

树脂合成操作

750例

张志东 张骆梵 编

中国建材工业出版社

树脂合成操作 750 例

张志东 张骆梵 编

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

树脂合成操作 750 例/张志东, 张骆梵编. —北京:
中国建材工业出版社, 2003.3
ISBN 7-80159-425-8

I. 树... II. ①张...②张... III. 合成树脂-生产
工艺 IV. TQ320.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 021938 号

内容提要

本书分上下两篇。上篇包括绪论、自由基聚合、共聚合、离子聚合、聚合工程的实施、缩聚反应、大分子反应与共混, 主要讲述了树脂合成的基本原理, 讨论了影响合成操作的各种因素。使操作者在操作时能方便地从书中查找这些应遵循的最基本的原则。下篇汇集了 750 多例合成操作实例, 它按聚合型合成操作实例和缩聚型合成操作实例编排的, 其中反应了很多学者的独到思路和可借鉴成果。

本书可供从事树脂合成的研究、生产、教学有关人员参考。

树脂合成操作 750 例

张志东 张骆梵 编

出版发行: 中国建材工业出版社
地 址: 北京市海淀区三里河路 11 号
邮 编: 100831
经 销: 全国各地新华书店
印 刷: 北京鑫正大印刷有限公司印刷
开 本: 787mm×1092mm 1/16
印 张: 26.75
字 数: 645 千字
版 次: 2003 年 5 月第 1 版
印 次: 2003 年 5 月第 1 次
印 数: 1~3 000 册
书 号: ISBN7-80159-425-8/TQ·001
定 价: 48.00 元

本书如出现印装质量问题, 由我社发行部负责调换。联系电话: (010) 68345931

编者说明

合成树脂，合成橡胶，合成纤维，合成涂料堪称高分子四大合成，而合成树脂是四大合成中最主要的，因为其他三大合成都是以合成树脂为基础的。

本书分成两大部分，第一大部分分七章，分别是绪论，自由基聚合，自由基共聚，离子聚合，聚合工程的实施，缩聚反应，大分子反应与共混。主要讲述了树脂合成的基本原理，讨论了影响合成操作的各种因素。使操作者在操作时方便地从书中查找这些应遵循的最基本的原则，这些都是很通用的。

本书的第二部分为汇集的合成操作实例，它是按聚合型合成操作和缩聚型合成操作编排的，前者有 200 例，后者有 550 多例，其中反映了很多学者的独到思路和他们所取得的成果，这是十分可贵的。

笔者是从事胶接技术与开发的，从合成具有特殊性能的树脂基体出发，以达到提高胶接剂性能的目的，经过多年的收集资料，加以整理，编集成册，供从事树脂合成研究、生产、教学工作的同行们参考。

应该说明的是，收编的大部分操作实例并没有经过笔者的亲自实施、校核，在实际操作时一定要注意安全。

编写者 2002 年 3 月

目 录

上篇 树脂合成基本原理

第一章 绪论	3
1-1 胶接树脂合成反应分类.....	3
1-2 胶接树脂分类.....	4
1-3 胶接树脂合成方法分类.....	5
1-4 连锁聚合反应.....	6
第二章 自由基聚合反应	10
2-1 引发剂及其作用	10
一、引发剂.....	10
二、引发剂分解动力学.....	12
三、引发剂氧化还原体系.....	14
四、引发剂的选择.....	15
五、其他引发反应.....	16
2-2 自由基聚合机理	18
一、链引发.....	18
二、链增长.....	18
三、链终止.....	19
四、链转移.....	19
五、阻聚作用.....	20
2-3 自由基聚合动力学	20
一、自由基聚合动力学方程推导.....	21
二、温度对聚合的影响.....	23
三、自由基聚合分子量.....	24
四、树脂分子量分布.....	27
五、聚合中的阻聚动力学.....	29
六、动力学常数的测定路线.....	31
第三章 共聚合	35
3-1 研究共聚合反应的意义	35
3-2 共聚物组成	36
一、共聚物组成方程式.....	36
二、组成曲线和竞聚率.....	38
三、转化率及序列分布.....	47
四、单体活性及 Q/e 方法.....	49

第四章 离子聚合	54
4-1 基本原理	54
4-2 阳离子聚合	55
一、单体和催化剂	55
二、阳离子聚合反应机理	55
三、影响阳离子聚合的因素	58
4-3 阴离子聚合	59
一、阳离子聚合反应机理	59
二、阴离子聚合反应动力学及影响因素	62
4-4 环化物离子聚合	64
一、开环聚合	64
二、阳离子聚合	64
三、阴离子聚合	64
四、开环聚合的特点	65
第五章 聚合工程实施	66
5-1 本体聚合	66
5-2 溶液聚合	67
5-3 悬浮聚合	67
5-4 乳液聚合	69
一、乳液聚合机理	71
二、影响乳液聚合的因素	71
第六章 缩聚反应	73
6-1 概述	73
一、分类	73
二、缩聚反应及成环问题	74
6-2 缩聚反应的平衡	74
一、平衡常数相近原则	74
二、平衡常数与聚合度	76
6-3 缩聚反应历程	77
6-4 缩聚反应动力学及分子量分布	78
6-5 三官能团缩聚及凝胶计算	83
6-6 类似缩聚的加聚反应	85
第七章 大分子反应和共混	87
7-1 大分子反应的特点	87
7-2 影响大分子反应的因素	88
一、扩散速度对大分子反应速度的影响	88
二、分子链上邻近基团的影响	88
7-3 胶粘剂中大分子反应实例	88

一、制取新型胶粘剂·····	88
二、胶粘剂树脂的固化·····	89
三、胶粘剂的改性·····	89
7-4 高分子共混·····	89
一、机械法·····	90
二、ipn 技术·····	90

下篇 树脂合成操作实例

第一章 聚合型树脂合成操作实例 ·····	93
操作实例 1-201·····	93
第二章 缩聚型树脂合成操作实例 ·····	176
操作实例 2-572·····	176
参考文献·····	407
合成操作文献索引·····	408
说明·····	418

上 篇

树脂合成基本原理

第一章 绪 论

胶接技术的使用已经有很多年的历史。在古时候,人们就掌握了它的很多技巧,人们的衣食住行就已经和它联系在一起了,然而胶接技术的高度发展则是近代的事。

通常讲的胶接技术,包括六个方面的内容,即胶接理论、胶接设计、胶接剂、胶接剂的选择、胶接工艺、胶接检验。

胶接剂是胶接技术中最重要的一环。随着高分子合成技术的发展,胶接剂的发展一定会出现更加广阔的前景。

胶接过程中使用合成材料有三种情况。一是直接使用合成高分子化合物,在胶接过程中只是物理变化;二是用合成的大分子化合物与小分子化合物反应,其反应过程是在胶接的实施过程中实现;三是胶接过程正是小分子化合物变成大分子化合物的过程。

本书的目的是想让胶接树脂合成者明白其胶接树脂合成的基本原理,同时也引导人们有目的地合成新胶接树脂,开辟新的途径。

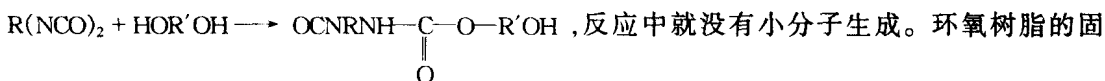
本书的重点不是胶接剂配制的基础,而是胶接剂主要组分的合成。为了给胶接树脂合成工作者以帮助,本书收编了 750 个合成实例,供参考查询。

1-1 胶接树脂合成反应分类

胶接树脂合成反应可分为连锁聚合反应和逐步聚合反应。

连锁聚合反应有烯烃类的聚合反应,其特点是通过双键之间的反应,小分子变成了大分子;这种反应往往可分为几步基元反应,而每步反应的速率差别往往是很大的,过程中无中间小分子产物生成。由于连锁反应引发机理的不同,又可分为自由基聚合、离子型聚合两类,而离子型聚合又分为阳离子聚合和阴离子聚合。

逐步聚合反应往往是指小分子生成大分子的反应是逐步进行的,即反应的每一步速率相差不大。其中,在反应中间有小分子物生成的逐步聚合又称为缩聚反应。另一类是中间没有小分子物产生,但其他特征同缩聚而不同于连锁聚合反应,称为逐步加聚反应,例如:



化也与其相似。

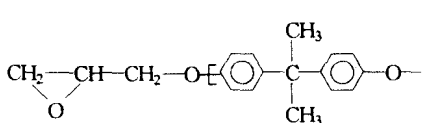
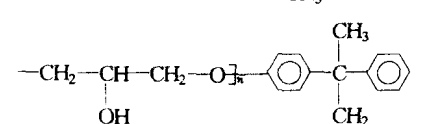
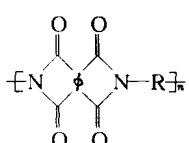
1-2 胶接树脂分类

构成胶接剂主体的树脂可分为热固性化合物和热塑性聚合物，另外也包括橡胶类。本书按大分子的组成和结构，分为碳链聚合物和杂链聚合物。


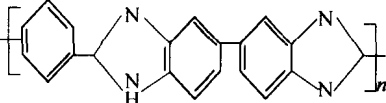
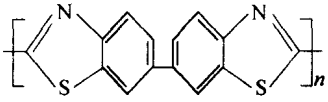

表 1-1 列出了用作胶接剂主体材料的高分子聚合物。

胶接树脂分类

表 1-1

碳链聚合物			杂链聚合物		
聚合物	符号	结构	聚合物	符号	结构
聚乙烯	PE	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_n$	聚甲醛	POM	$\text{[-OCH}_2\text{-]}_n$
聚丙烯	PP	$\text{[-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-]}_n$	聚环氧乙烷	PEOX	$\text{[-OCH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_n$
聚异丁烯	PIB	$\text{[-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-]}_n$	聚环氧丙烷	PPOX	$\text{[-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-]}_n$
聚苯乙烯	PS	$\text{[-CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-]}_n$	环氧树脂	EP	
聚氯乙烯	PVC	$\text{[-CH}_2\text{-CH(Cl)-]}_n$			
聚丙烯酸	PAA	$\text{[-CH}_2\text{-CH(COOH)-]}_n$	聚氨酯	PUR	$\text{[-O(CH}_2\text{)}_2\text{-O-C(=O)-NH R NH C(=O)-]}_n$
聚丙烯酰胺	PAM	$\text{[-CH}_2\text{-CH(CONH}_2\text{)-]}_n$	酚醛树脂	PF	$\text{[-C}_6\text{H}_4\text{(OH)-CH}_2\text{-]}_n$
聚丙烯酸甲酯	PMA	$\text{[-CH}_2\text{-CH(COOCH}_3\text{)-]}_n$	脲醛树脂	UF	$\text{[-NHC(=O)NH-CH}_2\text{-]}_n$
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	$\text{[-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{)-]}_n$	不饱和聚酯	UP	$\text{[-OCRCOOR'O-]}_n\text{H}$
聚醋酸乙烯酯	PVAC	$\text{[-CH}_2\text{-CH(O-C(=O)CH}_3\text{)-]}_n$	聚酰亚胺	PI	

(续)

碳链聚合物			杂链聚合物		
聚合物	符号	结构	聚合物	符号	结构
聚乙烯醇	PVAL	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	聚苯并咪唑	PBI	
聚丁二烯	PB	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	聚苯并噻唑	PBT	
聚异戊二烯	PIP	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	聚芳砜	PAS	
聚氯丁二烯	PCP	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	聚苯硫醚	PPS	
丁腈橡胶	PBAN	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}_2} \right]_n$			

1-3 胶接树脂合成方法分类

合成反应分为两类，而每种反应的实施方法又有几种。

连锁反应中的自由基聚合在聚合物的发展中占有领先地位，在现代仍占有较大的比重。它的实施方法有四种，即本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合。

本体聚合指的是除了单体之外只有少量的引发剂的聚合，而聚合过程可以是均相的，也可以是非均相的。主要决定于聚合体在单体中的溶解能力。

溶液聚合是指单体和引发剂溶于适当的溶剂中进行的聚合，其特点是能转移反应中的聚合热。同样，溶液聚合可以是均相的，也可以是非均相的，主要决定于聚合体在单体溶液中的溶解能力。例如：苯乙烯/苯溶液系中聚合过程始终是均相的，而苯乙烯/甲醇系则为沉淀聚合。

悬浮聚合是指单体以液滴状悬浮于水中的聚合。体系由单体、水、引发剂、分散剂组成，在反应机理上类似本体聚合，每个液体小珠相当于一个本体聚合单元。一般聚合物都不溶于水，因而悬浮聚合都属于非均相聚合。

乳液聚合是单体和水由乳化剂配成乳液状态所进行的聚合。体系基本是由单体、水、引发剂、乳化剂组成。乳液聚合是在微小的胶囊和乳胶粒中进行的。

离子型聚合的实施方法大体上可以按上述自由基聚合实施方法分类，可以是本体聚合，也可以是溶液聚合。

逐步聚合反应实施方法则分为熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚、固相缩聚。

熔融缩聚是将单体、分子量调节剂放在一起，在高于聚合物熔点 10~20℃ 下的熔融状态下的缩聚，一般是在 200~300℃ 下，还要有惰性气 N₂、CO₂ 保护，应用广泛。

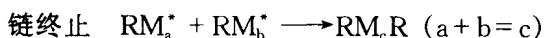
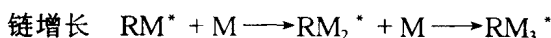
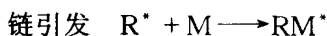
溶液缩聚是单体在溶液中进行的缩聚，一般在 40~100℃ 下进行，如聚氨酯的合成。这种方法可合成高分子量的胶接树脂，如聚酰亚胺等。

界面缩聚是两个单体溶液，在溶液界面处的缩聚，是一种特殊的缩聚，要求单体活性很高。

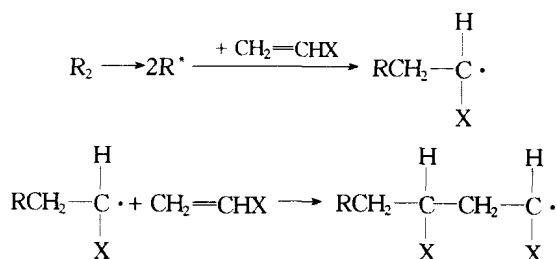
固体缩聚是在固体状态下的均相缩聚，目前正在研究中，还没有工业化。

1 - 4 连锁聚合反应

连锁聚合反应一般由链引发、链增长、链终止几个阶段组成，其简式如下：



对于一种化合物，其价键的断裂有均裂和异裂之分。共价键断裂构成两个带电的基团，这个带有独电子的基团称为自由基或游离基。异裂是价键断裂时，一对电子全归属于某一基团，结果成为阴离子，另一部分则带上了正电，成为阳离子。有能量的自由基、阴离子、阳离子都能打开烯烃中的 π 键，促成键引发，继而链增长：



含有不饱和双键的化合物，如单烯类、共轭二烯、炔烃、羰基化合物，以及一些环状化合物等都容易按链锁反应聚合。

看一个反应能否进行，可用热力学条件来判定，即反应自由能 $\Delta F < 0$ 才行。对于一个系统，在等温等压条件下有 $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ 。其 ΔH 为反应热，放热则为负值，吸热为正， ΔS 为熵变，T 为绝对温度。所以反应进行要有 $\Delta F < 0$ 。对反应放热 $\Delta H < 0$ ，同时反应系统从有序到无序或有序程度降低，即 $\Delta S > 0$ （有序 S 小，无序 S 大），则有 $\Delta F < 0$ ，反应会自动进行。对于 $\Delta H > 0$ 时，则只有有 $|\Delta ST| > |\Delta H|$ 时才有 $\Delta F < 0$ 。从式中可知，当 T 低于某一温度时，反应是不能进行的。对于 $\Delta H < 0$ ， $\Delta S < 0$ 时，只有 $|\Delta H| < |T\Delta S|$ 时才能 $\Delta F < 0$ 。这时又有一个上限温度，高于这个温度，反应是不进行的。对于烯烃的聚合来讲，多数是放热的，而大量的无序的小分子变成大分子，往往是有序程度提高，同时由于初态效应，刚生成的大分子不能处于构象最稳定态，还要松弛，无可怀疑处

于 $\Delta H < 0$ 及 $\Delta S < 0$ 情形, 有一个聚合上限温度。超过这个温度, 聚合是不能进行的。当 $\Delta H = T\Delta S$ 时, 则体系处于恒态, 聚合速度等于解聚速度。表 1-2 是烯烃聚合时的聚合热 ΔH 、聚合熵 ΔS 。

25 °C 下聚合热和熵

表 1-2

单体	$-\Delta H$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (J/mol·K)	单体	$-\Delta H$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (J/mol·K)
乙 烯	95.3	100.8	丙烯酸	67.2	
丙 烯	86.1	116.8	丙烯酰胺	82.3	
丁 烯-1	79.8	112.6	丙烯酰胺	82.3	
异丁烯	51.7	120	甲基丙烯酸甲酯	56.7	96.6
异戊二烯	73.1	86.1	醋酸乙烯	88.2	110
苯乙烯	70.1	105	甲 醛	54.6	
α -甲基苯乙烯	35.3	104.2	乙 醛	0	
氯乙烯	96.2				

根据热力学条件, 可以判定单体聚合趋向和难易。在单烯 $\text{CH}_2=\text{CXY}$ 中, x, y 可代表为 H 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OR}$; 在双烯 $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 中, x 可为 H 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{Cl}$ 等。取代基不同, 单体聚合趋向和能力也不同, 其聚合趋向列于表 1-3 中。

单体聚合趋向

表 1-3

A 型趋向	B 型趋向	C 型趋向
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{OH}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR})_2$
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$

(续)

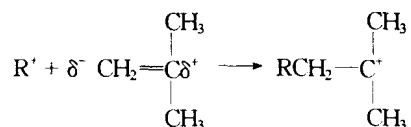
A 型趋向	B 型趋向	C 型趋向
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	

A: 本身不能聚合;

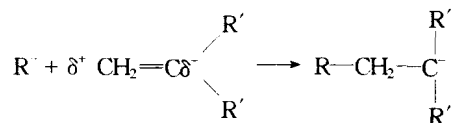
B: 在热、光、引发剂作用下聚合;

C: 具有极强聚合趋向。

如果取代基是推电子的, 如甲基, 那么容易进行阳离子聚合, 如



如果取代基是亲电子的, 那么容易进行阴离子聚合, 如:



由于亲电子能力大小不等, 有的可同时用几种方法引发聚合。

除了上述的取代基的电子效应外, 还有位阻效应, 即取代基的数量、体积、位置对聚合趋势的影响。从表 1-3 的 A 型趋向的可知, 对于 1, 2-双取代基对称的单烯, 一般都难于聚合, 如二苯乙烯、二氯乙烯等。而对 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 型, 不论 X 基的大小, 一般都能聚合。 $\text{CH}_2=\text{CXY}$ 双取代基型则其聚合能力一般都很强。除了两个都是很大的取代基不能很好聚合外, 一般都能聚合。顺丁烯二酸不能自聚, 但可以与其他单体共聚。

取代基除了电子效应、位阻效应外, 还有共轭效应、超共轭效应、氢键等影响, 影响聚合热的大小和聚合的可能和速率。

各种单体能采取的聚合方式列于表 1-4。

单体聚合引发类型

表 1-4

单体	自由基	阴离子	阳离子	单体	自由基	阴离子	阳离子
乙烯	✓		+	丁二烯	✓	+	
丙烯			+	异戊二烯	+	+	
异丁烯			✓	苯乙烯	✓	+	+
氯乙烯	✓			α -氯代丙烯			
偏氯乙烯	✓			酸酯	✓		
氟乙烯				α -氟代丙			
乙烯基醚			✓	烯酸酯	✓		
乙烯咪唑	✓			亚甲基丙二酸酯	+	+	
乙烯基吡				丙烯酸酐	+		
咯烷酮	✓			羟甲基乙烯			
乙烯酯	✓			基酮	+		
丙烯酸酯	✓						

注：✓表示工业化，+表示可以聚合。

