

**单体**：能通过聚合反应形成高分子化合物的低分子化合物，即合成聚合物的原料。

**高分子**：一个大分子由许多简单的结构单元通过共价键重复键接而成，并具有一定机械性能。

**结构单元**：在大分子链中出现的以单体结构基础的原子团称为结构单元。

**重复单元**：大分子链上化学组成和结构均可重复的最小单元，可能与结构单元相同，也可能由 2 个或多个结构单元组成。

**单体单元**：与单体中原子种类及个数相同的结构单元，仅电子结构有所变化。

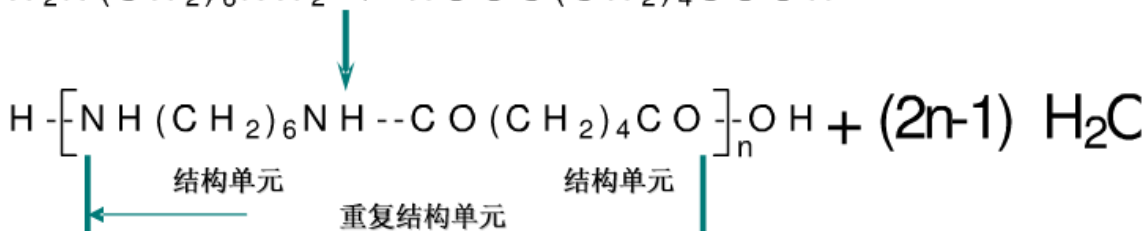
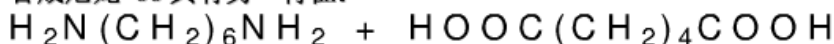
重复单元或结构单元类似大分子链中的一个环节，故俗称**链节**

由一种单体聚合而成的高分子称为**均聚物**；由两种或两种以上的单体聚合而成的高分子则称为**共聚物**。

**结构单元=单体单元=重复单元=链节**

**聚合度**：聚合度是衡量高分子大小的一个指标。

**合成尼龙-66 具有另一特征：**



有两种表示法：[1]以大分子链中的结构单元数目表示， $\bar{x}_n$  记作：

[2]：以大分子链中的重复单元数目表示， $\overline{DP}$  记作： $\bar{x}_n = \overline{DP} = n$

由聚合度可计算出高分子的分子量  $\bar{M} = \bar{x}_n \cdot M_0 = \overline{DP} \cdot M_0$   $\bar{M}$  是高分子的分子量； $M_0$  是结构单元的分子量

**结构单元=重复单元=链节 ≠ 单体单元**

单体在形成高分子的过程中要失掉一些原子 **结构单元 ≠ 重复单元 ≠ 单体单元 重复单元=链节**

**三大合成材料**：橡胶，塑料，纤维

**玻璃化温度**：聚合物从玻璃态到高弹态的热转变温度。

**分子量及其分布**

**数均分子量**：按聚合物中含有的分子数目统计平均的分子量 高分子样品中所有分子的总重量除以其分子(摩尔)总数

$$\bar{M}_n = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i / M_i)} = \sum x_i M_i$$

式中， $W_i$ ， $N_i$ ， $M_i$  分别为  $i$ -聚体的重量、分子数、分子量

**重均分子量**：是按照聚合物的重量进行统计平均的分子量  $i$ -聚体的分子量乘以其重量分数的加和

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum w_i M_i$$

**分布指数表示**：重均分子量与数均分子量的比值， $M_w / M_n$

$M_w / M_n$	分子量分布情况
1	均一分布
接近 1 (1.5 ~ 2)	分布较窄
远离 1 (20 ~ 50)	分布较宽

**聚合反应**

1. 按单体-聚合物结构变化分类

【1】缩聚 【2】加聚 【3】开环聚合

2. 按聚合机理分类

【1】逐步聚合 【2】连锁聚合（活性种可以是自由基、阴离子、阳离子；过程由链引发、链增长、链终止等基元反应组成）

## 1 逐步聚合的基本概念

与连锁聚合不同，逐步聚合的基本特征是聚合度随时间逐步增长，而转化率在聚合初期即可达到很高，因此表现出与连锁聚合完全不同的规律。缩聚反应（绝大部分）

### 逐步聚合机理

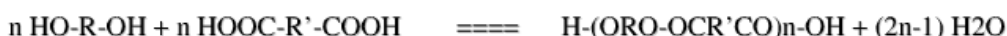
非缩聚型、加聚型 聚氨酯的合成、芳核取代制聚砜、氧化偶合制聚苯醚、己内酰胺水催化开环聚合成尼龙-6。

## 2 逐步聚合的类型

逐步聚合反应主要有两大类：缩合聚合和逐步加成聚合

### （1）缩聚反应

例：聚酯反应：二元醇与二元羧酸、二元酯、二元酰氯等之间的反应。



聚醚化反应：二元醇与二元醇反应，



聚酰胺反应：二元胺与二元羧酸、二元酯、二元酰氯等反应。

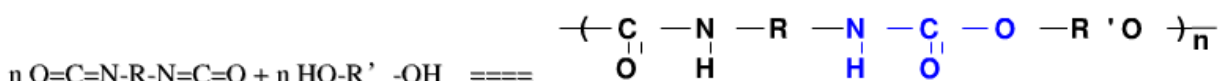


共同特点：在生成聚合物分子的同时，伴随有小分子副产物的生成，如  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{ROH}$  等。

许多特殊结构的聚合物也都是通过缩聚反应制得的。

### （2）逐步加成聚合

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：



含活泼氢的功能基：

$-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SO}_2\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SiH}$  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

## 2.2 缩聚反应

定义：具有两个或两个以上反应基团的小分子化合物，通过多次缩合反应生成高聚物，并伴随有小分子化合物生成的反应。这种体系包含无数个独立的反应，在研究中通常认为官能团的活性是相同的，与分子链的大小无关。单体常带有各种官能团： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{NH}_2$  等

### 1. 缩聚反应单体体系

官能度的概念：是指一个单体分子中能够参加反应的官能团的数目。单体的官能度一般容易判断。个别单体，反应条件不同，官能度不同。例如：苯酚进行酰化反应，官能度为 1；与醛缩合，官能度为 3

❖ 对于不同的官能度体系，其产物结构不同

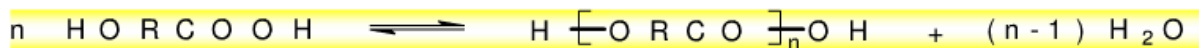
● 1-n 官能度体系

一种单体的官能度为 1，另一种单体的官能度大于 1，即 1-1、1-2、1-3、1-4 体系，只能得到低分子化合物，属缩合反应。

- 2-2 官能度体系 每个单体都有两个相同的官能团。

可得到线形聚合物。如：己二酸与乙二醇的聚合

- ❖ 2 官能度体系 同一单体带有两个不同且能相互反应的官能团，得到线形聚合物。如



- ❖ 2-3、2-4 官能度体系

如：苯酐和甘油反应、苯酐和季戊四醇反应 体形缩聚物

## 2.3 线形缩聚反应机理

### 1. 线型缩聚和成环倾向

双官能度体系的成环反应

2-2 或 2 官能度体系是线形缩聚的必要条件，但不是充分条件。

在生成线形缩聚物的同时，常伴随有成环反应。

- ❖ 成环是副反应，与环的大小密切相关

环的稳定性如下：



环的稳定性越大，反应中越易成环。

五元环、六元环最稳定，故易形成，

#### 1 成环反应与单体浓度有关

成环是单分子反应，缩聚是双分子反应；低浓度有利于成环，高浓度有利于聚合。

### 2. 线型缩聚机理

反应程度：参与反应的基团数占起始基团数的分数。P 表示。可以对任何一种参加反应的官能团而言。

反应程度 P 定义为参与反应的基团数 (N<sub>0</sub>-N) 占起始基团数的分率： $P = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0}$

反应程度与转化率根本不同 转化率：参加反应的单体量占起始单体量的分数，是指已经参加反应的单体的数目。

反应程度：则是指已经反应的官能团的数目。

反应程度与平均聚合度的关系

聚合度是指一个高分子中含有的结构单元的数目

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

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

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

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

## 2.4 线型缩聚动力学

### 1. 官能团等活性理论

缩聚反应在形成大分子的过程中是逐步进行的。若每一步都有不同的速率常数，研究将无法进行。原先认为，官能团的活性将随分子量增加而递减。Flory 提出了官能团等活性理论：不同链长的端基官能团，具有相同的反应能力和参加反应的机会，即官能团的活性与分子的大小无关。

### ❖ 自催化缩聚反应

当二元酸和二元醇中两种基团数量相同，又无外加酸，则氢离子来自于二元酸本身。因此氢离子浓度等于羧基数量，也等于羟基数量。

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3 \quad \text{表明自催化的聚酯反应呈三级反应} \quad \text{分离变量，积分得} \quad \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2kt$$

引入反应程度  $P = 1 - \frac{N}{N_0}$  且羧基数用羧基浓度  $C$  代替，得  $C = C_0(1-P)$  酸自催化酯化反应慢

### 外加酸催化缩聚反应

为了加速反应，常外加酸作为聚酯化反应的催化剂。反应速率将由自催化和外加酸催化两项组成：在缩聚过程中，外加酸或氢离子浓度几乎不变，而且远远大于低分子羧酸催化的影响，可以忽略自催化的影响。外加酸催化为二级反应：

$$-\frac{dC}{dt} = k'C^2 \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k't \quad \text{将 } C = C_0(1-P) \text{ 代入上式} \quad \frac{1}{1-P} = k'C_0t + 1 \quad \bar{X}_n = k'C_0t + 1$$

### 平衡缩聚动力学

$$\text{水未排出时 } \frac{dP}{dt} = k_1[(1-P)^2 - P^2/K] \quad \text{水部分排出时 } \frac{dP}{dt} = k_1[(1-P)^2 - Pn_w/K]$$

## 2.5 线型缩聚物的聚合

1. 反应程度和平衡常数对聚合度的影响： $\bar{X}_n = \frac{1}{1-P}$  即聚合度随反应程度增大而增大。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  $P > 0.99$ 。

❖ 密闭体系  $\bar{X}_n = \frac{1}{1-P} = \frac{1}{1 - \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1}} = \sqrt{K} + 1$

❖ 非密闭体系  $\therefore \bar{X}_n = \frac{1}{1-P} = \sqrt{\frac{K}{Pn_w}}$  当  $P \rightarrow 1 (> 0.99)$  时  $\bar{X}_n \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}}$

### 2. 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，但不能用作控制分子量的手段。

引入两种单体的基团数比  $r$ ，工业上常用过量摩尔百分比或过量分率  $q$  来分析控制聚合度的条件。

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

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

讨论两种极限情况：

当原料单体等当量比时，即  $r = 1$  或  $q = 0$

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2(1-P)} = \frac{1}{1-P}$$

当  $P = 1$  时，即官能团  $a$  完全反应

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

$aAa$ 、 $bBb$  等当量比，另加少量单官能团物质  $Cb$

$$r = \frac{N_a}{N_a + 2N_b'}$$



## 2.6 分子量分布

$$N_x = NP^{x-1}(1-P) \quad N_x = N_0 P^{x-1}(1-P)^2 \quad \frac{W_x}{W} = \frac{xM_0 N_x}{N_0 M_0} = \frac{xN_0 P^{x-1}(1-P)^2}{N_0} \quad \frac{W_x}{W} = xP^{x-1}(1-P)^2$$

分子量分布宽度

数均聚合度:  $\bar{X}_n = \frac{1}{1-P}$  质均聚合度:  $\bar{X}_w = \frac{1+P}{1-P}$  分子量分布指数为:

## 2.7 凝胶化作用和凝胶点

**凝胶化现象:** 在反应的某一阶段, 体系粘度突然增大, 失去流动性, 反应及搅拌所产生的气泡无法从体系逸出, 可看到凝胶或不溶性聚合物的明显生成。

**凝胶点:** 开始出现凝胶瞬间的临界反应程度。用  $P_c$  表示, 此时,  $X_n \rightarrow \infty$ 。是高度支化的缩聚物过渡到体型缩聚物的转折点。

凝胶点的预测

(1) **Carothers 理论** 当反应体系开始出现凝胶时, 认为数均聚合度趋于无穷大, 然后根据  $P-X_n$  关系式, 求出当  $X_n \rightarrow \infty$  时的反应程度, 即凝胶点  $P_c$ 。

**单体的平均官能度:** 是指混合单体中平均每一单体分子带有的官能团数。  $\bar{f} = \frac{\sum f_i N_i}{\sum N_i} = \frac{f_a N_a + f_b N_b + \dots}{N_a + N_b + \dots}$

式中  $f_i$ 、 $N_i$  分别为第  $i$  种单体的官能度和分子数

凝胶点与平均官能度的关系:  $P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2N}{\bar{f} N_0} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f} X_n} \quad P = \frac{2}{\bar{f}} \left(1 - \frac{1}{X_n}\right)$

出现凝胶化时, Carothers 认为  $X_n \rightarrow \infty$ , 取极限得  $P_c = \frac{2}{\bar{f}}$

**两官能团不等当量:** 对于两单体官能团不等当量, 平均官能度的计算方法是:

用非过量组分的官能团数的二倍除以体系中的分子总数

凝胶点理论小结

1. Carothers 法  $P_c = \frac{2}{\bar{f}}$

{	等当量时	$\bar{f} = \frac{\sum f_i N_i}{\sum N_i} = \frac{f_a N_a + f_b N_b + \dots}{N_a + N_b + \dots}$
	非等当量时	$\bar{f} = \frac{2(N_a f_a + N_c f_c)}{N_a + N_b + N_c}$

## 2. Flory 法

## 2.8 逐步聚合的实施方法

欲使线形逐步聚合成功, 必须要考虑下列原则和措施:

- 1) 原料要尽可能纯净;
- 2) 单体按化学计量配制, 加微量单官能团物质或某双官能团单体微过量来控制分子量;
- 3) 尽可能提高反应程度;

4) 采用减压或其他手段去除副产物，使反应聚合物方向移动。

#### 逐步聚合的实施方法

**熔融缩聚：**是单体和聚合产物均处于熔融状态下的聚合反应。是最简单的缩聚方法。只有单体和少量催化剂。 **优点：**产物纯净，分离简单；通常以釜式聚合，生产设备简单；是工业上和实验室常用的方法

**熔融缩聚在工艺上有以下特点：**反应温度高反应时间长，一般都在几个小时以上。

- ❖ 延长反应时间有利于提高缩聚物的分子量。
- ❖ 为避免高温时缩聚产物的氧化降解，常需在惰性气体（N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>）中进行。
- ❖ 为获得高分子量产物，聚合后期一般需要减压，甚至在高真空下进行。
- ❖ 反应完成后，聚合物以粘流状态从釜底流出，制带、冷却、切粒。

**溶液缩聚：**是单体在溶剂中进行的一种聚合反应。溶剂可以是纯溶剂，也可以是混合溶剂。溶液缩聚是工业生产的重要方法，其规模仅次于熔融缩聚。

**溶剂的选择：**1. 对单体和聚合物的溶解性好；2 溶剂沸点应高于设定的聚合反应温度；  
3 有利于移除小分子：如溶剂与小分子能形成共沸物。

**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：**是将两种单体溶于两种互不相溶的溶剂中，混合后在两相界面处进行的缩聚反应。

**界面缩聚的特点如下：**

- ❖ 单体活性高，反应快，可在室温下进行，反应速率常数高达 10<sup>4</sup>—10<sup>5</sup> L/mol.s。
- ❖ 产物分子量可通过选择有机溶剂来控制。
- ❖ 大部分反应是在界面的有机溶剂一侧进行，较良溶剂，只能使高分子级分沉淀。
- ❖ 对单体纯度和当量比要求不严格，反应主要与界面处的单体浓度有关。
- ❖ 原料酰氯较贵，溶剂回收麻烦，应用受限。

**固相缩聚：**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℃；(2) 一般采用 AB 型单体；  
(3) 存在诱导期；(4) 聚合产物的分子量较高；  
(5) 聚合产物分子量分布比熔融聚合产物宽。

### 第三章 自由基聚合

#### 引言

**自由基、阳离子和阴离子的产生：**引发剂分解成活性中心时，共价键有两种裂解形式：均裂和异裂。均裂的结果产生两个自由基；异裂的结果形成阴离子和阳离子。

**活性中心：**自由基、阴离子和阳离子均有可能作为连锁聚合的活性中心。

## 一 单体的聚合能力和对不同聚合机理的选择

1 含有 1,1-双烷基、烷氧基、苯基和乙烯基的烯烃因推电子能力较强，可进行阳离子聚合。

2 阴离子与自由基都是富电性的活性种，因此带吸电子基团的烯类单体易进行阴离子聚合与自由基聚合，如  $X = -CN, -COOR, -NO_2$  等；但取代基吸电子性太强时一般只能进行阴离子聚合。如  $CH_2=C(CN)_2$

3 具有共轭体系的烯类单体：电子云流动性大，易诱导极化，可随进攻试剂性质的不同而取不同的电子云流向，可进行多种机理的聚合反应。因此既可进行自由基聚合，也可进行阴、阳离子聚合。如苯乙烯、 $\alpha$ -苯乙烯、丁二烯、异戊二烯等。

### 自由基聚合机理

**自由基：**单电子物质，顺磁性，活性高，具有打开双键的能力。自由基的活性：决定聚合速度

自由基聚合的基元反应：**链引发 链增长 链终止 链转移反应**

#### (一) 链引发

1、引发剂 I 分解，形成初级自由基 R。 **反应特征：**吸热反应，活化能高，反应速率小。

2、初级自由基与单体加成，形成单体自由基。**反应特征：**放热反应，活化能低，反应速率大。

(二) 链增长：在链引发阶段形成的单体自由基不断地和单体分子结合生成链自由基的过程，实际上是加成反应。

(三) 链终止 链终止反应：在一定条件下，增长链自由基失去活性形成稳定聚合物分子的反应。

可分为偶合终止和歧化终止。

(四) 链转移反应 链自由基从其它分子上夺取一个原子而终止成为稳定的大分子，而失去原子的分子又成为一个新的自由基，继续新链的增长，使聚合反应继续下去。

### 引发剂

#### 引发剂的种类 (1) 偶氮类引发剂

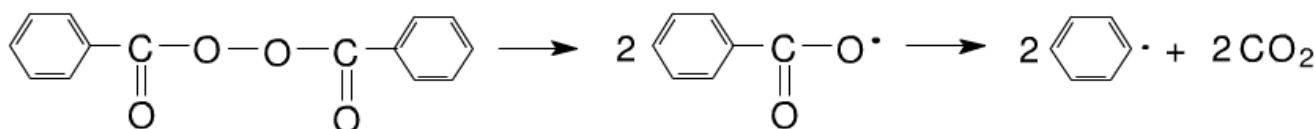


偶氮二异丁腈 (AIBN)

**特点：**分解反应只形成一种自由基，无诱导分解；比较稳定，能单独安全保存；分解时有  $\text{N}_2$  逸出

(2) 有机过氧类引发剂 最简单的过氧化物：过氧化氢

过氧化类引发剂的典型代表：过氧化二苯甲酰 (BPO)。



BPO 的分解分两步，第一步分解成苯甲酰自由基，第二步分解成苯基自由基，并放出  $\text{CO}_2$ 。

(3) 无机过氧类引发剂 过硫酸盐 【如过硫酸钾】 水溶性引发剂，主要用于乳液聚合和水溶液聚合。

**引发剂分解动力学** 研究引发剂浓度与时间、温度间的定量关系。

(1) 分解速率常数 引发剂分解属于动力学一级反应，即分解速率  $R_d$  与引发剂浓度  $[I]$  的一次方成正比，微分式如

$$k_d \text{—分解速率常数 } R_d \stackrel{\text{单位: mol/L}}{=} \frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \text{ 或 } \text{h}^{-1}$$

$$\ln \frac{[I]}{[I]_0} = -k_d t \quad \frac{[I]}{[I]_0} = e^{-k_d t} \quad [I]_0 \text{—引发剂的起始浓度, } [I] \text{—时间为 } t \text{ 时的引发剂浓度, 单位为 mol/L}$$

(2) 半衰期 半衰期— 指引发剂分解至起始浓度一半所需的时间，以  $t_{1/2}$  表示，单位通常为 h。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{0.693}{k_d}$$

分解速率常数和半衰期是表示引发剂活性的两个物理量，分解速率常数愈大，或半衰期愈短，引发剂的活性愈高。

**引发剂效率：**引发剂效率  $f$  — 引发聚合的部分引发剂占引发剂分解或消耗总量的分率。

诱导分解实际上是自由基向引发剂的转移反应。尤其是过氧化物引发剂。

笼蔽效应—当体系中引发剂浓度较低时，引发剂分子处于单体或溶剂的包围中而不能发挥作用，

**引发剂的选择**

(1) 首先根据聚合方法选择引发剂类型。

- 本体、悬浮和溶液聚合：选用油溶性引发剂
- 乳液聚合和水溶液聚合：选用水溶性引发剂

(2) 根据聚合温度选择活化能或半衰期适当的引发剂，使自由基形成速率和聚合速率适中。引发剂在不同温度下有不同的半衰期。半衰期过长，分解速率低，聚合时间长；半衰期过短，则引发剂在早期大量分解，易引起爆聚，后期则无足够的引发剂维持适当的聚合速率。

(3) 其他 毒性、使用场合、产品质量、安全生产

**聚合速率** 聚合动力学研究的主要内容

**自由基聚合微观动力学**

**链引发** 引发速率一般仅决定于初级自由基的生成速率，而与单体浓度无关。

**引发速率**（即初级自由基的生成速率） $R_i$ ： $R_i = d[R\cdot] / dt = 2fk_d[I]$

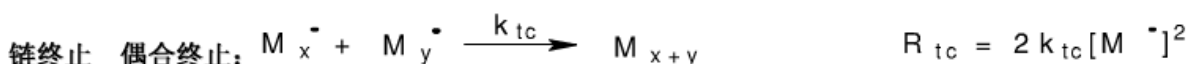
I— 引发剂；M— 单体；R·— 初级自由基； $k$ — 速率常数。[ ]— 浓度；d— 分解 i— 引发

**链增长**

推导自由基聚合动力学的假定：链自由基的活性与链长基本无关，各步速率常数相等，

$$k_{P1} = k_{P2} = k_{P3} = k_{P4} = \dots k_{Px} = k_P$$

$$R_p = -\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_p = k_p[M] \sum [RM_i\cdot] = k_p[M][M\cdot]$$



**歧化终止：**...