

# 第五章 聚合方法

# Polymerization Methods

## 5.1 聚合方法概述

前几章我们已定量描述了聚合反应规律，例如自由基聚合：

- ❖ 聚合速率方程

$$R_p = k_p \left( \frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

- ❖ 共聚物组成方程

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

- ❖ 数均聚合度方程

$$\frac{1}{X_n} = \frac{R_t + \sum R_{tr}}{R_p} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

## 建立这些方程应用了哪些假定？

- ❖ 长链原理：链引发反应所消耗的单体可忽略不计；
- ❖ 双基终止；
- ❖ 等活性原理：链自由基的活性与链长无关；
- ❖ 稳态假定：链引发速度与链终止速度相等，自由基浓度不随时间变化。

满足后两个假定的通常是：

- ❖ 低转化率的聚合体系；
- ❖ 高转化率的稀溶液聚合体系。

**实质：**聚合体系需呈均相，且达到分子级混合（微观最大混合）

工业聚合反应，不可能只进行到很低的转化率，也很少在稀溶液体系中进行。

这是因为：

- ❖ 聚合速率慢，设备利用率低
- ❖ 易发生向溶剂的链转移，聚合物分子量偏低
- ❖ 溶剂回收麻烦，能耗大

单体和引发剂溶于适当溶剂中的聚合称溶液聚合。

工业上，溶液聚合多用于  
聚合物溶液直接使用的场合，  
如：合成纤维纺丝液、涂料、  
胶粘剂等。

优点：可以消除聚合体系粘度过高所造成的影响

- ❖ 易于撤热控温
- ❖ 有可能消除聚合过程中的自加速现象  
(凝胶效应, Gel Effect)

如何克服溶液聚合的缺点?

❖ 自由基聚合

根据物料起  
始状态称

- 溶液聚合 ( Solution Polymerization )
- 本体聚合 ( Bulk Polymerization )
- 悬浮聚合 ( Suspension Polymerization )
- 乳液聚合 ( Emulsion Polymerization )



进一步考虑聚合后体系的状态，本体和溶液聚合还包括：

- 沉淀聚合 ( Precipitation Polymerization )
- 分散聚合 ( Dispersion Polymerization )

❖ 离子和配位聚合

● 溶液聚合

均相溶液聚合、淤浆聚合（**Slurry Polymerization**）

❖ 本体聚合

❖ 气相聚合（**Gas Phase Polymerization**）

❖ 逐步聚合方法

● 溶液缩聚（**Solution Polycondensation**）

● 熔融缩聚（**Melt Polycondensation**）

● 界面缩聚（**Interfacial Polycondensation**）

● 固相缩聚（**Solid Phase Polycondensation**）

这些聚合方法各有其优点，但也存在着许多工程问题：

- ❖ 扩散、混合与传质问题
- ❖ 传热问题
- ❖ 残留单体脱除问题
- ❖ 聚合过程中分散体系的稳定性问题
- ❖ 均相催化剂的负载化问题
- ❖ 聚合产物颗粒形态问题
- ❖ 聚合反应器防粘壁问题
- ❖ 聚合过程的连续化问题  
(流混模式问题、非稳定态问题等)

化学的角度更关心其中的科学问题：

- ❖ 均相高粘体系的聚合过程规律
- ❖ 各种非均相聚合过程规律

悬浮聚合

乳液聚合

沉淀聚合

分散聚合

淤浆聚合

气相聚合

界面缩聚

.....

聚合速率

聚合物分子量及其分布

共聚组成及其分布.....

## 5.2 本体聚合

自由基本体聚合（**Bulk Polymerization**）：不加其它介质，只有单体本身，在引发剂、热、光等作用下进行的聚合反应。

### ❖ 基本组分

- 单 体：包括气态、液态和固态单体
- 引发剂：一般为油溶性
- 助 剂：增塑剂、润滑剂、抗氧剂、色料等

### ❖ 聚合场所：本体内

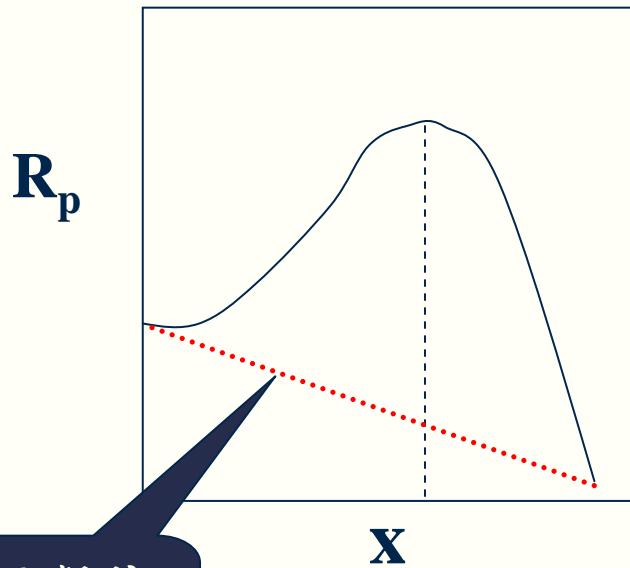
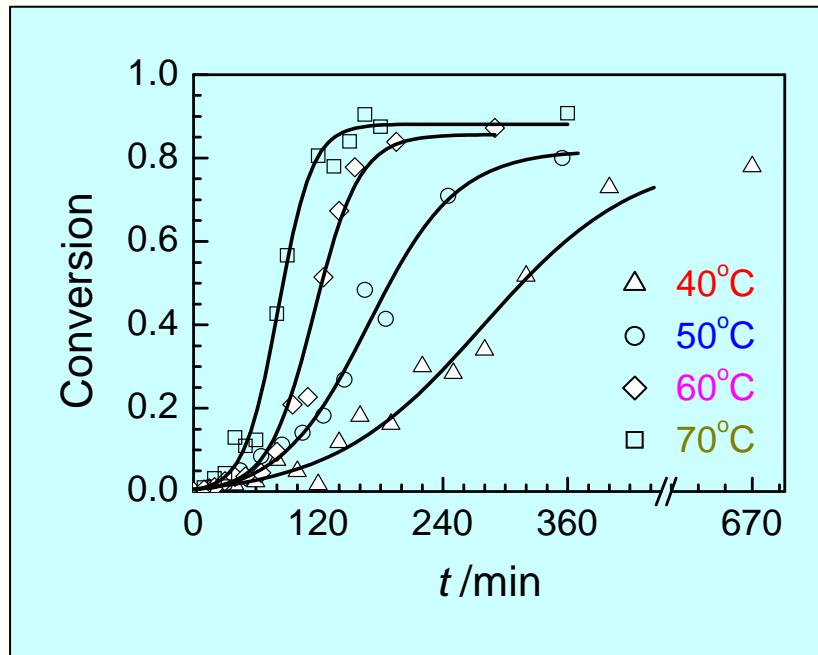
## ❖ 优点:

- 产品纯净，尤其适用于制透明板材、型材；
- 聚合设备相对简单，可连续生产。

## ❖ 缺点：体系很粘

- 聚合热不易扩散，轻则造成局部过热（聚合物分子量分布变宽），重则聚合温度失调，引起爆聚。
- 产生凝胶效应（Gel Effect），出现自动加速现象，更易使聚合反应失控。

# Gel Effect $\longleftrightarrow$ 自动加速现象



无凝胶  
效应

$$R_p = k_p [R][M] = k_p [R][M]_0 (1 - x)$$

聚合过程中，如  $k_p[R]$  不变，则因  $x$  增大  $R_p$  呈线性下降。

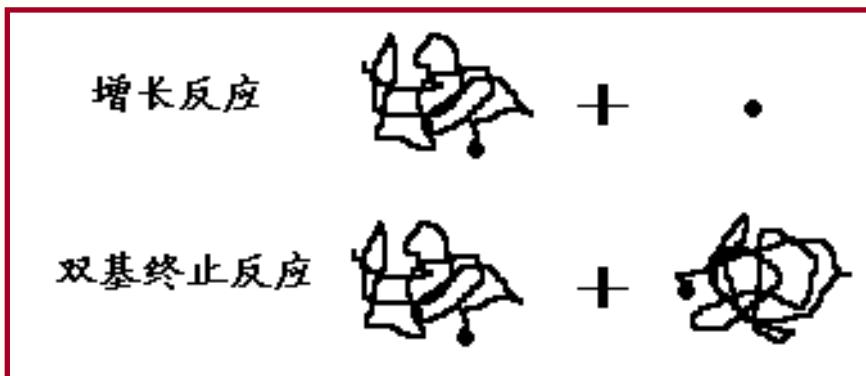
实际情况并非如此，这表明： $k_p[R] \uparrow$

对于等温反应， $k_p$ 不可能增大，只有长链自由基受扩散控制而减小的可能。因而唯一的可能是  $[R]$  增大。

另一个事实是，高转化率时聚合物的分子量往往较大。

$$\therefore \bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[R][M]}{2k_t[R]^2} = \frac{k_p[M]}{2k_t[R]}$$

聚合过程中， $k_p$  和  $[M]$  都下降， $[R]$  增大，而  $k_t \downarrow\downarrow$ ，故  $\bar{X}_n$  增大。



扩散控制  $\left\{ \begin{array}{l} k_p \downarrow \\ k_t \downarrow\downarrow \end{array} \right.$

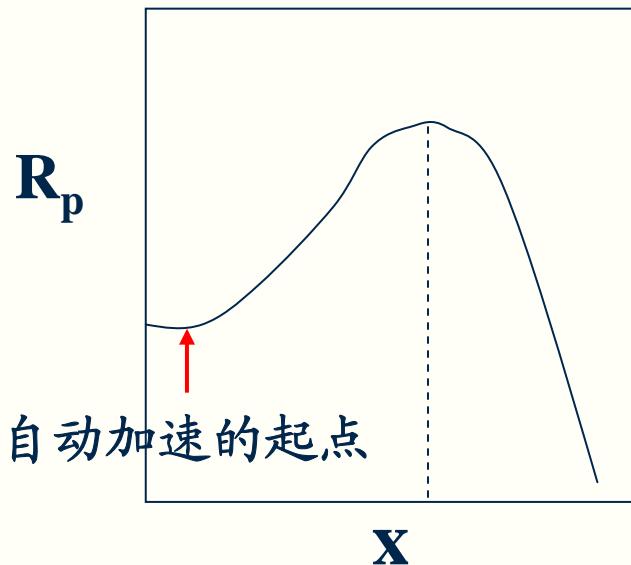
但必须注意到  $k_t \downarrow\downarrow$  的原因是双基终止。

问：如是本体活性自由基聚合（即不存在双基终止），则高转化率时聚合速率如何变化？

聚合速率下降！

$$R_p = k_p [R][M] = k_p [R][M]_0 (1 - x)$$

- ❖ 概念1：扩散控制不一定导致聚合速率的自动加速。
- ❖ 概念2：即使有自动加速现象，自动加速的起点也往往不同于扩散控制的起点。



20世纪八十年代：致力于建模，定量地描述  $k_p$ 、 $k_t$  与转化率的关系。

- ❖ 自由体积理论
- ❖ 蛇行理论

希望以此定量地描述高转化本体聚合的规律。

但仍然存在着问题。因为：

$$R_p = k_p \left( \frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

$$\frac{1}{X_n} = \frac{R_t + \sum R_{tr}}{R_p} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

仍应用了稳态假定！

事实上，我们可以不用稳态假定，导出聚合速率方程。

设:  $\frac{d[R]}{dt} = R_i - R_t \neq 0$   $\begin{cases} < 0 & \text{诱导期} \\ > 0 & \text{自由基积聚} \end{cases}$

以热引发为例:

$$\frac{d[R]}{dt} = k_i[M]^2 - k_t[R]^2$$

上式除以:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[R][M]$$

得:

$$-\frac{d[R]}{d[M]} = \frac{k_i[M]^2 - k_t[R]^2}{k_p[M][R]}$$

若  $k_p$ 、 $k_t$  不变，则

令  $r = k_t/k_p$  起始条件:  $[M] = [M]_0$  时  $[R] = 0$

将上式积分得:

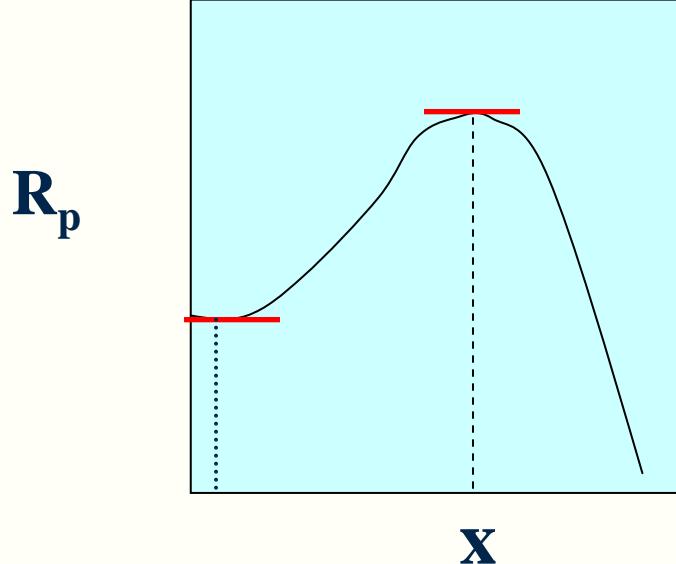
$$[R] = \left( \frac{k_i}{k_t - k_p} \right)^{1/2} [M] \left\{ 1 - \left( \frac{[M]}{[M]_0} \right)^{2r-2} \right\}^{1/2}$$

因而得:

$$R_p = k_p \left( \frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [M]^2 \left( 1 + \frac{1}{r-1} \right)^{1/2} \left[ 1 - \left( \frac{[M]}{[M]_0} \right)^{2r-2} \right]^{1/2}$$

若考虑  $k_p$ 、 $k_t$  变，则数值法求解

$$-\frac{d[R]}{d[M]} = \frac{k_i [M]^2 - k_t [R]^2}{k_p [M][R]}$$



宏观动力学建模的主要作用：

- ❖ 确定自动加速的起点
- ❖ 确定最高聚合速率及其对应的转化率

如有机玻璃的生产：在反应釜中较高温度下预聚，至一定粘度（转化率10~40%）时降温，并转移到模板中升温聚合至完全。

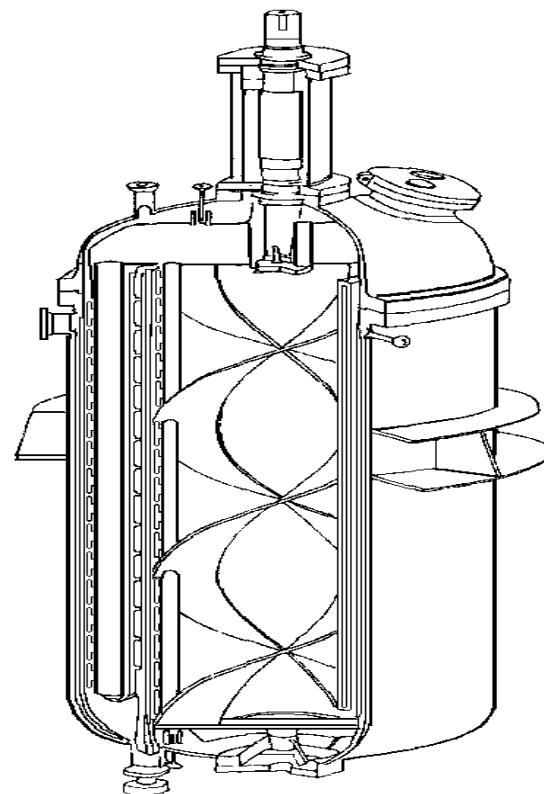
其他工业实例：

- ❖ GPPS、HIPS、SAN、SMA
- ❖ LDPE

本体聚合如传热问题得以解决，凝胶效应还能被用来制备超高分子量聚合物（UHMW Polymer）。

强化传热的反应器设计：

- ❖ 多釜串联或釜塔串联
- ❖ 螺杆导流筒反应器
- ❖ 釜顶回流冷凝
- ❖ 釜外循环
- ❖ .....



## 5.3 悬浮聚合

悬浮聚合（Suspension Polymerization）是将不溶于水的单体以小液滴状悬浮在水中聚合，这是自由基聚合特有的聚合方法。

### 基本组分

单体

引发剂

水

悬浮剂

水溶性高分子物质

聚乙烯醇  
聚丙烯酸钠  
S-MAA共聚物  
明胶  
纤维素类  
淀粉

吸附在液滴表面，形成一层保护膜

不溶于水的无机物

碳酸盐  
硫酸盐  
滑石粉  
高岭土

吸附在液滴表面，起机械隔离作用

一类能将油溶性单体分散在水中形成稳定悬浮液的物质。

除聚合动力学外，还存在着聚合物颗粒形态等科学问题。

**颗粒形态：**指聚合物粒子的外观形状和内部结构状况

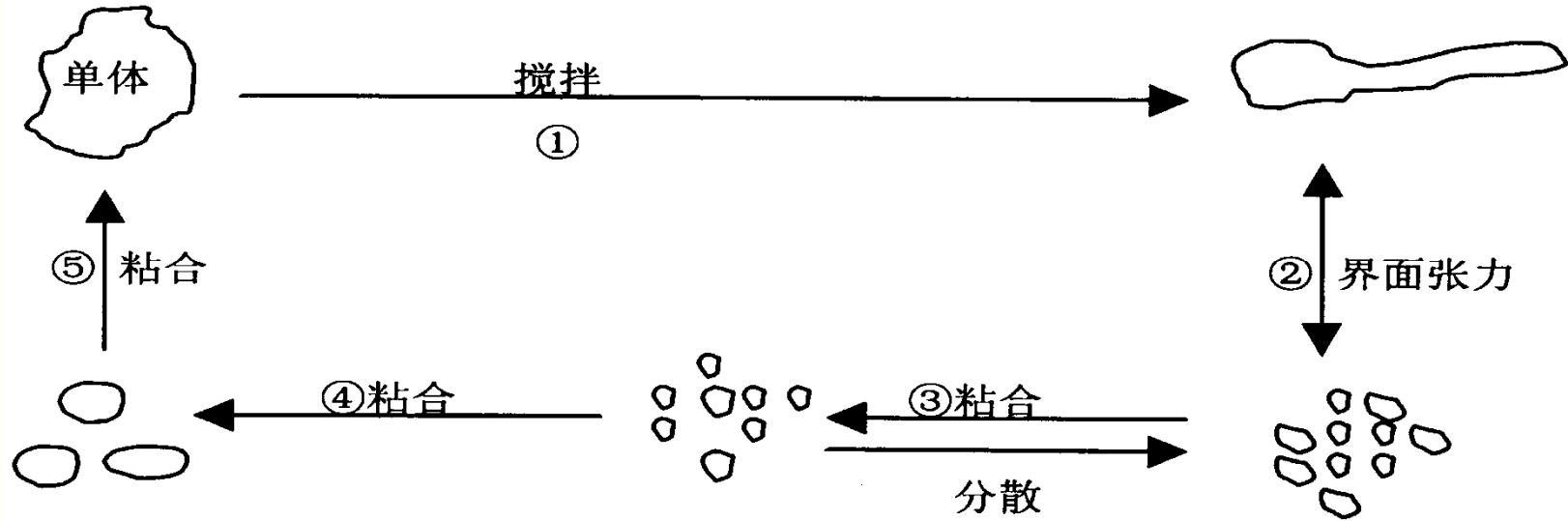
形状：呈粉粒状（粒径： $\sim 0.01\text{ mm}$ ）或珠状（粒径： $\sim 1\text{ mm}$ ）

内部结构：呈紧密型或疏松型

- 紧密型：聚合浆液粘度较低，但增塑剂吸收困难
- 疏松型：聚合浆液粘度较高，但增塑剂吸收容易

颗粒形  
态的影  
响因素

- 搅拌强度（一般强度愈大，颗粒愈细）
- 分散剂种类和浓度
- 水与单体比例（水油比）
- 聚合温度
- 引发剂种类和用量
- 单体种类



剪切力  $\longleftrightarrow$  界面张力

**剪切力:** 使单体液层分散成液滴

**界面张力:** 使微小液滴聚集

**搅拌 (Agitation)** 即施以剪切力, 加分散剂 (Dispersant) 一定程度上降低界面张力。

在一定搅拌剪切力和界面张力的共同下, 液滴通过一系列分散、合并过程 (合一再分散过程), 构成动平衡, 最后达到一定的粒径及其分布。

悬浮聚合可以看做是改善本体聚合传热能力的一种特殊的方法。但也带来一些缺点：

- ❖ 聚合产物中有较多量的分散剂，影响了其性能
- ❖ 难以实现连续化

目前主要用于PVC、PVDC的生产，也有少量的用于PS的生产。

## 5.4 乳液聚合 (Emulsion Polymerization)

乳液聚合为单体在乳化剂和搅拌作用下，在水中分散成乳液状进行的聚合反应。

### ❖ 基本组分

- 单体：一般为油溶性单体，在水中形成水包油（O/W）型
- 引发剂：呈水溶性或一组分呈水溶性

过硫酸盐：K、Na、NH<sub>4</sub>

氧化-还原引发体系

- 水：去离子水
- 乳化剂

❖ 聚合场所：胶束内

❖ 优缺点：

优点	{	水作分散介质，传热控温容易 可在低温下聚合 $R_p$ 快，产物分子量高 可直接用于聚合物乳胶的场合
缺点	{	得到固体聚合物后处理麻烦，成本较高 难以除尽乳化剂残留物

❖ 重要特点：

前三种聚合方法中，使聚合速率提高一些的因素往往使分子量降低。而乳液聚合中，聚合速率和分子量可同时提高。

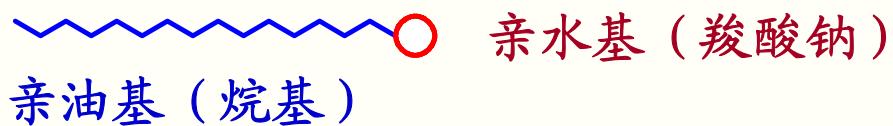
## 乳化剂 (Emulsifier) :

是一类可使互不相容的油和水转变成难以分层的乳液的物质，属于表面活性剂。

乳化剂分子通常由两部分组成

亲水的极性基团  
亲油的非极性基团

如长链脂肪酸钠盐：



亲水亲油平衡值 (HLB): 衡量亲水基和亲油基对乳化剂 (表面活性剂) 性质的贡献。HLB值越大，表明亲水性越大。HLB值不同，用途也不同。

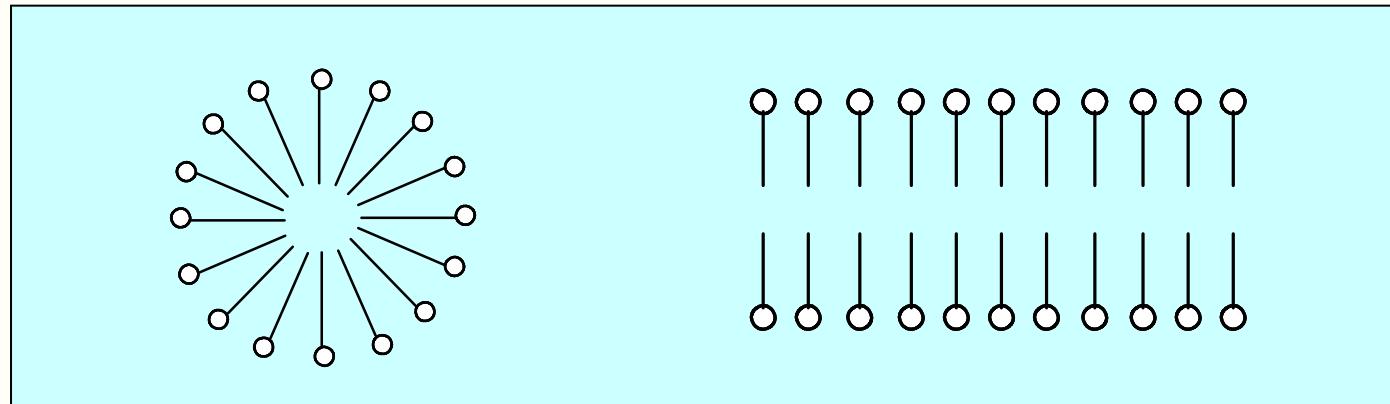
HLB值范围	应用
1.5 ~ 3.0	消泡剂
3.0 ~ 6.0	W/O型乳化剂
7 ~ 9	润湿剂、渗透剂
8 ~ 18	O/W型乳化剂

乳液聚合体系一般呈O/W，HLB值在8~18范围内

❖ 乳化剂在水中的情况：

乳化剂浓度很低时，是以分子分散状态溶解在水中  
达到一定浓度时，乳化剂分子开始形成聚集体（约50~150个分子），称为胶束。

- ❖ 形成胶束的最低乳化剂浓度，称为临界胶束浓度(CMC)，不同乳化剂的CMC不同，愈小，表示乳化能力愈强
- ❖ 胶束的形状



球状(低浓度时)

直径 4~5 nm

棒状(高浓度时)

直径 100 ~ 300 nm

胶束的大小和数目取决于乳化剂的用量；乳化剂用量多，胶束的粒子小，数目多。

❖ 在形成胶束的水溶液中加入单体后

极小部分单体以分子分散状态溶于水中

小部分单体可进入胶束的疏水层内

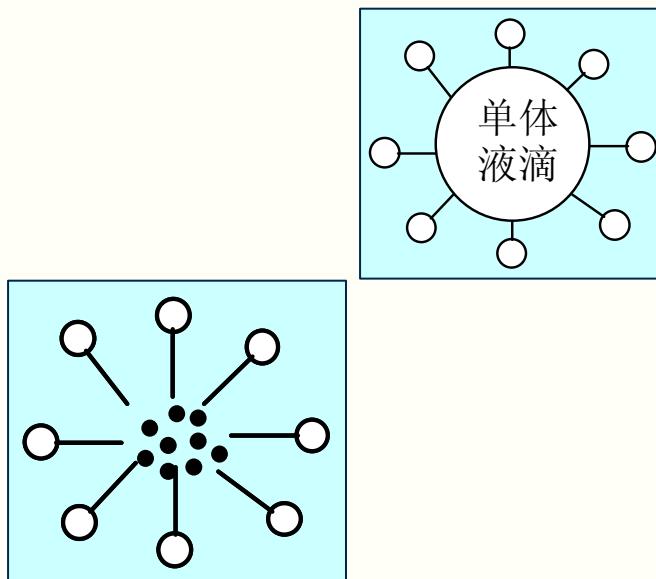
大部分单体经搅拌形成细小的**单体液滴**

粒径增至 $6\sim10\text{ nm}$

粒径约为 $1000\text{ nm}$

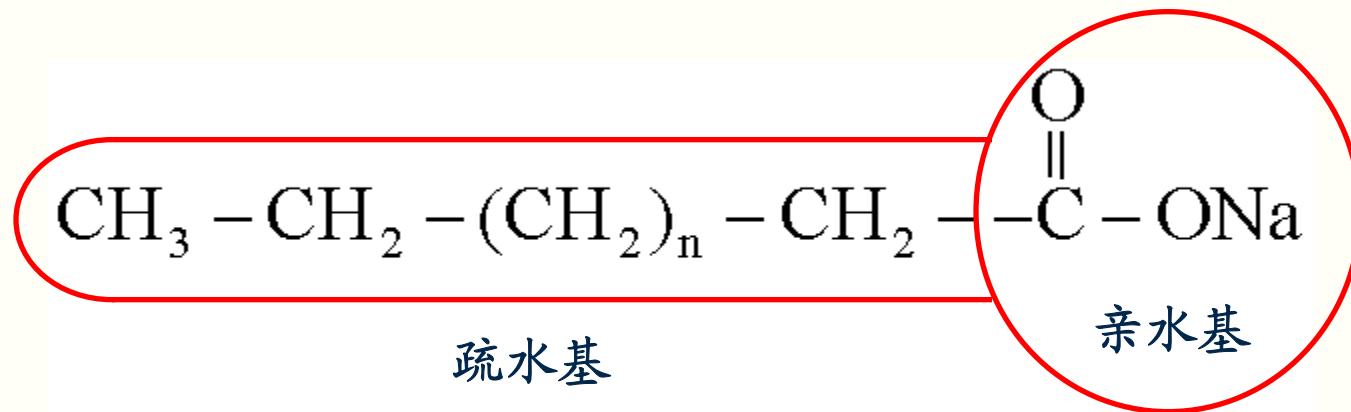
相似相容，犹如增加了单体在水中的溶解度。这种溶有单体的胶束称为增溶胶束

周围吸附了一层乳化剂分子，形成带电保护层，乳液得以稳定



## ❖ 乳化剂的分类：

- 按乳化剂分子在水中离解后活性部分的状态分为
- 阴离子乳化剂（Anionic Emulsifier）：活性部分为阴离子



常用的  
阴离子  
乳化剂

烷基、烷基芳基的羧酸盐，如硬脂酸钠

硫酸盐，如十二烷基硫酸钠

磺酸盐，如十二、十四烷基磺酸钠

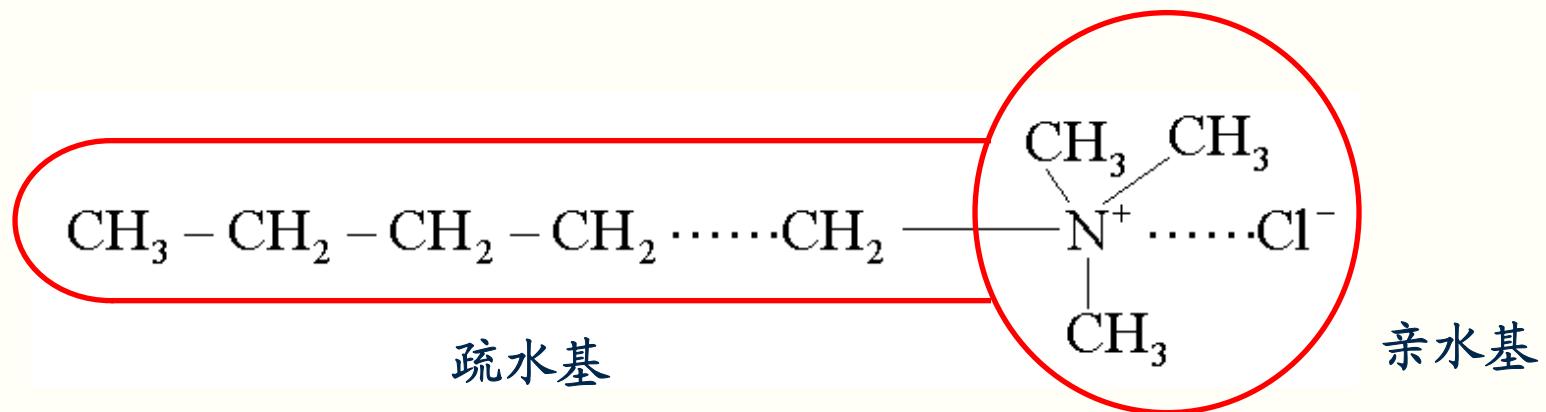
阴离子乳化剂体系在碱性溶液中较稳定，但遇酸、金属盐、硬水会失稳，且在三相平衡点以下将以凝胶析出，失去乳化能力。

**三相平衡点：**指乳化剂处于分子溶解状态、胶束及凝胶三相平衡时的温度。

高于此温度，溶解度突增，凝胶消失，乳化剂只以分子溶解和胶束两种状态存在。

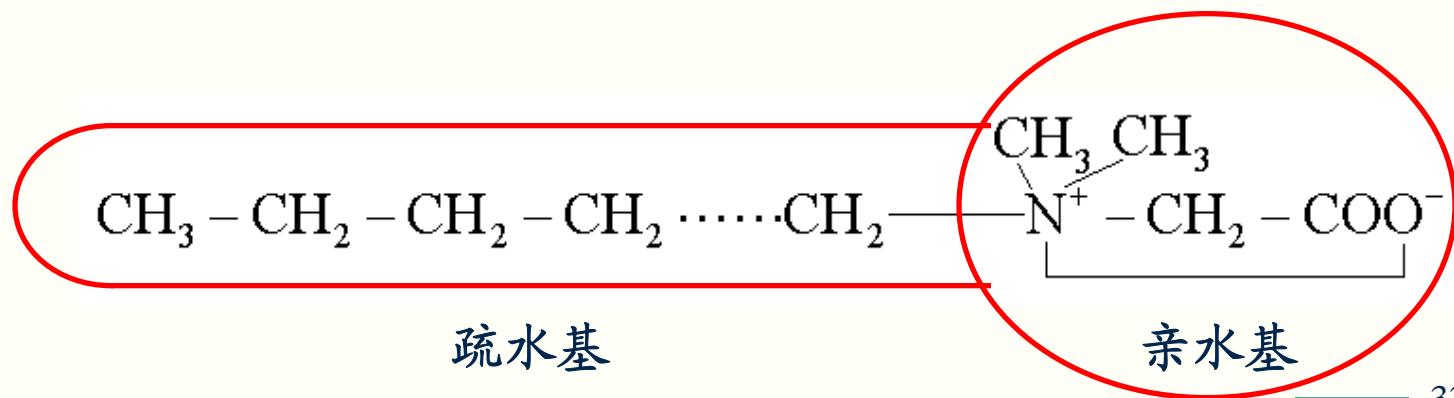
典型阴离子乳化剂的CMC值和三相平衡点见表5-8。

- 阳离子乳化剂（Cationic Emulsifier）：活性部分为阳离子



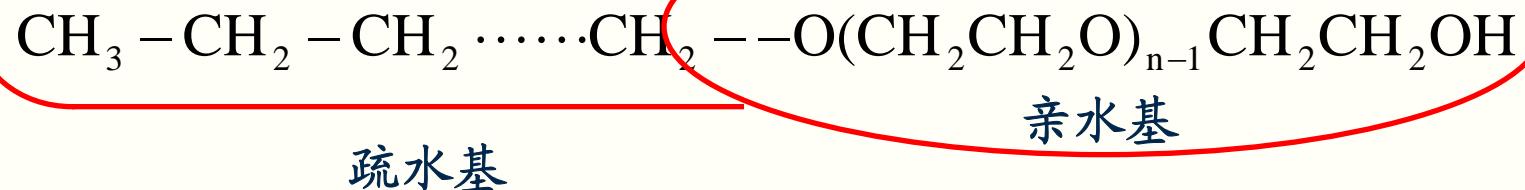
极性基团为胺盐，乳化能力较弱

- 两性乳化剂（Amphiprotic Emulsifier）：如内铵盐



## ● 非离子乳化剂 (Non-ionic Emulsifier)

活性部分呈分子状态，如环氧乙烷聚合物，或与环氧丙烷共聚物、PVA等。



非离子乳化剂对pH变化不敏感，较稳定；但乳化能力仍不如阴离子型，一般不单独使用，常与阴离子型乳化剂合用（以改善纯阴离子乳化体系对pH值、电解质等的敏感性）。

非离子乳化剂无三相平衡点，却有一个浊点（非离子乳液体系随温度升高开始分相时的温度）。

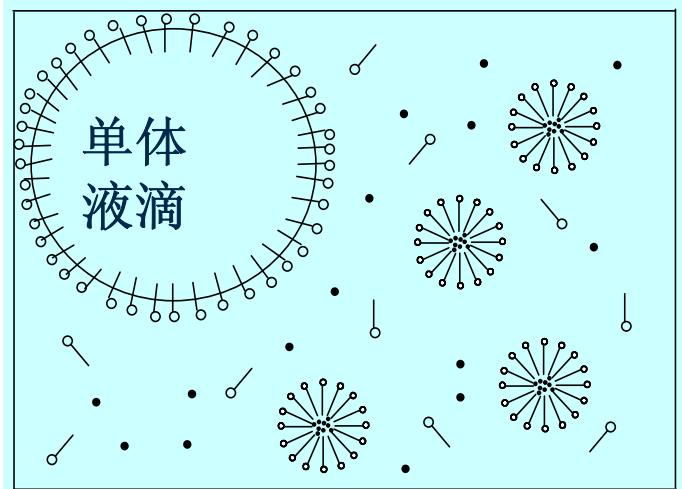
## 乳液聚合机理：

对于“理想体系”，即单体、乳化剂难溶于水，引发剂溶于水，聚合物溶于单体的情况

单体和乳化剂在聚合前

呈三种状态：

- 极少量单体和少量乳化剂以分子分散状态溶解在水中
- 大部分乳化剂形成胶束，约 $4\sim5\text{ nm}$ ,  $10^{17}\text{-}18\text{个}/\text{cm}^3$
- 大部分单体分散成液滴，约 $1000\text{ nm}$ ,  $10^{10}\text{-}12\text{个}/\text{cm}^3$



## ❖ 聚合场所:

因增溶胶束具有比单体液滴更大比表面积，且内部单体浓度很高，所以易被自由基侵入而引发聚合，因而成为聚合场所。液滴中的单体则通过水相进入胶束内，以补充聚合消耗。

## ❖ 成核机理

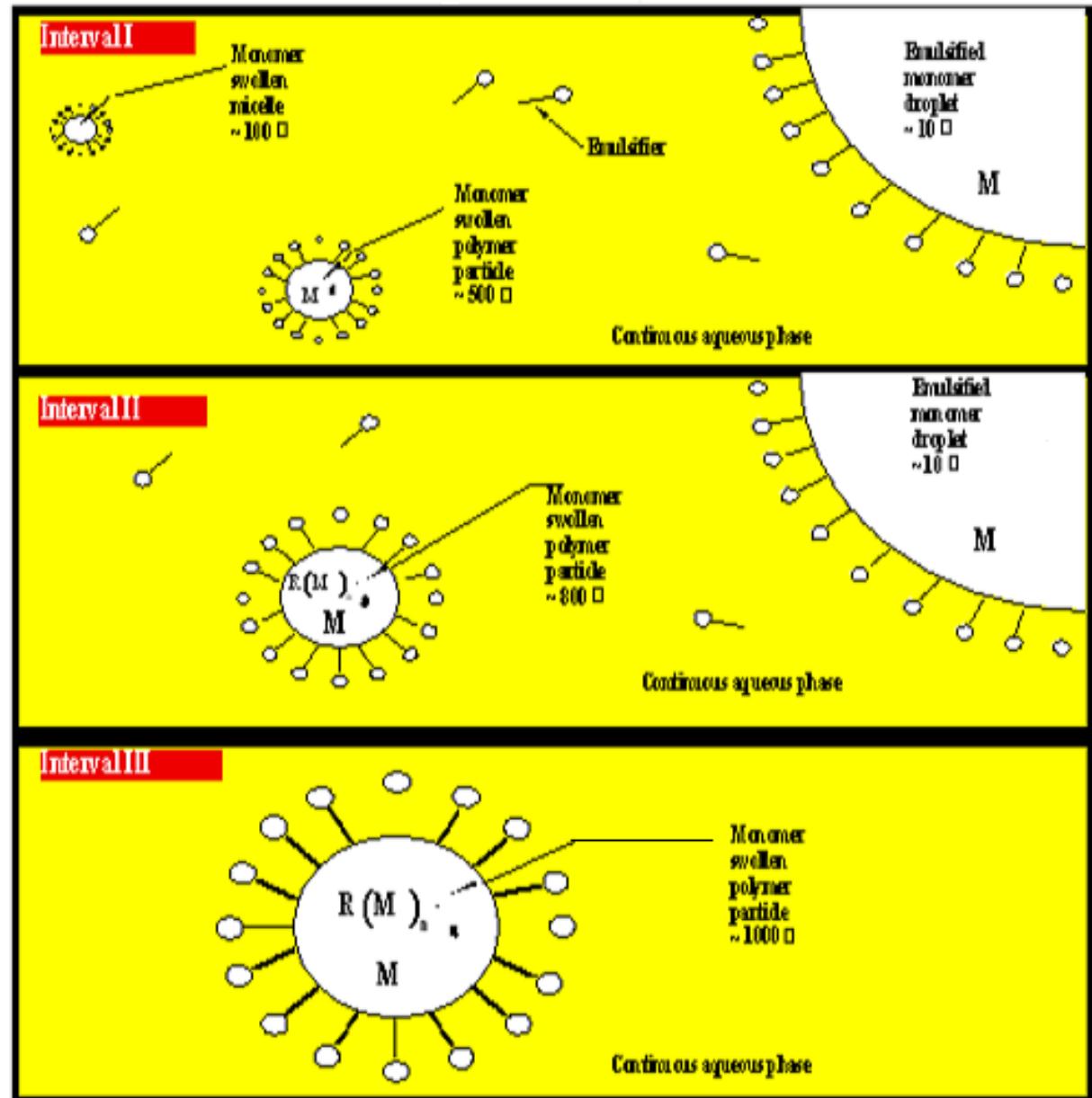
成核：形成聚合物乳胶粒的过程

- **胶束成核：**自由基由水相进入胶束引发增长的过程
- **均相成核：**在水相沉淀出来的短链自由基，从水相和单体液滴上吸附乳化剂而稳定，继而又有单体扩散进入形成聚合物乳胶粒的过程

$[M] < 15 \text{ mmol/L}$ ，胶束成核为主； $[M] > 170 \text{ mmol/L}$ ，均相成核为主。

## ❖ 聚合过程

根据聚合物乳胶粒的数目和单体液滴是否存在，乳液聚合分为三个阶段：



- ❖ I 阶段：乳胶粒生成期，从开始引发到胶束消失为止， $R_p$ 递增
- ❖ II 阶段：恒速期，从胶束消失到单体液滴消失为止， $R_p$ 恒定
- ❖ III 阶段：降速期，从单体液滴消失到聚合结束， $R_p$ 下降

	I 阶段	II 阶段	III 阶段
乳胶粒	不断增加	恒定	恒定
胶束	直到消失	—	—
单体液滴	数目不变， 但体积缩小	直到消失	—
$R_p$	不断增加	恒定	下降

**机理特征：**水相中引发，胶束成核，在胶束或胶粒的隔离环境下增长，自由基寿命长，另一自由基进入胶粒后才终止；兼具高速率和高分子量。

# 乳液聚合动力学

## 1) 聚合速率

动力学研究多着重于第二阶段——即恒速阶段

自由基聚合速率可表示为：

$$R_p = k_p [M^\bullet][M]$$

在乳液聚合中， $[M]$ 表示乳胶粒中的单体浓度，mol/L

$[M^\bullet]$ 与乳胶粒数有关

考虑1升的乳胶粒中的自由基浓度：

$$[M \cdot] = \frac{10^3 N \bar{n}}{N_A}$$

式中， $N$ ：乳胶粒数，单位为个/cm<sup>3</sup>

$N_A$ ：阿佛伽德罗常数

$\bar{n}$ ：每个乳胶粒内的平均自由基数

$10^3 N / N_A$  是将粒子浓度化为 mol/L

乳液聚合恒速率的聚合速率表达式：

$$R_p = \frac{10^3 N \bar{n} k_p [M]}{N_A}$$

假定：

- (1) 乳胶粒中的自由基的解吸与吸收自由基的速率相比可忽略不计；
- (2) 乳胶粒尺寸太小不能容纳一个以上自由基。

则  $\bar{n} = 0.5$

$$R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2 N_A}$$

苯乙烯的乳液聚合基本符合上述假定。

讨论：

$$R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2N_A}$$

- ❖ 对于第 I 阶段：自由基不断进入胶束引发聚合，成核的乳胶粒数  $N$  从零不断增加。因此， $R_p$  不断增加
- ❖ 对于第 II 阶段：胶束已消失，不再有新的胶束成核， $N$  恒定；单体液滴存在，不断通过水相向乳胶粒补充单体，使乳胶粒内单体浓度恒定。因此， $R_p$  恒定
- ❖ 对于第 III 阶段：单体液滴消失，乳胶粒内单体浓度  $[M]$  不断下降。因此， $R_p$  不断下降

可见：

- ❖ 乳液聚合速率正比于乳胶粒数  $N$ ，表观上与引发速率无关
- ❖  $N$ 高达 $10^{13} \sim 15$  个/ $\text{cm}^3$ ，  $[M\cdot]$ 可达 $10^{-7}$  mol/L，比典型自由基聚合高一个数量级
- ❖ 乳胶粒中单体浓度高达5 mol/L，故乳液聚合速率较快

## 2) 聚合度

设：  $\rho$  —— 体系中的总引发速率，即单位时间生成的自由基个数（个/ $\text{ml} \cdot \text{s}$ ）。

则：一个乳胶粒中的引发速率（即单位时间自由基进入乳胶粒的速率，也即单位时间乳胶粒吸收自由基的个数）为：

$$r_i = \frac{\rho}{N} \quad (\text{自由基数 / ml} \cdot \text{s})$$

因每个乳胶粒内只能容纳一个自由基，则  
一个乳胶粒中的聚合速率：

$$r_p = k_p [M]$$

其所得聚合物的平均聚合度：

$$\overline{X}_n = \frac{r_p}{r_i} = \frac{k_p [M] N}{\rho}$$

表明：乳液聚合的平均聚合度与N、[M]的一次方成正比（与聚合速率一样），与引发速率成反比。

已知：

$$N = k \left( \frac{\rho}{u} \right)^{2/5} (a_s \cdot S)^{3/5}$$

$$R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2 N_A}$$

因此，在恒定的引发速率  $\rho$  下，增加乳化剂浓度（S）以增加  $N$ ，可同时提高  $R_p$  和  $X_n$ 。

而对于其它自由基聚合方法，我们有：

$$R_p = k_p \left( \frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

$$\nu = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \times \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

聚合速率:

$$R_p \propto [I]^{1/2}$$

且因聚合活化能为正,

$$T \uparrow \Rightarrow R_p \uparrow$$

分子量:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} \propto [I]^{1/2}$$

且因表观活化能为负,

$$T \uparrow \Rightarrow \bar{X}_n \downarrow$$

所以，通常：

$$T \uparrow, [I] \uparrow \left\{ \begin{array}{l} R_p \uparrow \\ \bar{X}_n \downarrow \end{array} \right.$$

## 5.5 聚合方法新进展

### 新型乳液聚合

- ❖ 种子聚合 ( Seeded Emulsion Polymerization )
- ❖ 核壳乳液聚合 ( Core-shell Emulsion Polymerization )
- ❖ 无皂乳液聚合 ( Non-soap Emulsion Polymerization )
- ❖ 微乳液聚合 ( Micro-emulsion Polymerization )
- ❖ 细乳液聚合 ( Mini-emulsion Polymerization )
- ❖ 反相乳液聚合 ( Inverse Emulsion Polymerization )
- ❖ .....

Thanks !