

郝立新 潘炯玺 编

# 高分子化学 与物理 教程

化学工业出版社

# 高分子化学与物理教程

郝立新 潘炯玺 编

化学工业出版社  
·北京·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目(CIP)数据**

高分子化学与物理教程/郝立新,潘炯玺编. —北京:  
化学工业出版社,1997.12  
ISBN 7-5025-1981-5

I. 高… I. ①郝…②潘… II. ①高分子化学②高聚  
物物理学 IV. 063

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 14222 号

---

**高分子化学与物理教程**

郝立新 潘炯玺 编

责任编辑:宋向雁

责任校对:蒋 宇

封面设计:郑小红

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京云浩印制厂印刷

三河市前程装订厂装订

\*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 9½ 字数 232 千字

1997 年 12 月第 1 版 1997 年 12 月北京第 1 次印刷

印 数:1—4000

ISBN 7-5025-1981-5/TQ·991

定 价:17.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

# 前 言

高分子材料是当今人类生产和生活不可缺少的材料。高分子科学是伴随着高分子材料的出现迅速发展而成的一个新的材料科学分支,它主要由高分子化学、高分子物理和高分子工程学三大部分组成。高分子化学主要讲述由低分子化合物生成高分子的化学反应原理;高分子物理讲述的是高分子的结构特征及其与加工性能和使用性能的关系,以及结构与性能的特征方法;高分子工程学则是讲述高分子材料及制品进行工业化生产和应用的工程学以及各种生产过程的模拟优化问题。高分子化学和高分子物理又是学习高分子工程学的基础,是高分子工程(塑料、化纤、橡胶)专业学生必修的课程。编写本书的目的就是为设置上述专业的普通高校和成人高校,提供一本适合于专科层次教学需要的高分子化学与物理教科书或教学参考书。

在大学本科学生教学计划中,高分子化学和高分子物理是各自作为一门课程设置的,在工科院校其理论教学一般为65~70学时左右。专科学生因学习年限缩短,教学计划应作相应调整,考虑学生未来工作的特点,一般不再将高分子化学单独设课,而是将其与高分子物理合二为一。合并后的高分子化学与物理,应以高分子物理为主、高分子化学为辅,因高分子化学是学习高分子物理的基础,故应先讲授高分子化学部分。合并的高分子化学与物理,理论授课一般是60~65学时,因此教学内容的编排上高分子化学约占 $\frac{1}{3}$ 左右。本教材就是在这样一个指导思想下编成的,在取材上以教学大纲为依据,力求内容精炼而不失系统性;在叙述上尽量做到概念清楚、层次分明、突出重点、兼顾一般。为了巩固学习效果,培养学生分析问题、解决问题的能力,书中每章后边附有适量的习题,供学生习作。

本教材是在参考国内外已出版的各种高分子科学教科书或专著的基础上加上编者若干年的教学体会写成的,在出版之前,已在青岛化工学院橡胶工程和塑料工程专业试用多年,此番又作重新修订。由于编者水平有限,漏误之处在所难免,编者诚恳希望国内同行及读者批评指正,以便再版时臻于完善。

本教材除作高分子材料工程专业大专生的教材外,也可供从事有关专业的工程技术人员学习和参考之用。

编 者

1997年4月

## 内 容 提 要

本书是为高等工科院校高分子材料工程专业专科学学生学习高分子化学和高分子物理编写的教材。

全书分九章,第一章以较大篇幅简明扼要而系统地介绍了高分子的基本概念和最常见的重要的聚合反应的类型及其反应机理。第二章至第九章,系统地介绍了高分子的链结构和聚集态结构、高聚物的转变与松弛、高弹性与粘弹性、熔体的流变性、力学强度、溶液性质及分子量表征、电学性质等高分子物理内容,阐述了高分子结构与材料的使用性能和加工性能的关系。

本书除作为日制在校生的教材之外,也可作为成人高教的教学用书,此外还可供工程技术人员、中等专业学校教师学习和参考之用。

# 目 录

<b>第一章 高分子的合成原理</b> ..... 1	三、共聚物结构单元的链接方式..... 28
<b>第一节 高分子化合物的基本概念</b> ..... 1	四、支化与交联..... 29
一、高分子的定义..... 1	五、互穿高聚物网络..... 29
二、高聚物的命名..... 2	六、结构单元的立体构型..... 30
三、高聚物的分类..... 3	<b>第二节 高分子链的远程结构</b> ..... 31
<b>第二节 缩聚反应</b> ..... 4	一、高分子链的内旋转构象..... 31
一、缩聚反应的特点..... 4	二、高分子链柔顺性的表征..... 33
二、线型缩聚反应..... 4	(一)平衡态柔性..... 33
(一)反应的逐步特征..... 4	(二)动态柔性..... 34
(二)官能团等活性原理..... 6	三、影响高分子链柔顺性的结构因素..... 34
(三)缩聚反应的可逆平衡特点..... 6	四、高分子链的构象统计..... 36
(四)线型缩聚反应动力学..... 8	(一)末端距的几何算法结果..... 36
(五)线型缩聚物分子量的控制..... 9	(二)末端距的统计算法结果..... 36
三、体型缩聚反应..... 10	<b>附 录</b>
四、缩聚反应的实施方法..... 11	一、自由旋转链均方末端距 $\bar{r}_0^2$ 的推导..... 38
<b>第三节 自由基型聚合反应</b> ..... 12	二、末端距几率分布函数 $W(h)$ 的推导..... 40
一、自由基的产生..... 12	习题..... 41
二、自由基聚合反应机理..... 13	<b>第三章 高分子的聚集态结构</b> ..... 43
三、自由基聚合反应动力学..... 14	<b>第一节 高分子链的聚集态</b> ..... 43
四、动力学链长与平均聚合度..... 15	一、高分子间的作用力..... 43
<b>第四节 离子型聚合</b> ..... 16	二、高分子聚集态的类型..... 44
一、阳离子型聚合反应..... 16	<b>第二节 高聚物的非晶态结构</b> ..... 44
二、阴离子型聚合反应..... 17	<b>第三节 高聚物的晶态结构</b> ..... 45
三、配位阴离子聚合..... 18	一、晶体的基本结构..... 45
<b>第五节 共聚合反应</b> ..... 20	二、高聚物的结晶形态..... 46
一、共聚物方程..... 20	(一)折叠链结晶..... 46
二、竞聚率的意义..... 21	(二)伸直链结晶..... 48
三、接枝和嵌段共聚合反应..... 22	三、晶态高聚物结构模型..... 49
<b>第六节 聚合反应的实施方法</b> ..... 22	四、高聚物的结晶度..... 49
一、本体聚合..... 22	<b>第四节 高聚物的结晶过程</b> ..... 50
二、溶液聚合..... 23	一、高聚物的结构与结晶能力的关系..... 50
三、悬浮聚合..... 23	二、高聚物结晶过程与动力学..... 52
四、乳液聚合..... 23	三、结晶高聚物的熔点及其与结构的 关系..... 53
习题..... 24	<b>第五节 高聚物的取向态结构</b> ..... 54
<b>第二章 高分子的链结构</b> ..... 26	一、取向单元..... 54
<b>第一节 高分子链的近程结构</b> ..... 26	二、取向方式..... 55
一、结构单元的化学组成..... 26	<b>第六节 高聚物的共混结构</b> ..... 56
二、均聚物结构单元的链接方式..... 27	

习题 .....	57	第四节 拉伸粘度概念 .....	93
<b>第四章 高聚物的转变和松弛</b> .....	58	习题 .....	94
第一节 高聚物分子运动的特点 .....	58	<b>第七章 高聚物材料的力学强度</b> .....	95
一、运动的多重性 .....	58	第一节 高聚物的应力应变特性 .....	95
二、运动的时间依赖性 .....	58	一、应力-应变曲线的类型 .....	95
三、运动的温度依赖性 .....	59	二、高聚物的冷拉伸 .....	97
第二节 高聚物的玻璃化转变 .....	59	三、温度和形变速率对应力-应变曲线的 影响 .....	98
一、非晶态高聚物的两种转变及三种力学 状态 .....	59	第二节 高聚物的断裂和强度 .....	99
二、玻璃化转变机理 .....	60	一、理论强度和实际强度 .....	99
三、影响玻璃化温度的因素 .....	62	二、断裂方式和断裂表面形态 .....	100
四、玻璃态高聚物的分子运动——次级 松弛 .....	64	三、高聚物的破坏理论 .....	100
习题 .....	66	(一)脆性断裂理论 .....	100
<b>第五章 高聚物的高弹性和粘弹性</b> .....	67	(二)断裂的分子理论 .....	101
第一节 高弹性 .....	67	四、影响断裂强度的因素 .....	102
一、高弹形变的热力学分析 .....	67	五、高聚物的增强 .....	104
二、平衡态高弹形变的统计理论 .....	68	(一)粉状填料增强 .....	104
第二节 高聚物的粘弹性 .....	72	(二)纤维增强塑料和橡胶 .....	104
一、应力松弛现象 .....	72	第三节 高聚物材料的冲击强度 .....	106
二、蠕变 .....	74	一、冲击强度试验 .....	106
三、影响高聚物蠕变的因素 .....	76	二、影响冲击强度的因素 .....	106
四、时间-温度等效原理及其应用 .....	77	三、银纹化现象和高聚物的增韧 .....	107
五、波兹曼叠加原理 .....	78	习题 .....	109
六、动态变形下的滞后损耗 .....	78	<b>第八章 高分子溶液</b> .....	110
(一)滞后现象 .....	79	第一节 高聚物的溶解及溶剂的选择 .....	110
(二)力学损耗 .....	79	一、溶解过程及溶胀 .....	110
(三)模量与阻尼 .....	79	二、溶剂的选择 .....	111
习题 .....	82	第二节 柔性链高分子溶液的热力学 性质 .....	114
<b>第六章 高聚物熔体的流变性</b> .....	83	一、混合熵 .....	114
第一节 高聚物的粘性流动 .....	83	二、混合热和混合自由能 .....	116
一、高聚物分子流动机理 .....	83	三、稀释自由能 .....	117
二、高聚物熔体的流动曲线 .....	84	四、高分子溶液的 $\theta$ 状态 .....	117
三、高聚物熔体的普适流变曲线 .....	85	第三节 高聚物的分子量及分子量分布的 测定 .....	118
第二节 高聚物的流动性表征 .....	86	一、分子量及分子量分布的表示 .....	118
一、熔融指数的测定 .....	86	(一)平均分子量的定义 .....	118
二、表观粘度的测定及影响粘度的因素 .....	87	(二)分子量分布曲线 .....	119
(一)测定方法 .....	87	二、分子量的测定方法 .....	121
(二)影响高聚物熔体表观粘度的 因素 .....	88	(一)膜渗透压法 .....	121
第三节 高聚物熔体流动中的弹性效应 .....	91	(二)粘度法 .....	123
一、包轴现象 .....	91	三、分子量分布的测定 .....	125
二、膨胀现象 .....	92	(一)分子量分级原理 .....	125
三、不稳定流动 .....	92	(二)分子量分级方法 .....	127

(三)凝胶渗透色谱法测分子量及分布 .....	128	(四)杂质 .....	138
第四节 交联高聚物的溶胀 .....	129	第二节 高聚物的导电性 .....	139
习题 .....	130	一、导电性的表示 .....	139
<b>第九章 高聚物的电学性质</b> .....	132	二、高聚物绝缘体导电机理 .....	139
第一节 高聚物的介电性能 .....	132	三、导电高分子 .....	140
一、分子的极化 .....	132	(一)结构型导电高分子 .....	140
二、介电系数 .....	134	(二)导电高分子复合材料 .....	141
三、介电损耗 .....	134	第三节 高聚物的电击穿 .....	142
四、影响高聚物介电性的因素 .....	136	第四节 高聚物的静电作用 .....	143
(一)高聚物的分子结构 .....	136	一、静电的产生 .....	143
(二)电场频率和温度 .....	137	二、静电的消除 .....	143
(三)增塑剂 .....	138	习题 .....	144
		<b>参考文献</b> .....	144



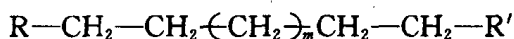
# 第一章 高分子的合成原理

## 第一节 高分子化合物的基本概念

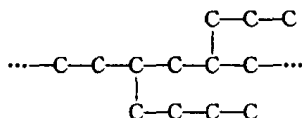
### 一、高分子的定义

橡胶、塑料、纤维等材料,当今已成为我们经常用的和不可缺少的生活用品和生产资料。这些材料之所以有重要的使用价值和广泛的用途,是因为它们有各种良好的或优异的使用性能。这些性能从何而来? 这些材料在化学组成和分子结构上与低分子物质究竟有何不同? 这是半个世纪以来化学家所关心和研究的问题。现在已经查明,这些材料是一些高分子化合物,与低分子化合物相比较,它们最突出的特点是分子量非常高,低分子化合物的分子量一般在  $10 \sim 10^3$  之间,而高分子的分子量通常是在  $10^4$  以上。与低分子化合物不同的另一个特点是构成低分子化合物的原子之间的化学键,不仅有共价键也有离子键和金属键,而高分子化合物主链中不含离子键和金属键,故著名科学家 H·Staudinger 曾这样说过:“只有共价键组成的链才是真正的高分子”。

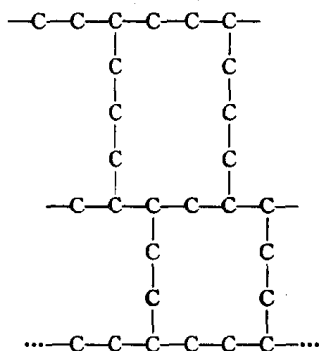
所有的高分子都有一根贯穿于整个分子的链,这就是高分子的主链,例如:



这样的结构称为线型高分子。除主链外有的高分子还带有长短不一的支链,如:

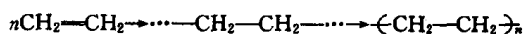


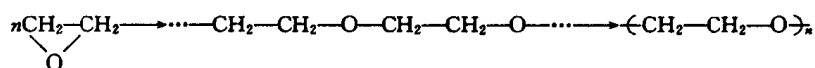
这样的结构称为支化高分子。线型的或支化的高分子主链再经化学键联接成一体,则形成二维或三维的网状结构,后者被称为体形高分子。



低分子化合物没有这么复杂的几何形状,它们是简单的单一形状。

高分子化合物无论是天然产的还是化学合成的,其大分子主链都是由相同或不同结构单元重复排列而成,这些结构单元原是一些低分子化合物,只是在形成高分子时电子结构发生了变化,因此我们可以说高分子是由低分子化合物经过化学反应而形成的。这样的反应称为聚合反应,例如:

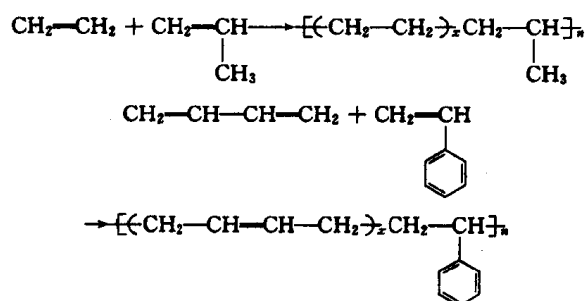




参加反应的低分子化合物乙烯、环氧乙烷称为单体，在分子链中重复出现的单元  $\langle \text{CH}_2-\text{CH}_2 \rangle$  和  $\langle \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \rangle$  称为结构单元或链节，结构单元数  $n$  称为聚合度(DP)。由于大分子是由许许多多单体相结合而成，故也叫高聚物，高聚物的分子量  $M$  是重复单元分子量  $M_0$  与聚合度的乘积。

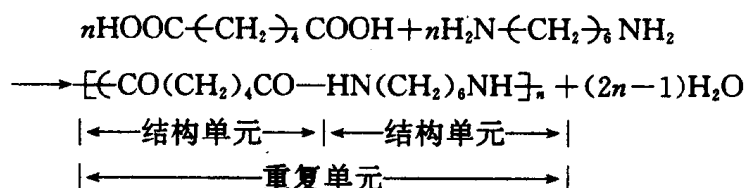
$$M = M_0 DP$$

由一种单体聚合而成的大分子称为均聚物，由两种以上单体聚合而成的大分子称为共聚物。例如：



由于大部分共聚物中单体单元往往是无规律排列的，很难指出正确的重复单元，上两式只能代表大致的结构。

由两种单体经过缩合反应而形成的大分子，其重复单元由两个结构单元组成，例如：



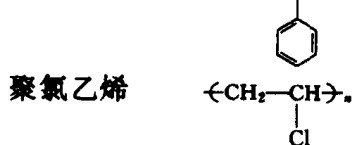
如以结构单元数作为聚合度，这类高聚物的聚合度为

$$DP = 2n$$

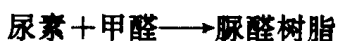
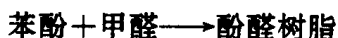
## 二、高聚物的命名

高聚物的命名有下列几种方法。

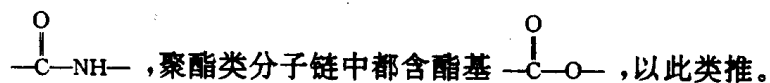
(1) 以单体名称为基础，前面冠以“聚”字。例如：



(2) 以原料简名后缀“树脂”二字命名。例如：



(3) 按聚合物的化学结构特征命名。例如：聚酰胺、聚酯、聚氨酯等，这类名称各代表一类聚合物，每一类都包含不同的品种，具有共同的特性基团。聚酰胺类分子链中都含有酰胺基



(4)商品名称及外文缩写名称。聚合物除按上述命名法命名外,还有许多常见的商品名称及外文缩写名称。例如聚己二酸己二胺,国内的商品名为尼龙-66或锦纶-66,国外商品名为NYLON-66;聚对苯二甲酸乙二醇酯,国内商品名为涤纶,国外商品名有Dacron、Terylen等;聚甲基丙烯酸甲酯的商品名是有机玻璃。许多天然或合成高聚物具有橡胶的高弹性能,因而其商品名往往是某某橡胶,例如聚异戊二烯称作异戊橡胶,丁二烯和苯乙烯的共聚物称作丁苯橡胶等。

高聚物的外文名称有时很长,国外习惯以大写缩写字母表示,同一种高聚物在不同国家有不同表示,但是英文缩写为世界各国共同采用。例如:

高聚物	缩写名	高聚物	缩写名
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	聚丙烯	PP
聚氯乙烯	PVC	顺式1,4-聚丁二烯	BR
		聚氯丁二烯	CR

### 三、高聚物的分类

高聚物的分类有几种方法,但因高聚物主要是作为材料使用,故按它们的性能和用途加以分类才有意义。高聚物材料从大的方面分,主要是橡胶、纤维、塑料三大类,常称之为三大合成材料,若再细分还有粘合剂和涂料等种类。

所谓橡胶或弹性体是指常温下形变可回复的材料,在很小的外力作用下,它可以产生很大的形变(达1000%),外力去掉后能迅速回复原状,最典型的例子是硫化的天然橡胶。

所谓塑料是指在外力作用下产生形变,外力去掉后形变不能全回复或不回复的材料。这种材料破坏时既可以表现出韧性也可以表现出脆性。实际上塑料是以合成树脂为基体,添加(或不添加)各种助剂和填料塑制成的材料,按其受热时行为的不同又可分为热塑性塑料和热固性塑料。前者受热后软化或熔化,冷却后定型,这一过程可反复进行;后者是第一次受热时发生塑化或软化,一旦加工成型后,再受热也不软化了。

纤维的特点是分子在牵伸方向上是有序排列,在这一方向上拉伸强度高,受力时形变较小,一般只有百分之几到20%。纤维的力学性能在0~150℃范围内比较稳定。

塑料、橡胶、纤维有时很难严格区分,例如聚氯乙烯是典型的塑料,但也可抽成纤维,若添加适量增塑剂,又可制成类似橡胶的软制品。又如聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯,既是很好的纤维材料也可供做工程塑料。

除了上述三大高分子材料之外,近年来又出现了一类新型高分子材料,由于它们分别具有特殊的功能,因此统称为功能高分子。所谓功能高分子是在主链或侧链带有反应性功能团,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。按功能的不同,大致可分为:化学功能高分子(离子交换树脂、高分子试剂、高分子催化剂和固定化酶等)、吸附与分离功能高分子(各种吸附树脂及各种分离气体和液体的膜材)、光功能高分子(感光树脂)、电功能高分子(高分子电池、静电复制及全息记录材料、压电与热电高分子、驻极体等)以及生物功能高分子(人工生物体软硬组织、高分子药物及药物载体)。例如感光高分子是一类在光的照射下,能使分子结构改变而引起物理和(或)化学变化的高分子。这些高分子受光作用后,生成难溶于水和有机溶剂的抗腐蚀性薄膜。将这类物质涂布在丝、尼龙等支持物的版面上,覆以图案,经曝光后便可获得图像抗蚀膜。此种高分子在照相、印刷制版、印刷电路、集成电路等方面得到了广泛应用。又如高分子催化剂,它是将低分子催化剂连接到高分子链上形成的,与低分子催化剂相比,具有稳定性好、反应活性大、选择性高、反应条件温和、容易回收等优点。

## 第二节 缩聚反应

如果不考虑反应机理,只根据单体和聚合物结构单元在化学组成和共价键结构上的变化,聚合反应分为两大类:单体和聚合物结构单元化学组成相同,而共价键结构不同者称为加聚反应;单体和聚合物结构单元化学组成不同,共价键结构相同的称为缩聚反应。许多高聚物如作为粘合剂使用的环氧树脂、酚醛树脂,作为涂料使用的醇酸树脂、不饱和聚酯树脂、硅橡胶、聚硫橡胶,作为制造合成纤维材料的聚酰胺树脂、聚酯树脂,以及许多工程塑料如聚碳酸酯、聚砜等,都是通过缩聚反应合成的。因此本节首先讲述缩聚反应的化学原理。

### 一、缩聚反应的特点

具有两个或两个以上反应官能团的低分子化合物,通过多次缩合生成高聚物的反应称为缩聚反应。一个分子能参加反应的官能团或活性点数,称为该化合物的官能度,参加缩聚反应的各种单体官能度的平均值,称为平均官能度,用  $\bar{f}$  表示:

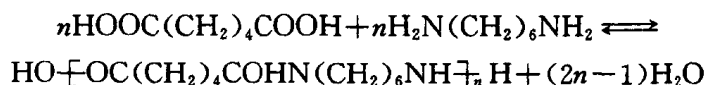
$$\bar{f} = \frac{f_A N_A + f_B N_B + f_C N_C + \dots}{N_A + N_B + N_C + \dots}$$

式中,  $f_A$ 、 $f_B$ 、 $f_C$  分别代表单体 A、B、C 的官能度,  $N_A$ 、 $N_B$ 、 $N_C$  分别代表各单体的分子数。单体官能度的大小,决定着聚合物的几何形状和分子量。反应体系中有一种单体是单官能度,只能生成低分子量产物;两种二官能度的单体相互反应会生成高分子量的线型结构聚合物,若其中一种单体具有三官能度,便会生成支化或交联聚合物,后者又称体形聚合物。

凡具有一OH、—NH<sub>2</sub>、—COOH、>(CO<sub>2</sub>)O、—COOR、—COCl、—H、—Cl、—SO<sub>3</sub>H、—SO<sub>2</sub>Cl等官能团的低分子化合物,均可发生缩聚反应。由含有两种相同或不不同的官能团的一种单体进行的缩聚,称为均缩聚,例如氨基己酸进行均缩聚生成尼龙-6树脂:



由两种单体进行的缩聚,称为混缩聚,如己二酸与己二胺缩聚生成尼龙-66树脂:



两种以上的单体进行的缩聚称为共缩聚,如两种二元胺和一种二元酸或一种二元胺与两种二元酸的缩聚均属共缩聚。

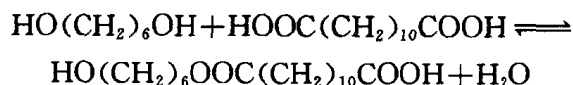
缩聚反应的一个特点是反应是逐步进行的,聚合物的分子量是逐步增大,每一步反应产物都能独立存在;在任何时候既可以终止反应又可以同样活性继续进行反应;每一步缩合反应都是可逆平衡的。缩聚反应的另一个特点是除生成聚合物外,同时也有低分子副产物(水、醇、氨、氯化氢等)析出,因而缩聚物的结构单元要比单体少若干原子,故缩聚物的分子量就不是单体分子量的整数倍。

### 二、线型缩聚反应

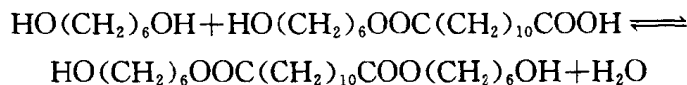
具有两种官能团的同种或异种单体进行缩聚反应,因生成的高聚物结构是线型的,故称为线型缩聚反应。聚酯、聚酰胺及聚碳酸酯、聚砜等都是线型缩聚反应合成的,所以掌握线型缩聚反应的共同规律是很重要的。

#### (一)反应的逐步特征

己二醇与癸二酸进行缩聚生成聚酯的反应,是典型的线型缩聚反应:



产物仍具有两个官能团,可继续进行缩聚:



产物又可与癸二酸进行缩聚,如此反复反应就可得到长链的线型聚酯。

将实验中实测的缩聚物的分子量对反应时间作图,得到图 1-1 所示的曲线。从图中看到,反应一开始,原料单体由癸二酸的含量反映的数量很快地下降,低分子量聚酯的生成量较多,高分子量聚酯的生成量却很少。反应至 4h,单体已消耗了很多,只剩下 1%~2%,低分子量聚酯含量也急剧下降,而高分子量聚酯很快上升到 85%以上,相应的分子量(见曲线 5)也很快上升。反应到 10h 末,单体近乎消失,低分子量聚酯也很少了,高分子量聚酯在缓慢上升,分子量也增加了两倍。

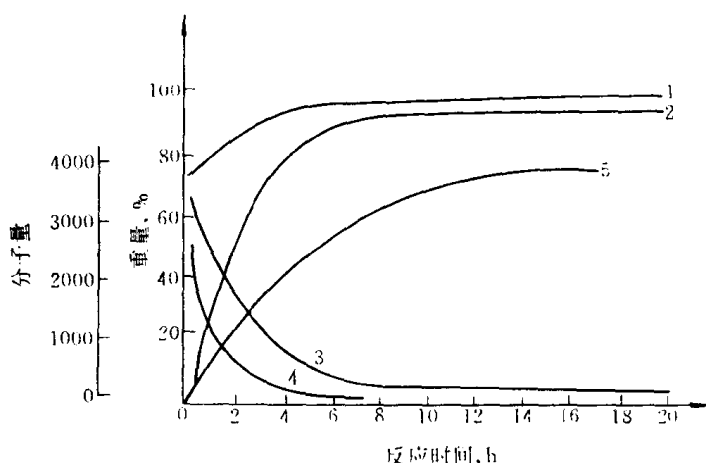
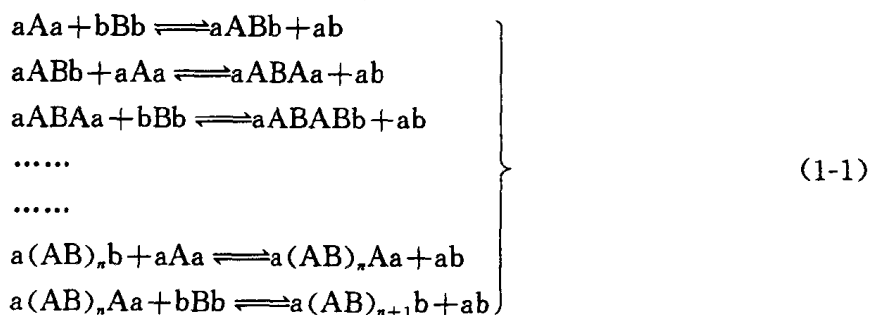


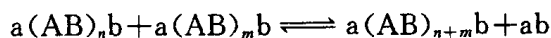
图 1-1 己二醇与癸二酸的缩聚反应

1—系统中聚酯的总含量;2—高分子量聚酯的含量;3—低分子量聚酯的含量;  
4—癸二酸的含量;5—聚酯的分子量增长

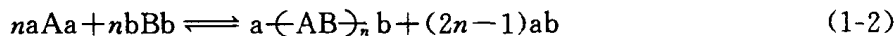
通过这个实验我们可以理解到,反应初期单体浓度较大,缩聚反应主要发生于单体与单体之间,或单体与聚酯之间。反应一段时间后,单体就很快地消耗掉,生成大量的低分子量聚酯,产物的平均分子量也较低。反应时间进一步延长后,缩聚反应主要发生于低分子量聚酯之间,引起低分子量聚酯的数量下降,高分子量聚酯量上升,分子量不断增加。反应后期只是低聚物相互缩合成为高分子量聚酯,缩聚物的总产率不再增加,分子量则缓缓上升。据此整个缩聚反应过程可写成下列通式:



到反应后期变成



综合以上各反应,合并成下式:



式中,A、B代表两种单体,a、b为官能团。从反应式(1-1)可看到,官能团相互反应逐步连接而生成大分子,各个中间产物都是稳定的化合物。

### (二)官能团等活性原理

缩聚反应是逐步进行的,对这种复杂体系,如果反应的每一步都分别具有不同的平衡常数和速率常数,这样要对缩聚反应平衡及动力学进行分析就相当困难,为此,人们提出了官能团等活性的概念。假设在任何反应阶段,不论是单体、二聚体、三聚体、多聚体或高聚物,其两端官能团的反应能力不依赖于分子链的长短,那么每一步反应的平衡常数必然相同,这样整个缩聚过程可以用一个平衡常数表示。缩聚反应动力学将与低分子反应动力学相似,因为不论哪一步反应其速率常数都将保持不变。事实证明,这些假设是正确的,表1-1为用同系列单官能团

化合物,模拟不同阶段的实验结果。

表 1-1 同系列单官能团化合物的反应速率常数

n	$k \times 10^4, \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
	I	II	III
1	22.1	26.6	
2	15.3	2.37	6.0
3	7.5	0.923	8.7
4	7.4	0.669	8.4
5	7.4		7.8
6			7.3
8	7.5		
15	7.7	0.667	
16		0.669	

注: I.  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{HCl}} \text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

II.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ONa} + \text{H}(\text{CH}_2)_n\text{I} \xrightarrow[30^\circ\text{C}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{H} + \text{NaI}$

III.  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{HCl}} \text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$

从表1-1中看到,不论是一元酸或二元酸的酯化反应或醚化反应,它们的 $k$ 值在 $n$ 较小时随 $n$ 而变化,当 $n > 3$ 或4时 $k$ 值趋于一个定值,并且一元酸和二元酸各自酯化的 $k$ 值基本相等。由这些实验结果可知,同系物反应都是按同一反应机理进行的,当 $n$ 足够大时,即分子达到一定大小后, $k$ 值不再随分子大小而变化。换言之,官能团的反应活性与其所连的分子大小无关,这就是缩聚反应的官能团等活性原理。这一原理是缩聚反应平衡及动力学分析的基础,也是高分子化学反应的一个基本观点。

### (三)缩聚反应的可逆平衡特点

#### 1. 反应程度与聚合度的关系

缩聚单体中能进行缩合反应的基团称为官能团,在缩聚反应中已参加反应的官能团数目与初始官能团数目的比值,称为反应程度,常以 $P$ 表示。而平均进入大分子链的单体数目称为平均聚合度,用 $\bar{X}_n$ 表示,反应程度的大小决定着聚合度的大小。

设有一聚酯反应:



反应开始时有一COOH  $N_0$  个,自然—OH也是  $N_0$  个,反应 $t$  时后,测定体系中残余的一COOH为  $N$  个,则反应程度为

$$P = \frac{\text{已参加反应的官能团数}}{\text{初始官能团数}} = \frac{2(N_0 - N)}{2N_0} = \frac{N_0 - N}{N_0} = \frac{\frac{N_0}{N} - 1}{\frac{N_0}{N}}$$

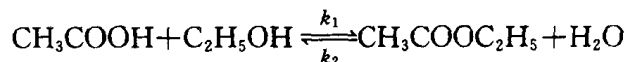
根据平均聚合度的定义  $\bar{X}_n = \frac{N_0}{N}$

$$\text{则 } P = \frac{\bar{X}_n - 1}{\bar{X}_n} \quad \text{或} \quad \bar{X}_n = \frac{1}{1 - P} \quad (1-3)$$

这就是聚合度与反应程度的关系。由上式可见,要想得到高的聚合度,必须提高反应程度。

## 2. 平衡常数与聚合度的关系

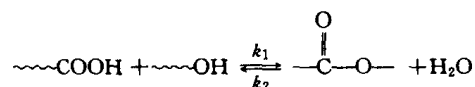
在有机化学中已经知道,酯化反应是一可逆反应,如:



当到达平衡时,反应原料与产物各浓度间有下列关系式

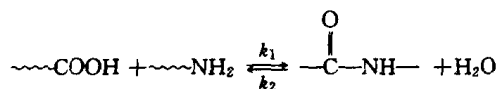
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{k_1}{k_2}$$

$K$  为平衡常数。对缩聚反应来说,按照官能团等活性原理,官能团的活性与其所连接的分子大小无关,即每一步反应的反应速率常数和活化能都相等,那么相应的每一步反应的平衡常数也相等,所以整个缩聚反应可以用一个平衡反应来替代。例如二元酸与二元醇的酯化反应可简化成下式:



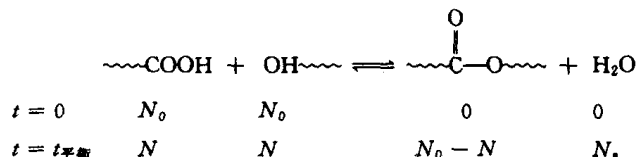
$$K = \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---O---} \end{array} \right] [\text{H}_2\text{O}]}{[\sim\text{COOH}][\sim\text{OH}]}$$

同理,二元酸与二元胺的酰胺化反应可写成下式:



$$K = \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---NH---} \end{array} \right] [\text{H}_2\text{O}]}{[\sim\text{COOH}][\sim\text{NH}_2]}$$

现以醇酸缩聚生成聚酯的反应为例,设在反应时间  $t=0$  时,起始官能团  $-\text{COOH}$  (或  $-\text{OH}$ ) 的总数为  $N_0$ ,当反应经过  $t$  时间之后达到平衡,设所余官能团的数目为  $N$ ,这也是反应平衡时体系内已形成的不同分子量的缩聚物的数目。通过反应形成的  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---O---} \end{array}$  基的数目应等于  $N_0 - N$ ,它是反应达到平衡后消耗的  $-\text{COOH}$  的数目。另外设平衡时反应所析出的小分子  $\text{H}_2\text{O}$  的数目为  $N_s$ 。



假如反应过程是均相反应,反应前后物料的体积变化可以忽略,同时反应过程中官能团的总数不变,那么就可以用官能团的数目代表官能团的浓度。由此,平衡常数  $K$  可以写成:

$$K = \frac{[\sim\text{COO}\sim][\text{H}_2\text{O}]}{[\sim\text{COOH}][\sim\text{OH}]} = \frac{(N_0 - N) \cdot N_s}{N^2}$$

$$= \frac{\left[ \frac{N_0 - N}{N_0} \right] \cdot \frac{N_a}{N_0}}{\left[ \frac{N}{N_0} \right]^2} = \frac{P \cdot n_a}{\left[ \frac{1}{\bar{X}_n} \right]^2} = P \bar{X}_n^2 n_a$$

$n_a$  为反应达到平衡之后析出的水分子分数。

$$n_a = \frac{N_a}{N_0}$$

则 (1-4)

$$\bar{X}_n = \sqrt{\frac{K}{P n_a}}$$

如果反应在封闭体系中进行,每生成一个酯基,同时生成一个水分子,则

$$n_a = P$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{n_a} \sqrt{K} = \frac{1}{P} \sqrt{K} \quad (1-5)$$

此式说明,在平衡常数一定时,缩聚反应产物的聚合度与小分子产物的浓度成反比。除非对平衡常数非常大的反应(事实上可以认为是不平衡反应)可以得到聚合度较大的产物外,一般情况在密闭的反应体系中,因小分子的浓度较大而得不到分子量较大的产物。为使缩聚物的分子量增大,必须降低小分子产物的浓度,即从反应体系中不断移除小分子。当分子量很大( $M > 10^4$ )时,反应程度接近于 1,由式(1-4)得:

$$\bar{X}_n = \sqrt{\frac{K}{n_a}} \quad (1-6)$$

这就是平衡缩聚反应的平均聚合度与平衡常数及平衡时小分子含量三者之间的近似关系式,称为缩聚平衡方程。

#### (四) 线型缩聚反应动力学

前边讨论了缩聚反应可逆平衡的特点,下边要讨论的是反应动力学即反应达到平衡的速度问题。对缩聚反应进行完整的动力学分析似乎不可能,即使可能也是非常困难的,因为缩聚反应种类繁多,存在大量不同的分子,至今研究得最多的是酯化缩聚反应。酯化反应可被  $H^+$  所催化, $H^+$  可由一种外加强酸供应,也可由起酯化反应的酸类化合物本身来供应。

今以等当量的二元酸和二元醇间的聚酯化反应为例,设它们的起始浓度相等, $[-COOH] = [-OH] = c_0$ ,若加有少量强酸作催化剂,保持氢离子浓度一定,则酯化反应速度为:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k_1 [COOH][OH] = k_1 [COOH]^2$$

令  $t=0$  时  $[COOH] = c_0$ ,  $t=t$  时  $[COOH] = c$ ,

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^2$$

积分得

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_1 t$$

(1-7)

反应速度由测定羧基浓度随时间的变化来度量,如果反应过程中反应体系的体积没有变化,则

$$P = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

代入式(1-7)得

$$\frac{1}{1-P} = c_0 k_1 t + 1 \quad (1-8)$$



以  $\frac{1}{1-P}$  对  $t$  作图应该是一直线, 实验证明这一关系是正确的(图 1-2), 这说明有强酸催化下的酯化反应是二级反应。

对没有外加强酸催化下的酯化反应, 由于羧酸既是反应物又是催化剂, 聚酯化反应速率正比于  $[\text{OH}]$  和  $[\text{COOH}]^2$ ,

$$-\frac{dc}{dt} = k_1[\text{OH}][\text{COOH}]^2$$

当官能团的浓度相等时,

$$-\frac{dc}{dt} = k_1c^3$$

积分得

$$2k_1t = \frac{1}{c^2} - \text{常数}$$

如果反应始终是三级反应不变, 积分常数为  $1/c_0^2$  则,

$$2k_1t = \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \quad (1-9)$$

同理用反应程度  $P$  表示有

$$\frac{1}{(1-P)^2} = 2c_0^2k_1t + 1 \quad (1-10)$$

#### (五) 线型缩聚物分子量的控制

缩聚物的性质受分子量大小及其分布影响很大, 因此制备缩聚物的过程中就应当对缩聚物的分子量加以适当控制。控制分子量的有效方法有两种: 一是使一种缩聚物的单体稍稍过量; 另一种是在反应体系中加入单官能团物质, 使聚合物端基不再有反应活性。下面分别加以介绍。

##### 1. 改变原料单体官能团的摩尔比

有下述反应:



设加入的  $-\text{OH}$  数等于  $-\text{COOH}$  数, 即为等摩尔反应 ( $[\text{COOH}]/[\text{OH}] = 1$ )。如能将小分

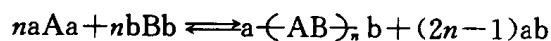
子副产物水分子全部排除, 在理论上讲可以把所有的  $\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ -\text{C}-\text{R}-\text{C}- \end{array}$  与  $-\text{OR}'\text{O}-$  交叠地连接起来生成一个很大的大分子。如果  $[\text{COOH}]/[\text{OH}] \neq 1$ , 即使除尽小分子, 也不能获得高聚物, 若令  $[\text{COOH}]/[\text{OH}] = 1/2$ , 则反应按下式进行:



将水分子全部除尽也不能获得高聚物。

由二元酸和二元胺合成聚酰胺时, 若二元酸过量, 生成的高聚物两端均为  $-\text{COOH}$ , 二元胺过量, 两端为  $-\text{NH}_2$ , 均使分子不能进一步增大。

今以  $a\text{Aa} + b\text{Bb}$  型线型缩聚反应来计算官能团摩尔比值与高聚物  $\bar{X}_n$  的关系:



设反应开始时有  $N_A$  个官能团  $a$ , 有  $N_B$  个官能团  $b$ , 且  $b$  过量, 即  $N_B > N_A$ 。系统中单体分子总数为  $N_0 = (N_A + N_B)/2$ , 当  $a$  的反应程度为  $P_A$  时,

剩余  $a$  总数为  $N_A(1-P_A)$ ;

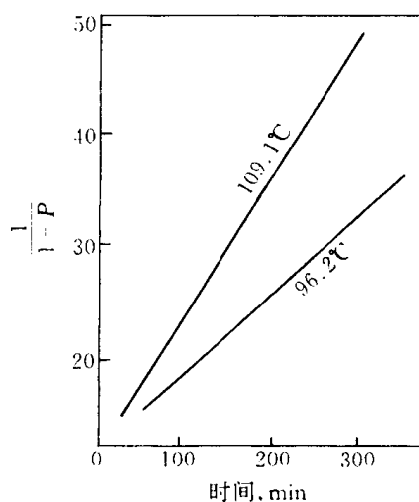


图 1-2 己二酸与癸二醇在外酸催化下的缩聚反应