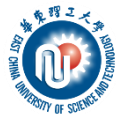


缩合聚合生产工艺

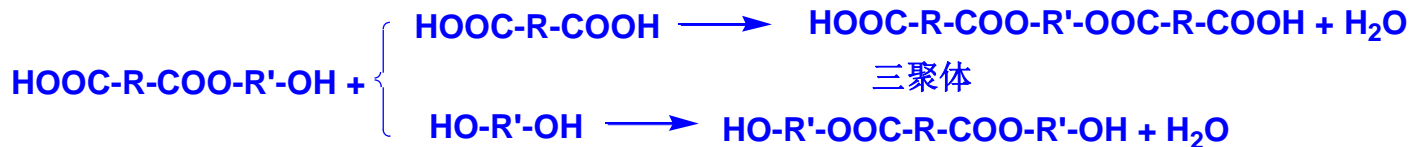
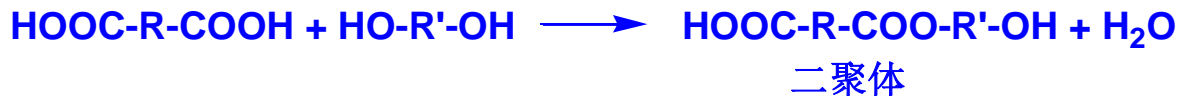
材料科学与工程学院
章圣苗





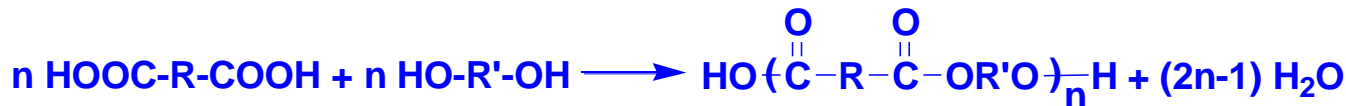
1、逐步聚合反应概述

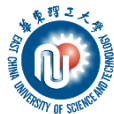
特 征：以二元羧酸与二元醇的聚合反应为例



⋮

⋮





基本特征

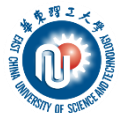
1、聚合反应是通过单体功能基之间的反应逐步进行的。

2、每步反应的机理相同，因而反应速率和活化能大致相同。

3、反应体系始终由单体和分子量递增的一系列中间产物组成，单体以及任何中间产物两分子间都能发生反应。

4、聚合产物的分子量是逐步增大的。

最重要的特征：聚合体系中任何两分子（单体分子或聚合物分子）间都能相互反应生成聚合度更高的聚合物分子。



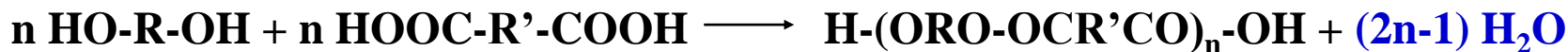
2、逐步聚合类型

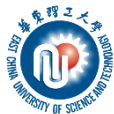
逐步聚合反应具体反应种类很多，概括起来主要有两大类：

缩合聚合 (Polycondensation) 和 逐步加成聚合 (Polyaddition)

(1) 缩聚反应

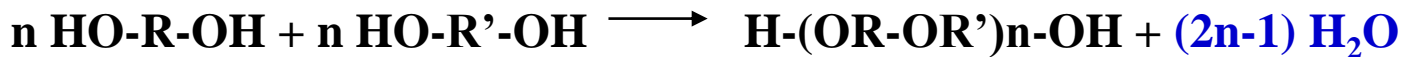
a. 聚酯反应：二元醇与二元羧酸、二元酯、二元酰氯等之间反应





2、逐步聚合类型

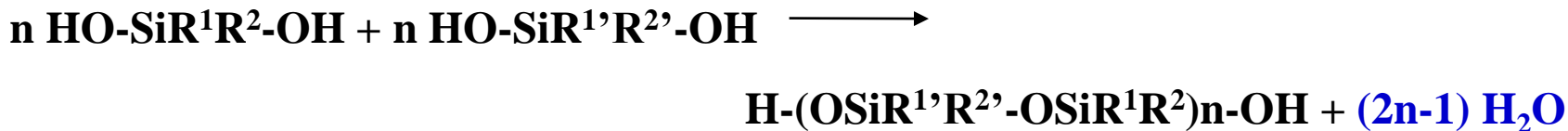
b. 聚醚化反应：二元醇与二元醇反应



c. 聚酰胺反应：二元胺与二元羧酸、二元酯、二元酰氯等反应



d. 聚硅氧烷化反应：硅醇之间聚合

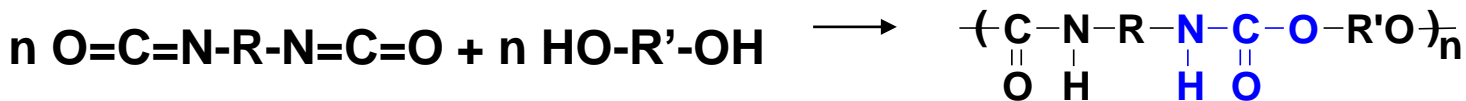


2、逐步聚合类型

共同特点：在生成聚合物分子的同时，伴随有小分子副产物的生成，如 H_2O , HCl , ROH 等。

(2) 逐步加成聚合

a. 重键加成聚合：含活泼氢功能基的亲核化合物与含亲电不饱和功能基的亲电化合物之间的聚合。如：



聚氨基甲酸酯，简称聚氨酯

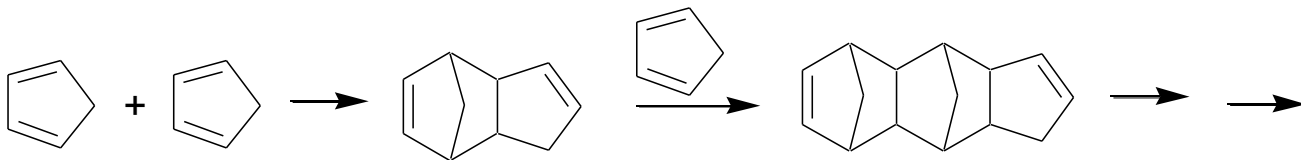
2、逐步聚合类型

含活泼氢的功能基：-NH₂, -NH, -OH, -SH, -SO₂H, -COOH, -SiH等亲电不饱和功能基：主要为连二双键和三键，

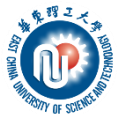
如：-C=C=O, -N=C=O, -N=C=S, -C≡C-, -C≡N等

b. Diels-Alder加成聚合：**单体含一对共轭双键**

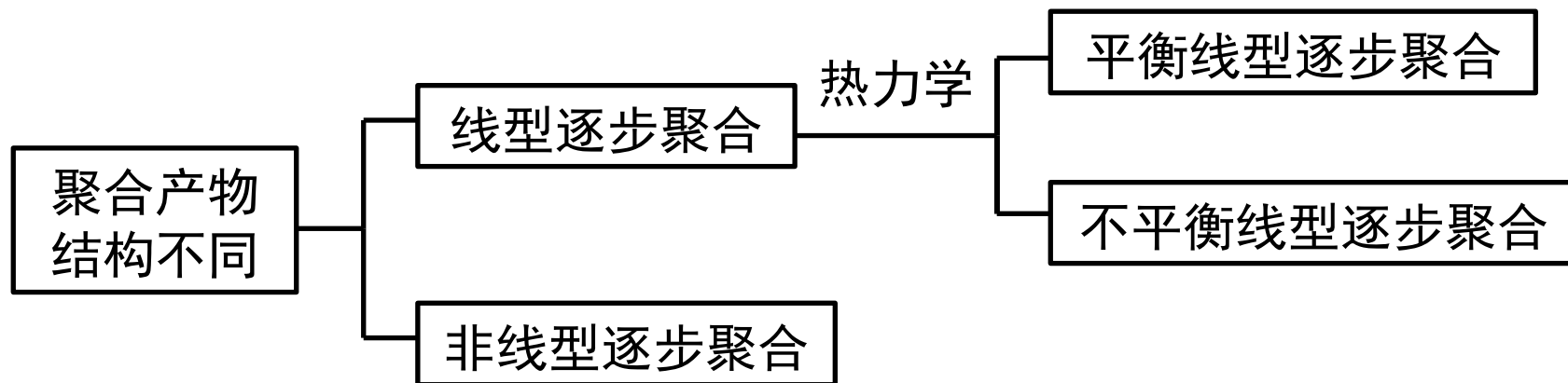
如：

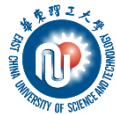


与缩聚反应不同，逐步加成聚合反应没有小分子副产物生成。



逐步聚合反应分类





线型逐步聚合反应

(1) 线型逐步聚合反应

参与反应的单体只含**两个功能基**（即双功能基单体），聚合产物分子链只会向两个方向增长，生成**线形高分子**。



线型逐步聚合反应

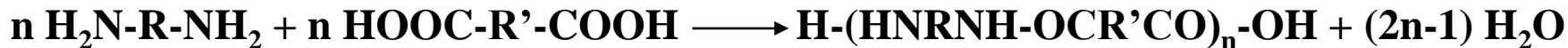
双功能基单体类型

- a. 两功能基相同并可相互反应：如二元醇聚合生成聚醚

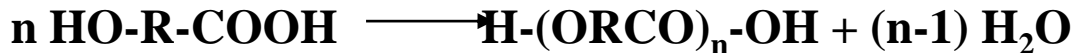


- b. 两功能基相同，但相互不能反应，聚合反应只能在不同单体间进行：

如二元胺和二元羧酸聚合生成聚酰胺



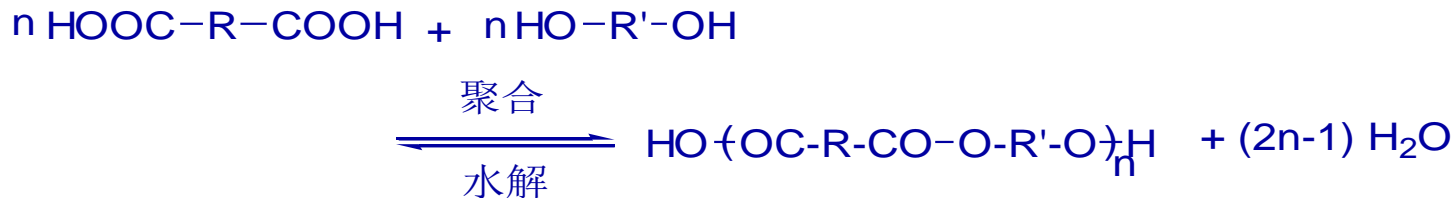
- c. 两功能基不同并可相互反应：如羟基酸聚合生成聚酯

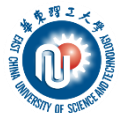


线型逐步聚合反应

平衡线型逐步聚合反应是指聚合过程中生成的聚合物分子可被反应中伴生的小分子降解，单体分子与聚合物分子之间存在**可逆平衡**的逐步聚合反应。

如聚酯化反应：



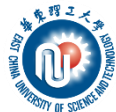


线型逐步聚合反应

不平衡线型逐步聚合反应是指聚合反应过程中生成的聚合物分子之间不会发生交换反应，单体分子与聚合物分子之间**不存在可逆平衡**，即不存在化学平衡。

不平衡逐步聚合反应概括起来有三种：

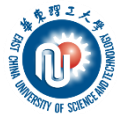
(i) 热力学不平衡反应：**聚合反应的基本化学反应本身为不可逆反应**



线型逐步聚合反应

(ii) 聚合方法不平衡反应：即聚合反应**本身是平衡反应**，但在实施聚合反应时，**人为地**使聚合产物从反应体系中迅速析出或随时除去聚合反应伴生的小分子，**使可逆反应失去条件**。

(iii) 准不平衡反应：平衡常数 $K \geq 10^4$

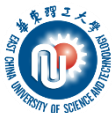


非线性逐步聚合反应

(2) 非线性逐步聚合反应

聚合产物分子链形态不是线形的，而是支化或交联型的。

聚合体系中必须含有带**两个以上功能基**的单体。



非线性逐步聚合反应

反应程度

反应程度 P 定义为反应时间 t 时已反应的A或B功能基的分数，即：

$$P = \text{已反应的A (或B) 功能基数} / \text{起始的A (或B) 功能基数}$$

聚合度

$$\text{数均聚合度 } X_n = \frac{\text{起始单体的A-A和B-B分子总数}}{\text{生成聚合物的分子总数}}$$

$$= \frac{[N_A(1 + 1/r)]/2}{[N_A(1 - P) + N_B(1 - rP)]/2} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rP}$$

若 $r \neq 1$, P 指量少功能基的反应程度

适用于线型逐步聚合反应

非线性逐步聚合反应

分子量

$$\overline{M}_n = M_0 \overline{X}_n = M_0 \left(\frac{1+r}{1+r-2rP} \right)$$

单体单元的 (平均) 分子量

M_0 的计算分两种情况:

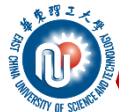
A. 均缩聚: 只有一种单体, 所得聚合物分子只含一种单体单元, M_0 就等于这一单体单元的分子量;

B. 混缩聚: 含两种或两种以上单体, 所得聚合物分子含两种或两种以上的单体单元, M_0 就为所有单体单元的分子量的平均值。

分布系数

聚合度分布系数:

$$d = \frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = 1 + P$$



缩合聚合高聚物的生产历史

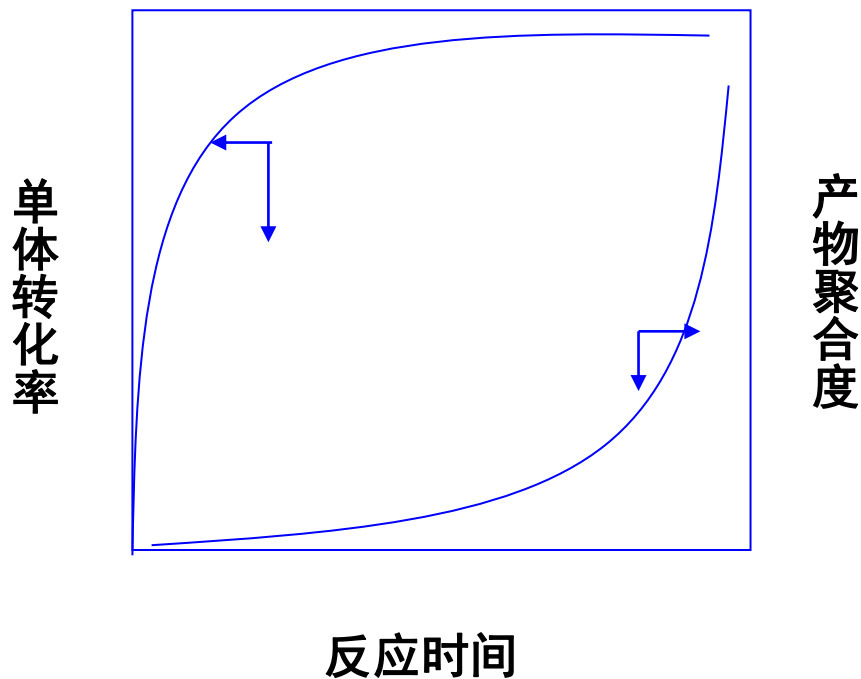
- 1907年L. H. Backland 开始制造了第一个工业合成产品酚醛树脂（Bakelite）。随后出现了醇酸树脂、脲醛树脂。
- 30年代尼龙-6和尼龙-66问世，开始了合成纤维的生产；
- 50年代聚酯纤维开始工业化生产，并很快跃居合成纤维的第一大品种。

4、缩聚反应的特点

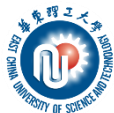
缩聚反应与加聚反应的基本比较

项目	加聚反应	缩聚反应
大分子链形成的特点	按链节进行	按链段进行
反应过程中活性大分子的数目	不变	减少
单体分子的消失	在反应的后期	在反应的初期
链增长机理及增长速率	由引发、增长、终止三个基元反应组成，增长反应的活化能较小，反应速率极快，以秒计。	无所谓引发、增长和终止反应。反应活化能较高，反应速率慢，以小时计。

4、缩聚反应的特点



单体转化率、产物聚合度与反应时间关系示意图



5、缩聚反应的分类

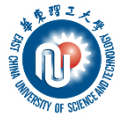
- (1) 按反应热力学特征分为
- 平衡缩聚（可逆缩聚 $K < 10^5$ ）
 - 不平衡缩聚（不可逆缩聚 $K > 10^5$ ）
- (2) 按产物结构分为
- 线型缩聚
 - 体型缩聚
- (3) 按单体种类分为
- 均缩聚
 - 异缩聚（混缩聚）
 - 共缩聚

5、缩聚反应的分类

(4) 按在反应中生成的特征基团分类

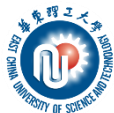
缩聚生成物中常见的特征基团

反应类型	特征基团	产品举例
聚酯化反应	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$	涤纶、聚碳酸酯、 不饱和聚酯、醇酸树脂
聚酰胺化反应	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$	尼龙-6、尼龙-66等
聚醚化反应	—O— —S—	聚苯米、环氧树脂、 聚苯硫醚、聚硫橡胶
聚氨酯化反应	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$	聚氨酯类
成环缩聚反应		聚酰亚胺等芳杂环聚合物
甲醛与苯酚、脲、三聚氰胺等反应		酚醛树脂、脲醛树脂、 三聚氰胺甲醛树脂
聚硅醚化反应	$\text{—}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{Si}}}\text{—O—}$	有机硅树脂



缩聚反应单体类型及特点

- (1) 带有同一类官能团 (a—R—a) 并可相互作用的单体。同类分子之间反应。不存在原料配比对产物分子量的影响。
- (2) 带有相同官能团 (a—R—a) 但本身不能进行缩聚反应，只能同另一类型 (b—R—b) 单体进行反应。必须严格控制两种单体的等摩尔比。
- (3) 带有不同类型官能团 (a—R—b)，它们间可进行反应生成聚合物。此类单体也不存在原料配比问题。
- (4) 带有不同类型官能团但它们之间不能相互进行反应，只能同其他类型的单体进行缩聚反应。此类单体也存在原料配比问题。



6、缩聚反应的实施方法

- 1. 熔融缩聚：** 熔融缩聚是指在反应中不加溶剂，反应温度在原料单体和缩聚产物熔化温度以上（高于熔点 $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ ）进行的缩聚反应。
特点：熔融缩聚法的特点是反应温度很高（一般在 200°C 以上）。
- 2. 溶液缩聚：** 使反应在某种适当的溶剂中进行，成为溶液聚合。
特点：缓和、平稳，有利于热交换，避免了局部过热。
- 3. 界面缩聚：** 是在多项（一般为两相）体系中，在相界面处进行的缩聚反应。
特点：反应条件比较缓和，反应是不可逆的。
- 4. 乳液缩聚：** 反应体系为两液相，但形成聚合物的缩聚反应仅在其中一相内进行。
- 5. 固相缩聚：** 在原料熔点以下进行的缩聚反应。

熔融聚合

聚合体系中**只加单体**和**少量的催化剂**，不加入任何溶剂，聚合过程中原料单体和生成的聚合物均处于**熔融状态**。

主要用于平衡缩聚反应，如聚酯、聚酰胺等的生产。

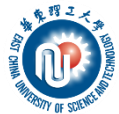
一般分为以下三个阶段：

初期阶段：

反应：以单体之间、单体与低聚物之间的反应为主。

条件：可在较低温度、较低真空度下进行。

任务：防止单体挥发、分解等，保证功能基等摩尔比。



熔融聚合

中期阶段：

反应：低聚物之间的反应为主，有降解、交换等副反应。

条件：高温、高真空。

任务：除去小分子，提高反应程度，从而提高聚合产物分子量。

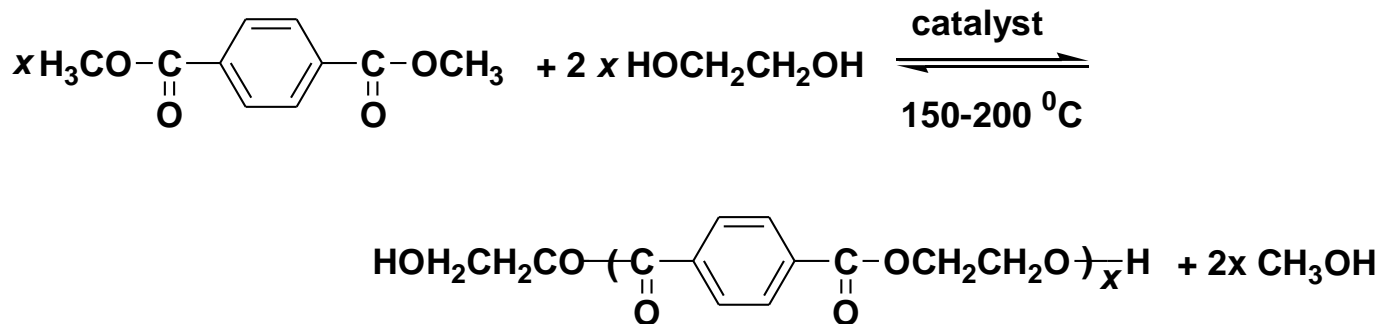
终止阶段：

反应：反应已达预期指标。

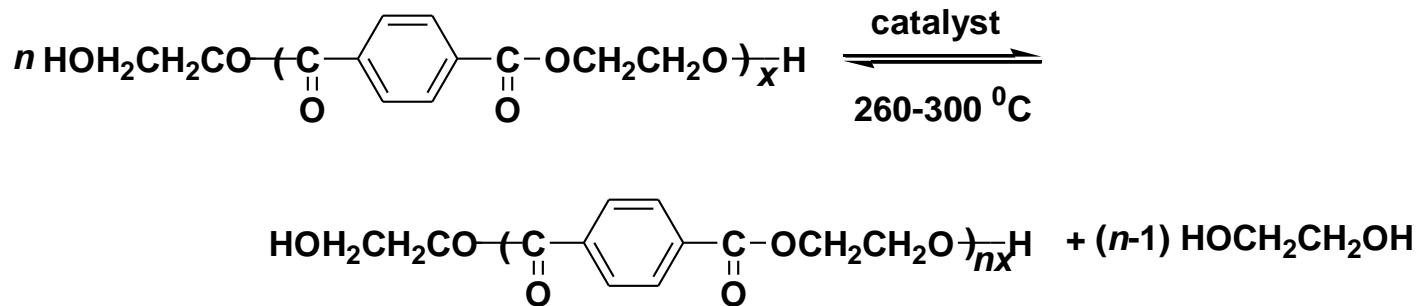
任务：及时终止反应，避免副反应，节能省时。

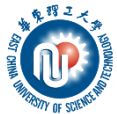
例：合成涤纶（PET）的传统方法

A



B





例：合成涤纶（PET）的传统方法

特点：

- 反应温度高（ $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ）；
- 反应时间长；
- 需在惰性气氛下进行；
- 反应后期需高真空。

优点： 产品后处理容易，设备简单，可连续生产。

缺点： 要求严格控制功能基等摩尔比，对原料纯度要求高；
需高真空，对设备要求高；副反应易。

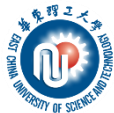
溶液缩和聚合

单体在溶液中进行缩合聚合反应的一种实施方法。其溶剂可以是单一的，也可以是几种溶剂混合。广泛用于涂料、胶粘剂等制备，特别适于分子量高且难熔的耐热聚合物，如聚酰亚胺、聚苯醚、聚芳香酰胺等。

- 溶液聚合分为**高温溶液聚合**和**低温溶液聚合**。
- 高温溶液聚合采用高沸点溶剂，多用于平衡逐步聚合反应。
- 低温溶液聚合一般适于高活性单体，如二元酰氯、异氰酸酯与二元醇、二元胺等的反应。由于在低温下进行，逆反应不明显。

■ 溶剂的选择：

- 对单体和聚合物的溶解性好；
- 溶剂沸点应高于设定的聚合反应温度；
- 有利于移除小分子副产物：高沸点溶剂；溶剂与小分子形成共沸物。



溶液缩合聚合

优点：

- 反应温度低，副反应少；
- 传热性好，反应可平稳进行；
- 无需高真空，反应设备较简单；
- 可合成热稳定性低的产品。

■ 缺点：

- 反应影响因素增多，工艺复杂；
- 若需除去溶剂时，后处理复杂：溶剂回收，聚合物的析出，残留溶剂对产品性能的影响等。

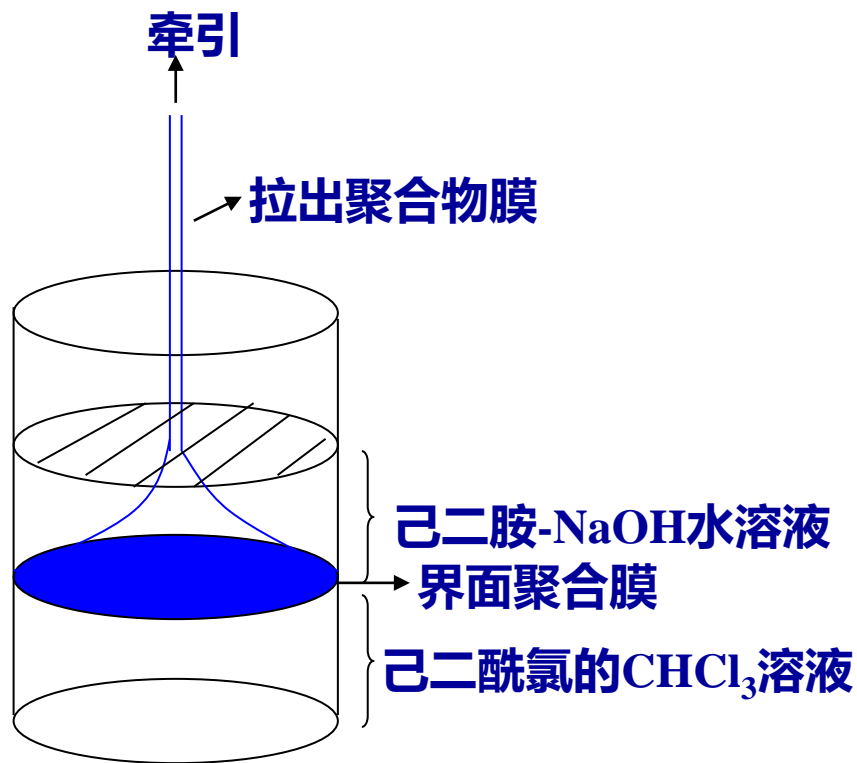
界面缩聚

界面缩聚是将两种单体分别溶于两种不互溶的溶剂中，再将这两种溶液倒在一起，在两液相的界面上进行缩聚反应，聚合产物不溶于溶剂，在界面析出。

界面缩聚的特点：

- (1) 界面缩聚是一种**不平衡**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。

己二酰氯与己二胺之界面缩聚



界面缩聚由于需采用高活性单体，且溶剂消耗量大，设备利用率低，因此虽然有许多优点，但工业上实际应用并不多。

指单体或预聚体在固态条件下的缩聚反应。

特点：

- (1) 适用反应温度范围窄，一般比单体熔点低15-30°C；
- (2) 一般采用AB型单体；
- (3) 存在诱导期；
- (4) 聚合产物分子量分布比熔融聚合产物宽。

7、影响缩合聚合生产工艺的主要因素

1. 配料比



如果A/B=2，即A过量100%，理论上只能得到ABA，平均聚合度DP=1；

若A/B=1.5，即A过量50%，理论上只能得到ABABA，所以DP=2。

过量的A把分子链的端基B封起来，因此不能连续反应。

可得到以下公式：
$$DP = 100/q$$

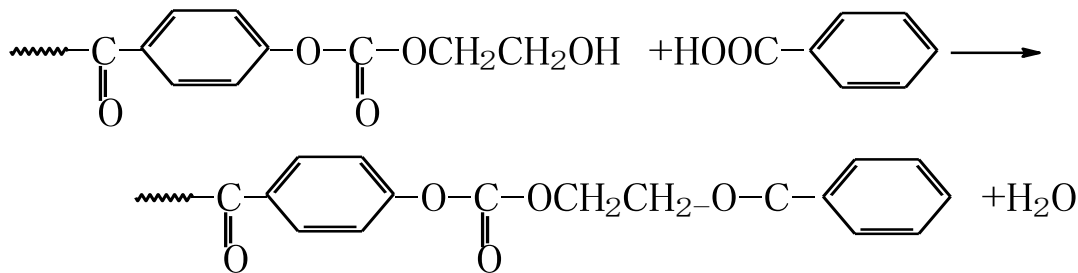
式中，**q**为过量单体的过量摩尔百分数。

7、影响缩合聚合生产工艺的主要因素

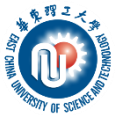
2. 杂质的影响

- 杂质会影响倒投料比的精确度，最终影响产物的分子量。
- 具有反应活性的杂质具有封端作用，不利于分子链的增长。

以**涤纶生产**为例，对苯二甲酸中可能含有苯甲酸杂质，封端反应如下：



- 有些杂质还会影响反应速度、产物结构以及分子量分布等。如果杂质进入高聚物主链，将影响高聚物材料性能。



7、影响缩合聚合生产工艺的主要因素

3. 反应程度的影响

缩聚反应要取得高聚物收率和高分子量，必须要达到一定的反应程度。

(1) 原料等当量比 当两种原料等当量比时，以结构单元为基准的数均聚合度 X_n 与反应程度 P 的关系为：
$$X_n = 1 / (1 - P)$$

(2) 原料非等当量比 单体过量百分数为： $q = (N_B - N_A) \times 100 / N_A$ 得：

$$X_n = (200 + q) / [200(1 - P_A) + q]$$

这说明在实际生产中，欲提高缩聚物的分子量，只有在降低 q 的前提下，提高反应程度才能收到显著的效果。

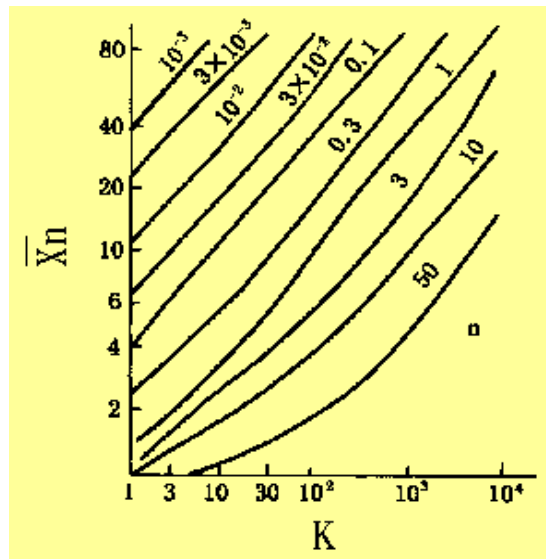
7、影响缩合聚合生产工艺的主要因素

4. 平衡常数对分子量的影响

缩聚反应大多为可逆平衡反应，平均聚合度 \bar{X}_n 与平衡常数 K 及残留于平衡体系内的小分子副产物的分子百分数 n_a 三者之间的近似关系：

$$\bar{X}_n = (K / n_a)^{1/2}$$

- 可采用**真空**以及及时把**生成的低分子副产物移除**，使平衡向**有利于形成高分子**的方向移动。



在缩聚反应中，在低分子物的各种含量情况下， K 和 \bar{X}_n 之间的关系

7、影响缩合聚合生产工艺的主要因素

5. 温度的影响

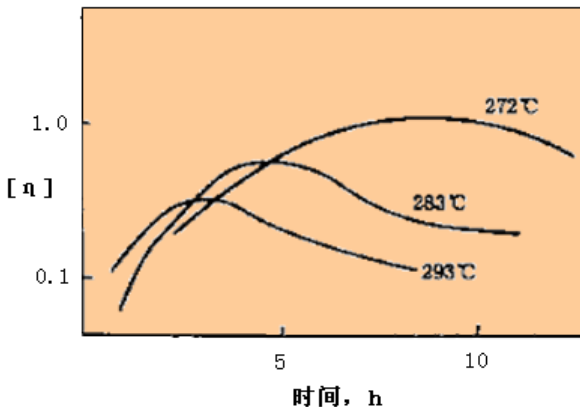
在缩合聚合过程中，温度具有双重影响，既影响反应速度，又影响平衡常数。

1、反应速率（动力学）

温度越高，反应速度越快。

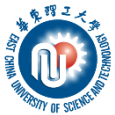
2、平衡常数（热力学）

缩聚反应通常是放热反应，
故温度越高平衡常数越小。



温度对BHET缩聚反应生成涤纶树脂特性粘度的影响

因此，反应先在高温下进行，此时反应快，达到平衡的时间可缩短；然后适当降低反应温度，因为在低温下接近平衡时生成的聚合物分子量较高。



7、影响缩合聚合生产工艺的主要因素

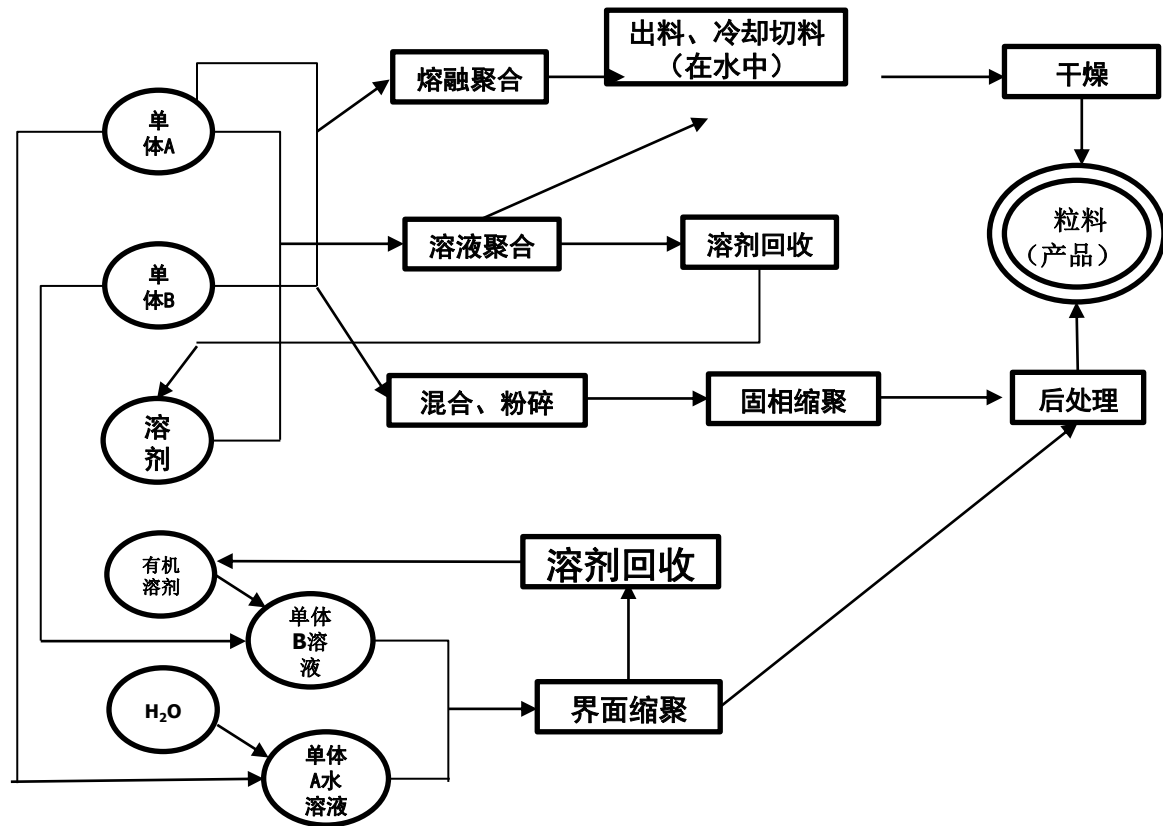
6. 氧的影响

- 高温下氧的存在会导致氧化降解与交联并且会有发色基团产生。
- 在生产中为防止氧的作用，反应体系最好在氮、二氧化碳等惰性气体保护下进行反应。
- 抗氧化剂如：N-苯基- β -萘胺、磷酸三苯酯、亚磷酸三苯酯等。

7. 催化剂的影响

- 在熔融缩聚中常加入一定量的催化剂以加速反应。
- 催化剂会同时催化某些副反应，在反应过程中可能发生催化剂的分解、析出，使反应复杂化，同时又消耗了催化剂。因此催化剂不同时产物的分子量也有差别。

缩聚方法流程图

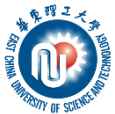


缩聚方法方块流程图



8、典型的缩聚——涤纶

- 涤纶是合成纤维中的一个重要品种，是我国聚酯纤维的商品名称。它是以精对苯二甲酸（PTA）或对苯二甲酸二甲酯（DMT）和乙二醇（EG）为原料经酯化或酯交换和缩聚反应而制得的成纤高聚物——聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），经纺丝和后处理制成的纤维



涤纶的性能

- 1、强度高。**短纤维强度为 $2.6 \sim 5.7 \text{cN/dtex}$ ，高强力纤维为 $5.6 \sim 8.0 \text{cN/dtex}$ 。由于吸湿性较低，它的湿态强度与干态强度基本相同。耐冲击强度比锦纶高4倍，比粘胶纤维高20倍。
- 2、弹性好。**弹性接近羊毛，当伸长 $5\% \sim 6\%$ 时，几乎可以完全恢复。耐皱性超过其他纤维，即织物不折皱，尺寸稳定性好。弹性模数为 $22 \sim 141 \text{cN/dtex}$ ，比锦纶高2~3倍。
- 3、耐热性好。**
- 4、吸水性好。**
- 5、耐磨性好。**耐磨性仅次于耐磨性最好的锦纶，比其他天然纤维和合成纤维都好。
- 6、耐光性好。**耐光性仅次于腈纶。
- 7、耐腐蚀。**可耐漂白剂、氧化剂、烃类、酮类、石油产品及无机酸。耐稀碱，不怕霉，但热碱可使其分解。
- 8、染色性较差。**

涤纶有哪些大类品种？

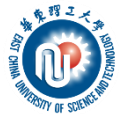
涤纶的大类品种有短纤维、拉伸丝、变形丝、装饰用长丝、工业用长丝以及各种差别化纤维。

涤纶短纤维有哪些品种？

1. 按物理性能区分：高强低伸型、中强中伸型、低强中伸型、高模量型、高强高模量型
2. 按后加工要求区分：棉型、毛型、麻型、丝型
3. 按用途区分：服装用、絮棉用、装饰用、工业用
4. 按功能区分：阳离子可染、吸湿、阻燃、有色、抗起球、抗静电
5. 按纤维截面区分：异型丝、中空丝。

涤纶长丝有哪些品种？

1. **初生丝**：未拉伸丝（常规纺丝）（UDY）、半预取向丝（中速纺丝）（MOY）、预取向丝（高速纺丝）（POY）、高取向丝（超高速纺丝）（HOY）
2. **拉伸丝**：拉伸丝（低速拉伸丝）（DY）、全拉伸丝（纺丝拉伸一步法）（FDY）、全取丝（纺丝一步法）（FOY）
3. **变形丝**：常规变形丝（DY）、拉伸变形丝（DTY）、空气变形丝（ATY）。

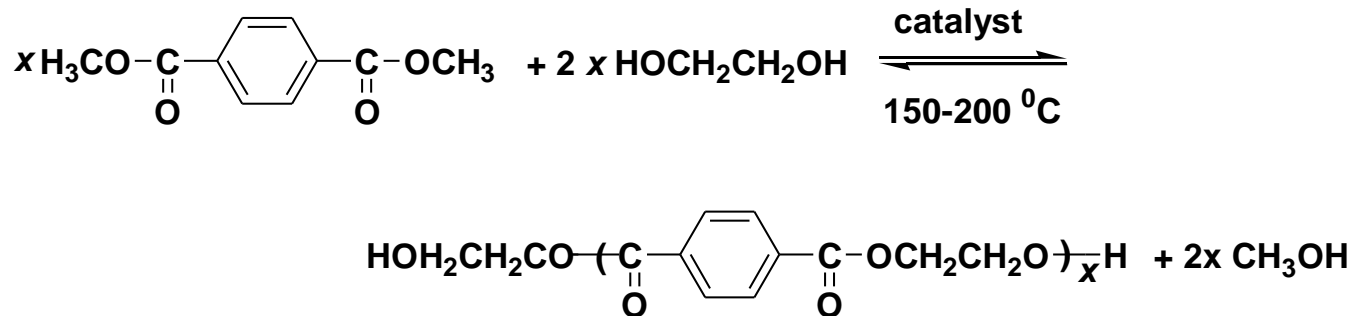


涤纶的生产

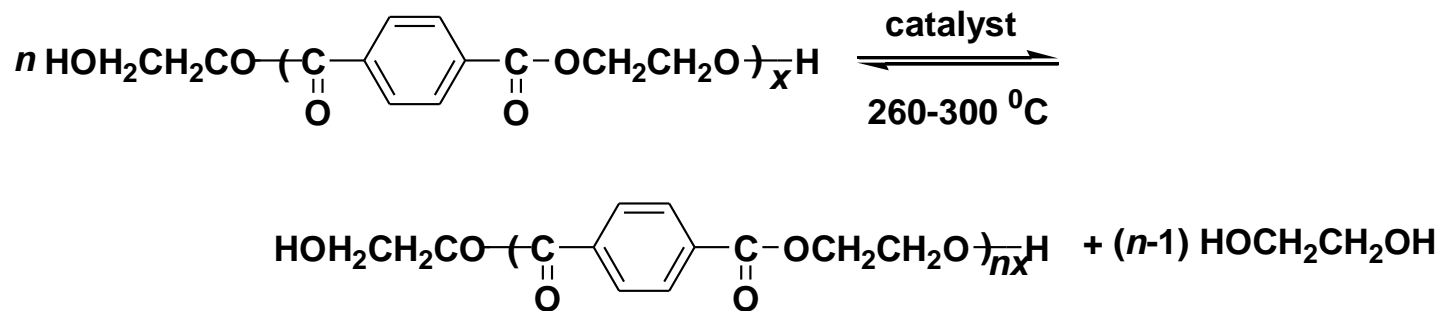
- **聚酯(PET)**既可由对苯二甲酸二甲酯(DMT)与乙二醇(EG)反应制得，也可由对苯二甲酸(PTA)与乙二醇反应制得。目前，世界各国PET生产采用的技术路线主要就是这两种，称为DMT法(也称酯交换法)和PTA法(直接酯化法)。
- **DMT法**是采用对苯二甲酸二甲酯(DMT)与乙二醇(EG)进行酯交换反应，然后缩聚成为PET。
- **PTA法**采用高纯度的对苯二甲酸(PTA)或中纯度对苯二甲酸(MTA)与乙二醇(EG)直接酯化，缩聚成聚酯。这种直接酯化法是自1965年阿莫科公司对粗对苯二甲酸精制获得成功 after 发展起来，此后发展迅速，PTA生产也随之得到了很快的发展。

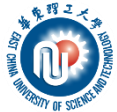
合成涤纶 (PET)的传统方法

A



B





合成涤纶 (PET)的传统方法

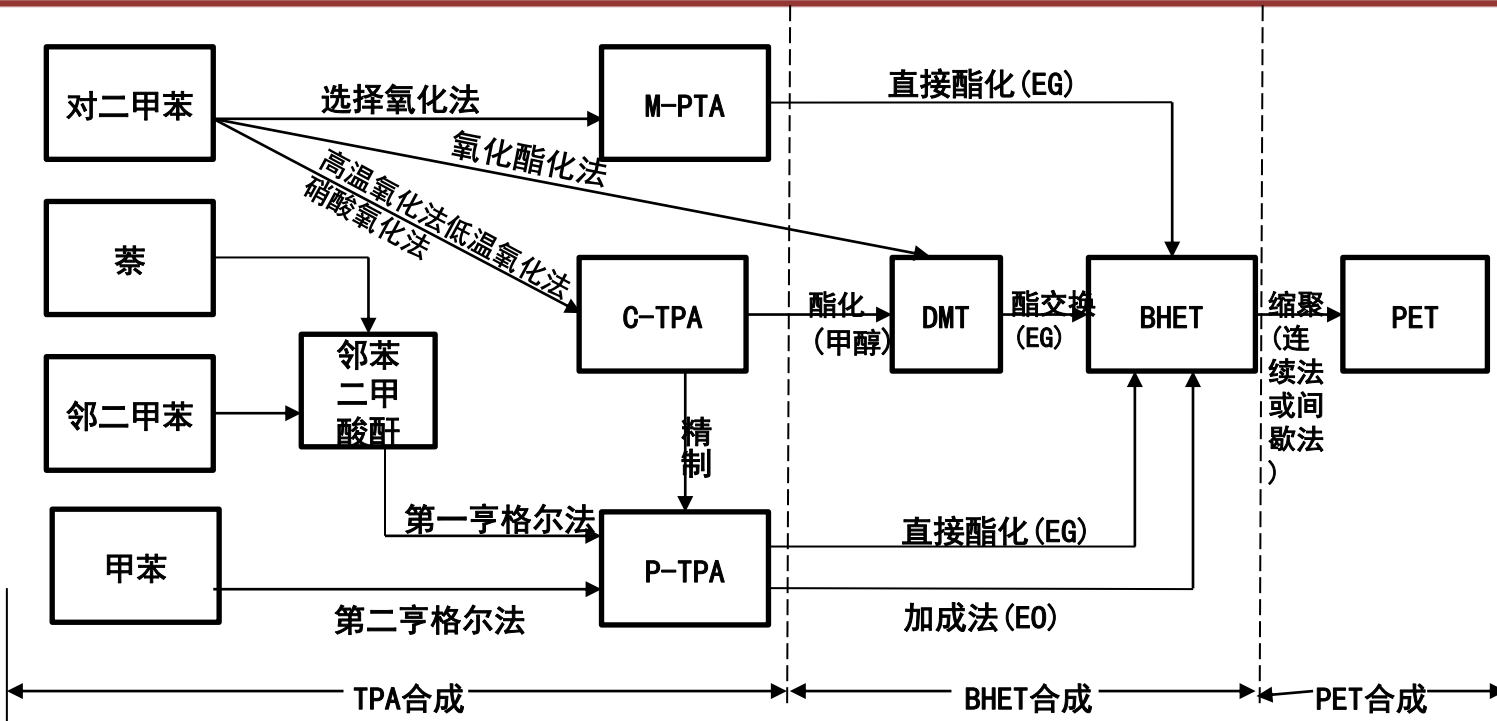
特点:

- 反应温度高 ($200 \sim 300^{\circ}\text{C}$) ;
- 反应时间长;
- 需在惰性气氛下进行;
- 反应后期需高真空。

优点: 产品后处理容易, 设备简单, 可连续生产。

缺点: 要求严格控制功能基等摩尔比, 对原料纯度要求高;
需高真空, 对设备要求高; 副反应易。

PET合成路线图



C-TPA、M-TPA及P-TPA ——分别为粗、中及高纯度TPA；
EG-乙二醇；E0-环氧乙烷；BHET-对苯二甲酸二乙二醇酯

PET合成路线图

PET合成路线图

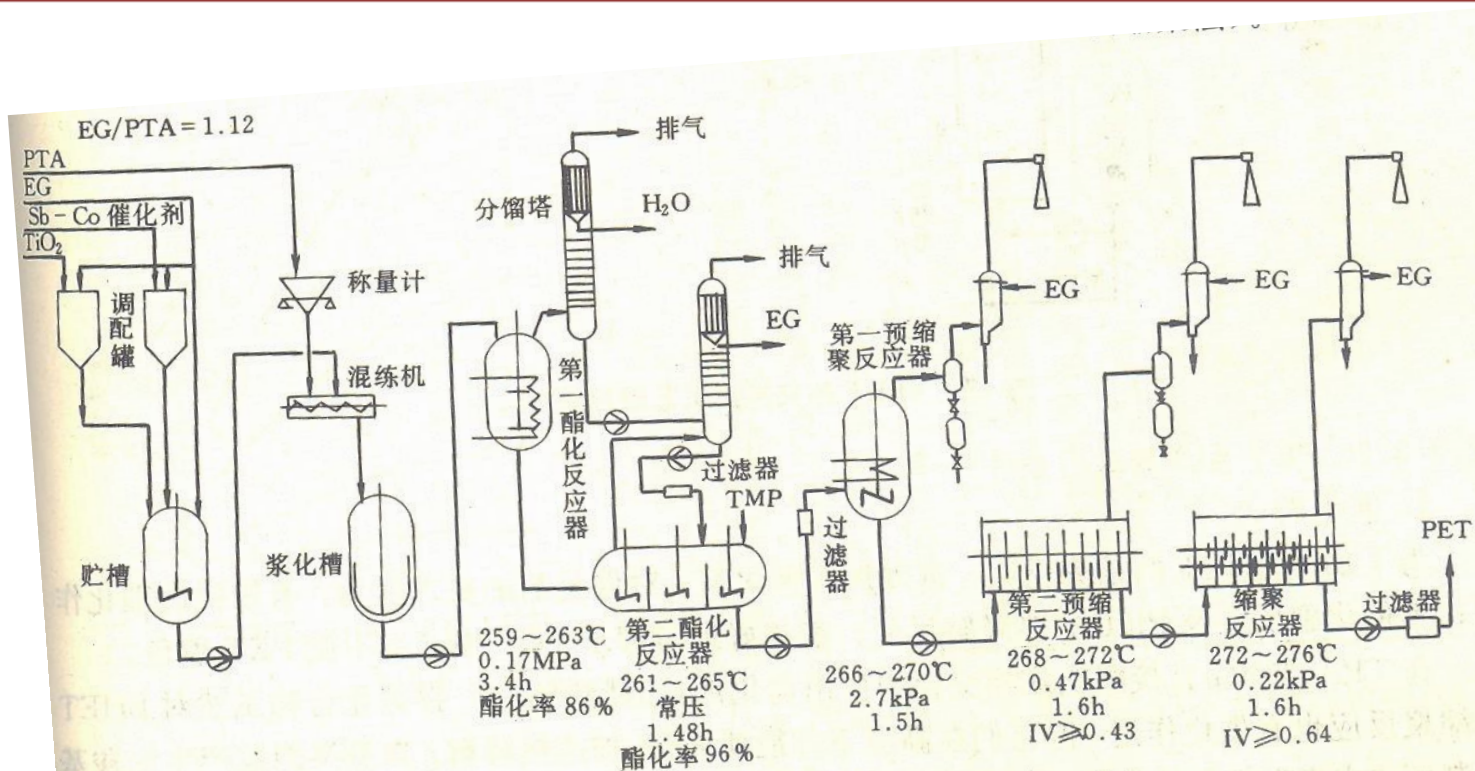
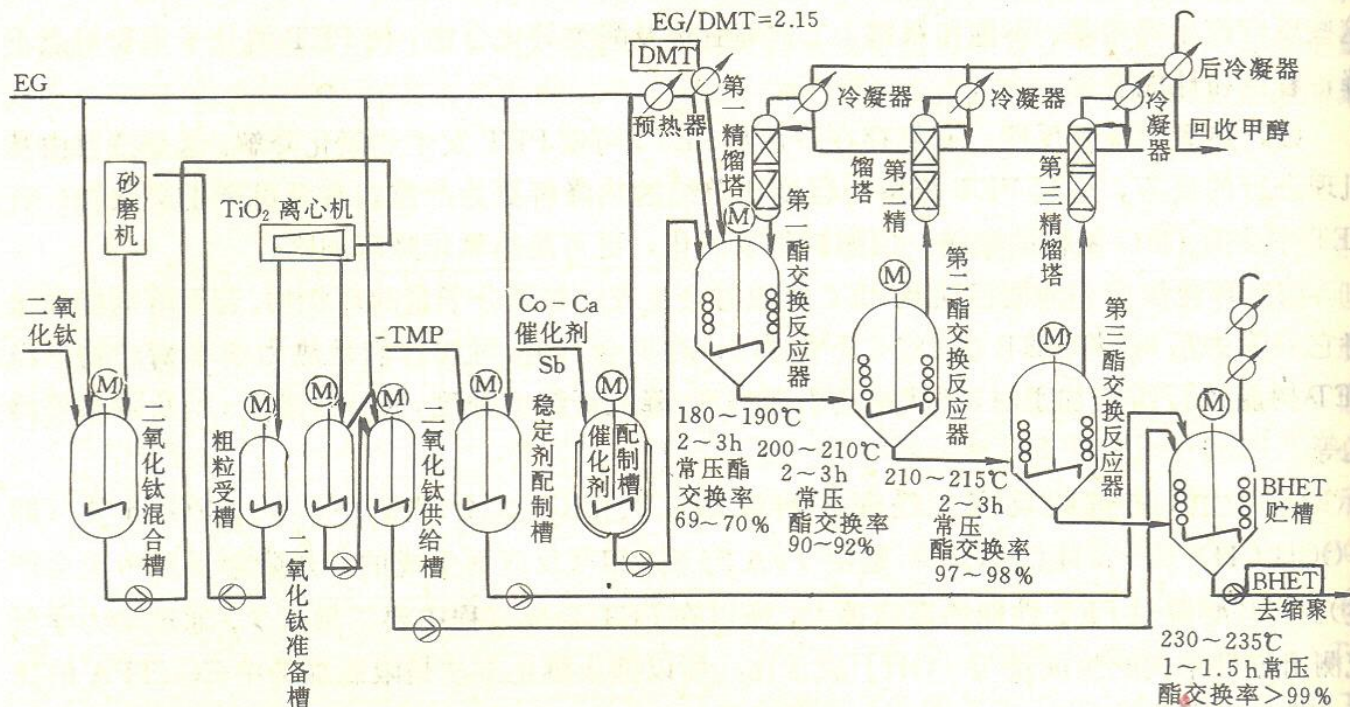


图 12-6 PET 直缩法工艺流程图 (图中 IV 指特性粘度)

PET合成路线图



PET合成路线图

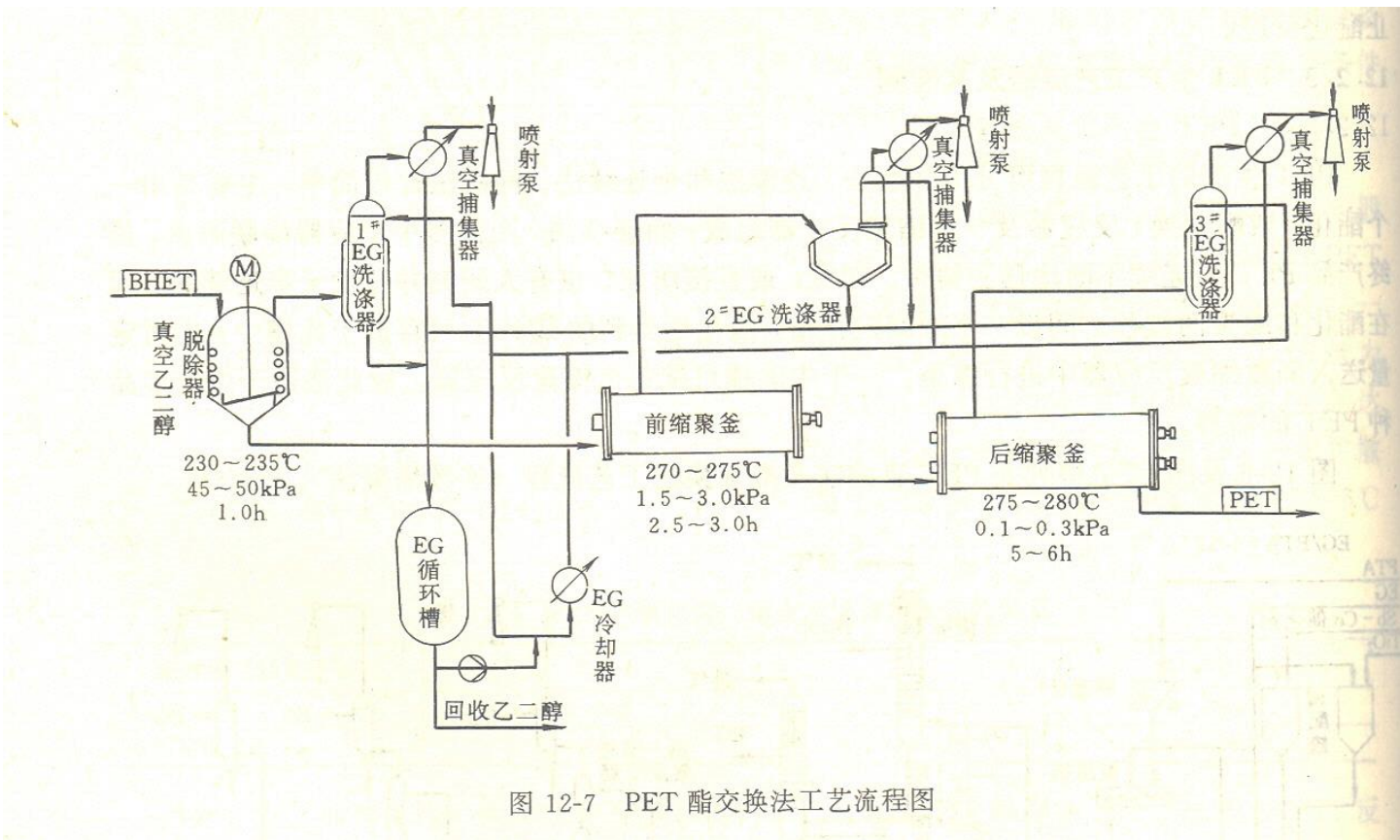
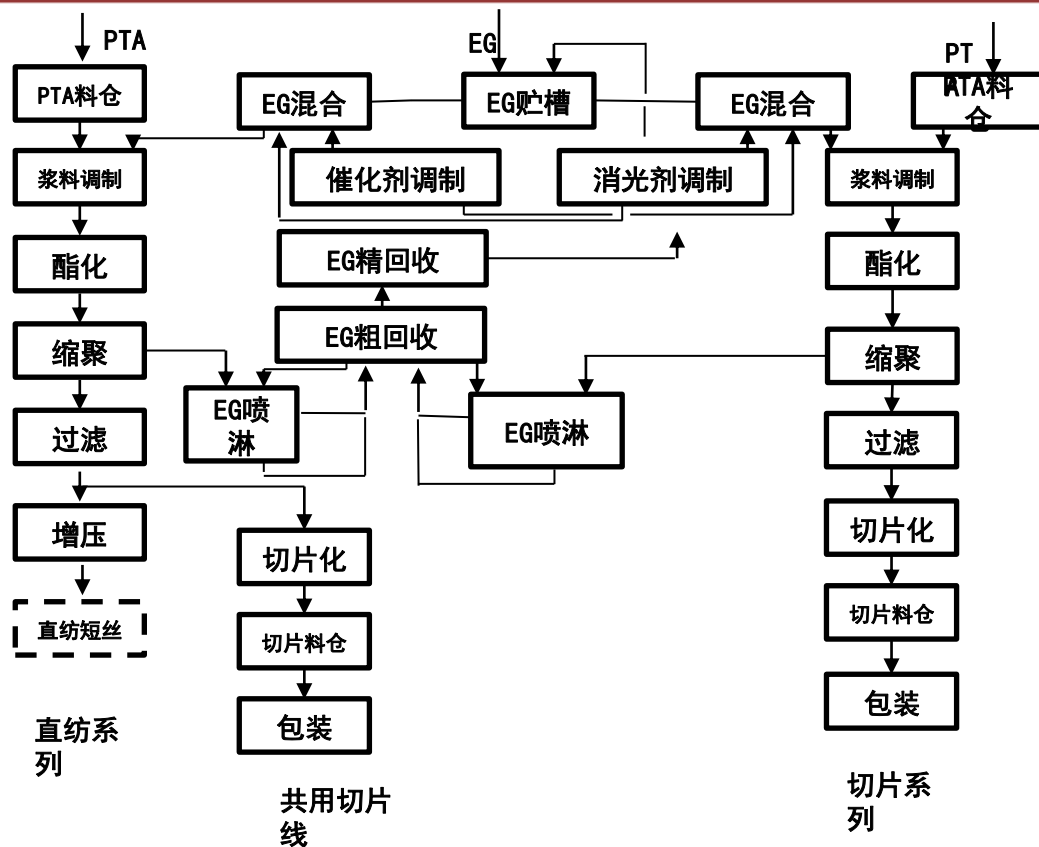
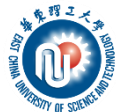


图 12-7 PET 酯交换法工艺流程图

PET合成路线图



聚酯生产主要工艺过程图



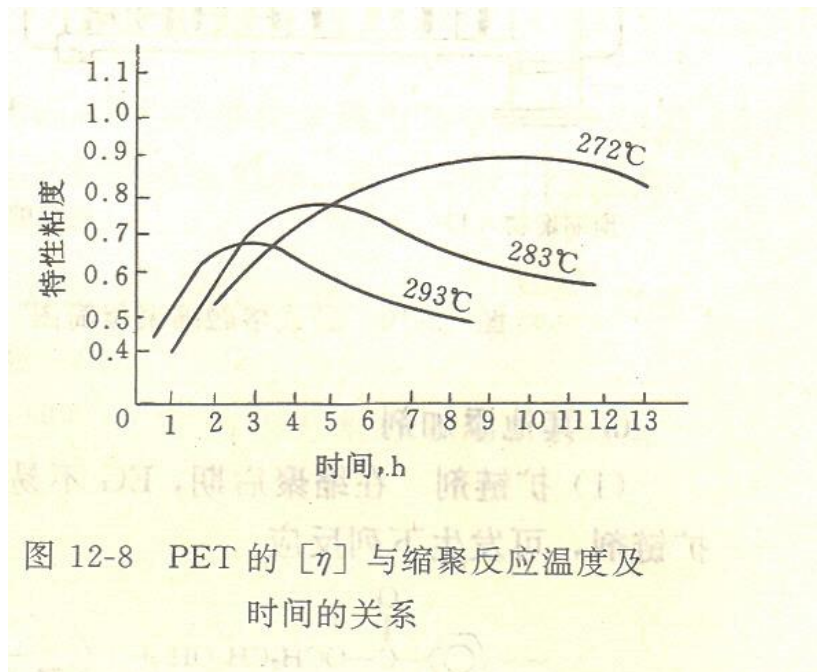
9、PET产生的工艺条件

- **1、催化剂：**为加速BHET的缩聚反应，常加入催化剂，要求为：强催化作用，不催化剂副反应和PET的降价，能很好的溶解在PET 中，大量实验得知：最好的是三氧化二锑，动力学测知： Sb_2O_3 的催化活性和羟基成反比，越到最后，效果越好。
- **2、稳定剂：**为防止PET合成和纺丝过程中发生降价，需加入稳定剂，磷酸三甲酯（TMP）、磷酸三苯酯（TPP）亚磷酸三苯酯（最好，同时具有抗氧化作用），但对聚合反应有影响，会降低分子量，一般加 1~2%。

9、PET产生的工艺条件

■ 3、缩聚反应时间和温度：

缩聚时PET的分子量和反应温度的关系发现，每一个反应温度有一个最高峰，说明过程中既有分子链的增长，又有分子链的断裂降价。特别是高温条件，所以在高温达到分子量后尽快出料。



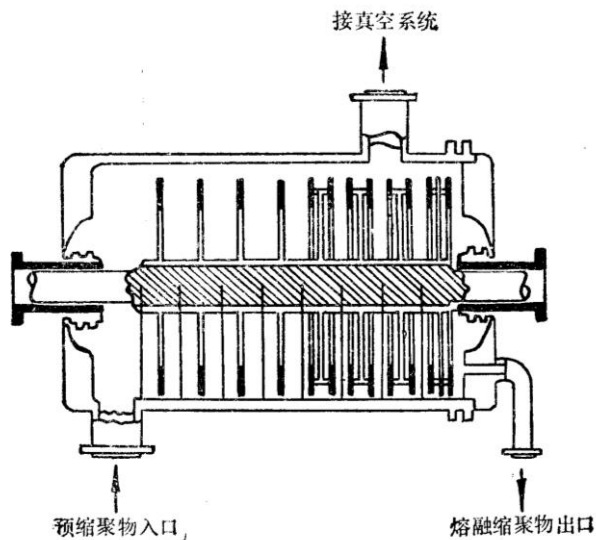
9、PET产生的工艺条件

■ 4、高真空度

聚酯缩聚反应的平衡常数很小，而成纤的DP为100 以上，一次必须高真空脱出小分子，压力一般小于66Pa。

■ 5、物料的搅拌

小批量聚酯的生产，一般采用间隙法生产大批量连续生产，分成预聚合和后聚合，预聚采用搅拌釜，后聚采用专用的卧式分室反应釜进行。保证高真空，而且保持活塞流，避免反混。



9、PET产生的工艺条件

■ 6、扩链剂、消光剂、着色剂

在缩聚后期，EG不易脱除，常加入扩链剂二元酸二苯酯（草酸二苯酯），生成苯酚容易脱除，从而提高分子量。

