和社会发展中的作用

- 粘合材料：保证材料原有性能的前提下，可以把各种性能各异的基材结合在一起。



模型用粘结剂



高温（耐火砖）粘结剂

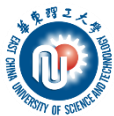
# 高分子材料在国民经济和社会发展中的作用

- 功能高分子材料：包括高分子分离膜、感光高分子材料、光导纤维、变色高分子材料、高分子液晶、超电导高分子材料、光电导高分子材料、压电高分子材料、热电高分子材料、高分子磁体、医用高分子材料、高分子医药以及仿生高分子材料等。
- 功能高分子材料是军事技术、电子信息技术、医疗卫生以及国民经济各个领域迫切需要的具有高性能、新功能的材料。是当今在材料应用和研究工作十分活跃领域。



具有形状记忆功能的材料





# 1.2我国高分子材料合成工业现状

我们古代祖先早已经使用各种天然高分子材料，创造了灿烂的华夏文明。

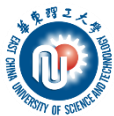
(1) 19世纪末期才开始出现天然高分子加工工业。

(2) 1949年，我国主要合成树脂产量约200t，合成橡胶也约200t。

(3) 新中国成立后，我国的高分子材料合成工业从无到有、从小到大，发展至今已形成一个完整的工业体系。

(4) 目前，各类材料生产配套、产品品种基本齐全，已广泛用于国民经济和生活的各个领域。相继建成若干大型石油化工基地如燕山、兰州、吉林、大庆、齐鲁、金山、仪征、高桥。





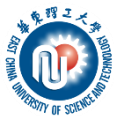
# 1.2我国高分子材料合成工业现状

(5) 我国的高分子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、高附加值的功能高分子材料在国内尚缺少工业产品。

(6) 生产出的产品质置档次低，且成本高，规模小，缺乏竞争力。例如，1995年我国有涂料生产企业4544家，是美国的9倍，而人均涂料年产量仅有美国的九分之一。

(7) 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，但是还没有很好的消化吸收，继续创新能力不足。

(8) 由于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高分子材料几乎与国内生产总量相当。

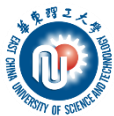


# 1.2我国高分子材料合成工业现状

(9) 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，但是还没有很好的消化吸收，继续创新能力不足。

(10) 由于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。

(11) 目前我国进口的主要高分子材料几乎与国内生产总量相当。



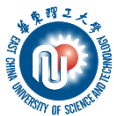
## 1.2.1 我国高分子材料合成工业发展趋势

### (1) 扩大产能及装置大型化

近几十年来，石化工业不断向大型化、超大型化方向发展，一定条件范围内，规模与成本成反比关系。

例如，乙烯装置的经济规模已从1万吨/年，持续增长为30万t/年、60万t/年。在21世纪将达到100万t/年以上。全球最大的单系列聚丙烯装置规模为95万t/年。

国内目前正在积极向大型化发展，多家企业正在将乙烯产能扩大到60万-70万t/年，在建的聚烯烃装置的规模大都在20万-40万t/年的水平。



## 1.2.1 我国高分子材料合成工业发展趋势

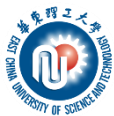
### (2) 产品结构调整

我国目前的产品尚存在结构不合理，与国外相比，同样是聚乙烯和聚丙烯我国仅有200多个牌号，而国外则超过数千种；低密度聚乙烯国内有143个牌号的生产技术，经常生产的只有30个，而且主要是通用膜、农膜、包装膜，其中占产量60%的薄膜牌号基本上是‘大路货’。

### (3) 加强高分子材料科学与工艺学的理论基础研究

### (4) 催化剂的重大作用

催化剂的研究改进方向主要是提高催化效率以增加生产能力和生产效率并降低成本，追求更高的催化效率仍然是合成材料技术进步的重要目标。



## 1.2.1 我国高分子材料合成工业发展趋势

---

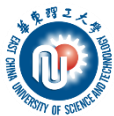
(5) 合成、加工与应用的一体化

(6) 计算机、信息技术迅速推广应用

计算机和信息技术与化学工业的结合和渗透，正成为产业升级的主要内容和推动力之一，生产过程和经营过程的集成化与科学化，是当前高分子材料工业计算机化和信息化的主要特征。

(7) 发展清洁生产，注重可持续发展

(8) 增强技术创新能力，培养高素质人才

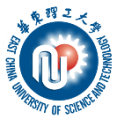


## 1.2.1 我国高分子材料合成工业发展趋势

我国的高分子材料合成工业从无到有、从小到大，发展至今已形成一个完整的工业体系。我国大宗化工材料已在世界占有重要地位，已有多种高分子材料重要品种的生产能力进入了世界前几名。

我国高分子合成工业存在的劣势：

- 1、生产能力不足。目前我国进口的主要高分子材料总量几乎与国内生产总量相当。
- 2、品种牌号太少，继续创新能力不足。
- 3、信息技术的应用差距大。我国还没有全面普及DCS控制系统。
- 4、技术储备不足，技术创新力度小。



# 1.3 21世纪高分子材料合成工业的发展趋势

## 扩大产能及装置大型化

规模与成本成反比——规模经济

近几十年来，石化工业不断向大型化、超大型化方向发展。

### (1) 扩大产能

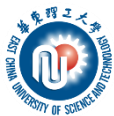
乙烯装置的产能变化：

11万吨/年 → 30万吨/年 → 60万吨/年 → 80—90万吨/年  
→ 100万吨/年

### (2) 装置大型化

核心设备：聚合反应釜。 以PVC为例，聚合釜体积变化：

7M<sup>3</sup> → 13.5M<sup>3</sup> → 33M<sup>3</sup> → 80M<sup>3</sup> (天津)  
→ 127M<sup>3</sup> (日本) → 200M<sup>3</sup> (德国)



# 1.3 21世纪高分子材料合成工业的发展趋势

## 产品结构调整

目前我国产品所面临的问题：结构不合理、品种牌号单一、档次低、附加值低等。

### 解决对策：

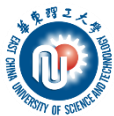
1、研究开发差别化产品并迅速投入生产

2、努力解决产品成本高、质量波动的问题

3、对传统企业进行扩大、重组，提高市场竞争力

4、企业必须强化质量管理、提高生产技术水平、更积极地采用新工艺、新设备和先进地控制系统，使质量稳定提高。

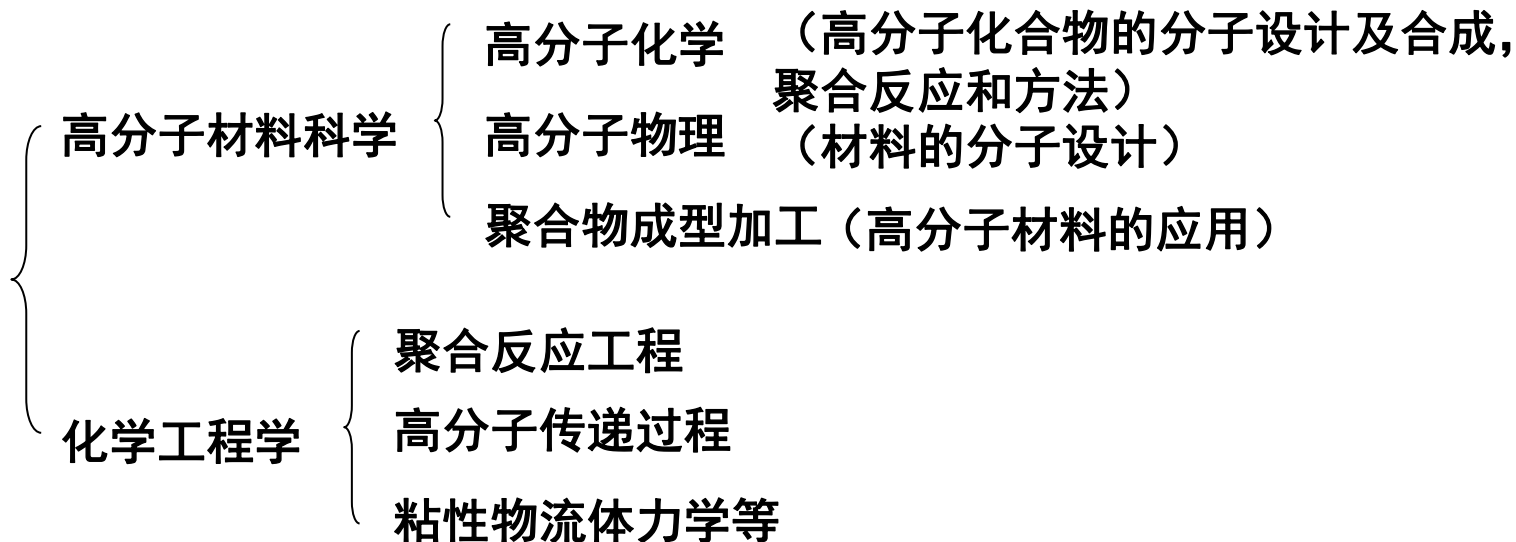


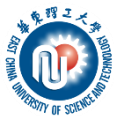


# 1.3 21世纪高分子材料合成工业的发展趋势

## 高分子材料科学与化学工程学的理论基础作用

聚合物制备工程理论基础





# 1.3 21世纪高分子材料合成工业的发展趋势

## 催化剂的重大作用

催化剂的研究改进方向：

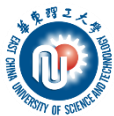
(1) 提高催化效率以增加生产能力和生产效率并降低成本；

- ① 提高了催化效率；
- ② 改变了聚合工艺（聚合后处理大大简化）。

(2) 改进催化剂来提高聚合物性能。

茂金属催化剂/甲基铝氧烷高效催化剂体系

- 特点：
- ① 单活性中心，有极高的选择性
  - ② 反应活性比普通Ziegler-Natta催化剂高得多



## 1.3 21世纪高分子材料合成工业的发展趋势

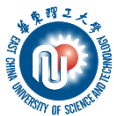
### 合成、加工—应用的一体化

(1) 合成是高分子材料创新的主要源泉，是新技术和现有技术改进中的关键因素。

(2) 但随着装置大型化，依靠合成开发新牌号产品的成本越来越高，而依据测试、加工应用研究成果可以很方便地利用二次加工手段开发新产品。

(3) 测试、加工应用研究已变成了开发新产品最直接、最重要地途径之一。

(4) 以生产企业为主体，材料科学与材料工程，生产与研究、教学与科研地密切结合，形成一个产、学、研统一体。



# 1.3 21世纪高分子材料合成工业的发展趋势

## 计算机、信息技术迅速推广应用

当前高分子材料工业计算机化和信息化的主要特征：生产过程和经营过程的集成化与科学化。

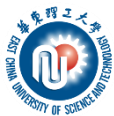
计算机和信息技术在高分子材料工业中的主要应用有：

(1) 采用更精确的数学模型进行分子设计，推动新的高分子材料研究开发；

(2) 化工过程的模拟与工艺放大，最常用的是流程模拟和单元过程模拟；

(3) 建立柔性生产系统，通过多级计算机系统，把生产工艺中若干独立生产单元组的物料流和信息流、能源流结合起来，集中进行调度，分散进行控制。

•TCS柔性控制系统。 •计算机集成信息系统（CIIS）； •集散控制系统（DCS）



# 1.3 21世纪高分子材料合成工业的发展趋势

## 发展清洁生产、注重可持续发展

清洁生产是可持续发展的重要技术手段，是在满足人类对产品需求的同时又在保持生态多样性的前提下提高资源和能源的利用率。

聚合物生产的环保要求一般是指：

**聚合物产品 环保化和 聚合物生产过程 环保化。**

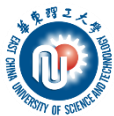
清洁生产可采用四个等级进行控制：

(1) 提高化学反应转化率和选择率，减少污染来源，实现“**零排放**”；

(2) 将不可避免的废料经过处理，作为原料再**循环利用**；

(3) 将不可循环的废料进行无毒化**有效处理**，使其对环境的影响降到最小；

(4) 将处理过的“三废”有选择的向环境（水域、大气）**合理排放**。



## 1.3 21世纪高分子材料合成工业的发展趋势

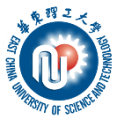
### 增强技术创新能力、培养高素质人才

技术创新包括基础研究、应用研究、试验开发、生产应用及销售五个阶段。

技术创新方法：

- (1) 首先着眼市场容量；
- (2) 必须适应用户的各种标准；
- (3) 把下游产品的变动也作为材料新产品开发工作的组成部分；
- (4) 最求最大市场效益；
- (5) 为保持产品的旺销，必须不断开发、不断改进、不断推出新牌号。

发展我国的高分子材料工业，关键在人才。



# 1.4 高分子合成工业的开发内容

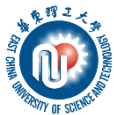
## 高分子合成工业的特点

高分子合成工业的任务就是在工业反应器中将单体变成聚合物。涉及两个过程：聚合反应过程和反应物料体系在工业反应器内的复杂传递过程。

与低分子化学反应相比，聚合反应的实施具有以下特点：

(1) 根据单体特性的不同，有着多种多样的聚合反应机理、物系组成和聚合产物的类别，对各个类型的体系又都有其本身的物理和化学特性，并且采用不同的聚合方法。

(2) 考察聚合产物的平均分子量及分子量分布、产物分子的结构和空间排列状况。



# 1.4 高分子合成工业的开发内容

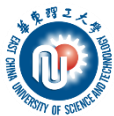
## 高分子合成工业的特点

(3) 聚合反应随着聚合过程的进行物料分子量增加，粘度急剧上升，其流变状况多为非牛顿流体或多向流体，因此在物料的流动、搅拌、混合方面产生一系列问题。

(4) 聚合反应过程中放热和散热的矛盾特别尖锐，往往成为过程开发中的关键所在。

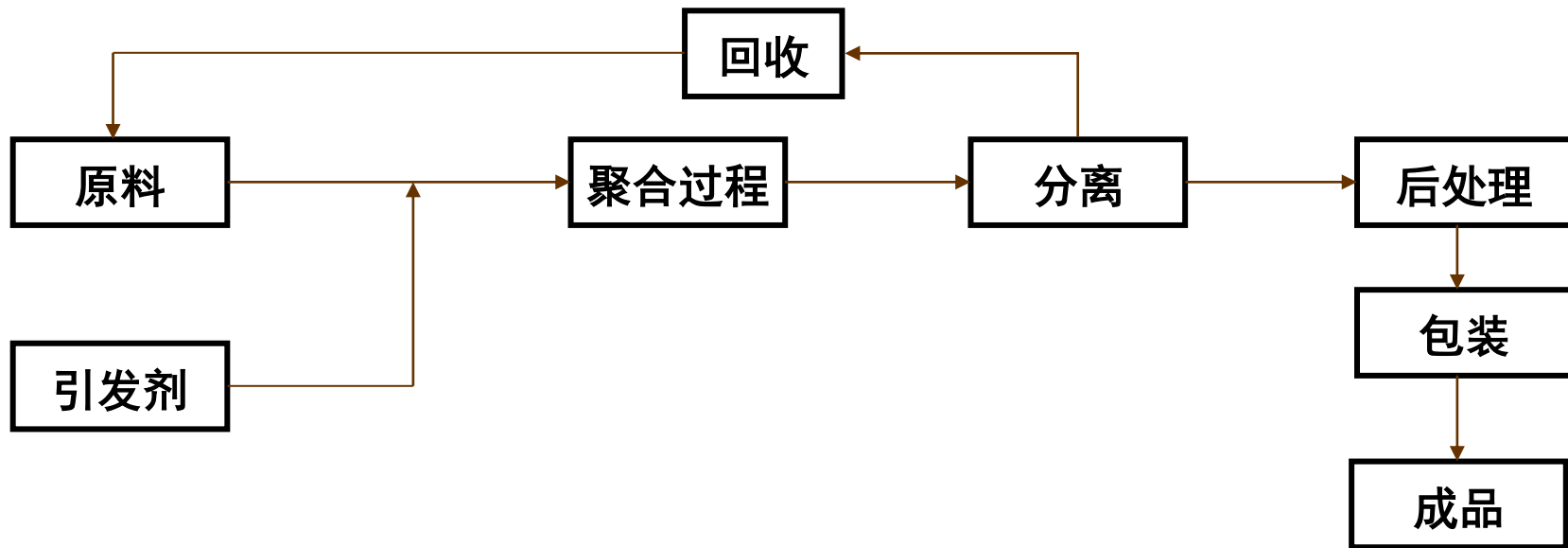
(5) 聚合反应工程的理论发展落后于高分子合成工业的发展，使得高分子合成工业的发展相对于其他化学工业的发展要困难得多。

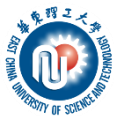




# 1.4 高分子合成工业开发的内容

高分子合成工业过程：





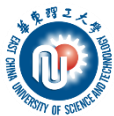
# 1.4 高分子合成工业开发的内容

## 高分子合成工业开发：

高分子合成工业**工艺**开发：结合聚合反应的特性选择聚合方法，确定聚合反应条件。

高分子合成工业**工程**开发：核心任务是聚合反应器的开发。

为特定的聚合反应选择聚合方法；为特定的聚合方法选择聚合反应器。这就是高聚物合成工业所面临的主要任务。



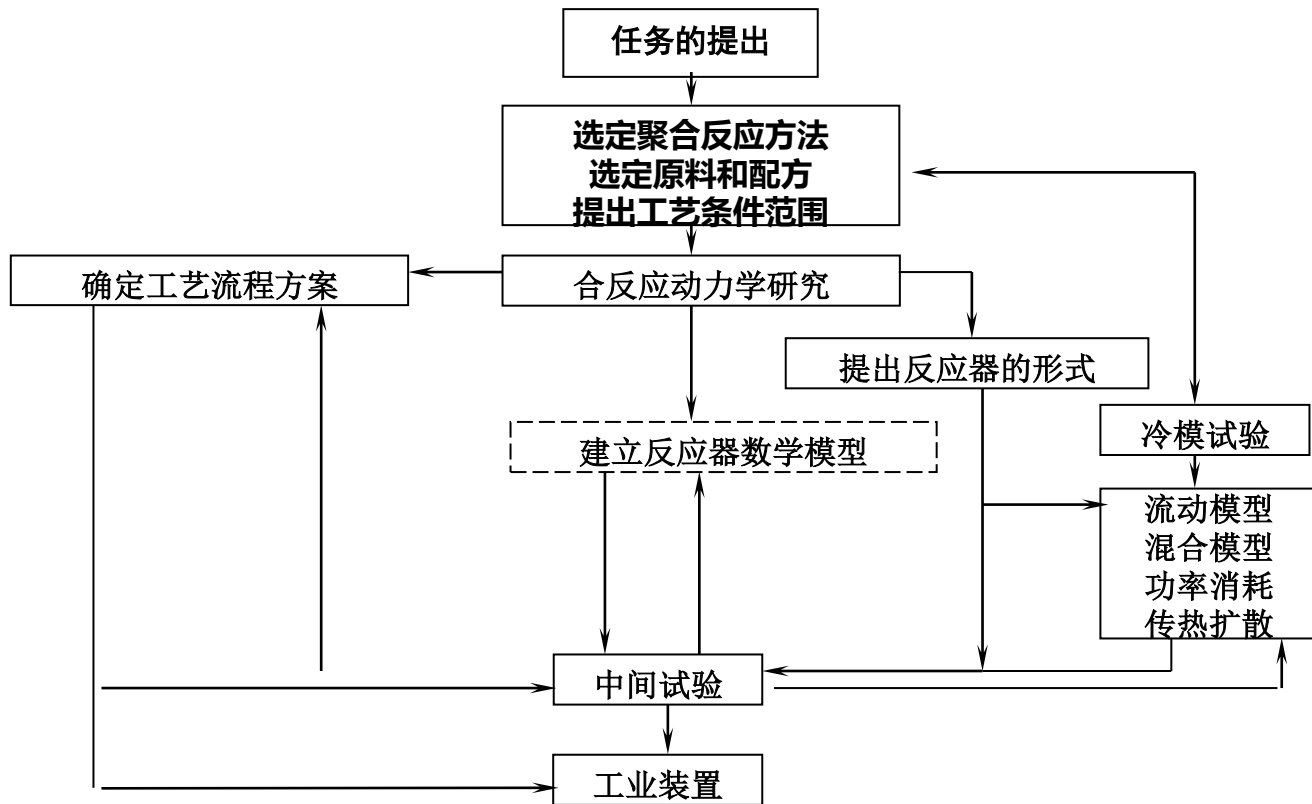
# 1.4 高分子合成工业开发的内容

---

其具体内容可分解为：

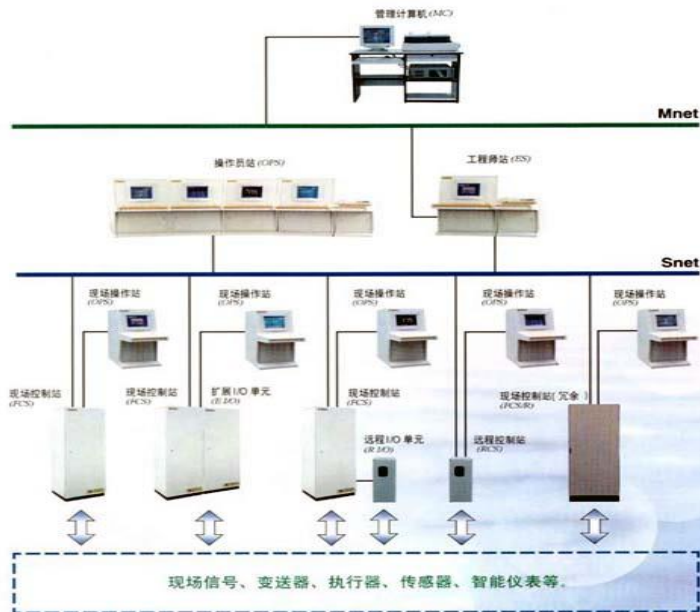
- (1) 确定高聚物合成的工艺路线；
- (2) 解决高聚物合成的方法；
- (3) 确定高聚物合成的工程设备；
- (4) 确定高聚物合成的操作工艺条件；
- (5) 改进和强化现有反应技术和设备的能力，实现反应过程的最优化；
- (6) 指导和解决反应过程开发中的放大问题。

# 1.4 高分子合成工业开发的内容



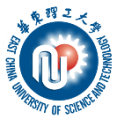
# FB-2000DCS分散型控制系统

FB-2000DCS 分散型控制系统  
FB-2000 Distributed Control System



# 1.4 高分子合成工业开发的内容

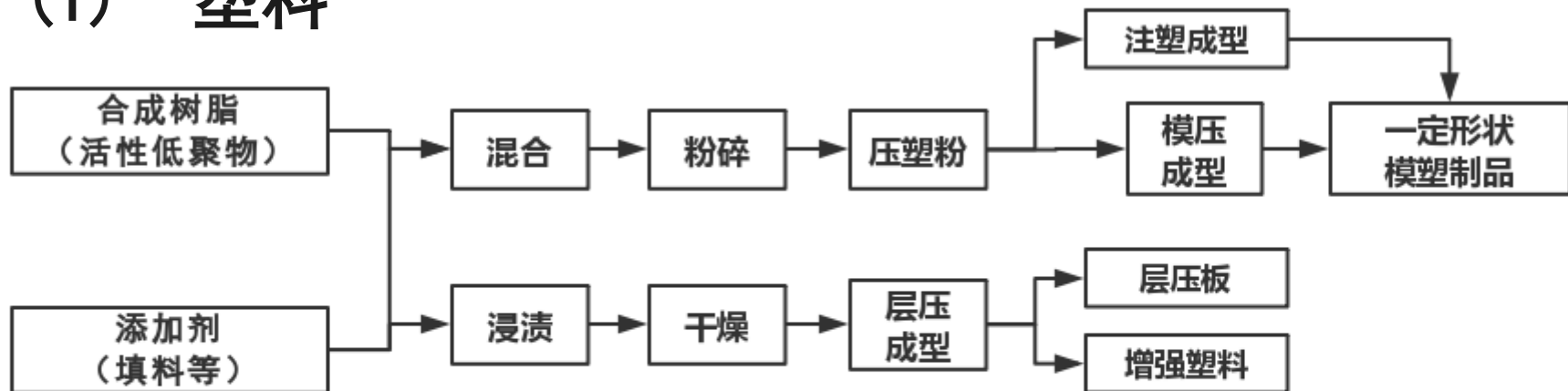




# 高分子合成材料成型加工工业简介

- 高分子合成工业的产品形态可能是液态低聚物、坚韧的固态高聚物或弹性体。它们必须经过成型加工才能够制成有用的材料及其制品。
- 塑料的原料是合成树脂和添加剂（包括稳定剂、润滑剂、着色剂、增塑剂、填料以及根据不同用途而加入的防静电剂、防霉剂、紫外线吸收剂等）。
- 塑料成型重要的有：注塑成型、挤塑成型、吹塑成型、模压成型等。除模塑制品外，还有薄膜、人造革、泡沫塑料等。

## (1) 塑料

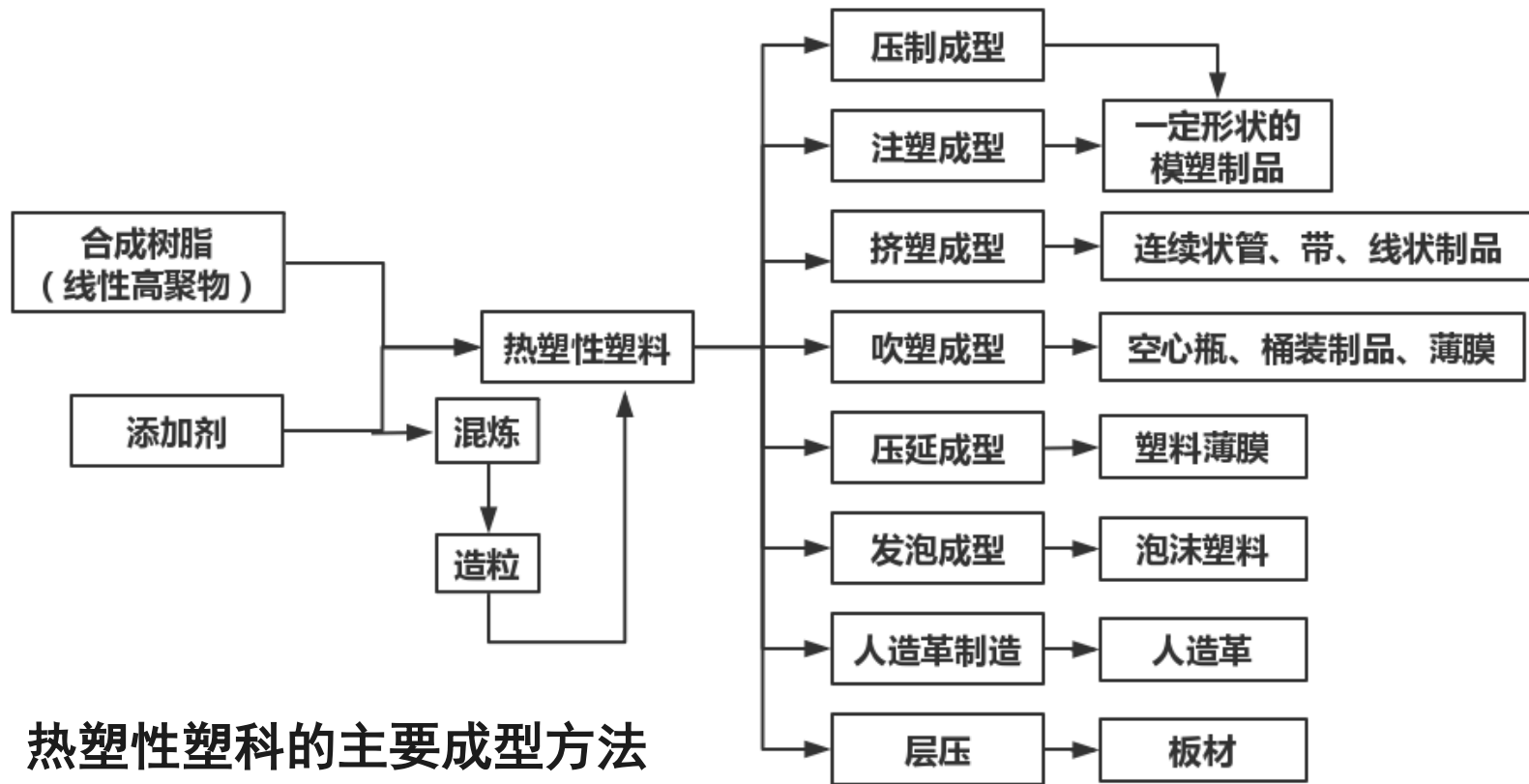


(热固性塑料制品)

## 热固性塑料的主要成型方法

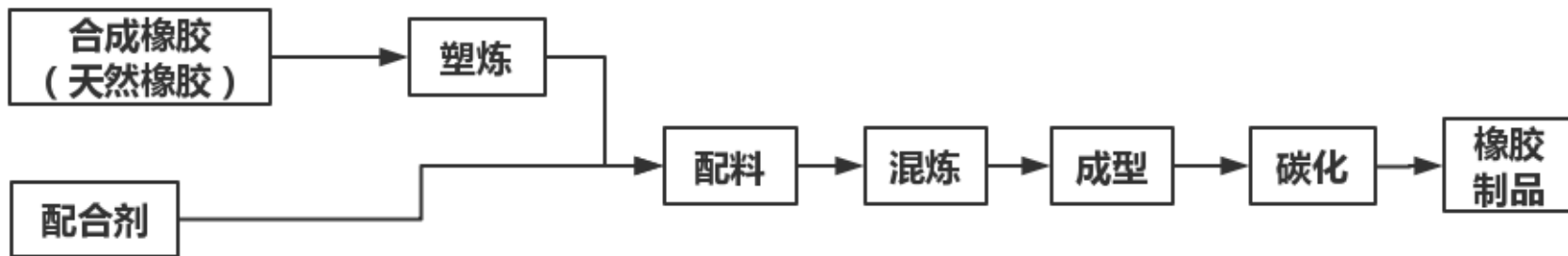


# 高分子合成材料成型加工工业简介



## (2) 合成橡胶

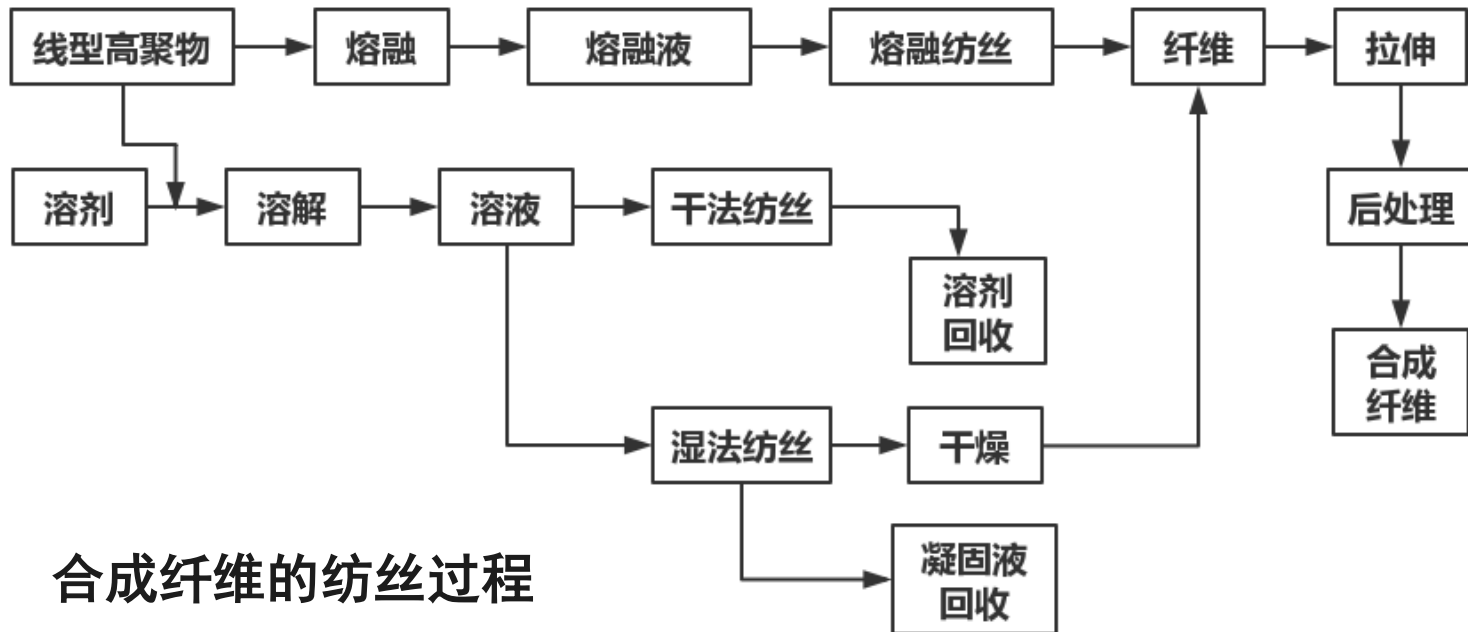
**合成橡胶**制造橡胶制品时加入的添加物通常称为配合剂，包括硫化剂、硫化促进剂、助促进剂、防老剂、软化剂、增强剂、填充剂、着色剂等。增强剂与填充剂用量较大（20%）。

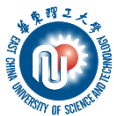


橡胶制品的制造过程

## (3) 合成纤维

**合成纤维**通常由线型高分子量合成树脂经熔融纺丝或溶液纺丝制成。加有少量消光剂、防静电剂以及油剂等，





# 三大高分子合成材料的品种和特性

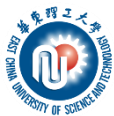
## 1. 塑料

(1) 塑料是以合成树脂为基本成分，它是在加工过程中可塑制成一定形状，而产品最后能保持形状不变的材料。

(2) 它具有质轻、绝缘、耐腐蚀、美观、制品形式多样化等优点。其主要缺点是绝大多数塑料制品易燃烧，在长期使用过程中发生老化现象。

(3) 根据受热后的情况，塑料可分为**热塑性塑料**和**热固性塑料**两大类。前者可反复受热软化或融化，后者经固化成型后，再受热则不能熔化，强热则分解。

根据生产量与使用情况可以分为**通用塑料**和**工程材料**。



# 三大高分子合成材料的品种和特性

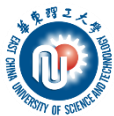
## 2. 合成橡胶

(1) 合成橡胶是用化学合成方法生产的高弹性体。经硫化加工可制成各种橡胶制品。

(2) 某些合成橡胶具有较天然橡胶为优良的耐热、耐磨、耐老化、耐腐蚀或耐油等性能。缺点是发生老化现象。

(3) 根据产量和使用情况合成橡胶可分为通用合成橡胶与特种合成橡胶两大类。**通用合成橡胶**主要代替部分天然橡胶生产轮胎、胶鞋、橡皮管、带等橡胶制品，包括丁苯橡胶、顺丁橡胶（顺式聚丁二烯橡胶）、丁基橡胶、乙丙橡胶、异戊橡胶等品种。

**特种合成橡胶**主要制造耐热、耐老化、耐油或耐腐蚀等特殊用途的橡胶制品，包括氟橡胶、有机硅橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶等。



# 三大高分子合成材料的品种和特性

## 3. 合成纤维

(1) 线型结构的高分子量合成树脂，经过适当方法纺丝得到的纤维称为合成纤维。

(2) 与天然纤维相比较强度高、耐摩擦、放蛀、耐腐蚀等优点。缺点是不易着色，未经处理时易产生静电，多数合成纤维的吸湿性差。因此制成的衣物易污染，不吸汗，透气性差。

工业生产的合成纤维品种有：聚酯纤维(涤纶纤维)、聚丙烯腈纤维(腈纶纤维)、聚酰胺纤维(锦纶纤维或尼龙纤维)等。尚有具有耐高温、耐腐蚀或耐辐射的特种用途的合成纤维，如聚芳酰胺纤维、酰亚胺纤维等。