



SOOCHOW UNIVERSITY

高分子化学

2022.9.20





Chapter 2. Stepwise Polymerization

2.2 缩聚反应

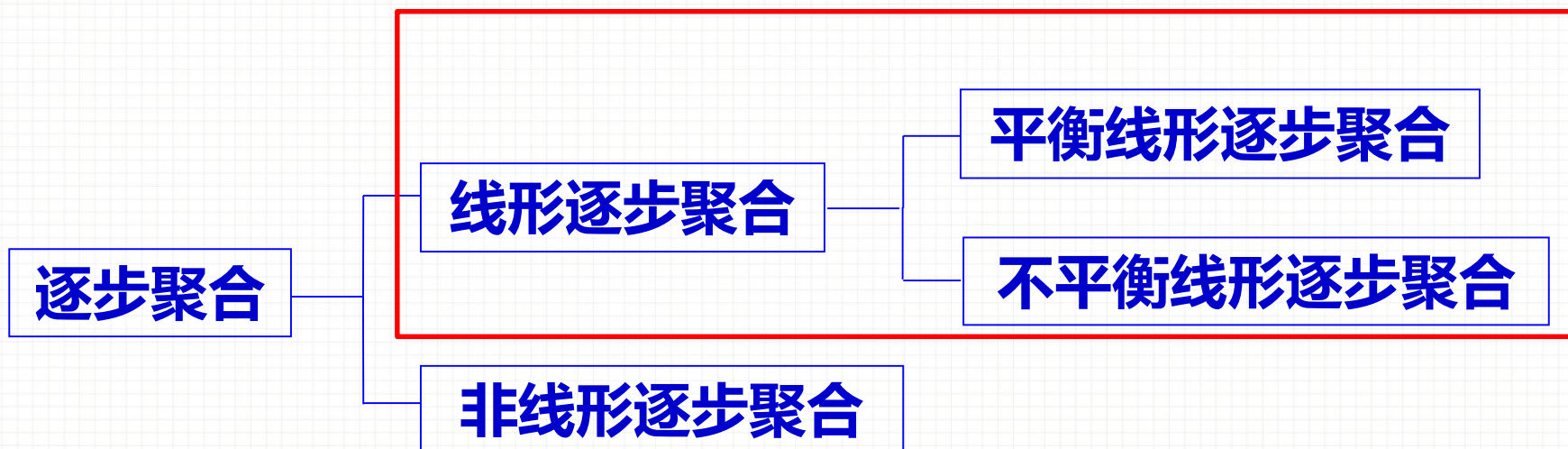
2) 缩聚反应

缩合反应(Condensation)

线形缩聚(Linear Polycondensation)

体形缩聚(Tridimensional Polycondensation)

官能度





Chapter 2. Stepwise Polymerization

2.4 线形缩聚动力学

官能团等活性概念

“官能团等活性”假定：任何反应阶段，不论单体、低聚体、多聚体或者高聚物，其两端官能团的反应能力不随分子链的增长而变化，每一步反应的平衡常数 K 相同。

实验表明，二元官能度单体在分子量很小时，活性随分子量增加而降低，但达到一定分子量后活性趋于恒定。因此官能团等活性概念成立。

等活性概念是高分子化学的基本思想



Chapter 2. Stepwise Polymerization

2.4 线形缩聚动力学

小结:

不可逆反应体系

自催化缩聚:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3$$

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2c_0^2 kt + 1$$

外加酸催化缩聚:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2$$

$$\frac{1}{1-p} = k_1 C_0 t + 1$$

可逆反应体系

封闭体系:

$$\frac{dp}{dt} = k_1 C_0 \left[(1-p)^2 - \frac{p^2}{K} \right]$$

部分排出体系:

$$\frac{dp}{dt} = k_1 C_0 \left[(1-p)^2 - \frac{pn_w}{K} \right]$$

K很大时

缩聚反应大多呈现可逆条件下的动力学, 要达到高分子量, **副产物要尽可能除尽**, 工业上采取**高温、高真空**的方法。



Chapter 2. Stepwise Polymerization

2.5 线形缩聚物的聚合度

1) 反应程度对聚合度的影响

??

前提??

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

2-2、2-体系中两种反应的官能团摩尔数相等。

常见的缩聚产物（如涤纶、尼龙、聚碳酸酯等）的聚合度一般在100 ~ 200，要求反应程度 $P > 0.99$ 。



Chapter 2. Stepwise Polymerization

2.5 线形缩聚物的聚合度

2) 基团数比对聚合度的影响

小结:

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

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

分子量控制方法



端基封锁



原料非等摩尔或加入单官能团物质

计算公式



$$\overline{DP} = \frac{r}{1+r-2rp} = \frac{1}{q+2(1-p)}$$

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

两单体非等基团数, bBb过量: $r = \frac{N_a}{N_b}$ $q = \frac{(N_b - N_a) / 2}{N_a / 2} = \frac{N_b}{N_a} - 1$

两单体等基团数, 加入Cb: $r = \frac{N_a/2}{N_a/2 + N_c} = \frac{N_a}{N_a + 2N_c}$ $q = \frac{N_c}{N_a/2} = \frac{2N_c}{N_a}$

aRb, 加入Cb: $r = \frac{N_a}{N_a + N_c}$ $q = \frac{N_c}{N_a}$

苏州大学



Chapter 2. Stepwise Polymerization

2.6 线形缩聚物的分子量分布 (MWD)

Flory应用统计方法，根据官能团等活性概念，推导得到线性缩聚物的聚合度分布。用反应程度 p 来代替链增长反应机滤 p （或成键几率 p ）。

x-聚体的数量分布函数:

$$N_x = Np^{x-1}(1-p) = N_0p^{x-1}(1-p)^2$$

x-聚体的质量分布函数:

$$W_x = \frac{xN_x}{N_0} = xp^{x-1}(1-p)^2$$



Chapter 2. Stepwise Polymerization

2.6 线形缩聚物的分子量分布 (MWD)

数均聚合度:

$$N_x = Np^{x-1}(1-p) = N_0p^{x-1}(1-p)^2$$

$$\bar{X}_n = \frac{\sum xN_x}{\sum N_x} = \frac{\sum xN_x}{N} = \sum_{x=1}^{\infty} x \frac{N_x}{N}$$

$$\bar{X}_n = \sum_{x=1}^{\infty} xp^{x-1}(1-p) = \frac{1-p}{(1-p)^2} = \frac{1}{1-p}$$

质均聚合度:

$$\bar{X}_w = \sum x \frac{W_x}{W} = \sum x^2 p^{x-1}(1-p)^2 = \frac{1+p}{1-p}$$

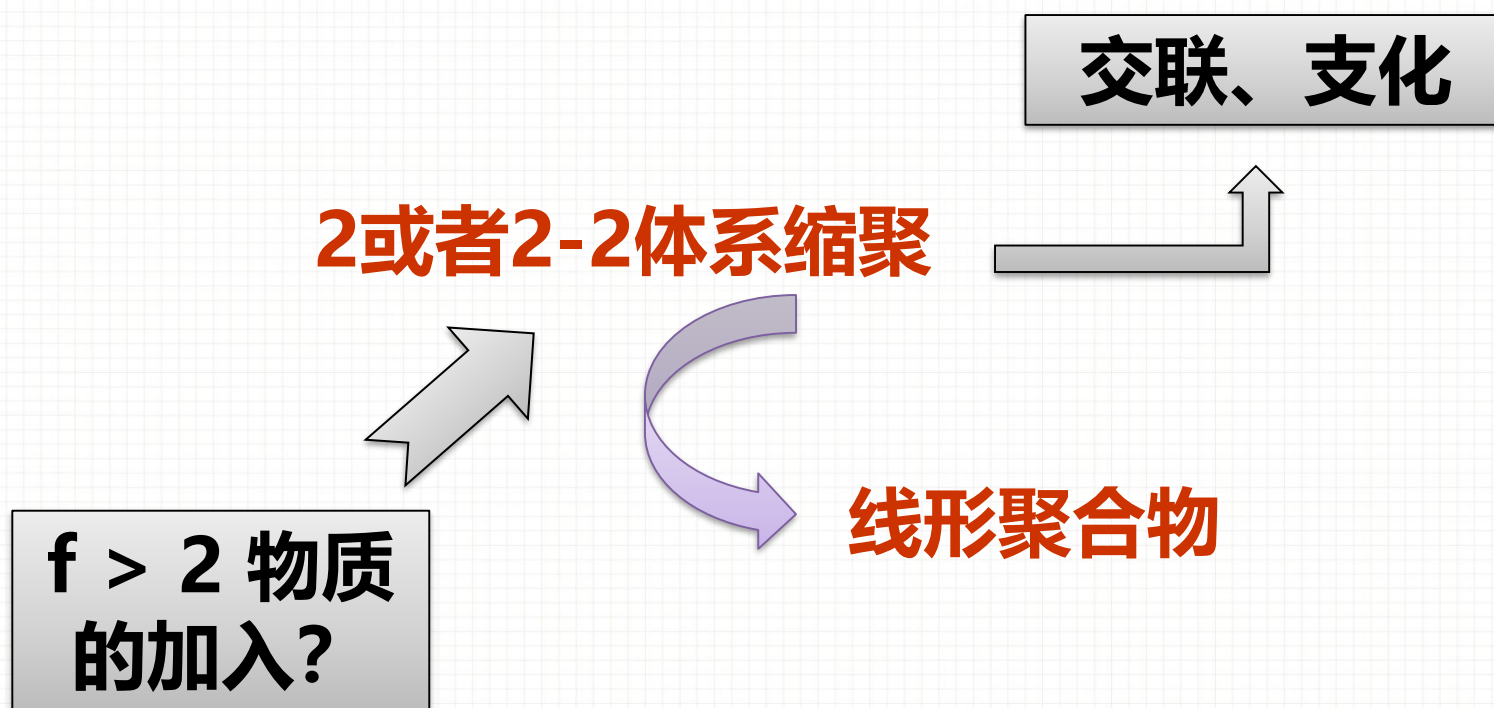
分子量分布指数:

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + p \cong 2$$



Chapter 2. Stepwise Polymerization

2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)



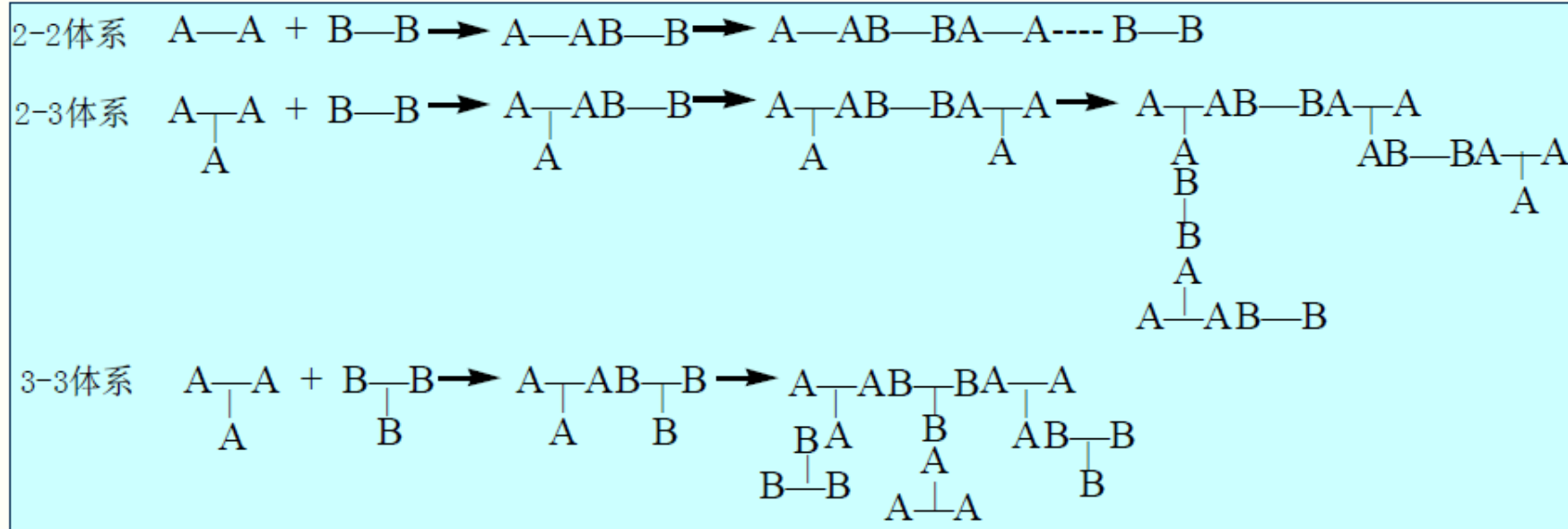


Chapter 2. Stepwise Polymerization

2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

定义:

$f=2$ 单体与另一官能度 $f \geq 3$ 单体缩聚时, 先产生支链, 而后交联成体形结构的缩聚反应。





2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

凝胶点 (Gel Point)

缩聚反应初期产物能溶能熔，当反应进行到一定程度时，体系粘度急剧增大，迅速转变成具有弹性的凝胶状态，即凝胶化，进而形成不溶不熔的热固性高分子 (Thermosetting Polymer)。

凝胶点 (Gel Point)：开始出现凝胶化现象瞬间的反应程度，称临界反应程度 p_c

出现凝胶点时，并非所有的功能基团都已反应，聚合体系中既含有能溶解的支化与线形高分子，也含有不溶性的交联高分子，能溶解的部分叫做溶胶(*Sol*)，不能溶解的部分叫做凝胶(*Gel*)。

- The **linear** polymers, which can **melt** and **dissolve**, are called **thermo-polymers**.
- 热固性高分子: The **crosslinking** polymers, which can not **melt** and **dissolve**, are called **thermosetting polymers**.



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

体型缩聚的特点:

- ✓ 反应单体之一的 $f > 2$ (必要条件) ;
- ✓ 体型缩聚物的合成一般分为二个阶段;
 - **预聚物 (Prepolymer) 制备**
 - 成型固化
- ✓ 产物为不溶不熔的体形分子——**热固性聚合物 (Thermosetting Polymer)** 。



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

The necessary condition

- *There must be the monomer whose functionality is greater than two ($f = 3, 4, \dots$).*
- The chain propagation happened towards many directions (**multi-direction**) to form branch chain, resulting the **network** structures.
- Excellent **thermal stability** (热稳定性), **anti-solvability** (不溶) and **dimensional stability** (尺寸稳定性) due to their rigid network structure.



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

预聚物分类:

➡ 无规预聚物 (Random Prepolymer)

➡ 结构预聚物 (Structural Prepolymer)

预聚物中未反应的官能团呈无规排列, 经加热可进一步交联反应, 这类预聚物称做**无规预聚物**。主要品种有碱催化**酚醛树脂**、**醇酸树脂**等。

预聚物中具有特定的活性端基或侧基的预聚物称为**结构预聚物**。结构预聚物中基团分布有规律, 可预先设计, 本身一般不能交联, 成型时, 须另加催化剂或其他反应性物质, 重要代表有酸催化**酚醛树脂**、**环氧树脂**等。



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

凝胶点 (Gel Point) 的预测

出现凝胶时的临界反应程度称为**凝胶点**。

预聚物的制备阶段和交联固化阶段，凝胶点的预测和控制都很重要。预聚时，超过凝胶点，将固化在聚合釜内而报废；成型时，须控制适当的固化时间或速度。

p_c 是体型缩聚中的首要控制指标

实验测定时通常以聚合体系中的气泡不能上升时的反应程度为凝胶点。凝胶点也可以从理论上进行预测。



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

1) 卡罗瑟思法 (Carothers) 凝胶点的预测

理论基础：出现凝胶点时的数均聚合度为无穷大，即： $\overline{X}_n \rightarrow \infty$

此是时的反应程度 **p** 即为凝胶点 **p_c**。Carothers 方程关联了凝胶点 **p_c** 与平均官能度的关系。

✚ 等基团数

平均官能度 **average functionality** \overline{f} 单体混合物中每一个分子平均带有的官能团数

$$\overline{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

N_i：官能度为 f_i 的单体 i 的分子数。



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

Example

- 2mol glycerol (甘油) (A, $f = 3$) and 3 mol phthalic anhydride (邻苯二甲酸酐) (B, $f = 2$)
- Totally, there are 6 A groups and 6 B groups. A and B are present in equivalent amounts.

The average functionality (\bar{f}) is:

$$\frac{2(\text{mol}) \times 3(f) + 3(\text{mol}) \times 2(f)}{2(\text{mol}) + 3(\text{mol})} = 2.4$$



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

Initial

The number of monomer molecules present is N_0

The total of functional groups (A or B) is $N_0 \bar{f}$

At extent of the reaction (P)

The total of molecules is N . The reacted functional groups is $2(N_0 - N)$.

$$p = \frac{\text{已反应了的官能团总数}}{\text{起始官能团总数}}$$



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

反应程度 p : 参加反应的官能团分率

$$p = \frac{\text{已反应了的官能团总数}}{\text{起始官能团总数}}$$

凝胶点以前参加反应的基团数

$$\overline{X}_n = \frac{N_o}{N}$$

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \overline{f}} = \frac{2}{\overline{f}} - \frac{2N}{N_0 \overline{f}} \rightarrow = \frac{2}{\overline{f}} \left(1 - \frac{1}{\overline{X}_n}\right)$$

起始基团数, 体系总官能团数

N_0 : 体系中混合单体起始分子数;

N : t 时残留单体分子数。



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

$$p = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{\overline{X}_n}\right) \quad \longrightarrow \quad \overline{X}_n = \frac{2}{2 - pf}$$

凝胶点时, $\overline{X}_n \rightarrow \infty \quad \longrightarrow \quad \boxed{p_c = \frac{2}{f}}$ Carothers equation

Carothers方程联系了凝胶点与平均官能度的关系。



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

Example

- 2mol glycerol (甘油) (A, $f = 3$) and 3 mol phthalic anhydride (邻苯二甲酸酐) (B, $f = 2$)
- Totally, there are 6 A groups and 6 B groups. A and B are present in equivalent amounts.

The average functionality (\bar{f}) is: $\frac{2 \times 3 + 3 \times 2}{2 + 3} = 2.4$

$$p_c = \frac{2}{2.4} = 0.833$$

The experimental verified $P_C < 0.833$, **Why?**



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

两基团数不相等

平均官能度：非过量组份的基团数的两倍除以体系中分子总数

I) A、B二组分体系：

$n_A \neq n_B$, \bar{f} 定义为量少的功能团总数乘以2再除以全部的单体分子总数，假设 $n_A < n_B$ ，则

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



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

两种以上单体非等基团数时的平均官能度也可作类似计算：

2) A、B、C三组分体系：

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



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

N_A 、 N_B 、 N_C ：单体A、B、C的分子数，

f_A 、 f_B 、 f_C ：单体A、B、C的官能度。单体A、C含有相同的官能团，单体B官能团数过量，即

$$(N_A f_A + N_C f_C) < N_B f_B。$$



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

Example 醇酸树脂

配方	原料量/mol
亚麻仁油酸	1.2
邻苯二甲酸酐	1.5
甘油	1.0
1,2-丙二醇	0.7

羧基:

$$1.2 \times 1 + 1.5 \times 2 = 4.2$$



羟基:

$$1.0 \times 3 + 0.7 \times 2 = 4.4$$

$$\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C} \quad \text{判断是否形成凝胶}$$

$$\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C} = \frac{2(1.2 \times 1 + 1.5 \times 2)}{1.2 + 1.5 + 1.0 + 0.7} = 1.91$$

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

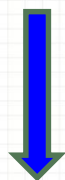
不产生凝胶点



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

Carothers方程在线型缩聚中聚合度计算的应用:

$$p = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{X_n}\right)$$



$$\overline{X_n} = \frac{2}{2 - pf} \quad \text{式2-45}$$

可由平均官能度及反应程度求出

$$\overline{X_n}$$



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

Example1: to produce Nylon - 66

monomer	functionality	molecule(mol)	groups (mol)
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	2	1	2
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	2	0.99	1.98
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	1	0.01	0.01
Total	—	2.0	3.99



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

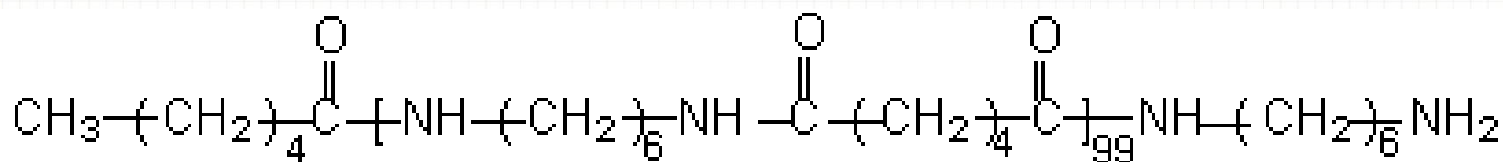
The carboxyl group is minority

$$\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_c f_c)}{N_A + N_B} = \frac{2 \times 1.99}{2} = 1.99$$

$$P = 0.99 \quad \bar{X}_n = \frac{2}{2 - p\bar{f}} = 67$$

$$P = 1.0 \quad \bar{X}_n = \frac{2}{2 - p\bar{f}} = 200$$

The representative molecular structure of the obtained Nylon—66 is? ? ? ?





例题

例题：1摩尔 α,ω -氨基庚酸合成尼龙-7，加入0.01摩尔的乙酸作为封端剂，求尼龙-7的最大聚合度。

方法1：Carothers方程

$$\text{氨基: } 1\text{mol}; \text{ 羧基: } 1.01\text{摩尔} \quad \bar{f} = \frac{2 \times 1}{1 + 0.01} = 1.9802$$

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - p\bar{f}} = \frac{2}{2 - 1 \times 1.9802} = 101$$

方法2：基团比

$$r = \frac{N_a}{N_a + N_c} = \frac{1}{1 + 0.01} = 0.9901$$

$$\bar{X}_n = \overline{DP} = \frac{1}{1 - rp} = \frac{1}{1 - 1 \times 0.9901} = 101$$

方法3：过量分率

$$q = \frac{N_c}{N_a} = \frac{0.01}{1} = 0.01 \quad \bar{X}_n = \frac{1 + q}{1 + q - p} = \frac{1 + 0.01}{1 + 0.01 - 1} = 101$$

条条大道通罗马，
多方位，多角度
思考



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

Carothers法的不足之处:

- 忽略了功能基实际存在的不等反应性和分子内反应;
- 假设 X_n 无限大是才发生凝胶化。过高地估计了出现凝胶点时的反应程度, 使 p_c 的计算值偏高。



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

2) Flory统计法凝胶点的预测

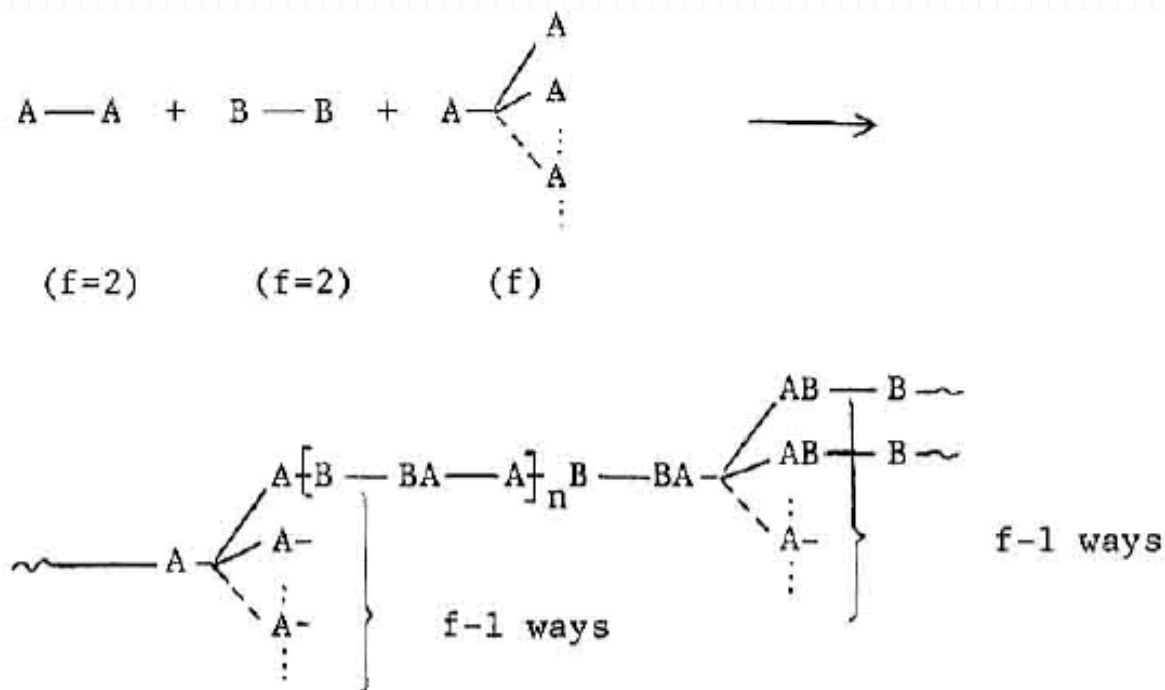
Flory等根据官能团等活性的概念和无分子内反应的假定，推导出凝胶点时反应程度的表达式。

官能度大于2的单体是产生支化并导致形成体形产物的根本原因，故多官能单体又称为支化单元。

支化系数 (**branching coefficient**)：大分子链末端支化单元上某一基团产生另一支化单元的几率，以 α 表示。

2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

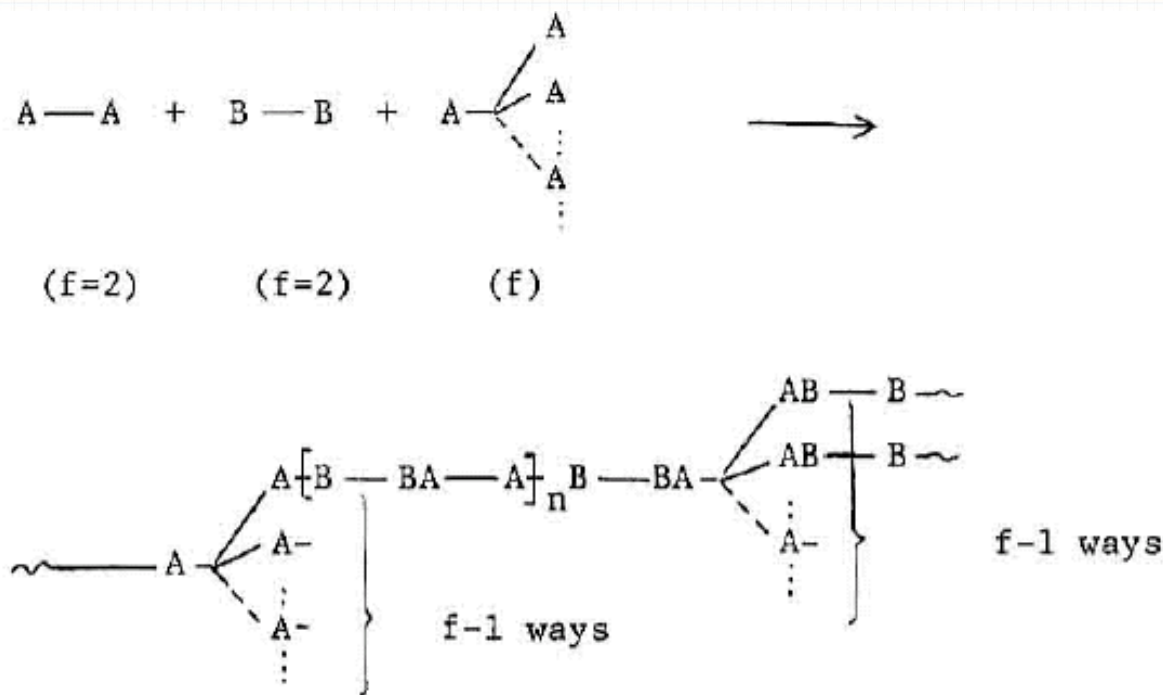
支化系数 α 与 f 的关系



Let

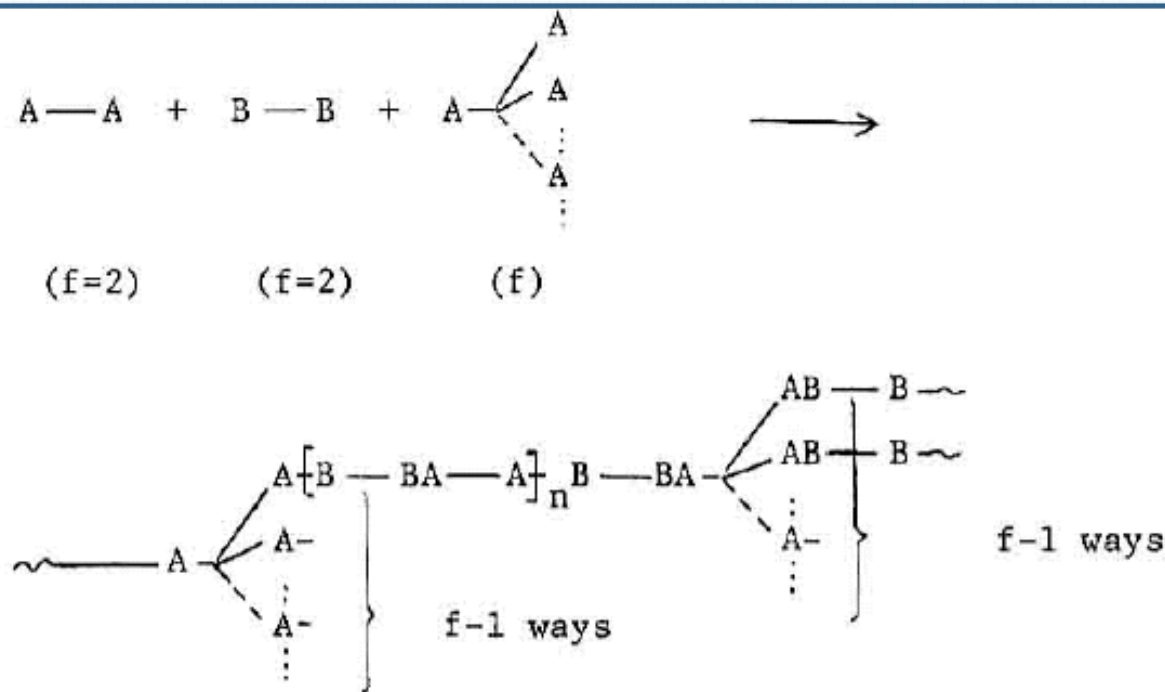
α = Probability of a given branched point being followed by another branched point via any numbers of bifunctional monomer units.

2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)



- 支化单元的功能化度是 f ，则在支化点的剩余功能团数为 $f-1$ 。
- 发生凝胶的条件：至少有一条链能与另一支化点相连接，则发生的概率是 $1/(f-1)$

2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)



当 $\alpha > \frac{1}{f-1}$ 时，体系产生凝胶。

因此，临界支化系数 (critical branching coefficient α_c) $\alpha_c = \frac{1}{f-1}$



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

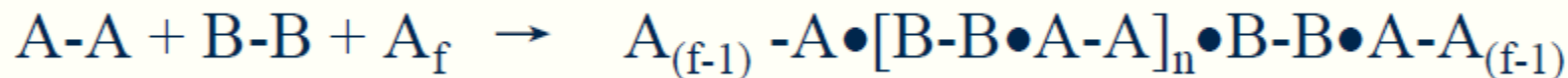
- For a tri-functional reactant ($f=3$), α_c is $1/2$.
- Hence $\alpha = 1/2$ is the critical control of the network formation.
- The calculation of α is the key of Flory's theory.



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

普遍情况:

体型缩聚通常采用两种2官能度单体 (A-A+B-B) 另加多官能团单体 A_f ($f>2$, 与单体A具有相同的官能团)。



两末端为支化单元，方括号内为线形链段。

端基 A_f 与 B-B 缩聚；端基 B 与 A-A 缩聚，端基 A 与 B-B 缩聚，反复 n 次；最后端基 B 与多官能度 A_f 缩聚。上式的总几率就是各步反应几率的乘积

P_A 、 P_B ：分别为基团 A 和 B 的反应程度

ρ ：支化单元 (A_f) 中 A 基团数占混合物中 A 总数的分率

$1-\rho$ ：A-A 中的 A 基团数占混合物中 A 总数的分率，则：



In System,

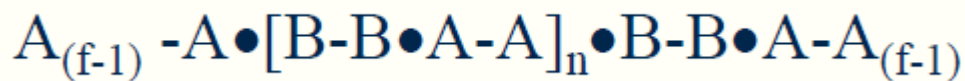
A-A

B-B

$\begin{matrix} A & \text{---} & A \\ & \text{---} & \\ & A & \end{matrix}$

2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

建立 α 与 p 的关系



the probability of a **B group** reacted with a **branch unit A**, ρp_B

the extent of reaction of **group A** inside the bracket, p_A .

the probability that a **B group** reacted with a **non-branch unit A-A**, $p_B (1-\rho)$

the extent of reaction of **group A**, p_A

蘇州大學



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

$$p_A [p_B (1 - \rho) p_A]^n p_B \rho = \alpha$$

Summation of all values of n

$$\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} [p_A p_B (1 - \rho)]^n p_A p_B \rho = \frac{p_A p_B \rho}{1 - p_A p_B (1 - \rho)}$$

Substitute $r = p_B/p_A$ into

$$\alpha = \frac{r p_A^2 \rho}{1 - r p_A^2 (1 - \rho)} = \frac{p_B^2 \rho}{1 - r p_B^2 (1 - \rho)}$$

A、B的基团数比，且B基团数过量

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

蘇州大學



2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

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

- **without any bi-functional A—A molecules:
 $\rho=1$ and $r < 1$;**
- **the same stoichiometric bi-functional groups
of A and B: $r = 1$ and $p_A=p_B$**
- **both of the above conditions are satisfied: $r=$
 $\rho=1$**



① without any bifunctional A—A molecules

- $\rho = 1$, $r < 1$, then

$$\alpha = \frac{rp_A^2 \rho}{1 - rp_A^2(1 - \rho)}$$



$$\alpha = rp_A^2 = \frac{1}{r} p_B^2$$

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



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



② the same stoichiometric bifunctional groups of A and B

- $r=1$, $P_A=P_B=P$, then

$$\alpha = \frac{rp_A^2\rho}{1-rp_A^2(1-\rho)}$$



$$\alpha = \frac{p^2\rho}{1-p^2(1-\rho)}$$

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



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



③ both of the above conditions are satisfied

- $r=1$, $\rho=1$, the Eq. becomes

$$\alpha = \frac{rp_A^2 \rho}{1 - rp_A^2 (1 - \rho)}$$



$$\alpha = p^2$$

$$p_c = \frac{1}{(f-1)^{1/2}}$$

Chapter 2. Stepwise Polymerization

2.7 体型缩聚和凝胶化作用 (Gelation)

小结

p_c 是体型缩聚中的首要控制指标

$$p = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{\bar{X}_n}\right) \xrightarrow{\bar{X}_n = \infty} p_c = \frac{2}{f}$$

A=B

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

A<B

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

A+C<B

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

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - pf} \quad \text{可由平均官能度及反应程度求出} \quad \bar{X}_n$$

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

$\rho = 1, r < 1$

$$\alpha = rp_A^2 = \frac{1}{r} p_B^2 \quad p_c = \frac{1}{[r + r(f-2)]^{1/2}}$$

$r = 1, P_A = P_B = P$

$$\alpha = \frac{p^2 \rho}{1 - p^2(1-\rho)} \quad p_c = \frac{1}{[1 + \rho(f-2)]^{1/2}}$$

$r = 1, \rho = 1$

$$\alpha = p^2 \quad p_c = \frac{1}{(f-1)^{1/2}}$$



2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法

缩聚单体聚合热： **$10-25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** ，活化能： **$40-100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**

乙烯基单体聚合热： **$50-95\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** ，活化能： **$15-40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**

缩聚一般需在较高温度下进行

逐步聚合须考虑的原则：

- 原料尽可能纯净；
- 反应物按等基团数比配制，达到分子量可控；
- 尽可能提高反应程度；
- 采用减压或其它手段打破平衡，反应向正方向移动。



2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法

1) 熔融缩聚 (Melt Polycondensation)

高于单体和缩聚物的熔点聚合，即反应在熔融状态下进行。
涤纶聚酯、聚酰胺等通常都用熔融缩聚法生产。

关键：分子量的提高

对于平衡缩聚：须高温减压，脱除小分子副产物，提高分子量

特点：

配方简单，产物纯净，相当于连锁聚合中的本体聚合；
反应温度一般在200-300 °C之间，比生成的聚合物熔点高10-20°C，速率快，有利于小分子排出；
生产设备利用率高，便于连续化生产。



2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法

2) 溶液缩聚 (Solution Polycondensation)

单体加适当催化剂在溶剂中呈溶液状态进行的缩聚。

聚砒、聚苯醚的合成或尼龙-66合成前期均采用溶液聚合。

特点:

单体一般活性较高，聚合温度较低，副反应较少；

溶剂除去困难，适于产物直接使用的场合；

成本高，后处理多（分离、精制、溶剂回收等）。

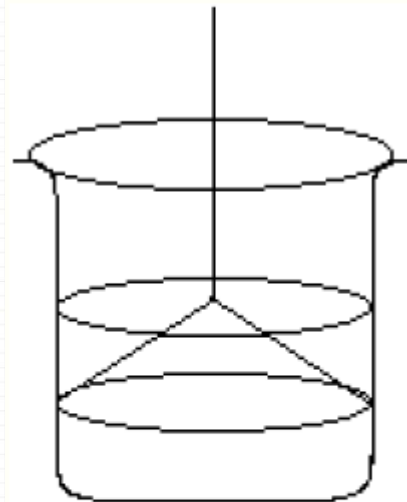
2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法

3) 界面缩聚 (Interfacial Polycondensation)

两种单体分别溶解于两不互溶的溶剂中，反应在两相界面上进行的缩聚。如聚碳酸酯 (PC) 合成。

特点：

- 属于非均相体系，为不可逆聚合；
- 反应温度低、反应速率快；
- 产物分子量高，原料配比不要求严格等基团数。



己二胺与癸二
酰氯的界面缩
聚



2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法

其它缩聚方法

1) 固相缩聚 (Solid Phase Polycondensation)

在玻璃化转变温度以上，原料和聚合物熔点以下 进行的缩聚反应为固相缩聚。固相缩聚方法主要用于 由结晶单体或某些预聚物的缩聚。

特点：

反应速度较慢，表观活化能大， $110 \sim 331\text{kJ/mol}$ ；

由扩散控制，分子量高，产品纯度高。



2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法

2) 乳液缩聚 (Emulsion Polycondensation)

反应包括两个液相，是多相体系，形成聚合物的缩聚反应在其中一相中进行（称为反应相）。

分散介质：水，称为水相

分散相：可溶解单体的有机溶剂，称为有机相。（溶剂与水完全不溶时要加乳化剂或表面活性剂，形成稳定的乳液）

单体：有足够的反应活性

已工业化的有聚碳酸酯、聚芳酰胺等少数产品。



2.8 缩聚和逐步聚合的实施方案

几种缩聚方法比较

	熔融缩聚	溶液缩聚	界面缩聚	固相缩聚
优点	生产工艺过程简单，生产成本较低。可连续法生产直接纺丝。聚合设备的生产能力高。	溶剂存在下可降低反应温度避免单体和产物分解，反应平稳易控制。可与产生的小分子共沸或与之反应而脱除。聚合物溶液可直接用作产品。	反应聚条件缓和，反应是不可逆的。对两种单体的配比要求不严格。	反应温度低于熔融缩聚温度，反应条件缓和。
缺点	反应温度高，要求单体和缩聚物在反应温度下不分解，单体配比要求严格，反应物料粘度高，小分子不易脱除。局部过热可能产生副反应，对聚合设备密封性要求高。	溶剂可能有毒，易燃，提高了成本。增加了缩聚物分离、精制、溶剂回收等工序，生产高分子量产品时须将溶剂蒸出后进行熔融缩聚。	必须使用高活性单体，如酰氯，需要大量溶剂，产品不易精制。	原料需充分混合，要求达一定细度，反应速度低，小分子不易扩散脱除。
适用范围	广泛用于大品种缩聚物，如聚酯、聚酰胺的生产。	适用于单体或缩聚物熔融后易分解的产品生产，主要是芳香族聚合物，芳杂环聚合物等的生产。	适用于气液相、液—液相界面缩聚和芳香族酰氯生产芳酰胺等特殊性能聚合物。	适用于提高已生产的缩聚物如聚酯、聚酰胺等的分子量以及难溶的芳族聚合物的生产。



2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

线形聚合物：2-2或2体系单体缩聚而成，如聚酯、聚酰胺等。

体形聚合物：2-3、2-4等体系缩聚，如醇酸树脂、酚醛树脂、脲醛树脂等。

预聚物分为无规预聚物和结构预聚物

□无规预聚物中基团分布和后续反应无规律，主要有碱催化酚醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂等。

□结构预聚物基团分布有规律，本身一般不能交联，成型时，须另加催化剂或其他反应性物质，重要代表有酸催化酚醛树脂、不饱和聚酯、环氧树脂等。



1) 聚酯 (Polyester) 主链上有 $-C(O)O-$ 酯基团的杂链聚合物

带酯侧基的聚合物，如聚醋酸乙烯酯、纤维素酯类等，都不能称作聚酯。

聚酯分类：

- ❖ 线形饱和脂族聚酯，如聚酯二醇，用作聚氨酯的预聚物；
- ❖ 线形芳族聚酯，如涤纶聚酯，用作合成纤维和工程塑料；
- ❖ 不饱和聚酯，主链中留有双键的结构预聚物，与苯乙烯掺混，用于增强塑料；
- ❖ 醇酸树脂，属于线形或支链形无规预聚物，残留基团可进一步交联固化，用作涂料。

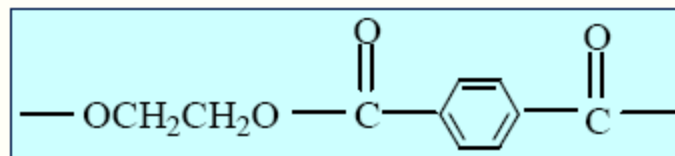
2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

❖ 涤纶聚酯 (Terylene)

聚对苯二甲酸乙二醇酯

单体：对苯二甲酸与乙二醇

$K = 4$ ，典型的可逆平衡反应，熔融缩聚（PET熔点 258°C ）。



分子量控制及提高：

原料非等基团数比，使乙二醇略过量封锁端基。

后期采用高温、高真空提高分子量。

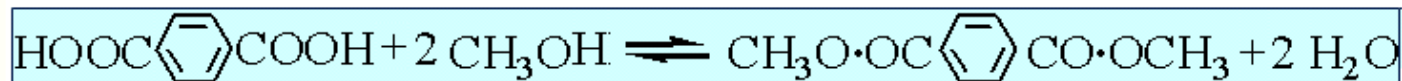


2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

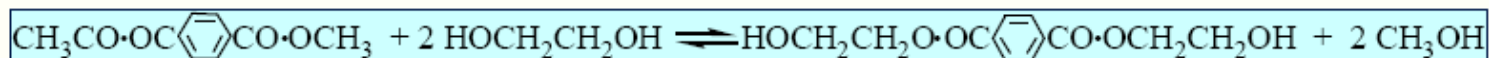
涤纶生产的工艺路线:

酯交换法

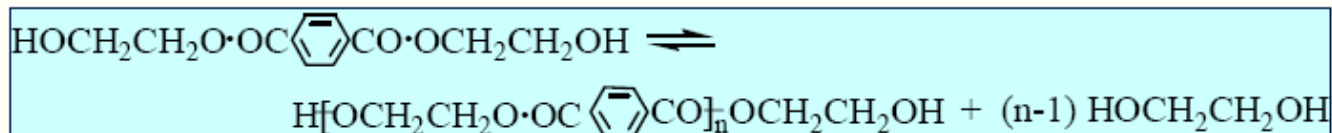
- ❖ 甲酯化: 对苯二甲酸与甲醇反应生成对苯二甲酸二甲酯 (DMT);



- ❖ 酯交换: DMT与乙二醇进行酯交换生成对苯二甲酸乙二醇酯 (BHET);



- ❖ 终缩聚: 用BHET自缩聚得聚合物。





2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

直接酯化

高纯对苯二甲酸可以与过量乙二醇在 200°C 下预先直接酯化成低聚合度（例如 $n=1-4$ ）聚苯二甲酸乙二醇酯，然后在 280°C 下自缩聚（终缩聚）成高聚合度的聚酯产品（ $n=100-200$ ）。在单体纯度问题解决以后，这是优先选用的经济方法。

涤纶聚酯的优点及应用：

合成纤维中第一大品种。熔点高，强度好，耐溶剂、耐腐蚀、手感好等。可作为纤维（胶卷、磁带、录像带），也可作为工程塑料。

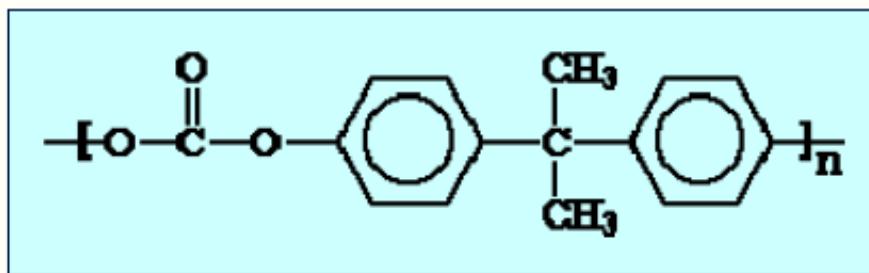
延伸

1. 醇结构的改变：1,4-丁二醇；丙二醇；不饱和醇
2. 酸结构的改变：萘环？脂肪二元酸？
3. 醇酸？
4. 聚合形式的改变？

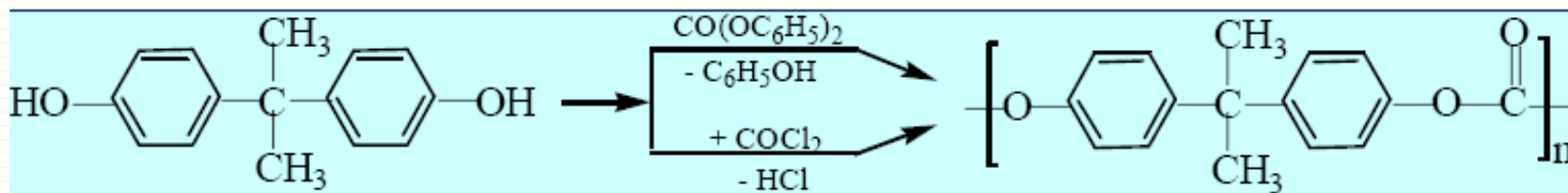


2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

❖ 聚碳酸酯 (Polycarbonate)



主链含碳酸酯结构的聚合物。工业化仅限双酚A聚碳酸酯，耐热，强度好的**工程塑料**。





2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

生产方法:

❖ 酯交换法

以双酚A和碳酸二苯酯为原料，分两步熔融缩聚。采用碳酸二苯酯过量进行端基封锁，排出苯酚以达到所需分子量。

❖ 光气直接法

将双酚A钠盐水溶液与光气（酰氯类，活性高）的有机溶液进行界面缩聚而成。界面缩聚不可逆，并不要求严格等当量比。加少量单官能团酚进行端基封锁，控制分子量。



2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

3) 聚酰胺 (Polyamide)

主链中含有酰胺基团 (-NHCO-) 的杂链聚合物

聚酰胺分为脂族和芳族两类，脂族聚酰胺分2-2系列和2-系列：

❖ 2-2系列 (二元胺-二元酸)：多采用熔融缩聚法合成。如改用二酰氯，则可选用界面缩聚法。尼龙-66为主要代表；

❖ 2-系列 (内酰胺或氨基酸)：内酰胺选用开环聚合， ω -氨基酸则进行自缩聚。尼龙-6为主要代表。



2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

❖ 尼龙-66 (Nylon-66)



生产工艺:

$K = 400$, 前期进行水溶液聚合, 达到一定聚合度后转入熔融缩聚。先将两单体中和成66盐, 以防胺挥发, 并达到等基团数比和纯化的目的。

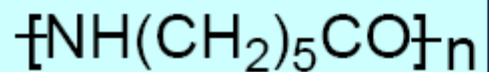
分子量的控制:

缩聚时66盐可加少量单官能团醋酸或己二酸微过量进行端基封锁。



2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

❖ 尼龙-6 (Nylon-6)

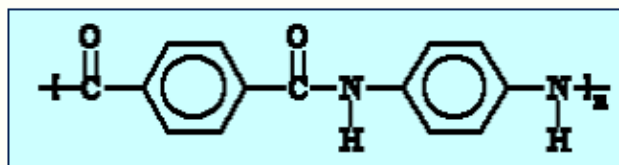


以碱作催化剂时，属于阴离子开环聚合，铸型尼龙，制备机械零部件。

- 由己内酰胺开环聚合得到，以水或酸作催化剂。
- 最终聚合度与平衡水浓度有关，为提高分子量，达80~90%转化率时，须将引发用的大部分水脱除。
- 采用加单官能团酸来控制分子量。

2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

❖ 全芳聚酰胺



聚酰胺主链中引入芳环，增加耐热性和刚性。

聚对苯二甲酰对苯二胺（PPD-T）：溶致性液晶高分子，俗称**Kevlar**

单体：对苯二胺+对苯二甲酸（或酰氯）

性质：具有超高强度、高模量和耐高温、耐酸耐碱、重量轻等优良性能：其强度是钢丝的5~6倍，韧性是钢丝的2倍，而重量仅为钢丝的1/5左右，在560℃下不分解，不融化。

用途：

主要用于制造防热服、电缆、军用头盔和防弹背心等。



延伸卡片

尼龙的种类？

1、2、3。。。。。



2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

4) 酚醛树脂 (Phenol-formaldehyde Resin)

世界上最早研制成功并商品化的合成树脂和塑料，由苯酚和甲醛缩聚而成

酚醛反应有2类催化剂，相应有2类树脂：

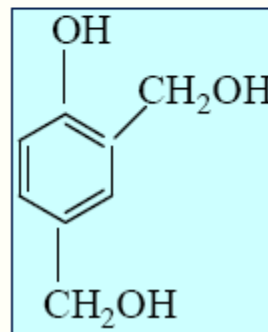
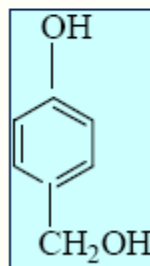
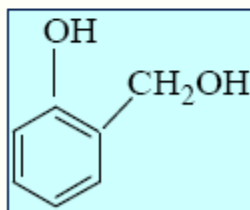
- 碱催化并醛过量，形成酚醇无规预聚物，所谓**Resoles**，继续加热可直接交联固化，主要用作粘结剂，及生产层压板；
- 酸催化并酚过量，缩聚产物称作**Novolacs**，属于结构预聚物，单凭加热，不能固化，需另加甲醛或六亚甲基四胺才能交联，用来生产模塑粉。

2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

A. 碱催化酚醛树脂 (Resloes)

苯酚 ($f=3$) 和甲醛 ($f=2$) 以碱催化加成缩聚, 可制得酚醛聚合物。酚—醛摩尔比一般为6:7 (<1 , 甲醛过量)。

以氨、碳酸钠或氢氧化钡为催化剂。早期先缩聚成酚醇混合物以及由亚甲基桥连接的多元酚醇。





2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

酚醛预聚物形成:

酚醛缩聚平衡常数极大, 可看作为不可逆反应, 进行水溶液缩聚并不妨碍低分子预聚物的形成, 为无规预聚物.

两原料混合后, 在沸腾条件下反应1-2小时, 即可达到预聚的要求, 如延长时间, 不加控制, 则将自行交联固化.

预聚物的交联固化

预聚物中未反应的官能团相互反应, 形成交联, 并进一步固化, 成为体型结构大分子



2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

B. 酸催化的酚醛树脂 (Novolacs)

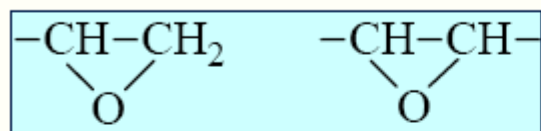
➡ 热塑性的酚醛树脂

苯酚和甲醛的摩尔比大于1 (如6:5), 以硫酸或草酸作为催化剂时, 因为甲醛用量不足, 预聚物结构中无羟甲基存在, 即使加热, 也无交联固化危险, 得到线形预聚物, 或称为热塑性酚醛树脂。

配料以回流2-4h, 在160℃下脱水, 冷却破碎, 得酚醛树脂粉末。

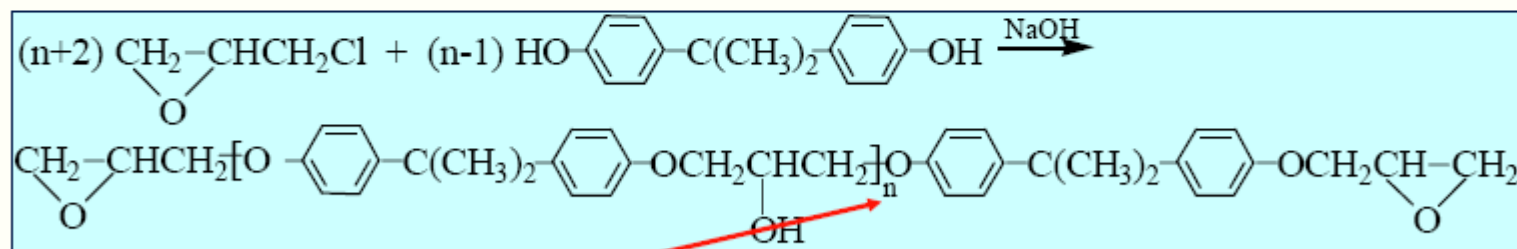
2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

5) 环氧树脂 (Epoxy Resin)



含有**环氧基团**的树脂的统称

常由环氧氯丙烷和双酚A在碱催化下缩聚所得。



n 一般在0~12之间，分子量相当于340~3800



2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

环氧树脂分子中活泼的环氧端基和羟侧基都可以成为交联的基团。

环氧树脂常用**固化剂**（交联剂）：

- 胺类（乙二胺、二亚乙基三胺）：伯胺含有活泼氢原子，可使环氧基直接开环，属室温催化剂。
- 酸酐类（邻苯二甲酸酐、马来酸酐）：活性较低，须在较高温度下固化。



课后作业

P 63-64, 计算题 2, 8, 11, 13.