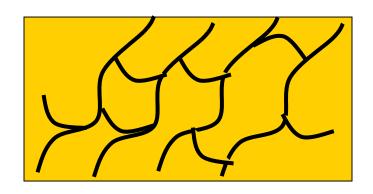
## 第二章 逐步聚合

## 重点和难点-3

- 1、重要的几个概念
- 2、Carothers 凝胶点Pc方程
- 3、Flory凝胶点Pc方程
- 4、逐步聚合实施方法

# 1、几个概念

- 体型缩聚
- 热塑性聚合物—热固性聚合物
- 凝胶点Pc:Pc的预测与控制是体型缩聚的核心问题
- 平均官能度
- 支化系数 α



### 2、Carothers 凝胶点方程

- Carothers理论:反应程度达凝胶点时,产物的数均分 子量为无穷大
- Carothers凝胶点方程
  - 2.1 反应物官能团等摩尔时
  - 2.2 反应物官能团不等摩尔时

#### 2.1 反应物官能团等摩尔时



反应程度P =

起始官能团总数

聚合度 
$$\overline{X}_n = N_0 / N$$

ŧ

$$P = \frac{2}{\bar{f}} \left( 1 - \frac{1}{\bar{X}_{...}} \right)$$

$$P_{c} = \frac{2}{\bar{f}}$$

$$\bar{f}$$

$$\bar{X}_{n} = \frac{2}{2 - P\bar{f}}$$

Carothers 凝胶点方程



#### 凝胶点的计算(1)

例: 2mol 甘油和 3 mol邻苯二甲酸酐的缩聚体系

- 羧基官能团总数为6, 羟基官能团总数为6, 两官能团是等 摩尔的
- 平均官能度=(2\*3+3\*2)/5=2.4 所以: P<sub>c</sub> = 2/2.4 = 0.833

## 凝胶点的计算(2)

例: 1 mol 甘油与 5 mol邻苯二甲酸酐进行缩聚

- 羧酸官能团总数为10,羟基官能团总数为3,
- 平均官能度=(10+3)/6=2.17

所以: Pc = 2/2.17= 0.992 ????

实际上并不能生成高聚物,也不能产生凝胶!!

## 2.2 两种官能团不等摩尔

■ 官能团不等物质的量时候 , 要特别注意

■ 关键: 平均官能度如何计算?

# 4

#### 官能团不等当量平均官能度的计算

- 已知:  $A \setminus B \setminus C$ (交联单体)三种混合物,其分子数分别为 $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_C$ , 其官能度分别为 $f_A$ ,  $f_B$ ,  $f_C$
- 其中A和C含有相同官能团(如A),假设:A官能团总数少于B官能团数,即:  $(N_A f_A + N_C f_C) < N_B f_B$

计算平均官能度,如式:

$$\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C}$$

$$\overline{X}_{\mathbf{n}} = \frac{2}{2 - P\overline{f}}$$

讨论 
$$P_c = \frac{2}{\bar{f}}$$

$$P_{\sigma} = \frac{2}{\bar{f}}$$

- f = 2-2 体系, $\overline{f} = 2$ ,  $P_c = 1$ , 不能产生凝胶
- 2.  $\overline{f} > 2$ ,  $P_c < 1$ , 可以产生凝胶。 $\overline{f}$ 增大, $P_c$  减小, 产生凝胶越早。
- $\overline{X}_{\mathbf{n}} = \frac{2}{2 P\overline{f}}$   $P = \frac{2}{\overline{f}} \left( 1 \frac{1}{\overline{X}_{-}} \right)$ 3、凝胶是突然出现的

#### 产生凝胶的充要条件

- a) 有f > 2 的单体参加反应;
- b)  $\bar{f} > 2$
- c) 同时满足a)、b)两条件的体系,P 达 Pc 时才 达到凝胶。



## 3. 凝胶点的Flory统计法预测

- Flory理论, 前提:
  - 等活性概念
  - 缩合反应在分子间进行,不发生分子内 缩合
- 原理:若产生凝胶,则必有多官能团的支化 单元
- 思路:是否出现凝胶,就要计算由一个支化单元的一个臂开始,产生另一个支化单元的几率大小

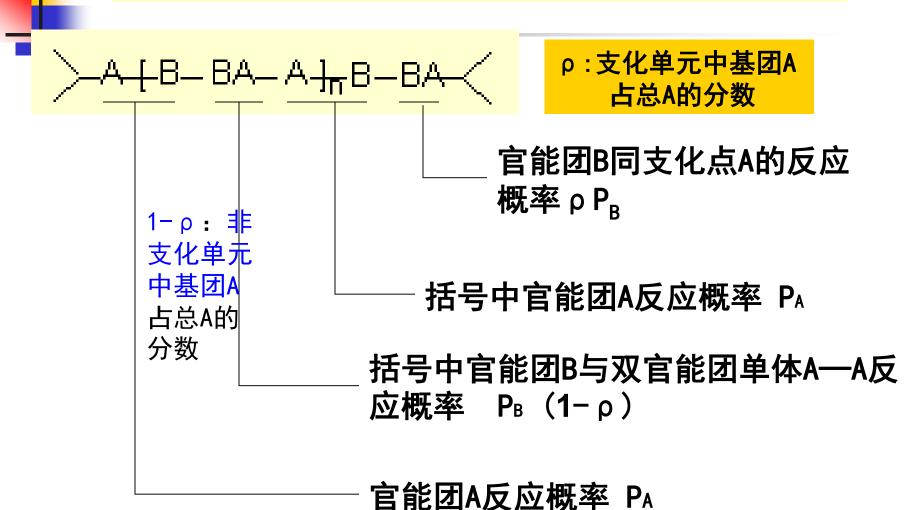


Paul John Flory (1910-1985)

1974年,诺贝尔化学奖"大分子物理化学实验和理论两方面做出了根本性的贡献"

#### 支化系数 α ~反应程度P关系??

(2-2体系加3官能度交联单体)



#### Pc的Flory统计法预测:

$$(P_A)_c = \frac{1}{[r + r \rho(f - 2)]^{1/2}}$$

- 几种情况讨论:
  - 没有双官能团单体A-A存在
  - A 和 B 等摩尔
  - 若A和B等摩尔,同时又无A一A单体存在

## 例 1:

- 已知: 2mol的丙三醇和3mol的二元酸进行体型缩聚, 计算凝胶点
- *解答*: r = 1, ρ = 1
- 则临界支化系数  $a_c=1/(f-1)=1/2$ ,凝胶点  $Pc=1/(3-1)^{1/2}=0.707$
- 也就是反应程度达到 0.707 时就产生凝胶化现象



## 例2:

- 已知: 2mol的丙三醇, 1mol的二元醇和4mol的二元酸体系
- 解答: 计算: r = 1,  $\rho = 2 \times 3/(2 \times 3 + 1 \times 2) = 3/4$ ,  $a_c = 1/2$

$$\mathbb{M} P_c = 1/[1 + \frac{3}{4}(3 - 2)]^{1/2} = \sqrt{\frac{4}{7}} = 0.756$$

当反应程度达0.756时产生凝胶化

## 凝胶点的比较

- 凝胶点的实验法测定:体型缩聚反应到一定程度,体系粘度急剧上升, 难以流动,气泡也无法上升,此时的反应程度,即为₧实测值
- 比较举例:等摩尔的丙三醇和二元酸反应,
  - *实验:* P<sub>c. 测</sub>=0.765
  - Carothers方法: P<sub>c</sub>=0.833, 偏高,原因在于Ca*r*othe*r*s假定凝胶点时数均聚合度为无穷大
  - *F*lo*r*y方法: Pc=0.707, 偏低, 原因主要是存在有分子内环化 反应而没有被计算进去



## 4、逐步聚合实施方法

#### 逐步聚合的控制特征

- 尽可能避免或减少副反应
- 提高反应物的纯度
- 严格保证两官能团等量的基础上,加入单官能团物质或让一种双官能团单体过量,以控制分子量

## 聚合实施方法

- 熔融缩聚
- 溶液缩聚
- 界面缩聚
- 反应注射成型(RIM)
- 固相缩聚

## 4.1 熔融缩聚

- (1) 定义: 在单体和生成的聚合物熔点以上进行的聚合反应
- (2) 体系组成: 单体、催化剂(如果需要)
- (3) 特点:
- ① T高(200~300°C);
- ② 反应物浓度高,有利于线型聚合;
- ③ 产物纯净



#### (4) 工艺关键:

充分排除小分子副产物(对平衡反应)

#### (5) 适用:

聚合物的熔融温度<300 ℃

例: PET、尼龙等。

#### 4.2 溶液缩聚

#### (1) 体系组成:

单体+(cat.)+溶剂

#### (2) 工艺特点:

a. 不需高真空, 小分子排除:

小分子不溶于溶剂,则在缩聚体系外;

小分子-溶剂共沸物,及时蒸出;

小分子沸点远低于溶剂沸点,蒸发掉小分子



工程塑料:能在较宽的温度范围内承受机械应力,能在较为 苛刻的化学和物理环境中使用的高性能的高分子材料。

通用工程塑料: PA、聚酯(PET、PBT)等

特种工程塑料: PI、PPS等。具有高的耐热性、稳定性,高的力学性能。

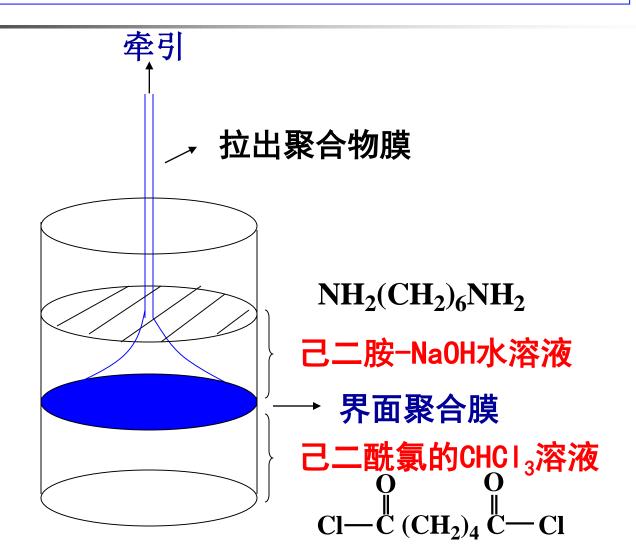


#### 4.3 界面缩聚

#### (1) 定义:

两种高反应活性的单体分别溶解在两种<u>互不相溶</u>的溶剂中,然后将两种溶液倒在一起,反应在两相溶液的界面进行,聚合产物不溶于溶剂,在界面析出。

## 己二酰氯与己二胺之界面缩聚





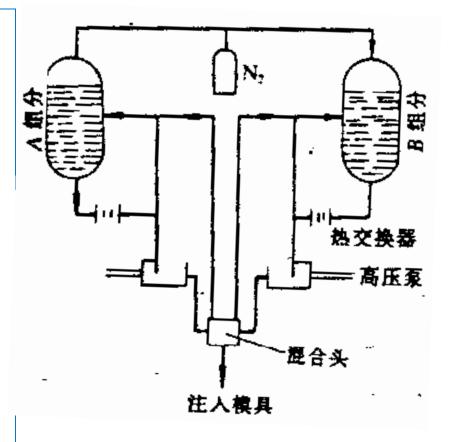
#### 界面缩聚的特点

- ①界面缩聚是一种不可逆缩聚反应,小分子副产物可被溶剂中某一物质所消耗吸收;
- ②界面缩聚反应速率受单体扩散速率控制;
- ③单体为高反应性,聚合物在界面迅速生成,其分子量与总的反应 程度无关;
- ④对单体纯度与功能基等摩尔比要求不严;
- ⑤反应温度低,可避免因高温而导致的副反应,有利于高熔点耐热 聚合物的合成。



#### 4.4 反应注射成型(RIM)

- ▶ 在10~20MPa压力下用计量泵将 反应原料喷射并瞬时混合,注入 模具中快速反应和固化,脱模后 即得制品
- 单体反应活性较高
- 优点:反应快速、模具压力小、 不需加热、生产周期短,制品形 状可为复杂、薄壁和大型的



# 4

## 小结

- 凝胶点Pc及凝胶的 充要条件
- 凝胶点Pc
  - 1) Carothers法
  - **2**) Flory统计法
  - 3) 实验测试

$$P_c = \frac{2}{\bar{f}}$$

$$\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C}$$

$$(P_A)_c = \frac{1}{[r + r \rho(f - 2)]^{1/2}}$$

■ 逐步聚合实施方法

## 2.8 其它逐步聚合反应

除了缩聚反应外,还有很多其它的有机反应过程也能用来制备逐步合成聚合物

- 2.8.1 芳族取代反应制备聚砜
- 2.8.2 逐步加成聚合制聚氨酯
- 2.8.3 加成缩合聚合制环氧树脂
- 2.8.4 氧化偶合反应制聚苯醚



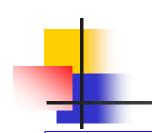
#### 2.8.1 芳族取代反应制备聚砜



双酚A钠盐

4,4 '二氯代二苯基砜

- ◆亲核取代反应路线制备聚砜,溶剂二甲基亚砜。
- ◆透明。高强度。耐高温。抗水解。电绝缘性能好。



#### 聚芳砜——最佳的耐高 温工程塑料之一:

- ▶ 耐高低温: -240°C— 260°C
- > 耐老化
- > 电绝缘
- **>** 0 0 0 0

#### 三种聚砜材料的异同

#### 分子结构:

聚芳砜

聚砜

聚醚砜

三者均为分子主链中含有HO-SO<sub>2</sub>-OH链节的热塑性树脂, 外观均为琥珀色透明颗粒。



耐热性:

聚芳砜 聚醚砜 聚砜

加工性:



TT-1UX-EDH

## 2.8.2 逐步加成聚合制聚氨酯

聚氨酯是由二异氰酸酯(0=C=N─和二醇聚合得到的,主要工艺路线:



#### (1) 聚氨酯的原料

- ➤ 二元醇:可以是低分子二元醇(如1,4丁二醇等),也可为分子量为2000~4000的聚醚二元醇或聚酯二元醇(H0~~0H)。
  - ▶聚醚二元醇:环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃等开环聚合
  - ▶聚酯二元醇:稍过量的乙二醇、丙二醇等和己二酸缩合而成

▶ 二异氰酸酯: 有甲苯二异氰酸酯(TDI)、六次甲基二异氰酸酯 (HDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)等。──烟台万华、拜耳、巴斯夫、亨斯迈、三井等等

## (2) 聚氨酯的制备过程

- 1)预聚体制备:适当过量的二异氰酸酯与H0~~0H先反应, 生成含异氰酸酯端基化合物OCN~~NCO,常称为预聚体。
- 2)扩链:制备高分子量的聚氨酯,可用肼、二元胺等使上述预聚物分子链进一步增长。
  - 长链中间形成脲基团,这样生成的嵌段共聚物系由聚醚 或聚酯的软链段和异氰酸酯的硬链段组成。

## 2) 扩链反应式



#### 3) 交联反应

- ➤扩链反应生成的长链大分子 中仍含有活泼的氢原子(如氨 基酸酯基及脲基中-NH-上的 氢原子)。
- ▶进一步与二异氰酸酯反应,即可生成交联,制得体型结构的聚氨酯。



## (3) 应用

聚氨酯具有多种性能和多种用途,可做纤维(弹性纤维)、弹性体、涂料、粘合剂、人造革、泡沫塑料等。







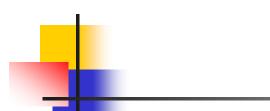
#### 2.8.3 加成缩合聚合制环氧树脂

- 环氧树脂是大分子主链上含有醚键和仲羟基、同时两端 为环氧基的一大类聚合物
- 环氧树脂种类很多,最主要的是双酚A型
- 环氧树脂的固化,常须加入固化剂

#### (1)环氧树脂制备

主要厂家:陶氏 化学、壳牌、汽 巴嘉基、迪爱森、 南亚、三木、岳 阳石化、蓝星等 等

式中:n一般为0~12,分子量相当于340~3800;个别的n可达19(M=7000),n=0时为淡黄色液体,n>2时为固体。



#### (2) 环氧的固化

环氧树脂一般不直接作为材料使用,需要进行固化:

- ► 低温固化(室温~100°C以下)和高温固化(100°C以上)两大类。
- ◆ 低温固化: 胺类固化剂, 尤其是脂肪胺固化剂, 如二乙烯三胺、三乙烯四胺及多乙烯多胺等为低温(室温)固化剂。
- ◆ 高温固化:酸酐类、双氰胺及醚唑类固化剂为高温固化剂,这类固化 剂常具有优良的电绝缘性能和力学性能。
- ◆ 如:由环氧树脂、甲基四氢苯酐等构成环氧浇灌料,可用作干式变压器、电容器、互感器等对电性能及强度要求很高的绝缘结构材料。



#### 2.8.4 氧化偶合反应制聚苯醚

- ◆2,6一二甲基苯酚经氧化偶合反应制得聚苯醚 PP0,反应属自由基过程,但属于逐步聚合机理。
- ◆电绝缘性和耐水性优异,有较好的耐磨性和电性能,尺寸稳定性好。可用于电气工业、水表水泵、汽车仪表盘等等。



## 2.9 重要的线型缩聚产物

#### 2. 9. 1涤纶PET

◆ 聚酯PET:由:1)酸和醇直接酯化;2)酯交换;3)醇和酰氯或酸酐反应等方法来合成,用乙二醇和对苯二甲酸合成涤纶的反应式简示如下:

$$n \text{ HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + n \text{ HOOC} \longrightarrow \text{COOH} \longrightarrow \text{H} \longrightarrow \text{OH}_2\text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{C} \longrightarrow \text{C} \longrightarrow \text{OH} + 2n\text{H}_2\text{O}$$

## 2.9.2 聚酰胺 (PA)

- 纤维和工程塑料用聚酰胺有两类:
- 一类是由二元酸和二元胺缩聚而成的,如尼龙66和尼龙 1010;
- 另一类是由己内酰胺开环聚合而成的,如尼龙6.



#### 聚酰胺(PA)

#### (1) 尼龙66和尼龙1010

尼龙66是重要的合成纤维和塑料。

由己二酸和己二胺缩聚而成。也可以预先将己二酸和己二胺相互中和成尼龙66盐,达到等官能团数配比和纯化的目的。

 $NH_2(CH_2)_6NH_2 + HOOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow^+ NH_3(CH_2)_6NH_3^{+-}OOC(CH_2)_4COO^-$ 



#### (2) 尼龙6: 尼龙6己内酰胺开环聚合而成。随着催化剂的不 — 同,聚合机理也有差异。

己内酰胺水解成氨 基酸

$$H_2O + O = C$$
  $NH \rightleftharpoons H_2N(CH_2)_5COOH$ 

氨基酸本身逐步缩聚

$$\sim\sim\sim$$
COOH + H<sub>2</sub>N $\sim\sim\sim$ CONH $\sim\sim$ 

氨基上氮向己内酰胺亲电

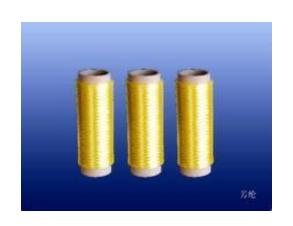
己内酰胺开环聚合的速率比氨基酸自缩聚的速率至少要大1个数量级,可 以预见上述反应中氨基酸自缩聚只占很少的比例,反应以开环聚合为主。



#### (3) 全芳聚酰胺

◆ 由对苯二胺和对苯二甲酸(或酰氯)缩聚成的聚对苯二甲酰对苯二胺(PPD-T)是全芳聚酰胺的代表,属于溶致性液晶高分子,可加工成纤维。著名的如Du Pont公司商品为Kevlar。

$$H_2N$$
— $NH_2$  +  $HOOC$ — $COOH$   $\longrightarrow$   $\left[HN$ — $NH$ — $OC$ — $CO\right]_n$  +  $H_2O$ 

















#### 2.9.3 聚碳酸酯 (PC)

- ◆ 聚碳酸酯是碳酸的聚酯类。碳酸本身并不稳定,但其衍生物如光 气、尿素、碳酸盐和酯都有一定稳定性,是重要的化学品。
- ◆ 聚碳酸酯制法有两种:双酚A与碳酸二苯酯经酯交换以及与光气直接反应。

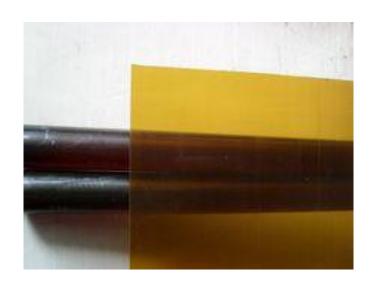
## 聚碳酸酯应用

★ 主要应用于:玻璃装配业、汽车工业和电子、电器工业、 工业机械零件、光盘、包装、医疗等等



### 2.9.4 聚酰亚胺

- 聚酰亚胺由二酐和二胺 缩聚而成。
- 芳族聚酰亚胺刚性大,熔点高,耐热性好,可 在250~300°C以上长期 使用,应用于宇航、电 子工业等特殊场合。



- 低温(70°C)预聚合和高温(150°C)终缩聚两个阶段来合成:
  - 第一步是二甲基乙酰胺等强极性溶剂中,使二酐和对苯二胺进行预缩聚, 形成可溶性的较高分子量聚酰胺;
  - 第二步将该预聚物成型,如膜、纤维、涂层、层压材料等,然后加热至以上,使残留的氨基和亚胺基继续反应固化



#### 以二元酸和四元胺缩聚,得到聚苯并咪唑(PBI)

■ 亲核取代反应,第一步在 250°C形成可溶性氨基-酰胺预聚物, 第二步在 350-400°C环化固化。

$$\begin{array}{c} H_{2}N \\ \\ H_{2}N \end{array} + \begin{array}{c} C_{6}H_{5}OOC \\ \\ -C_{6}H_{5}OH \end{array} \begin{array}{c} COOC_{6}H_{5} \\ \\ -C_{6}H_{5}OH \end{array} \begin{array}{c} N \\ \\ N \\ H \end{array} \begin{array}{c} N \\ N \\ H \end{array}$$

#### 2.9.6聚硅氧烷

聚硅氧烷:主链结构以硅氧键构成的有机硅聚合物,根据聚硅氧烷分子量和结构形态的不同,有机硅聚合物可以分为硅油、硅树脂和硅橡胶三大类。

硅油: 消泡剂、织物整理剂、表面活性剂等;

■ 硅树脂:脱模剂、粘接剂等

■ 硅橡胶:密封、医疗等

# 4

## 本章总结

- 1、缩聚反应特征: 1)逐步; 2)平衡
- 2、反应程度 P 与 聚合度:

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-P}$$

■ 3、平衡——平均聚合度Xn的关系

$$\overline{X_n} = \sqrt{K} + 1$$

封闭体系

$$\overline{X}_{n} = \sqrt{\frac{KC_{0}}{P \cdot n_{\omega}}}$$



## 本章总结

■ 4、线型缩聚动力学

$$\frac{-d[\texttt{COOH}]}{dt} = k[\texttt{COOH}][\texttt{OH}][\texttt{HA}]$$

■ 自催化体系

$$\overline{X}_n^2 = 2C_0^2k_3t + 1$$

▶ 外加酸催化

$$\overline{X}_n = k_2 C_0 t + 1$$

- 5、线型缩聚物分子量的控制
  - 不等当量配比
  - 加入单官能团物质封端

$$\overline{X}_{n} = \frac{1+r}{1+r-2rP_{a}}$$



## 本章总结

■ 6、体型缩聚:凝胶点Pc

**■ Carothers**法预测

$$P_c = \frac{2}{\bar{f}}$$

■ Flory统计法预测

$$(P_A)_c = \frac{1}{[r + r \rho(f-2)]^{1/2}}$$

■ 实验测试

■ 7、逐步聚合方法及重要的 缩聚物