

从聚氯乙烯攻关任务到聚合反应工程基础研究^{*}

潘祖仁

(浙江大学化工系, 杭州 310027)

摘要:根据十多项聚氯乙烯国家攻关任务, 抽提出聚合反应工程基础研究课题。融合聚合化学、工艺、工程三方面内容, 提出聚合机理和成粒机理两条主线, 深入研究聚合速率、聚合度、共聚物组成等动力学问题, 悬浮和微悬浮聚合的微观和宏观成粒机理, 以及聚合釜传热、搅拌混合和放大技术, 而后更有效地解决聚氯乙烯新品种开发和聚合釜放大设计中的关键问题。

关键词:聚氯乙烯; 聚合动力学; 成粒机理; 传热; 搅拌和混合; 聚合釜放大技术

引言

聚氯乙烯(PVC)是聚合物中的老品种, 大品种。目前世界上聚合物年生产能力高达 2 亿吨, 其中聚氯乙烯 4000 万吨上下, 约占 20%。我国聚氯乙烯产能已经突破 800 万吨, 近期可望跃居世界第一。到达如此规模, 先后经历了三个时期: (1) 1958~1979 年, 自力更生, 从 1958 年建成第一套 3000 吨装置, 直至期末 40~50 万吨产能规模, 全部国内技术; (2) 1980~2000 年, 四个五年计划下达大量攻关任务, 产能增至 300 万吨, 国内技术和引进产能相当; (3) 新世纪以来, 引进产能开始超过国产装备。

对于老品种, 生产技术似应比较成熟。但长期处在科技信息封闭的环境里, 缺少基础研究而形成的技术未免存在缺陷, 但这也给科研开发带来了机遇和挑战。作者课题组在 1962~1979 年间, 开始了一些前期基础研究工作, 为 1980~2000 年的四个五年计划承担十余项国家攻关任务作了准备。接受攻关任务后, 从中抽提出基础课题, 进行规律性研究, 比较根本性地解决了关键难题, 形成自有技术的同时, 更有利于引进技术的消化。

聚合度和颗粒特性是聚氯乙烯树脂的重要质量指标。从聚合反应工程考虑, 综合聚合化学、工艺、工程三方面基础, 按照聚合机理和成粒机理两条主线开展研究工作, 对聚合物和聚合釜新品种的开发更易取得成效。聚合机理主线包括引发剂分解动力学、聚合动力学、聚合釜传热和温度控制、最终达到聚合速率、聚合度、共聚物组成控制的目的; 成粒机理主线包括分散剂、液液分散、搅拌混合等, 最后达到颗粒特性控制的目的。

1962 年以来, 作者课题组持续按照上述两条主线开展研究工作, 同步完成攻关任务和基础研究。现按聚合动力学、成粒机理、聚合釜传递和放大技术三方面的思路和研究成果简介如下。

1 氯乙烯聚合动力学和机理

聚合动力学包括聚合速率, 聚合度及其分布, 共聚物组成及其分布等。在自由基聚合机理普遍规律的基础上, 侧重氯乙烯聚合特殊性的研究。

1.1 聚合速率

一般自由基聚合的速率和聚合度同时受引发剂浓度和聚合温度的影响。但氯乙烯聚合机理的特点是链终止受链转移反应控制, 因此, 其聚合度主要决定于聚合温度。聚合温度一经聚合度或品种型号确定之后, 聚合速率就由引发剂浓度来调节和控制。这是氯乙烯聚合速率研究的关键所在。

1.1.1 聚合速率经验模型^[1~4] 转化率—时间实验数据或曲线是聚合速率的原始数据。1975~1977 年,

^{*} 获奖项目名称: 氯乙烯类多相(共)聚合反应工程研究及工业应用; 完成单位: 浙江大学; 完成人: 潘祖仁, 翁志学, 黄志明, 刘龙孝, 包永忠, 单国荣, 罗英武; 获 2000 年国家科技进步科技进步二等奖。

在 30~14m³ 聚合釜中标定传热性能的同时, 获得了氯乙烯聚合动力学翔实数据。研究发现, 根据引发剂活性的不同, 转化率-时间曲线基本上可以分成加速、减速和匀速三种类型。考察多种引发体系的转化率-时间(*Ct*) 曲线, 可以归纳成下列经验模型。

$$C = kt^n$$

(1)

式中 *k* 为初始速率(%/h), *n* 为加速因子(1~2.2)。对于半衰期 *t*_{1/2} = 1~74 h 的引发剂, 50~62℃ 下, 在 *C* = 10%~85% 范围内, 上式吻合情况良好。更重要的发现是 *n* 值与热负荷指数 *R* 值(最高转化速率与平均转化速率之比) 相近, *n* 值主要决定于引发剂的半衰期。半衰期约 2 h 时, *n* ≈ 1, 即成匀速反应。匀速操作, 可以充分利用聚合釜的传热能力, 这是聚合物传热设计和引发剂配方拟订时努力追求的目标。如无相应半衰期的引发剂可供选择, 则可将低活性和高活性两种引发剂复合使用。

1.1.2 引发剂配方设计^[2~4] 根据氯乙烯聚合机理的特点, 聚合度一般由聚合温度来控制, 聚合速率由引发剂浓度来调节。即使在这样的简单条件下, 引发剂用量仍须依靠多次条件试验才能确定。

归纳了数十例配方的实施结果, 在转化率<85%的正常聚合条件下, 发现氯乙烯聚合时的引发剂理论耗量 *N_r* 几乎近于定值(1±0.1 mol/ ton VC)。藉此概念, 可以估算出引发剂用量 *N*₀, 为配方设计提供预方案, 仅需少量实验, 就可以确定引发剂用量的最后实施方案。

$$N_r = N_0(1 - [I]/[I]_0) = 1 \pm 0.1 \text{ mol/ton VC}$$

(2)

速率经验模型与引发剂理论耗量概念的配合, 使匀速反应条件的获得更前进了一步。经历了 20 年, 直至“九五”期间, 不同半衰期的引发剂获得保证供应以后, 这一匀速技术才普遍应用于生产。具体效果是将 30m³ 聚合釜的生产能力从 5000 吨/年提升到 7500 吨/年, 增加了 50%。除了在多家工厂国内装备中应用外, 还推广到引进的 127m³ 大型釜, 基础研究超越了引进技术。

1.2.3 两相机理模型^[5] 为生产控制需要所建立的速率经验模型, 虽然已经引入了聚合原理的一些概念, 但对机理的阐述仍存在缺陷。因此, 进一步考虑两相机理模型问题。

聚氯乙烯/氯乙烯(PVC/VC)为部分互溶体系。在 0%~70% 转化率范围内, VC 分别在单体相(0.01% PVC)和聚合物富相(30%VC)中进行。1966 和 1972 年, Talamini 和 Aldel-Alim 等分别提出和修正两相机理模型, 由于历史条件的限制, 都只局限于低活性引发剂, 与以后的工业实况差距较大。

1980~1982 作者梯队对氯乙烯聚合机理扩展了系列假定, 推导出更完善的机理模型^[5, 22]。

$$\frac{dC}{dt} = 2Df\frac{k_p k_d}{k_a}[I]_0 + k_p\left(\frac{fk_d}{k_t^2}\right)^{\frac{1}{2}}[I]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{D'\rho_p A^2}{V_0(\rho_m + A\rho_p)}\right]^{\frac{1}{2}}C^{\frac{1}{2}}$$

(3a)

式中

$$D = \frac{2V_1}{1 + \sqrt{1 + 8\psi^2 V_1^2}}, D' = \frac{2V_0}{1 + \sqrt{1 + 8\psi^2 V_1^2}}, \psi = \frac{\sqrt{R_{il} k_{tl}}}{k_a}, A = \left(\frac{M}{P}\right)_2$$

ρ = 密度, *k_a* = 自由基吸附速率常数, *V*₀ = 起始体积, *V* = 体积, *M* 或 *m* = 单体, *P* 或 *p* = 聚合物, 下标 1 和 2 = 单体相和聚合物富相, 其它符号与常用教科书中相同。

式(3a) 可以简化成

$$\frac{dC}{dt} = \alpha + \beta C^{1/2}$$

(3b)

上式表明, 聚合速率与转化率平方根成正比。以偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化二环己酯作为低、中、高活性引发剂的代表, 经 50~62℃ 下聚合考核, 吻合情况良好。

机理模型在学术深度上前进了一步, 但过多的模型参数(从略)尚难一一测定, 应用于生产控制有诸多不便。不得不选用经验模型。

1.2 聚氯乙烯的聚合度模型

聚氯乙烯品种按聚合度来划分, 悬浮树脂可以粗分成为三类:(1) 通用级, 聚合度约 700~1600; 用于一般软、硬制品;(2) 高聚合度(1600~4000), 用作热塑性弹性体;(3) 低聚合度(700~400), 用来制备透明硬片和注塑制品。

低转化率下, 自由基聚合动力学链长或歧化终止时瞬时聚合度有如下普遍关系式。

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p^0} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (4)$$

高转化时,应对全程内的瞬时聚合度积分平均。但聚氯乙烯聚合度主要决定于链转移反应,转化率对聚合度影响甚微,因此不妨仍旧沿用上式的形式,而将式中 C_M , C_I , C_S 改称为拟转移常数,数值略有不同。针对上述三类聚氯乙烯,建立有如下聚合度模型。

1.2.1 聚合温度单因素控制模型^[6] 氯乙烯聚合时,向单体链转移是主要的终止方式,通用 PVC 的聚合度(700~1600)与引发剂浓度、转化率无关,累积平均聚合度仅由聚合温度(或向单体链转移常数)单因素来控制,有如下式。

$$\frac{1}{P} = C_M = 13400 \exp(-45000/RT) \quad (5)$$

1.2.2 聚合温度和引发剂双因素控制模型^[6] 降低聚合温度,可使 PVC 聚合度提高。在低于 45℃下用 DCPD(= 0.393~1.179 mmol/mol VC) 引发,合成高聚合度(1700~2500) PVC 时,向引发剂转移项不能忽略,聚合度就成了聚合温度和引发剂浓度的双因素控制,有如下式。

$$\frac{1}{P} = C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} = 13400 \exp\left[\frac{-45000}{RT}\right] + 100 \exp\left[\frac{-20500}{RT}\right] \left(\frac{[I]}{[M]}\right) \quad (6)$$

1.2.3 聚合温度与链转移剂双因素控制^[7] 低聚合度(700~400)聚氯乙烯须在较高温度(60~70℃)下合成。为了避免压力过高,减少支链,常添加链转移剂。这就需要考虑温度与链转移剂双因素的影响,而忽略引发剂的影响。

$$\frac{1}{P} = C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} = 6718 \exp\left[\frac{-42,820}{RT}\right] + 383,100 \exp\left[\frac{-33,800}{RT}\right] \left(\frac{[S]}{[M]}\right) \quad (7)$$

60℃下巯基乙醇的表观链转移常数 $C_S=1.893$,与偶氮类引发剂合用,可以取得良好结果。

上述三种聚合度控制模型为生产三类聚氯乙烯提供了依据,改变了只能生产通用级树脂的局面。

1.2.4 扩链和微交联共聚^[8~12] 在较低温度下聚合,传热温差减小,聚合釜的生产能力降低。聚合度>2500 的 PVC 很少只依靠降低温度来生产,而与少量二烯类进行扩链或微交联共聚来提高聚合度(如 3000~4000)。

邻苯二甲酸二烯丙基酯(DAP)是合适的二烯类共单体,45℃下 VC/DAP 的竞聚率: $r_1 = 0.77$, $r_2 = 0.37$ 。两者共聚时,发现 DAP 有一临界浓度 $f_{cr}(= 0.47 \sim 0.49 \text{ mmol/mol VC})$ ^[8]。DAP 起始浓度 $f_2^0 < f_{cr}$ 时,DAP 只起扩链作用,可使 PVC 聚合度增大至 3200。当 $f_2^0 > f_{cr}$ 时,则兼有扩链和微交联反应,溶胶和凝胶并存。当 DAP 用量稍大于 f_{cr} 时,交联密度可以很低,两交联点间的分子量可以很高,但并不妨碍加工,这就成为合成 PVC 热塑性弹性体或微凝胶、易加工专用树脂的有效措施。

在实验基础上,进一步建立了 VC/DAP 微交联共聚时凝胶点前的分子量模型^[9]、凝胶点后的凝胶/溶胶分配的统计/动力学综合模型^[10]、凝胶量模型^[11]、以及交联密度模型^[12]。

1.3 无规共聚物组成及其分布

20 世纪中叶,自由基共聚理论和共聚物组成微分方程早已建立,但直至 1965 年,才提出单体组成与转化率关系的积分式,这给早期共聚物平均组成和组成分布的计算带来困难。

1.3.1 氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚^[13] 在我国建成第一套聚氯乙烯厂后不久,于 1962~1964 年,作者着手氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚的研究工作。在国际上尚未导出单体组成-转化率关系全积分式的情况下,采用了图解积分法来处理氯乙烯/醋酸乙烯酯($r_1 = 1.68$, $r_2 = 0.23$)共聚物组成问题,并提出了简化积分式。

$$C = 1 - \left(\frac{1-f_1^0}{1-f_1} \right)^{0.395} \quad (8)$$

由式(8)进一步计算出共聚物平均组成与转化率的关系,提出组成分布图,解决了组成分布问题。

1.3.2 偏氯乙烯/氯乙烯(VDC/VC)无规共聚^[14] VDC/VC 体系与 VC/VAC 体系相似,建立了类似的简化积分式(9),与全积分式一起同时来处理共聚物平均组成、瞬时组成与转化率的关系问题,获得相同的满意结果。

$$C = 1 - \left(\frac{1 - f_1^n}{1 - f_1} \right)^{0.6}$$

上述二例均为两单体同时一次投料的工艺提供依据,控制转化率<85%,可保较窄的组成分布。对于偏氯乙烯/氯乙烯共聚,另建有分子量模型和速率模型,从略。

2 搅拌聚合釜的传递特性和放大技术

聚合釜是实施聚合的设备,要求保证优化条件的实现。合理的化工设计是聚合釜开发的核心技术,良好的传热和搅拌混合条件,才能保证优质高产最终目标的实现。

2.1 传热^[15,16]

氯乙烯聚合的特点是:强放热反应,聚合度受温度影响非常敏感,温度控制精度甚严(±0.2 ~ ±0.5℃),其它化工生产很少有如此严格要求。因此,聚合釜设计时,要千方百计地强化传热能力。传热能力意味着生产能力,并为优质创造条件,引发剂的用量往往根据传热能力来配制。

我国聚氯乙烯生产初期,受技术水平、材料供应、制造技术等限制,13.5m³聚合釜的传热系数极低,1962~1965年间,我们首次测得 85~180 kcal/m²·h·℃的冷模数据,从此开始考虑传热系数低的原因和强化途径。根据传热速率公式 $Q = KF \Delta t_m$,可以从增加传热面 F (夹套、内冷管、外冷凝器)、降低热阻提高传热系数 K 、降低水温扩大温差 Δt_m 三方面来强化传热,其中提高传热系数是关键。

1974~1976年,我们对第一台 30m³仿朝釜和相关聚合釜的传热性能作了评价,包括传热系数和膜系数测定方法的建立和具体测定数据,提出总传热系数和膜系数的计算式,经热阻剖析,最后提出聚合釜传热的强化途径和化工设计方法。

这一工作可以看作我国聚合釜传热研究的开始,但所积累的技术却为以后各类多相聚釜传热的强化和设计奠定了基础,如 80 m³大型釜的设计,30 m³旧釜的强化改造和定型釜设计,引进大型釜的剖析和消化等,甚至扩展到其它类型聚合釜(如四氟乙烯、偏氯乙烯等)的传热设计。

2.2 搅拌混合和放大技术^[17]

搅拌对于悬浮聚合,不仅有助于混合、悬浮和传热系数的提高,更重要的是借剪切作用使液液分散,保证特定颗粒的形成。

在很长的一段时间内,我国对氯乙烯聚合釜搅拌要求的信息及其对颗粒特性的影响了解不多,对搅拌桨和挡板构型尺寸的选择和放大无章可循,凭“经验”想象来确定,势难奏效。1977年接受了 80m³大型釜放大技术的研究任务,建立了体积缩小千倍的模拟装置,详细研究搅拌功率(动力特性)、循环特性与搅拌桨构型、尺寸、转速的定量关系,建立了功率准数与雷诺数、搅拌转速与单位体积功率的关系,提出单位体积功率相等(~1 kw m⁻³)和循环次数 6~8 min⁻¹作为氯乙烯聚合釜非几何相似放大的准则,为机械设计提供了几何尺寸和相关参数。1980~1982年,在试生产运转过程中测评传热和搅拌特性,均与原设计相符,成为我国聚合釜非几何相似放大成功的第一例。

进一步对许多旧有聚合釜进行了改造,为 30m³聚氯乙烯定型釜以及微悬浮聚合、偏氯乙烯悬浮共聚、丙烯酸酯类乳液共聚等其它类型聚合釜提供放大准则和化工设计方案,均获成功。

更重要的是聚合釜传递与聚合动力学、成粒机理相沟通,才能保证聚合的顺利实施。因篇幅限制,有关传热、搅拌混合的复杂计算公式从略,可参考所列文献。

3 成粒机理

聚氯乙烯对粒度、粒度分布、形态等颗粒特性有着特殊的要求。从配方工艺上考虑,分散剂和搅拌是影响颗粒特性的两大主要因素,温度、最终转化率、水/单体质量比等的影响也不容忽视。颗粒特性与影响因素之间的复杂关系并不像动力学研究中那么容易探明,更难建立定量关系。

氯乙烯聚合属于沉淀聚合,存在着原始粒子聚并、长大的微观成粒历程。悬浮聚合则属于多相体系,存在着次级颗粒分散、聚并的宏观成粒机理。综合这两层次的机理,才能剖析清楚影响颗粒特性的因素,

最终达到控制的目的。

3.1 微观成粒机理和初级粒子成长过程^[18]

文献报道,聚氯乙烯微观成粒过程是不同层次粒子间的聚结和成长同时/相间多次进行的结果,其中初级粒子(0.6~0.8 μm)的长大/聚并是决定最终颗粒形态和孔隙度的关键步骤。作者课题组进一步实验探讨了初级粒子的发育成长过程,沟通了颗粒特性与工艺条件之间的关系。结果获得以下规律:(1) 搅拌转速增加,初级粒径变小,而粒子数增多,容易堆砌成疏松结构;(2) 中等保胶能力的分散剂将减弱初级粒子的聚结,致使结构疏松;(3) 高温熔结将使初级粒径变大,粒子数减少,导致孔隙率降低;(4) 最终转化率过高(如 $>85\%$),因体积收缩和新微粒的充填而使孔隙率降低。根据这些规律,更明确了颗粒特性与诸多因素间的关系。

3.2 宏观成粒机理^[19]

悬浮聚合一般处在湍流状态,单体液滴的分散与聚并构成动平衡,成为宏观成粒机理的基础。促使液滴分散的动力是搅拌剪切力,不同聚合阶段的分散/聚并则受界面能、粘性能、弹性能的影响。粒径随转化率呈S形曲线变化,存在有最大聚并速率和恒定粒度的两个临界转化率。这两临界特征转化率不受分散剂用量、搅拌转速、聚合温度、水油比等因素影响,仅决定于单体种类。在测得氯乙烯、偏氯乙烯等单体的恒粒点的基础上,为大口径管材聚氯乙烯专用树脂的生产,设计了变转速的操作方案,为偏氯乙烯/氯乙烯共聚物的制备,拟定了变转速变温的操作制度,均获成功。

3.3 链转移剂对颗粒特性的影响^[20]

合成低聚合度(<600)聚氯乙烯时,除提高聚合温度外,往往添加巯基乙醇一类链转移剂来调节分子量。巯基乙醇的加入,将与分散剂竞争吸附,从而减弱了分散剂的保胶能力,使颗粒变粗。因此,须选择保胶能力较强的分散剂,或适当增加分散剂的用量。在恒粒点(PVC $\sim 15\%$ 转化率)以后分批加入巯基乙醇,可以避免颗粒变粗,同时也有利于链转移反应的均匀进行。

3.4 微悬浮聚合成粒机理^[21]

微悬浮聚合主要用来制备微米级糊树脂,其成粒机理有别于悬浮聚合或乳液聚合。系统研究了多种阴离子乳化剂/不同链长($C=12\sim 18$)脂肪醇复合物微粒动态变化历程。在优化配比下,很容易形成0.5~1.5 μm 聚合物粒子的稳定微悬浮液。经电镜观察,在水溶液中初期发现有 $\Phi 0.01\sim 0.02 \mu\text{m} \times 0.1\sim 0.2 \mu\text{m}$ 的规整晶形棒状粒子形成,特提出双分子层复合胶束模型。复合胶束进一步聚集成星形结构,滴加单体后,星形尖角变圆,最后形成球形微液滴。经聚合,即成微米级颗粒。微液滴经单体溶胀,可以增大粒径。最后,综合溶胀法和机械分散法,形成了制备微米级糊树脂的新技术。

4 结束语

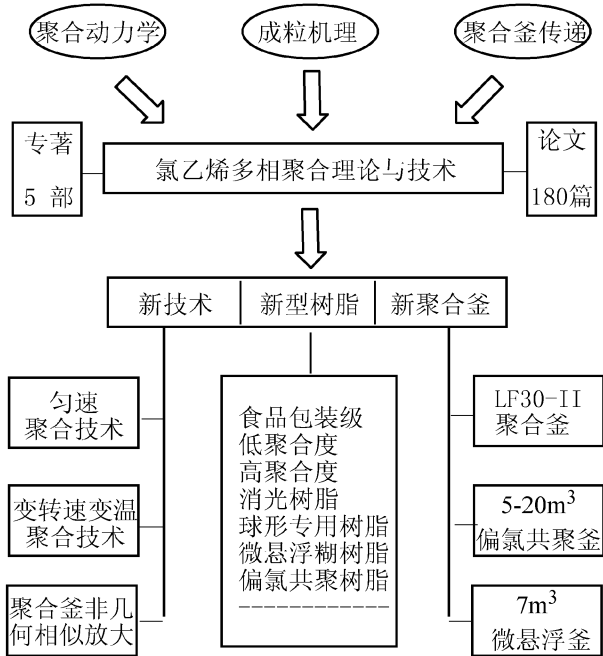
融合聚合化学、工艺、工程三方面内容,提出聚合机理和成粒机理两条主线,深入研究聚合动力学、成粒规律、聚合釜传递和放大技术,而后解决聚氯乙烯新品种开发和聚合釜放大设计问题。

在聚合动力学上,建立了系列模型,如:单一和复合引发剂氯乙烯两相聚合速率机理模型和控制模型,单因素和双因素控制的聚合度模型,微交联共聚凝胶点前分子量模型和凝胶点后凝胶/溶胶分配的普适模型,偏氯乙烯/氯乙烯共聚组成、分子量、速率模型,为配方设计和工艺条件、操作制度的拟订提供依据。

在成粒机理上,揭示了沉淀聚合微观初级粒子发育成长过程和宏观成粒聚并规律,为大口径管材专用聚氯乙烯树脂、偏氯乙烯/氯乙烯共聚树脂等对粒径的特殊要求,提出了变转速或变转速/变温操作技术,解决了颗粒特性控制问题。阐明了微悬浮聚合过程中颗粒形态动态变化的机理,提出双层胶束模型,解决了复合乳化剂配方问题。

在聚合釜传递和放大技术上,测定了多种聚合釜的传热系数,剖析热阻,提出传热系数计算公式,放大设计方法和强化途径。结合成粒机理,确定多种聚合釜的不同搅拌放大准则,应用非几何相似放大技术,提供化工设计方案,使多种聚合釜放大设计成功。

融合以上三方面的研究基础,发展了多相聚合理论和技术,深化了聚合反应工程学科建设,解决了许多攻关技术难题,研制开发成功多种树脂和聚合釜,在二十多家工厂应用,推动了聚氯乙烯全行业的科技进步,取得了显著的经济和社会效益。除“氯乙烯类多相(共)聚合反应工程研究和工业应用”获得 2000 年国家科技进步二等奖外,“氯乙烯高转化聚合动力学”一文^[22]还获得了 2001 年王葆仁高分子科学基础研究奖。简示如下图:



有关聚氯乙烯,仅仅是我们研究的一个点,由此扩展,形成了更多的课题。跨学科而又兼顾基础和应用,则更富活力。

谨以此文敬贺高分子科学委员会成立 50 周年!

参考文献:

[1] 潘祖仁. 浙江化工, 1979, (1): 4.
[2] 潘祖仁. 合成材料, 1977, (4): 70.
[3] 潘祖仁, 翁志学, 黄志明. 悬浮聚合. 北京: 化学工业出版社, 1997.
[4] 潘祖仁, 翁志学. 见严福英主编, 聚氯乙烯工艺学, 北京: 化学工业出版社, 1990. 第 4~6 章, p. 95~163.
[5] 谢士余, 于在璋, 蔡启振, 潘祖仁. 化学学报, 1984, 35(2): 93~100.
[6] 包永忠, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁. 化学反应工程与工艺, 1994, 10(1): 50~53.
[7] 詹晓力, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁. 化学学报, 1990, 41(3): 306~311.
[8] 包永忠, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁. 高分子学报, 1997, (4): 422~426.
[9] Luo Y W, Pan Z R, Weng Z X, Huang Z M. J. Appl Polym Sci, 1995, 56: 1221~1230.
[10] Luo Y W, Weng Z X, Huang Z M, Pan Z R. J Polym Sci, Part B: Polym Physics, 1996, 34: 65~73.
[11] Luo Y W, Weng Z X, Huang Z M, Pan Z R. J Appl Polym Sci, 1996, 64: 1681~1690.
[12] Luo Y W, Weng Z X, Huang Z M, Pan Z R. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 1691.
[13] 潘祖仁, 黄益芬, 储全全, 叶仲清. 高分子通讯, 1965, 7(5): 315~321.
[14] 刘龙孝, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁. 化学学报, 1993, 44(1): 73~80.
[15] 潘祖仁, 翁志学, 童克锦, 黄志明. 石油化工, 1976, 5(1): 9; 1976, 5(2): 132.
[16] 潘祖仁. 聚氯乙烯, 1978, (1): 14; 1978, (2): 34.
[17] Wang K, Huang Z M, Pan Z R, et al. Proceedings of Joint Meeting of Chem. Eng, CIESC and AIChE, 1982, V. 2: 795.
[18] 蔡启振, 韩冬林, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁. 自然科学进展, 1992, 2(1): 61~67.
[19] 杨利民, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁. 化学工程, 1986, 14(6): 18~27; 1987, 15(1): 23~28; 1987, 15(2): 52~57.

- [11] Tadokoro H. Structure of Crystalline Polymers, New York, John & Wiley, 1979; 25-39.
- [12] 励杭泉,汪晓东,金日光. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(1), 27.
- [13] Rabek J F. Experimental Methods of Polymer Chemistry, New York, John & Wiley, 1980; 75~88.
- [14] 汪晓东,励杭泉,金日光. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(5), 85.
- [15] 汪晓东,励杭泉,金日光. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3), 54.
- [16] 汪晓东,冯威,励杭泉,金日光. 材料研究学报, 1996, 10(6), 645.

Study and Development on Morphology, Mechanical Properties, and Toughening Mechanism of the Blends based on Polypropylene and Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene

JIN Ri-guang, WANG Xiao-dong, WU De-zhen, LI Hang-quan

(Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,

School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: This article regards a review on study and development on toughening systems of polypropylene (PP) and ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE). The mechanical properties, morphology, thermal properties, and rheology were evaluated. Thus toughening and reinforcing mechanism were also conducted.

Key words: UHMWPE; PP; Toughening; Morphology; Mechanical properties

(上接第 115 页)

- [20] 詹晓力,翁志学,黄志明,潘祖仁. 合成树脂及塑料, 1991, 8(3); 33~37.
- [21] Pan Z R, Fan H, Weng Z X, Huang Z M. Polymer Intern. 1993, 30; 259~264.
- [22] Pan Z R, Weng Z X, Huang Z M, Chin J Polym Sci. 1999, 17(1); 13~19.

From Key Problems in PVC Manufacture to Fundamental Research on Polymer Reaction Engineering

PAN Zu-ren

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Fundamental research works of polymer reaction engineering rooted from the key problems in PVC manufacture were carried out along with two main aspects concerning with polymer chemistry, technology and engineering for more than forty years. Polymerization kinetics including rate, degree of polymerization and copolymer composition, microscopic and macroscopic particle formation mechanism, and heat transfer, agitation and mixing, and scale-up technique of reactor were studied in detail. The key problems for developing new types of PVC and related polymers, and for scale-up design of new reactors were easily solved based on the fundamental researches.

Key words: Poly (vinyl chloride); Polymerization kinetics; Particle formation mechanism; Heat transfer; Agitation and mixing; Scale-up of polymerization reactor