

《高分子合成工艺》作业及思考题参考答案

作业：

第一章

1、单体储存过程中应注意什么问题，储存设备应考虑哪些问题，为什么？

答：单体储存过程应该注意：

（1）为了防止单体自聚，在单体中添加少量的阻聚剂，如在1, 3-丁二烯中加入防老剂对叔丁基邻苯二酚。

（2）为防止着火事故的发生，单体储罐要远离反应装置，储罐区严禁明火以减少着火的风险。

（3）防止爆炸事故的发生，首先要防止单体泄漏，因单体泄漏后与空气接触产生易爆炸的混合物或过氧化物。

储存气态单体（乙烯）或经压缩冷却后液化的单体（丙烯、氯乙烯、丁二烯等）的储罐应是耐压的储罐；高沸点的单体储罐应用氮气保护，防止空气进入。

2、引发剂储存是应注意什么问题？

答：多数引发剂受热后有分解和爆炸的危险，干燥纯粹的过氧化物最易分解。因此，工业上过氧化物引发剂采用小包装，储存在阴暗、低温条件下，防火、防撞击。

3、聚合反应产物的特点是什么？

答：聚合物的分子量具有多分散性；聚合物的形态有坚硬的固体、粉状、粒状和高粘度的溶液；聚合物不能用一般产品精制的方法如蒸馏、重结晶和萃取等方法进行精制和提纯。

4、选择聚合方法的原则是什么？

答：聚合方法的选择原则是根据产品的用途所要求的产品形态和产品成本选择适当的聚合方法。

自由基聚合可以采用本体、溶液、乳液和悬浮聚合等方法；离子聚合只能采用本体和溶液聚合。

聚合操作可以是连续法或者间歇法；聚合反应器有不同的类别、排热方式和搅拌装置等。

5、如何选用聚合反应器？

答：根据聚合反应器的操作特性、聚合反应及聚合过程的特征、聚合反应器操作特性和经济效益等聚合反应的特性以及过程控制的重点，按下列原则选择聚合反应器：

（1）重点在于目标产物的生成时，在原料配方一定的情况下，当反应物浓度高对于目标聚合物生成有利时，可选用管式聚合反应器或间歇操作的釜式聚合反应器，当反应物浓度低对目标聚合物生成有利时，可选用连续操作的釜式聚合反应器或多级串联釜式聚合反应器

（2）重点在于确保反应时间的场合可选用塔式或管式聚合反应器

（3）重点在于除去聚合热的场合可以选用搅拌釜式聚合反应器

（4）重点在于除去平衡过程中产生的低分子物的场合，可选用搅拌釜式聚合反应器，薄膜型聚合反应器或表面更新型聚合反应器

（5）对于高粘度体系，应尽量选择相应的特殊型式的聚合反应器。

6、常见的聚合反应器有哪些？简述釜式聚合反应器结构。

答：常见的聚合反应器有：**釜式反应器**、**管式反应器**、**塔式反应器**、**流化床式反应器**、特殊形式聚合反应器。

釜式反应器包括：容器部分、**换热装置**、**搅拌装置**、**密封装置**、其它结构

7、高分子合成工艺路线选择原则？

答：高分子合成工艺路线的选择原则为：**满足产品的性能指标要求**；**生产的可靠性**；**技术上的先进性**；**经济上的合理性**；**生产装置大型化**；**清洁生产**、**注重可持续发展**。

第二章

1、生产单体的原料路线有几条？比较它们的优缺点？

答：**石油化工路线**、**煤炭路线**和其它（**农副产品**）**路线**。

对原料来源要求：**来源丰富**、**成本低**、**生产工艺简单**、**环境污染小**、各种原料能综合利用、**经济合理**，可以从着几方面简单分析。

第三章

1、什么是本体聚合？其主要组分是什么？本体聚合有什么特点？

答：不加其它介质，只有单体本身、引发剂或催化剂在热、光、辐射作用下进行的聚合称为**本体聚合**，其主要组分是单体和引发剂（催化剂）。

优点：工艺过程简单，通常本体聚合的**转化率很高**，所需回收的单体很少，可省去分离回收工序；聚合体系简单：只需单体和引发剂；产品因为无杂质引入，**品质纯净**，绝缘性能和透明性好；因无溶剂回收和洗涤产物的过程，废水少，有利于环境保护。

缺点：烯烃聚合为放热反应，无传热介质、**反应热难于消除**；体系粘度大，**分子扩散困难**，所形成的合物的分子量分布加宽，产品易产生气泡；存在自加速效应。

2、甲基丙烯酸甲酯浇铸本体聚合工艺中，为什么要分两段进行？

答：MMA在聚合过程中，当单体转化率达到20%左右时，**粘度**上升很快，聚合速率显著提高，以致发生**局部过热**，甚至产生**爆聚**，这种现象称为“**凝胶效应**”。在MMA转化成聚合物的反应过程中，反应物的体积有着显著的收缩。采用两段聚合可以：

- (1) 缩短聚合时间，提高生产率，保证产品质量；
- (2) 使一部分单体进行聚合，减少在模型中聚合时的收缩率；
- (3) 增加粘度，从而减小模内漏浆现象；
- (4) 克服溶解于单体中的氧分子的阻聚效应。

3、乙烯气相本体自由基聚合的聚合热很高，为生产正常进行，工艺上需采取哪些措施？

答：乙烯气相本体聚合时聚合强烈放热，一般转化率提高1%，反应物料温度提高12~13℃。如果聚合热不及时排出，温度会迅速升高，而乙烯在350℃以上不稳定，会发生爆炸性分解。因此乙烯聚合应防止局部过热，**控制低的转化率**（通常在20%~30%），大量的乙烯必须循环使用，以保证传热。同时，聚合釜中采用**高速搅拌**，保证釜内物料与引发剂充分混合，不产生局部过热。

4、乙烯高压聚合产生长支链和短支链的原因是什么？

答：活性链向其它聚合物大分子链转移，生成新的游离基。如果乙烯与这种新的活性游离基继续结合，便形成大分子内的长链支化。

活性增长链中氢原子为同一链所夺取（即游离基在分子内部转移），如果乙烯分子与这种活性的游离基继续结合即发生分子内的短链支化。

第四章

1、何谓悬浮聚合？悬浮聚合的种类有哪两种？与本体聚合相比较其优缺点是什么？

答：悬浮聚合是通过强烈的机械搅拌作用使不溶于水的单体或者多种单体的混合物成为液滴状分散于悬浮介质中进行聚合反应的方法，分为均相和非均相悬浮聚合。

特点：体系粘度低，聚合热容易经水介质与夹套换热，**散热和温度控制比本体聚合容易得多**；悬浮聚合一般采用**间歇分批方式**进行。这主要是悬浮聚合中，随着聚合反应的进行，产生的聚合物易粘附于聚合器壁上，从而影响树脂质量的均一性和设备的使用性能，使悬浮聚合的连续化难于实现；**产品分子量比溶液聚合高，比本体聚合分布窄**；**后处理工序比本体聚合复杂，生产成本高**。

2、悬浮剂的种类及其悬浮机理

答：悬浮剂主要是一些**溶于水的高分子物质**和一些**难溶于水的微粉末无机化合物**。

水溶性高分子化合物包括天然高分子化合物和合成高分子化合物两类，属于非离子型的表面活性极弱的物质，溶于水后，一部分分散于水相中，一部分被吸附于单体液滴的表面，从以下三个方面起到保护作用：**降低体系的表面张力、形成珠滴保护层、增加介质水的粘度**。

无机化合物以**机械的隔离作用**阻止单体液滴相互碰撞和聚集。当固体粉未被水润湿并均匀分散悬浮于水相中时，它们就象组成一个间歇尺寸一定的“筛网”，当单体液滴的尺寸小于这个“筛网”的尺寸时，液滴可以在粉末之间作曲折运动，碰撞合并成尺寸较大的液滴。大于“筛网”尺寸的液滴则不能穿过，故能防止发生聚集现象。

3、简述悬浮聚合中工艺条件（水油比，温度，时间，聚合装置等）的控制并简要说明原因。

答：水与单体用量之比为水油比，水油比大，**传热效果好**，聚合物颗粒粒度均一，相对分子量分布窄，生产易**控制**，但**设备利用率低**。水油比小，不利于传热，生产较难控制。

聚合温度影响聚合速率，也影响聚合物的分子量。**聚合温度越高，聚合速率越快**。较高温度下反应可缩短悬浮聚合的危险期，减少聚合物粒子凝聚结块向。但随温度升高，放热峰提前出现，放热剧烈，在这种情况下防止爆聚极为重要。反应温度对聚合物分子量有一定影响，如链引发速率大于增长速率，或因链增长活性增加导致链转移活性增加时，**聚合物分子量下降**。

从延长反应时间来增加转化率，将使生产周期延长，降低聚合设备的利用率，是不经济的。通常在达到**90%转化率**以上时就终止反应。

悬浮聚合一般为**间歇生产**，故大多数在聚合釜中进行。釜的传热和搅拌、粘釜和清釜均对聚合有影响。

4、简述影响PVC树脂颗粒形态和大小以及粒度分布的主要原因。

答：影响PVC树脂颗粒形态和粒度分布的因素主要是**悬浮剂的种类和机械搅拌**，其次是单体纯度、聚合用水和聚合物的后处理等。

- 1) 悬浮剂种类:悬浮剂明胶对单体的保护作用太强，对树脂的压迫力太大，容易形成紧密型树脂。PVA对单体的保护作用适中，形成疏松型树脂。PVA的分子量越大，PVC树脂的颗粒越小。PVA的分子量分布越宽，PVC树脂的粒度分布也越宽。
- 2) 机械搅拌：一般而言，机械搅拌速度越快，树脂颗粒越小，搅拌速度均匀，树脂颗粒分布较窄。
- 3) 其它因素：单体或水中含有氯离子、氯化物等对PVC树脂有一定的溶解能力，会导致形成紧密型树脂。

第五章

1、什么是乳液聚合？其主要组分和各组分的作用是什么？乳液聚合有什么特点？

答：乳液聚合是由单体和水在乳化剂作用下配制成的乳液中进行的聚合。主要组分有油溶性单体、水溶性引发剂、水溶性乳化剂和介质水。

乳化剂在乳液聚合中的作用可以概括为：

降低界面张力，便于油相单体和聚合物胶乳乳化和分散得很细；**增溶作用**，使油溶性单体溶解在液滴之中，形成乳液体系；**形成保护膜**，使乳液体系稳定。

乳液聚合的特点：以水为反应介质，**粘度低**，成本低，同时，分散体系稳定性优良，反应平稳安全，便于管道输送，容易实现**连续化操作**。产品可直接作**涂料和粘合剂**，减少了引起火灾和污染环境的可能；**聚合速度快同时分子量高**；可以利用各种单体进行聚合和共聚合，有利于乳液聚合物的改性和新产品的开发；**需得到固形物时，后处理复杂**，成本高，聚合物产品中杂质含量高。

2、什么是乳化剂？乳化剂的作用是什么？乳化剂有哪几类？它们使用的场合有什么不同？用哪些指标来表征乳化剂的性能？

答：工业上乳液聚合采用的乳化剂全部是表面活性剂。

乳化剂在乳液聚合中的作用可以概括为：降低界面张力，便于油相单体和聚合物胶乳乳化和分散得很细；增溶作用，使油溶性单体溶解在液滴之中，形成乳液体系；形成保护膜，使乳液体系稳定。

按照乳化剂溶于水时，其亲水基是否电离可分成：离子型和非离子型乳化剂。

临界胶束浓度CMC和亲水亲油平衡值HLB。

3、乳液聚合中，乳化剂并不参与反应，但是对聚合反应速率和聚合物分子量有很大影响，为什么？

答：对于在合理的乳化剂浓度范围内进行的正常乳液聚合来说， $[E]$ 越大，胶束数目 N_m 越多，按胶束机理生成的乳胶粒数目也就越多，即 N_p 就越大， D_p 就越小。当自由基生成速率一定时， N_p 越大，自由基在乳胶粒中的平均寿命就越长，自由基就有充足的时间进行链增长，故可达到很大的分子量 M_n ；同时， N_p 大，说明反应活性中心数目多，故 R_p 也越大。

4、什么是种子乳液聚合？

答：种子乳液聚合是指在乳液聚合体系中如果已经有乳胶粒子存在，当物料配比和反应条件控制适当时，新加入的单体原则上仅在已生成的微粒上聚合，而不生成新的乳胶粒，即仅增大原来微粒的体积，而不增加乳胶粒的数目，这种乳液聚合称做种子乳液聚合。简言之，原来的乳胶粒好似种子，以原来的乳胶粒作为种子，再加单体继续聚合，称做种子乳液聚合。

第六章

1、什么是溶液聚合？简述溶液聚合的优缺点。

答：将单体溶解于溶剂中进行聚合的方法称为溶液聚合。

优点：溶剂作为传热介质使体系具有较低的**粘度**，便于聚合热的消散和温度控制，局部过热的危险减小。同时溶剂的回流和局部沸腾也有利于**温度**的控制；易于控制产品的分子量，并减少交联作用；便于除去聚合体系中残留的催化剂，调节剂以及残余单体；可不经干燥直接用作油漆，涂料，粘合剂和纺丝液。

缺点：**反应速度缓慢**，**聚合度不高**；设备利用率低；**溶剂回收**既费时又增加成本，并造成环境污染。

2、什么是均相溶液聚合？什么是非均相溶液聚合？

答：生成的**聚合物**溶于溶剂中的溶液聚合为均相溶液聚合。生成的聚合物不溶于溶剂中的溶液聚合为非均相溶液聚合。

3、溶液聚合中溶剂的作用？选择溶剂的原则是什么？

答：溶剂作用：

- (1) 诱导分解。使引发效率降低，引发速率增高。
- (2) 链转移作用
- (3) 溶剂对聚合物分子形态的影响：降低分子量、减少聚合物的支化、交联。

溶剂的选择：

- (1) 对于聚合反应无阻聚或缓聚作用。
- (2) 链转移常数不能很大，否则不能得到所要求的平均分子量和高分子量的聚合物。
- (3) 根据应用要求决定采用均相溶液聚合还是非均相溶液聚合。
- (4) 溶剂的毒性，安全及生产成本等因素。

第七章

1、溶液丁苯聚合中如何控制产品的无规度？并说明每种方法的原理。

(1) 添加极性物质—无规试剂法

添加少量极性物质如醚类、硫醚、叔胺和磷的化合物等溶解到丁苯的共聚体系中，通过这些极性物质与活性增长中心的离子对络合，可以改变两种单体聚合时的相对活性，使**苯乙烯聚合活性提高**，在反应初期就能与丁二烯共聚得到无规共聚物，并使反应速度加快。

(2) 控制加料速度法

利用锂系引发体系活性聚合的特点，控制加料速度，使其低于聚合反应速度。这样，

当加入的少量丁二烯被聚合后，反应活性较差的苯乙烯也得到完全聚合。当加入体系中的两种单体都消耗完之后，再追加少量单体，使反应继续下去，以此保证苯乙烯能够较为均匀地分布在大分子链上，最终形成无规共聚物。

(3) 控制单体浓度比率恒定法

人为地控制丁二烯和苯乙烯单体的浓度在这样的比率，即丁二烯的浓度保持在一个较低的水平，而苯乙烯的浓度大得足以在反应初期就能进入共聚物中，促使 $\text{KBS}[\text{B}^-][\text{S}] \sim \text{KBB}[\text{B}^-][\text{B}]$ ，并不断补充消耗的丁二烯的量，保持丁二烯与苯乙烯单体浓度比率始终恒定，则可获得无规聚合的丁苯橡胶。

(4) 高温聚合法

常温下，锂系引发剂引发丁二烯与苯乙烯的共聚体系中，反应速率常数 $\text{KSB} \gg \text{KBS}$ ， $\text{KBB} > \text{KBS}$ 。但是在 $130 \sim 160^\circ\text{C}$ 的高温下共聚时，苯乙烯的相对活性增加，其共聚速率常数与丁二烯靠近，三个速率常数之间的差距显著缩小，使它们彼此都具竞争能力，从而实现无规共聚。

2、试讨论丁基橡胶阳离子聚合的生产工艺（聚合方法和聚合工艺条件）

答：丁基橡胶是异丁烯和少量异戊二烯（用量为异丁烯质量的 $1.5\% \sim 4.5\%$ ，或者二者质量之比为 $97:3$ ），经阳离子聚合反应而得。

加入异戊二烯的目的是为了在大分子主链上提供双键，因为异丁烯的均聚物大分子链上无双键，不易硫化为橡胶制品。加入少量异戊二烯与之共聚得到的共聚物经硫化后成为性能优良的丁基橡胶。

丁基橡胶的生产以淤浆法为主，其聚合机理是典型的阳离子聚合机理。

思考题：

1. 官能度的定义。苯酚的官能度是多少？

定义：一个单体分子上反应活性中心的数目，用 f 表示。

反应条件不同时（如溶剂、温度、体系pH值等）不同时，同一单体可能表现出不同的官能度。例如苯酚在进行酰化反应时为单官能度（只有一个-OH），但它与醛类进行缩合反应时，则官能度为3（在-OH的邻、对位上有三个活泼氢原子）。

2. 缩聚反应的实施方法有哪些？请比较熔融缩聚和固相缩聚的优缺点。

熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚、乳液缩聚、固相缩聚

（1）熔融缩聚

熔融缩聚产物纯净，分子量较高，产率高，后处理简单。

但是其

①反应温度较高(200—300℃)；

②反应时间较长，一般需要几个小时；

③（副反应）由于反应在高温下进行，且长达数小时之久，为了避免生成的聚合物氧化降解，反应必须在惰性气体中进行(水蒸汽，氮气，二氧化碳)，因此对设备气密性要求高；

④（平衡）为了使生成的低分子产物能较完全排除了反应系统之外，后期反应常常是在真空中或在薄层中进行，或直接将惰性气体通入熔体鼓泡，赶走低分子产物。

（2）固相缩聚

尼龙盐、 ω -氨基酸、聚酯低聚物等在单体及聚合物熔点以下，在惰性气体或高真空下，加热缩聚称为固相缩聚。

固相缩聚可以制得高分子量、高纯度的聚合物。对于熔点很高或熔点以上易于分解的单体的缩聚，对于耐高温聚合物的制备，特别是对于无机缩聚物的制备，固态缩聚是非常合适的方法。

其特点如下：

①反应速率比熔融缩聚小得多，反应的完成常常需要几十个小时。

②固相缩聚是扩散控制过程。

③固相缩聚有自催化效应，反应速率随时间的延长而增加。到反应后期，由于官能团浓度很小，反应速率才迅速下降。

④固态缩聚对反应物的晶格结构、结晶缺欠、杂质的存在很敏感。结晶部分与非晶部分反应速率相差很大，一般得到的分子量分布比较宽。

3. 溶液缩聚中，为什么吡啶的应用最为广泛？请详细说明。

吡啶可兼起溶剂、接受体及催化剂这三种功能。光气法溶液缩聚制得聚碳酸酯，所用的溶剂吡啶既可起酸接受体作用，又因为吡啶是一种叔胺类物质，它与光气能形成离子加合物，起催化剂作用。

4. 影响界面缩聚的有哪些主要因素？

a. 两相单体的比例

在界面缩聚中，缩聚物的分子量与反应区域内的单体摩尔比，仍然服从以下关系式：

$$X_n = \frac{N_A + N_B}{N_A + N_B - 2N_A P_A}$$

N_A : A分子的官能团总数

N_B : B分子的官能团总数

b. 单官能化合物

在界面缩聚中，单官能化合物对产物分子量的影响既取决于其活性大小，又取决于它向反应区域的扩散速度。

大多数界面缩聚反应其反应是在两相界面上靠近有机相这一侧的。因此，易溶于有机相的单官能化合物比水溶性单官能化合物对缩聚物分子量的影响要显著些。

c. 反应程度

聚合物的分子量与整个体系的反应程度无直接的依赖关系。在反应区内聚合物的分子量仍与反应程度有关。

d. 反应时间

单体活性高、反应快，数分钟即完成，主要取决于单体的扩散速率。通过搅拌，以增大反应区。过程的总速率取决于两相混合与表面更新的速率，实际上决定于搅拌强度。

e. 反应温度

反应大都在室温左右进行。温度进一步提高，虽然可加快反应速度，但副反应如酰氯的水解变得严重起来，因而会导致分子量与产率明显下降。

对于液-气界面缩聚，反应温度提高，聚合物产率和分子量都增加。

f. 溶剂性质的影响

一般而言，液-气界面缩聚中，液相最好为水；液-液界面缩聚中，一个液相为有机溶剂，另一液相为水。

在液-气界面缩聚中，液相为水时才能得到高分子量的产物，若采用非水溶剂时，也应有足够高的极性。

在液-液界面缩聚中，采用水的优点是：可加速界面处进行的基本反应，很好地溶解二元胺、双酚盐等单体，以及低分子副产物、酸接受体等，从而可使反应顺利进行。有机溶剂：要能很好地溶解或溶胀聚合物，与水不互溶，对碱稳定，以减少酰氯的水解。不含单官能杂质，用量适当，分子量随其用量的减少而增加。

g. 水相pH值的影响

水相中加碱作为HCl的接受体，故水相的pH值对产物的分子量及产率的均有影响。这主要是由于链终止的化学因素决定的，而其中端基副反应在很大程度上与pH值有关。

h. 乳化剂的影响

乳化剂的加入使反应区域加大，单体参加反应的量增多，从而使产率提高，对产物分子量也有影响。自然，不同乳化剂对不同反应体系的影响也各不相同。

聚芳酯宜用阳离子型乳化剂；聚酰胺则宜用阴离子型乳化剂。

i. 流体力学因素的影响

由于界面缩聚是扩散控制过程，搅拌能增加两相的接触面，使产率提高，分子量增加。对于静态界面缩聚，两界面间形成高聚物薄膜的移出速度对产物分子量也有影响。选用不同的介质的界面缩聚其结果也不尽相同，最好的体系仍为水-有机溶剂。

5. 合成热固性酚醛树脂的反应可分为哪三个阶段？

过量甲醛与苯酚[摩尔比为(1.1~1.5):1],在碱的催化下,就能生成热固性酚醛树脂。

反应可分为三个阶段：甲阶树脂、乙阶树脂和丙阶树脂，每个阶段都可以从树脂的外形及其溶解性来区别。

(1) 甲阶树脂

苯酚和甲醛反应形成简单的羟甲基苯酚:

在碱性介质中羟甲基苯酚是稳定的，它的羟甲基与苯酚上活泼氢原子的反应速度小于甲醛与苯酚的加成反应速度，而生成二羟甲基或三羟甲基苯酚。

甲醛消耗完后，它们可生成二聚体或三聚体。这些混合物可能是液体、半固体或固体，可溶于碱性水溶液、酒精及丙酮等溶剂，称为**可溶可熔性酚醛树脂**，又称甲阶（或A阶）酚醛树脂。其分子量在300~700，固体树脂用于制备热固性酚醛压塑粉，液体树脂用于制备层压材料。

(2) 乙阶树脂

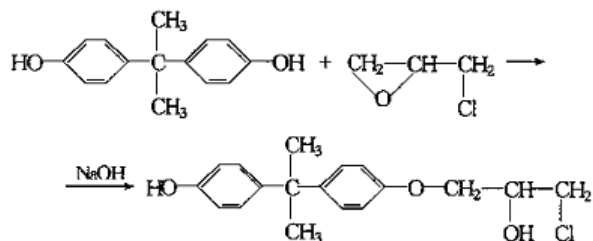
甲阶树脂在100~130℃加热，进一步反应产生**部分交联**，即可转变为乙阶酚醛树脂（或B阶酚醛树脂），也称**半溶酚醛树脂**。它是固体，在丙酮中不能溶解，只能溶胀，热塑性较差。

(3) 丙阶树脂

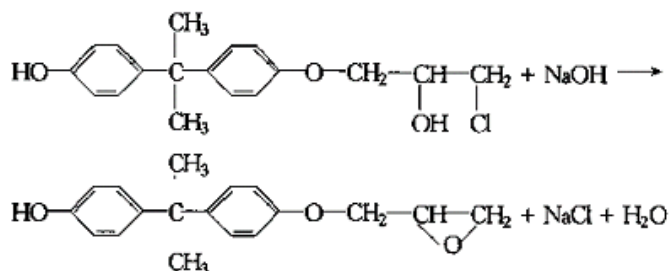
继续加热乙阶树脂，生成了**网状结构**，这时候苯酚三个官能团位置已全部发生了作用，达到最理想的分子结构。这种树脂称为**不溶不熔酚醛树脂**，又称丙阶（或C阶）酚醛树脂。它完全硬化，失去热塑性，也不溶于（或溶胀）任何溶剂。

6. 双酚A型环氧树脂的反应历程。

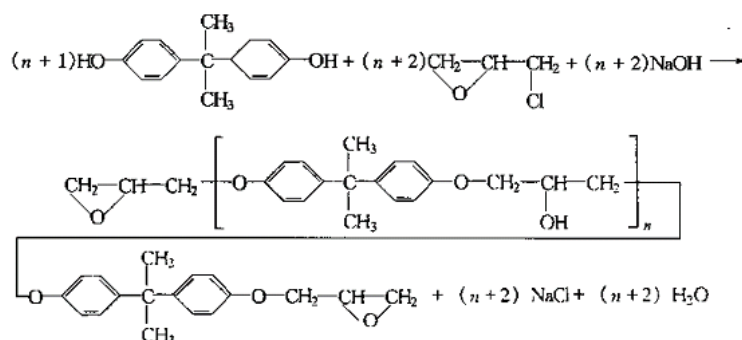
环氧氯丙烷和双酚A在NaOH的存在下进行缩聚反应:



在NaOH作用下, 链端的氯原子与羟基上的氢原子结合成HCl而脱除, 闭合为新的环氧基。



这样开环、闭环反应重复下去，就得到环氧高聚物。



7. 聚氨酯泡沫塑料的成泡原理。

包括泡沫的形成、增长与稳定三个方面。

(1) 泡沫的形成

异氰酸酯与水反应生成 CO_2 气体，或物理发泡剂（如氟利昂或二氯甲烷等）受热气化，从而使物料中的气体浓度增大，很快达到饱和状态。随后气体便由液相逸出而形成微细气泡。这些气泡仍留在溶液中，并使物料变白。此过程称为核化过程，其终点是不再产生新气泡。一般约10s左右。

在这段时间内，还发生异氰酸酯与多羟基化合物的逐步加成反应，所以此时反应物料不仅发白，而且变稠，所生成的气泡便被该种浓稠液包围，即成为不消失的泡沫。

(2) 泡沫的增长

泡沫形成后，物料中仍有新气体不断产生，它由液相渗透到已形成的气泡中，使泡孔膨大。某些气泡合并也会导致泡孔扩大。此时气泡内压增高，粘稠液层变。

由核化终点到发泡至最大体积所持续的时间称作气泡膨胀期。这段时间随所用配方而异，一般在60~120s。

(3) 泡沫的稳定

在泡沫增长阶段，要留住气体，壁膜应保持足够强度，其实就是要求聚合物具有足够分子量和（或）交联度。因此，在制备聚氨酯泡沫塑料时，一个关键问题就是**通过调节胺与锡类催化剂的用量，严格控制泡沫增长与聚合物凝胶化两反应速度的动态平衡，以保证泡沫稳定增长。**

凝胶化反应过快或过慢，都可能导致泡沫制品质量下降或使其变为废品。使用适量表面活性剂（如硅油），降低气泡表面张力，有利于形成微细气泡，减弱气体扩散作用，也能促进泡沫的平稳增长。

8. 合成聚氨酯中，异氰酸酯用量的计算。

已知常用的甲苯二异氰酸酯(TDI)与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的分子量分别为174与250。

聚醚与聚酯在出厂规格中列有羟值数据，它是用KOH（分子量56.1）标定的。可由下式算出聚醚或聚酯在官能度 $f_{\text{醇}}=1$ 时的平均分子量($M_{\text{醇}}$)：

$$M_{\text{醇}} = (56.1 \times 1000) / \text{OH}_{\text{no}} \quad \text{式中OH}_{\text{no}}\text{为羟值，56.1为KOH的分子量。}$$

(i) 一步法所需异氰酸酯量($W_{\text{异}}$)应由下式计算：

$$W_{\text{异}} = I \times \frac{M_{\text{异}}}{f_{\text{异}}} \times \left[\frac{W_{\text{醇}} f_{\text{醇}}}{M_{\text{醇}}} + \frac{W_{\text{水}} f_{\text{水}}}{M_{\text{水}}} \right] \times \frac{100}{\rho}$$

式中I为异氰酸酯的指数（一般为1.05）； $W_{\text{异}}$ 、 $M_{\text{异}}$ 、 $f_{\text{异}}$ 分别为异氰酸酯的用量、分子量和官能度； $W_{\text{醇}}$ 、 $M_{\text{醇}}$ 、 $f_{\text{醇}}$ 分别为聚醚或聚酯的用量、分子量与官能度； $W_{\text{水}}$ 、 $M_{\text{水}}$ 与 $f_{\text{水}}$ 分别为水的用量、分子量（18）与官能度（2）； ρ 为异氰酸酯的纯度。

[例1] 某种软泡沫塑料的配方是：聚醚（ $M_n=3000$ ，羟值56）、水与助发泡剂F11分别为100、4与5份，催化剂0.25份、硅油1.3份，那么所需TDI（纯度99%）量可由上式算出：

$$W_{\text{异}} = 1.05 \times \frac{174}{2} \times \left[\frac{56 \times 100 \times 1}{56.1 \times 1000} + \frac{4 \times 2}{18} \right] \times \frac{100}{99} = 50.2 \text{ 份}$$

(ii) 二步法合成一定-NCO含量的预聚物或半预聚物时，所需异氰酸酯（ $W_{\text{异}}$ ）应按下式计算：

$$W_{\text{异}} = \frac{W_{\text{醇}} \times M_{\text{异}} \times f_{\text{醇}}}{M_{\text{醇}} \times f_{\text{异}}} \times \left[\frac{100 \times 42 + (D \times M_{\text{醇}} / f_{\text{醇}})}{100 \times 42 - (D \times M_{\text{异}} / f_{\text{异}})} \right] \times \frac{100}{\rho}$$

式中 $W_{\text{异}}$ 、 $M_{\text{异}}$ 、 $f_{\text{异}}$ 分别为异氰酸酯的用量、分子量和官能度； $W_{\text{醇}}$ 、 $M_{\text{醇}}$ 、 $f_{\text{醇}}$ 分别为聚醚或聚酯的用量、分子量与官能度；D为预聚物或半预聚物中的-NCO含量（%）； ρ 为异氰酸酯的纯度。

[例2] 使100份数均分子量1530的聚醚三元醇与TDI反应，合成-NCO含量为6.2%的预聚物，那么所需TDI的量可由上式算出：

$$W_{\text{异}} = \frac{100 \times 174 \times 3}{1530 \times 2} \times \left[\frac{100 \times 42 + (6.2 \times 1530 / 3)}{100 \times 42 - (6.2 \times 174 / 2)} \right] \times \frac{100}{99} = 34.6 \text{ 份}$$

9.（有效邻位，无）、官能团和活性中心、预浸料等的定义。

官能团是指单体分子中能参加反应并能表征反应类型的原子团，其中直接参加反应的部分称为活性中心。

预浸料：用于制造树脂基复合材料的浸渍树脂体系的纤维或其织物经烘干或预聚的中间材料。

10. 制备环氧树脂的时候，原料的加料顺序对树脂的分子量有什么样的影响？为什么会有这样的影响？

先将双酚A溶于碱液中，然后加入环氧氯丙烷，可得分子量较大的树脂。

将双酚A的碱液加入到环氧氯丙烷中，可得中等分子量的树脂。

先将双酚A溶于环氧氯丙烷，再滴加碱液，生成树脂的分子量最小。

11. 顺丁橡胶的生产过程中，如何减少挂胶？

答：丁二烯在镍催化体系中进行聚合是一个无终止的反应过程，在溶解良好的条件下体系是均相状态，未终止活性中心只能使单体聚合。如果溶解不好，有线性聚合物析析出来，留在其中的活性中心会使线性分子中的2~3位置的 π 键打开而交联形成凝胶，这种凝胶沉积于管壁、釜壁及其他死角就形成挂胶。产生挂胶的原因很多，如溶剂类型、催化剂浓度、聚合温度、原材料纯度、聚合釜结构、搅拌器型式等。

为减轻挂胶，可采用以下措施：

(i) 以苯、甲苯、甲苯和庚烷混合液代替溶解能力较差的抽余油。

(ii) 提高催化剂活性，减少其用量。

- (iii) 稳定操作，防止**温度**起伏过大。
- (iv) 脱除三氯化硼乙醚络合物中的水分，减少“黑油”产生。
- (v) 用**预混釜**使单体、溶剂和催化剂在入聚合釜前预混，使催化剂**分散**均匀。
- (vi) 采用搪玻璃**反应器**或用不锈钢制造，且用特殊的抛光技术进行加工也可减轻挂胶。
- (vii) 采用**悬浮聚合**法：以丁烷、异戊烷等脂肪烃及二异丙基醚之类惰性烃类为溶剂，随聚合的进行生成的聚丁二烯不断以细微的溶胀体呈悬浮状析出，反应体系粘度上升缓慢，可有效排除反应热，且具有聚合液浓度高（20~30%），悬浮体易于输送，脱除溶剂方便，聚合物活性不减，顺-1,4-含量基本不变，不含凝胶，分子量较大等特点。

12. 试画气相流化床法生产HDPE的工艺流程图。

