

# 揭阳职业技术学院

Jieyang Vocational & Technical College

## 教 案

系（部）： 化学工程系

讲授课程： 高聚物合成技术

任课教师： 郭绍云

专业班级： 石油化工技术 241、242

授课学期： 2025-2026 学年第二学期

揭阳职业技术学院化工系

2026 年 5 月

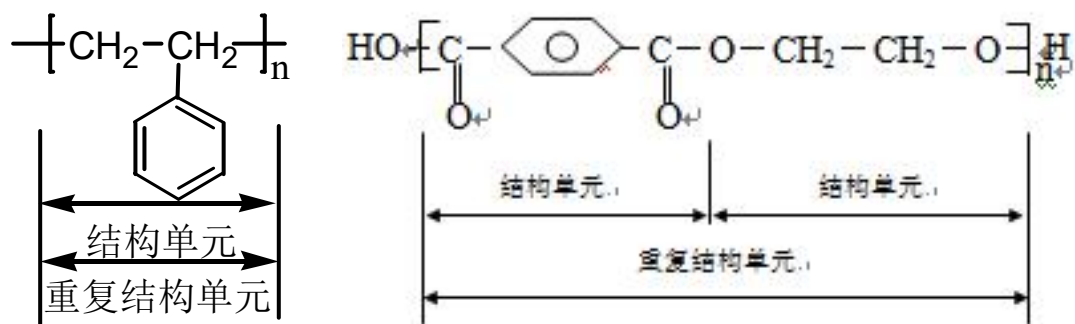
授课日期	第一、二周		教案编号	1
课程名称	高聚物合成技术		专业班级	石化 241、242
教材名称	高聚物生产技术			
授课题目	学习情境一 认识高聚物			
授课学时	2 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 3 节 ( ) ; 其它 ( )			
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )			
教学目的	掌握高聚物的基本概念、分类及命名方法, 掌握高聚物形成反应的特点			
教学重难点	能够熟练的命名各类高聚物, 能够规范写出高聚物的分子式, 能够判别高聚物的形成反应类型			
思政元素	讲解高分子化学的历史			
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 讨论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )			
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( ) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )		
	无 ( )			
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )			
思 考 题	教材			
作 业	课本			
教学后记				

## 一、高聚物的基本概念

高分子化合物的简称，是由许多相同的、简单的重复单元通过共价键连接而成的大分子所组成的化合物。

## 二、高聚物的基本术语

单体 结构单元 重复结构单元 聚合度 单体单元



## 三、高聚物的聚合度及相对分子质量

高聚物相对分子质量与聚合度、重复结构单元关系

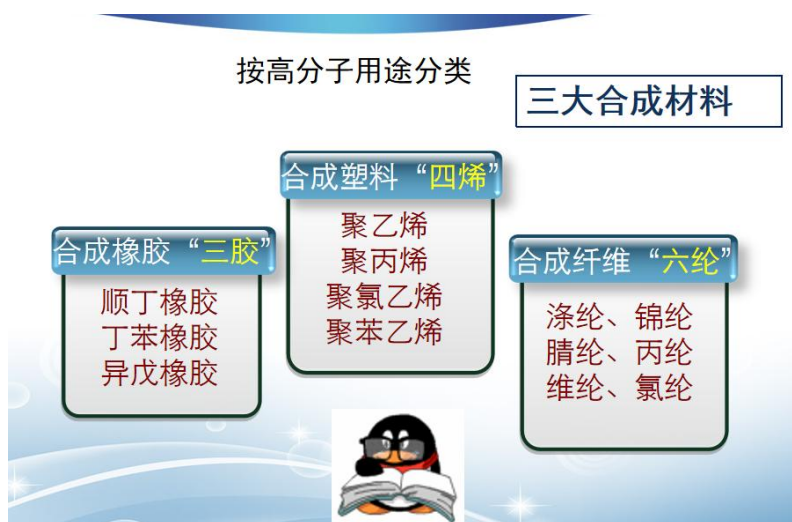
$$M_n = X_n \cdot M_0$$

## 四、高聚物的分类

按高聚物性能与用途分类

- 塑料
- 橡胶
- 纤维
- 涂料
- 黏合剂

三大合成材料



## 五、高聚物的命名

(一) 系统命名法：遵循两个原则，既要表明其结构特征，也要反映其与原单体的联系。

### 1. “聚” + 单体名称

实例：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯等。

特殊：聚乙烯醇——假想单体

### 2. 树脂命名法：原料名称简字 + “树脂”

实例：酚醛树脂、脲醛树脂（聚合单体简字）

扩充：聚氯乙烯树脂、聚乙烯树脂等（成型加工原料）

### 3. 合成纤维最普遍，我国以“纶”作为合成纤维后缀

涤纶      聚对苯二甲酸乙二醇酯（聚酯）

丙纶      聚丙烯

锦纶      聚酰胺（尼龙），后面加数字区别

如尼龙-66，尼龙-6。

腈纶 聚丙烯腈

有机玻璃 聚甲基丙烯酸甲酯

电木 酚醛树脂

## (二) 商品命名法

合成纤维最普遍，我国以“纶”作为合成纤维后缀

涤纶 聚对苯二甲酸乙二醇酯（聚酯）

丙纶 聚丙烯

锦纶 聚酰胺（尼龙），后面加数字区别

如尼龙-66，尼龙-6。

腈纶 聚丙烯腈

有机玻璃 聚甲基丙烯酸甲酯

电木 酚醛树脂

## (三) 系统命名法：较少使用

## (四) 聚合物名称的缩写

序号	聚合物	缩写	序号	聚合物	缩写
1	聚乙烯	PE	6	聚醋酸乙烯酯	PVAC
2	聚丙烯	PP	7	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA
3	聚氯乙烯	PVC	8	尼龙-6	PA-6
4	聚苯乙烯	PS	9	聚对苯二甲酸乙二醇酯	PET
5	聚四氟乙烯	PTFE	10	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物	ABS树脂

## 六、高聚物的形成反应

按单体与聚合物组成和结构变化分类：加聚反应、缩聚反应、开环聚合反应

按聚合机理分类：连锁聚合反应、逐步聚合反应

## 七、高分子材料的应用

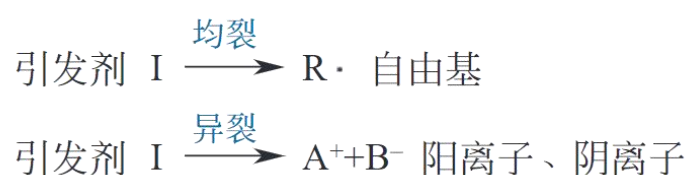
授课日期	第三、四、五、六、七周	教案编号	2
课程名称	高聚物合成技术	专业班级	石化 241、242
教材名称	高聚物生产技术		
授课题目	学习情境二 高聚物的生成反应		
授课学时	2 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 3 节 ( ) ; 其它 ( )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目的	1. 掌握连锁聚合反应及逐步聚合反应的特点、分类及应用 2. 点及影响因素 3. 掌握自由基聚合反应平均聚合度方程及其应用		
教学重难点	1. 利用单体的结构特征初步分析其聚合能力, 判断反应类型 2. 正确运用聚合反应机理合理选择引发剂(催化剂), 确定工艺条件, 分析影响因素 3. 掌握自由基聚合反应、阳(阴)离子聚合、配位聚合反应及缩聚反应的机理晦涩难懂		
思政元素	了解高分子化学领域的名人及事迹, 传承伟人精神		
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 讨论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( ) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
思考题	教材		
作 业	课本		
教学后记			

## 任务一 连锁聚合反应

### 一、连锁聚合反应的分类

**定义：**指单体经引发后，生成反应活性中心，单体迅速加成到活性中心上，瞬间生成高聚物的化学反应。

**共价键断裂形式：**共价键化合物在受到热、辐射及超声波等能量的作用时，共价键将发生断裂，断裂形式有均裂、异裂两种



**自由基聚合：**(低密度)聚乙烯(LDPE)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚醋酸乙烯酯(PVAc)、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)等

**阴离子聚合：**丁基橡胶(IIR)、聚异丁烯(PIB)等

**阴离子聚合：**聚丙烯酰胺(APAM)、尼龙-6等

**配位聚合：**聚丙烯(PP)、顺丁橡胶(BR)、异戊橡胶(IR)、乙丙橡胶(EPR)等

### 二、连锁聚合反应的单体

表 2-1 常用烯烃类单体对聚合类型的选择性

单体	聚合类型			
	自由基	阴离子	阳离子	配位
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	⊕	—	—	⊕
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	—	—	—	⊕
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	—	—	—	⊕
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—	—	⊕	+
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	⊕	⊕	+	⊕
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	⊕	+	+
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	⊕	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	⊕	+	+	+
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	⊕	—	—	+
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	⊕	+	—	—
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	⊕	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHOR}$	—	—	+	+
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OC})\text{OR}$	⊕	—	—	+
$\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$	⊕	+	—	+
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$	⊕	+	—	+
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	⊕	+	—	+

注：“+”表示可以聚合，“⊕”表示已工业化，“—”表示不能聚合或只能得低聚物。

### (一). 电子效应对聚合类型的影响

1. 取代基为推电子基团：
2. 取代基为吸电子基团：
3. 共轭效应的影响：

### (二) 位阻效应对聚合能力的影响

1. 无取代基烯烃单体
2. 一取代基烯烃单体
3. 1,1-二取代基烯烃单体
4. 1,2-二取代基烯烃单体
5. 三、四取代基烯烃单体

### 三、连锁聚合反应的特征

1. 典型的基元反应:连锁聚合反应一般由链引发、链增长和链终止三

个基元反应组成，有时也伴随着链转移反应。

2. **快速的形成过程:**连锁聚合反应的单体只能与活性中心反应生成新的活性中心，单体之间不能反应

3. **平均分子量与反应时间的关系:**连锁聚合反应一旦开始生成反应活性中心，便在极短的时间(通常以秒计)内，大量单体就会加成上去，形成高聚物。

4. **单体转化率与反应时间的关系:**转化率随着反应时间的增长而逐渐提高。

#### 5. 聚合反应不可逆

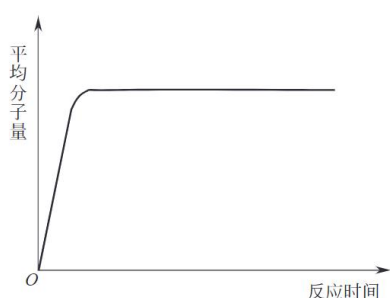


图 2-1 平均分子量与反应时间关系曲线

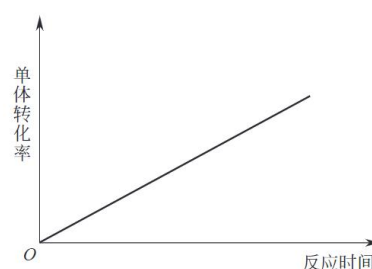


图 2-2 单体转化率与反应时间关系曲线

### 四、自由基聚合反应

**定义:**自由基聚合反应是指单体借助于光、热、辐射、引发剂等的作用，使单体分子活化形成自由基活性中心，再与单体分子连锁聚合生成高聚物的化学反应。

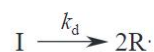
#### (一) 反应机理

自由基聚合反应遵循连锁聚合反应机理，通过三个基元反应，即链引发、链增长和链终止使小分子聚合形成大分子，在聚合过程中也可能存在链转移反应。

1. **链引发反应:**链引发反应是生成单体自由基活性中心的反应。

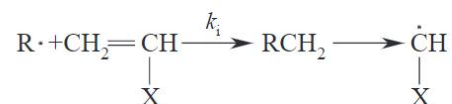
(1) 链引发反应机理：链引发反应是生成单体自由基活性中心的反应。

第一步：一个引发剂分子 I 发生均裂，形成两个初级自由基 R·。



式中， $k_d$  为引发剂分解速率常数， $s^{-1}$ 。

第二步：初级自由基与单体加成，生成单体自由基活性中心（活性种）。



式中， $k_i$  为引发速率常数， $s^{-1}$ 。

第一步引发剂分解反应是吸热反应，分解速率常数  $k$  小，反应速率慢；

第二步是放热反应，反应速率常数  $k$  大，反应速率快。

(2) 引发剂的种类：自由基产生于共价键化合物的均裂，难易程度主要取决于共价键的键能大小

表 2-2 常见共价键的键能

共价键	键能 / (kJ/mol)	共价键	键能 / (kJ/mol)
C—C	3.48	O—O	1.47
C—H	4.15	N=N	4.19
C—N	2.89	C=O	3.31
C—O	3.6		

**偶氮化合物**：常用的是偶氮二异丁腈 (AIBN) 和偶氮二异庚腈 (ABVN)；

最典型的应用是氯乙烯的悬浮聚合、醋酸乙烯酯的溶液聚合。

**有机过氧化物**：常用的是过氧化二苯甲酰 (BPO) 和过氧化十二酰

(LPO) 等；最典型的应用是醋酸乙烯的溶液聚合、甲基丙烯酸甲酯。

**无机过氧化物**：最简单的无机过氧化物是过氧化氢，但较高的分解温度，一般不单独使用，要和还原剂组成氧化-还原引发剂。

**氧化-还原引发体系**：在过氧化物引发剂中加入适量还原剂组成，通过

氧化-还原反应的电子转移生成自由基，从而引发聚合。

### (3) 引发剂活性

常用某一温度下引发剂半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 的长短或相同半衰期所需温度的高低来比较引发剂的活性。半衰期指引发剂分解至起始浓度一半所需要的时间。

表 2-4 常见引发剂的分解速率常数、半衰期和活化能

引发剂	溶剂	温度 /°C	$k_d/s^{-1}$	$t_{1/2}/h$	$E_d/(kJ/mol)$
AIBN	苯	50	$2.64 \times 10^{-8}$	73	128.4
		60.5	$1.16 \times 10^{-5}$	16.6	
		70.5	$3.78 \times 10^{-5}$	5.1	
ABVN	甲苯	59.7	$8.05 \times 10^{-5}$	2.4	121.3
		69.8	$1.98 \times 10^{-4}$	0.97	
		80.2	$7.1 \times 10^{-4}$	0.27	
BPO	苯	60	$2.0 \times 10^{-6}$	96.3	124.3
		70	$1.38 \times 10^{-5}$	13.9	
		80	$2.5 \times 10^{-5}$	7.7	
		100	$5 \times 10^{-4}$	0.4	
LPO	苯	50	$2.19 \times 10^{-6}$	88	127.2
		60	$9.17 \times 10^{-6}$	21	
		70	$2.86 \times 10^{-5}$	6.7	
$K_2S_2O_8$	0.1mol/L KOH 溶液	50	$9.5 \times 10^{-7}$	212	140.2
		60	$3.16 \times 10^{-6}$	61	
		70	$2.33 \times 10^{-5}$	8.3	

### (4) 引发剂的引发效率

部分引发剂将由于一些副反应而消耗掉，主要的副反应有诱导分解与笼蔽效应。

**诱导分解:** 诱导分解的实质是链自由基向引发剂分子发生的转移反应。此类反应主要发生在过氧化物引发剂中

**笼蔽效应:**

### (5) 引发剂的合理选择

依据聚合反应的实施方法选择引发剂的类型

依据聚合温度选择半衰期适当的引发剂



(1) 偶合终止：偶合终止是两个链自由基的孤电子相互作用结合成共价键的终止反应。



(2) 歧化终止：歧化终止是某链自由基夺取另一链自由基相邻碳原子上的氢原子或其他原子的终止反应

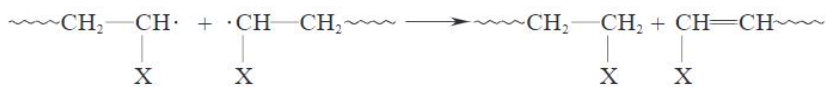


表 2-6 自由基聚合终止方式

单体	温度 /°C	偶合终止 /%	歧化终止 /%	单体	温度 /°C	偶合终止 /%	歧化终止 /%
苯乙烯	0 ~ 60	100	0	甲基丙烯酸甲酯	0	40	60
对氯苯乙烯	60 ~ 80	100	0		25	32	68
对甲氧基苯乙烯	60	81	19		60	15	85
	80	53	47	丙烯腈	40, 60	92	8

可知升高温度，会使歧化终止比例增加。链终止和链增长是一对竞争反应。

**4. 链转移反应：**在自由基聚合过程中，链自由基可以与单体加成使链自由基增长，同时还可能从单体、引发剂、溶剂、分子量调节剂等低分子或已生成的大分子上夺取一个原子终止反应，生成稳定大分子，而使这些失去原子的分子成为新的自由基，继续新链的增长，使聚合反应继续进行下去。

链转移方式主要有向单体转移、向引发剂转移、向溶剂(链转移剂)转移及向大分子转移四种方式。

- (1) 向单体转移
- (2) 向引发剂转移
- (3) 向溶剂或链转移剂转移

(4) 向大分子转移

## (二) 自由基聚合反应速率

聚合速率是控制聚合反应过程最重要的指标之一，根据聚合体系单体转化率的变化可分为微观动力学和宏观动力学两部分。

## (三) 自由基聚合反应产物的平均分子量

1. 无链转移时的聚合度方程: 无链转移时的聚合度通常用动力学链长表示。

若自由基聚合反应由引发剂引发时，用  $R_i=2fk_d[I]$  代入 (2-12) 式，得：

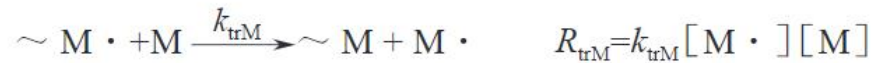
$$v = \frac{k_p}{2(fk_dk_t)^{1/2}} \times \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

由上式可知，动力学链长与单体浓度的一次方成正比，与引发剂浓度平方根成反比。

2. 动力学链长与平均聚合度的关系: 平均聚合度是指平均每个聚合物分子中所含重复结构单元数，它与动力学链长的关系取决于链终止方式。

3. 有链转移时的聚合度方程: 在自由基聚合反应中，当有链转移反应发生时，一般不会影响聚合反应速率，但会对聚合产物的分子量产生很大影响。

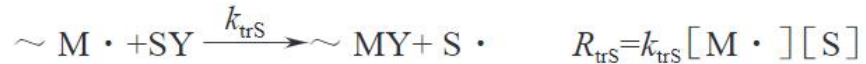
向单体转移:



向引发剂转移:



向溶剂转移:



向大分子链转移:



#### (四) 阻聚与缓聚

1. **阻聚剂与缓聚剂:** 能使反应中的每个活性自由基都消失, 而使聚合完全停止的物质称为阻聚剂; 只消灭部分自由基或使自由基活性衰减, 而使聚合速率减慢的物质称为缓聚剂。

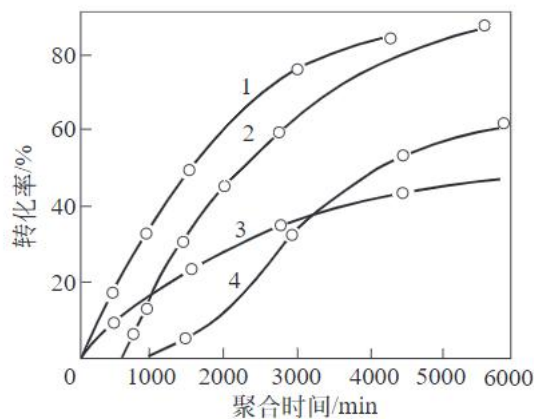


图 2-6 阻聚剂与缓聚剂对 100°C 苯乙烯热引发的影响

1—无阻聚剂; 2—0.1% 苯醌;  
3—0.5% 硝基苯; 4—0.2% 亚硝基苯

#### 2. 典型的阻聚剂与阻聚机理

(1) 分子型阻聚剂: 有苯醌、硝基化合物、芳胺、酚类、含硫化合物

(2) 自由基型阻聚剂：1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基(DPPH)、三苯甲基自由基等。

(3) 特殊物质的阻聚作用：氧的阻聚作用、金属盐氧化剂、烯丙基单体的自阻聚作用

### 3. 阻聚剂的选用原则

#### (五) 自由基聚合反应的影响因素

主要因素有原料纯度与杂质、引发剂浓度、单体浓度、聚合温度、聚合压力等。

## 五、离子型聚合反应

(一) 离子型聚合反应：具有一般连锁聚合反应的基本特征，也是由链引发、链增长、链终止三个基元反应组成。此外，离子型聚合反应还对单体和引发剂都具有极高的选择性、活性中心存在反离子、链引发反应活化能低、聚合速率快、不存在偶合终止、聚合条件苛刻等典型特征

(二) 阳离子聚合反应：以碳阳离子为反应活性中心进行的离子型聚合反应称为阳离子型聚合反应。



式中  $A^+$  ——阳离子活性中心，碳阳离子或氧鎓离子；

$B^-$  ——反离子。

由于碳阳离子活性很高，易发生与碱性物质的结合、转移、异构化等副反应，因此很难获得高分子量的聚合物

### 1. 阳离子聚合反应单体

带有强推电子取代基的单烯烃：异丁烯、乙烯基醚等

具有共轭效应的双烯烃：苯乙烯、丁二烯、异戊二烯等

环氧化合物：四氢呋喃、环氧乙烷、环硅氧烷等

## 2. 阳离子聚合引发体系

引发剂通常是缺电子的亲电试剂，引发方式通常有两种：一是由引发剂生成阳离子；另一种由引发剂和单体先生成电荷转移配合物而后引发

## 3. 阳离子聚合反应机理

链引发、链增长、链终止及链转移等基元反应组成

阳离子聚合链引发的活化能低

阳离子聚合引发速率极快

链增长方式是单体严格按“头-尾”结构插入离子对聚合的

链终止反应很难实现，有“难终止”之称。

### (三) 阴离子聚合反应

以碳阴离子为反应活性中心进行的离子型聚合反应称为阴离子型聚合反应。



式中  $B^-$ ——阴离子活性中心，碳阴离子；

$A^+$ ——反离子。

阴离子聚合活性中心可以是自由离子、离子对，甚至是处于缔合状态的阴离子。对温度不像阳离子聚合那么敏感，可以在较高温度下进行。

### 1. 阴离子聚合反应单体

带有吸电子取代基的乙烯基单体：如烯烃、共轭二烯烃、丙烯腈、丙

烯酸酯类等；

羰基化合物：如醛类；

含有氧、氮、硫等杂原子的环状化合物：如己内酰胺、环氧乙烷等。

## 2. 阴离子聚合引发体系

引发剂是提供电子的亲核试剂，属于碱性物质。按引发机理分为电子转移引发(碱金属、碱金属-芳烃复合引发剂)和阴离子加成引发(有机金属化合物)两大类

## 3. 阴离子聚合反应机理

阴离子聚合反应机理只有链引发和链增长两个基元反应，阴离子的稳定性高，无链终止反应。

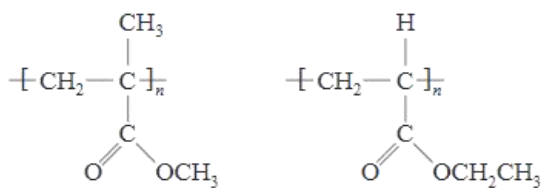
## 4. 活性高聚物

指阴离子聚合在适当条件下可以不发生链转移或链终止反应，增长的活性链直到单体完全耗尽而仍保持活性的聚合物

## (四) 配位聚合反应

### 1. 聚合物的立体规整性

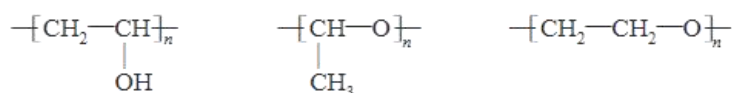
(1) 高聚物的结构异构：结构异构是指大分子中原子或原子团相互连接的次序不同而引起的异构，又称为同分异构。



聚甲基丙烯酸甲酯

聚丙烯酸乙酯

又如结构单元为 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ 的聚合物可以是聚乙烯醇、聚乙醛、聚环氧乙烷等。



聚乙烯醇

聚乙醛

聚环氧乙烷

(2) 立体异构：立体异构是由于分子链中的原子或取代基团的空间排布方式不同而引起的异构，可分为几何异构和光学异构两种。

## 2. 配位聚合反应机理

目前没有统一的理论，主流认可的单金属活性中心机理和双金属活性中心机理两种。

## 3. 配位聚合反应影响因素

引发剂的影响

聚合反应温度的影响

杂质的影响

## 六、共聚合反应

由两种或两种以上单体共同参加的聚合反应称共聚合反应，得到的聚合产物大分子链中含有两种或两种以上的单体单元，称为共聚物。

### 1. 共聚物的类型

(1) 无规共聚物 其结构为： $\sim\sim\sim \text{M}_1\text{M}_2\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_2\text{M}_2 \sim\sim\sim$

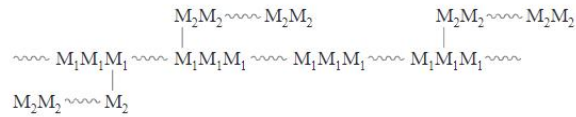
(2) 交替共聚物 其结构为： $\sim\sim\sim \text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_2 \sim\sim\sim$

(3) 嵌段共聚物

其结构为： $\sim\sim\sim M_1M_1M_1 \sim\sim\sim M_1M_1M_1M_1M_2M_2M_2M_2 \sim\sim\sim M_2M_2M_2 \sim\sim\sim$

#### (4) 接枝共聚物

其结构为：



## 2. 共聚物的应用

增加高聚物品种

改进高聚物的性能

扩展理论研究范围

## 七、自由基聚合与离子型聚合反应的比较

### 任务二 逐步聚合反应

#### 一、逐步聚合反应

逐步聚合反应是由单体逐步聚合成低聚体，再由低聚体聚合成高聚物的过程。按照基本的官能团反应类型可分为逐步缩合聚合(简称缩聚反应)和逐步加成聚合两大类。

定义：缩聚反应是指含有两个或两个以上官能团的单体分子间逐步缩合聚合形成高聚物，同时有低分子副产物(如 H<sub>2</sub>O, HX, ROH 等)析出的化学反应。

#### 二、缩聚反应分类

##### 1. 按聚合产物大分子链的形态分类

线型缩聚反应、体型缩聚反应

##### 2. 按参加反应的单体数目分类

均缩聚、混缩聚、共缩聚

### 3. 按聚合反应热力学分类

平衡缩聚、不平衡缩聚、按缩聚反应后形成的键合基团分类

### 三、缩聚反应的单体

基本特点：反应发生在单体所携带的官能团上，常见能发生逐步聚合反应的官能团有—OH、—NH<sub>2</sub>、—COOH、酸酐、—COOR、—COCl、—H、—Cl、—SO<sub>3</sub>、—SO<sub>2</sub>Cl 等。

**1. 单体的官能度：**一个单体分子中能够参加反应的官能团数目称为官能度，用  $f$  表示。

**2. 单体的平均官能度：**在多组分缩聚体系中，参加反应的单体含有两种或两种以上不同的官能团。平均官能度是指缩聚反应体系中实际参加聚合反应的官能团数目相对于体系中单体分子总数的平均值，用  $\bar{f}$  表示。

(1) 官能团等物质量反应：假设聚合体系中含有 A、B 两种官能团， $f_A$ 、 $f_B$  分别代表两种单体 A、B 的官能度， $N_A$ 、 $N_B$  分别代表单体 A、B 的分子数。当  $N_A f_A = N_B f_B$  时，平均官能度为体系中官能团总数相对于单体分子数的平均值：

$$\bar{f} = \frac{f_A N_A + f_B N_B}{N_A + N_B}$$

(2) 官能团非等物质量反应：上述聚合体系，当  $N_A f_A \neq N_B f_B$  时，若  $N_A f_A < N_B f_B$ ，缩聚反应进行的程度，取决于官能团数目少的一种物质，此时的平均官能度为官能团总数少的乘以 2 除以单体分子总数：

$$\bar{f} = \frac{2 N_A f_A}{N_A + N_B}$$

假设体系含 A、B、C 三种官能团，A、B 有同种官能团，且  $N_A f_A + N_B f_B < N_C f_C$ ，则平均官能度为官能团总数少的乘以 2 再除以全部的单体分子总数：

### 3. 平均官能度的应用

当  $f > 2$  时，产物为支化或网状结构，属于体型缩聚反应

当  $f = 2$  时，产物为线型结构，属于线型缩聚反应

当  $f < 2$  时，反应体系有单官能团原料，不能生成高聚物。

## 四、缩聚反应特征

1. 逐步性：缩聚反应的链增长是逐步进行的。
2. 可逆性：大多数线型缩聚反应是可逆平衡反应。
3. 复杂性：(1) 官能团的消去反应；(2) 化学降解反应；(3) 链交换反应

## 五、线性缩聚反应机理

### 1. 官能团等活性假设

### 2. 线型缩聚反应的平衡

(1) 平衡常数较小的反应，如聚酯反应， $K \approx 4$ ，低分子副产物水的存在对缩聚产物的很大，应设法除去

(2) 平衡常数中等的反应，如聚酰胺反应， $K \approx 300 \sim 700$ ，低分子副产物水对缩聚产物的聚合度影响不大

(3) 平衡常数很大的反应，如聚砜和聚碳酸酯一类的合成反应，平衡常数一般在几千以上，可看作是不可逆反应

## 六、线性缩聚反应的分子量及控制方法

## 1. 分子量确定方法

## 2. 影响线型缩聚反应聚合度的因素

(1) 反应程度对聚合度的影响：反应程度指参加反应官能团的数目与初始官能团数目的比值，以  $P$  表示。

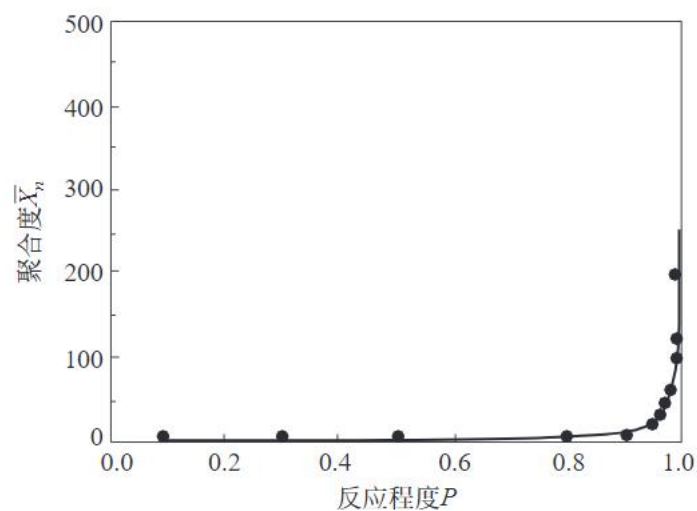


图 2-9 反应程度对产物聚合度的影响

在缩聚反应初期，随着反应程度的变化，聚合产物的平均聚合度逐渐增加，但到反应后期，平均聚合度会迅速增加。

### (2) 缩聚平衡对聚合度的影响

缩聚反应是由一系列平衡反应构成的，根据官能团等活性假设，可用一个平衡常数表示整个缩聚平衡反应。

### (3) 分子量控制方法

## 七、影响线性缩聚反应平衡的因素

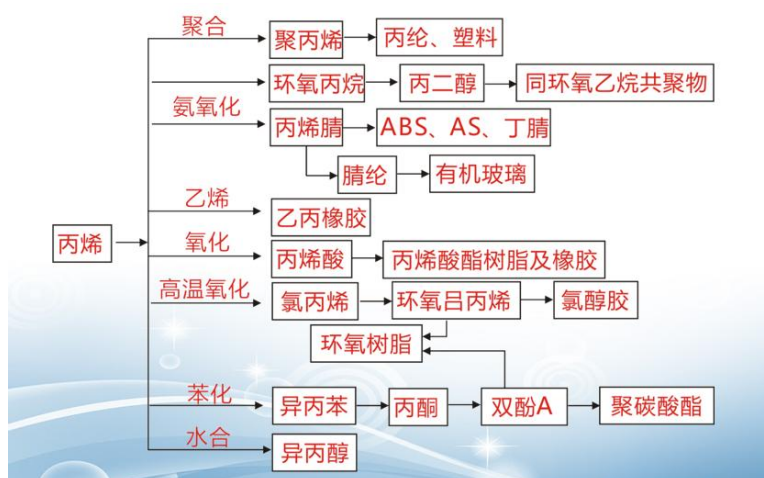
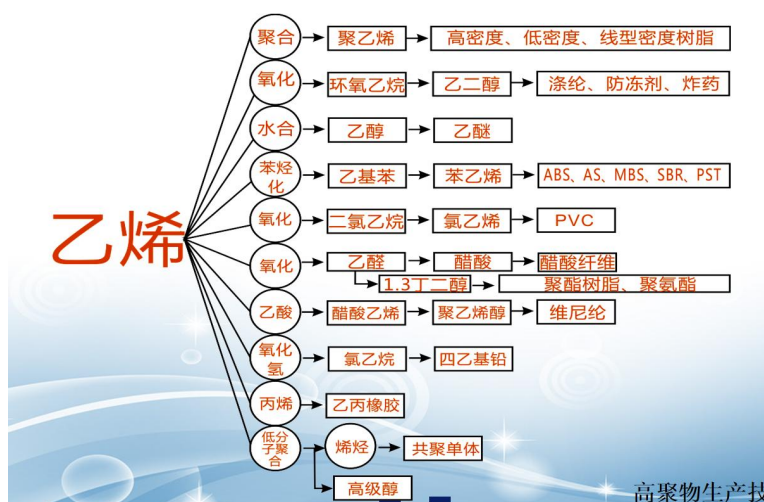
温度、压力、催化剂

授课日期	第八、九周		教案编号	3
课程名称	高聚物合成技术		专业班级	石化 241、242
教材名称	高聚物生产技术			
授课题目	学习情境三 高聚物的生产过程			
授课学时	2 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 3 节 ( ) ; 其它 ( )			
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )			
教学目的	了解连锁聚合反应和逐步聚合反应的特点、分类及应用, 掌握自由基聚合、离子聚合、配位聚合反应和缩聚反应的机理、特点和影响因素			
教学重难点	自由基聚合、离子聚合、配位聚合反应和缩聚反应的机理难理解			
思政元素	科普白色污染, 号召同学们积极应对塑料污染			
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 讨论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )			
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( ) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )		
	无 ( )			
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )			
思考题	教材			
作 业	课本			
教学后记				

## 一、高聚物单体的来源

### 1. 单体来源

### 2. 常见单体的用途



## 二、高聚物的生产过程

### 1. 主要生产过程描述

**原料准备与精制：** 包括单体、溶剂、去离子水等原料的贮存、洗涤、精制、干燥、调整浓度等。

**催化剂（引发剂）配制：** 包括聚合用催化剂、引发剂和助剂的制造、溶解、贮存、调整浓度等。

**聚合反应过程：**包括聚合和以聚合釜为中心的有关热交换设备及反应物料输送过程与设备。是高分子合成工业中最主要的化学反应过程。

**分离过程：**包括未反应单体的回收、脱除溶剂、催化剂，脱除低聚物等过程与设备。

**聚合物后处理过程：**包括聚合物的输送、干燥、造粒、均匀化、贮存、包装等过程与设备。

**回收过程：**主要是未反应单体和溶剂的回收与精制过程及设备。

## 2. 聚合反应设备

### 3. 高聚物的生产过程特点

(1) 要求单体具有双键和有活性的官能团，分子中含 C=C 及二个或二个以上的官能团，通过分子中双键和活性官能团，生成高聚物。

(2) 由低分子单体生成高分子的分子量是多分散性的，分子量的分布不同，产品的性能差别很大，影响分子量的工艺因素较多。

(3) 生产过程中聚合或缩聚反应的热力学和动力学不同于一般有机反应，直接影响分子量、分子结构和转化率。

(4) 生产的品种多，有固体、液体，不同品种生产工艺流程差别很大。

(5) 聚合反应体系中物料有均相反应和非均相体系，反应过程中有相态变化。

(6) 整个生产过程包括：溶剂的配制，催化剂、引发剂的制备，聚合反应，分离纯化及后处理等工艺步骤，每步工艺过程，都对产品的质量有影响。

#### 4. 生产岗位主要工作任务

### 三、聚合实施方法

#### (一) 本体聚合

##### 1. 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

**2. 本体聚合分类：**单体的状态（气相/液相/固相）、操作连续性（间歇/连续）、单体与聚合物的相溶性（均相/非均相沉淀）、其它

**3. 本体聚合特点：**体系纯净，自加速现象与控制（分段/低转化率）

MMA 的本体浇铸聚合制作有机玻璃板材和型材、乙烯的气相本体聚合生产 LDPE（支链较多、分子量分布宽）、VCM 的种子本体聚合生产聚氯乙烯粉料（粒子疏松）

**4. 解决措施：**分段聚合

#### (二) 溶液聚合

**1. 溶液聚合组分：**单体+引发剂+溶剂

**2. 聚合场所：**溶液内

**3. 溶液聚合特点：**溶剂的存在（稀释/转移/安全/成本/回收）

溶剂（良溶剂、不良溶剂、沉淀剂）对聚合（溶解能力、聚合速率、分子量）的影响

**4. 溶液聚合的直接利用**（纺丝液一步法生产腈纶、粘合剂、涂料、继续反应聚乙烯醇的生产）

#### (三) 悬浮聚合

1. **悬浮聚合组分：**单体+引发剂+悬浮剂+介质
2. 介质是油时为反相悬浮聚合，适合于水溶性单体的聚合
3. 悬浮聚合是分散的本体聚合
4. 悬浮分散剂（有机高分子的保护膜和无机粉末的机械隔离作用）
5. 悬浮适合于制备珠状产品（如离子交换树脂、可发性聚苯乙烯 EPS）  
和粉状聚合（PVC 树脂，分子量取决于聚合温度）

#### （四）乳液聚合

乳液聚合是通过乳化剂的乳化作用形成乳液（胶束、增溶胶束、乳胶粒）

乳化剂是一类表面活性剂（类型、CMC、HLB、三相点、浊点）

悬浮聚合与乳液聚合的区别（体系不同，机理不同，产物不同）

#### 自由基聚合实施方法比较

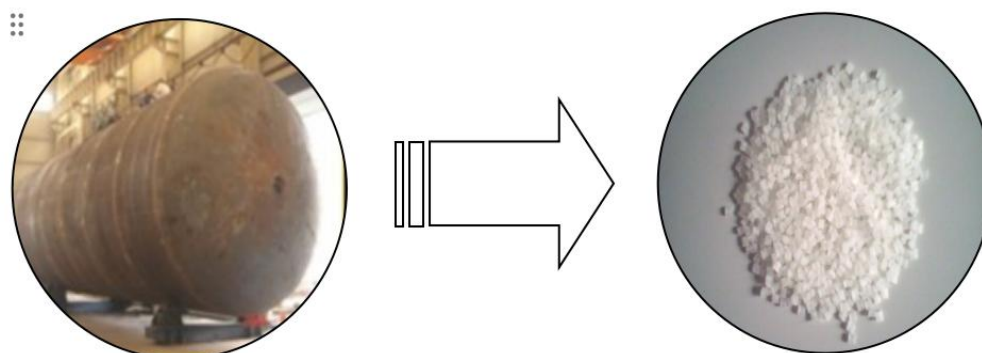
实施方法	本体聚合	溶液聚合	悬浮聚合	乳液聚合
主要成分	单体、引发剂	单体、引发剂、溶剂	单体、引发剂、分散剂、水	单体、引发剂、乳化剂、水
聚合场所	单体内	溶剂内	单体内	胶束内
聚合机理	自由基聚合一般机理，聚合速度上升，聚合度下降	容易向溶剂转移，聚合速率和聚合度都较低	类似本体聚合	能同时提高聚合速率和聚合度

生产特征	设备简单，易制备板材和型材，一般间歇法生产，热不容易导出	传热容易，可连续生产。产物为溶液。	传热容易。间歇法生产，后续工艺复杂	传热容易。可连续生产。产物为乳液，制备成固体后续工艺复杂
产物特性	聚合物纯净。分子量分布较宽	分子量较小，分布较宽。聚合物溶液可直接使用	较纯净，留有少量分散剂	留有乳化剂和其他助剂，纯净度较差

授课日期	第十、十一周	教案编号	4
课程名称	高聚物合成技术	专业班级	石化 241、242
教材名称	高聚物生产技术		
授课题目	学习情境四 聚乙烯的生产		
授课学时	2 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 3 节 ( ) ; 其它 ( )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目的	掌握乙烯聚合的原理, 催化剂的选择, 生产工艺流程、特点		
教学重难点	掌握乙烯聚合的原理难理解		
思政元素			
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 讨论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( ) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
思考题	教材		
作 业	课本		
教学后记			

## 一、聚乙烯生产原理

聚乙烯（PE）是由乙烯单体经自由基或配位聚合反应而获得的一种热塑性树脂，目前产量及用量在热塑性树脂中占第一位。



### 1. 聚乙烯的物性结构

按照聚乙烯的结构性能不同，聚乙烯主要分为低密度聚乙烯（LDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）三大类。

### 2. 聚乙烯产品性能

密度最大、化学稳定性优良、抗透气性好、电绝缘性能优良

### 3. 聚乙烯主要质量指标

### 4. 聚乙烯主要用途

#### （一）单体性质及来源

工业上，乙烯的主要来源于液化天然气、液化石油气、石脑油、轻柴油、重油等经裂解产生的裂解气中分出；也可以由焦炉煤气分出；还可以由乙醇催化脱水制得。

#### （二）低密度聚乙烯的生产原理

低密度聚乙烯是乙烯在高温高压下按自由基聚合反应机理进行聚合。

#### （三）高密度聚乙烯的生产原理

高密度聚乙烯是乙烯在常温低压下按配位聚合反应机理进行聚合。

#### **(四) 共聚合反应机理**

由两种或两种以上单体共同参加的聚合反应称共聚合反应，得到的聚合产物大分子链中含有两种或两种以上的单体单元，称为共聚物。

### **二、聚乙烯生产工艺**

#### **(一) 乙烯聚合生产工艺**

LDPE: 高压管式法和釜式法

LLDPE 和 HDPE: 气相法、溶液法和浆液环管法工艺

釜式淤浆法: 只适合生产 HDPE 树脂。

#### **(二) 聚合反应设备: 环管反应器**

#### **(三) 聚乙烯生产工艺路线特点**

### **三、聚乙烯生产主要岗位任务**

1. 精制单元—乙烯精制、氢气精制、异丁烷精制、共聚单体进料
2. 催化剂单元—主催化剂配制、TEA 进料
3. 聚合单元—反应器进料、两个反应器串联、反应器冷却水循环、反应条件控制、中间处理系统
4. 终止系统—CO 的加入
5. 溶剂回收岗
6. 粉料脱气岗
7. 挤出造粒岗

### **四、聚乙烯装置生产工艺流程**

1. 相流化床聚乙烯生产工艺

## 2. 环管式高密度聚乙烯装置生产工艺

### 五、主要岗位的开、停车操作及事故处理

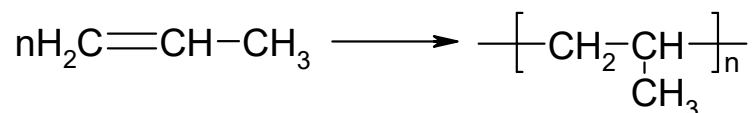
环管式高密度聚乙烯装置主要岗位生产操作

授课日期	第十二、十三周	教案编号	5
课程名称	高聚物合成技术	专业班级	石化 241、242
教材名称	高聚物生产技术		
授课题目	学习情境四 聚丙烯的生产		
授课学时	2 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 3 节 ( ) ; 其它 ( )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目的	学习聚丙烯的生产原理和生产工艺		
教学重难点	聚丙烯生产原理难理解, 生产工艺缺乏实践		
思政元素	科普新冠“防疫战”中的功能材料		
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 讨论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( ) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
思 考 题	教材		
作 业	课本		
教学后记			

## 一、聚丙烯生产原理

### 1. 单体性质及来源

单体： 丙烯  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$



### 2. 离子型聚合反应

对单体的选择性高；

聚合速率快，需在低温下进行；

引发体系往往是非均相；

### 3. 配位聚合反应

指烯烃单体的碳-碳双键与引发剂活性中心的过渡元素原子的空轨道配位，然后发生移位使单体插入到金属-碳键之间使链不断增长的一类聚合反应。

**产物特征：**配位聚合产物立构规整性好、相对分子质量高、支链少、结晶度高。

(1) 聚合物的立体规整性：将化学组成相同而结构不同的化合物叫做异构体，异构体可以分为结构异构和立体异构两大类。

(2) 配位聚合反应的引发体系及引发作用

(3) 配位聚合反应机理

(4) 配位聚合反应影响因素

## 二、聚丙烯生产工艺

1. 连锁聚合反应的工业实施方法：本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、

## 乳液聚合

典型工艺技术	工艺方法	聚合反应设备（均聚物）	聚合反应设备（抗冲共聚物）
Basell 公司的 Spheripol 工艺	本体-气相法	串联双环管反应器	气相流化床
三井化学公司的 Hypol 工艺	本体-气相法	立式液相搅拌釜+气相流化床	气相流化床
UCC 公司的 Unipol 工艺	气相法	气相流化床	气相流化床
BASF 公司 Novolen 工艺	气相法	立式气相搅拌釜	立式气相搅拌釜
BP 公司 Innovene 工艺	气相法	卧式气相搅拌釜	卧式气相搅拌釜

## 2. 聚合反应设备

立式气相搅拌床反应器、立式液相搅拌床反应器、卧式气相搅拌床反应器、气相流化床反应器、环管反应器、环管反应器

## 3. 聚丙烯生产工艺路线特点

釜式本体-气相工艺：

釜式气相工艺：

## 4. 树脂的后处理过程

### 三、聚丙烯生产主要岗位任务

1. 原料精制：丙烯精制、氢气压缩与精制

2. 催化剂配制与计量：四氯化钛配制与进料、三乙基铝（TEA）进料

硅烷（环己基甲基二甲氧基硅烷）进料

3. 聚合反应:反应器进料、反应条件控制、反应器操作、产品质量控制

4. 后处理:添加剂加入、挤出造粒、粒料均匀化、产品包装等

5. 其它:单体回收、分离、冷却系统等

#### 四、聚丙烯装置生产工艺流程

釜式本体-气相工艺:

釜式气相工艺:

#### 五、聚丙烯装置仿真操作训练

授课日期	第十四、十五周	教案编号	6
课程名称	高聚物合成技术	专业班级	石化 241、242
教材名称	高聚物生产技术		
授课题目	学习情境四 聚氯乙烯的生产		
授课学时	2 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 3 节 ( ) ; 其它 ( )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目的	学习聚氯乙烯的生产原理和生产工艺		
教学重难点	聚氯乙烯生产原理难理解, 生产工艺缺乏实践		
思政元素	科普依法使用添加剂的重要意义		
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 讨论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( ) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
思 考 题	教材		
作 业	课本		
教学后记			

## 一、聚氯乙烯生产原理

### (一) 单体的性质及来源

工业上，氯乙烯主要通过乙炔路线、乙烯氧氯化路线和混合烯炔法三种途径获得。

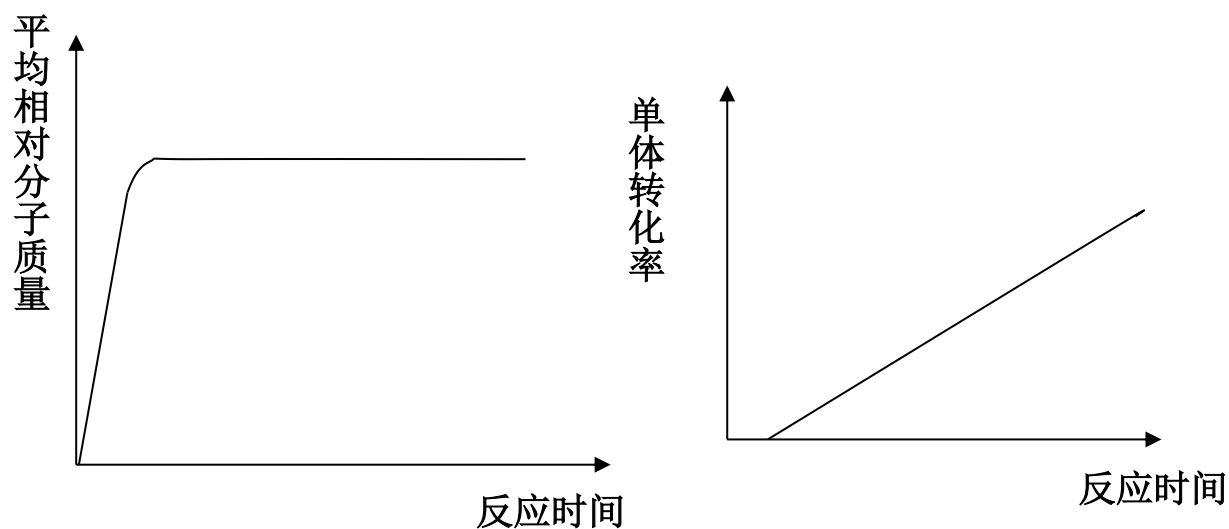
### (二) 连锁聚合反应及应用

连锁聚合反应：单体经引发后，形成反应活性中心，单体迅速加成到活性中心上，瞬间生成高聚物的化学反应。

1. 电子效应对聚合类型的影响
2. 位阻效应对聚合能力的影响

### (三) 连锁聚合反应特征

1. 典型的基元反应
2. 快速的形成过程
3. 平均相对分子质量与反应时间的关系
4. 单体转化率与反应时间的关系
5. 聚合反应不可逆



#### **(四) 自由基聚合反应机理**

自由基聚合反应：指单体借助于光、热、辐射、引发剂等的作用，使单体分子活化为活性自由基，再与单体分子连锁聚合形成高聚物的化学反应

#### **(五) 自由基聚合反应速率**

#### **(六) 自由基聚合产物的平均相对分子质量**

1. 无链转移时的聚合度方程
2. 动力学链长与平均聚合度的关系
3. 有链转移时的聚合度方程

#### **(七) 阻聚与缓聚**

1. 阻聚剂和缓聚剂
2. 典型的阻聚剂与阻聚机理
3. 阻聚的选择原则

### **八、自由基聚合反应的影响因素**

1. 反应温度的影响
2. 聚合压力的影响
3. 原料纯度的影响
4. 杂质的影响

### **九、氯乙烯的自由基聚合反应原理**

1. 向单体发生链转移反应是氯乙烯聚合反应机理的基本特征，引发剂种类和用量主要用来调节聚合反应速率或生产周期长短

2. 严格控制聚合温度是保证聚氯乙烯不转型的重要手段

## 二、聚氯乙烯生产工艺

### 1. 连锁聚合反应的工业实施方法

本体聚合：自由基、离子、配位

溶液聚合：自由基、离子、配位

悬浮聚合：自由基

乳液聚合：自由基

### 2. 聚合反应设备

### 3. 聚氯乙烯的生产工艺路线特点

沉淀聚合：聚氯乙烯在单体氯乙烯中溶解度小

原料纯度：粘釜加重、必须精制，除有害杂质

聚合温度：严格控制，一般要控制在 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$

搅拌：搅拌是保证产品质量的重要条件

转化率：通常控制转化率 85%以下

分散剂：甲基纤维素及聚乙烯醇（PVA）

水油比：生产上，一般为 1~2：1

消泡剂：邻苯二甲酸二丁酯、羧酸甘油酯

缓冲剂：碳酸氢铵溶液，保证体系呈中性

## 三、聚氯乙烯生产主要岗位任务

原料准备：氯乙烯精制，达聚合级要求

分散剂的配制：外购，配制、计量

引发剂的配制：配制、计量

聚合反应:进料、反应条件控制

后处理:汽提、离心脱水、干燥、包装等

四、聚氯乙烯装置生产工艺流程

五、聚氯乙烯装置仿真操作训练(东方仿软件)

冷态开车

正常运行

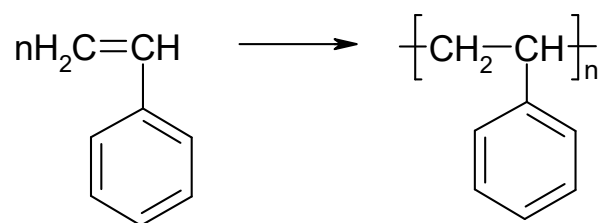
正常停车

事故处理

授课日期	第十六、十七周	教案编号	7
课程名称	高聚物合成技术	专业班级	石化 241、242
教材名称	高聚物生产技术		
授课题目	学习情境七 聚苯乙烯生产		
授课学时	2 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 3 节 ( ) ; 其它 ( )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目的	学习聚苯乙烯的生产原理和生产工艺		
教学重难点	聚苯乙烯生产原理难理解, 生产工艺缺乏实践		
思政元素	科普聚合基复合材料的广泛应用		
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 讨论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( ) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
思 考 题	教材		
作 业	课本		
教学后记			

## 一、聚苯乙烯生产原理

工业上，苯乙烯可由苯与乙烯发生烷基化（烃化）反应生成乙苯，乙苯再在高温下催化脱氢制得高纯度的苯乙烯。



聚合机理：自由基聚合

引发方式：热引发，原料加热足够就会发生聚合反应。因此，生产中如何控制聚合温度极为重要。

## 二、聚苯乙烯生产工艺

### 1. 连锁聚合反应的工业实施方法

本体聚合：自由基、离子、配位

溶液聚合：自由基、离子、配位

悬浮聚合：自由基

乳液聚合：自由基

### 2. 聚合反应设备

### 3. 聚氯乙烯的生产工艺路线特点

1. 分段聚合
2. 聚合温度控制

### 4. 聚苯乙烯树脂后处理

## 三、聚苯乙烯生产主要岗位任务

苯乙烯精制：主要杂质、精制方法

预聚合操作：两个预聚釜、温度、压力、含固量

后聚合操作：两个反应塔、温度分区域控制

后处理过程：脱烃、挤出切粒、产品包装

其它：乙苯回收、单体回收等

#### 四、聚苯乙烯装置生产工艺流程

#### 五、主要岗位的开、停车操作及事故处理

热油系统

乙苯进料

预聚合反应器

聚合反应器

苯乙烯回收