

高分子化学

学好高分子化学的几点建议：

- ❖ 树立信心，培养兴趣；
- ❖ 转变思路，善于想像；
高分子结构：与小分子差异大，实物联想；
高分子性能：变化丰富；
高分子化学：假设和近似处理多。
- ❖ 及时复习有机化学，加强物理化学相关知识学习；
- ❖ 强化对单体，聚合物化学结构，合成和反应方程式的认识和记忆，勤动脑，动手；
- ❖ 加强自学能力培养，多读教材，根据专题查阅资料。

目的：掌握高分子化学基本概念，理论，方法，培养对高分子科学的兴趣。

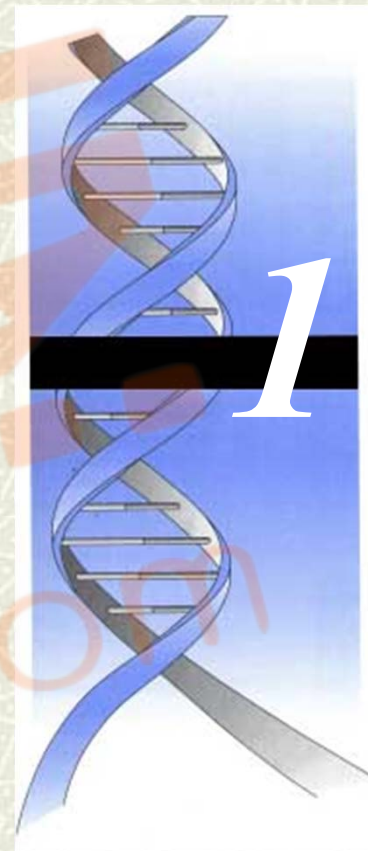
1. 绪 论

高分子科学是当代发展最迅速的学科之一，
高分子科学既是一门应用科学，又是一门基础科学。

高分子科学已经发展成高分子化学和高分子物理两个主要分支。

本章内容

- 高分子的基本概念
- 高分子化合物的基本特征
- 高分子化合物的命名和分类
- 聚合反应
- 高分子化学研究内容，地位及发展简史



1.1 高分子的基本概念

什么是高分子？

高分子化合物、大分子化合物、高分子、大分子、高聚物、聚合物

这些术语含义大致相同。

Macromolecule, Polymer.

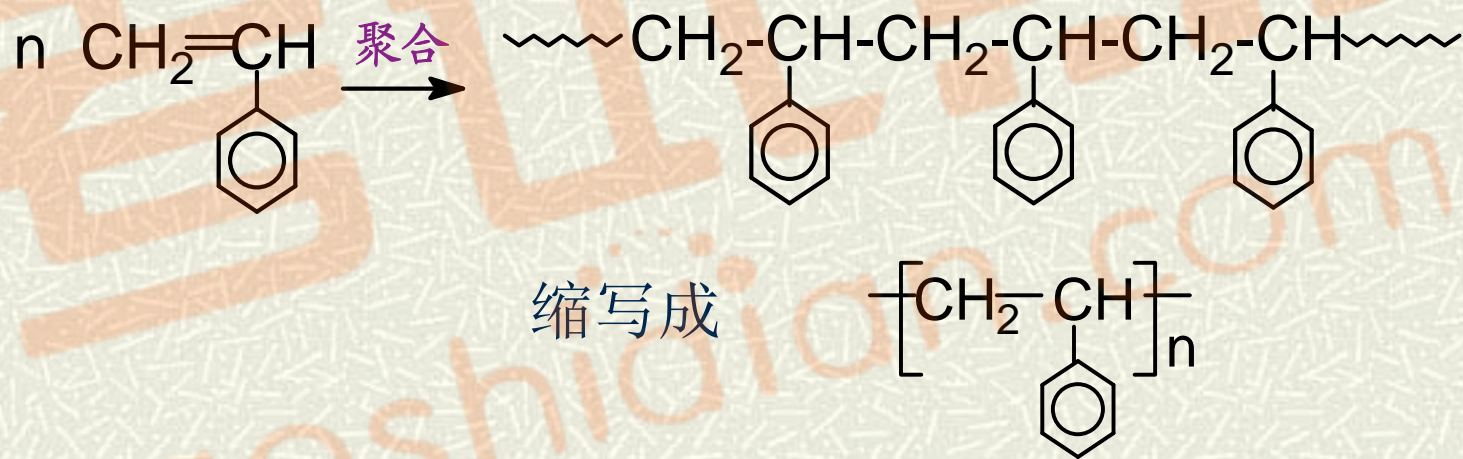
高常用的高分子的分子量一般高达几万、几十万，甚至上百万，范围在 $10^4 \sim 10^6$ 。

高分子也叫高分子化合物，是指分子量很高并由共价键连接的一类化合物。

1. 由一种结构单元组成的高分子

一个大分子往往是由许多相同的、简单的结构单元通过共价键重复连接而成。

例如：聚苯乙烯



合成聚合物的起始原料称为**单体**（Monomer）。

在大分子链中出现的以单体结构为基础的原子团称为**结构单元**（Structure unit）。

结构单元有时也称为单体单元 (Monomer unit) 重复单元 (Repeating unit), 链节 (Chain element)

结构单元 = 单体单元 = 重复单元 = 链节

n 表示重复单元数, 也称为链节数, 在此等于聚合度

聚合度 (Degree of polymerization)

聚合度是衡量高分子大小的一个指标。

有两种表示法:

以大分子链中的结构单元数目表示, 记作 \bar{X}_n 。含义更为广泛, 我们采用这一定义。

以大分子链中的重复单元数目表示, 记作 \overline{DP} , (适用范围有限)

在这里,两种聚合度相等,都等于 n

$$\bar{x}_n = \overline{DP} = n$$

由聚合度可计算出高分子的分子量:

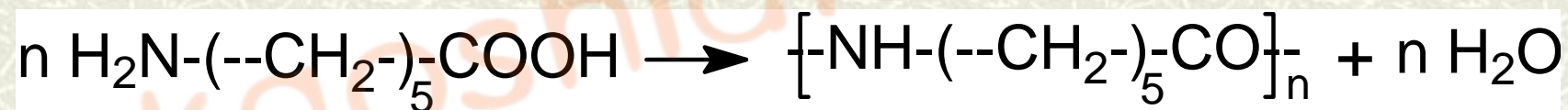
$$\overline{M} = \bar{x}_n \cdot M_0 = \overline{DP} \cdot M_0$$

式中:

\overline{M} 是高分子的分子量

M_0 是结构单元的分子量

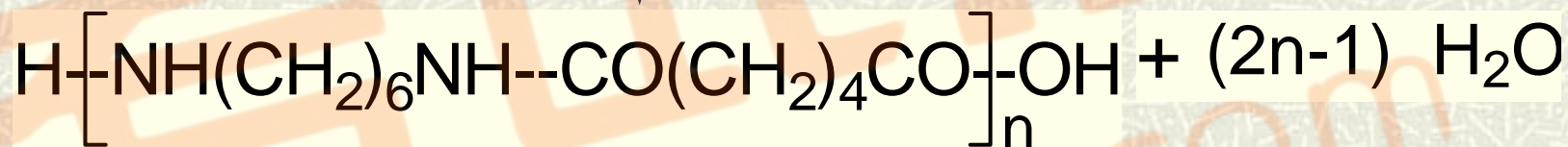
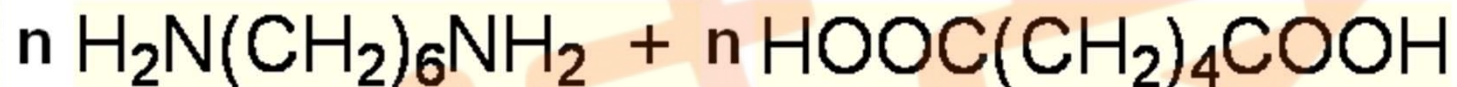
❖ 另一种情况:



结构单元 = 重复单元 = 链节 \neq 单体单元

2. 由两种结构单元按规律排列组成的高分子

合成尼龙-66则具有另一特征:



← 结构单元 → ← 结构单元 →

← 重复单元 →

此时，两种结构单元构成一个重复单元。

单体在形成高分子的过程中要失掉一些原子

结构单元 \neq 重复单元 \neq 单体单元

但, 重复单元 = 链节

$$\bar{x}_n = \overline{2DP} = 2n$$

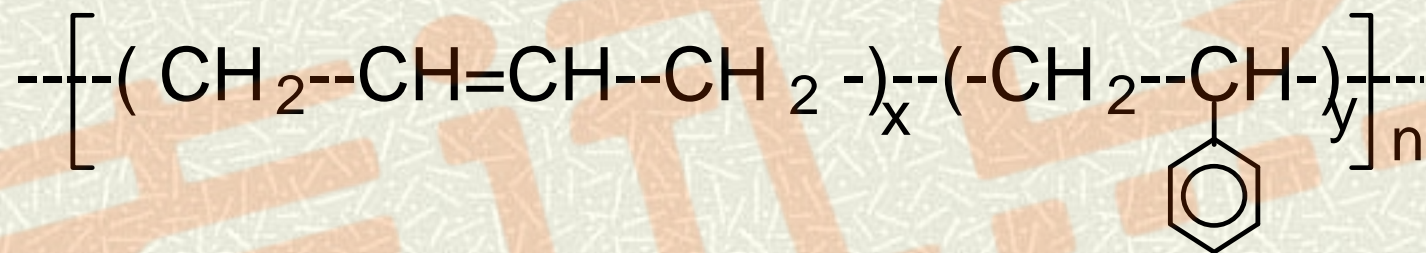
$$\bar{M} = \bar{x}_n \cdot M_0 = \overline{2DP} \cdot M_0$$

注意: M_0 两种结构单元的平均分子量

3. 由两种或两种以上无规排列的结构单元组成的高分子
由一种单体聚合而成的高分子称为均聚物(homopolymer)

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**(copolymer)。

例如：丁苯橡胶



x, y 为任意值，故在分子链上结构单元的排列是任意的：



在这种情况下，无法确定它的重复单元，仅
结构单元 = 单体单元

1.2 高分子化合物的基本特征

1. 分子量

分子量是高分子的根本性质

高分子的许多特殊性质都与分子量有关，如

高分子的溶液性质：

- 难溶，甚至不溶，溶解过程往往要经过溶胀阶段；
- 溶液粘度比同浓度的小分子高得多；
- 分子之间的作用力大，只有液态和固态，不能汽化；
- 固体聚合物具有一定的力学强度，部分可抽丝、能制膜。

分子量多大才算是高分子？

其实，并无明确界限，一般

----- < 1000 < ----- < 10000 < -----

低分子

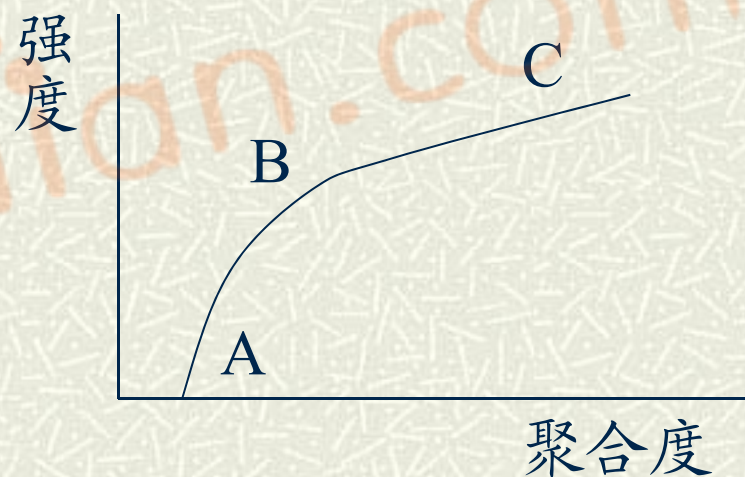
过渡区（齐聚物，oligomer）

高聚物

一般高分子的分子量在
 $10^4 \sim 10^6$ 范围

超高分子量的聚合物
的分子量高达 10^6 以上

高分子的强度与分子量
密切相关。



A 点是初具强度的最低聚合度，A 点以上强度随分子链长度迅速增加

B 点是临界点，强度增加逐渐减慢

C 点以后强度不再明显增加

不同高分子初具强度的聚合度和临界点的聚合度不同，如

	A	B
尼龙	40	150
纤维素	60	250
乙烯基 聚合物	100	400

高分子的**加工性能与分子量有关**

分子量过大，聚合物熔体粘度过高，难以成型加工
达到一定分子量，保证使用强度后，不必追求过高的分子量。

常用的聚合物的分子量（万）

塑料	分子量	纤维	分子量	橡胶	分子量
聚乙烯	6 ~ 30	涤纶	1.8 ~ 2.3	天然橡胶	20 ~ 40
聚氯乙烯	5 ~ 15	尼龙-66	1.2 ~ 1.8	丁苯橡胶	15 ~ 20
聚苯乙烯	10 ~ 30	维尼纶	6 ~ 7.5	顺丁橡胶	25 ~ 30

2. 分子量具有多分散性

什么是分子量的多分散性（**Polydispersity**）？
 高分子不是由单一分子量的化合物所组成。

即使是一种“纯粹”的高分子，也是由化学组成相同、分子量不等、结构不同的同系聚合物的混合物所组成。

这种高分子的分子量不均一（即分子量大小不一、参差不齐）的特性，就称为分子量的多分散性。

因此应注意：

- 🔑 一般测得的高分子的分子量都是平均分子量。
- 🔑 聚合物的平均分子量相同，但分散性不一定相同。

平均分子量的表示方法：

数均分子量 (Number-average molecular weight)

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

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i / M_i)} = \sum \frac{N_i M_i}{\sum N_i}$$

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

$$i = 1 - \infty$$

数均分子量是通过**依数性方法**(冰点降低法、沸点升高法、渗透压法、蒸汽压法)和**端基滴定法**测定。

重均分子量 (Weight-average molecular weight)

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

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

式中符号意义同前

测定方法：光散射法

此外，还有Z均分子量，粘均分子量，高分子物理课中介绍。

举例：设一聚合物样品，其中分子量为 10^4 的分子有10 mol, 分子量为 10^5 的分子有5 mol, $\alpha=0.6$, 求分子量。

$$\overline{Mn} = \frac{\sum NiMi}{\sum Ni} = \frac{10 \times 10^4 + 5 \times 10^5}{10 + 5} = 40000$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum NiMi^2}{\sum NiMi} = \frac{10 \times (10^4)^2 + 5 \times (10^5)^2}{10 \times 10^4 + 5 \times 10^5} = 85000$$

讨论:

- 🔑 M_n 靠近聚合物中低分子量的部分，即低分子量部分对 M_n 影响较大。
- 🔑 M_w 靠近聚合物中高分子量的部分，即高分子量部分对 M_w 影响较大。
- 🔑 $M_w > M_n$ 。
- 🔑 一般用 M_w 来表征聚合物比 M_n 更恰当，因为聚合物的性能如强度、熔体粘度更多地依赖于样品中较大的分子。

高分子分子量多分散性的表示方法

单独一种平均分子量不足以表征聚合物的性能，还需要了解分子量多分散性的程度。

★ 以分子量分布指数表示

即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

★ 以分子量分布曲线表示

将高分子样品分成不同分子量的级分，这一实验操作称为分级

以被分离的各级分的重量分率对平均分子量作图，得到分子量重量分率分布曲线。

可通过曲线形状，直观判断分子量分布的宽窄。



高聚物的分子量分布曲线

分子量分布是影响聚合物性能的因素之一

分子量过高的部分使聚合物强度增加，但加工成型时塑化困难。

低分子量部分使聚合物强度降低，但易于加工。

不同用途的聚合物应有其合适的分子量分布：

{ 合成纤维
塑料薄膜
橡胶 }

分子量分布宜窄

分子量分布可较宽

3. 高分子的结构复杂

- 高分子的链结构

- 高分子链的几何形状大致有三种:

线形 (linear)、支链形 (branched)、体形 (crosslinked)



线形高分子

- ❖ 其长链可能比较伸展，也可能卷曲成团，取决于链的柔顺性和外部条件，一般为无规线团。
- ❖ 适当溶剂可溶解，加热可以熔融，**即可溶可熔**

支链高分子

- ❖ 线形高分子上带有侧枝，侧枝的长短和数量可不同。
- ❖ 高分子上的支链，有的是聚合中自然形成的；有的则是人为的通过反应接枝上去的。
- ❖ 可溶解在适当溶剂中，加热可以熔融，**即可溶可熔**。

线性和支链形可溶可熔的高分子产品称为**热塑性树脂**。

体形高分子

- ❖ 可看成是线形或支链形大分子间以化学键交联而成，许多大分子键合成一个整体，已无单个大分子可言。
 - ❖ 交联程度浅的，受热可软化，适当溶剂可溶胀。
 - ❖ 交联程度深的，既不溶解，又不熔融，即**不溶不熔**
- 体型高分子产品称为**热固性树脂**。

□ 高分子链的微结构复杂(P9)

在分子链中，结构单元的组成相同时，连接方式和空间排列也会不同。

序列结构(sequential structure)

具有取代基的乙烯基单体可能存在头-尾或头-头或尾-尾连接。

立体异构 (stereoisomerism)

当分子链中含有不对称碳原子时，则会形成立体异构体。

顺反异构(cis-trans isomerism)

大分子链中存在双键时，会存在顺、反异构体。

● 高分子的聚集态结构

高分子的聚集态结构，是指高聚物材料整体的内部结构，即高分子链与链之间的排列和堆砌结构。分为：

- 非晶态结构(noncrystalline)
- 晶态结构
- 液晶态结构
- 取向态结构

1.4 高分子化合物的命名和分类

1 命名 (P2 表1-1, 1-2)

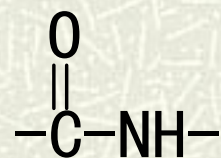
以单体名称为基础，在前面加“聚”字

乙烯	丙烯	氯乙烯	甲基丙烯酸甲酯
聚乙烯	聚丙烯	聚氯乙烯	聚甲基丙烯酸甲酯

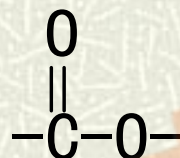
取单体简名，在后面加“树脂”、“橡胶”二字

如 苯酚	甲醛	酚醛树脂
尿素	甲醛	脲醛树脂
甘油	邻苯二甲酸酐	醇酸树脂
丁二烯	苯乙烯	丁苯橡胶

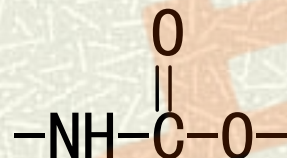
● 以高分子链的结构特征命名



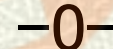
聚酰胺



聚酯



聚氨酯



聚醚

商品名

缀

合成纤维最普遍，我国以“纶”作为合成纤维的后

涤纶

聚对苯二甲酸乙二醇酯（聚酯）

丙纶

聚丙烯

锦纶

聚酰胺（尼龙-6），后面加数字区

别

数字含义

第一个数字表示二元胺的碳原子数

第二个数字表示二元酸的碳原子数

只附一个数字表示内酰胺或氨基酸的碳原子数

❖ IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)命名

命名程序:

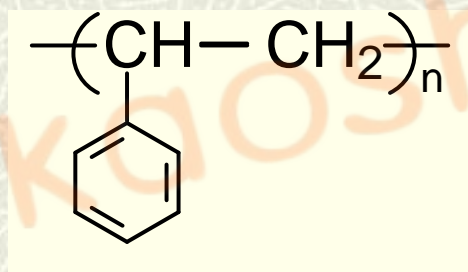
✎ 确定重复单元结构

✎ 排出次级单元 (subunit) 的次序, 两个原则:

对乙烯基聚合物, 先写有取代基的部分
连接元素最少的次级单元写在前面

✎ 给重复单元命名, 在前面加“聚”字

例子:



聚 (1 - 苯基乙烯)
Poly(1-phenylethylene)

2.分类

根据材料的性能和用途分类

塑料

橡胶

纤维

涂料

胶粘剂

功能高分子

产量最大，与国民经济、人民生活关系密切
故称为“**三大合成材料**”

涂料是涂布于物体表面能结成坚韧保护膜的涂装材料

功能高分子是指在高分子主链和侧枝上带有反应性功能基团，并具有可逆或不可逆的物理功能或化学活性的一类高分子

胶粘剂是指具有良好的粘合性能，可将两种相同或不相同的物体粘接在一起的连接材料

根据高分子的主链结构分类（P3表1-2）

★碳链聚合物

大分子主链完全由碳原子组成

绝大部分烯类、二烯类聚合物属于这一类

如：PE，PP，PS，PVC

★杂链聚合物

大分子主链中除碳原子外，还有O、N、S等杂原子

如：聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚醚

★元素有机聚合物

大分子主链中没有碳原子，主要由Si、B、Al、O、N、S、P等原子组成，侧基则由有机基团组成

如：硅橡胶

1.5 聚合反应

由低分子单体合成聚合物的反应称为聚合反应。

1. 按反应机理分类

连锁聚合反应 (Chain Polymerization)

也称 **链式反应**，反应需要活性中心。

反应中一旦形成单体活性中心，就能很快传递下去，瞬间形成高分子。平均每个大分子的生成时间很短（零点几秒到几秒）

连锁聚合反应的特征：

- 聚合过程由链引发、链增长和链终止几步基元反应组成，各步反应速率和活化能差别很大
- 反应体系中只存在单体、聚合物和微量引发剂
- 进行连锁聚合反应的单体主要是烯类、二烯类化合物
- 根据活性中心不同，连锁聚合反应又分为：
 - 自由基聚合：活性中心为自由基
 - 阳离子聚合：活性中心为阳离子
 - 阴离子聚合：活性中心为阴离子
 - 配位离子聚合：活性中心为配位离子

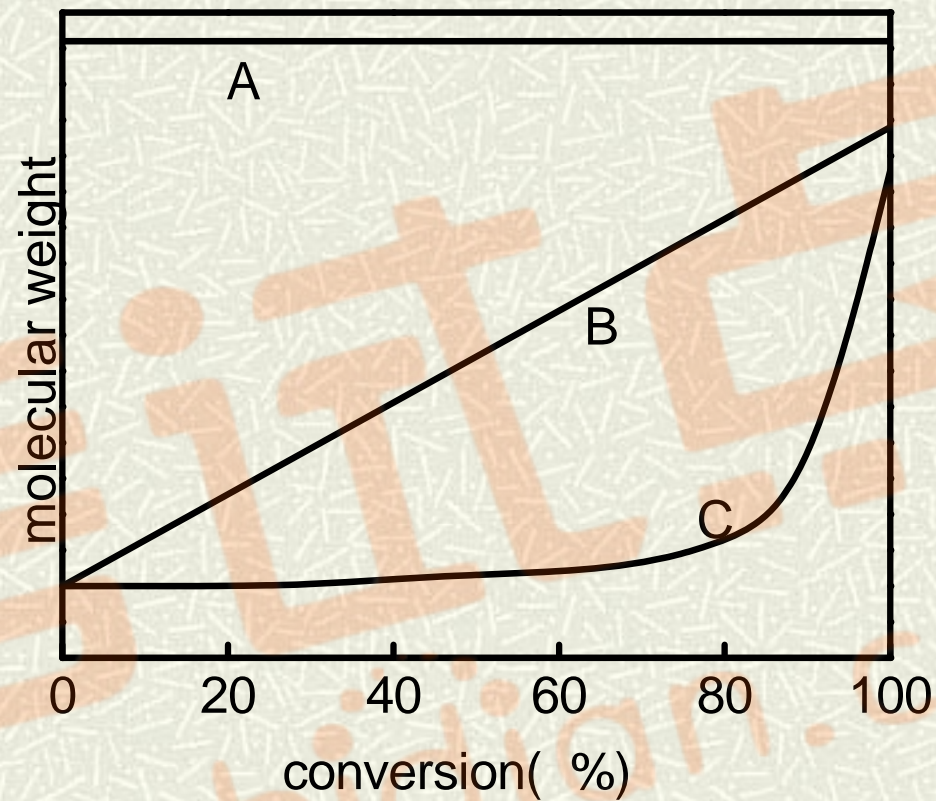
逐步聚合 (Step Polymerization)

在低分子转变成聚合物的过程中反应是逐步进行的反应早期, 单体很快转变成二聚体、三聚体、四聚体等中间产物, 以后反应在这些低聚体之间进行, 聚合体系由单体和分子量递增的中间产物所组成。

大部分的缩聚反应 (反应中有低分子副产物生成) 都属于逐步聚合。

单体通常是含有官能团的化合物

两种聚合机理的区别: 主要反映在平均每一个分子链增长所需要的时间上



分子量与转化率间的关系

A 自由基聚合 **B** 活性阴离子聚合 **C** 缩聚反应

2. 按单体和聚合物在组成和结构上发生的变化分类

● 加聚反应 (Addition Polymerization)

单体加成而聚合起来的反应称为加聚反应，反应产物称为**加聚物**。其特征是：

- 加聚反应往往是烯类单体 π 键加成的聚合反应，无官能团结构特征，多是碳链聚合物；
- 加聚物的元素组成与其单体相同，仅电子结构有所改变；
- 加聚物分子量是单体分子量的整数倍。

❖ 缩聚反应 (Condensation Polymerization)

是缩合反应多次重复结果形成聚合物的过程
兼有缩合出低分子和聚合成高分子的双重含义
反应产物称为**缩聚物**。

其特征是:

- 缩聚反应通常是官能团间的聚合反应;
- 反应中有低分子副产物产生, 如水、醇、胺等;
- 缩聚物中往往留有官能团的结构特征, 如 -OCO- -NHCO- , 故大部分缩聚物都是杂链聚合物;
- 缩聚物的结构单元比其单体少若干原子, 故分子量不再是单体分子量的整数倍。

需要注意

缩聚和逐步聚合、加聚和连锁聚合常常出现混淆情况，将它们等同起来是不对的。

应加以区别，这是两种不同范畴的分类方案。

1.6 高分子化学的研究内容和地位

❖ 高分子化学：研究高分子合成和反应的一门科学。

合成：monomer \rightarrow polymer

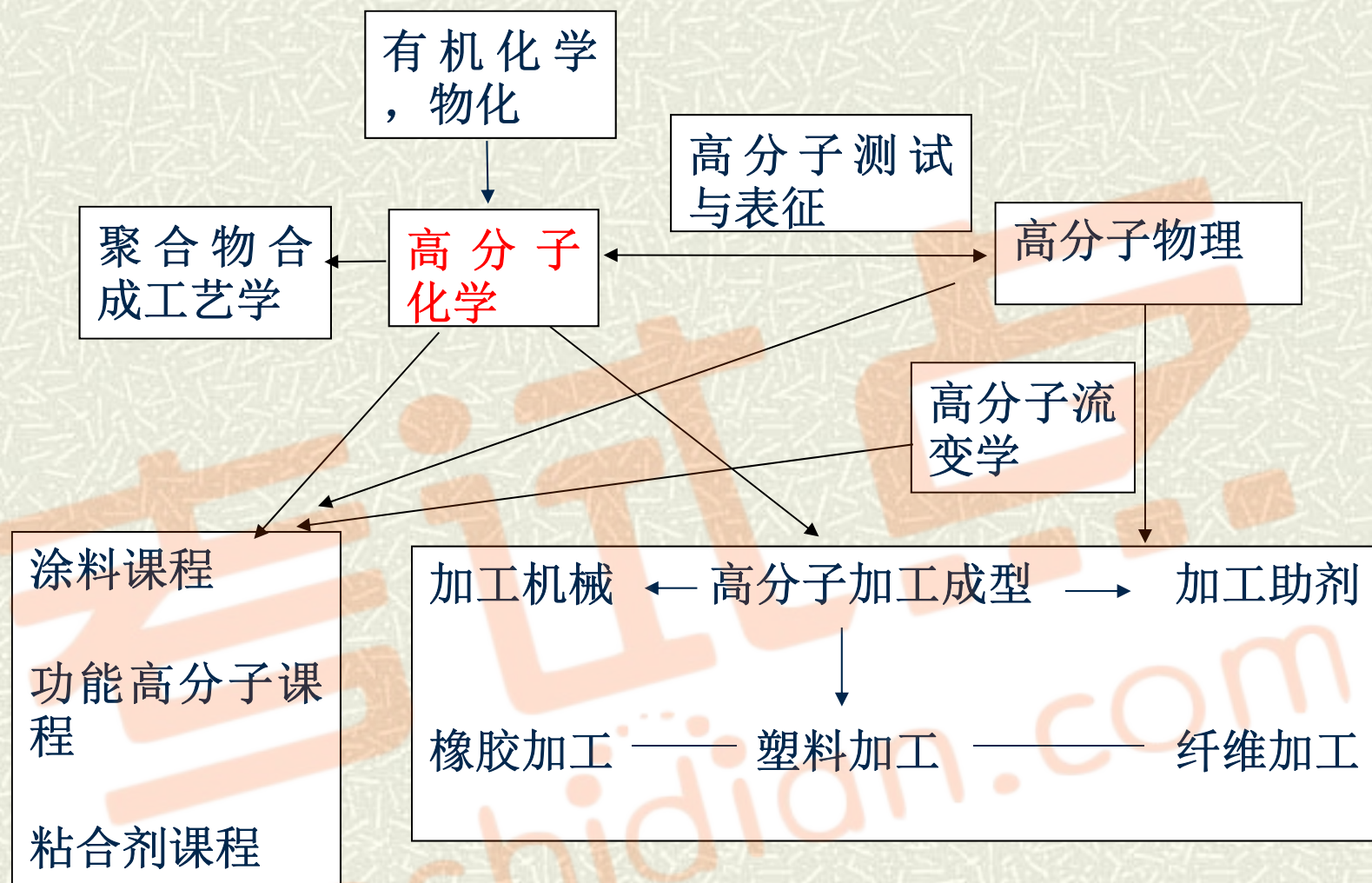
反应：polymer + x + \rightarrow y + z +

(X, Y, Z可能为高聚物或小分子物质)

高分子合成中分子量，分子结构，分子分布以及聚合速率的控制是核心内容。

❖ 聚合物的合成、结构、性能、成型、应用之间始终密切地联系在一起，而高分子化学是高分子科学的基础。





高分子化学在高分子专业课程中的地位

1.7 高分子化学的发展简史

(1) 20世纪以前

仅限于对天然高分子材料的加工利用和改性。包括食品淀粉，蛋白质、棉、麻、丝、毛、皮革、木材、竹材和天然橡胶，大漆，生胶的加式利用。15世纪，美洲玛雅人用天然橡胶做容器，雨具等生活用品。

1839，美国人**古德伊尔**(Charles Goodyear)发现天然橡胶与硫磺共热后明显地改变了性能，使它从硬度较低、遇热发粘软化、遇冷发脆断裂的不实用的性质，变为富有弹性、可塑性的材料。

1869，美国的海厄特(John Wesley Hyatt,1837-1920)把硝化纤维、樟脑和乙醇的混合物在高压下共热，制造出了第一种人工合成塑料“赛璐珞”(cellulose)。

(2) 20世纪初期

1909年由美国人**贝克兰** (Leo Baekeland) 用苯酚和甲醛制造并工业化了酚醛树脂，又称贝克兰塑料。

认识到蛋白质是由氨基酸残基组成的多肽结构；确认纤维素和淀粉是由葡萄糖残基组成；共价键连接的大分子概念的提出。

(3) 20世纪30-40年代

20世纪30, 40年代是高分子化学和工业蓬勃发展的时期。

1929年，**Staudinger**正式提出了现代高分子的概念并得到了公认，于1953年获得了**诺贝尔奖**。

20世纪20年代末期，**Carothers**开始系统研究缩聚反应，1935年研制成功尼龙-66，1938年实现工业化。30年代，还工业化了一批烯类加聚物，如聚氯乙烯PVC（1931年乳液法，1936年悬浮法），聚醋酸乙烯酯，聚甲基丙烯酸甲酯PMMA（1931），聚苯乙烯PS（1930），高压聚乙烯LDPE（1939）。另外，聚对苯二甲酸乙二醇酯PET（1948），聚四氟乙烯PTFE（1945）在四十年代工业化。还包括ABS树脂，聚氨脂，氯丁橡胶，丁基橡胶和丁苯橡胶等聚合物品种也相继工业化。

缩聚和自由基聚合奠定了高分子化学学科发展的基础。在30年代，**Flory**在分子溶液等多方面做出了贡献，于1974年获得了**诺贝尔奖**。

(4) 20世纪50年代

Ziegler, Natta等发明了有机金属引发体系，在较温和的条件下合成了高密度聚乙烯HDPE（1953）和全同聚丙烯PP（1957），开拓了高分子合成的新领域，因而于1963年获得了**诺贝尔奖**。同时**Szwarc**对阴离子聚合和活性高分子的研制作出了贡献。50年代末，聚甲醛，聚碳酸酯出现。

(5) 20世纪60年代

一大批工程塑料研制成功并工业化生产，如聚酰亚胺PI（1961），聚苯醚PPO（1964），聚砜PSF（1965）。

(6) 20世纪70年代以后

70年代，功能高分子研究迅猛发展。高分子材料的功能化和高性能化是发展的方向。

高分子学术界获得诺贝尔奖的还有法国科学家吉尼(Pierre-Gilles de Gennes)成功地将研究简单体系中有序现象的方法推广到高分子、液晶等复杂体系。1991年被授予**诺贝尔物理学奖**。

2000年10月10日，日本筑波大学都得**白川英树**(Hideki Shirakawa)，美国加利福尼亚大学的黑格(Alan J. Hegger)和美国宾夕法尼亚大学的马克迪尔米德(Alan G. MacDiarmid)因对导电聚合物的发现和发展而获得**2000年度诺贝尔化学奖**。

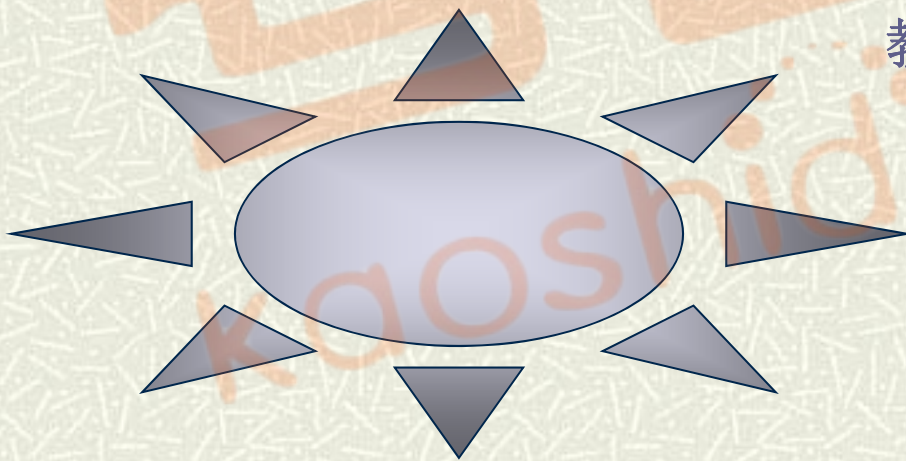
目前世界上聚合物的体积产量已经超过了金属的产量，并且以更快的速度向前发展。聚合物迅速发展的原因可归结为原料来源丰富，品种丰富，性能优良，成型简单，成本低廉，用途广泛。

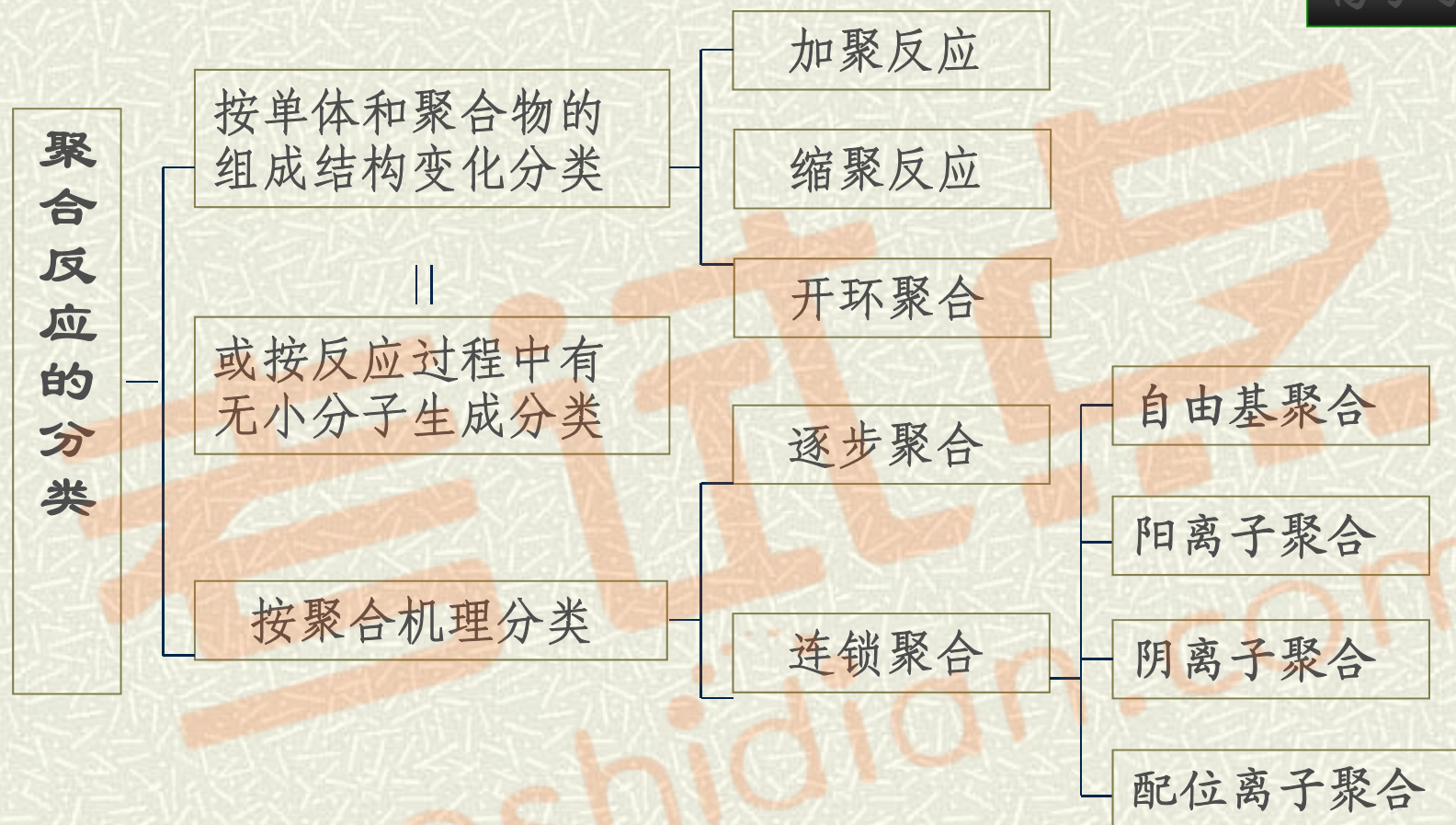
高分子科学是目前世界上发展最快的学科之一。

macromolecule chemistry

高分子化学

教材：《高分子化学》潘祖仁主编





大部分逐步聚合反应是缩聚反应，大部分的缩聚反应属于逐步聚合机理

逐步聚合与连锁聚合的比较

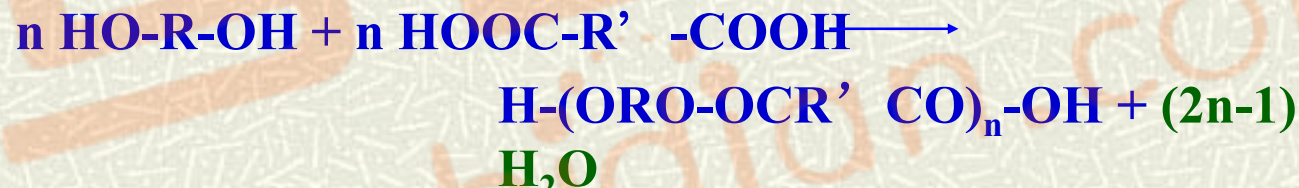
Chain Polymerization	Stepwise Polymerization
需活性中心：自由基、阳离子或阴离子，有链引发、增长、转移、终止等基元反应	无特定的活性中心，是带官能团单体间的反应，无链引发、增长、终止等基元反应
单体一经引发，便迅速连锁增长，各步反应速率和活化能差别很大	反应逐步进行，每一步的反应速率和活化能大致相同
体系中只有单体和聚合物，无分子量递增的中间产物	体系含单体和一系列分子量递增的中间产物
转化率随着反应时间而增加，分子量变化不大	分子量随着反应的进行缓慢增加，而转化率在短期内很高

逐步聚合反应类型

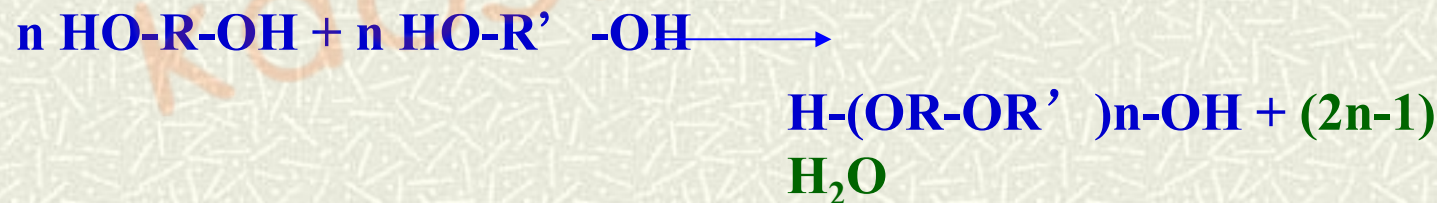
逐步聚合反应具体反应种类很多，概括起来主要有两大类：逐步缩合聚合（*Polycondensation*）（简称缩聚反应）和逐步加成聚合（*Polyaddition*）

(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



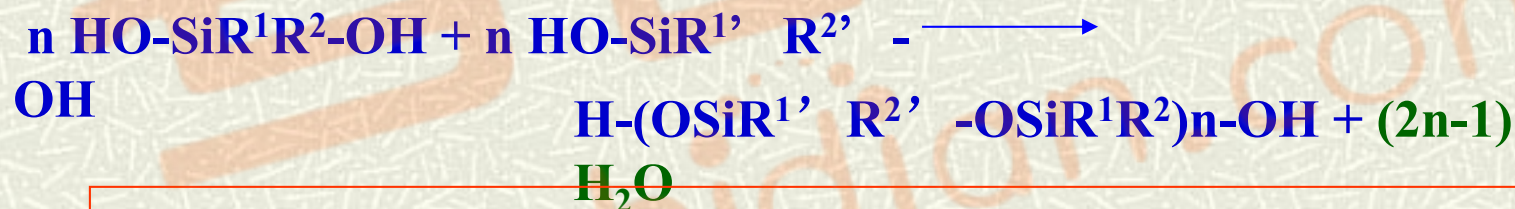
b. 聚醚化反应：二元醇与二元醇反应



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



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

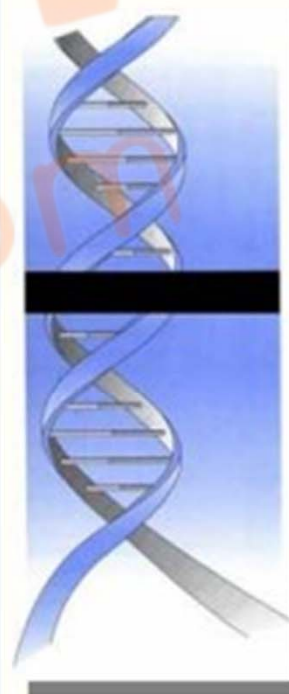
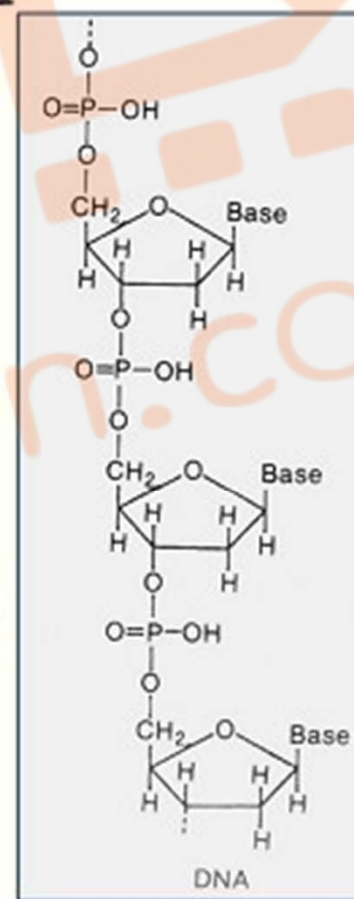
聚氨酯的聚加成、己内酰胺聚合得尼龙-6、Diels-Alder加成聚合等等

一般按逐步聚合反应机理生成的高分子化合物都是杂链聚合物

绝大多数天然高分子都是缩聚物。
蛋白质是氨基酸通过酶催化的缩聚物，
淀粉、纤维素是单糖的缩聚物，而作为
生命和物种延续物质基础的DNA也是某些
蛋白质分子按照空间特定部位和特殊形
态的要求通过缩合反应而生成的。

目前广泛使用的许多塑料、化纤、
涂料、胶粘剂等都是缩聚物，如聚酯、
聚酰胺、聚碳酸酯、酚醛树脂、醇酸树
脂等是缩聚物的代表。

世界上第一种合成树脂酚醛树脂就
是采用逐步机理合成的1872年合成，
1907年开始工业化。



Chapter 2 逐步聚合反应

本章内容

2.1 缩聚反应

(*)

2.2 线型缩聚反应的机理

(Δ)

2.3 线型缩聚反应动力学

2.4 线型缩聚物的聚合度

(*)

2.5 分子量分布

2.6 逐步聚合方法和重要的线型缩聚物

2.7 体型缩聚

逐步聚合反应

是由许多阶段性的重复反应而生成高聚物的过程，每个阶段都能得到较稳定的化合物。很多普通的缩聚物都是通过逐步聚合反应的机理聚合得到的。逐步聚合反应包括逐步缩聚反应和逐步加聚反应。

2.1 缩聚反应

缩聚反应

是合成聚合物的一大类型反应。把具有两个或两个以上官能团的低分子混合，通过多次缩合生成高聚物，并伴随有小分子物生成的反应称为缩聚反应。

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。

2.1 缩聚反应

缩聚反应体系

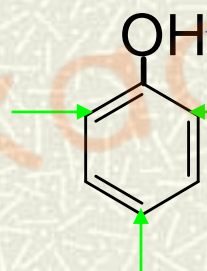
缩聚反应是通过官能团相互作用而形成聚合物的过程。单体常带有各种官能团： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等

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，如



进行酰化反应，官能度为 1

与醛缩合，官能度为 3

2.1 缩聚反应

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：

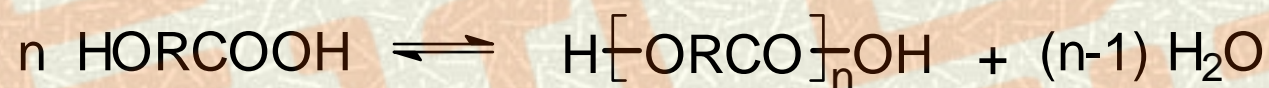


缩聚反应是缩合反应多次重复结果形成聚合物的过程。

2.1 缩聚反应

◆ 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**

2.1 缩聚反应

按参加反应的单体种类

均缩聚：只有一种单体进行的缩聚反应

混缩聚：两种分别带有相同官能团的单体进行的缩聚反应，即 2-2 体系，也称为**杂缩聚**。如二元酸与二元醇的反应。

共缩聚 { 在均缩聚中加入第二种单体进行的缩聚反应
在混缩聚中加入第三或第四种单体进行的缩聚反应

2.2 线形缩聚反应机理

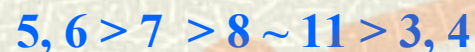
2.2.1 线形缩聚和成环倾向

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**。

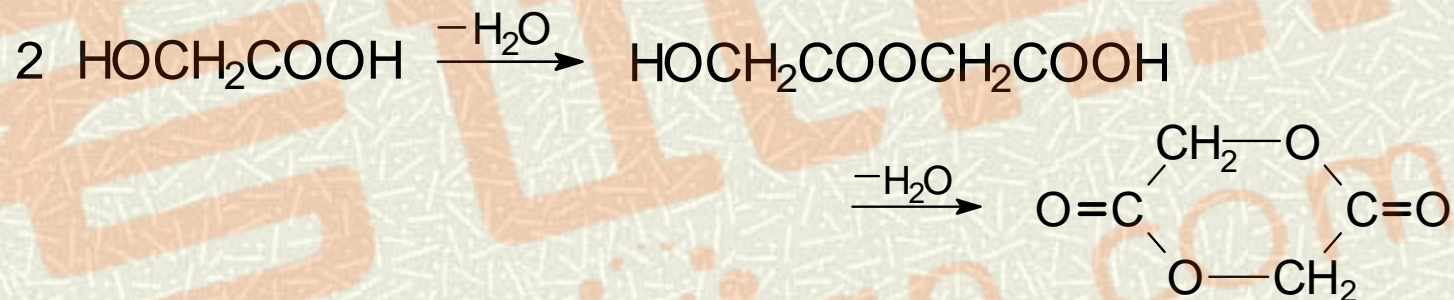
成环是**副反应**，与环的大小密切相关。

2.1 缩聚反应

环的稳定性越大，反应中越易成环。环的稳定性如下：



五元环、六元环最稳定，故易形成，如



单体浓度对成环或缩聚的影响：低浓度有利于成环，高浓度有利于线形缩聚

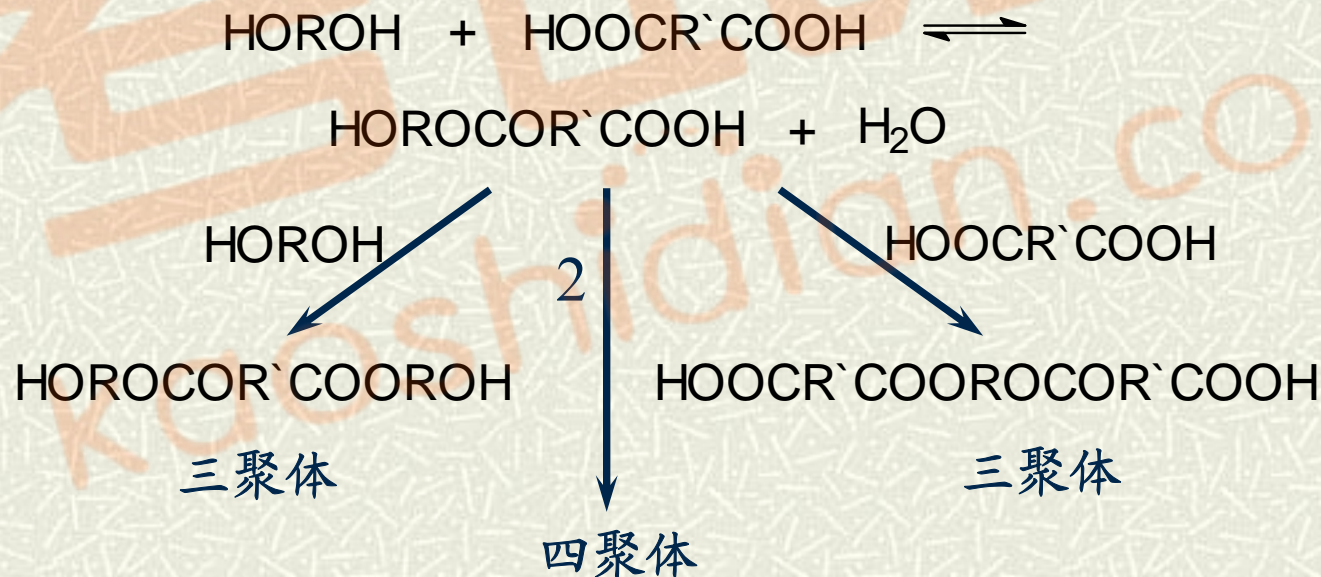
2.2 线形缩聚反应机理

2.2.2. 线型缩聚的机理

特征：逐步，可逆

以二元醇和二元酸合成聚酯为例

二元醇和二元酸第一步反应形成二聚体：



2.2 线形缩聚反应机理

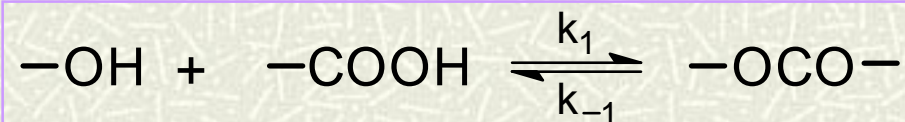
三聚体和四聚体可以相互反应，也可自身反应，也可与单体、二聚体反应；含羟基的任何聚体和含羧基的任何聚体都可以进行反应，形成如下通式：



如此进行下去，分子量随时间延长而增加，显示出逐步的特征

线型缩聚的可逆特性

大部分线型缩聚反应是可逆反应，但可逆程度有差别。可逆程度可由平衡常数来衡量，如聚酯化反应：



2.2 线形缩聚反应机理

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

根据平衡常数 K 的大小，可将线型缩聚大致分为三类：

- K 值小，如聚酯化反应， $K \approx 4$ ，
副产物水对分子量影响很大
- K 值中等，如聚酰胺化反应， $K \approx 300 \sim 500$
水对分子量有所影响
- K 值很大，在几千以上，如聚碳酸酯、聚砜
可看成不可逆缩聚

对所有缩聚反应来说，逐步特性是共有的，而可逆平衡的程度可以有很大的差别。

2.2 线形缩聚反应机理

3. 反应程度

在缩聚反应中，常用反应程度来描述反应的深度。

反应程度：是参加反应的官能团数占起始官能团数的分数，用 P 表示。

反应程度可以对任何一种参加反应的官能团而言。

❖ 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。

例如：一种缩聚反应，单体间双双反应很快全部变成二聚体，就单体转化率而言，转化率达100%；而官能团的反应程度仅50%。

2.2 线形缩聚反应机理

◆ 反应程度与平均聚合度的关系

对于等物质的二元酸和二元醇的缩聚反应，

设：

体系中起始二元酸和二元醇的分子总数为 N_0 ，
等于起始羧基数或羟基数，等于反应时间 t 时酸和醇的结构单元的数目
 t 时的聚酯分子数为 N ，等于残留的羧基或羟基数

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

聚合度是指高分子中含有的结构单元的数目

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

2.2 线形缩聚反应机理

代入反应程度关系式

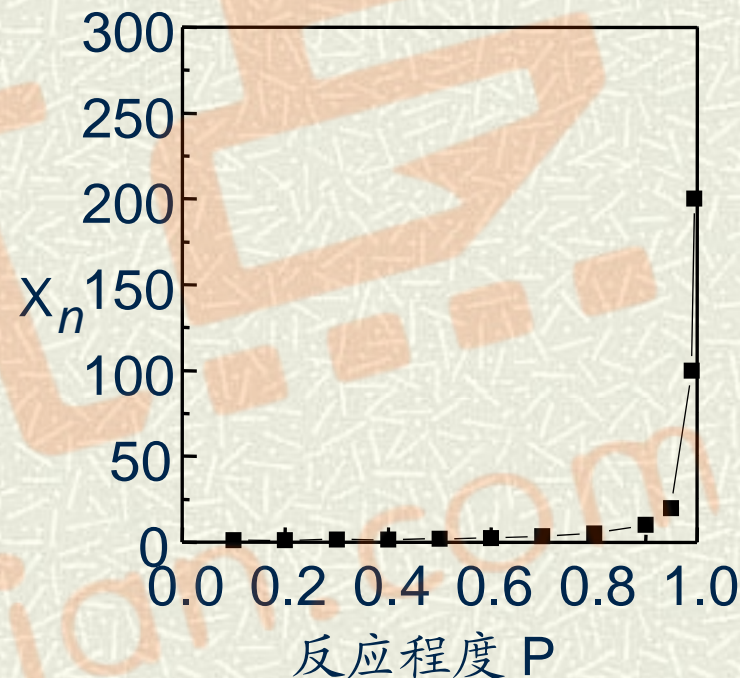
$$P = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0}$$

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

当 $P = 0.9$, $\overline{X_n} = 10$

一般高分子的 $\overline{X_n} = 100 \sim 200$,

P 要提高到 $0.99 \sim 0.995$



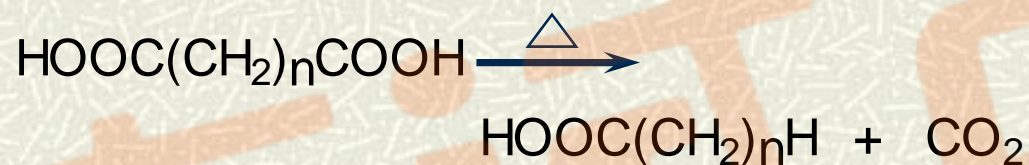
4. 缩聚过程中的副反应

除环化反应外, 还可能发生如下副反应:

官能团的消去反应

包括羧酸的脱羧、胺的脱氨等反应, 如:

2.2 线形缩聚反应机理



化学降解

低分子醇、酸、水可使聚酯、聚酰胺等醇解、酸解、水解：

二元酸脱羧温度(°C)

己二酸 300 ~ 320

庚二酸 290 ~ 310

辛二酸 340 ~ 360

壬二酸 320 ~ 340

癸二酸 350 ~ 370



醇解



酸解



水解

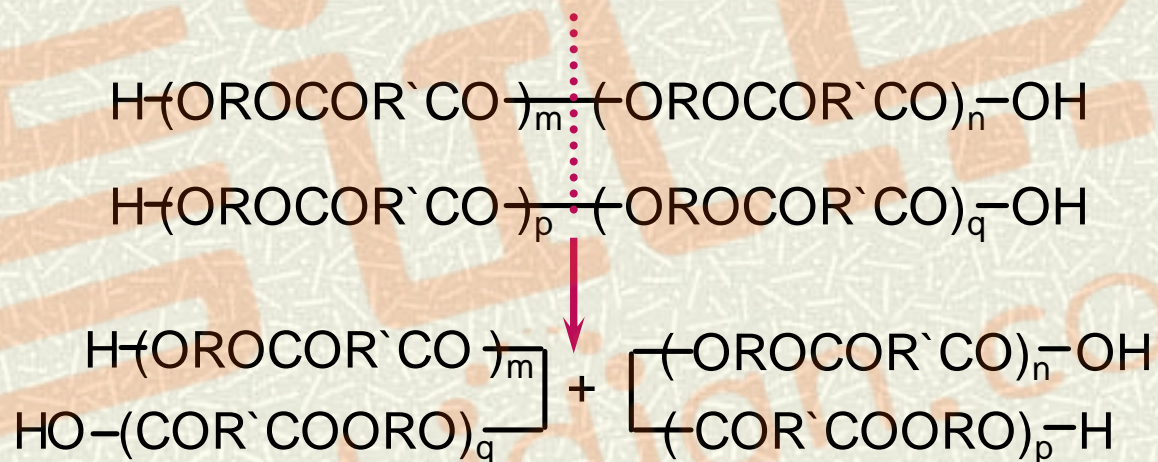


降解反应使分子量降低，在聚合和加工中都可能发生。

2.2 线形缩聚反应机理

链交换反应

聚酯、聚酰胺、聚硫化物的两个分子可在任何地方的酯键、酰胺键、硫键处进行链交换反应。



特点

既不增加又不减少官能团数目，不影响反应程度；
 不影响体系中分子链的数目，使分子量分布更均一；
 不同聚合物进行链交换反应，可形成嵌段缩聚物。



2.3 线型缩聚动力学

说明之一：

研究
动力
学的
目的

研究缩聚反应动力学主要是研究缩聚反应速率及其影响因素。通过动力学研究寻求反应内在规律，便于指导实际生产，提高产率和产品质量。

2.3 线型缩聚动力学

说明之二：

由于高分子反应的复杂性以及缩聚反应种类的多样性，至今尚无法建立普遍适于各种类型缩聚反应的动力学模型和动力学方程。基于此，本讲将简要介绍在缩聚反应动力学研究领域相对成熟并得到普遍认同的**聚酯反应**动力学原理。

2.3 线型缩聚动力学

1. 官能团等活性理论

形成大分子过程中缩聚反应逐步进行；官能团在长短不同碳链的活性不同，所以每一步都有不同速率常数，研究将无法进行

☀ **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。

Flory指出：官能团等活性理论是近似的，不是绝对的。这一理论大大简化了研究处理，可用同一平衡常数表示整个缩聚过程，即可以用两种官能团之间的反应来表征：



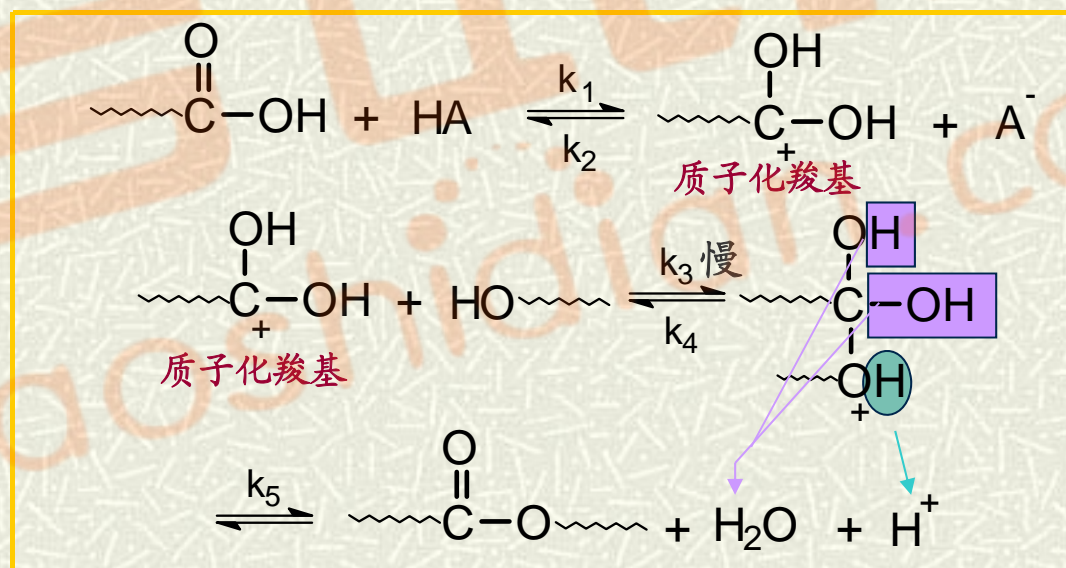
2.3 线型缩聚动力学

2. 线型缩聚动力学

不可逆条件下的缩聚动力学

在不断排出低分子副产物时符合不可逆条件。

以聚酯化反应为例，聚酯是酸催化反应：



2.3 线型缩聚动力学

k_3 是最慢步反应，因不可逆， k_4 暂不考虑。又因 k_1 、 k_2 和 k_5 都比 k_3 大，聚酯化总速率可以用第三步反应速率表示；又因基团活性与分子量无关，所以，聚酯反应速率又可以用羧基消失速率来表示：

$$R_p = -\frac{d[COOH]}{dt} = k_3[C^+(OH)_2][OH] \quad ①$$

$[C^+(OH)_2]$ 是质子化羧基的浓度，难以确定，设法消去

$$K' = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C^+(OH)_2][A^-]}{[COOH][HA]}$$

$$[C^+(OH)_2] = \frac{k_1[COOH][HA]}{k_2[A^-]}$$

代入①式

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1k_3[COOH][OH][HA]}{k_2[A^-]} \quad ②$$

2.3 线型缩聚动力学

考虑催化用酸HA的离解平衡



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

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}} \quad \text{代入②式}$$

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{COOH}][\text{OH}][\text{H}^+]}{k_2 K_{\text{HA}}} \quad \text{③}$$

催化用酸HA:可以是二元酸本身, 但反应较慢;
也可以是外加酸, 如 H_2SO_4 , 大大加速

2.3 线型缩聚动力学

● 自催化缩聚反应

无外加酸，二元酸单体作催化剂，单体和聚合度很低的初期缩聚物，会部分电离出氢离子，参与质子化，起到催化作用；而当反应进行一定的程度后，生成的聚合物不溶于水不发生电离，但聚酯化反应仍然能够进行，推断是因为羧酸经双分子络和起到催化作用。

(1) 羧酸不电离

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

表明自催化的聚酯反应呈三级反应

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

由反应程度 $P = 1 - \frac{N}{N_0}$

羧基数用羧基浓度C代替

2.3 线型缩聚动力学

$C = C_0(1-P)$, 代入上式

$$\frac{1}{(1-P)^2} = 2C_0^2 k t + 1 \quad P \sim t \text{ 关系式}$$

$$\overline{X_n} = \frac{1}{1-P} \quad \text{代入}$$

$$(\overline{X_n})^2 = 2C_0^2 k t + 1 \quad \overline{X_n} \sim t \text{ 关系式}$$

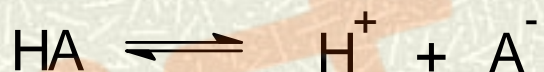
讨论

表明: $(\overline{X_n})^2$ 与反应时间 t 呈线性关系, 以 $(\overline{X_n})^2$ 对 t 作图, 直线的斜率可求得速率常数 k 。

聚合度随反应时间缓慢增加, 要获得高分子量, 需要较长时间;

2.3 线型缩聚动力学

(2) 羧酸部分电离



由平衡关系求得: $[H^+] = [A^-] = K_{HA}^{1/2} [HA]^{1/2}$

设: $[COOH] = [OH] = [HA] = C$

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

得
$$-\frac{dc}{dt} = kc^{5/2}$$
 为二级半反应

$$\overline{X}_n^{3/2} = \frac{3}{2} kc_0^{3/2} t + 1$$

2.3 线型缩聚动力学

● 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酸催化两项组成：

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

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

作为催化剂， $[H^+]$ 不变，且 $k_a[H^+] \gg kC$ ， kC 略去，并令 $k' = k_a[H^+]$ ，
则

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

此时外加酸催化为二级反应

2.3 线型缩聚动力学

积分得 $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k't$

将 $C = C_0(1-P)$ 代入上式

$$\frac{1}{1-P} = k'C_0t + 1$$

$P \sim t$ 关系式

$$\overline{X_n} = k'C_0t + 1$$

$X_n \sim t$ 关系式

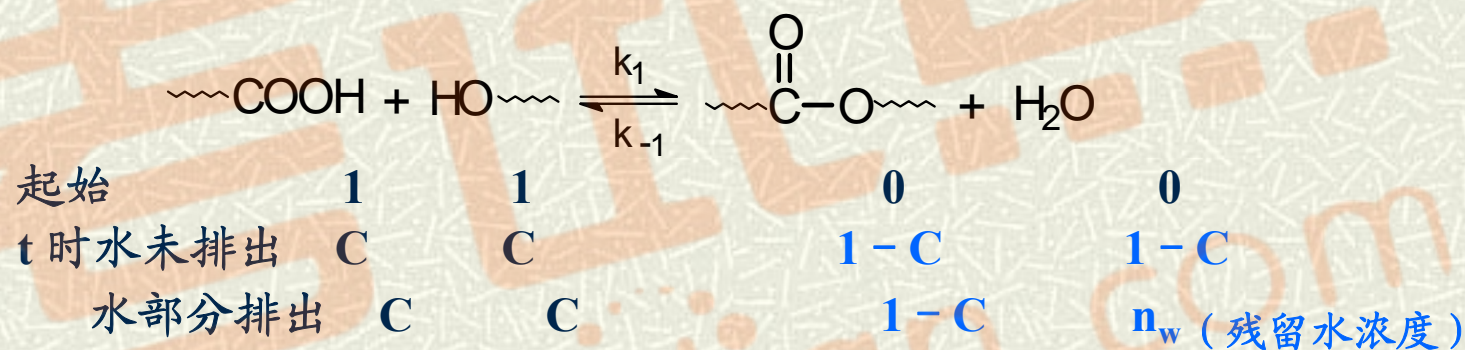
讨论

X_n 与反应时间 t 呈线性关系，由斜率可求得 k'
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

2.3 线型缩聚动力学

◆ 平衡缩聚动力学

聚酯化反应在小分子副产物不能及时排出时，逆反应不能忽视。
令羟基和羧基等量，起始浓度为1，t时浓度为C



聚酯反应速率是正、逆反应速率之差

$$\text{水未排出时} \quad -\frac{dC}{dt} = k_1 C^2 - k_{-1} (1-C)^2$$

$$\text{水部分排出时} \quad -\frac{dC}{dt} = k_1 C^2 - k_{-1} (1-C)n_w$$

2.3 线型缩聚动力学

根据反应程度关系式

$$\therefore C = 1 - P$$

引入平衡常数: $K = k_1 / k_{-1}$, $k_{-1} = k_1 / K$, 代入上两式

整理:

水未排出时:

$$\frac{dP}{dt} = k_1 \left[(1-P)^2 - P^2 / K \right] \quad (\text{A})$$

水部分排出时:

$$\frac{dP}{dt} = k_1 \left[(1-P)^2 - P n_w / K \right] \quad (\text{B})$$

总反应速率与反应程度、平衡常数、低分子副产物含量有关



2.4 线型缩聚物的聚合度

影响缩聚物
聚合度因素

反应程度

平衡常数

官能团数比

控制因素

2.4 线型缩聚物的聚合度

1. 影响聚合度的因素

◆ 反应程度对聚合度的影响

在任何情况下，缩聚物的聚合度均随反应程度的增大而增大。

反应程度受到某些条件的限制 { 可逆反应
原料非等摩尔比

$$\overline{X_n} = \frac{1}{1-P} \quad \text{条件} \quad \text{等摩尔}$$

利用缩聚反应的逐步特性，通过冷却可控制反应程度，以获得相应的分子量。

2.4 线型缩聚物的聚合度

◆ 缩聚平衡对聚合度的影响

在可逆缩聚反应中，平衡常数对 P 和 X_n 有很大的影响，不及时除去副产物，将无法提高聚合度。

密闭体系

两单体等物质的量，小分子副产物未排出

$$\frac{dP}{dt} = k_1 \left[(1-P)^2 - P^2/K \right]$$

正、逆反应达到平衡时，总聚合速率为零，则

$$(1-P)^2 - \frac{P^2}{K} = 0 \quad \text{整理} \quad (K-1)P^2 - 2KP + K = 0$$

$$\text{解方程} \quad P = \frac{K + \sqrt{K}}{K - 1}$$

$P > 1$, 此解无意义

2.4 线型缩聚物的聚合度

$$P = \frac{K - \sqrt{K}}{K + 1} = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1}$$

代入

封闭体系中，
聚合度取决于平衡常数

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-P} = \frac{1}{1 - \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1}} = \sqrt{K} + 1$$

即

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

在密闭体系 { 聚酯化反应, $K = 4$, $P = 0.67$, \bar{X}_n 只能达到 3
聚酰胺反应, $K = 400$, $P = 0.95$, 21
不可逆反应, $K = 10^4$, $P = 0.99$, 101

非密闭体系

在实际操作中, 要采取措施排出小分子 { 减压
加热
通 N_2 , CO_2

2.4 线型缩聚物的聚合度

两单体等物质的量，小分子部分排出时 残留水浓度

$$\frac{dP}{dt} = k_1 [(1-P)^2 - P n_w / K]$$

平衡时 $(1-P)^2 = \frac{P n_w}{K}$ 倒置 $\frac{1}{(1-P)^2} = \frac{K}{P n_w}$

$$\therefore \overline{Xn} = \frac{1}{1-P} = \sqrt{\frac{K}{P n_w}}$$

当 $P \rightarrow 1$ (> 0.99) 时

$$\overline{Xn} = \sqrt{\frac{K}{n_w}}$$

缩聚平衡方程

近似表达了 \overline{Xn} 、 K 和 n_w 三者之间的定量关系

结论：聚合度与平衡常数平方根成正比，与含水量平方根成反比。

2.4 线型缩聚物的聚合度

在生产中，要使 $X_n > 100$ ，不同反应允许的 n_w 不同

	K值	n_w (mol / L)
聚酯	4	$< 4 \times 10^{-4}$ (高真空度)
聚酰胺	400	$< 4 \times 10^{-2}$ (稍低真空度)
可溶性酚醛	10^3	可在水介质中反应

2. 线形缩聚物聚合度的控制

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；因为缩聚物的分子两端仍保留着可继续反应的官能团。

➡ 有效控制方法：端基封锁

使其在能获得符合使用要求分子量聚合物前提下，适当偏离等物质的量，使分子链两端带上相同官能团

在两官能团等物质的量的基础上 { 使某一单体稍稍过量
或加入少量单官能团物质

2.4 线型缩聚物的聚合度

分三种情况进行讨论:

★单体aAa和bBb（两种二元化合物）反应，其中bBb稍过量

令 N_a 、 N_b 分别为官能团a、b的起始数，则两种单体的官能团数之比为：

$$r = \frac{N_a}{N_b} < 1 \quad \text{称为基团数之比（是官能团数之比）}$$

bBb单体的分子过量摩尔分数 q （是分子数之比）为：

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

$$\therefore r = \frac{1}{q+1} \quad \text{r-q 关系式}$$

下一步要求出聚合度 X_n 与 r (或 q)、反应程度 P 的关系式

2.4 线型缩聚物的聚合度

设官能团a的反应程度为 P

则 a官能团的反应数为 N_aP (也是b官能团的反应数)

a官能团的残留数为 $N_a - N_aP$

b官能团的残留数为 $N_b - N_aP$

a、b官能团的残留总数为 $N_a + N_b - 2N_aP$

残留的官能团总数分布在大分子的两端，而每个大分子有两个官能团

则，体系中**大分子总数**是端基官能团数的一半：

$$(N_a + N_b - 2N_aP) / 2$$

体系中结构单元数等于单体分子数 $(N_a + N_b) / 2$

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

表示了 $\overline{X_n}$ 与 P 、 r 或 q 之间的定量关系式

2.4 线型缩聚物的聚合度

讨论 $\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} = \frac{q+2}{q+2(1-P)}$ 的两种极限情况:

- 当原料单体等物质的量时
即 $r = 1$ 或 $q = 0$

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

- 当 $P = 1$ 时, 即官能团 a 完全反应

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

2.4 线型缩聚物的聚合度

☀ aAa、bBb等物质的量，另加少量单官能团物质Cb

N_c 为单官能团物质Cb的分子数

基团数比和过量摩尔分数定义为： $r = \frac{N_a}{N_a + 2N_c}$ $q = \frac{N_c}{N_a} = \frac{2N_c}{N_a}$

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

aAa单体的官能团a的残留数 $N_a - N_a P$

bBb单体的官能团b的残留数 $N_b - N_a P = N_a - N_a P$

两单体官能团(a + b)的残留数 $2(N_a - N_a P)$

体系中的大分子总数

$$\frac{2(N_a - N_a P) + 2N_c}{2} = N_a + N_c - N_a P$$

体系中的结构单元数（即单体数）

$$N_a + N_c$$

2代表1分子Cb中的1个基团b相当于一个过量bBb分子双官能团的作用

2.4 线型缩聚物的聚合度

$$\begin{aligned}\overline{X_n} &= \frac{N_a + N_c}{N_a + N_c - N_a P} = \frac{2(N_a + N_c)}{2(N_a + N_c - N_a P)} \\ &= \frac{N_a + (N_a + 2N_c)}{N_a + (N_a + 2N_c) - 2N_a P} = \frac{1+r}{1+r-2rP}\end{aligned}$$

和前一种情况相同，只是 r 和 q 表达式不同

✧ aRb 加少量单官能团物质 C_b (分子数为 N_c) 反应
摩尔系数和分子过量分率如下：

$$r = \frac{N_a}{N_a + N_c} \qquad q = \frac{N_c}{N_a}$$

2.4 线型缩聚物的聚合度

体系中的大分子数 $N_a - N_a P + N_c$

体系中的结构单元数（即单体数） $N_a + N_c$

$$\overline{X_n} = \frac{N_a + N_c}{N_a - N_a P + N_c} = \frac{1}{1 - rP} = \frac{1 + q}{1 + q - P}$$

当a的反应程度为 $P = 1$ 时, $\overline{X_n} = \frac{1}{1 - r}$

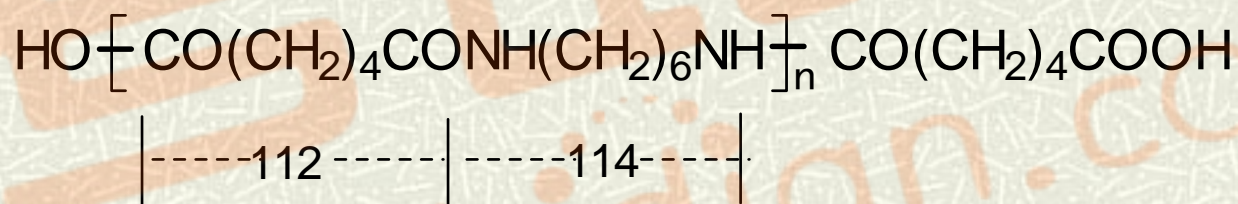
小
结

- 三种情况都说明，聚合度 X_n 与 P 、 r (或 q) 密切相关
- 官能团的极少过量，对产物分子量就有显著影响
- 线形缩聚中，要得到高分子量，必须保持严格的等摩尔比

2.4 线型缩聚物的聚合度

例题：生产尼龙-66，想获得 $M_n=13500$ 的产品，采用己二酸过量的办法，若使反应程度 $P=0.994$ ，试求己二胺和己二酸的配料比和己二酸过量分率。

解：当己二酸过量时，尼龙-66的分子结构为



结构单元的平均分子量 $M_0 = \frac{112 + 114}{2} = 113$

则平均聚合度 $\bar{X}_n = \frac{13500 - 146}{113} = 118$

末端基团OH和
 $\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
的质量

2.4 线型缩聚物的聚合度

当反应程度 $P = 0.994$ 时, 求 r 值:

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

求 r (配料比)

求 q (过量分率)

$$118 = \frac{1+r}{1+r-2 \times 0.994r}$$

己二胺和己二酸的配料比 $r = 0.995$

$$118 = \frac{q+2}{q+2(1-0.994)}$$

己二酸的分子过量分率 $q = 5.0 \times 10^{-3}$

2.5 分子量分布

Flory应用统计方法，根据官能团等活化理论，推导出线形缩聚物的分子量分布。

对于aRb型单体的线型缩聚物，以羧基为例：

$$P = \frac{\text{以参加反应的羧基数}}{\text{起始反应的羧基数}} = \text{构成一个酯键的几率}$$

$$1 - P = \frac{\text{未参加反应的羧基数}}{\text{起始反应的羧基数}} = \text{不成酯键的几率}$$

对于x-聚体的大分子



2.5 分子量分布

其中含有 $(x-1)$ 个酯键，和一个羧基不反应的情况

构成 x -聚体的几率为 $(x-1)$ 次成键几率和一次不成键几率的总乘积

$$P^{x-1}(1-P)$$

如果体系中有 N 个聚合物分子， x -聚体的分子数目为 N_x

$$\frac{N_x}{N} = P^{x-1}(1-P)$$

$$N_x = NP^{x-1}(1-P)$$

x -聚体的数量分布函数

若起始单体总数为 N_0 ，则反应程度为 P 时 $P = \frac{N_0 - N}{N_0}$

聚合物的分子数为 $N = N_0(1-P)$ 代入上式

2.5 分子量分布

$$N_x = N_0 P^{x-1} (1-P)^2 \quad \text{Flory分布式}$$

表示线型缩聚体系在反应程度为P时，以摩尔数计的分子量分布函数在任何反应阶段，没有反应的单体 ($x = 1$) 的理论数量为

$$N_1 = N_0 (1-P)^2$$

可求出不同反应程度时的未反应单体的理论数量，如

反应程度 P	N_1 数量
0	N_0
0.5	$0.25 N_0$
0.9	$0.01 N_0$
0.99	$0.0001 N_0$
1	0

也可以求出任何反应阶段、任何聚体在不同反应程度时的理论数量

2.5 分子量分布

如果忽略大分子的端基质量，则 x -聚体的分子量就与 x 成正比。

设： W_x 为 x -聚体的质量

W 为体系中大分子的总质量

则， x -聚体的质量分数为：

x -聚体的分子量

x -聚体的分子数

$$\frac{W_x}{W} = \frac{\overbrace{x M_0} \quad \underbrace{N_x}}{\underbrace{N_0 M_0}} = \frac{x N_0 P^{x-1} (1-P)^2}{N_0}$$

结构单元数
(单体数)

结构单元
分子量

$$\frac{W_x}{W} = x P^{x-1} (1-P)^2$$

x -聚体的质量分布函数

2.5 分子量分布

数均聚合度为:

$$\bar{X}_n = \frac{\sum N_x x}{\sum N_x} = \frac{\sum x N_0 (1-P)^2 P^{(x-1)}}{N_0 (1-P)} = \frac{\sum x (1-P)^2 P^{(x-1)}}{1-P} = \frac{\sum w_x}{1-P} = \frac{1}{1-P}$$

质均聚合度为:

$$\bar{X}_w = \frac{\sum x^2 N_x}{\sum x N_x} = \frac{\sum x^2 N_0 (1-P)^2 P^{(x-1)}}{\sum x N_0 (1-P)^2 P^{(x-1)}} = \frac{\sum x^2 P^{(x-1)} (1-P)^2}{\sum x (1-P)^2 P^{(x-1)}} = \frac{1+P}{1-P}$$

分子量分布宽度为: $\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + P \approx 2$

macromolecule chemistry

高分子化学

教材：《高分子化学》潘祖仁主编

40h

2.6 体型缩聚

1. 体型缩聚

体型缩聚的含义

指—2官能度单体与另一官能度大于2的单体先进行支化而后形成交联结构的缩聚过程。体型缩聚的最终产物称为**体型缩聚物**。

体型缩聚物的结构与性能

分子链在三维方向发生键合，结构复杂；
不溶不熔、耐热性高、尺寸稳定性好、力学性能强；

2.7 体型缩聚

体型缩聚的特征

反应进行到一定程度时会出现凝胶化现象：

在交联型逐步聚合反应中，随聚合反应的进行，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，可看到具有弹性的凝胶或不溶性聚合物的明显生成。这一现象称为凝胶化；开始出现凝胶化时的反应程度（临界反应程度）称为凝胶点（*Gel Point*），用 P_c 表示。

体型缩聚的中心问题之一是关于凝胶点的理论。

2.7 体型缩聚

根据 $P-P_c$ 关系，体型聚合物分为三个阶段：

$\left\{ \begin{array}{l} P < P_c, \text{ 甲阶聚合物, 良好的溶、熔性能} \\ P \rightarrow P_c, \text{ 乙阶聚合物, 溶解性变差, 仍能熔融} \\ P > P_c, \text{ 丙阶聚合物, 不溶、不熔} \end{array} \right.$	}	预聚物
---	---	-----

出现凝胶点时，并非所有的功能基都已反应，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)**。

交联高分子既不溶解也不熔融，加热也不会软化流动，称为**热固性高分子 (Thermoset)**。

热固性聚合物的生产一般分两阶段进行：

{	<p>预聚物制备阶段：先制成预聚物 (prepolymer)（分子量500~5000）线型或支链型，液体或固体，可溶可熔</p> <p>交联固化阶段：预聚物的固化成型。 在加热加压条件下进行。</p>
---	---

2.7 体型缩聚

根据预聚物性质与结构不同分为：无规预聚体和结构预聚体。

无规预聚体

早期热固性聚合物一般由二官能度单体与另一官能度大于2的单体聚合而成。反应第一阶段使反应程度低于凝胶点 ($P < P_c$)，冷却，停止反应，即成预聚体。这类预聚体中未反应的官能团无规排布，经加热，可进一步反应，无规交联起来。第二阶段受热成型时，预聚体进一步完成聚合反应。

结构预聚体

比较新型的热固性聚合物为基团结构比较清楚的特殊设计的预聚体。这类预聚体具有特定的活性端基或侧基。结构预聚体

往往是线型低聚物，一般不进行进一步聚合或交联，第二阶段交联固化时，需另加入催化剂（固化剂）。

2.7 体型缩聚

说明:

1. 预聚物制备阶段和交联固化阶段，凝胶点的预测和控制都很重要。凝胶点是体型缩聚中的重要指标。预聚阶段，反应程度如果超过凝胶点，将使预聚物固化在聚合釜内而报废。预聚物应用阶段，则须掌握适当的固化时间，即到达凝胶点的时间。
2. 实验测定时通常以聚合混合物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

2. 凝胶点的预测

(1) Carothers (卡洛泽斯) 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 。

分两种情况讨论:

① 两官能团等物质的量

- 单体的平均官能度: \bar{f}

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

2.7 体型缩聚

例如，求2 mol甘油 ($f=3$) 和 3 mol 苯酐 ($f=2$) 的平均官能度。

$$\bar{f} = \frac{3 \times 2 + 2 \times 3}{2 + 3} = \frac{12}{5} = 2.4$$

● 凝胶点与平均官能度的关系

设：体系中混合单体的起始分子总数为 N_0

则起始官能团数为 $N_0 \bar{f}$

t 时体系中残留的分子数为 N

则凝胶点以前反应消耗的官能团数为 $2(N_0 - N)$ 。

根据反应程度的定义， t 时参加反应的官能团数除以起始官能团数即为反应程度

反应每一步消耗两个官能团，所以，反应消耗的官能团数为 $2(N_0 - N)$

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2N}{\bar{f} N_0} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f} \bar{X}_n} \quad (\bar{X}_n = N_0/N)$$

2.7 体型缩聚

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

出现凝胶化时，
Carothers 认为 $X_n \rightarrow \infty$
这是其理论基础

则凝胶点时的临界反应程度为：



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

Carothers方程

上述例子的凝胶点为

$$P_c = \frac{2}{2.4} = 0.833 \quad \text{实测 } P_c < 0.833$$

产生误差所原因：

实际上，凝胶时 X_n 并非无穷大，仅为几十，这是 Carothers 理论的缺点。

2.7 体型缩聚

再如，1 mol甘油和 5 mol 苯酐反应，若按上式计算：

$$\bar{f} = \frac{3 \times 1 + 2 \times 5}{1 + 5} = 2.17 \quad P_c = \frac{0.922}{922}$$

实际上，1 mol 甘油和 3 mol 苯酐反应后，端基被封锁，余下的 2 mol 苯酐不再反应，上述结果是错误的。对于不等摩尔的情况，用上述方法计算是不适用的。

② 两官能团不等物质的量

对于两单体官能团不等物质的量，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

$$\text{对于上述情况,} \quad \bar{f} = \frac{2 \times 3}{1 + 5} = 1$$

这样低的平均官能度，表明体系只生成低分子物，不会凝胶化

2.7 体型缩聚

实例

(i) 1mol HO-R-OH + 1mol HOOC-R' -COOH

$$\bar{f} = (1 \times 2 + 1 \times 2) / (1 + 1) = 2, \quad P_c = 1$$

不会凝胶化

(ii) 2mol 丙三醇 + 2mol 邻苯二甲酸

$$\bar{f} = (2 \times 3 + 2 \times 2) / (2 + 2) = 2.5, \quad P_c = 2 / 2.5 = 0.833$$

实验值~0.8

(iii) 1mol 丙三醇 + 5mol 邻苯二甲酸 (不等量实例)

$$\bar{f} = 2(1 \times 3) / (1 + 5) = 1.0$$

难以生成聚合物

2.7 体型缩聚

这种平均官能度计算方法也适用于两种以上单体非等物质质量的情况。

对于A、B、C三种单体组成的体系：

分子数分别为 N_a 、 N_b 、 N_c

官能度分别为 f_a 、 f_b 、 f_c

单体A和C含有相同的官能团（a）

且a官能团总数少于b官能团总数（即官能团 b过量）

单体平均官能度按下式计算：

$$\bar{f} = \frac{2(N_a f_a + N_c f_c)}{N_a + N_b + N_c}$$

式中的2是考虑了参与反应的还有等量的B官能团。

● 计算举例

2.7 体型缩聚

例如：根据醇酸树脂配方计算 P_c 。

	官能度	分子	摩尔数	官能团摩尔数
亚麻油酸	1	1.2	0.8	4.2
苯酐	2	1.5	1.8	
甘油	3	1.0	1.2	4.4
1, 2-丙二醇	2	0.7	0.4	

羧基官能团数少于羟基，以羧基计算平均官能度

$$\bar{f} = \frac{2(1.2 \times 1 + 1.5 \times 2)}{1.2 + 1.5 + 1.0 + 0.7} = 1.909$$

$\bar{f} < 2$ 不形成凝胶

$$\bar{f} = \frac{2(0.8 \times 1 + 1.8 \times 2)}{0.8 + 1.8 + 1.2 + 0.4} = 2.095$$

$$P_c = \frac{2}{2.095} = 0.955$$

2.7 体型缩聚

Carothers方程在线形缩聚中聚合度计算的应用

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

整理

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - P f}$$

例如

	单体摩尔数	官能团摩尔数	
己二胺	1	2	
己二酸	0.99	1.98	} 1.99
己 酸	0.01	0.01	

2.7 体型缩聚

$$\bar{f} = \frac{2 \times 1.99}{1 + 0.99 + 0.01} = 1.99$$

当反应程度 $P = 0.99$ 或 0.995 时

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - 0.99 \times 1.99} = 67$$

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - 0.995 \times 1.99} = 100$$

注意:

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - P\bar{f}}$$

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

2.7 体型缩聚

凝胶点理论小结

1. Carothers法

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

其中

$$\begin{cases} \text{等基团数时} & \bar{f} = \frac{\sum f_i N_i}{\sum N_i} = \frac{f_a N_a + f_b N_b + \dots}{N_a + N_b + \dots} \\ \text{非等基团数时} & \bar{f} = \frac{2(N_a f_a + N_c f_c)}{N_a + N_b + N_c} \end{cases}$$

2. Flory法（见后面内容，在此讲略）

动力学，热
力学特征

2.6 逐步聚合方法

逐步聚合方法的原则和措施

- ① 原料要尽可能纯净;
- ② 单体按照化学计量配制，加微量官能团物质或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，使反应向聚合物方向进行。

2.6 逐步聚合方法

☀ 逐步聚合方法

熔融缩聚

指反应温度高于单体和缩聚物熔点，反应体系处于熔融状态下进行反应

溶液缩聚

指单体加适当催化剂在溶剂（包括水）中的缩聚反应

界面缩聚

指两种单体分别溶解于两不互溶的溶剂中，反应在界面上进行的缩聚

固相缩聚

指单体或低聚物在熔点以下温度进行的缩聚反应

2.6 逐步聚合方法

熔融缩聚

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。

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。

2.6 逐步聚合方法

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。

2.6 逐步聚合方法

特点:

- ▲ 反应温度高（ $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ）；
- ▲ 反应时间长；
- ▲ 反应后期需高真空。

优点：产品纯净

缺点：对原料纯度要求高；需高真空，对设备要求高；副反应易。

2.6 逐步聚合方法

溶液缩聚

单体在在溶液中进行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；
- ▲ 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。

2.6 逐步聚合方法

优点:

- ▲ 反应温度低, 副反应少;
- ▲ 无需高真空, 反应设备较简单;

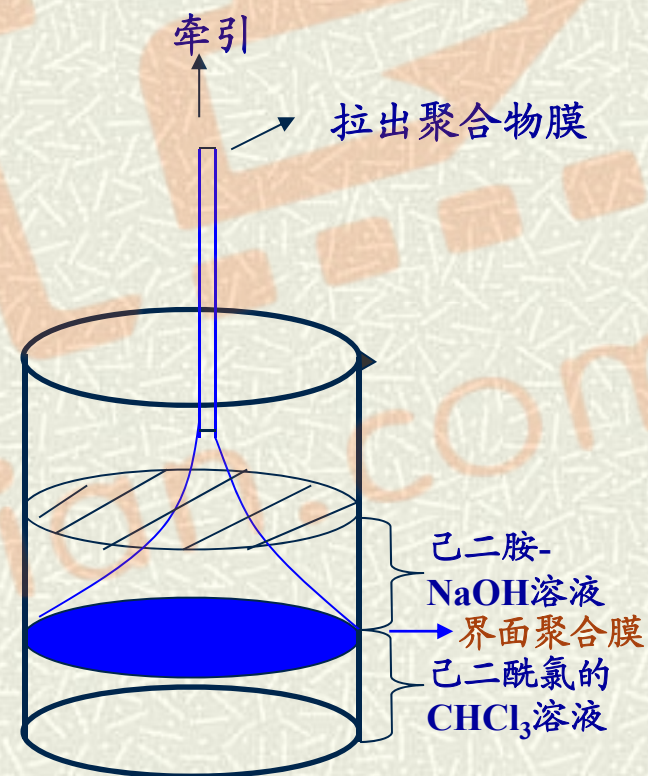
缺点:

- ▲ 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。

2.6 逐步聚合方法

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。



2.6 逐步聚合方法

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
- (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。

2.6 逐步聚合方法

固相缩聚

在玻璃化温度以上，熔点以下的固态所进行的缩聚。
是以上3种方法的补充。

2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

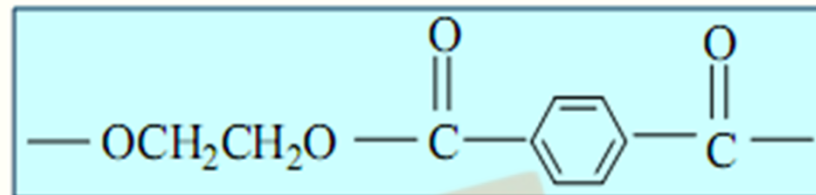
1) 聚酯 (Polyester) 主链上有 $-C(O)O-$ 酯基团的杂链聚合物

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：分脂族、芳族；饱和、不饱和；线形和体形。

- ❖ 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，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, PET)



聚对苯二甲酸乙二醇酯 (熔点258℃)

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。

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。

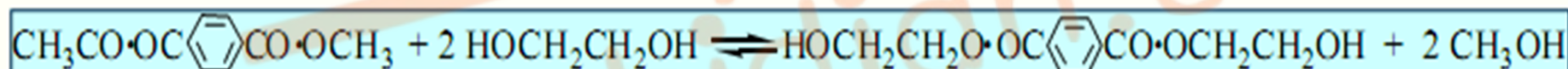
涤纶生产的工艺路线:

酯交换法

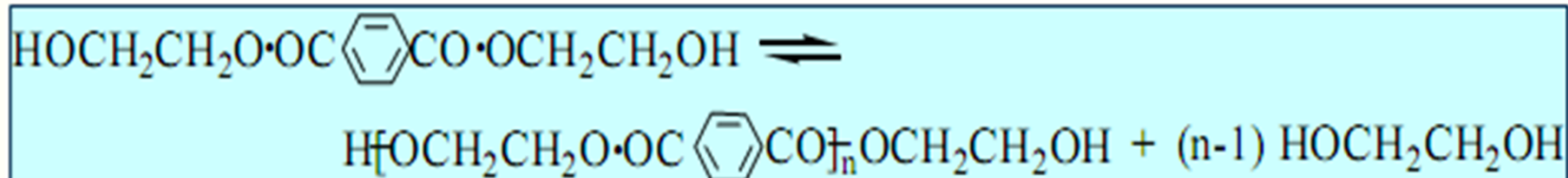
- ❖ 甲酯化: 对苯二甲酸与甲醇反应生成对苯二甲酸二甲酯 (DMT);



- ❖ 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。



涤纶生产的工艺路线:

直接酯化法

高纯度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 $n=1-4$ ）聚对苯二甲酸乙二醇酯，而后在 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 (PET) 的优点及应用:

聚酯长丝

1. 纤维: 世界上约1/2的合成纤维是用PET制造的。

2. 片材和薄膜

PET片材是继PVC片材之后, 用于医药品包装的片材, 而在欧洲一些国家禁止PVC用于一次性包装之后, PET更成为主要的医药品包装用片材。

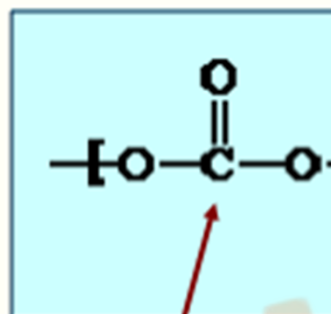
PET薄膜用于医疗用器具、精密仪器、电器元件的高档包装材料和录音带、录像带、电影胶片、计算机软磁盘及感光胶片等的基材, 还可以制成拉伸薄膜用于各类产品的包装。

3. 瓶用树脂

(1) PET在包装中主要还制成瓶类容器用于充气饮料及纯净水等的包装, 其特点是重量轻、强度高、韧性好、透明度高。

(2) 结晶的PET树脂是目前较好的耐热包装材料, 适用于冷冻食品及微波处理的食品容器, 以及热灌装食品的包装。

2) 聚碳酸酯 (Polycarbonate, PC)



碳酸酯基



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**。由于其抗冲性能和透明性特好，是热塑性塑料中最好的品种之一，PC可用作门窗玻璃，PC层压板广泛用于银行、使馆、拘留所和公共场所的防护窗，用于飞机舱罩，工业安全档板和防强玻璃。

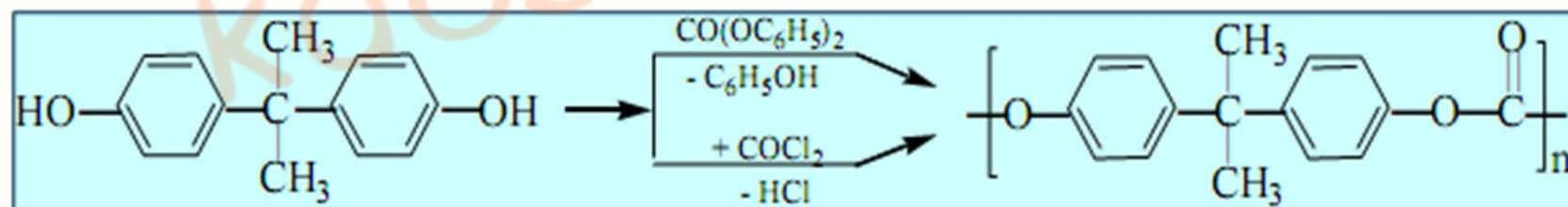
生产方法:

❖ 酯交换法

以双酚A和碳酸二苯酯为原料熔融缩聚。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（如二氯甲烷）进行界面缩聚。界面缩聚不可逆，并不要求严格等当量比。加少量单官能团苯酚进行端基封锁，控制分子量。



3) 聚酰胺 (Polyamide, PA)

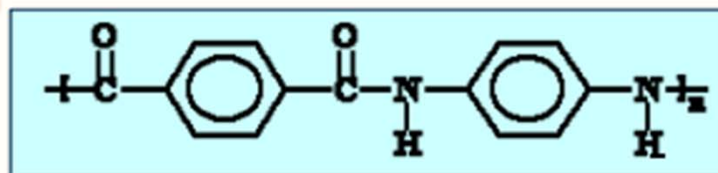
主链中含有酰胺基团 ($-\text{NHCO}-$) 的杂链聚合物

聚酰胺化特点：一是胺基活性比羟基高，并不需要催化剂；另一是K较大（400），可在水介质中预缩聚。

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：

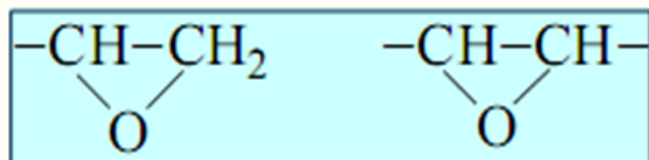
- ❖ 2-2系列（二元胺-二元酸）：如尼龙-66，多采用熔融缩聚法合成。如改用二酰氯，则可选用界面缩聚法。
- ❖ 2-系列（内酰胺或氨基酸）：如尼龙-6，内酰胺选用开环聚合， ω -氨基酸则进行自缩聚。。

❖ 全芳聚酰胺



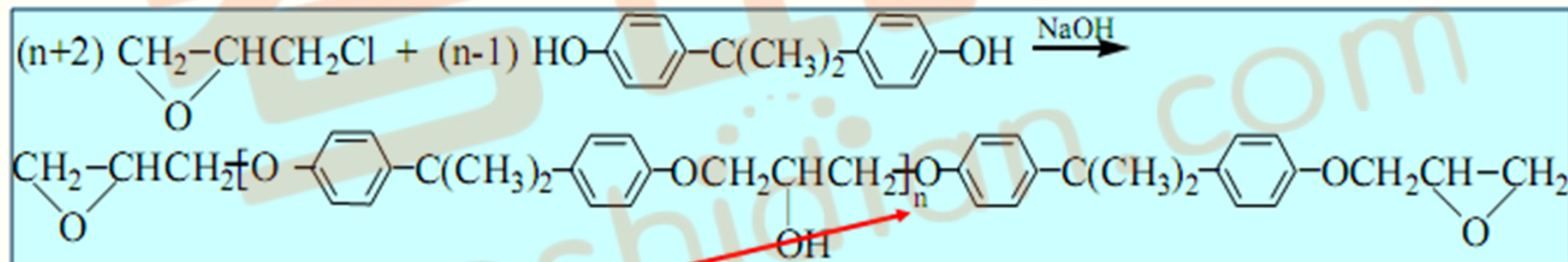
聚酰胺主链中引入芳环，增加耐热性和刚性。

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

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

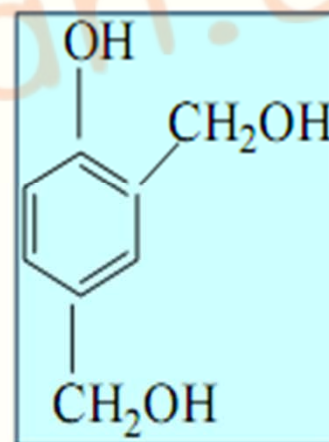
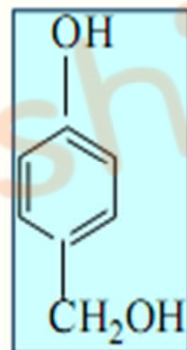
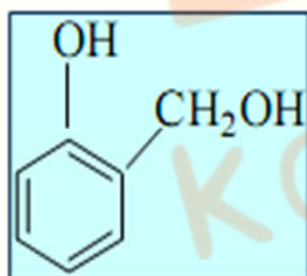
酚醛反应有2类催化剂，相应有2类树脂：

- 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。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，酚过量），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。

Wallace H. Carothers, 1896~1937



- ✓ 1924年伊利诺伊大学有机化学博士学位。在该校任教两年后到哈佛大学教授有机化学。
- ✓ 1928年担任杜邦公司有机化学部负责人。
- ✓ 1935年2月28日在杜邦公司成功地合成了尼龙66。
- ✓ 1936年当选为美国科学院院士。
- ✓ 遗憾的是尼龙的发明人没能看到尼龙的实际应用。由于卡罗瑟斯一向精神抑郁，总认为自己是一个失败者，加之1936年他的孀生姐姐去世，卡罗瑟斯于1937年4月29日在美国费城一家饭店里饮用了掺有氰化钾的柠檬汁自杀身亡。

主要成果:

1. 合成出氯丁二烯及其聚合物。
2. 以己二酸与己二胺为原料制得尼龙—66。

Paul J. Flory (1910-1985)

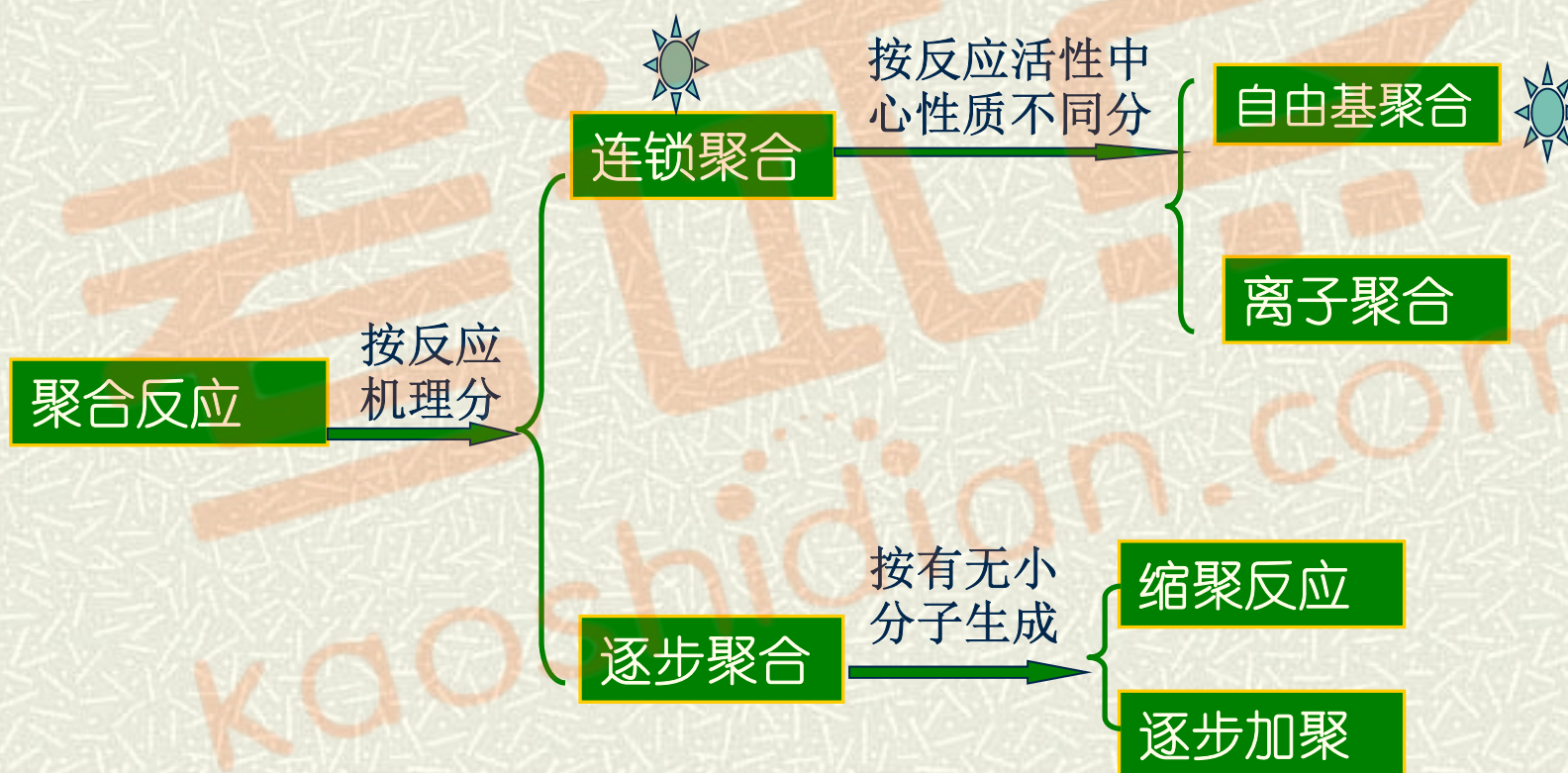


- ✓ 1934年在俄亥俄州州立大学获物理化学博士学位，后任职于杜邦公司，进行高分子基础理论研究。
- ✓ 1953年当选为美国科学院院士。
- ✓ Flory在分子物理化学方面的贡献，几乎遍及各个领域，是高分子科学理论的主要开拓者和奠基人之一。著有《高分子化学原理》和《长链分子的统计力学》等。
- ✓ 1974获诺贝尔化学奖。

macromolecule chemistry

高分子化学

Chapter 3 Free Radical Polymerization



高分子化学

有机玻璃制品



(有机玻璃画)



高分子化学



聚乙烯 PE

聚丙烯 PP

聚苯乙烯 PS

聚丙烯腈 PAN

有机玻璃 PMMA

聚醋酸乙烯 PVAc

聚四氟乙烯 PTFE

聚氯乙烯 PVC

自由基反应聚合

自由基聚合反应实例之一：有机玻璃的制备

反应表达式

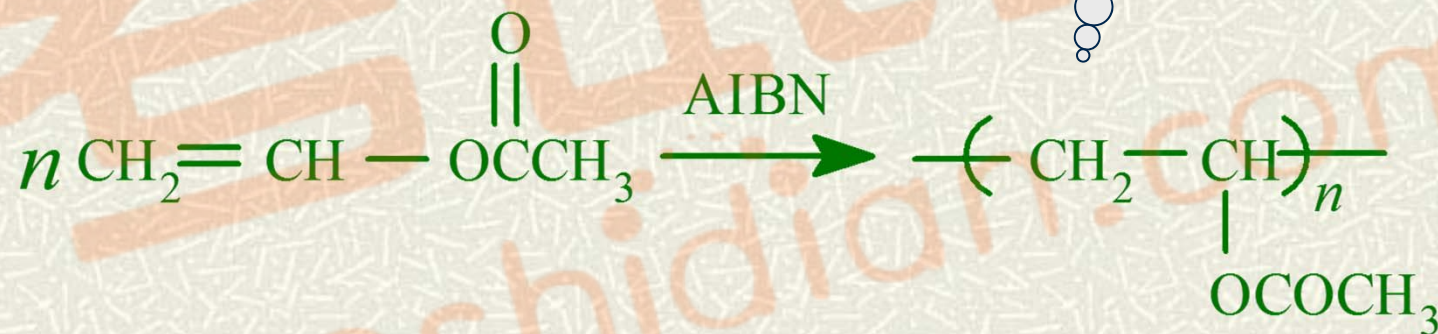
甲基丙烯酸甲酯在引发剂（偶氮二异丁腈或过氧化二苯甲酰）引发下，按自由基聚合机理进行反应。



有机玻璃是甲基丙烯酸甲酯通过聚合方法所得制品。最突出性能是具有很高透明度，透光率达92%，其密度小，耐冲击强度高，低温性能优异，是光学仪器和航空工业的重要原料。又因其具有着色后色彩鲜艳夺目特点，被广泛用做装饰材料。此外，还可用于做外科手术用具、绝缘材料。

实例之二：涂料聚醋酸乙烯酯的制备

聚合反应式



用作建筑涂料
和建筑黏合剂

聚醋酸乙烯酯是在引发剂（偶氮二异丁腈或过氧化二苯甲酰）引发下，由醋酸乙烯酯为原料按自由基聚合反应机理聚合制得。

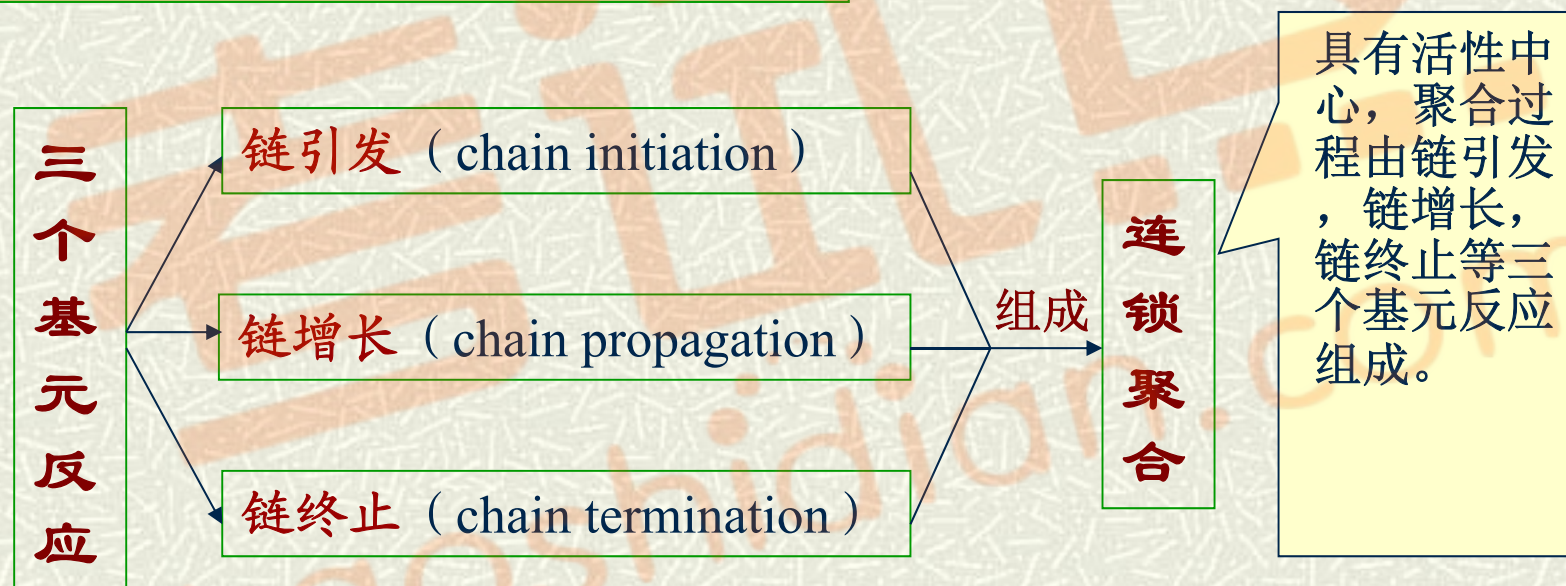
Chapter 3 Free Radical Polymerization

[目的要求]

- 掌握连锁聚合的单体种类、自由基聚合机理；掌握引发剂效率、诱导分解和笼闭效应、自动加速现象、阻聚和缓聚及等基本概念；自由基聚合微观动力学方程的建立及推导方法。
- 熟悉自由基聚合反应特征、引发剂的种类和引发作用、引发剂分解动力学、聚合速率及聚合动力学研究方法、阻聚剂的种类及代表性化合物。
- 了解引发剂的选择方法、了解热引发聚合、光引发聚合、辐射聚合等聚合方法；了解分子量和链转移反应、动力学链长。

3.1 加聚和连锁聚合反应 Chain Reaction

3.1.1 概述

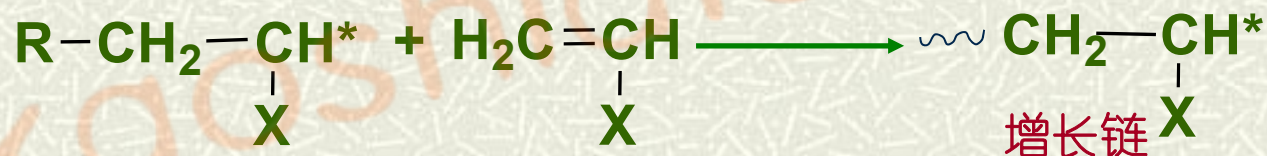
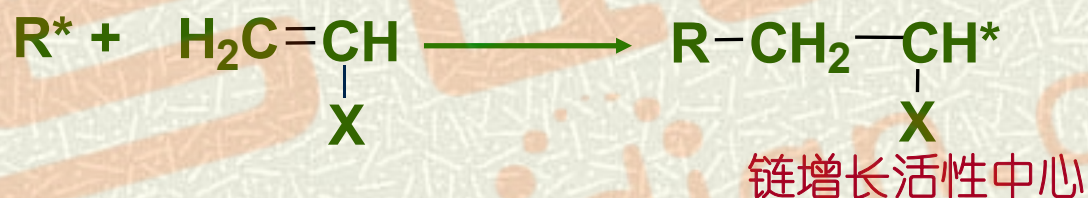


聚合过程中也可能存在另一个基元反应——**链转移反应** (chain transfer reaction); 链转移反应对聚合物的分子量、结构和聚合速率产生影响。

3.1 加聚和连锁聚合反应

大多数的加聚反应按连锁机理进行

以乙烯基单体聚合为例



3.1 加聚和连锁聚合反应

3.1.2 连锁聚合反应分类

活性中心 (reactive center)

可以是**自由基**、**阳离子**和**阴离子**，它进攻单体的双键，使单体的 π 键打开，与之加成，形成单体活性种，而后进一步与单体加成，促使链增长。

连锁聚合反应

依据**活性种**的不同

自由基聚合

阳离子聚合

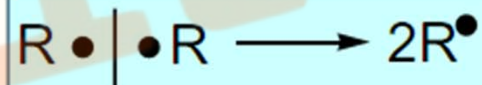
阴离子聚合

3.1 加聚和连锁聚合反应

活性中心的形成

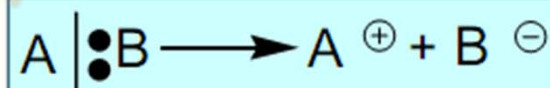
——共价键（Covalent bond）的断裂

❖ 均裂（Homolysis）



均裂结果：共价键上一对电子分属两个基团，带独电子的基团呈中性，称为自由基。

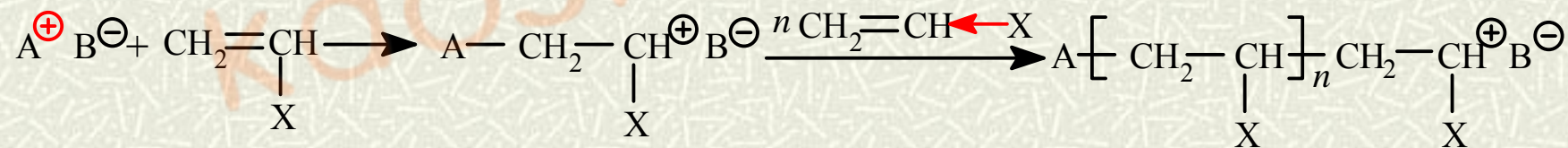
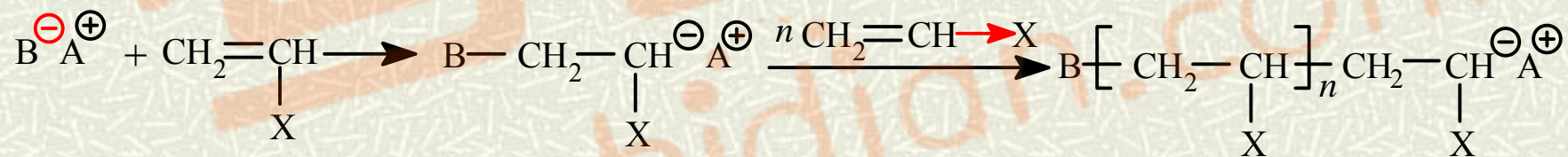
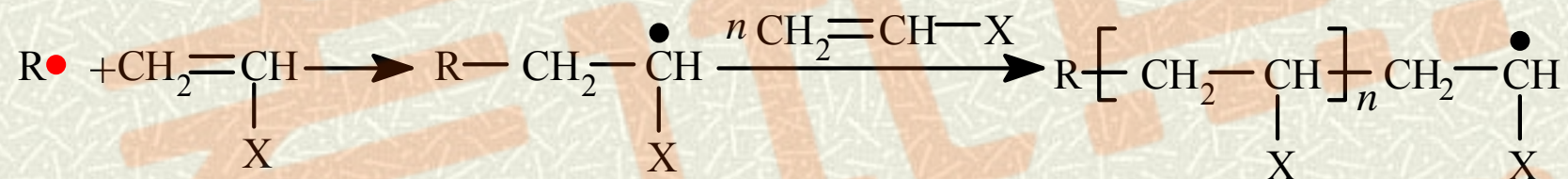
❖ 异裂（Heterolysis）



异裂结果：共价键上一对电子全部归属于某一基团，形成阴离子；另一缺电子的基团则成为阳离子。

3.1 加聚和连锁聚合反应

三种连锁聚合示例



3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

3.2.1 连锁聚合的单体

发生连锁聚合反应的单体大致分为三类：含碳碳双键的单烯类和共轭双烯类单体；羰基化合物和杂环化合物。

单体聚合的条件

热力学方面：单体和聚合物的自由焓差 ΔG 应小于零。

动力学方面：需有适当的引发剂、温度等动力学条件。

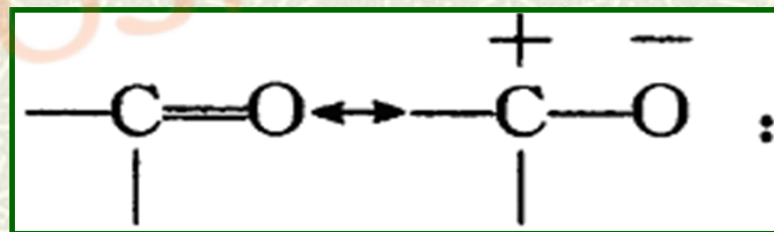
3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

单体的聚合能力和对不同聚合机理的选择

烯类单体聚合能力的差异和聚合机理的不同主要取决于双键碳原子上取代基的种类、数量和位置，也就是取代基的**电子效应**（诱导效应、共轭效应）和**空间位阻效应**。

电子效应

醛、酮中的羰基 π 键异裂后，具有类似离子的特性，可发生阴离子或阳离子聚合，不能进行自由基聚合。



3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

❖ 杂环 (Heterocyclics) : 如环醚、环酰胺、环酯等

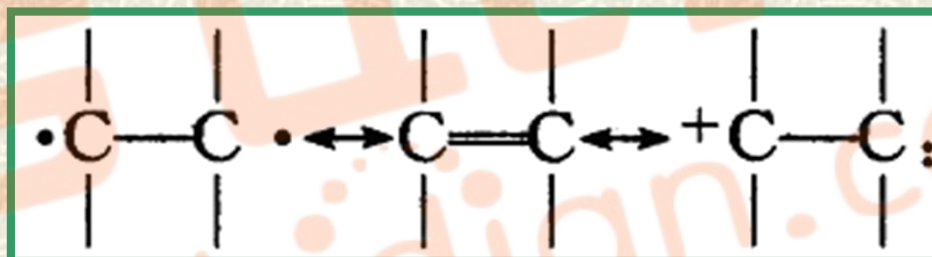
C-Z 单键不对称, 异裂后具有类似于离子的特性, 可由阴离子或阳离子引发剂来引发聚合, 不能进行自由基聚合。



3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

烯类单体的碳-碳 π 键与羰基不同，既可均裂，也可异裂，故可以进行自由基聚合或离子聚合（阴离子聚合、阳离子聚合）。

均裂

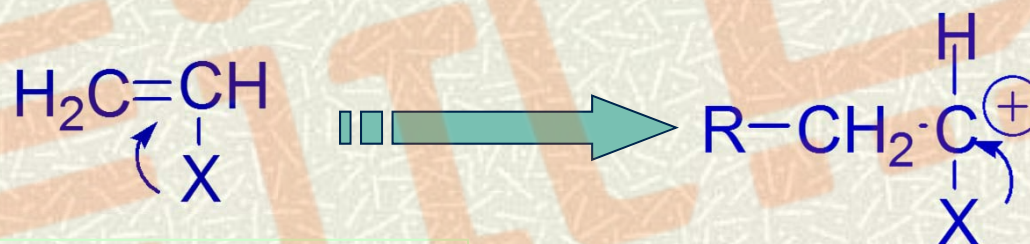


异裂

乙烯基单体取代基的诱导效应和共轭效应能改变双键的电子云密度，对所形成的活性种的稳定性有影响，从而决定着对自由基、阳离子或阴离子聚合的选择性。

3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

(i) X为给（供、推）电子基团



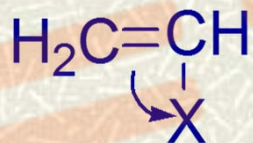
增大双键电子云密度，
易与阳离子活性种结合

分散正电性，稳定
阳离子

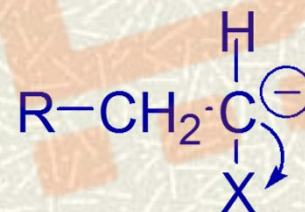
结论： 带给电子基团的烯类单体易进行阳离子聚合，
如X = -R, -OR, -SR, -NR₂，苯基、乙烯基等使碳碳双
键电子云密度增加，有利于阳离子进攻和结合。

3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

(ii) X为吸电子基团



降低电子云密度，易
与富电性活性种结合



分散负电性，
稳定活性中心

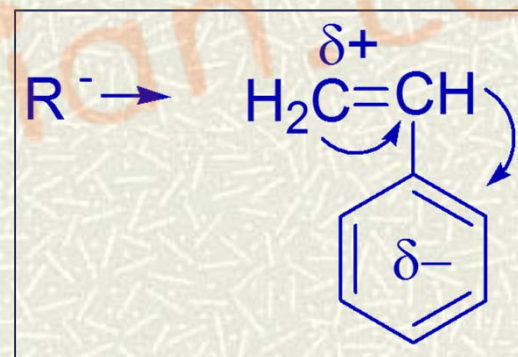
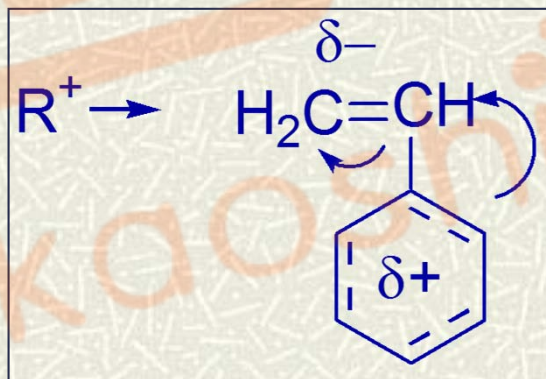
由于阴离子与自由基都是富电性活性种，故带吸电子基团的烯类单体易进行阴离子聚合与自由基聚合，如X = -CN, -COOR, -NO₂等；

注意：但取代基吸电子性太强时一般只能进行阴离子聚合。如同时含两个强吸电子取代基的单体：CH₂=C(CN)₂等。

3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

(iii) 具有共轭体系的烯类单体

p 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。如苯乙烯、丁二烯等。



3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

归纳

依据单烯 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 中取代基 X 电负性次序和聚合倾向的关系排列如下：



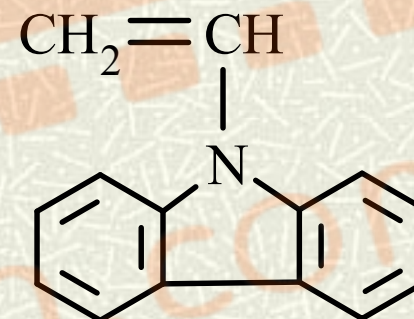
3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

空间位阻效应

取代基体积、数量、位置等将影响聚合，

1. 一取代烯烃类单体

$\text{CH}_2=\text{CHX}$ ，取代基X的大小并不影响聚合，例如**乙烯基吡啶**，虽然取代基体积较大，但也能进行聚合：



2. 1,1-二取代烯类单体

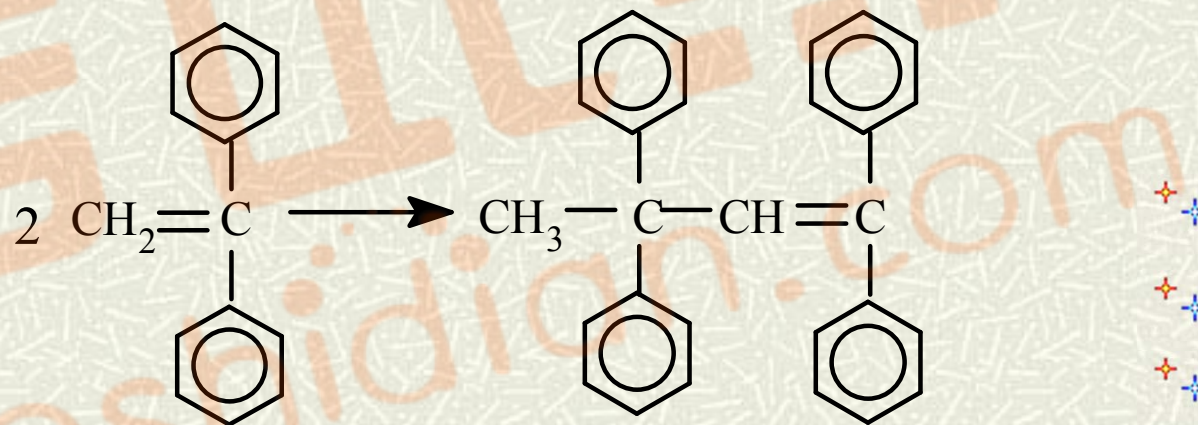
$\text{CH}_2=\text{CXY}$ ，一般都能按取代基性质进行相应机理的聚合，并且由于结构的更不对称，极化程度增加。**单体聚合能力与取代基给（或吸）电性强弱有关**。具体可分以下几种情况：

3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

- (1) 取代基吸电子能力较弱，如偏氯乙烯中的氯，两个氯吸电子作用的叠加，使单体更易聚合。
- (2) 取代基吸电子能力强，如偏二腈乙烯，两个腈基强吸电子作用使双键上电荷密度降低太多，从而使双键失去了与自由基加成的能力，只能阴离子聚合，而难自由基聚合。
- (3) 两个取代基都是给电子性，如异丁烯中的两个甲基，给电子作用的叠加，使异丁烯不能发生自由基聚合，而易于阳离子聚合。
- (4) 两个取代基中，一个是弱给电子性，另一个是强吸电子性，如甲基丙烯酸酯类，这类单体易发生自由基聚合反应。

3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

说明 但若取代基体积较大时，聚合不能进行。
例如，1,1-二苯基乙烯，则只能形成二聚体：



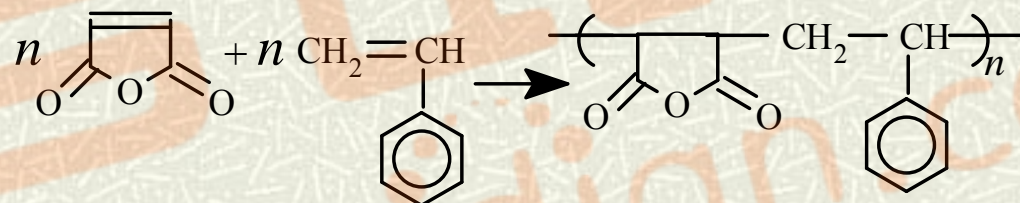
1,1-二苯基乙烯聚合反应式



3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

3. 1,2-二取代的烯类单体

$\text{XCH}=\text{CHY}$ 结构对称，极化程度低，且空间位阻，一般不易聚合。只能二聚体或与其它烯类单体共聚。如马来酸酐可与苯乙烯或醋酸乙烯酯共聚，得交替共聚物。



4、三取代和四取代乙烯

一般都不能聚合，只有氟代乙烯是个特例，由于氟原子半径较小（仅大于氢）的缘故，不论氟代的数量和位置如何，均易聚合。

3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

位阻效应对单体聚合能力的影响见表2。

表2 乙烯衍生物取代基的半径及其聚合特性

取代基X	取代基 半径nm	一取代	二取代		三取代	四取代
			1,1-位	1,2-位		
H	0.032	+				
F	0.054	+	+	+	+	+
Cl	0.099	+	+	- ^①	-	- ^①
CH ₃	0.109	+	+	-	-	- ^①
Br	0.114	+	+	-	-	- ^①
I	0.133	+	-	-	-	-
C ₆ H ₅	0.232	+	- ^①	- ^①	-	-

注: +——能聚合; -——不能聚合; ①——或形成二聚物; 碳原子半径0.075nm

3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

热力学讨论范围：反应的可能性、反应进行的方向以及平衡方面的问题。



α -甲基苯乙烯在0℃常压下能聚合，但在61℃以上不加压就无法聚合，这属于**热力学范畴**。

聚合热力学（Polymerization Thermodynamics）的**主要目的**：从单体结构来判断聚合可能性，这对探索新聚合物的合成很重要。

3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

3.3.1 聚合热力学基本概念

(1)常规情况:聚合反应是个放热、减焓,减熵的过程,

即 $\Delta H < 0, \Delta S < 0$

当聚合与解聚达平衡时, $\Delta G = 0$

$$\Delta H = T\Delta S$$

存在临界温度 T_c ,称为聚合上限温度

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

(2)特例: $\Delta H > 0$ (吸热), $\Delta S > 0$ (熵增)

八元环硫开环聚合成先行聚硫

存在 T_f - 聚合下限温度

$$\begin{cases} \Delta G < 0 & \text{聚合自发地进行} \\ \Delta G = 0 & \text{聚合、解聚处于平衡} \\ \Delta G > 0 & \text{解聚} \end{cases}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

3.3.2 聚合热和自由能

大部分的烯类的聚合熵差 ΔS 接近于定值，在 $-100 \sim -120 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 范围内，因此可以通过聚合热来初步判定聚合的可能性

- ❖ 聚合反应必为放热反应（吸热为正，放热为负）
- ❖ 聚合热越大，聚合倾向也越大

聚合热在热力学上是判定聚合倾向的重要参数，在工程上则是确定聚合工艺条件和设备传热设计的必要因素

3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

聚合热:

实验测定: 直接量热法、燃烧热法和热力学平衡法

反应绝热
量热

单体及聚合物的
燃烧热差

理论估算: (1) 由标准生成热估算

$$\Delta H = \Delta H_{f,p}^0 - \Delta H_{f,m}^0$$

(2) 由键能估算

键能: 分子中化学键强度的一种量度

3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

化学反应的实质是破坏一些键 ($\Delta H_b > 0$)，重组另一些键 ($\Delta H_f < 0$)。所以，利用键能（或键焓）可以估算反应焓（热）。

对于烯类单体的聚合，被破坏的是一个C=C键，重组生成的是2个C-C键。其中：

$$\begin{aligned}\Delta H_{C-C} &= 350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta H_{C=C} &= 610 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

所以，一般情况下烯类单体的聚合焓，

$$\begin{aligned}\Delta H &= 610 + 2 \times (-350) = -90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{聚合热} &= -\Delta H = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

影响聚合热的因素

- 位阻效应使聚合热降低
 - 共轭效应使聚合热降低
 - 氢键和溶剂化效应使聚合热降低
 - 强电负性取代基使聚合热升高
 - 聚合熵对聚合反应的影响——一般聚合反应是熵减过程。共聚反应可增加聚合熵，使的一些难聚合单体也能聚合
- 单体的极性互补将有利于聚合

3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

3.3.3 聚合上限温度与单体平衡浓度

当 $\Delta G = 0$ 时，聚合与解聚处于平衡状态，则

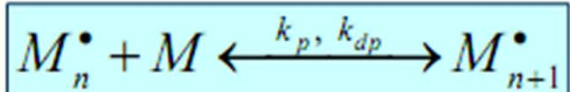
$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} \longleftarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

T_c 为聚合上限温度（Ceiling Temperature）。

理论上，能形成大分子的反应，都可能发生逆反应。但一般因 ΔH 很大，故聚合的上限温度较高。有些聚合物（PEG、PAN）在达到 T_c 前，早已分解。

3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

对于恒温、恒压下的聚合反应，



$$\therefore K_e = \frac{k_p}{k_{dp}} \frac{[M_{n+1}^\bullet]}{[M_n^\bullet][M]}$$

$$\therefore \Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{[M_{n+1}^\bullet]}{[M_n^\bullet][M]} = \Delta G^\ominus + RT \ln K_e$$

式中， ΔG^\ominus 为标准态时的自由焓差

因聚合度很大， $[M_{n+1}^\bullet] \approx [M_n^\bullet]$

此标准态相当于 1 atm 下、单体活度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的情形。在这一标准态时，

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

$$\therefore \Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln K_e = (\Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus) + RT \ln K_e$$

平衡时, $\Delta G = 0$

则平衡温度

$$T_e = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus - R \ln K_e} = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus + R \ln [M]_e}$$

式中 ΔH^\ominus 和 ΔS^\ominus 分别为 $[M]_e = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的焓差和熵差。

上限温度: $[M]_e = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的平衡温度

$$T_c = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus}$$

3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

此外，还可得聚合与解聚平衡时，单体浓度与温度的关系式：

$$\ln[M]_e = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H^\ominus}{T_e} - \Delta S^\ominus \right)$$

对于大多数单体的聚合反应，常温下的平衡浓度很低，故可忽略不计。但聚合温度升高后，有些单体的平衡浓度会很高。如

$$\begin{aligned} 132^\circ\text{C时}, [MMA]_e &= 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ 25^\circ\text{C时}, [\alpha\text{-MeSt}]_e &= 2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

macromolecule chemistry

高分子化学

3.4 自由基聚合机理

自由基聚合的基元反应

- 链引发
- 链增长
- 链终止
- 链转移反应

自由基聚合属于一种链锁聚合反应，符合一般连锁反应特征

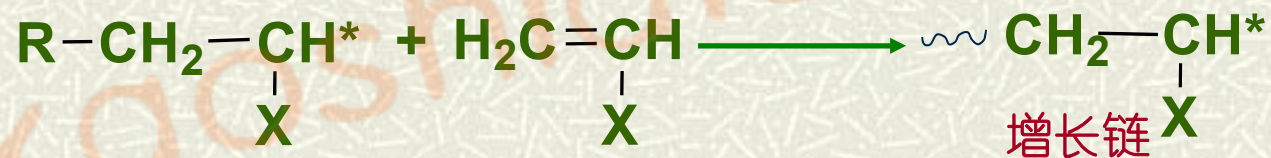
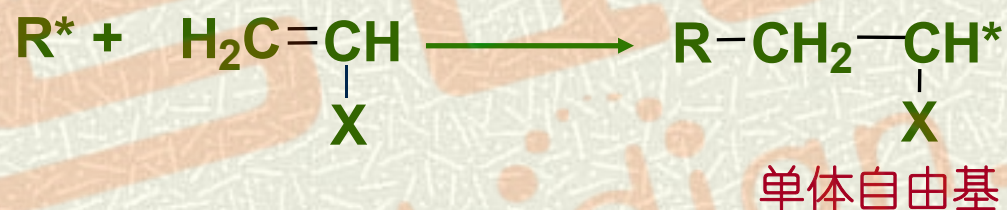
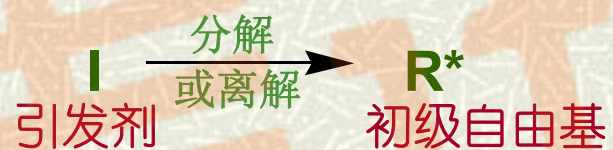
❖ 链引发 (Chain Initiation) :

形成单体自由基的基元反应，由两步组成：

- 初级自由基 (Primary Radical) R^\bullet 的形成
- 单体自由基 (Monomer Radical) M^\bullet 的形成

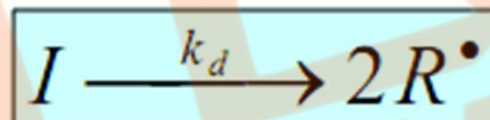
3.4 自由基聚合机理

以乙烯基单体聚合为例



3.4 自由基聚合机理

初级自由基的形成：引发剂的分解



特点：

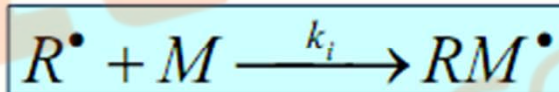
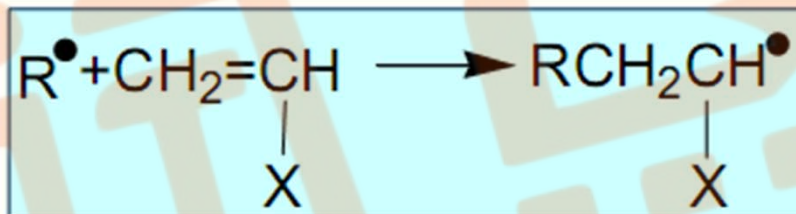
- 吸热反应（Endothermal Reaction）；
- E_d （Activation Energy）高，约105~150 kJ/mol；
- R_d 小， k_d : $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

$$R_d = \frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_d[I]$$

$$k_d = k_{d0} \exp(-E_d / RT)$$

3.4 自由基聚合机理

单体自由基的形成：初级自由基与单体加成



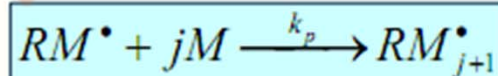
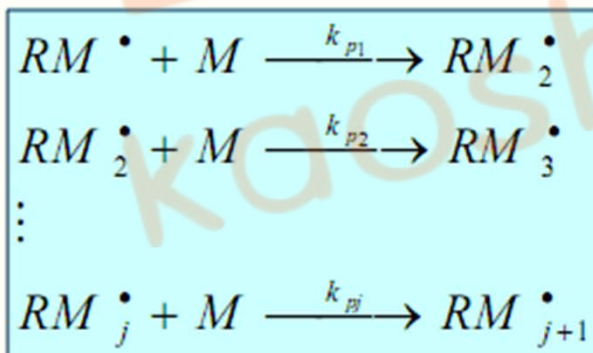
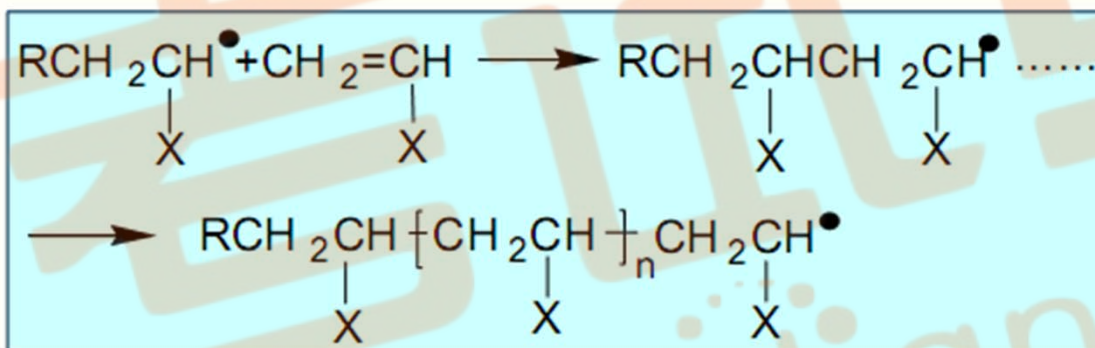
特点：

- 放热反应（Exothermal Reaction）；
- E_i 低，约20~34 kJ/mol；
- R_i 大。

3.4 自由基聚合机理

❖ 链增长 (Chain Propagation) :

迅速形成大分子链自由基

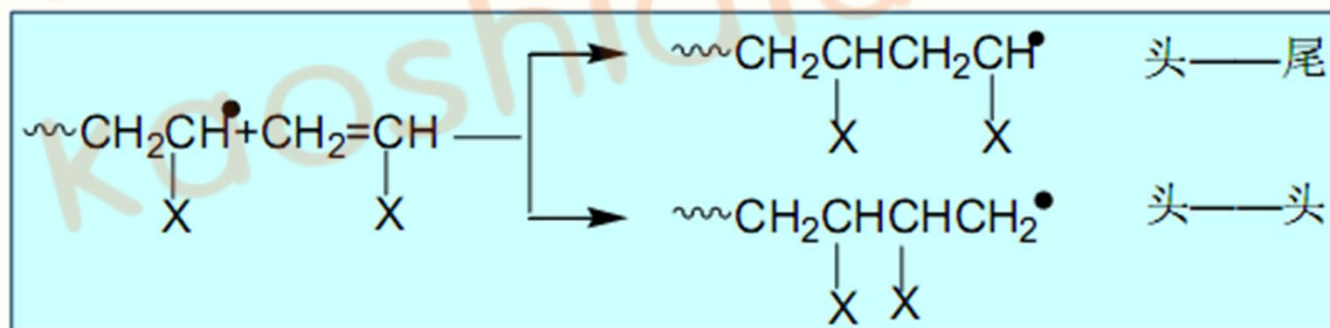


3.4 自由基聚合机理

特点:

- 放热反应, 聚合热: 55~95 kJ/mol;
- E_p 低, 约20~34 kJ/mol;
- R_p 极高。

结构单元间的连接形式: 有头头连接与头尾连接, 一般以头尾相连为主。



3.4 自由基聚合机理

❖ 链终止 (Chain Termination) :

自由基活性高，有相互作用终止而失去活性的倾向。
链自由基失去活性形成稳定聚合物的反应称为链终止反应。

- 链终止反应一般为 双基终止
- 双基终止可分为：偶合终止和歧化终止

