



## 第二章 逐步聚合

---



## 重点和难点-2

- 线型缩聚反应动力学

- 自催化体系、外加酸催化体系的动力学推导及方程
- 如何理解 $P \geq 0.8$ 才呈线性关系的合理性

$$\bar{X}_n^2 = 2C_0^2 k_3 t + 1$$

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

- 线型缩聚物的分子量及分布

- 理解分子量控制的意义
- 不同情况下(非等当量比、单官能团封端)的聚合度方程 (理解 $r$ 的表述方程)

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP_a}$$



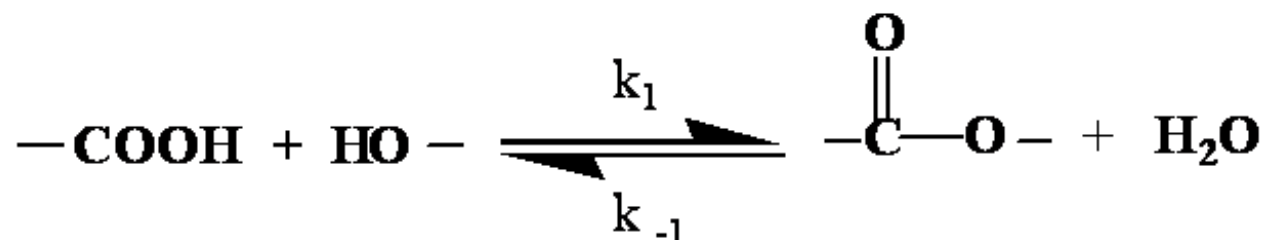
## 2.4 线型缩聚反应动力学

---

- 2.4.1 自催化体系
- 2.4.2 外加酸催化体系



## 聚酯线型缩聚动力学



酸催化聚酯反应：
$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}][\text{OH}][\text{HA}]$$

酸催化聚酯反应：平衡反应：反应平衡常数 **K** 小；

- 1) 自催化
- 2) 外加酸催化

## 2.4.1 自催化体系

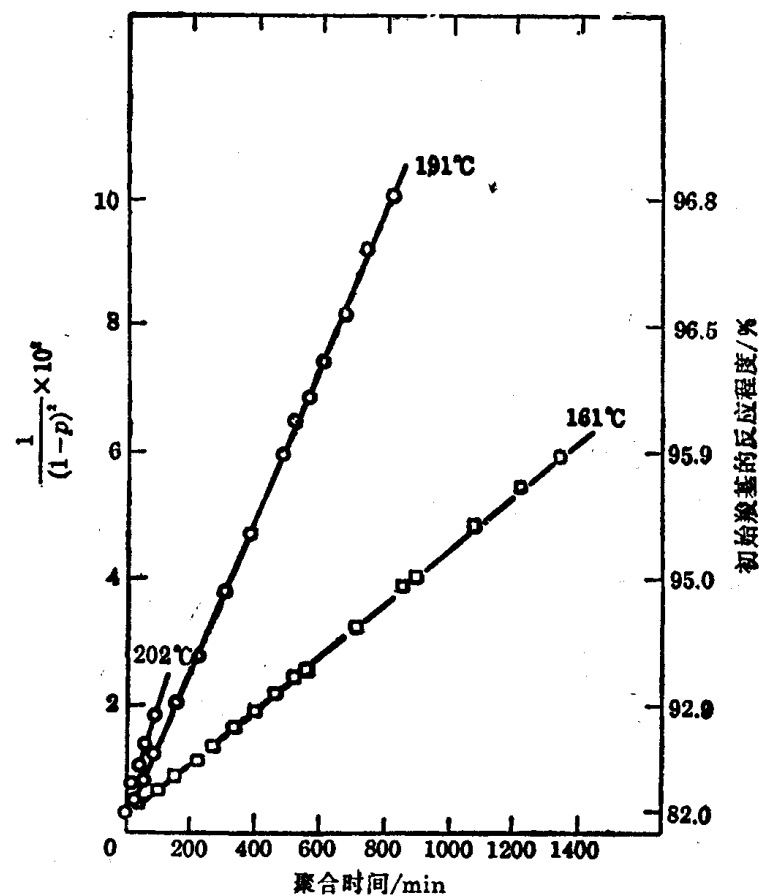
通式

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



$$\bar{X}_n^2 = \frac{1}{(1-P)^2} = 2C_0^2 k_3 t + 1$$

以  $\frac{1}{(1-P)^2} \sim t$  亦即  
 $(\bar{X}_n)^2 \sim t$  作图



$P \geq 0.80$  时, 积分动力学表达式与实验值符合得很好

## 2.4.2 外加酸催化体系

### 外加强酸催化剂

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = (k_3[\text{COOH}] + k_{\text{cat}}[\text{H}^+])[\text{COOH}]$$

$$\frac{1}{1-P} = k_2 C_0 t + 1$$

- $P \geq 0.8$ , 外加酸催化是二级反应,  $X_n \sim t$  呈线性关系
- 外加酸聚酯化的  $k'$  比自催化  $k$  大将近两个数量级, 工业生产总是以**外加酸作催化剂来加速反应**

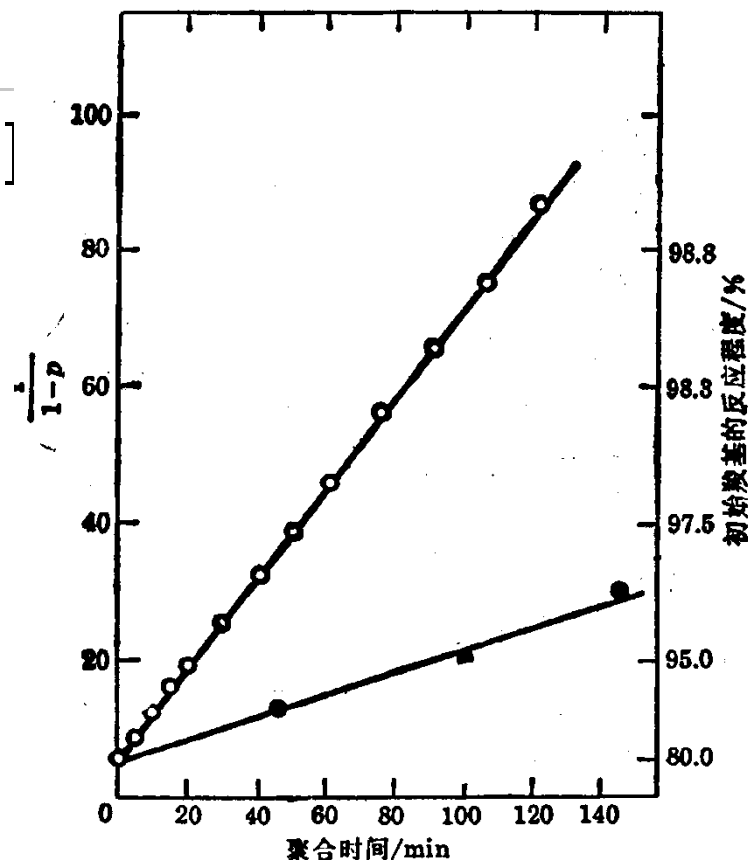


图2-6 用对甲苯磺酸催化己二酸聚酯反应动力学曲线

## 讨论：如何看待 $P \geq 0.8$ 才呈线性关系？

- 表观上 $P$ 从  $0.80 \sim 0.99$ 符合线性关系，而  $P < 0.80$ 时不是线性关系，似乎大部分情况下不符合二级机理！ ???

解读：

- 1) 从反应时间看，从 $P=0.80 \sim 0.99$ 需时比  $0 \sim 0.80$ 长得多（？，参考习题8）
- 2)  $P = 0.80$ 时， $X_n$ 才5，此前主要是小分子间反应， $P > 0.80$ 后，才是真正形成聚酯大分子的反应过程

外加酸聚酯化的  $k'$  比自催化  $k$  大将近两个数量级，工业生产总是以外加酸作催化剂来加速反应

# 小结

- 聚酯线型缩聚动力学

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

- 自催化体系

$$\bar{X}_n^2 = 2C_0^2 k_3 t + 1$$

- 外加酸催化

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

- **问题：**通过反应动力学控制，是不是线型缩聚物的分子量的控制方法？





## 例题三：

---

1、P52，习题8等；



## 2.5 线型缩聚物的分子量与分子量分布

- 2.5.1 线型缩聚物分子量的控制
  - 线型缩聚物的**分子量**是动力学研究中的重要内容
- 2.5.2 线型缩聚物的分子量分布



## 1) 平衡特征对 $X_n$ 的影响

封闭体系:

$$\overline{X}_n = \sqrt{K} + 1$$

非封闭体系:

$$\overline{X}_n = \sqrt{\frac{K}{Pn_w}}$$



## 2) 动力学控制对 $X_n$ 的影响

自催化体系:

$$\bar{X}_n^2 = 2k_3 c_0^2 + 1$$

外催化体系:

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



### 3). 反应程度与 $X_n$ 的关系

官能团等mol比时:

$$X_n = \frac{1}{1 - P}$$



# 线型缩聚物分子量的**控制**

- 反应程度和平衡条件是**影响**缩聚物聚合度的重要**因素**，但不是控制手段！
- 何为线型缩聚物的分子量控制？？
  - 缩聚物的分子量受  $P$ （时间、平衡）的影响
  - 控制  $P$  的方法不是真正意义上的分子量控制方法，终止反应时端基可能仍然具备反应能力
    - 如：理论上等当量的二元缩聚分子量可以无限大



# 线型缩聚物分子量的控制

- 缩聚物的分子量控制方法：使端基官能团失去再反应的条件
  - 原料单体官能团非等当量比；
    - 2+2体系
  - 加入单官能团物质
    - 2+2体系
    - 2自缩聚体系



## (1) 2+2体系，单体官能团非等物质量比

---

- $a-R-a + b-R'-b$  体系 （不适用于  $a-R-b$  体系）

摩尔系数 $r$ ：  $r=N_a/N_b$  （  $r \leq 1$  ）

过量百分数 $q$

$$r = \frac{1}{1+q}$$



则聚合度

$$\bar{X}_n = \frac{\frac{1}{2}(N_a + N_b)}{\frac{1}{2}(N_a + N_b - 2N_a P_a)} = \frac{N_a + N_b}{N_a + N_b - 2N_a P_a}$$

$r = N_a/N_b$  代入

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP_a}$$

2-22

当官能团a已耗尽 ( $P_a=1$ )

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1-r}$$

若两种官能团等摩尔  
( $r=1$ )

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-P_a}$$

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} = \frac{q+2}{q+2(1-P)}$$



## 讨论:

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} = \frac{q+2}{q+2(1-P)}$$

(1)  $r$  趋近于 1, 才能得到高聚物。

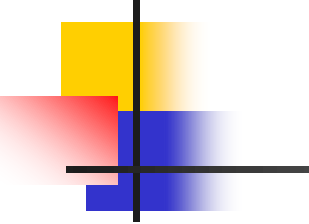
$r=0.95$  ( $q=0.0526$ ), 即使  $P=1$ ,  $X_{n,\max}=39$

$r=0.98$  ( $q=0.0204$ ), 即使  $P=1$ ,  $X_{n,\max}=99$

$r$  或者  $q$  的微小变化, 引起聚合度的很大改变 (等当量比很重要!)

(2) 两种重要的极限情况:

a.  $r=1$ , 等当量,  $X_n = 1/(1-P)$


$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} = \frac{q+2}{q+2(1-P)}$$

b.  $P=1$ ,  $X_n = (1+r)/(1-r)$  或

$$X_n = (q+2)/q \approx 2/q \quad (\because \text{通常 } q < 0.01)$$

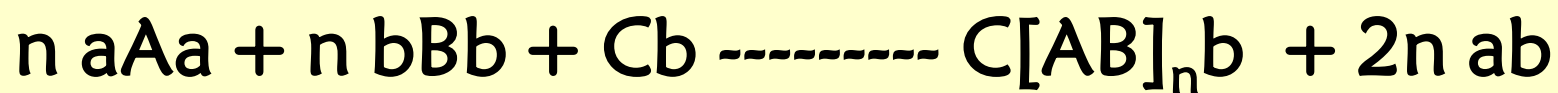
**结论：**要制得高分子量的聚合物，必须严格保证官能团的等当量，在此基础上使一种官能团**稍过量**，以控制产物分子量。



## (2) 加入单官能团物质 $R''-b$ 封锁端基

- 加入单官能团的物质  $R''-b$  与大分子上的 $a$ 官能团反应, 封锁端基来稳定分子量, 大分子的分子量由  $R''-b$  的量来调节
  - 等摩尔比的  $a-R-a \sim b-R'-b$  体系
  - $a-R-b$  自缩聚体系

# ①等摩尔比的a-R-a和b-R'-b体系



➤加入的  $\text{R}''\text{-b}$  的量为  $\text{Nc}$

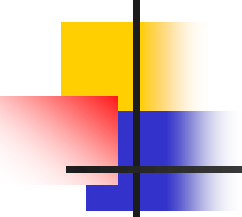
➤ $\text{Nc}$ 前的系数 **2** 表示

$\text{R}''\text{-b}$ 与  $\text{a}$  官能团反应时  
相当于  $\text{b-R}'\text{-b}$  的作用

$$q = \frac{2Nc}{N_a} = \frac{2Nc}{N_b}$$

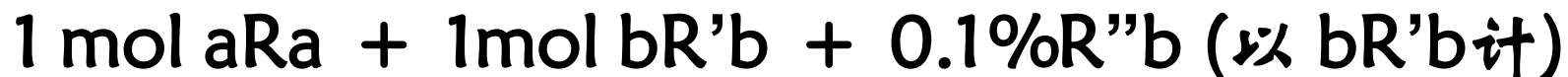
$$r = \frac{N_a}{N_a + 2Nc} = \frac{1}{1 + q}$$

$$\overline{X}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2rP} = \frac{q + 2}{q + 2(1 - P)}$$

- 
- 将各种情况下所得的 $r$ 值和反应程度 $P_a$ 代入公式中，可计算出平均聚合度 $\bar{X}_n$

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP_a}$$

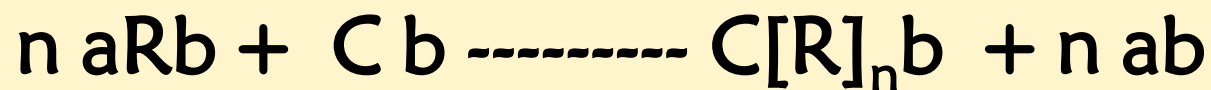
- 例：



$$r = \frac{2}{2 + 2 \times 0.1\%}$$

## ② a-R-b的自缩聚体系

加入q个百分摩尔含量的R"-b，则有



r定义为

$$r = \frac{N_a}{N_a + 2N_c}$$

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP_a}$$



# 小结

- 线型缩聚物分子量的控制方法

- 不等当量配比
- 加入单官能团物质封端

- 线型缩聚物分子量的计算

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP_a}$$

- **问题：**缩聚反应为了获得高分子量的聚合物，可以采取哪些措施？





# 缩聚反应如何获得高分子量聚合物？

- 反应物等当量比很重要（计量准确，单体纯  
度高等）
- 反应条件的控制（抽真空，使用催化剂、适  
当的温度，通惰性气体等）
- .....

## 2.6.2 线型缩聚物的分子量分布

- **分子量分布**：指 $X_n$ 大小不同的分子在聚合物总量(分子数、质量)中所占的相对比例
- **获得方法**：
  - 实验方法测定
  - 概率统计作理论推导
    - 唐敖庆, 高分子反应统计理论, 1985, 科学出版社



1915—2008



# 小结

$$\overline{M}_n = \frac{M_0}{1-P}$$

- 利用统计方法，得出线型缩聚物的分子量及分子量分布

$$\overline{M}_w = M_0 \left( \frac{1+P}{1-P} \right)$$

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1+P$$

- 问题：统计方法学在高分子化学理论推导中，还有哪些应用？