

第二章 缩聚和逐步聚合

Polycondensation and
Stepwise Polymerization

2.1 引言

按聚合机理或动力学分类：

❖ 连锁聚合（Chain Polymerization）

活性中心（Active Center）引发单体，迅速连锁增长

活性中心不同 {

- 自由基聚合
- 阳离子聚合
- 阴离子聚合

❖ 逐步聚合（Stepwise Polymerization）

无活性中心，单体中不同官能团间相互反应而逐步增长

大部分缩聚属逐步机理，大多数烯类加聚属连锁机理

逐步聚合反应的种类

- ❖ 缩聚：官能团间的缩合聚合反应，同时有小分子产生。
如二元酸与二元醇的聚酯化反应，二元胺与二元酸的聚酰胺化反应

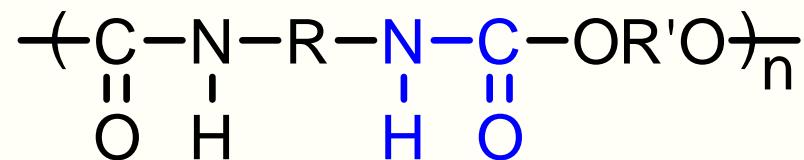


聚酯化反应：二元醇与二元羧酸、二元酯、二元酰氯等反应：



❖ 聚加成：形式上是加成，机理是逐步的。

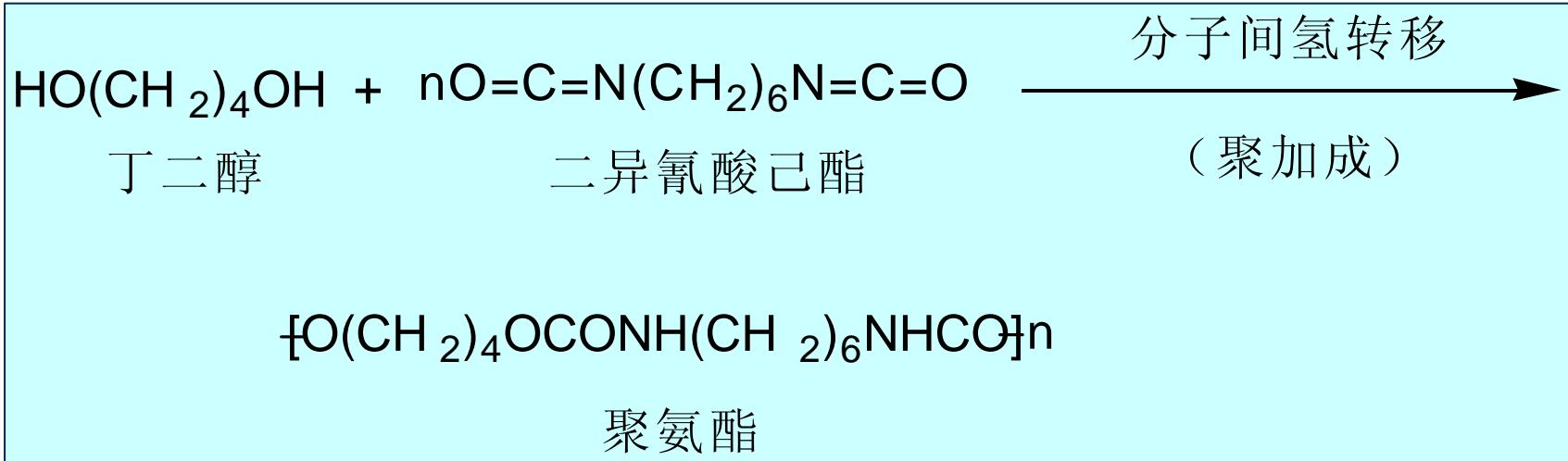
含活泼氢功能基的亲核化合物与含亲电不饱和功能基的亲电化合物之间的聚合。如：



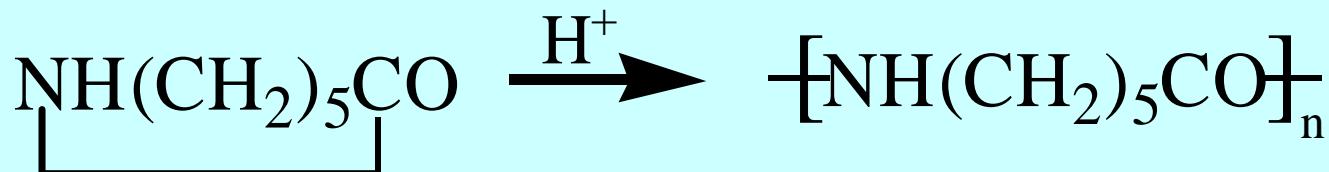
聚氨基甲酸酯，简称聚氨酯

含活泼氢的功能基: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ 等

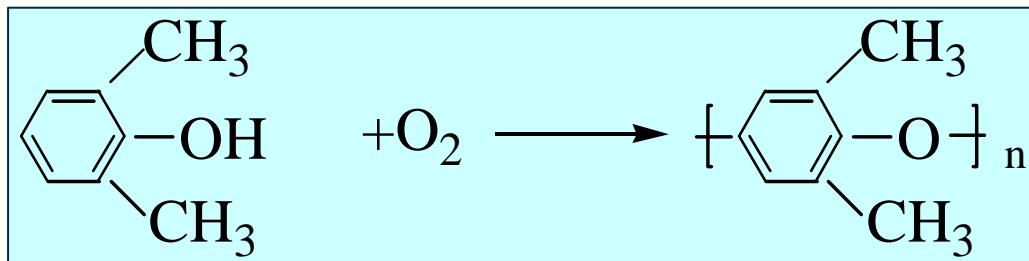
亲电不饱和功能基: 主要为连二双键和三键, 如: $-\text{C}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $-\text{C}\equiv\text{C}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ 等



- ❖ **开环反应**: 部分为逐步反应, 如水、酸引发己内酰胺的开环生成尼龙-6

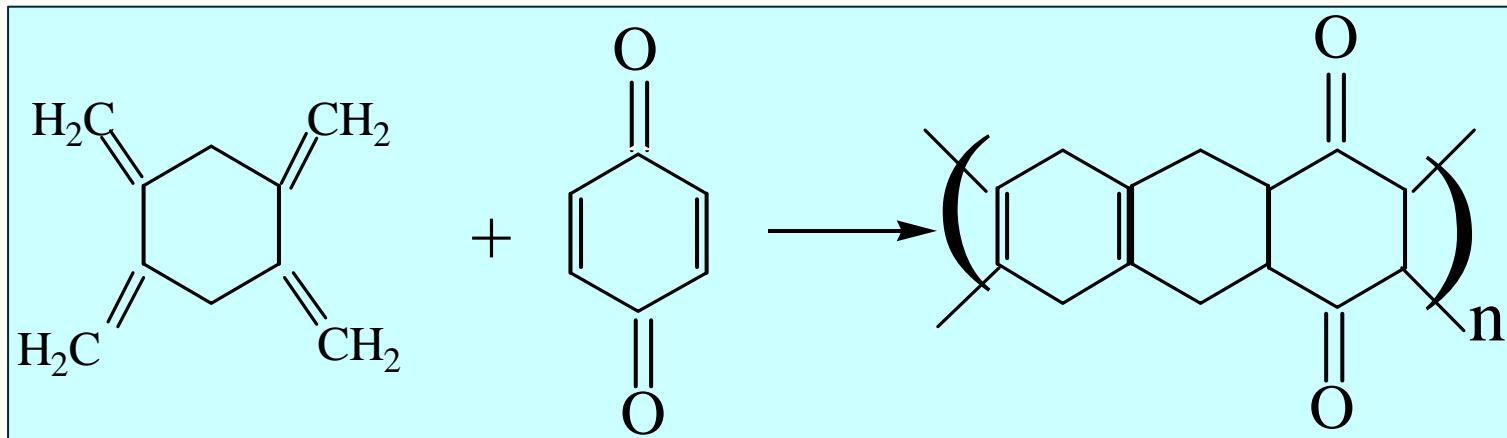


- ❖ **氧化偶合**: 单体与氧气的缩合反应。
如2,6 - 二甲基苯酚和氧气形成聚苯撑氧, 也称聚苯醚 (PPO)



❖ Diels-Alder 反应：

共轭双烯烃与另一烯类发生1,4加成，制得梯形聚合物，即多烯烃的环化聚合。



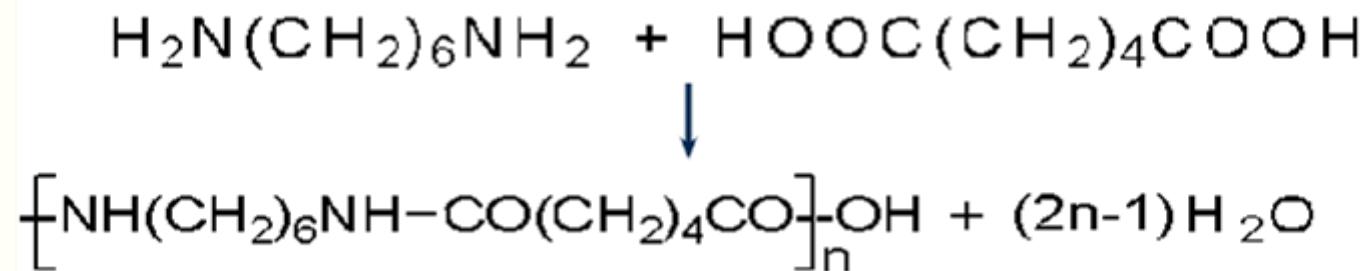
逐步聚合与连锁聚合的比较

Chain Polymerization	Stepwise Polymerization
需活性中心：自由基、阳离子或阴离子，有链引发、增长、转移、终止等基元反应	官能团间反应，无特定的活性中心，无链引发、增长、终止等基元反应
单体一经引发，便迅速连锁增长，各步反应速率和活化能差别很大	反应逐步进行，每一步反应速率和活化能大致相同
体系中只有单体和聚合物，无分子量递增的中间产物	体系含单体和一系列分子量递增的中间产物
转化率随着反应时间而增加，分子量变化不大	分子量随着反应的进行缓慢增加，而转化率在短期内很高

2.2 缩聚反应

1) 定义

官能团间经多次缩合形成聚合物的反应，即缩合聚合的简称。如己二胺和己二酸合成尼龙66



特点：

- ❖ 缩聚物有特征结构官能团
- ❖ 有低分子副产物（Byproduct）
- ❖ 缩聚物和单体分子量不成整数倍

2) 缩聚反应体系

官能度 (Functionality)：一个分子中能参与反应的官能团数

官能团：OH, NH₂, COOH, COOR, COCl, (CO)₂O, SO₃H

- ❖ 1-1官能度体系

缩合反应

例：醋酸与乙醇的酯化反应，它们均为单官能团物质。

- ❖ 1-2官能度体系

例：辛醇与邻苯二甲酸酐（官能度为2）反应形成邻苯二甲酸二辛酯。

二元反应体系中若有一原料的官能度为1，则
缩合后只能得到低分子化合物。

❖ 2-2官能度体系

如二元酸和二元醇，生成线形缩聚物。通式如下：



❖ 2官能度体系

单体有能相互反应的官能团A、B（如氨基酸、羟基酸等），可经自身缩聚形成类似的线形缩聚物。通式如下：



2-2或2官能度体系的单体进行缩聚，形成线形缩聚物。

❖ 2-3官能度体系：

如邻苯二甲酸酐（官能度为2）与甘油（即丙三醇，官能度为3）或季戊四醇（官能度为4），除线形方向缩聚外，侧基也能缩聚，先形成支链，而后进一步形成体形结构，故称为体形缩聚。

3) 缩聚反应的分类

根据体系官能度不同，可分

{
 缩合反应 (Condensation)
 线形缩聚 (Linear Polycondensation)
 体形缩聚 (Tridimensional Polycondensation)

❖ 1-1、1-2、1-3体系：缩合反应

如乙酸乙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯等

❖ 2-2或2体系：线形缩聚

单体含有两个官能团，形成的大分子向两个方向增长，得到线形缩聚物的反应。如涤纶聚酯、尼龙等

❖ 2-3、2-4等多官能度体系：体形缩聚

至少有一单体含两个以上官能团，形成大分子向三个方向增长，得到体形结构缩聚物的反应。如酚醛树脂、环氧树脂

2.3 线形缩聚反应的机理

1) 线形缩聚单体

条件：

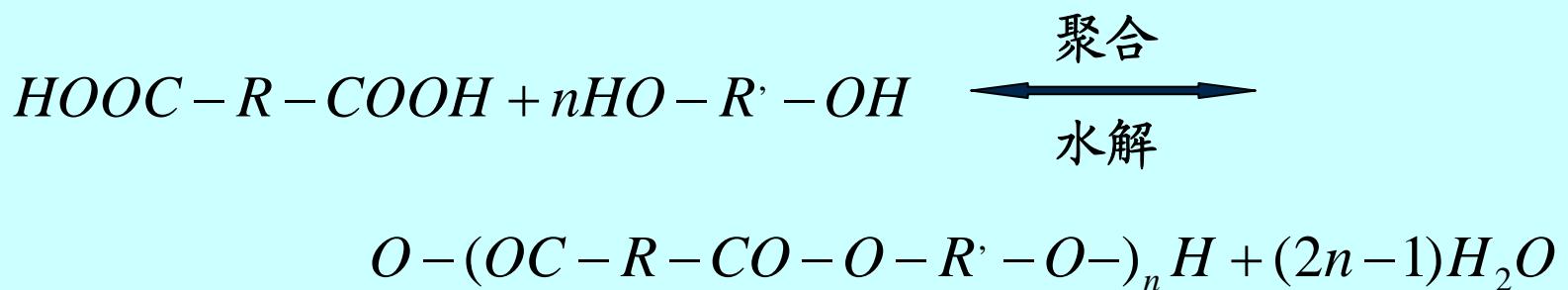
- ❖ 必须是2-2、2官能度体系；
- ❖ 反应单体不易成环；
- ❖ 少副反应。

参与反应的单体只含两个功能基团，大分子链只会向两个方向增长，分子量逐步增大，体系的粘度逐渐上升，获得的是可溶可熔的线形高分子。

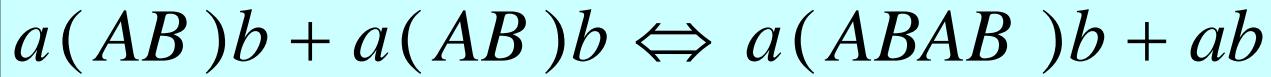
2) 平衡线形缩聚

指缩聚过程中生成的产物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。

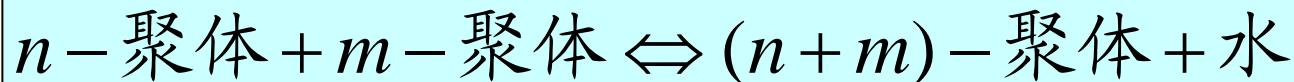
如聚酯化反应：



机理特征：
逐步、可逆



⋮



缩聚是官能团间的逐步反应，且每一步都是可逆的。

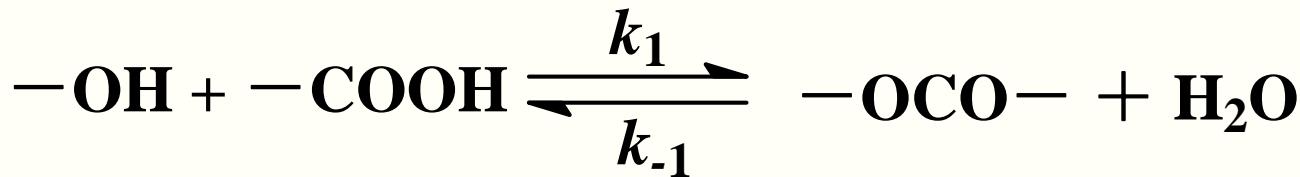
∴ 逐步的可逆平衡反应

3) 缩聚反应的平衡常数 (Equilibrium Constant, K)

多数缩聚反应属可逆平衡反应: $aAa + bBb \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} aABb + ab$

平衡常数: $K = k_1 / k_{-1}$

如聚酯化反应是可逆反应, 可用下式表示:



$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[-\text{OCO-}][\text{H}_2\text{O}]}{[-\text{OH}][-\text{COOH}]}$$

根据平衡常数K值大小，线形缩聚大致分三类：

- ❖ K较小：反应可逆。如聚酯化反应（ $K \approx 4$ ），低分子副产物的存在对分子量影响较大。
- ❖ K中等：如聚酰胺反应（ $K \approx 300 \sim 500$ ），低分子副产物对分子量有所影响。
- ❖ K很大：可看作不可逆反应。如聚砜、聚碳酸酯等反应（ $K > 1000$ ）。

4) 聚合度与反应程度p的关系

以等当量的二元酸和二元醇或羟基酸的缩聚为例。

N_0 : 体系中起始的官能团数（羧基数或羟基数），等于二元酸与二元醇的分子总数，也等于反应时间 t 时所有大分子的结构单元数

N : 反应到 t 时体系中残留的官能团数（羧基数或羟基数），等于大分子数。

∴ 平均聚合度: 大分子链的平均总单体数（或结构单元数）。

$$\overline{X}_n = \frac{\text{结构单元数}}{\text{大分子数}} = \frac{N_0}{N}$$

反应程度p: 参加反应的官能团数占起始官能团数的分率

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0}$$

$$\overline{X}_n = \frac{\text{结构单元数}}{\text{大分子数}} = \frac{N_0}{N}$$



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

Example

1mol二元酸与1mol二元醇反应：

- ❖ 体系中的羟基数或羧基数 N_0 为： $1 \times 2 = 2 \text{ mol}$
- ❖ 反应 t 时间后体系中所有分子中的结构单元数： $1 + 1 = 2 \text{ mol}$
(也为 N_0) (注意：二元酸或二元醇，虽均有两个官能团，但结构单元只有一个)

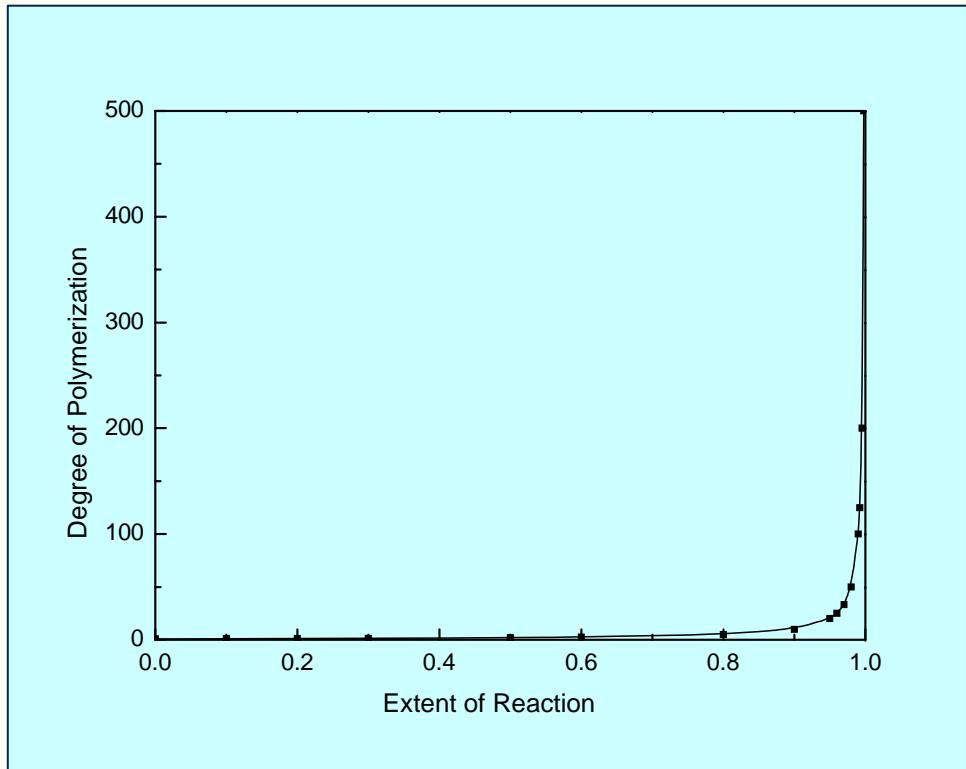
若反应 t 时间后体系中残存的羧基数 N 为 0.5 mol ，则大分子数： 0.5 mol (有一个羧基，就有一条大分子，也即 N) ∴

$$p = 1 - \frac{0.5}{2} = 0.75$$

$$\overline{X}_n = \frac{2}{0.5} = \frac{1}{1 - 0.75} = 4$$

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

符合此式须满足官能团数等当量的条件；聚合度将随反应程度而增加



$p=0.9$



$$\overline{X}_n = 10$$

聚合度与反应程度的关系

$p=0.995$



$$\overline{X}_n = 200$$

5) 缩聚过程中的副反应

❖ 官能团消去反应

如合成聚酯时，二元羧酸在高温下脱羧反应；

合成聚酰胺时，二元胺发生分子内（间）的脱氨反应。

❖ 化学降解

聚酯化和聚酰胺化的逆反应水解属于化学降解。

❖ 链交换反应

大分子端基与另一大分子的弱键进行链交换反应，如聚酯、聚酰胺等本身都可以进行链交换反应。

自由基聚合与线形缩聚特征的比较

自由基聚合	线形缩聚
有链引发、增长、终止等基元反应，其速率常数和活化能不同。引发最慢，控制总速率。	无链引发、增长、终止。各步反应速率常数和活化能基本相同。
活性中心迅速和单体加成，使链增长。单体间或与聚合物均不反应。	任何单体和聚合物间均能缩合使链增长，无活性中心
从单体自由基增长到高聚物时间极短，无中等聚合度阶段。	单体、低聚物、高聚物间都能反应，使分子量逐步增加，反应可停留在中等聚合度阶段。
聚合过程中单体逐渐减少，转化率提高。延长聚合时间，主要是提高转化率，对分子量影响较少。	聚合初期，单体几乎全部缩聚成低聚物，以后再由低聚物转变成高聚物，转化率变化甚微，反应程度逐步增加。延长缩聚时间主要是提高分子量，而转化率变化较少。
反应混合物仅由单体、高聚物及微量活性中心组成。	任何阶段，都由聚合度不等的同系物组成。

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。

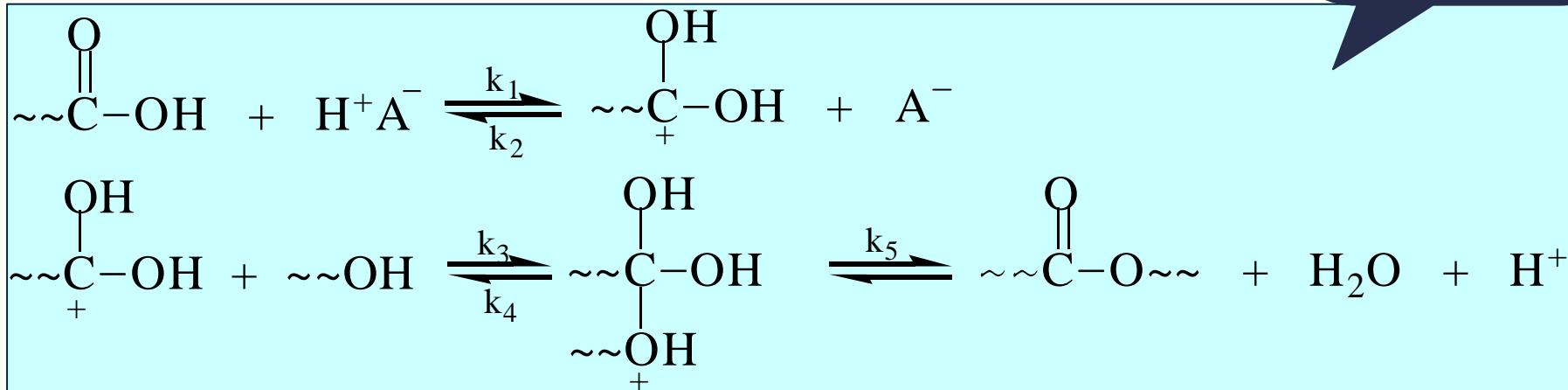
线形缩聚动力学

1) 不可逆的缩聚动力学

若将体系中的低分子副产物不断排出，则反应不可逆地向正方向进行。如聚酯反应采用减压脱水使平衡向产物方向移动，可视为不可逆。

羧酸和醇的酯化为可逆平衡反应，如及时排除副产物水，符合不可逆条件，且属于酸催化反应

以聚酯反应为例



在及时脱水的条件下， $k_4=0$ ； k_1 、 k_2 、 k_5 都比 k_3 大，聚酯化速率或羧基消失速率由第三步反应来控制。

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{HA}$$

HA的电离平衡



$$-\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [COOH][OH][H^+]}{k_2 K_{HA}}$$

上式中氢离子可来自羧酸本身，进行自催化，但因为酯化反应为慢反应，一般采用外加无机酸催化加速。

❖ 自催化缩聚

当醇和酸为等摩尔，且浓度
为C时，并认为羧酸不电离

$$[H^+] \propto [COOH] = [OH] = C$$

$$\frac{-d[COOH]}{dt} = k[COOH][OH][COOH] \longrightarrow -\frac{dC}{dt} = kC^3$$

三级反应

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3$$

分离变量后积分得：

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2kt$$

引入反应程度p，并用羧基浓度C₀、C代替羧基数N₀、N

$$p = 1 - \frac{N}{N_0}$$

$$N = N_0(1 - p)$$

$$C = C_0(1 - p)$$

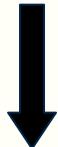
$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2C_0^2 kt + 1$$

自催化作用下的聚酯化反应， $1/(1-p)^2$ 与t成线性关系

引入聚合度与反应程度的关系式

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

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2C_0^2 kt + 1$$

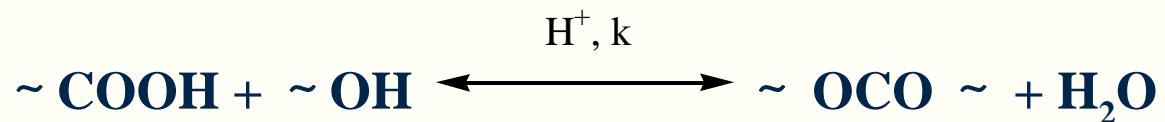


$$(\overline{X}_n)^2 = 2kC_0^2 t + 1$$

$\therefore (\overline{X}_n)^2$ 与 t 成线性关系，即聚合度随 t 缓慢增加。

❖ 外加酸催化缩聚

为了缩短到达平衡的时间，往往外加无机加强酸作催化剂，称外加催化缩聚。



则

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3 + k_a[H^+]C^2 = (kC + k_a[H^+])C^2$$

一般, $k_a[H^+] \gg kC$ 令 $k' = k_a[H^+]$

则

$$-\frac{dC}{dt} = (kC + k_a[H^+])C^2 = k'C^2$$

二级反应

积分并引入p, 得:

$$\frac{1}{1-p} = k'C_0 t + 1$$

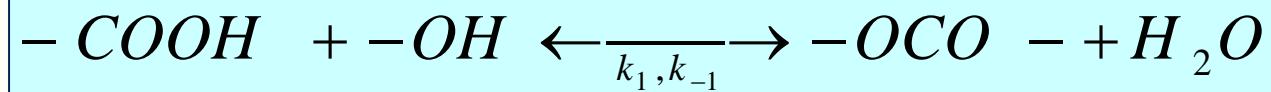
$$\therefore \overline{X_n} = k'C_0 t + 1$$

$1/(1-p)$ 或 $\overline{X_n}$ 与时间 t 成线性关系

2) 平衡条件下的缩聚动力学

聚酯化反应平衡常数K值较小，小分子副产物若不及时排除，逆反应不能忽视。

令羧基的起始浓度为 C_0 ，t时刻的浓度为C；分别考虑水不排除和部分不排除（残留水的浓度为 n_w ）两种情况：



起始	C_0	C_0	0	0
t时（水未排除）	C	C	$C_0 - C$	$C_0 - C$
t时（水部分排除）	C	C	$C_0 - C$	n_w

水不排除时：

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C^2 - k_{-1} (C_0 - C)^2$$

将 $p = (C_0 - C) / C_0$ 及 $C = C_0(1 - p)$ 代入，则

$$C_0 \frac{dp}{dt} = k_1 C_0^2 (1 - p)^2 - k_{-1} C_0^2 p^2$$

$$\downarrow K = k_1 / k_{-1}$$

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

表明：总反应速率与 反应程度 p 和平衡常数 K 有关。

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

当 K 值很大时，上式右边第二项可忽略，即

$$\frac{dp}{dt} = k_1 C_0 (1-p)^2$$

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

即与不可逆外加酸催化的缩聚动力学相同（为二级反应）。

水部分排出时：

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C^2 - k_{-1} (C_0 - C) n_w$$

将 $p = (C_0 - C) / C_0$ 及 $C = C_0(1 - p)$ 代入，则

$$C_0 \frac{dp}{dt} = k_1 C_0^2 (1 - p)^2 - k_{-1} C_0 p n_w$$



$$K = k_1 / k_{-1}$$

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

表明：总反应速率与 反应程度 p 、低分子副产物浓度 n_w 及平衡常数 K 有关。

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

当 K 值很大时，上式右边第二项同样可忽略，即

$$\frac{dp}{dt} = k_1 C_0 (1-p)^2 \quad \longrightarrow$$

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

小结:

不可逆反应体系

自催化缩聚:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3$$

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2C_0^2kt + 1$$

外加酸催化缩聚:

$$-\frac{dC}{dt} = k' C^2$$

$$\frac{1}{1-p} = k' C_0 t + 1$$

可逆反应体系

封闭体系

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

部分排出体系

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

缩聚反应大多呈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。

2.5 线形缩聚物的聚合度

1) 反应程度对聚合度的影响

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

$p \uparrow, X_n \uparrow$

上式有局限性！即要求两官能团等摩尔（两单体等摩尔或aRb型单体）

2) 缩聚平衡对聚合度的影响

❖ 反应体系封闭

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

当正逆反应平衡时，总聚合速率为零：

$$(1 - p)^2 - \frac{p^2}{K} = 0$$

$$\therefore p = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1}$$

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

即对于聚酯合成，若反应体系封闭，因 $K \approx 4$ ，则

$$p = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} \approx 2/3$$

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{K} + 1 \approx 3$$

❖ 若反应体系部分排水

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

反应平衡时：

$$(1-p)^2 - \frac{pn_w}{KC_0} = 0$$

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{KC_0}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{KC_0}{n_w}}$$

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{KC_0}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{KC_0}{n_w}}$$

平均聚合度与平衡常数平方根成正比，与水含量平方根成反比

- ❖ 平衡常数很小（K=4）的聚酯化反应，欲获得~100的聚酯，须高温、减压（<70Pa），充分脱除残留水分（< 4×10⁻⁴ mol·L⁻¹）。
- ❖ 聚酰胺化反应，K=400，欲达到相同聚合度，可在稍低减压下，允许稍高的残留水分（< 0.04 mol·L⁻¹）。
- ❖ K值很大（>1000）而对聚合度要求不高（几到几十），如可溶性酚醛树脂（预聚物），则完全可在水介质中缩聚。

小结

分子量影响因素



p 、 K 、 n_w

❖ 若反应体系封闭

$$\overline{X_n} = \frac{1}{1-p} = \sqrt{K} + 1$$

❖ 若反应体系部分排水

$$\overline{X_n} = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{KC_0}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{KC_0}{n_w}}$$

3) 基团数比对聚合度的影响

反应程度和平衡条件是影响线形缩聚物聚合度的重要因素，但通常不利用它们调控聚合度。

调控制聚合度的有效方法是端基封锁，使一定聚合度的大分子链失去活性。

- ❖ **aAa与bBb缩聚体系：**使一单体稍稍过量（即非等基团数），或加少量单官能团物质，使大分子链端带有相同的官能团，即可使之失去进一步聚合的活性。
- ❖ **aRb缩聚体系：**加少量单官能团物质，亦起封端作用。

❖ aAa 和 bBb 反应， bBb 稍过量

两单体非等基团数：用过量分率 q 和基团数比 r 表示。工业上常用 q ，而理论分析时用 r 。

$$r = \frac{N_a}{N_b}$$

$$q = \frac{(N_b - N_a)/2}{N_a/2} = \frac{1-r}{r}$$

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



摩尔数	4	5
官能团数	8	10

$$r = N_a / N_b = 8/10 = 0.8$$

$$q = (N_b - N_a) / N_a = (10 - 8) / 8 = 0.25$$

N_a , N_b ：体系中官能团a、b的起始官能团数



- 设官能团a的反应程度为 p , a 、 b 的反应数均为 $N_a p$

a 的残留数为 $N_a - N_a p$, b 的残留数为 $N_b - N_a p$

$(a+b)$ 的残留总数 (即大分子链的端基数) : $N_a + N_b - 2N_a p$

大分子总数 (端基的一半) : $(N_a + N_b - 2N_a p) / 2$

- 体系的重复单元总数为 $N_a / 2$
- 结构单元数为 $(N_a + N_b) / 2$

$$r = \frac{N_a}{N_b}$$

$$q = \frac{(N_b - N_a)/2}{N_a/2} = \frac{1-r}{r}$$

重复单元数除以大分子总数:

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

结构单元数除以大分子总数:

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

若q很小,则

$$\overline{DP} = \overline{X}_n / 2$$

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

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

考虑两种极限情况：

- 两单体完全等当量，即 $r=1$ 或 $q=0$ ，则：

$$\overline{X}_n = 2\overline{DP} = \frac{1}{1-p}$$

- 若 $p=1$ ，则：

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

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1-r} = \frac{2}{q} + 1 \cong \frac{2}{q} = 2\overline{DP}$$

❖ aAa 和 bBb 官能团数相等，另加少量单官能度物质 C_b

r与q的定义：

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

$$q = \frac{2N_c}{N_a}$$

N_c: 含官能团b的单官能度物质 C_b 的官能团数；

2: 表示1分子C_b中的1个官能团相当于一个过量bBb分子双官能团的作用。

则同样推导，可得：

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

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

❖ aRb体系加少量C_b:

r与q的定义:

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

$$q = \frac{2N_c}{N_a}$$

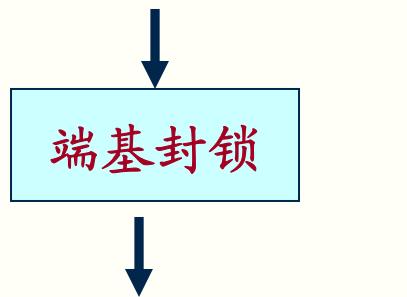
则同样推导，可得：

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

$$\overline{DP} = \overline{X}_n$$

小结

分子量控制方法



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

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

两单体非等基团数，**bBb**过量：

$$r = \frac{N_a}{N_b}$$

$$q = \frac{N_b}{N_a} - 1$$

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

$$q = \frac{2N_c}{N_a}$$

aRb，加单官能团**Cb**：

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

$$q = \frac{2N_c}{N_a}$$

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，推导得线形缩聚物的聚合度分布。用反应程度 p 来代替链增长几率 p （或成键几率 p ）。

X-聚体的数量分布函数为：

$$N_x = N p^{x-1} (1-p) = N_0 p^{x-1} (1-p)^2$$

X-聚体的质量分布函数为：

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

数均聚合度

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

$$\overline{X}_n = \sum x p^{x-1} (1-p) = \frac{1-p}{(1-p)^2} = \frac{1}{1-p}$$

质均聚合度

分子量分布指数:

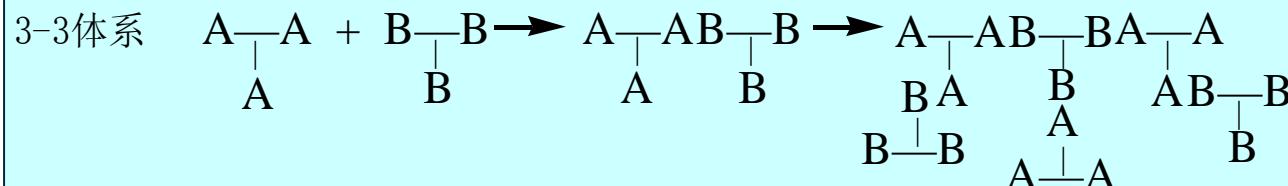
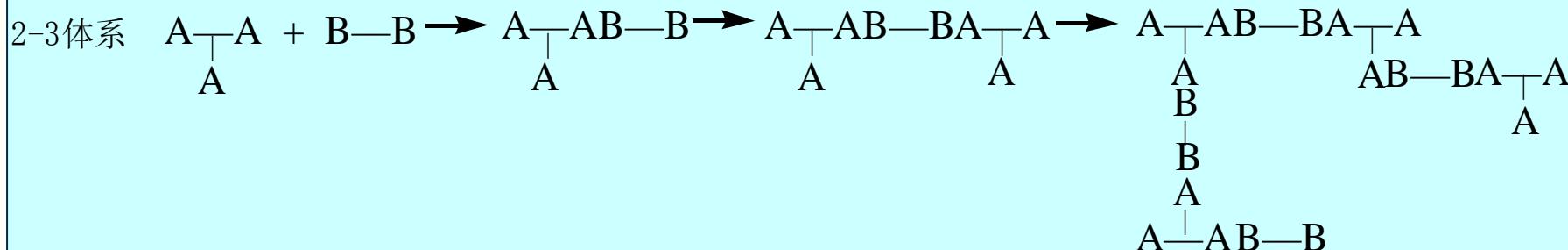
$$\overline{X}_w = \sum x \frac{W_x}{W} = \sum x^2 p^{x-1} (1-p)^2 = \frac{1+p}{1-p}$$

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

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，而后交联成体型结构的缩聚反应。



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（**Thermoset**）。

凝胶点（Gel Point）：出现凝胶化现象时的反应程度 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)**。

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。

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。

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。

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 \bar{f} ：单体混合物中每一个分子平均带有的官能团数

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

N_i : 官能度为 f_i 的单体*i*的分子数。

例：2mol甘油、3mol邻苯二甲酸酐

反应程度p: 参加反应的官能团分率

凝胶点以前参加反应的基团数

$$\overline{X}_n = N_0 / N$$

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

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。

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



$$\bar{X}_n \rightarrow \infty$$

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



Carothers方程联系了凝胶点与平均官能度的关系。

❖ 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

● A、B二组分体系：

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

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



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

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：

● 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
 $(N_A f_A + N_C f_C) < N_B f_B$ 。

Example

醇酸树脂

配方

亚麻仁油酸

原料量/mol

1.2

邻苯二甲酸酐

1.5

甘油

1.0

1,2-丙二醇

0.7

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

判断是否形成凝胶

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

❖ Carothers方程在线型缩聚中聚合度计算的应用：

将式2-47重排，得：

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

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - pf}$$

式2-47



可由平均官能度及反应程度求出

$$\bar{X}_n$$

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) Flory统计法

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。

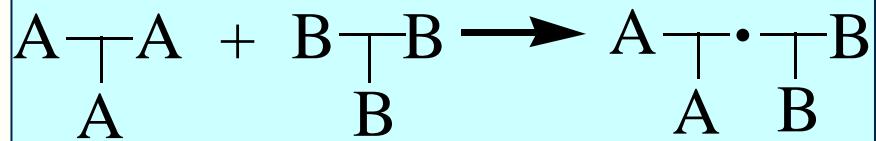
官能度大于2的单体是产生支化并导致形成体形产物的根本原因，故多官能单体又称为支化单元。

支化系数：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。

❖ A、B等基团数体系：

产生凝胶的临界支化系数 α_c :

● 3-3体系:



A和B反应一次，消耗一个B基团，产生2个新的生长点B，继续反应时，就支化。

$$\alpha_c = p_c = 1/2$$

- 4-4体系：

反应一次，则产生3个新的生长点

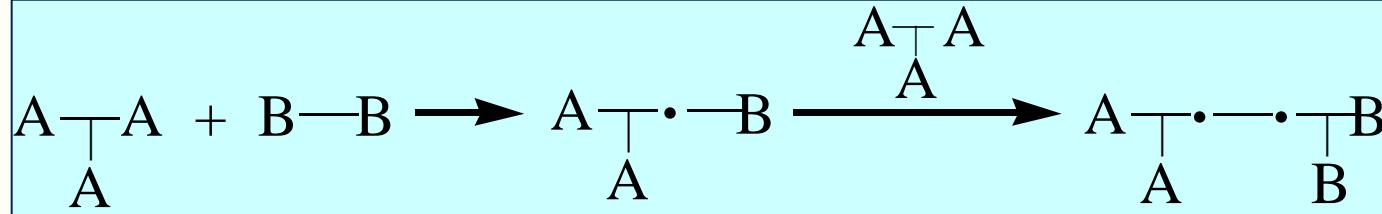
$$\alpha_c = p_c = 1/3$$

- A-A体系，A>2

$$\alpha_c = \frac{1}{f - 1}$$

f：支化单元的官能度，一般f>2。

● 3-2体系：



反应一次，消去一个基团B，只产生一个生长点，
还不能支化。需要再与A反应一次，才能支化。

2次反应的几率为 $p_c^2 = \alpha_c = 1/2$ ，因此 $p_c = (\alpha_c)1/2 = 0.707$ 。

❖ 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，

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

括号内B-B与A-A的反应几率
 括号内A-A与B-B的反应几率
 基团B与支化单元A_f中基团A的反应几率
 $p_A \cdot [p_B(1-\rho) \cdot p_A]^n \cdot p_B \rho$

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-ρ: A-A中的A基团数占混合物中A总数的分率，则：

- 基团B和支化单元A_f反应的几率为 **p_Bρ**

- 基团B与非支化单元A-A反应的几率为 **p_B(1-ρ)**

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



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

f: 支化单元的官能团数

$$r = \frac{N_A f_A + N_C f_C}{N_B f_B}$$



A、B的基团数比，且B基团数过量

$$\rho = \text{支化分率} = \frac{\text{支化单元中官能团A数}}{\text{混合物中官能团A总数}} = \frac{N_C f_C}{N_A f_A + N_C f_C}$$

❖ A、B等基团数: $r=1$:

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

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

❖ 无A-A分子, $\rho=1$, 但 $r<1$, 则:

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

$$\rho = \frac{N_C f_C}{N_A f_A + N_C f_C}$$

❖ 无A-A分子, $\rho=1$, 且 $r=1$, 则:

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

由于理论计算中未考虑到分子内的环化反应。按 Flory 理论计算的凝胶点常比实测值小,

2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法

缩聚单体聚合热： **10-25kJ.mol⁻¹**， 活化能： **40-100kJ.mol⁻¹**

乙烯基单体聚合热： **50-95kJ.mol⁻¹**， 活化能： **15-40kJ.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。

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) 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。

聚砜、聚苯醚的合成或尼龙-66合成前期均采用溶液聚合。

特点：

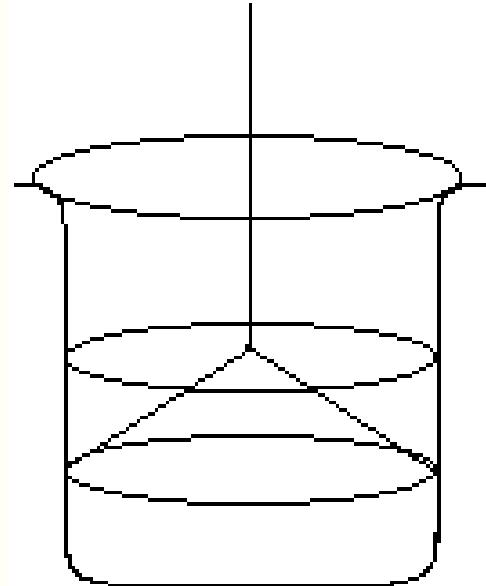
- ❖ 单体一般活性较高，聚合温度较低，副反应较少；
- ❖ 溶剂除去困难，适于产物直接使用的场合；
- ❖ 成本高，后处理多（分离、精制、溶剂回收等）。

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

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) 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。

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种性能聚合物。	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

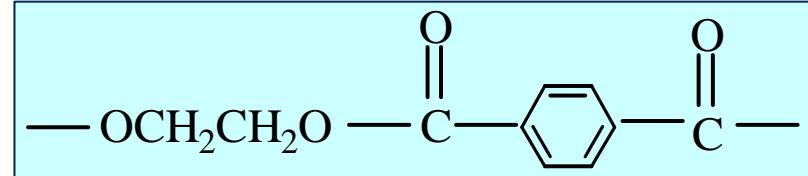
带酯侧基的聚合物，如聚醋酸乙烯酯、纤维素酯类等，都不能称作聚酯。

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。

❖ 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:

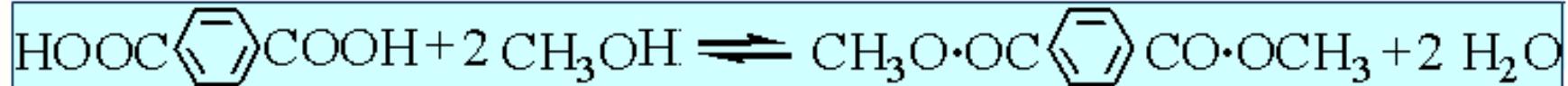
原料非等基团数比, 使乙二醇略过量封锁端基。

后期采用高温、高真空提高分子量。

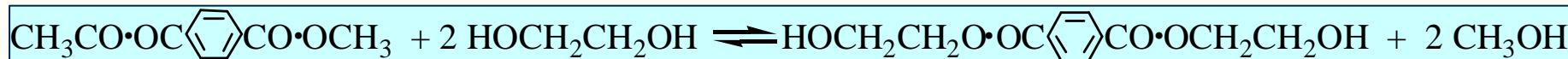
涤纶生产的工艺路线：

酯交换法

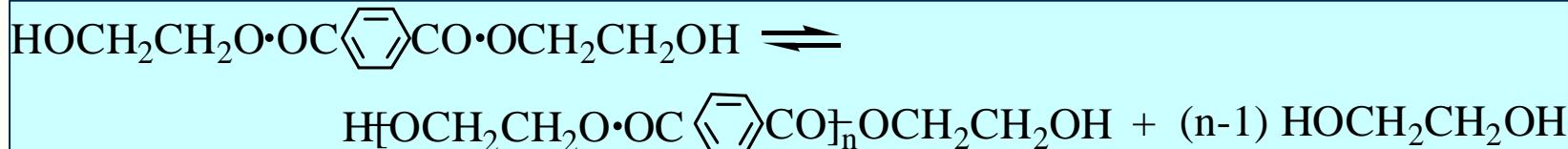
- ❖ 甲酯化：对苯二甲酸与甲醇反应生成对苯二甲酸二甲酯（DMT）；



- ❖ 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。



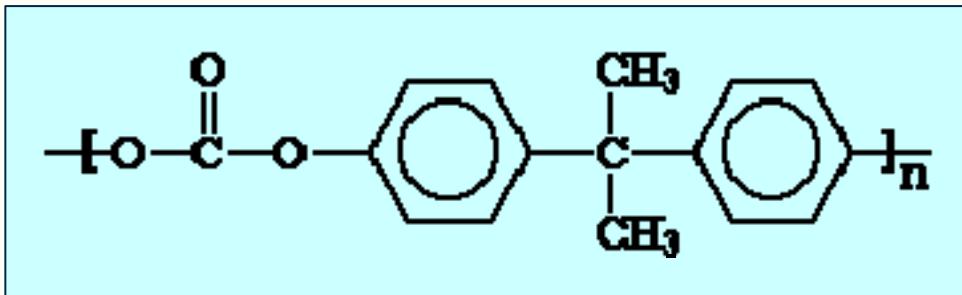
直接酯化

高纯对苯二甲酸可以与过量乙二醇在200℃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，而后在280℃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。

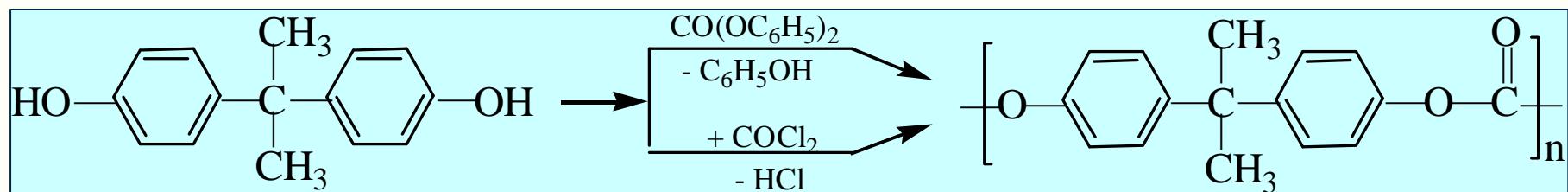
涤纶聚酯的优点及应用：

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。

❖ 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。



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。

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。

❖ 尼龙-66 (Nylon-66)



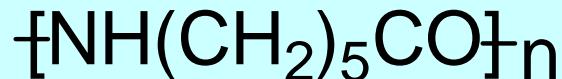
生产工艺:

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。

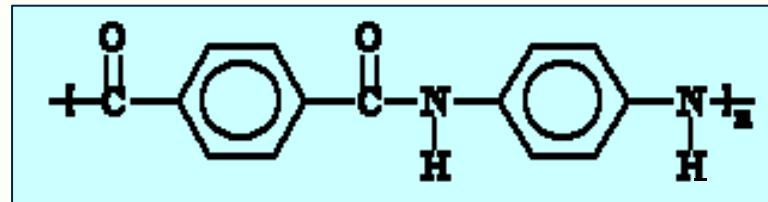
❖ 尼龙-6 (Nylon-6)



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。

❖ 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。

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

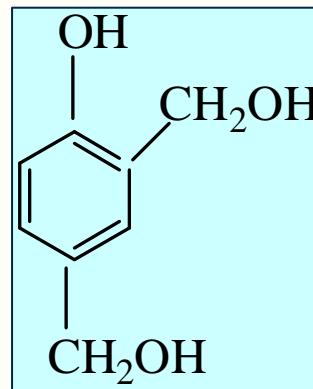
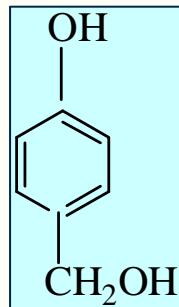
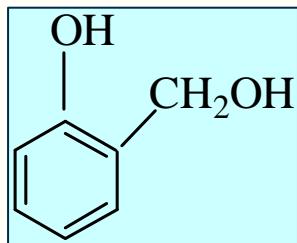
酚醛反应有2类催化剂，相应有2类树脂：

- 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。

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。



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，如延长反应时间，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

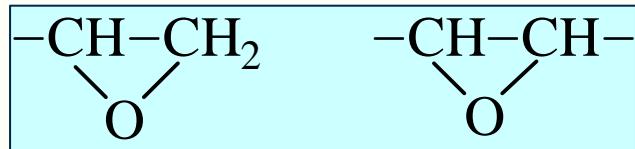
B. 酸催化的酚醛树脂 (Novolacs)

→ 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。

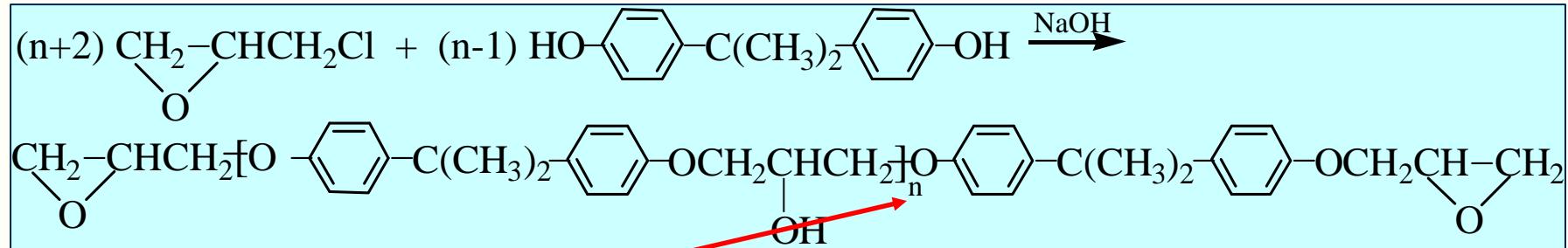
配料以回流2-4h，在160℃下脱水，冷却破碎，得酚醛树脂粉末。

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

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。

Thanks !