

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路，储罐区严禁明火以减少着火的危险。

（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；聚合物的形态有坚韧的固体、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、排热方式和搅拌装路等。

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、换热装路、搅拌装路、密封装路、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；生产装路大型化；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。

2、简述由最基本的原料（石油、天然气和煤炭）制造高分子材料的过程。

从高分子合成的六个步骤结合具体的例子描述。

3、从乙炔开始可以制备哪些单体？从而制备那些高聚物？

参考教材。

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，所形成的聚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：MM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”。在聚合过程中，当反应物渐渐增稠而变成胶质状态后，热的对流作用受到限制，使反应体系积蓄大量的热，局部温度上升，导致聚合速率加快，以致产生大量的热量，这种恶性循环的结果先是局部，然后扩大至全部达到沸腾状态，这就是所谓爆聚。在 MM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，溶液聚合容易得多；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。当固体粉末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，聚合装路等）的控制并简要说明原因。

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，生产一控制，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_r 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_r 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：增加分子量、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到溶聚丁苯的共聚体系中，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 $K_{BS}[B-][S] \sim K_{BB}[B-][B]$ ，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 $K_{SB} \gg K_{BS}$, $K_{BB} \gg K_{BS}$ 但是在 130~160 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。

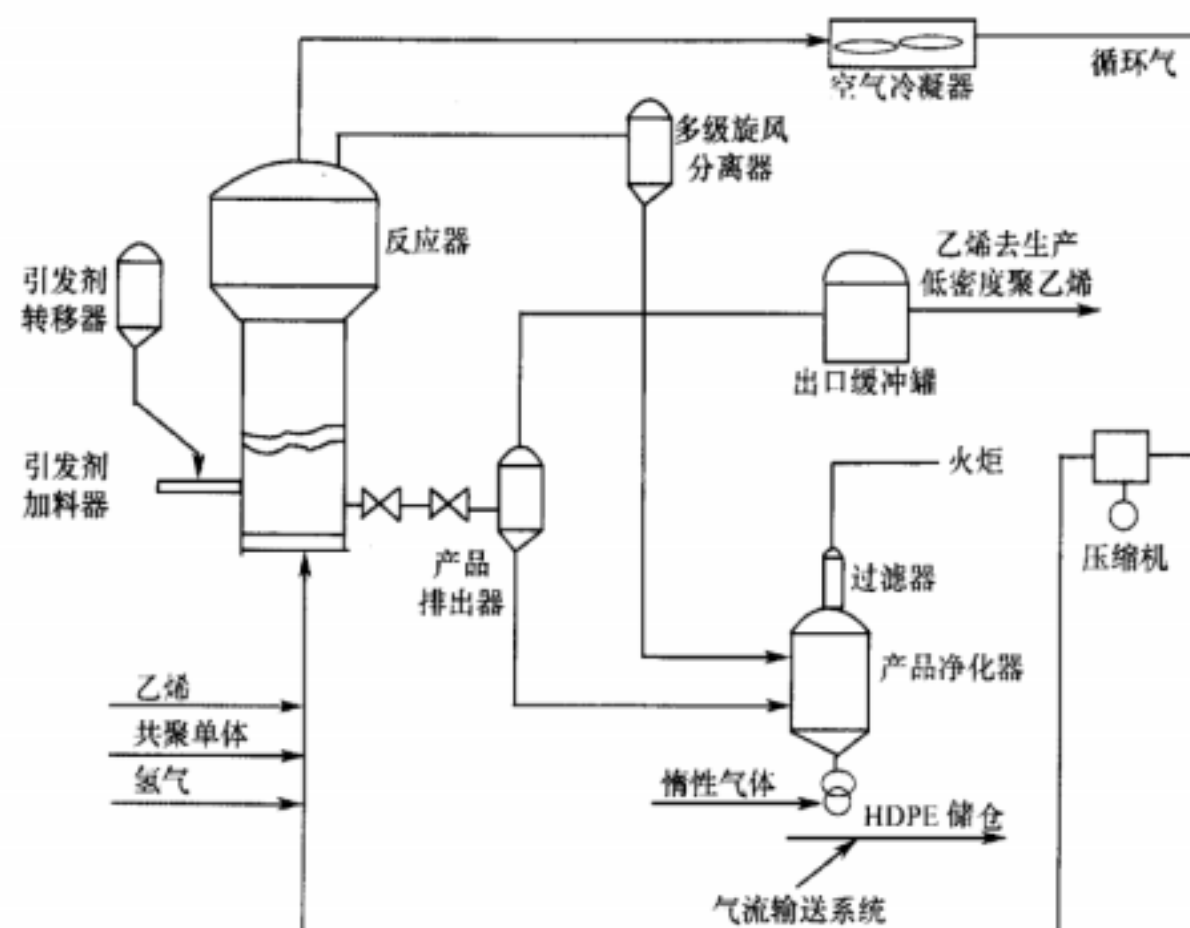
2、试讨论丁基橡胶阳离子聚合的生产工艺（聚合方法和聚合工艺条件）

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 % ~ 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。

第八章

1、简述气相本体聚合生产 HDPE 的工艺流程。



2、丙烯聚合的催化剂组成（第一到第四代）

见课件

3、丁二烯溶液聚合中产生挂胶的原理是什么？如何预防？

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，有线性聚合物沉析出来，留在其中的活性中心会使线性分子中的 2 ~ 3 位碳的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。

4、生产乙丙橡胶的物料组成及其作用

答：乙烯、丙烯二元共聚物，简称乙丙二元橡胶（ EPM），引入少量非共轭二烯烃为第三单体得到的乙烯 - 丙烯 - 非共轭二烯共聚物，简称乙丙三元橡胶（ EPDM），两者统称乙丙橡胶。 乙丙橡胶工业生产中，除乙烯、丙烯单体外，还需要第三单体、溶剂、分子量调节剂、活化剂等。 乙丙橡胶加入非共轭二烯烃作为第三单体，是为获得用硫磺硫化所需的不饱和度。

5、比较丁二烯溶液聚合和气相聚合工艺

从高分子合成的六个步骤分析比较，可以参考烯烃的气相聚合。