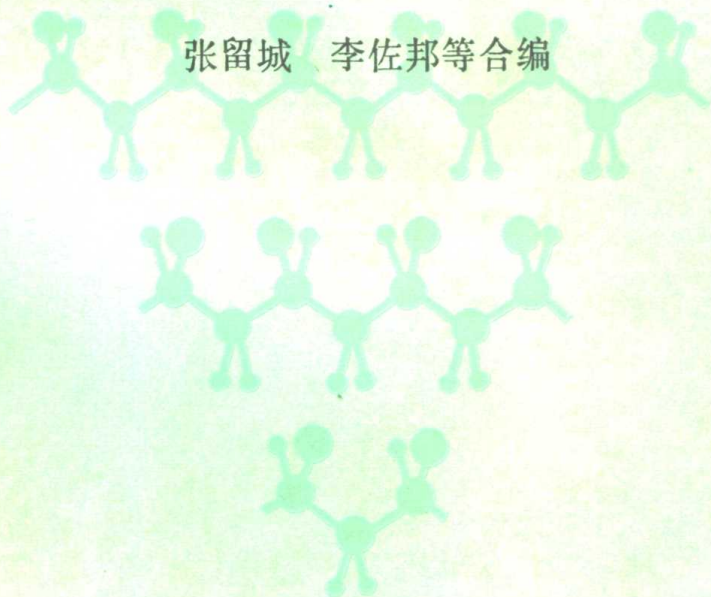


GHC

高分子化学丛书
缩 合 聚 合

张留城 李佐邦等合编



化学工业出版社

0631.5

5

高 分 子 化 学 丛 书

缩 合 聚 合

张留城 李佐邦 等合编

化 学

内 容 提 要

本书系统地阐述了缩合聚合反应热力学、动力学、分子量分布、缩合聚合实施方法、线型和体型缩聚物,并概述了缩聚反应的最近进展,可供大专院校高分子专业师生以及从事高聚物材料生产、科研、设计和应用的科技人员参考。

本书第四章、第五章及2.4、8.7、8.8、8.9节由张留城编写;第一章及2.1~2.3、2.5节由王润珩编写;第六章及8.1~8.6节由李佐邦编写;第三章由葛世诚编写;第七章及附录由夏巨敏编写。刘天昌对本书的编写曾给以大力协助,全书由张留城修改、整理并最后定稿。

本书第四章由北京化工学院焦书科审阅,第五、六、八等章由南开大学钱庭宝审阅。

高分子化学丛书

缩 合 聚 合

张留城·李佐邦等合编

责任编辑:刘师学

封面设计:许立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $15^{1/2}$ 字数422千字印数1—3,120

1986年5月北京第1版1986年5月北京第1次印刷

统一书号15063·3728定价3.80元

出版说明

近年来，高分子科学与工艺发展很快，从事高分子合成的广大科技人员和有关高等院校师生，都迫切需要在普及的基础上进一步得到提高。为此，我们特组织有关院校、科研单位和工厂的专家、学者编写了《高分子化学丛书》，分为自由基聚合，离子型聚合，定向聚合，共聚合原理，嵌段、交替、接枝共聚合，开环聚合，本体聚合，悬浮聚合，乳液聚合，缩合聚合等册陆续出版。

本套丛书是在普及基础上侧重提高的读物。内容上力求理论联系实际，深入浅出；取材上，尽可能反映近年来国外科技成就，同时也尽量吸收国内已取得的成果。

本套丛书可作为高等学校有关专业的教学参考书，也可作为研究生的教材以及供从事高分子合成的科技人员参考。

化学工业出版社

序

自本世纪二十年代至三十年代以来，缩聚反应已被系统地进行了研究，并已奠定了缩聚反应的理论基础。近年来由于科学技术的发展对耐高温、高强度合成材料的需求日益迫切，使缩聚反应热力学、动力学，缩聚实施方法，缩聚物分子量分布及凝胶化理论等方面都取得了很大的进展。

近年来，国外已陆续出版了几本缩聚反应的专著，或偏重于缩聚反应的实施方法，或偏重于缩聚物各论。本书编者鉴于国内尚未出版一本比较全面的专著，乃吸收了现有国外专著的优点，并根据近年来国内外有关缩聚反应研究的进展情况，编著了这本《缩合聚合》，力图对缩聚反应进行比较全面和深入的论述。

本书从广义的角度讨论了缩聚反应。对缩聚反应的热力学、动力学、分子量分布、实施方法、线型及体型缩聚物、缩聚反应的发展动向等方面都进行了较为深入的阐述。

第一章简述了缩聚反应的概况，第二章从热力学角度讨论了缩聚反应平衡和缩聚反应的基本特点。第三章阐述了缩聚反应动力学，特别介绍了国内学者近年来在这方面的研究成果；对各类缩聚反应的反应机理还进行了较为详细的讨论。第四章叙述了缩聚产物的分子量分布和凝胶化理论。第五章讨论了缩聚反应的实施方法，从相态和反应区域的特点对各种缩聚方法进行了比较，区分了界面缩聚和乳液缩聚的不同特点。第六章和第七章分别讨论了线型和体型缩聚物，着眼于联系实际，但又注意理论的系统性，与前五章相互补充构成一个统一整体。第八章概括了关于缩聚反应方面当前的研究进展和发展动向。

本书理论较为系统，注意理论联系实际，取材全面、内容新颖，有一定特色。

本书对普及或侧重提高的读者都颇有裨益，适于从事聚合物材

料方面研究和生产的技术人员、大专院校有关专业师生参考。

由于缩聚反应的许多方面正处于蓬勃发展的阶段，出版本书确是跨出了可喜的一步，我热切希望本书能尽快与读者见面。

邹仁璫

目 录

第一章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 缩聚反应及其特点	2
1.3 缩聚反应的分类	7
1.3.1 按反应热力学的特征分类	7
1.3.2 按生成聚合物的结构分类	7
1.3.3 按参加反应的单体种类分类	7
1.3.4 按在反应中生成的键合基团分类	8
1.4 缩聚反应的单体	9
1.4.1 单体、官能团与活性中心	9
1.4.2 单体的官能度与平均官能度	9
1.4.3 单体的类型及特点	13
1.4.4 单体的反应能力	14
1.5 缩聚反应的发展历史	18
参考文献	19
第二章 缩聚反应热力学	21
2.1 线型缩聚反应的基本过程	21
2.1.1 大分子的生长过程	21
2.1.2 大分子生长过程的停止	23
2.2 线型缩聚反应的平衡问题	28
2.2.1 概述	28
2.2.2 反应程度与平均聚合度的关系	29
2.2.3 平衡常数与平均聚合度的关系	34
2.2.4 缩聚与成环反应的平衡	39
2.3 线型缩聚中产品分子量的控制	43
2.3.1 在反应体系里使某种单体过量(即某种官能团过量)	44
2.3.2 加入单官能团物质(端基封锁剂)	46
2.4 不可逆缩聚反应	48

2.4.1 不可逆缩聚反应的基本类型	48
2.4.2 不可逆缩聚反应的特点	52
2.5 共缩聚反应	58
2.5.1 共缩聚物的合成	58
2.5.2 共缩聚物的性质	64
参考文献	69
第三章 缩聚反应动力学	71
3.1 官能团的等反应活性理论	71
3.1.1 实验根据	72
3.1.2 理论根据	74
3.1.3 官能团等活性理论的近似性	76
3.2 缩聚反应机理, 催化作用和动力学方程式	83
3.2.1 概述	83
3.2.2 羰基加成消除反应的机理, 催化作用	84
3.2.3 聚酯反应机理, 催化作用及动力学方程式	86
3.2.4 可逆缩聚动力学方程	100
3.2.5 可逆缩聚动力学实例——聚对苯二甲酸双-(β -羟乙酯) 生成反应动力学	102
3.2.6 聚酰胺反应及其动力学	112
3.2.7 聚氨酯生成反应机理、催化作用及动力学	125
3.3 非均相缩聚反应动力学	134
3.4 缩聚反应速度及其测定	136
3.4.1 一般概念	136
3.4.2 缩聚反应速度的测定方法	136
3.4.3 反应级数的确定	138
3.4.4 反应速度方程的确定	139
3.4.5 活化能、活化焓、活化熵及活化自由能的确定	142
3.4.6 缩聚反应速度的测定及建立动力学方程的实例	142
参考文献	149
第四章 缩聚产物分子量分布	151
4.1 聚合物分子量分布的一般概念	151
4.1.1 聚合物分子量平均值的概念	151
4.1.2 聚合物分子量分布的表示方法	153

4.1.3 分子量分布函数的一般类型 (定型函数)	156
4.1.4 分子量多分散性参数	159
4.2 缩聚产物分子量分布理论推导的一般方法	163
4.2.1 微分方程组法	163
4.2.2 概率统计法	165
4.3 线型缩聚产物的分子量分布	182
4.3.1 双官能单体的线型缩聚物	182
4.3.2 线型缩聚反应中的环化问题	191
4.3.3 低分子量线型缩聚物的偶合、接枝与镶嵌	196
4.3.4 逐步聚合产物分子量分布	202
4.3.5 窄分布线型缩聚物的制备	205
4.3.6 多链缩聚物	207
4.4 非线性缩聚物分子量分布及凝胶理论	209
4.4.1 凝胶现象和凝胶理论	210
4.4.2 $A-R-B_{r-1}$ 型单体的缩聚反应	221
4.4.3 $R-A_r$ 型单体的缩聚反应	225
4.4.4 多官能单体与双官能单体的混缩聚反应	228
4.4.5 凝胶点以后溶胶和凝胶的分配问题	232
4.5 官能团反应活性差别的影响	236
参考文献	240
第五章 缩聚方法	242
5.1 引言	242
5.1.1 缩聚体系的相态和缩聚反应进行的区域	242
5.1.2 缩聚方法对产物性能的影响	244
5.2 熔融缩聚法	245
5.2.1 熔融缩聚的基本特点	246
5.2.2 熔融缩聚的动力学规律	247
5.2.3 熔融缩聚的主要影响因素	248
5.2.4 熔融缩聚的工艺特点	252
5.3 固相缩聚法	253
5.3.1 固相缩聚的基本类型	253
5.3.2 固相缩聚的特点	254
5.3.3 主要影响因素	257

5.3.4 反应成型法	260
5.4 溶液缩聚法	261
5.4.1 溶液缩聚的工艺特点和基本类型	261
5.4.2 主要影响因素	262
5.4.3 溶剂的作用和影响	266
5.4.4 二元溶剂中的缩聚反应	273
5.4.5 活性溶剂中的缩聚反应	274
5.4.6 缩聚产物从溶剂中自动析出的缩聚反应 (沉淀缩聚)	277
5.5 乳液缩聚法	282
5.5.1 乳液缩聚的特点	282
5.5.2 乳液缩聚体系	284
5.5.3 乳液缩聚的基本类型	285
5.5.4 主要影响因素	286
5.5.5 乳液缩聚的工艺特点	291
5.6 界面缩聚法	292
5.6.1 界面缩聚的类型	293
5.6.2 界面缩聚的基本特点	294
5.6.3 主要影响因素	300
5.6.4 界面共缩聚	310
参考文献	311
第六章 线型缩聚物	313
6.1 聚酯类	314
6.1.1 涤纶树脂	314
6.1.2 聚碳酸酯	320
6.1.3 其它线型聚酯	327
6.2 聚酰胺类	328
6.2.1 尼龙66	328
6.2.2 其它聚酰胺类	330
6.3 聚酰亚胺	331
6.3.1 均苯型聚酰亚胺	332
6.3.2 醚酐型聚酰亚胺	333
6.3.3 其它改性聚酰亚胺	334
6.4 聚氨酯	335

6.4.1 合成聚氨酯的主要原料	335
6.4.2 聚氨酯合成的化学反应	346
6.5 其它线型缩聚物	346
6.5.1 聚砜	346
6.5.2 聚次苯基硫醚	348
6.5.3 聚酰肼	349
6.5.4 聚苯并咪唑	349
6.5.5 聚有机硅氧烷	350
参考文献	351
第七章 体型缩聚物	352
7.1 引言	352
7.2 苯酚甲醛的缩聚反应	356
7.2.1 树脂的合成反应	356
7.2.2 树脂的固化反应	364
7.2.3 酚醛树脂的改性	367
7.2.4 “Xylok”树脂	367
7.3 尿素与甲醛的缩聚反应	368
7.3.1 尿素甲醛树脂的合成反应	369
7.3.2 尿素甲醛树脂的固化	370
7.3.3 尿素甲醛反应中间体及树脂的合成	371
7.4 三聚氰胺甲醛树脂	374
7.4.1 未变性三聚氰胺甲醛树脂	374
7.4.2 改性三聚氰胺树脂	383
7.5 苯胺系树脂	386
7.5.1 苯胺甲醛树脂的改进品种	387
7.5.2 芳香族磺酰胺树脂	387
7.5.3 三氮杂苯系树脂	389
7.6 芳香烃甲醛树脂	390
7.6.1 芳香烃甲醛树脂的生成反应	390
7.6.2 二甲苯甲醛树脂(XF树脂)	392
7.7 环氧树脂	398
7.7.1 环氧氯丙烷和二酚基丙烷的缩聚反应	398
7.7.2 环氧树脂的交联固化	401

7.7.3 环氧树脂的制备	404
7.7.4 新型环氧树脂	405
7.8 醇酸树脂	407
7.8.1 邻苯二甲酸丙三醇酯树脂	407
7.8.2 改性邻苯二甲酸丙三醇酯树脂	408
7.8.3 改性邻苯二甲酸季戊四醇酯树脂	409
7.9 不饱和聚酯树脂	409
参考文献	412
第八章 缩聚反应新发展	413
8.1 非等活性官能团缩聚反应的研究	413
8.2 亲核酰基取代缩聚反应中新的活性羧酸衍生物的分子设计	420
8.3 相转移催化法在缩聚反应中的应用	426
8.4 由插烯 (Vinylogous) 亲核取代缩聚反应合成新的缩聚物	429
8.5 杂环高分子	433
8.5.1 可熔可溶性聚酰亚胺	434
8.5.2 聚噁二唑类缩聚物	437
8.5.3 聚苯并噁二酮	439
8.5.4 含杂环的聚酯与聚酰胺	440
8.6 梯形缩聚物	441
8.7 立体有择的缩聚反应	446
8.8 高分子载体法制备缩聚物	448
8.8.1 引言	448
8.8.2 高分子载体法的基本原理	449
8.8.3 高分子载体法合成多肽	451
8.9 无机缩聚物	453
参考文献	455
附录 常见的缩聚物品种	457

第一章 绪 论

1.1 概 述

当前，合成材料对国民经济的各个领域都起着越来越重要的作用。据统计^[1]，迄今各种聚合物的世界总产量超过 6,400 万吨，已接近于世界钢的总产量。

尽管高分子材料品种繁多，但就其制备方法来讲，主要有两种基本途径：（1）由低分子化合物（单体）合成；（2）由一种聚合物制备另一种聚合物。由单体制取聚合物的反应又可分为加成聚合（简称加聚）和缩合聚合（简称缩聚）两种，如图1-1所示。

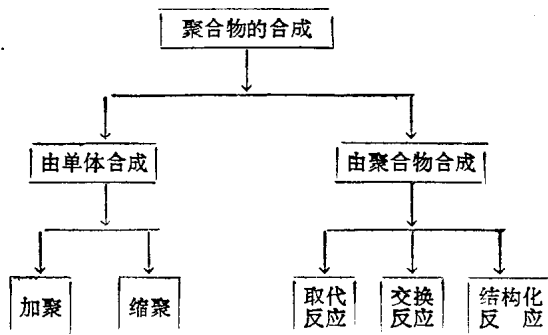


图 1-1 聚合物制备的主要途径

其它的合成方法，例如，聚加成反应，配位聚合反应，重合聚合反应等都可归入到这两种途径的范畴之中。

缩聚反应在分子合成工业中占有很重要的地位，通过这一反应已经合成了大量的有工业价值的聚合物，例如，酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂、涤纶树脂、锦纶树脂、醇酸树脂等。随着科学技术的发展，对具有特殊性能的合成材料，如耐高温、高强度、特殊

功能性高分子等的需求日益迫切，这多半是由缩聚反应来实现的，因此，研究缩聚反应对国民经济的发展有着极其重要的意义。

1.2 缩聚反应及其特点

关于缩聚反应的定义目前尚有争论^{〔2〕}。从不同的角度出发，对聚合反应的分类亦不相同。主要有以下几种不同观点。

1. 从唯象学的观点出发，可分为加聚和缩聚反应：在反应过程中无低分子物析出，生成的聚合物组成与单体组成相同的反应称为加聚反应；在反应过程中有低分子物析出，产物的组成与单体组成不同的反应称为缩聚反应。

这种定义方法是 Carothers 于1929年首先提出，至今仍被广泛采用。但是随着聚合科学的发展，这种定义方法在具体应用上存在一些问题，特别是难于概括缩聚反应过程的特征。

2. 从反应机理出发，将聚合反应分为连锁聚合和逐步聚合两大类，而将缩聚反应归入逐步聚合的范畴之中。

这是有机化学中逐步反应和连锁反应定义的延伸。所谓逐步反应是指可分离出中间产物，并可使此中间产物再进一步反应，而连锁反应的中间产物是分离不出来的。

但是，中间产物是否可分离出来只有相对的意义。例如，阴离子聚合，按反应机理常认为是典型的连锁反应，但在足够低的温度下，仍可使反应“冻结”，而分离出中间产物，此种被分离出的中间产物在升高温度后仍可继续进行聚合。

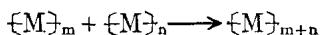
3. 按照链增长过程中单体的加入方式和增长链活性中心是否改变，将聚合反应分为加成聚合，聚插入反应和缩聚反应三个基本类型^{〔3〕}。

4. 将聚合反应仍分为加聚和缩聚两大类，但加聚和缩聚的定义如下：如果在链增长过程中，不但单体可加入到增长链中，而且已形成的各种低聚物之间亦可相互连结，则称为缩聚反应；如果在链增长过程中只有增长链与单体之间的反应则称为加聚反应^{〔4〕}。

这些不同的定义方法各有短长。但是从最能说明反应的共性和

特点出发, 我们采用最后一种观点, 即在链增长过程中同时包括单体与增长链之间以及各种低聚物之间的缩合反应叫做缩聚反应。

按照这种定义, 缩聚反应可一般地表示为:



式中 m 和 n 可取 1, 2, 3, …… 等任意正整数值; M 为单体残基。

在缩聚过程中, 大分子链的增长情况如图 1-2 中曲线 2, 3, 4 所示。

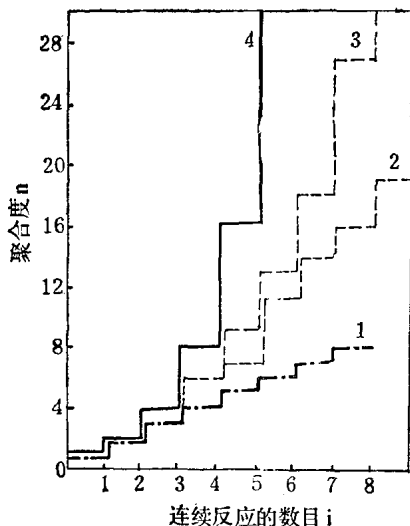


图 1-2 聚合初期连续反应的数目 i 与聚合度增长的关系

曲线 1: 加聚反应; 曲线 2 和 3: 缩聚反应; 曲线 4: 理想的缩聚反应

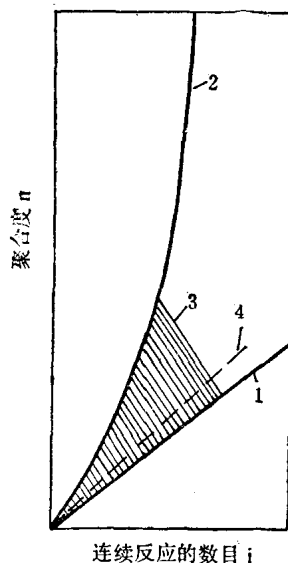
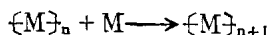


图 1-3 在大分子形成阶段, 连续反应的数目同缩聚或加聚程度的关系

曲线 1: 加聚反应; 曲线 2: 叠加式的缩聚; 曲线 3: 其他形式的缩聚; 曲线 4: 近似于加成聚合的缩聚反应

加聚反应一般的可表示为



如图 1-2 中曲线 1 所示。

将图 1-2 中各阶梯曲线的中点连结起来就得图 1-3、该图中的线段 1 为直线是加聚反应的特征, 曲线 2 和 3 是缩聚反应的特点, 曲线

4表示的是接近于加聚过程的缩聚反应。

图1-2和图1-3的曲线只表示通过不同聚合方法所得单个大分子生长的特征。在聚合物生成过程中，反应体系组成的变化如图1-4所示。

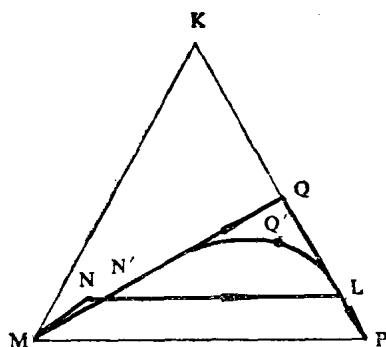


图 1-4 在聚合物生成过程中的图示

MQP—缩聚（理想过程）；
MP—加聚（理想过程）；
MQ' L—缩聚（实际过程）；
MNL—加聚（实际过程）

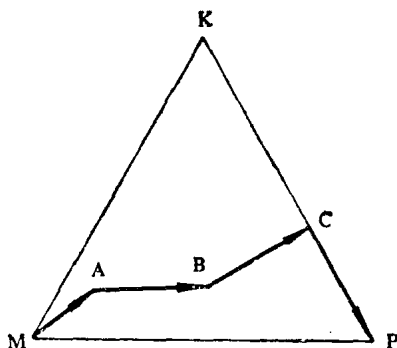


图 1-5 加聚与缩聚连续进行的图示

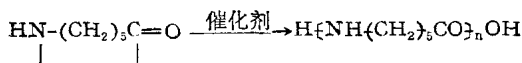
MA—活性中心的形成；
AB—加聚反应；
BC—缩聚反应

图中参加反应的单体为M，反应中增长着的大分子链为K，所形成的高聚物为P。图中的每一点表示在一定时间区间内，聚合体系里的组成，将这些点连结起来就得一曲线。该曲线表示反应过程中体系组成（M. K. P）的变化。

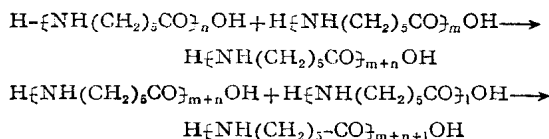
图1-4中直线NL表示在反应体系里单体（M）的量降低，聚合物（P）的量增加，而增长着的大分子链（K）的量保持恒定。因此，该直线平行于基线MP，这相当于加聚过程。而基线MP表示一种极限情况，即当活性中心很少时，例如只有一个的情况下进行的加聚反应。折线N'QL表示缩聚过程，由该折线可以明显的看出反应可分两个阶段：直线N'Q可认为是由单体形成二聚体、三聚体等活性低聚物阶段；线段QL表示活性低聚物的数量逐渐减少，而聚合物的量不断增加的阶段。这条曲线表示理想缩聚过程。但实际上，

当形成低聚物之后,单体并没有完全消失,所以理想曲线中的点Q,实际上应为点Q'。因而,真实的缩聚过程可以用N'Q'L曲线来描述。

图 1-5 表示的是更为复杂的过程。由图中曲线可知,反应初期(线段MA)形成带有活性端基的低聚物,这同加聚反应的引发阶段相似。然后,单体同带有活性端基的低聚物进行连续的加成反应,如线段AB所示。最后线段BC和CP则表示出缩聚反应的特点。例如聚酰胺-6的合成过程,首先是己内酰胺在催化剂的存在下按加聚的反应机理进行开环聚合,形成带有活性端基的低聚物。



式中 n 为不大的数值。然后,带有活性端基的低聚物进行相互作用,而按缩聚的机理生成高聚物。



缩聚与加聚反应的主要区别还可由表 1-1 和图 1-6⁽⁵⁾ 概括地说明。

由图 1-6 a 和 1-6 b 可以看出,对加聚反应而言,其单体转化率随着反应时间的延长而提高,而产品的分子量几乎与时间无关,而缩聚反应恰恰相反,这也是两种聚合反应的主要区别之一。

综上所述,在加成聚合过程中,单体是反应中的主要成分,大分子链的增长仅是单体一个接一个的同活性分子链连接起来,直至以某种原因使增长着的大分子链终止,在整个聚合过程中无低聚物之间的反应。而对缩聚反应则是另外一种情况,在反应初期,单体几乎完全消失,生成长短不一的各种低聚物,而后,增长反应主要是低聚物与低聚物互相之间反应生成高聚物的过程。在反应后期,则主要是高聚物与高聚反应生成分子量更高的聚合物阶段。