

● POLYMER CHEMISTRY-II

Chapter 5

Condensation Polymerization and Step Polymerization 缩合聚合与逐步聚合

江黎明

cejlm@zju.edu.cn

2015-9-16

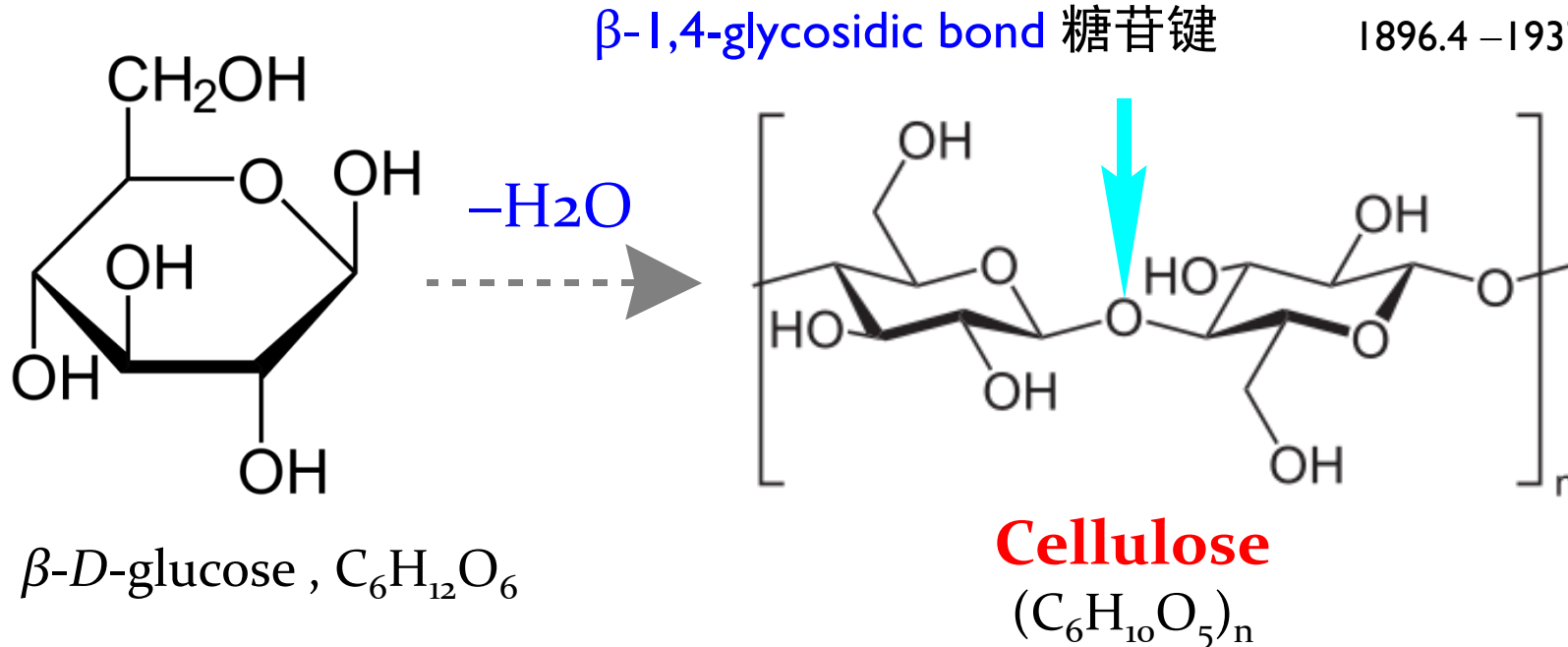


5-0 引言

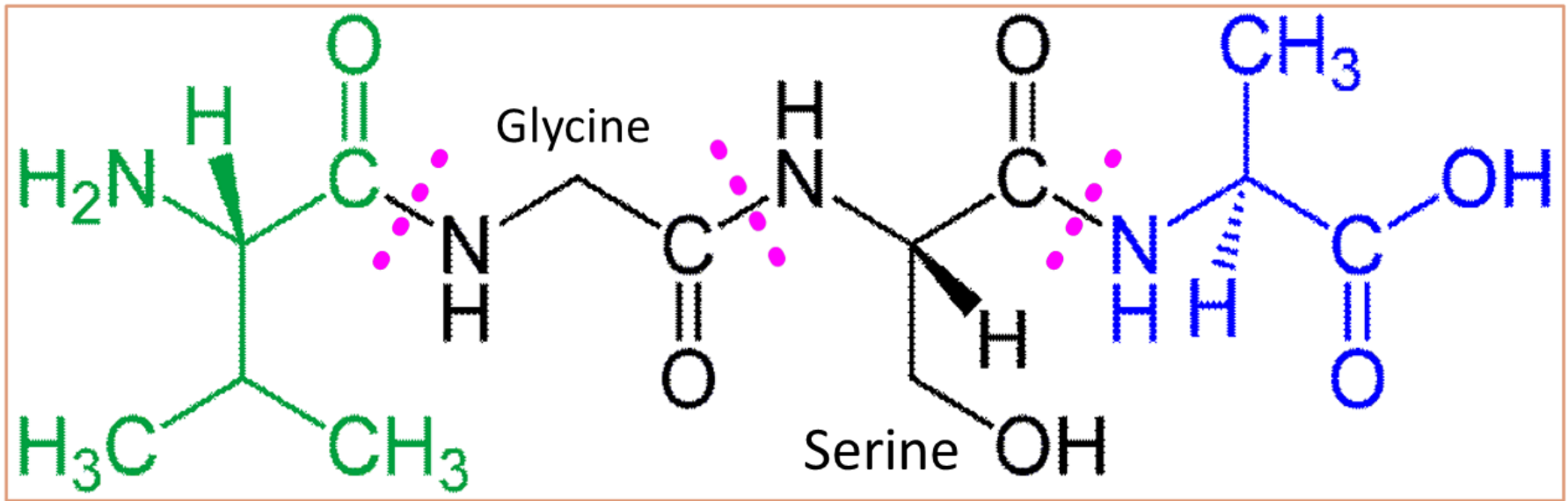
Wallace H. Carothers: 根据聚合物与单体之间的组成差异，将聚合物划分为**缩合聚合物(Condensation polymer)**和**加成聚合物(Addition polymers)**两大类.



Wallace H. Carothers
1896.4 – 1937.4



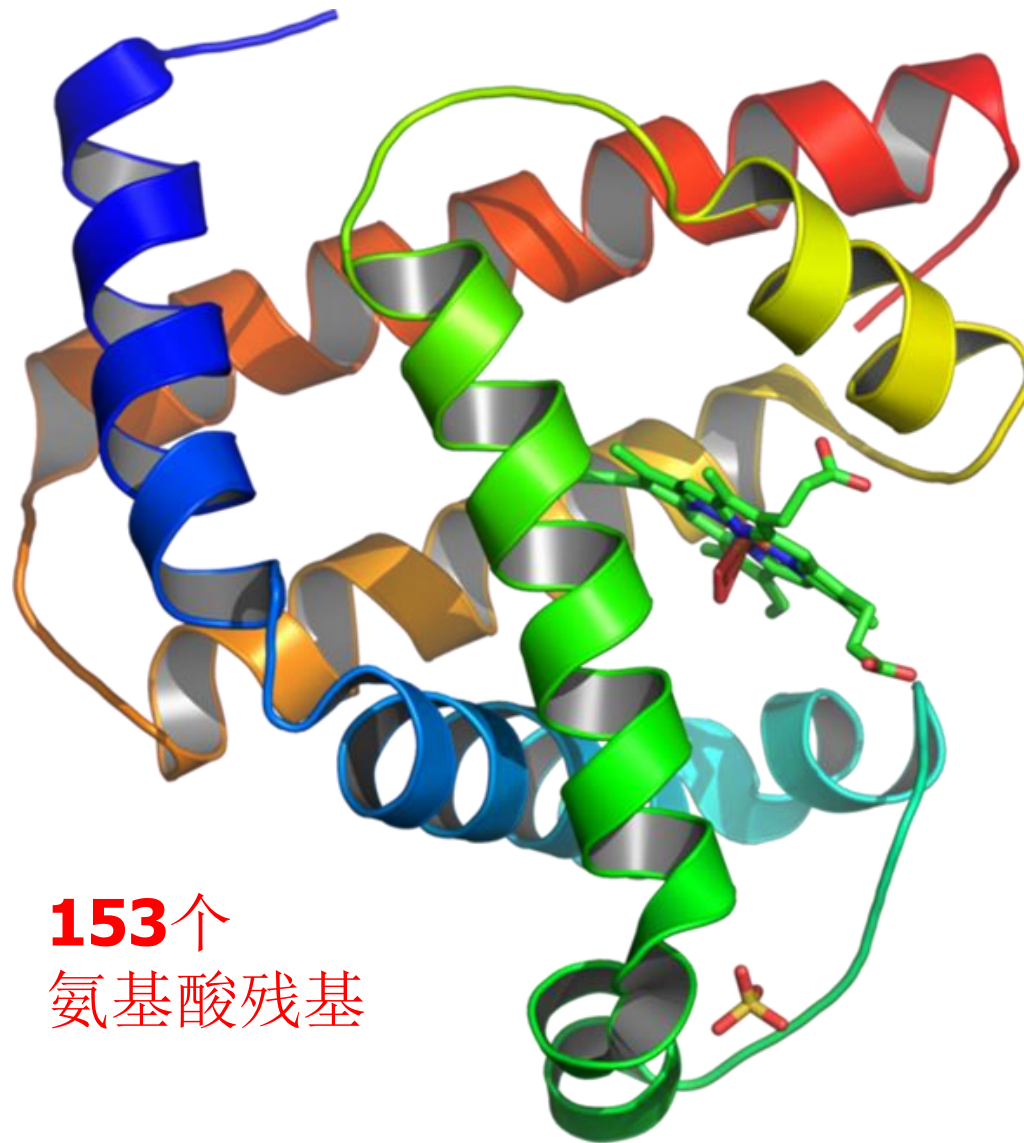
Val-Gly-Ser-Ala



L-Valine 缬氨酸

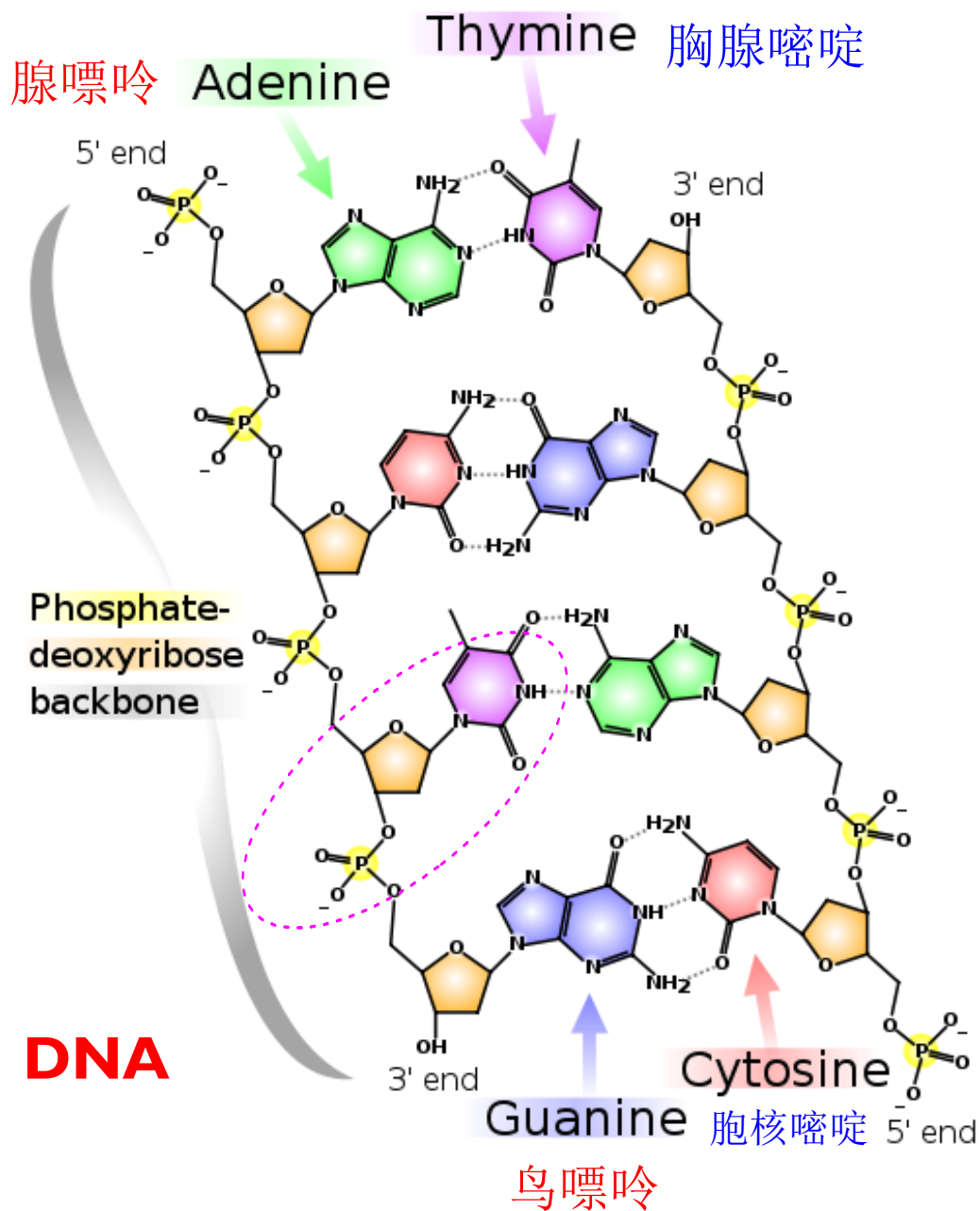
L-Alanine 丙氨酸

四肽（缬-甘-丝-丙），**tetrapeptide**



153个
氨基酸残基

肌红蛋白 (Myoglobin, Mb): 由一条肽链和一个血红素辅基组成的结合蛋白; 功能: 肌肉组织中储存氧和运输氧



DNA双股螺旋结构:

两条生物高分子——
由较简单的**核苷酸**单
元（核苷酸：含碱基
的脱氧核糖磷酸酯）
通过磷酸酯键连接形
成线形骨架；碱基的
互补氢键作用稳定双
螺旋结构

Paul J. Flory: 根据反应机理将聚合反应分为

逐步聚合

连锁聚合

➤ 在逐步聚合中，体系内任何两个分子都能相互反应；在连锁聚合中，链增长只能发生在少数“被引发的”链末端

➤ 逐步反应的特征：聚合反应初期单体快速消失，反应后期存在较宽的分子量分布；在连锁聚合过程中单体浓度稳定下降，在任一阶段，反应混合物只含单体和聚合物



1910.6 – 1985.9

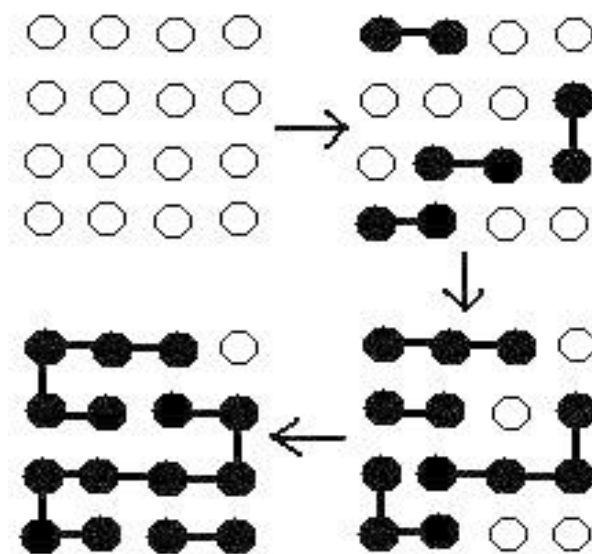


Fig. I A generic representation of a step-growth polymn.

➤ 在逐步反应中聚合物分子量随反应缓慢增长，但在反应后期分子量增长幅度很大；连锁反应则从每个“被引发”的单体上迅速生成高分子量聚合物，然后在较长的反应时间内聚合物的分子数增多，而已生成的聚合物分子量不再增长。

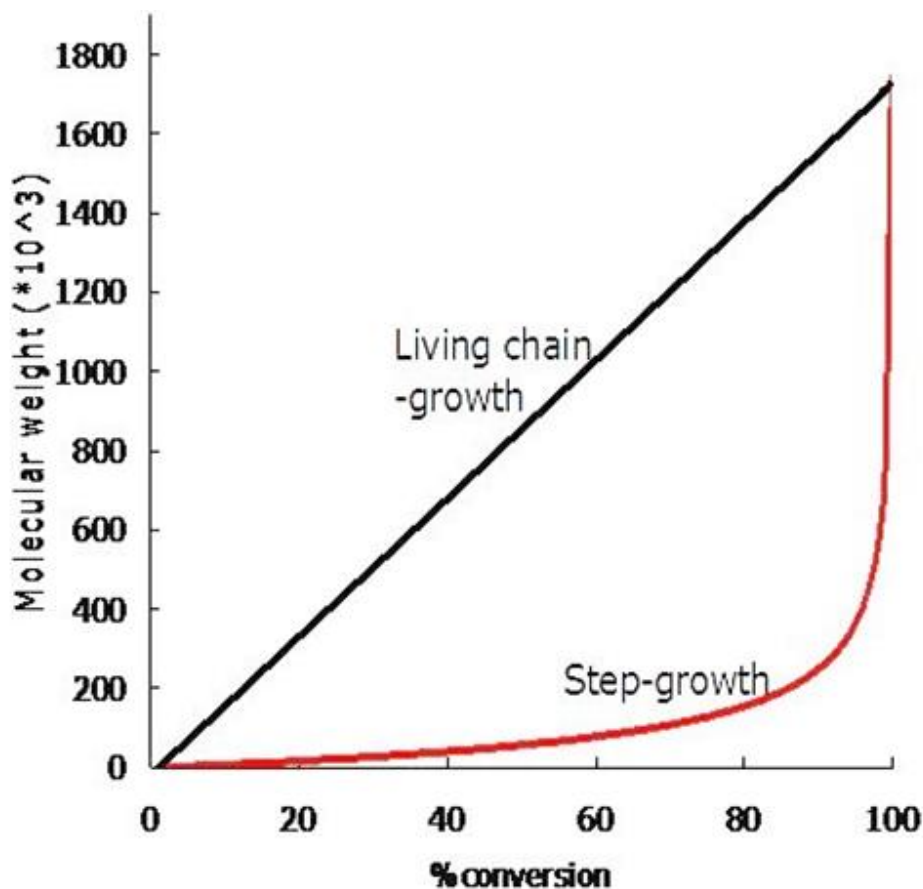
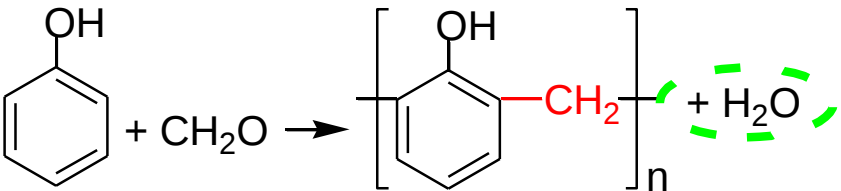
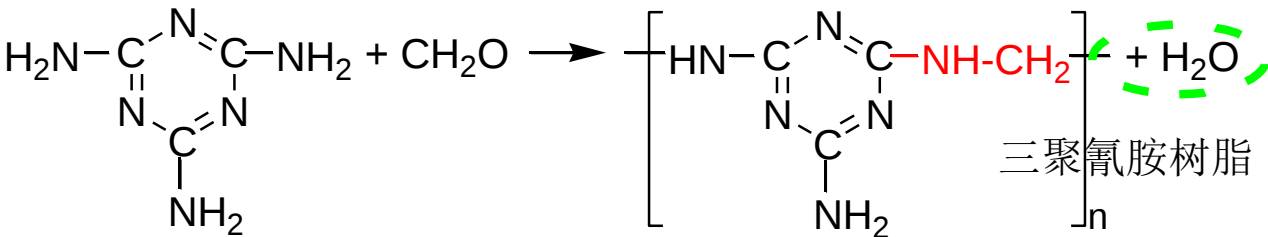


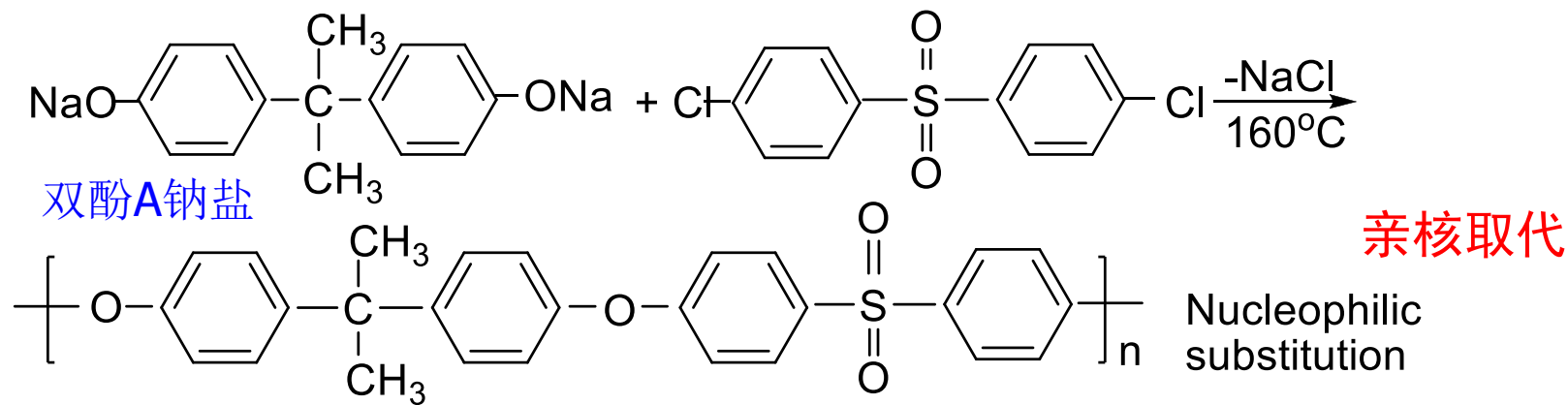
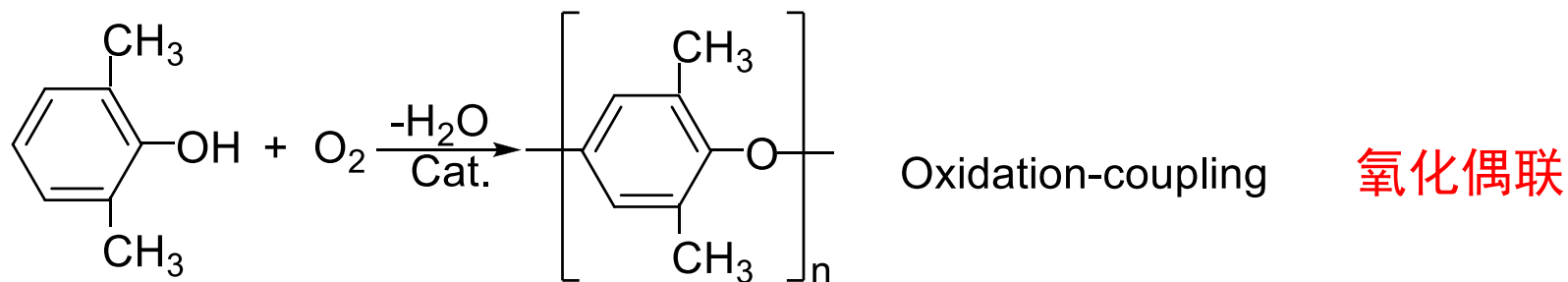
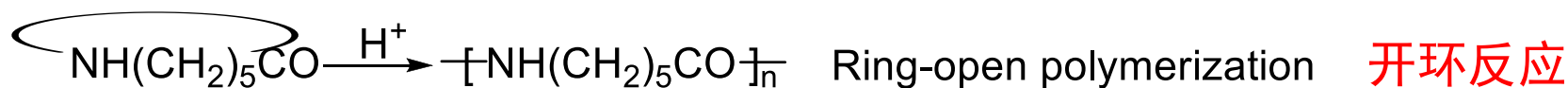
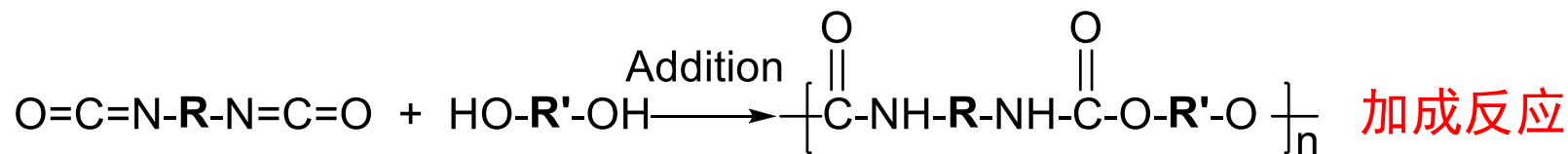
FIG. 2
Comparison of
molecular weight vs
conversion plot
between step-growth
and living chain-growth
polymerization.

TABLE 1. Typical Polymers Formed by Condensation Reactions

Type		Polymerization Reaction	
Polyamide	聚酰胺	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HO}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}(\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO})_n \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	
Polyester	聚酯	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HO}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}(\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{CO})_n \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	
Polysiloxane	聚硅氧烷	$\text{Cl}-\text{SiR}_2-\text{Cl} \rightarrow \text{HO}-\text{SiR}_2-\text{OH} \rightarrow \text{H}(\text{O}-\text{SiR}_2)_n \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	
Phenol-formaldehyde		 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{CH}_2 \right]_n + \text{H}_2\text{O}$	酚醛树脂
Urea-formaldehyde		$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \left(\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2 \right)_n + \text{H}_2\text{O}$	脲醛树脂
Cellulose(naturally occurring)	degradable to glucose:	$\left(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \right)_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	
Melamine-formaldehyde		 $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \left[\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_4-\text{CH}_2 \right]_n + \text{H}_2\text{O}$	三聚氰胺树脂

大部分缩聚反应属于逐步聚合机理！

TABLE 2. Step polymerization by non-condensation reaction

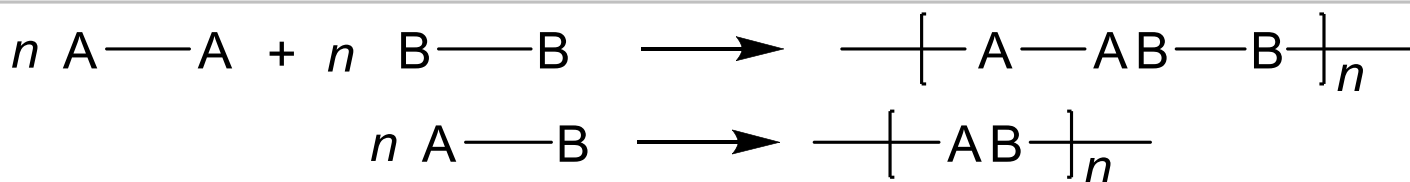
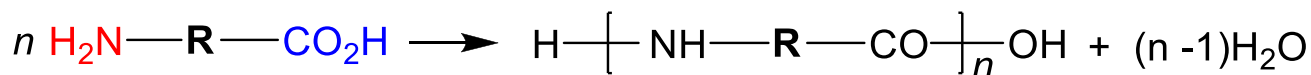
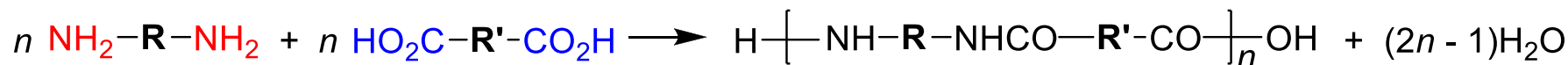


➤ 逐步聚合反应（缩聚）的单体类型分成两大类：

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{A } \textit{bifunctional / multifunctional monomer}: \text{ a monomer possesses only one type of functional group} \\ \text{A } \textit{single monomer} \text{ containing both types of functional groups} \end{array} \right.$

双/多官能团单体

含两种官能团的单一单体



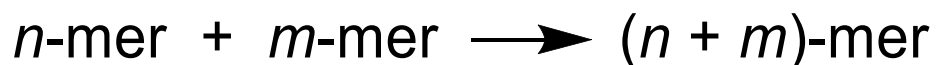
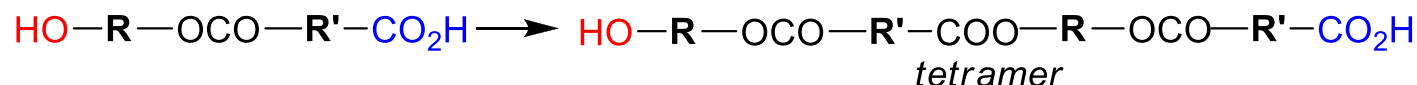
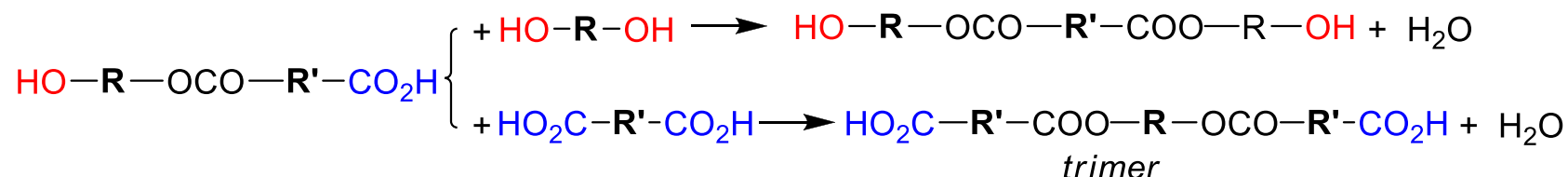
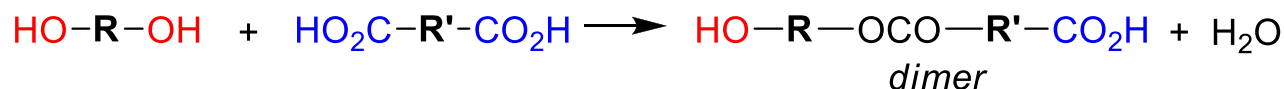
相比于相应的小分子反应，通过逐步聚合反应合成高分子量聚合物要困难得多，因为只有在高转化率下(>98–99%)才能获得具有实用价值的高分子量。适合于聚合的化学反应须满足：**有利的平衡、不存在严重的成环反应和其它副反应。**

5-1 官能团的活性

研究动力学的意义

- 合成高分子量聚合物须了解动力学
- 理论：逐步与连锁聚合动力学差异

I. 聚合反应动力学的初步分析



聚合反应速率 =
不同大小分子之
间反应速率之和

逐步聚合反应的特点：在反应初期单体快速消失，但远未达到具有实用价值的足够分子量（>5000~10000）。对于大多数逐步聚合反应，在反应初期阶段残留单体不足1%，而聚合物链平均仅有~10单体单元。

动力学分析的基本假设——官能团等活性概念

- i. 双官能团单体的两个官能团的活性相等（如：二元醇的两个OH）
- ii. 不论另一官能团是否已经反应，双官能团反应物中的某一官能团的反应活性相同；
- iii. 官能团的活性不依赖于分子大小，即与 n 和 m 无关。

这些简化假设使得逐步聚合反应动力学等同于类似的小分子反应！

Table 3. Rate constants for esterification (25°C) in homologous compounds

Molecular size (n)	$k \times 10^4$ for $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$	$k \times 10^4$ for $(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2$
1	22.1	
2	15.3	6.0
3	7.5	8.7
4	7.5	8.4
5	7.5	7.8
6		7.3
8~17	7.4-7.7	

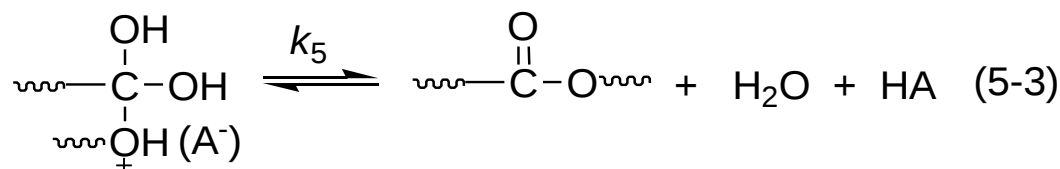
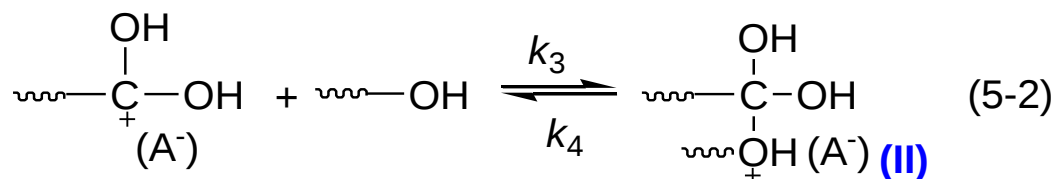
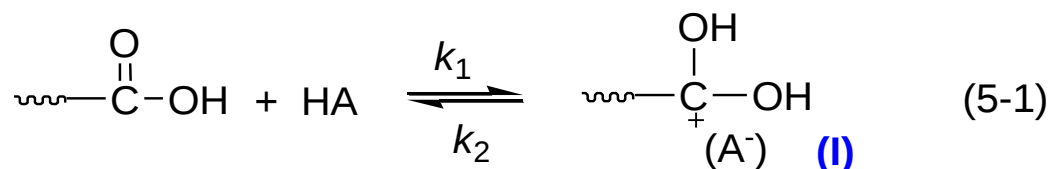
II. 理论考虑

可能的认识误区：分子尺寸越大（反应体系的粘度越大）→ 分子运动能力（扩散速率）下降 → 官能团活性下降

- **特定官能团的反应活性依赖于官能团的碰撞频率**(collision frequency), 而不是依赖于整个分子的扩散速率;
- 由于构象重排, 链段和端基都具有相当好的活动性（灵活性）, 正在**增长的高分子链端的官能团的运动能力远比高分子链的迁移能力强**;
- 较低的扩散速率往往意味着两个官能团会发生更频繁的的碰撞。

“等活性”假设不成立的情形：若官能团的活性非常高或/和聚合物分子量非常大, 聚合反应将成为**扩散控制**(diffusion-controlled), 在这种情况下, **由于链段运动性太差导致不能维持活性端基对的平衡浓度和官能团碰撞频率**。

5-2 逐步聚合反应动力学



羧基质子化

HA: 单体二元酸
或来自外加的强酸
(如: 硫酸、对甲
苯磺酸等) 可作为
催化剂

在及时脱水的条件下, 上述反应 Eqs.5-2、5-3 可视为不可逆反应, 即 $k_4 = 0$; 聚合速率可表示为羧基的消耗速率:

$$R = \frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k_3[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{OH}] \quad (5-4)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}^+(\text{OH})_2]}{[\text{COOH}][\text{HA}]} \quad (5-5)$$

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k_3 K [\text{COOH}][\text{OH}][\text{HA}]$$

(5-6)

I. 自催化聚合

不存在外加强酸时，[HA] 用 [COOH] 替代，(5-6)式重写（ K 和 k_3 合并为实验可测定的速率常数 k ）：

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k [\text{COOH}]^2[\text{OH}] \quad (5-7)$$

三级动力学！

对于大多数聚合反应，[COOH]和[OH]是非常接近化学计量的。故，Eq.5-7重写为：

$$\begin{aligned} \frac{-d[M]}{dt} &= k[M]^3 & [M] &= \text{the concentrations of COOH or OH groups} \\ \text{or} \quad \frac{-d[M]}{[M]^3} &= k dt & \text{Integration} & \rightarrow \end{aligned}$$
$$2kt = \frac{1}{[M]^2} - \frac{1}{[M]_0^2} \quad (5-8)$$

$[M]_0$ ：羟基或羧基的起始浓度； $[M]$ ：在某时刻 t 羟基或羧基的浓度

定义：反应程度(The extent of reaction, p) —— 在某时刻 t 已经反应的官能团分数.

故，在时刻 t ， $[-\text{CO}_2\text{H}]$ 或 $[-\text{OH}]$:

$$[\text{M}] = [\text{M}]_0 - [\text{M}]_0 p = [\text{M}]_0(1 - p) \quad (5-9)$$

↓ Combined
with (5-8)

$$\frac{1}{(1 - p)^2} = 2[\text{M}]_0^2 kt + 1 \quad (5-10)$$

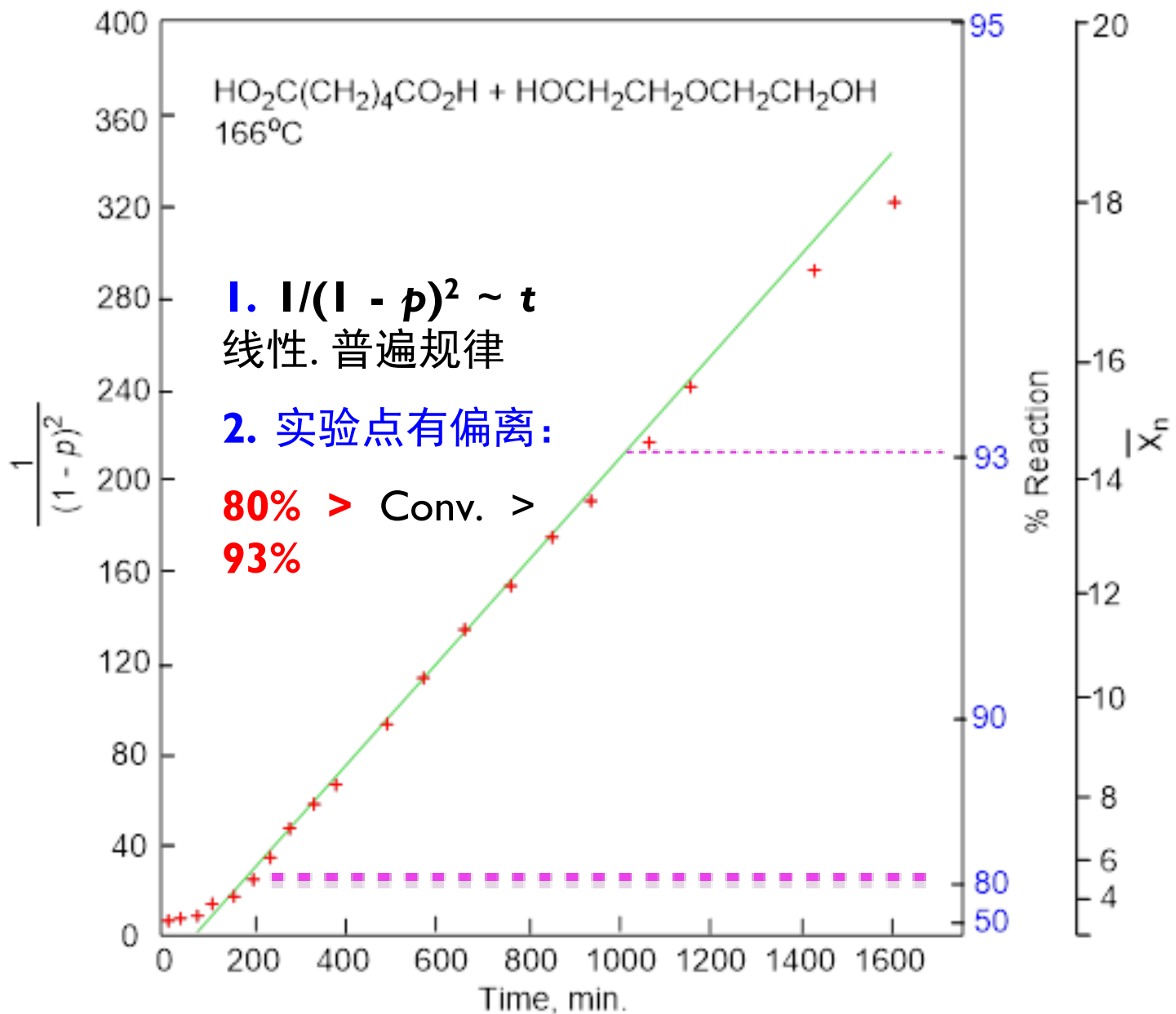


FIG. Third-order plot of the self-catalyzed polyesterification.

讨论：三级动力学曲线非线性偏差的原因

➤ 低转化率区 Low-conversion region

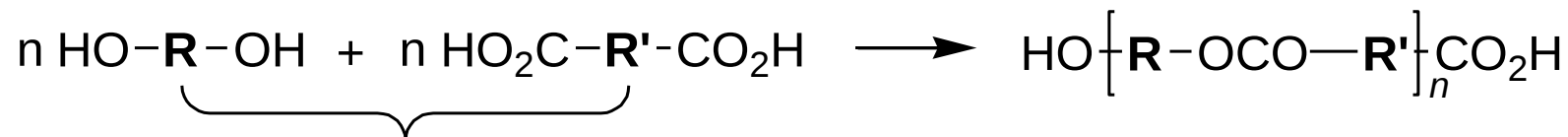
- i. 反应体系的极性大幅下降： $-\text{OH}, -\text{CO}_2\text{H} \rightarrow -\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (酯基)，导致速率常数或反应级数的改变。在低转化率区酯化反应级数： $2\frac{1}{2}$ 。
- ii. 在低转化率区反应物浓度很高，用浓度代替“活度”推导速率方程产生偏差。其实，“活度”也不适合用来表征向羧基提供质子的能力。
- iii. 反应混合物的体积变化（减小）。如果以浓度对时间作图 (Eq.5-8)，应该不会产生相应的误差；但以 $1/(1-p)^2$ 对时间作图 (Eq.5-10)，则引入了内在的误差。

➤ 高转化区 High-conversion region

- i. 由于分解/挥发导致反应物损失（高温、真空、 N_2 吹扫）；
- ii. 逆反应速率增大；
- iii. 对于高粘度体系，官能团等活性的假设可能不成立。分子量非常大的分子其运动能力下降会降低官能团的活性。

数均聚合度

化学计量的二元醇和二元酸的聚酯化反应（等当量）



➤ 聚合物链中二元醇残基和二元酸残基被称为**结构单元**。由一个二元醇结构单元和一个二元酸结构单元组成一个**重复单元**。

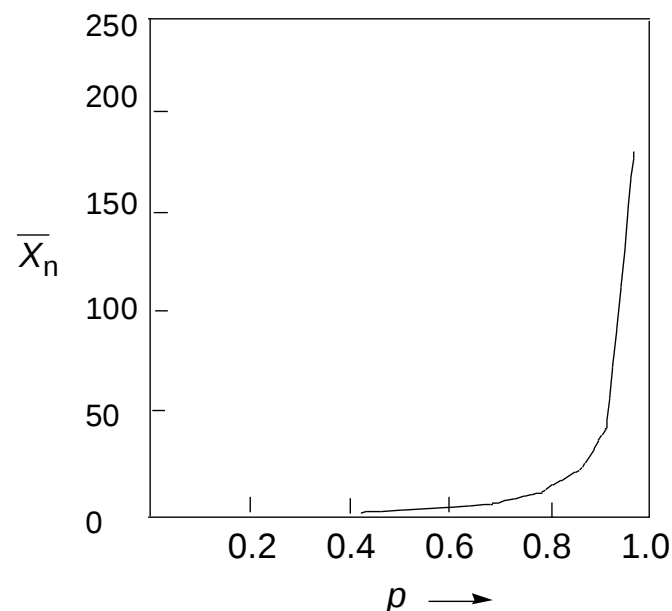
对于一个特定的体系，**总的结构单元数**(N_0)=开始时二元醇和二元酸的分子总数=**起始羧基数或起始羟基数**；在时刻 t ，**反应体系中的分子总数**(N)=**未反应（残留）的羧基数或羟基数**

➤ **数均聚合度** $\bar{X}_n$ —— 每一条高分子链的平均**结构单元数**。则：**起始单体分子数除以** t **时刻的分子总数即为数均聚合度：**

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{[M]_0}{[M]} \xrightarrow{\text{Combining with Eq.5-9}}$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{(1 - p)} \quad (5-11)$$

Carothers equation



数均分子量(M_n) —— 聚合物样品总质量除以分子摩尔数

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{X}_n + M_{eg} = \frac{M_0}{(1-p)} + M_{eg} \quad (5-12)$$

M_0 : the mean of the molecular weights of the two structural units.

M_{eg} : the molecular weight of the end groups.

!

(5-12)

↓ for a high or even modest MW polymer

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{X}_n = \frac{M_0}{(1-p)} \quad (5-13)$$

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2[M]_0^2 kt + 1 \quad (5-10)$$

Combining with Eq.5-11 ↓

$$\bar{X}_n^2 = 1 + 2[M]_0^2 kt \quad (5-14)$$

- $X_n \sim t^{1/2}$: 聚合物分子量随反应时间的增长非常缓慢，反应初期除外 (Fig. in P₁₇)。因此，为获得高分子量聚合物需要延长反应时间
- 随着反应的进行，数均聚合度(X_n)的增长速率下降（非线性关系）。
- M_0 : 重复单元分子量的一半！（两个结构单元分子量的平均值）

II. 外加酸催化聚酯化

HA: H_2SO_4 or
 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k_3 K [\text{COOH}][\text{OH}][\text{HA}] \quad (5-6)$$

$[\text{HA}]$ is the concentration of the catalyst, which remains constant throughout the course of the polymerization.

The Equ (5-15) applies to reaction between stoichiometric concentrations of the diol and diacid.

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k' [\text{M}]^2 \quad (5-15) \quad \begin{matrix} [\text{M}] = [\text{COOH}] = [\text{OH}] \\ k': \text{determinable rate constant} \end{matrix}$$

Integration

$$k't = \frac{1}{[\text{M}]} - \frac{1}{[\text{M}]_0} \quad (5-16)$$

$$[\text{M}] = [\text{M}]_0 - [\text{M}]_0 p = [\text{M}]_0 (1 - p) \quad (5-9)$$

$$\frac{1}{(1-p)} = [\text{M}]_0 k't + 1 \quad (5-17a)$$

or

$$\bar{X}_n = 1 + [\text{M}]_0 k't \quad (5-17b)$$

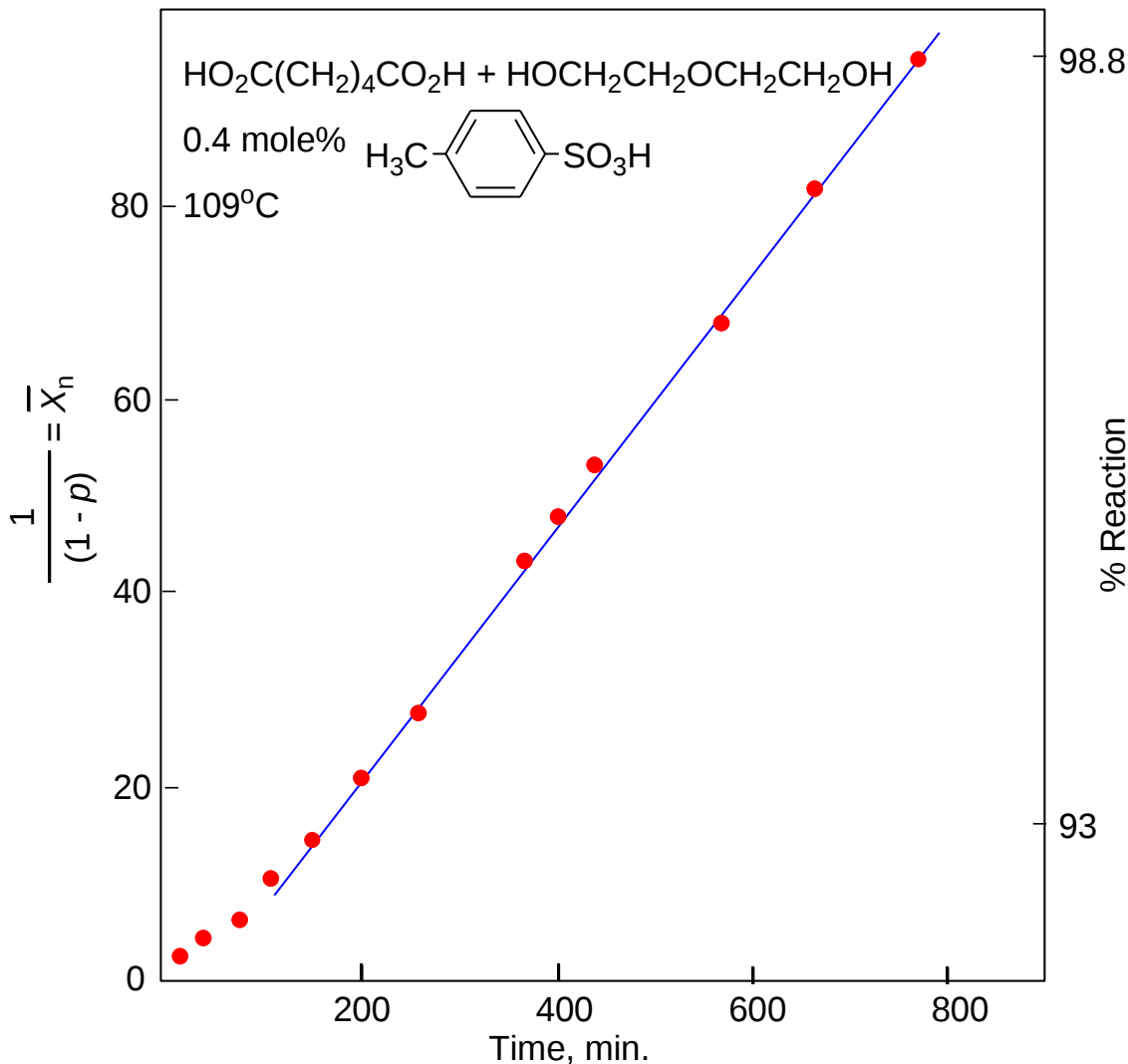


FIG. Polyesterification in the presence of an added acid.

i. 开始阶段的非线性是酯化反应的一般特征.

ii. 在较高转化率范围内呈现线性关联，表明官能团活性不依赖于分子尺寸（等活性）的假设基本上合理.

iii. 二级动力学行为至少维持到数均聚合度等于90，相当于分子量~10000。

iv. 相比于自催化聚酯化反应， $\bar{X}_n$ 随反应时间的增长速率要大得多。这是一般的现象，对生产有指导意义。

III. 其它逐步聚合反应

合适单体通过**A**和**B**官能团之间的反应进行聚合，有三种动力学类型：

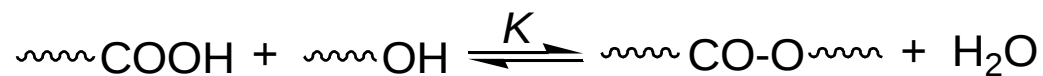
- i. **聚酰胺化**在非催化条件以适中速率进行，与酸催化聚酯化相当。
- ii. 其它聚合：尿素、三聚氰胺（蜜胺）或苯酚与甲醛缩聚需外加酸/碱催化。
- iii. 少数聚合反应在催化或非催化条件下的反应速度适中，如：**聚氨酯**（二元醇/二异氰酸酯），常用非催化反应合成以免副反应。

➤ 对于一个特定的聚合反应，不论其动力学特征符合上述的哪一类，当两官能团数相等时（ $A-A + B-B$ 或 $A-B$ ），动力学表达式 **Eq.5-14** 或 **Eq.5-17** 仍可适用。

➤ 在外加酸催化聚酯化的动力学方程推导中，默认了一个假设：催化反应比非催化反应快得多，即， $k' \gg k$ 。如果 k 不能忽略，则需考虑非催化反应部份对总聚合速率的贡献。

5-3 可逆逐步聚合反应

I. 封闭体系



外加酸催化聚酯化

设定:

$[M]_0$: -OH和-COOH 的起始浓度; p : 达到平衡点时的反应程度

$p[M]_0$: 反应达到平衡时酯基的浓度[COO]

$([M]_0 - p[M]_0)$: 平衡时-OH 和 -COOH 的浓度.

$$K = \frac{[\text{COO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}][\text{OH}]} = \frac{(p[M]_0)^2}{([M]_0 - p[M]_0)^2} \quad (5-18) \quad \rightarrow \quad K = \frac{p^2}{(1-p)^2} \quad (5-19)$$

$$p = \frac{K^{1/2}}{1 + K^{1/2}} \quad (5-20)$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{(1-p)} \quad (5-11)$$

$$\bar{X}_n = 1 + K^{1/2} \quad (5-21)$$

平衡聚合/可逆聚合:
单体和聚合物处于平衡状态。

在封闭体系中进行的可逆聚合如何影响聚合物分子量?

封闭体系——正反应的产物未被移走; 未施加外力驱动平衡向形成聚合物方向移动

Table 4. Effect of equilibrium constant on extent of reaction and degree of polymerization in closed system

Equilibrium constant (K)	p	X_n
0.0001	0.0099	1.01
0.01	0.0909	1.10
1	0.500	2
16	0.800	5
81	0.900	10
361	0.950	20
2401	0.980	50
9801	0.990	100
39601	0.995	200
249001	0.998	500

A degree of polymerization of **100** (X_n), corresponding to a **MW of $\sim 10^4$** in most systems can be obtained in a closed system only if the K is almost **10^4** .

II. 敞开体系

聚酯化：

$$K = \frac{p[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{M}]_0 (1 - p)^2} \quad (5-22)$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{(1 - p)} \quad (5-11)$$

$$K = \frac{[\text{COO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}][\text{OH}]} = \frac{(p[\text{M}]_0)^2}{([\text{M}]_0 - p[\text{M}]_0)^2} \quad (5-18)$$

$$K = \frac{p[\text{H}_2\text{O}]\bar{X}_n^2}{[\text{M}]_0} \quad (5-23)$$

Combined with Eq.5-11

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{K[\text{M}]_0}{\bar{X}_n (\bar{X}_n - 1)} \quad (5-24)$$

- i. $(X_n)^2$ 与残留 $[\text{H}_2\text{O}]$ 成反比关系，因为 $(X_n - 1) \approx X_n$
- ii. 为了达到所需数均聚合度， $[\text{H}_2\text{O}]$ 必须降低到一定值；随 K 增大和单体起始浓度 $[\text{M}]_0$ 的增大，聚合度也随之增大。

Table 5. Effect of water concentration on degree of polymerization in open, driven system. ($[M]_0 = 5 \text{ mol/L}$)

K	X_n	$[H_2O]^a$ (moles/liter)
0.1	1.32 ^b	1.18 ^b
	100	5.05×10^{-5}
	500	2.00×10^{-6}
1	2	2.50
	100	5.05×10^{-4}
	500	5.01×10^{-5}
16	5	4.00
	100	8.10×10^{-3}
	500	3.21×10^{-4}
81	10	4.50
	100	4.09×10^{-2}
	500	1.63×10^{-3}
361	20	4.75
	100	0.183
	500	7.25×10^{-3}

a) $[H_2O]$ values are for $[M]_0 = 5$

b) For a closed reaction system at equilibrium.

讨论:

i. K 值越大, 平衡越有利于聚合物的形成, 为达到所需聚合度, 可允许较高的 $[H_2O]$.

ii. 为达到相同的聚合度, 聚酰胺化比聚酯化可容忍较高的 $[H_2O]$.

iii. 控制水的浓度只是为了达到所需聚合度 (分子量)

5-4 线形缩聚反应的分子量控制

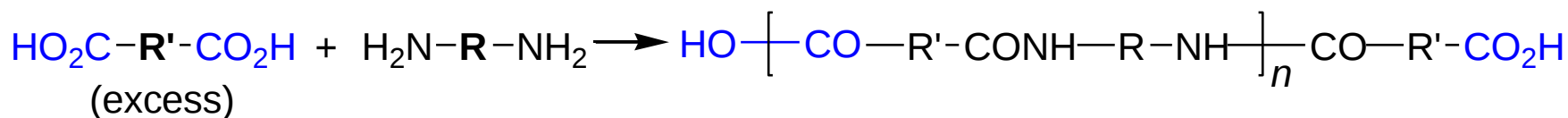
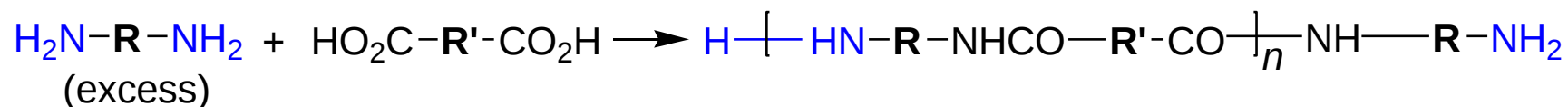
I. 化学计量控制的必要性

策略A: 调节两种单体的浓度略微偏离化学计量

分子量控制:

➤ 生产特定分子量的聚合物

➤ 保持分子量稳定



策略B: 加入少量单官能团单体



II. 定量处理

Type 1. **A—A** + **B—B** 聚合（如：二元醇和二元酸），**B—B** 过量



官能团数： N_A N_B $N_A = \text{A-A单体数的2倍}$ ； $N_B = \text{B-B单体数的2倍}$

基团数比： $r = N_A/N_B$ 设定 $r \leq 1$

单体分子总数： $(N_A + N_B)/2$ 或 $N_A(1 + 1/r)/2$

反应程度： 在某时刻，**A官能团**已经发生反应的分数为 p

则，同一时刻，**B官能团**发生反应的分数为： rp

未参与反应（残留）的**A官能团**的分数： $(1 - p)$

未参与反应（残留）的**A官能团**数： $N_A(1 - p)$

相应地， 未参与反应（残留）的**B官能团**的分数： $(1 - rp)$

未参与反应（残留）的**B官能团**数： $N_B(1 - rp)$

推论：残留的A官能团数和B官能团数的总和=不同大小聚合物分子端基的总数！

因为每一条聚合物链有2个端基，

所以，**聚合物分子总数**：

$$\frac{N_A (1 - p) + N_B (1 - rp)}{2}$$

➤ 数均聚合度 (X_n) 等于结构单元数除以聚合物分子总数，而结构单元数等于A—A 和 B—B 单体分子总数！

$$\bar{X}_n = \frac{N_A (1 + 1/r)/2}{[N_A (1 - p) + N_B (1 - rp)]/2} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp}$$

(5-25)

数均聚合度 X_n 依赖于化学计量比 r 和反应程度 p

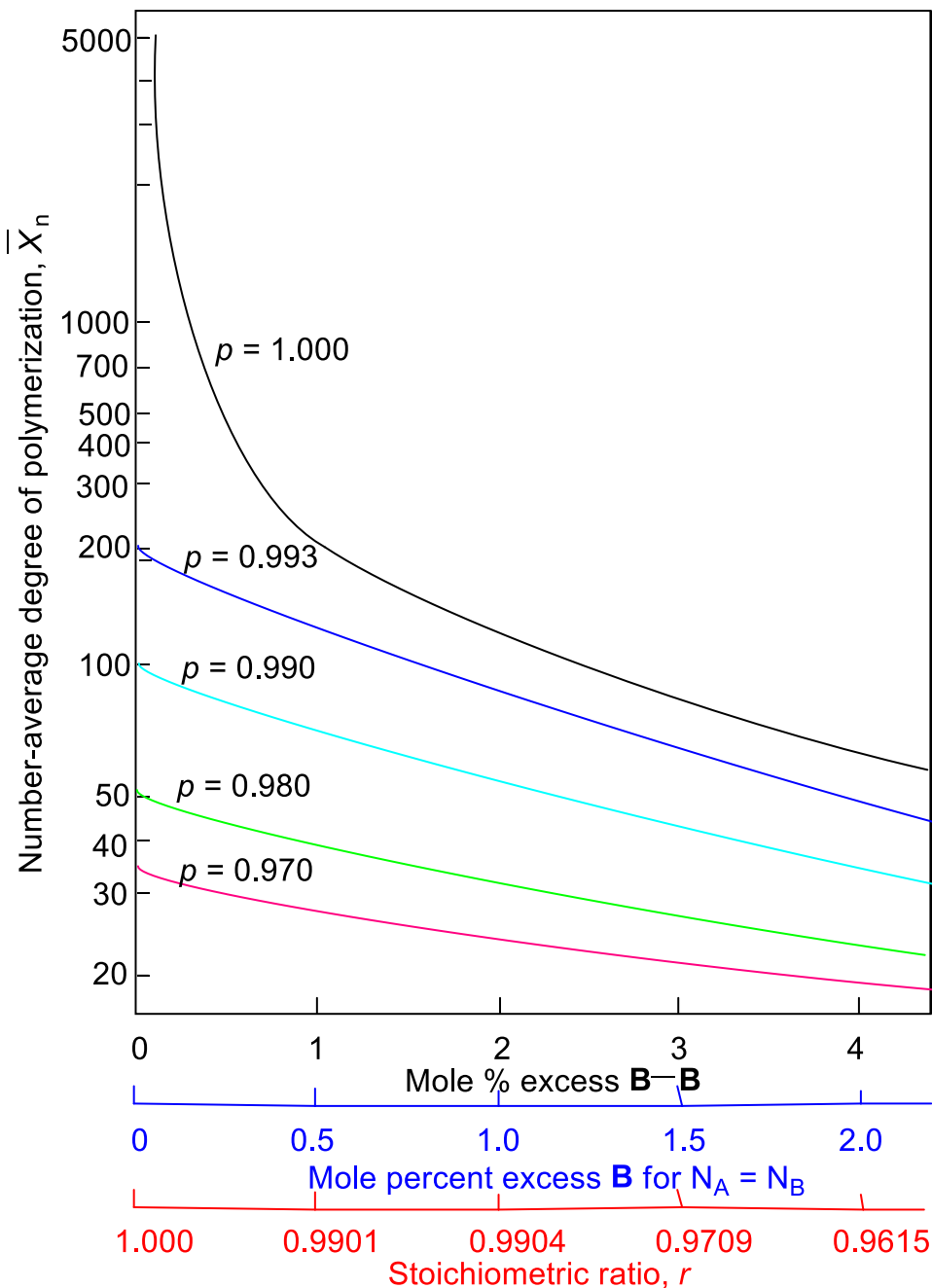
推论1. 当两种双官能团单体以等当量投料时，即 $r = 1.000$ ，Eq.5-25 简化为：

$$\bar{X}_n = \frac{1}{(1 - p)} \quad (5-11)$$

推论2. 当聚合反应100%完成时，即 $p = 1.000$ ，Eq.5-25 简化为：

$$\bar{X}_n = \frac{(1 + r)}{(1 - r)} \quad (5-26)$$

从实际角度看， p 可无限接近于1但不可能等于1.



为了获得某一特定聚合度，必须控制投料比 (r) 和反应程度 (p) !

但是，对于某一聚合反应人们未必能随心所欲地完全掌控它们.

FIG. Dependence of number-average degree of polymerization X_n on the stoichiometric ratio r for different extents of reaction p in the polymerization of A-A with B-B.

Type 2.



$$r = \frac{N_A}{N_B + 2N_{B'}} \quad (5-27)$$

$N_{B'}$: the number of **B** molecules

$$N_A = N_B$$

Type 3.



(internally supplied stoichiometry)

$$r = \frac{N_A}{N_B + 2N_{B'}} \quad (5-28)$$

$$N_A = N_B$$

= the number of **A-B** molecules.

➤ **系数2**: 由于1个**B**分子在限制聚合物链增长时具有一个过量**B-B**分子相同的效果。

➤ **公式 (5-25) 和 (5-26) 同样适用于类型2和类型3.**

➤ 上述 (5-25)、(5-26) 式推导有一个前提: 假定反应物投料时的化学计量比 (r) 从开始到结束的整个聚合过程中保持不变。但实际情况并非如此。多种原因可能导致基团数比发生变化: 挥发、副反应、杂质、分析和称量误差...

➤ 在聚合过程中, 通过连续或间歇方式补加损失的反应物来调节化学计量比保持在设定值; 添加的量必须根据 r 随转化率的变化进行化学分析精确计算。而且, 补加损失的反应物须选择适宜的时刻。

5-5 线形缩聚物的分子量分布

Molecular-Weight Distribution

Flory: 根据官能团等活性概念, 应用统计方法推导出逐步聚合分子量分布函数式, 适用于 $A-B$ 和等基团数的 $(A-A + B-B)$ 体系。

I. 分子量分布函数的推导

|————— 反应程度 p —————|

在某时刻 t , 官能团 A 已经反应的分数 某时刻 t , 某一官能团 A 发生反应的 **概率**

考虑 { 发现含有 x 个 **结构单元** 的聚合物分子 (x -mer) 的 **概率**
 发现某一分子 — ($x-1$) 个 A 官能团已经反应和 1 个 A 未反应) — 的 **概率**

推论: 1 个 A 官能团在时刻 t 发生反应的 **概率**为 p , 则, $(x-1)$ 个 A 官能团发生反应的 **概率**应该是单独 **概率**的乘积, 即: p^{x-1}

∴ 1 个 A 官能团未反应的 **概率**: $(1-p)$

∴ 发现某一聚合物分子 (含 x 个 **结构单元**) 的 **概率**: $N_x = p^{x-1} (1-p)$ (5-29)



结构单元数: **8** (8 -mer)

A 官能团: 已经反应的 **7**; 未反应 (残留) 的 **1**

推论： $\underline{N}_x$ （含 x 个结构单元的聚合物分子的概率）= 在聚合物混合物中
 x -聚体(x -mer)的数量分数或摩尔分数： $\underline{N}_x = N_x/N$

x -聚体的分子数： $N_x = Np^{x-1}(1-p)$ (5-30) N = 总的聚合物分子数

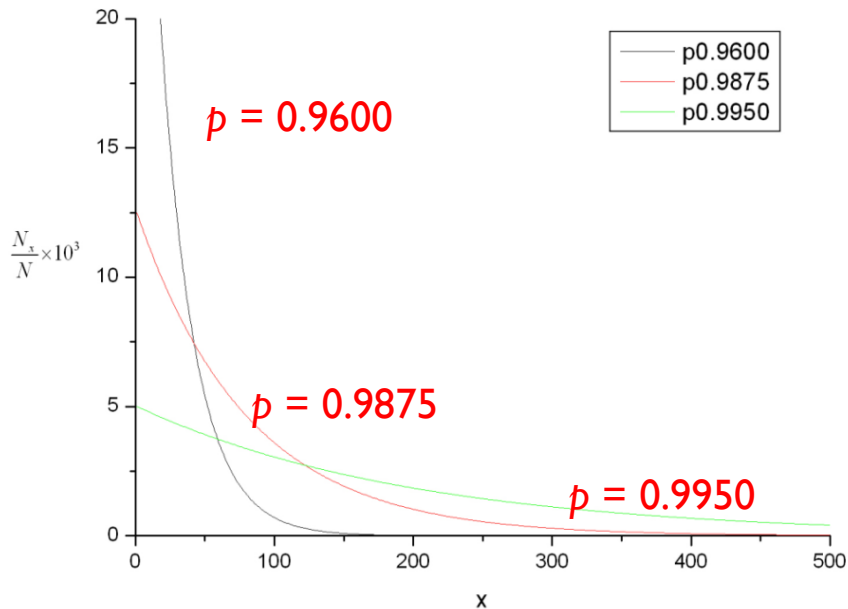
如果起始结构单元总数为 N_o ，则，总的聚合物分子数： $N = N_o(1-p)$

故，(5-30)式可改写为： $N_x = N_o(1-p)^2p^{x-1}$ (5-31)

如果忽略端基的质量，则， x -聚体的质量分数(W_x)为： $W_x = xN_x/N_o$

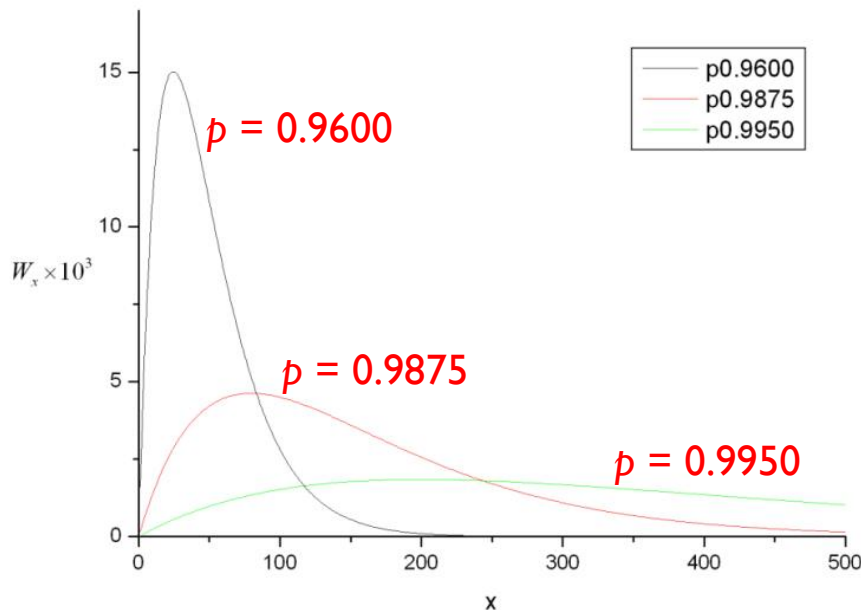
结合(5-31)式，得到： $W_x = x(1-p)^2p^{x-1}$ (5-32) ($W_x = xM_o \cdot N_x/M_oN_o$)

式(5-30)和(5-32)分别给出了线形逐步聚合在反应程度为 p 时的数量分布函数和质量分布函数。这些分布通常被称作最可几分布(most probable)或 Flory 或 Flory-Schulz 分布。



- i. 不论反应程度的大小，体系中共存在的单体分子数总是比聚合物分子数多。
- ii. 随反应程度 p 的增大，单体分子数下降，但其仍然是数量最多的物种。

FIG. Number-fraction distribution for linear polymerization.



- i. 低分子量物种的比例非常小，且随着反应程度的提高而逐渐减小。
- ii. 极大值出现在 $x = -(1/\ln p)$ 处，此 x 值非常接近于 Carothers 方程给出的聚合度。

FIG. Weight-fraction distribution for linear polymerization.

II. 分子量分布宽度 Breadth of Molecular-Weight Distribution

数均聚合度 (X_n) 和重均聚合度 (X_w) 可以分别由数量分布函数和质量分布函数推导得到。

数均分子量(M_n) — 某体系的总质量被分子总数所平均:

$$M_n = W / \sum N_x$$

$$= \sum N_x M_x / \sum N_x$$

N_x 是分子量为 M_x 的分子 (x -mer) 的摩尔数; $x = 1 \rightarrow \infty$

重均分子量(M_w):

$$M_w = \sum W_x M_x$$

W_x 是分子量为 M_x 的分子 (x -mer) 的质量分数

M_n 表达式除以结构单元的分子量 M_0 得到数均聚合度:

$$X_n = \sum x N_x / \sum N_x$$

$$= \sum x \underline{N}_x \quad (5-33)$$

$\underline{N}_x$ 是 x -mer 的摩尔(数量)分数;
 $\underline{N}_x = p^{x-1} (1 - p) \quad (5-29)$

联合(5-29)和(5-33):

$$X_n = \sum x p^{x-1} (1 - p) \Rightarrow X_n = 1 / (1 - p)$$

M_w 表达式除以结构单元的分子量 M_0 得到重均聚合度:

$$X_w = \sum x W_x \quad (5-34) \quad W_x = x (1 - p)^2 p^{x-1} \quad (5-32)$$

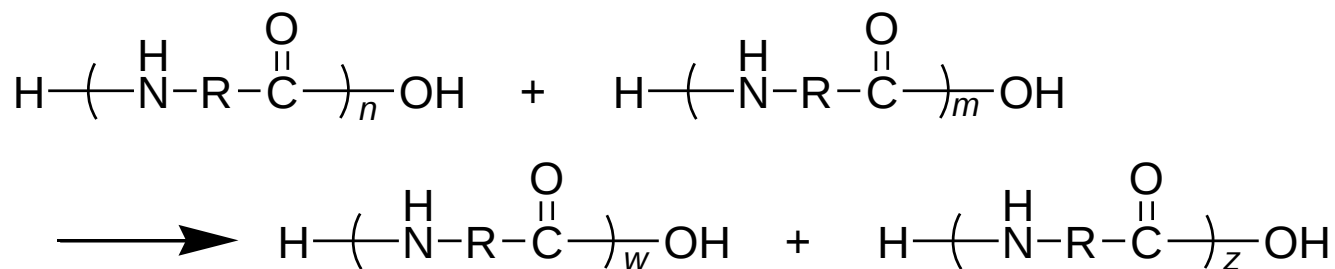
联合(5-32)和(5-34):

$$X_w = \sum x^2 p^{x-1} (1 - p)^2 \Rightarrow X_w = (1 + p) / (1 - p)$$

$$\frac{\overline{X_w}}{\overline{X_n}} = (1 + p) \quad (5-35)$$

讨 论:

1. 比值 X_w/X_n 与比值 M_w/M_n 表征聚合物样品的多分散性。随反应程度 p 的提高, X_w/X_n 逐渐增大并趋近于2. 比值 X_w/X_n 也被称作多分散指数 (polydispersity index, PDI).
2. 许多逐步聚合反应的产物分子量分布 X_w/X_n 接近于2。
3. 在合适条件下, 某些聚合物 (聚酯、聚酰胺等) 会发生交换反应。



如果发生自由的交换反应, 分子量分布符合Flory分布 (如5-30和5-32两式所描述)。自由交换反应意味着所有聚合物分子链中的所有连接单元具有相等的交换概率, 类似于官能团等活性的概念应用于交换反应。交换反应的存在不影响分子量分布。

文献阅读：

许多缩合聚合物的分子量分布实验值接近**2**，证明Flory的统计理论分析的可靠性。

在缩合聚合反应中能否实现连锁活性增长，使缩聚物的分子量分布指数小于**2**？

阅读并查阅相关文献：

1. Yokozawa, T. et al. Prog. Polym. Sci. **32**, 147–172(2007)
2. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **48**, 1357–1363(2010)

读书报告：

1. 缩合聚合反应实现连锁增长的原理（单体设计、反应条件控制）？
2. 主要的实验结果和结论？
3. 提出你的看法：有何局限性？改进设想？

用学号作文件名，pdf格式。

PPT展示+口头报告：4-5人

5-6 缩聚和逐步聚合的实施方法

Table. 6 Some kinetic and thermodynamic parameters of typical step polymerizations

Reactants	T (°C)	$k \times 10^3$ (L/mole-sec)	E_a (kJ/mole)	NOTE:
$\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH} + \text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	161	7.5×10^{-2}	59.4	^a k_1 value ^b acid-catalyzed ^c average k for all functional groups
$\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH} + p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$	150	$\Delta H = -10.9 \text{ kJ/mole}$		
$\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH} + \text{ClOC}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$	58.8	2.9	41	
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	185	1.0	100.4	
Piperazine + $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$		$10^7\text{--}10^8$		
$m\text{-OCNC}_6\text{H}_4\text{NCO} + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	60	0.4 ^a	31.4	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$ ^b	75	1.1 ^c	77.4	

I. 逐步聚合的一般实施原则

- 大多数逐步聚合反应速率相对较慢，典型的速率常数： 10^{-3} liter/mole-sec. 酰氯与醇的反应速率较大
- 活化能（40–100 kJ/mole）高于乙烯基单体的加聚反应。需要较高温度（150–200°C）→ 导致反应物损失、聚合物氧化、降解
- 典型的逐步聚合反应的聚合热（ ΔH ）不大→ 热量控制比较容易

为了获得高分子量聚合物，逐步聚合反应实施过程需考虑的原则和措施：

- 应用的反应不存在或者至少副反应极少
- 反应物纯度高，化学计量或接近化学计量
- 通过一定量的单官能团试剂或一种双官能团单体的过量来控制分子量
- 利用适宜的手段（反应温度、减压等）驱动平衡向聚合产物方向移动

II. 逐步聚合的实施方法

熔融聚合；溶液聚合
界面缩聚；固相聚合

界面缩聚：

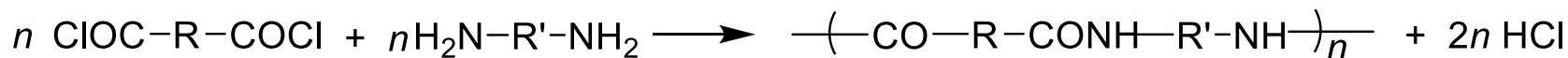
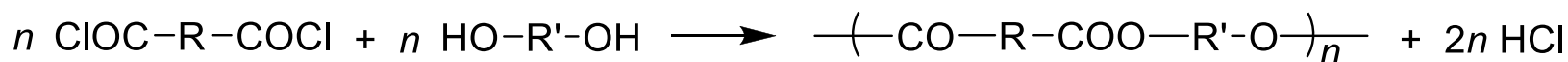
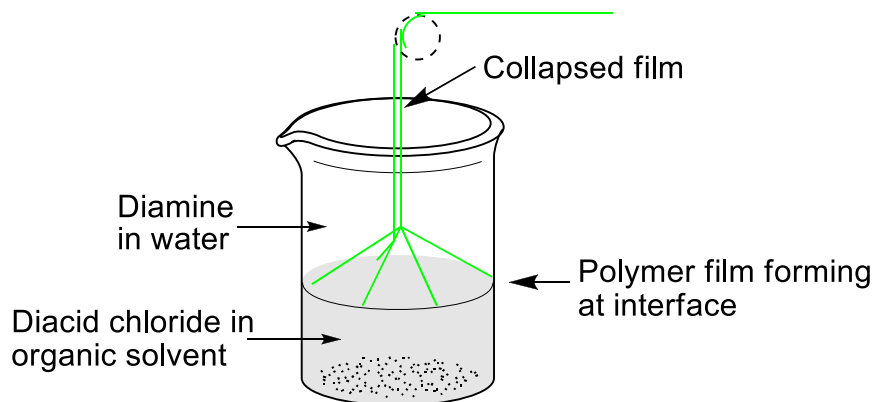


FIG. Interfacial polymerization; removal of polymer film from the interface.



☞ 单体扩散到界面发生聚合；不管本体中单体的转化率如何，界面处可形成高分子量聚合物；

☞ 在两相中的反应物无须化学计量（无须严格的等基团数）

注意控制的反应条件：中和、酰氯的水解、溶剂

工业应用实例：聚碳酸酯、脂肪族聚砜、芳香族聚酰胺

5-7 重要缩聚物

聚酯：二元酸和二元醇直接酯化，或者羟基酸的自缩合。

聚酯化反应是可逆反应，为了获得高分子量须从体系中脱水。

Side reactions:



其它副反应：醇端基之间的脱水、二元酸单体的脱羧、端羧基之间的脱水。

副反应产生的结果 → 化学计量比改变 → 聚合反应 → 聚合物分子量.

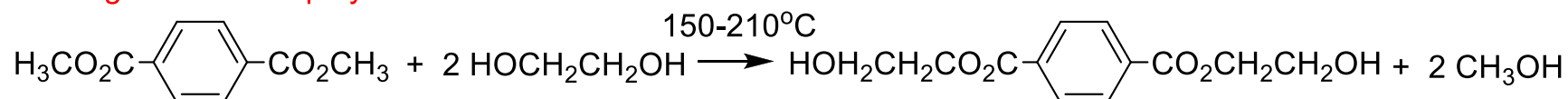
➤ 副反应对聚合物的性质产生有害的影响。例如：

聚对苯二甲酸乙二醇酯(**PET**)： $T_m \downarrow$ (由于聚合物链中存在乙二醇二乙醚单元，diethyl glycol units)；变色 (由于存在乙醛)

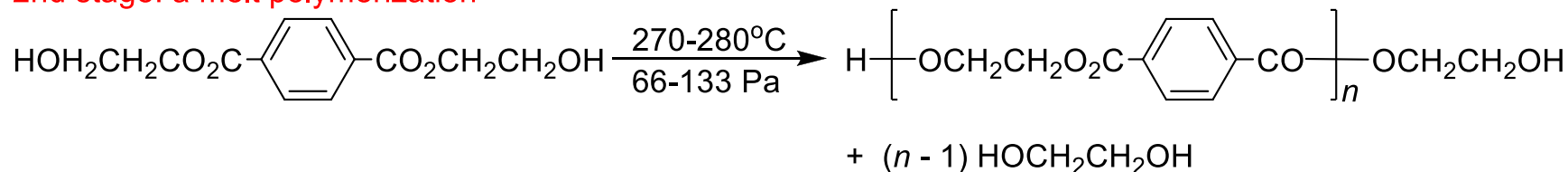
Poly(ethylene terephthalate) PET 涤纶

由对苯二甲酸酯和乙二醇通过两步酯交换合成：

1st stage: a solution polymerization



2nd stage: a melt polymerization



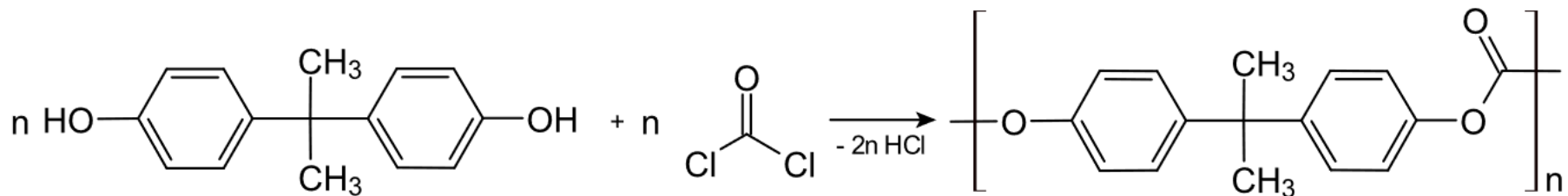
催化剂: $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, etc. (1st stage); Sb_2O_3 (2nd stage)

酯交换过程的特点：在第一阶段两官能团摩尔比无须严格的化学计量；第二阶段的酯交换则是处于化学计量的。

PET: mp. **270°C**，力学强度好、刚性、抗疲劳性(150-175°C)、良好的抗化学品、耐水解和耐溶剂。

Engineering plastic, fiber application (wearing apparel, curtain, upholstery)

Polycarbonates 聚碳酸酯



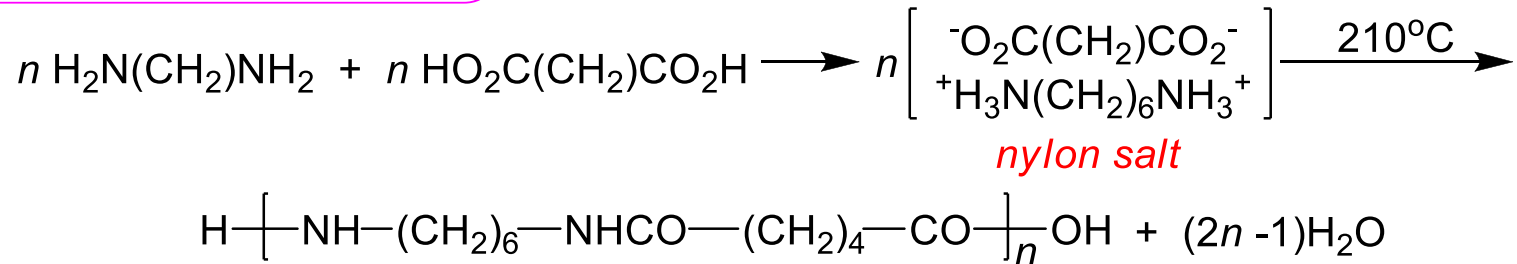
➤ 大多数工业生产：界面聚合工艺. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, THF, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$, dioxane, etc.

➤ Polycarbonate based on bisphenol A (**PC**): 大多数PC无定型 (T_g 150°C)、优良的力学性能(15~130°C)、耐酸碱性能比PET更好、耐有机溶剂与PET相当。

Applications: food contact, medical (sterilizer), glazing and optical (aircraft windshields, eyeglasses, etc.)



Polyamides 聚酰胺



A stoichiometric balance of amine and carboxyl groups is obtained by preliminary formation of ammonium salt (*nylon salt*). 尼龙盐

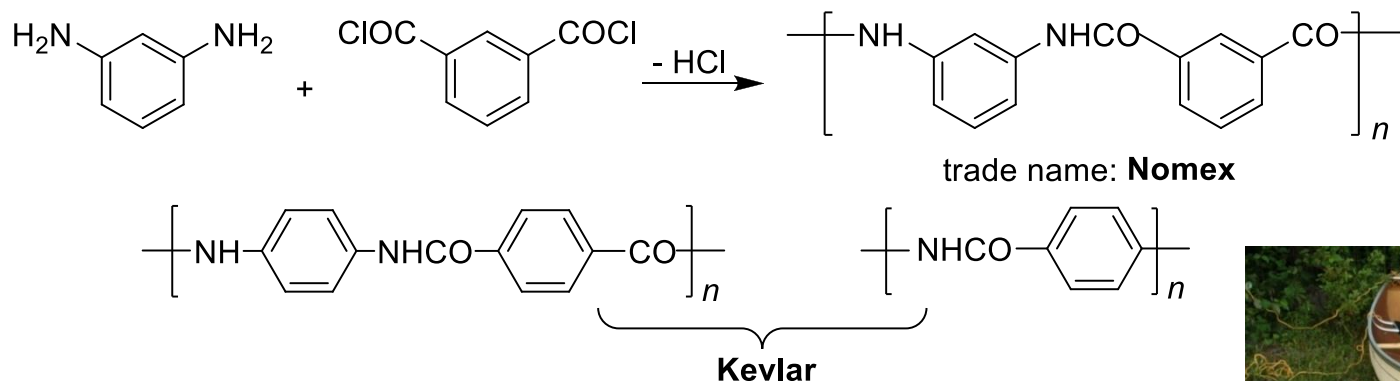
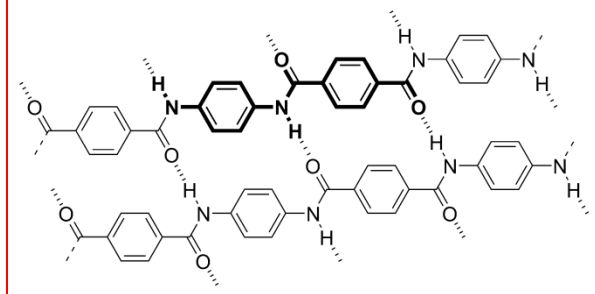
- 聚酰胺化无须外加强酸。
- MW控制及其稳定化：缩聚反应中加入计量的单官能团物质，如HOAc.

High strength, flexibility, toughness, abrasion resistance, dye-ability, self-lubricating, low creep, and resistance to solvents, oils, bases, fungi, and body fluids. The main limitation: moisture pickup with resulting changes in dimensional and mechanical properties.

Applications: apparel, carpets, upholstery, tire reinforcements, ropes, parachutes



Aromatic polyamides 芳族聚酰胺

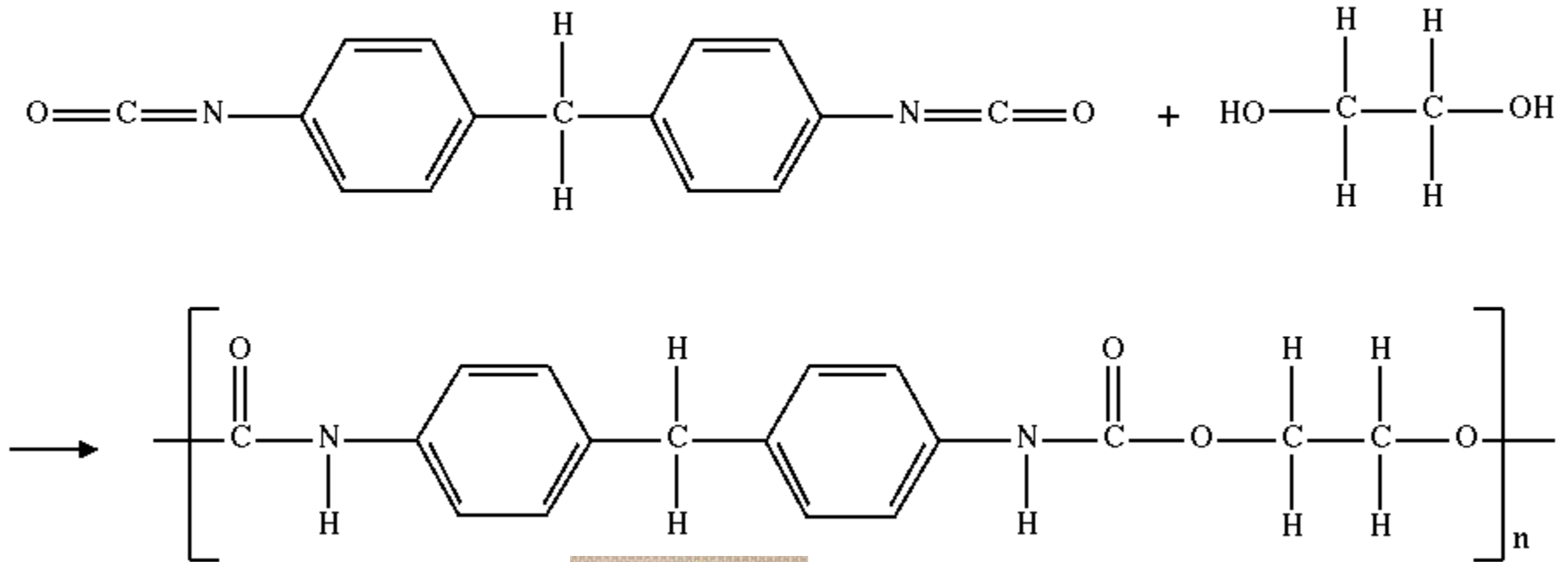


Exceptional heat and flame resistance, very high M_p ($\geq 500^\circ\text{C}$), ultrahigh strength, and better resistance to solvents, chemicals, and oxidizing agents. **Kevlar** has higher strength and modulus properties compared to *Nomex*.

➤ **The applications** are those where one needs very high flame resistance (*clothing for fire fighters and welders*), heat resistance (*ironing board covers, insulation film for electrical motors, aerospace and military*), dimensional stability (*fire hose*), or strength and modulus (*circuit boards, ship mooring ropes, auto tire cord*).



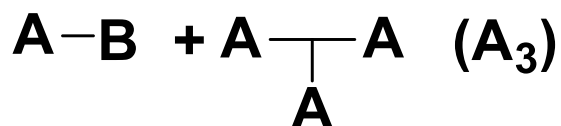
聚氨酯 **Polyurethane**



Varnish on wood stairs

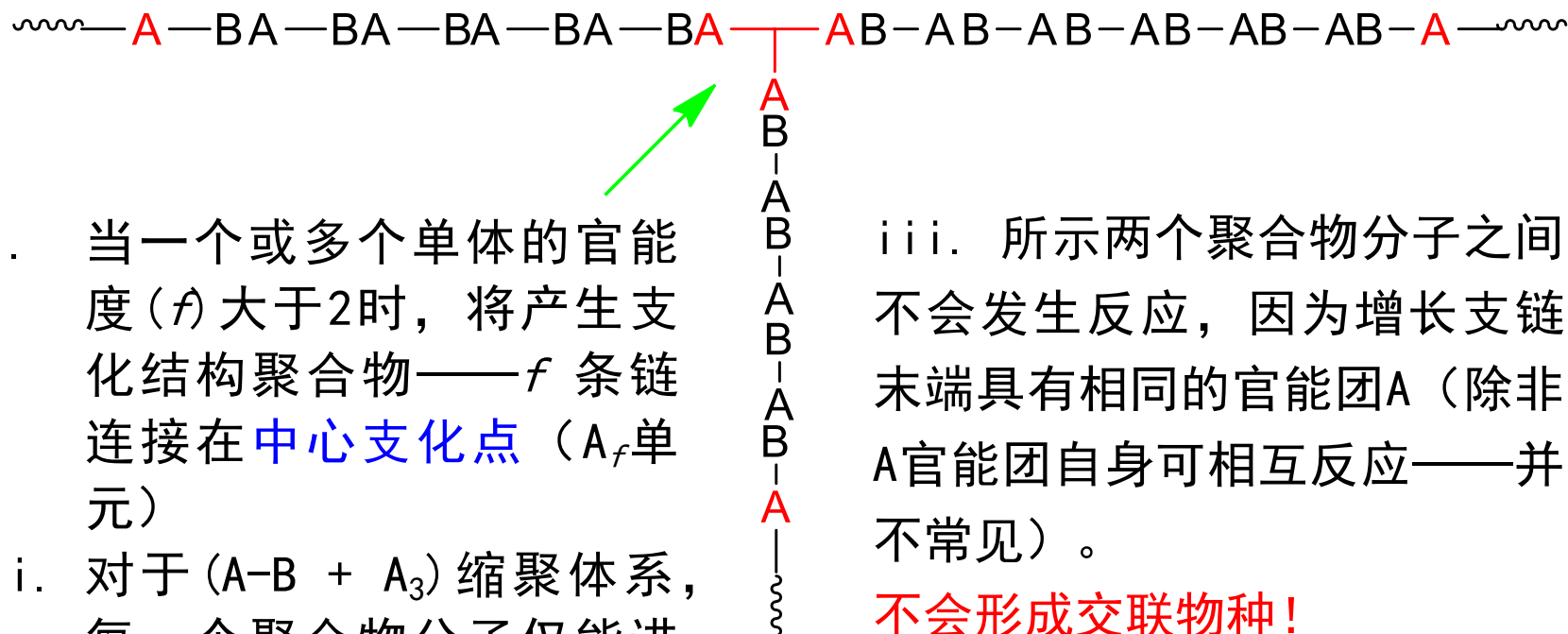
5-8 体形缩聚与凝胶化

I. 支化 Branching



官能度

f , functionality

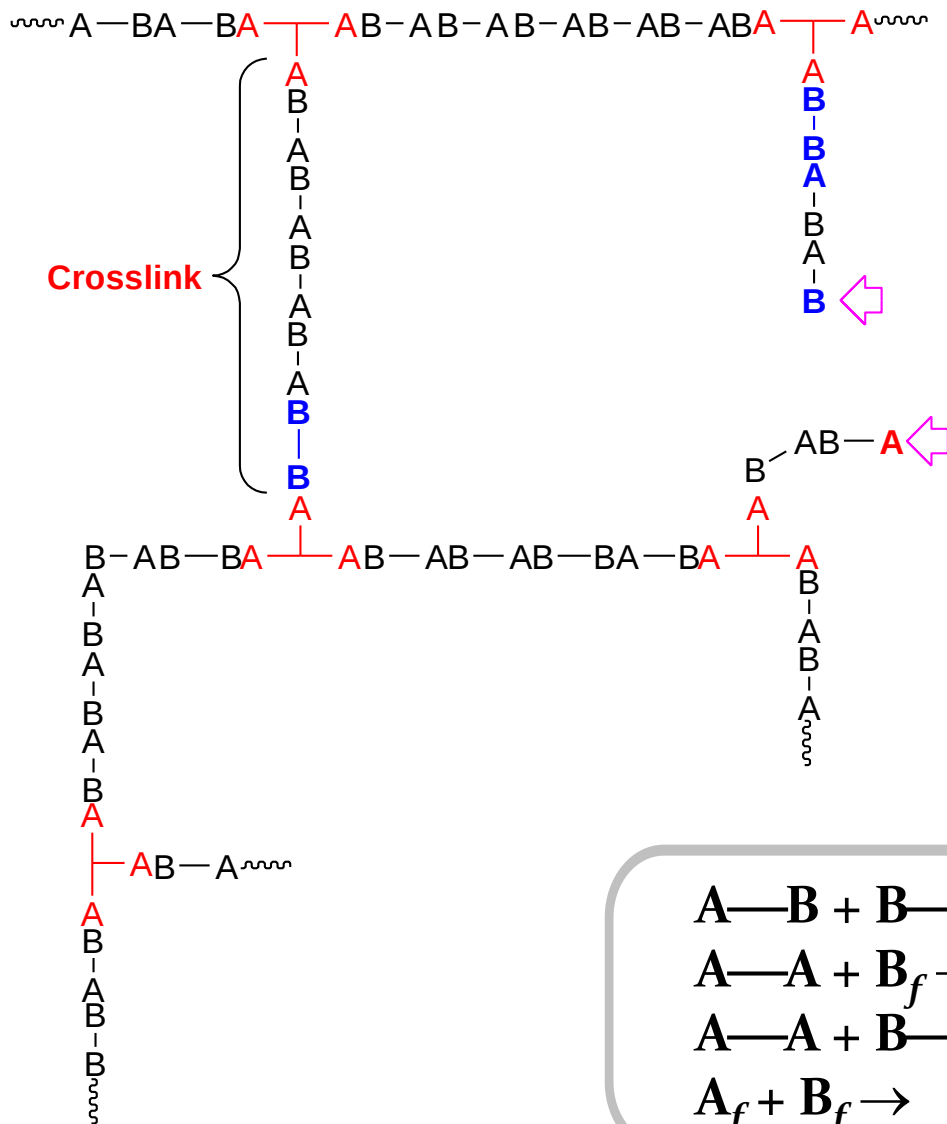
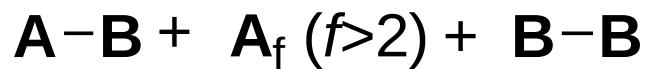


- i. 当一个或多个单体的官能度 (f) 大于2时, 将产生支化结构聚合物—— f 条链连接在 **中心支化点** (A_f 单元)
- ii. 对于 $(\text{A-B} + \text{A}_3)$ 缩聚体系, 每一个聚合物分子仅能进入一个 A_f 反应物.

iii. 所示两个聚合物分子之间不会发生反应, 因为增长支链末端具有相同的官能团A (除非A官能团自身可相互反应——并不常见)。

不会形成交联物种!

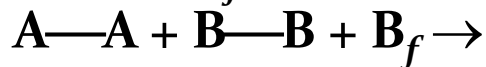
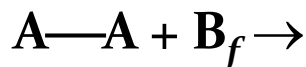
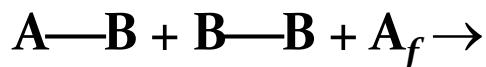
II. 交联 Crosslinking



➤ 两条支链末端为可发生反应的不同官能团时，就可能发生交联.

➤ **凝胶化/gelation**: 交联发生时可观察到凝胶（不溶解的聚合物部份）。凝胶相当于许多线形分子交联形成巨大的网络结构，分子量无穷大.

➤ **凝胶点/gel point**: 出现凝胶时的反应程度。此刻，体系丧失了流动性，气泡不能上升.



$f > 2$ 时

可发生交联的
聚合体系

➤ **凝胶 (Gel)** 相当于许多线形聚合物相互交联形成了一个无穷大的网络 (**Network**)；凝胶可看作一个宏观上的大分子。

➤ 出现凝胶时，交联网络中的非凝胶部份——**溶胶 (Sol)**——溶于溶剂。达到凝胶点后，凝胶化继续进行，随着溶胶中聚合物链交联成凝胶，溶胶量下降，凝胶量不断提高。

➤ 交联反应极其重要

热固性塑料 Thermosetting

polymers (thermosets)：交联塑料，尺寸稳定（由于刚性的网络结构）→ 工程材料

热塑性塑料 Thermoplastics：加热时软化、流动，非交联塑料。几乎所有通过连锁聚合反应合成的聚合物是热塑性塑料

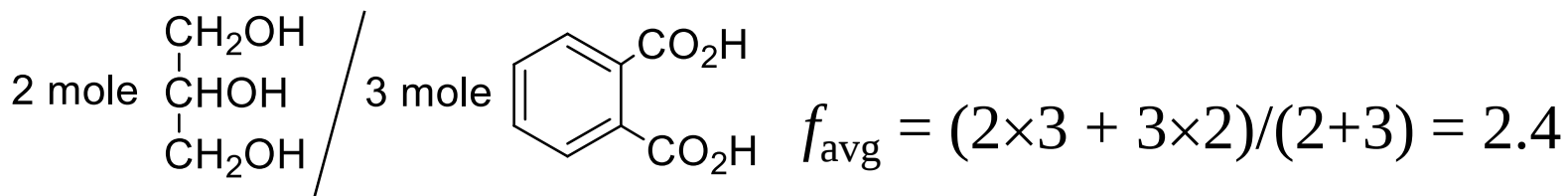


III. Carothers Equation: $X_n \rightarrow \infty$

$$f_{\text{avg}} = \sum N_i f_i / \sum N_i \quad (5-33)$$

f_{avg} : 平均官能度

N_i : 官能度为 f_i 的单体 i 的分子数



1. A, B官能团数相等

设：起始单体分子总数为 N_o

起始基团总数为 $N_o f_{\text{avg}}$

如果在反应开始后的某时刻 t ，体系中的分子数为 N ，

则，已经反应的基团数： $2(N_o - N)$

反应程度：
$$p = 2(N_o - N) / N_o f_{\text{avg}} \quad (5-34)$$

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N} \xrightarrow{\text{eq. 5-34}} \bar{X}_n = \frac{2}{2 - pf_{\text{avg}}} \quad (5-35)$$

$$p = \frac{2}{f_{\text{avg}}} - \frac{2}{X_n f_{\text{avg}}} \quad (5-36)$$

$$p_c = \frac{2}{f_{\text{avg}}} \quad (5-37)$$

Carothers equation

例1. 甘油—邻苯二甲酸 (2:3 molar ratio):

$$p_c = 2/f_{\text{avg}} = 2/2.4 = 0.833$$

例2. 1 mole 甘油 / 5 mole 邻苯二甲酸

$$f_{\text{avg}} = 13/6 = 2.17$$

$$p_c = 2/2.17 = 0.922$$

能得到高分子量缩聚物?
交联?

方程(5-35)和(5-37)仅适用于两基团数相等的体系！！

2. A, B官能团数不相等

对于非化学计量混合物:

$$f_{\text{avg}} = \frac{2 \times (\text{Functional Group})_{\text{non-excess}}}{\text{the total number of all molecules}}$$

对于例2: $f_{\text{avg}} = 2 \times 3 / (1 + 5) = 1$

基团比 $r = [\text{OH}] / [\text{COOH}] = 0.3$

化学计量严重失衡, 不能形成高分子量聚合物!

聚合反应程度和可能出现的交联依赖于非过量的反应物; 其他组份的过量不仅没用, 事实上只会导致体系官能度的下降!

See: Pinner, S.H. *J. Polym. Sci.* **21**, 135 (1956)

非计量三元体系	A_{fA}	A_{fC}	B_{fB}
官能度:	f_A	f_C	f_B
摩尔数:	N_A	N_C	N_B
假定: A_{fA} 和 A_{fC} 含有相同的官能团A; A基团总数 < B基团总数			

$$f_{\text{avg}} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_C + N_B}$$

(5-38)

思考题：

线形缩聚物的数均聚合度计算公式Eq. 5-25与Carothers方程Eq. 5-35是否通用？

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{X}_n = \frac{2}{2 - pf_{\text{avg}}} \quad \text{Carothers equation (5-35)} \\ \bar{X}_n = \frac{N_A (1 + 1/r)/2}{[N_A (1 - p) + N_B (1 - rp)]/2} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp} \quad (5-25) \end{array} \right.$$

考虑两个反应体系：

1) 10 mol A-A + 10 mol B-B + 1 mol B

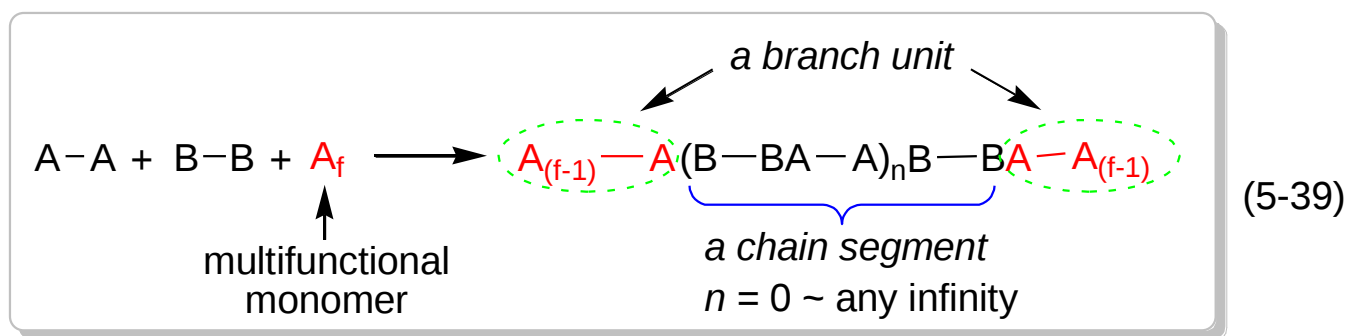
2) 10 mol A-A + 9 mol B-B + 1 mol B

试用两种方法计算当完全反应时 ($p=1$) 的数均聚合度。根据计算结果讨论两者有何差别？

IV. 统计方法推导凝胶点

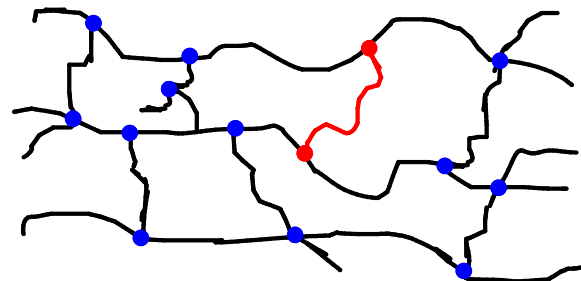
- 假定: i. 所有同类型官能团的活性相同 (不依赖于分子大小)
 ii. 同一分子中官能团之间不存在反应 (不存在分子内环化反应)

支化系数 α —— 高分子**链段**末端**支化单元**上某一官能团通向 (leads to) 另一支化单元的概率。进入分子链的多官能度单体 A_f 即为**支化单元**。两支化单元之间的碎片定义为“**链段**”。 **α** : 获得如下“链段”的概率:



凝胶化的判据: 含有官能度为 f 反应物 (A_f) 的体系, 从一个**支化单元**上辐射出来的 $(f-1)$ 条链段中至少有1条连接到另一**支化单元**。发生这个情况的概率是 $1/(f-1)$, 因此, 凝胶形成的**临界支化系数 α_c** 为:

$$\alpha_c = 1/(f-1) \quad (5-40)$$



$$\text{A}_{(f-1)}-\text{A}(\text{B}-\text{BA}-\text{A})_n\text{B}-\text{BA}-\text{A}_{(f-1)} \quad (5-39)$$

设定某时刻, 基团A的反应程度为:

$$p_A$$

基团B的反应程度为:

$$p_B$$

若A_f 中A基团数与A基团总数之比为:

$$\rho$$

故, B基团与支化单元A_f已经反应的概率:

$$p_B\rho$$

则, 某一B基团与A-A已经反应的概率:

$$p_B(1-\rho)$$

获得(5-39)所示类型的高分子链段的概率:

$$p_A[p_B(1-\rho)p_A]^np_B\rho$$

对所有的n加和, 得到支化系数:

$$\alpha = p_A p_B \rho / [1 - p_A p_B (1 - \rho)] \quad (5-41)$$

因为 $p_B = r p_A$ ($r = \text{A}$ 与 B 基团数比)

$$\begin{aligned} \alpha &= r p_A^2 \rho / [1 - r p_A^2 (1 - \rho)] \\ &= p_B^2 \rho / [r - p_B^2 (1 - \rho)] \end{aligned} \quad (5-42)$$

与(5-40)联立:

$$(p_A)_c = 1/[r + r\rho(f-2)]^{1/2} \quad (5-43)$$

特例：		
i. 两基团数相等	$r = 1, p_A = p_B = p$ $\alpha = p^2 \rho / [1 - p^2(1 - \rho)]$ $p_c = 1/[1 + \rho(f - 2)]^{1/2}$	 (5-44) (5-45)
ii. 不存在 A-A 分子，	$\rho = 1, \text{ 但 } r < 1$ $\alpha = r p_A^2 = p_B^2 / r$ $p_c = 1/[r + r(f - 2)]^{1/2}$	 (5-46) (5-47)
iii. 上述两种条件同时满足, 即无 A-A 分子，	$r = 1, \rho = 1, \text{ Eqs.5-42 和 5-43 改写为:}$ $\alpha = p^2$ $p_c = 1/[1 + (f - 2)]^{1/2}$	 (5-48) (5-49)

V. 凝胶点的实验

凝胶点通常由实验测定：反应混合物流动性下降、气泡无法上升

TABLE. Gel point determinations for mixture of 1,2,3-propanetricarboxylic acid(1,2,3-丙烷三羧酸), diethylene glycol (二甘醇) , and succinic acid (丁二酸)

$r = [\text{CO}_2\text{H}]/[\text{OH}]$	ρ	Extent of reaction at gel point (p_c)		
		$(p_c)_{\text{Carothers}}$	$(p_c)_{\text{Flory}}$	Observed
1.000	0.293	0.951	0.879	0.911
1.000	0.194	0.968	0.916	0.939
1.002	0.404	0.933	0.843	0.894
0.800	0.375	1.063	0.955	0.991

◆ $(p_c)_{\text{Flory}} < (p_c)_{\text{Observed}} < (p_c)_{\text{Carothers}}$

偏离的原因： $(p_c)_{\text{Carothers}}$: $X_n \rightarrow \text{infinite}$;

$(p_c)_{\text{Flory}}$ 两个因素：分子内环化；基团非等活性.

◆ 常用统计方法预测凝胶点

2-9 交联技术 Crosslinking Technology

➤ Thermoset polymers are classified as A-, B- and C-stage polymers:

A-stage, $p < p_c$. Soluble and fusible 可溶可熔

B-stage, $p \sim p_c$. Fusible but is barely soluble 可熔、很少能溶

C-stage, p is well past p_c . Highly cross-linked and both infusible and insoluble

➤ 热固性塑料（常称为树脂），根据合成和交联预聚物时所用的化学反应是否相同，可分成两类：

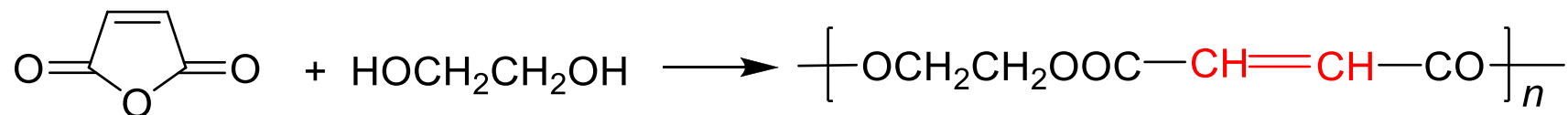
无规预聚物、结构预聚物

☞ 通常，较老的热固性树脂涉及双官能团单体与官能度大于2的单体之间的无规交联.

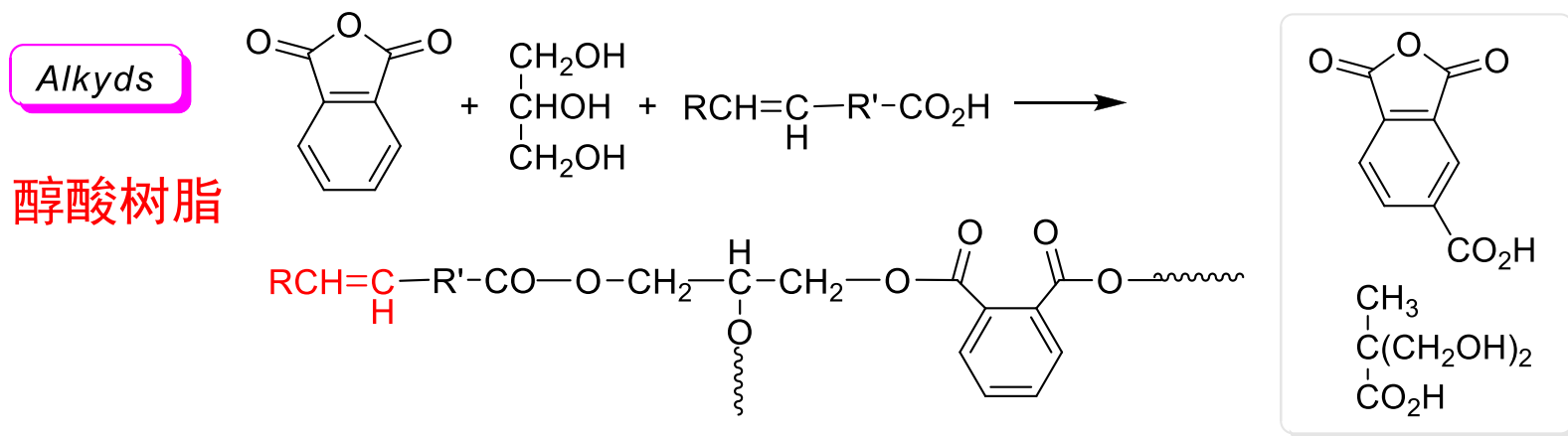
☞ 较新的热固体涉及具有比较确定（设计）结构的预聚体. 这些预聚体发生交联的反应不同于第一步反应.

I. Polyesters, Unsaturated Polyesters, and Alkyds

交联聚酯：不饱和聚酯、醇酸树脂



交联：与乙烯基单体（St、MMA、三聚氰酸烯丙酯）通过自由基共聚反应完成

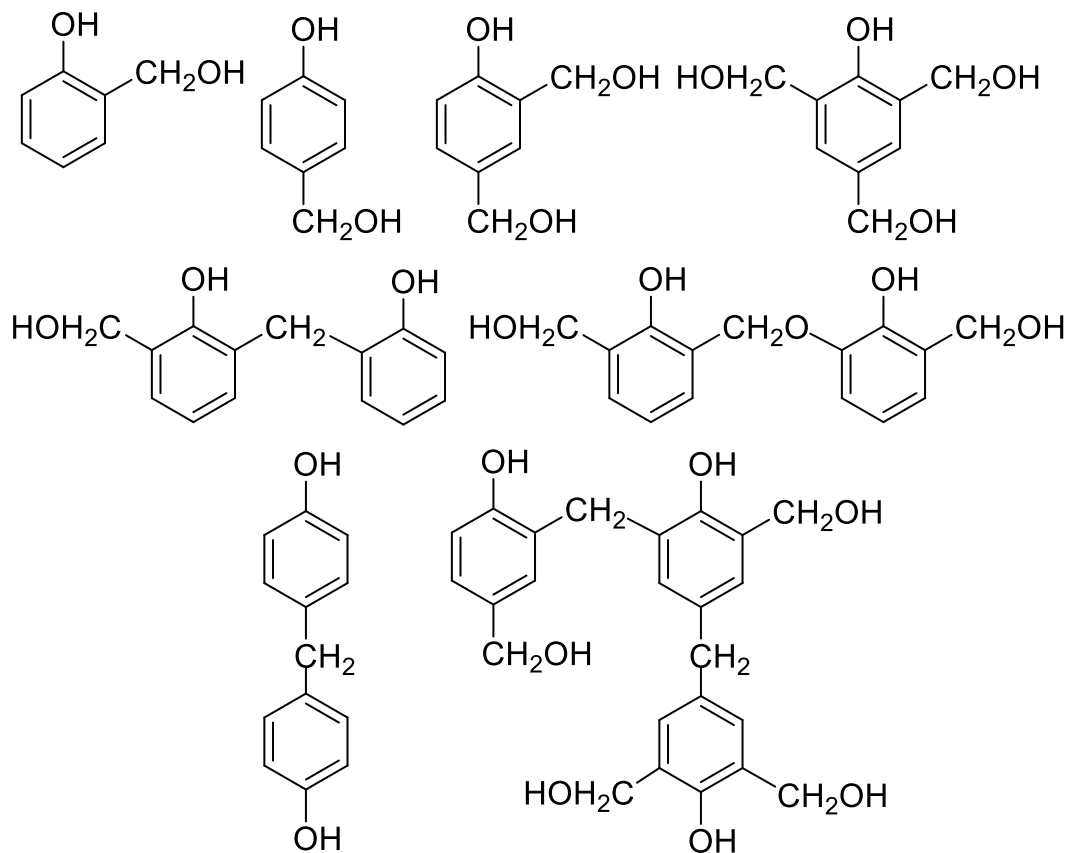


➤ **水基醇酸树脂：**新的发展趋势；分子链中引入羧基等极性基团，提高亲水性.

II. Phenolic Polymers 酚醛树脂

➤ 碱催化酚醛预聚物

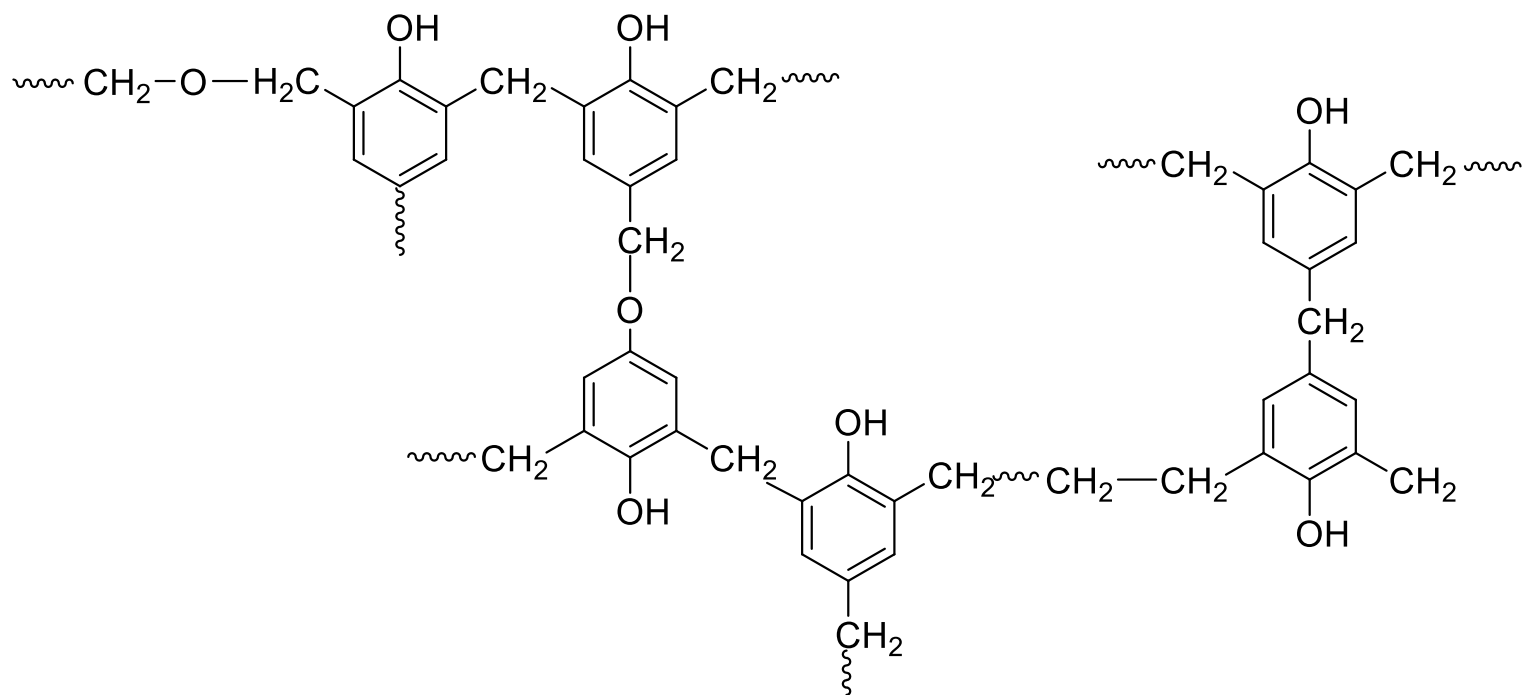
Phenolic polymers are obtained by the polymerization of phenol ($f = 3$) with formaldehyde ($f = 2$). The strong base-catalyzed polymerization yields mixtures, referred to as **resoles** (可熔酚醛树脂).



The exact composition and MW of the resole depend on the formaldehyde to phenol ratio, pH, temperature and other reaction conditions.

The resole prepolymer may be a solid or liquid polymer and soluble or insoluble in water depending on composition and MW.

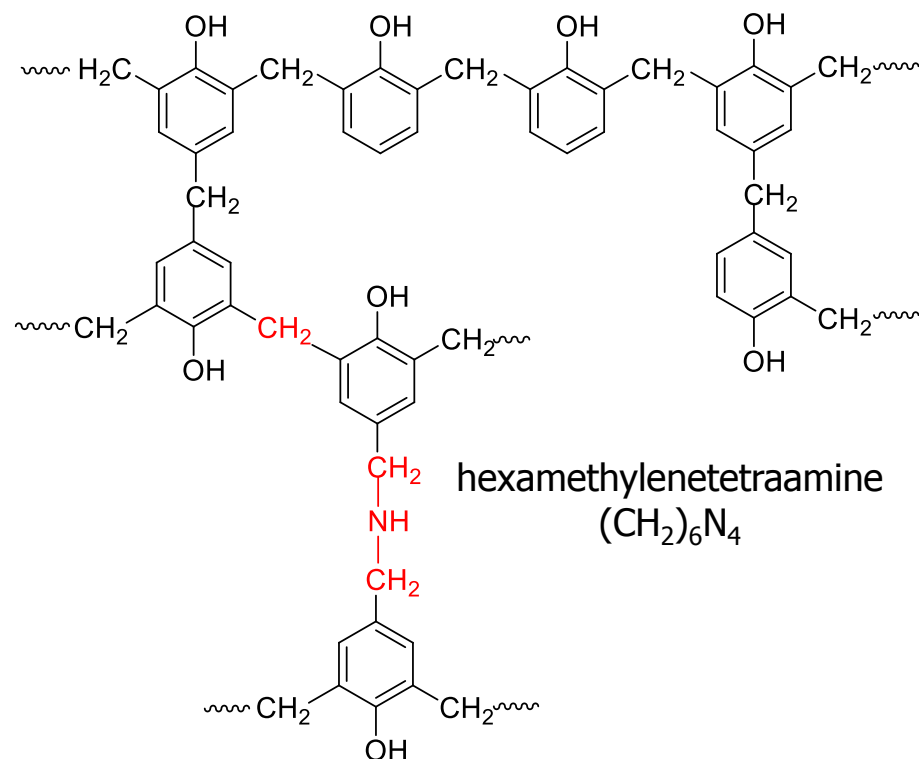
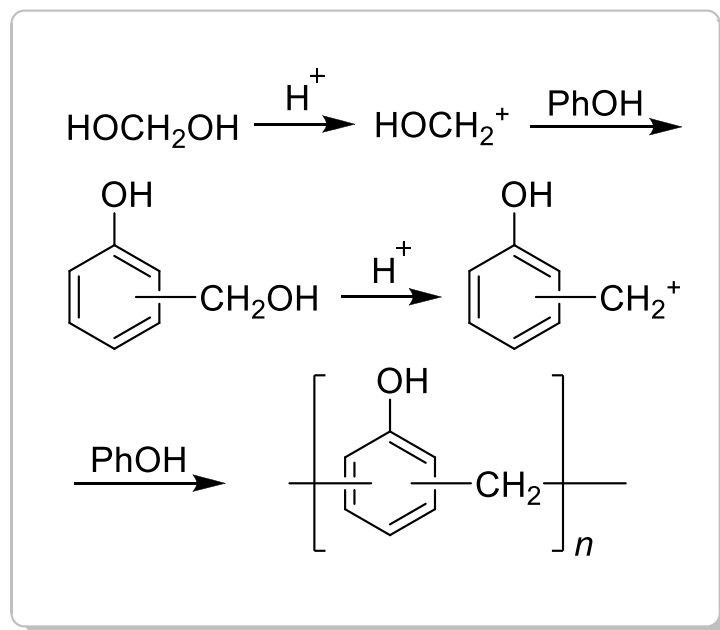
Crosslinking (curing) is carried out by heating at temperatures up to 180°C. the crosslinking process involve the same chemical reactions as for synthesizing the prepolymer — the formation of **methylene** and **ether** bridges between benzene rings to yield a network structure.



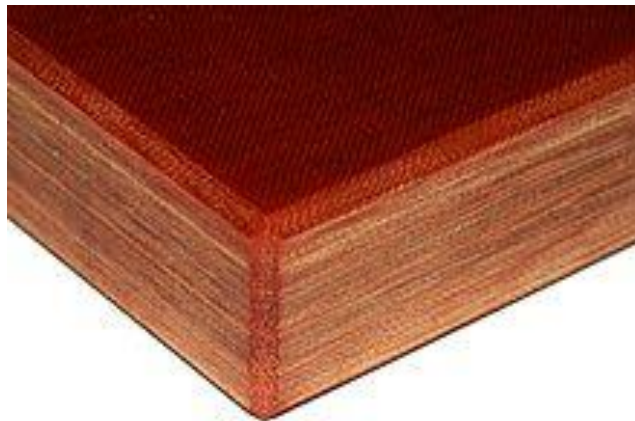
The polymerization and crosslinking of phenol-formaldehyde is a highly useful industrial process. However, the reactions that take place are quite difficult to handle in a quantitative manner.

➤ Novolac Phenolics 热塑性酚醛树脂

Phenol-formaldehyde prepolymers, referred to as **novolacs**, are obtained by using a ratio of formaldehyde to phenol of 0.7-0.85:1, sometimes lower. The polymerization is brought to completion using acid-catalysis such as oxalic acid, hydrochloric acid or sulfonate acids.

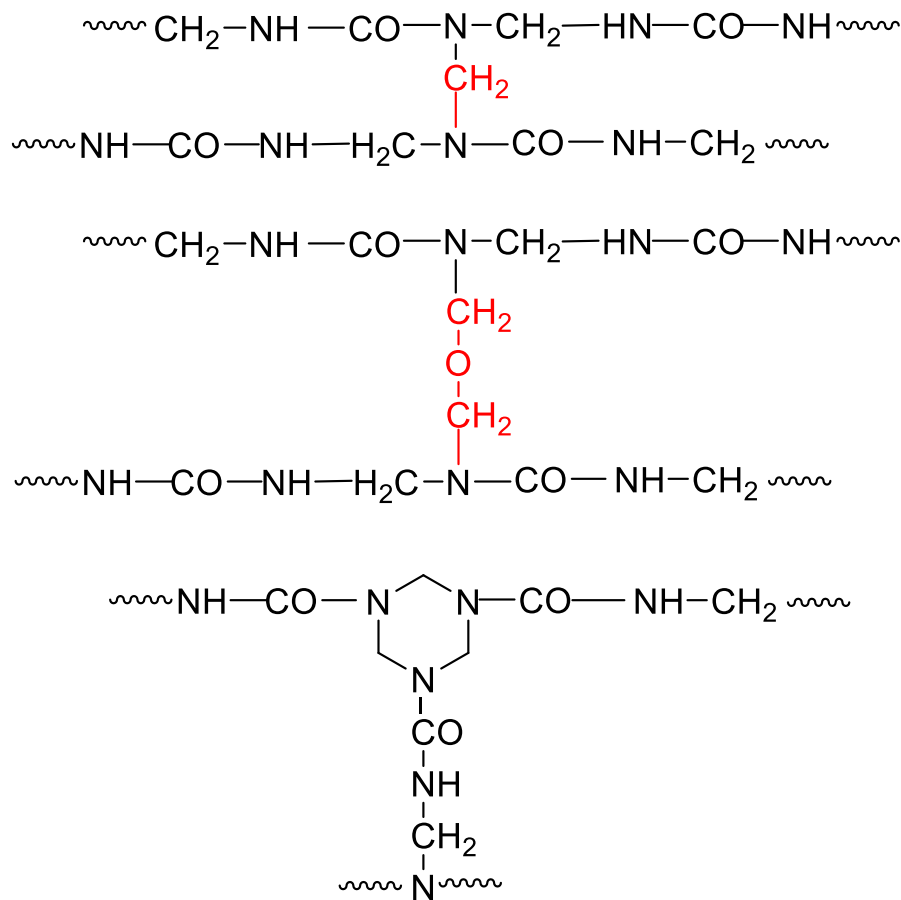
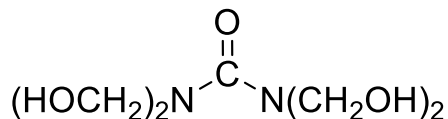
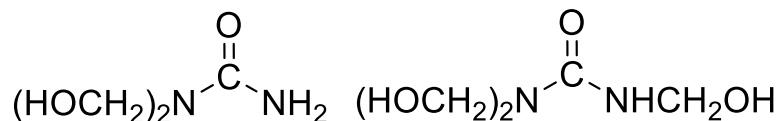
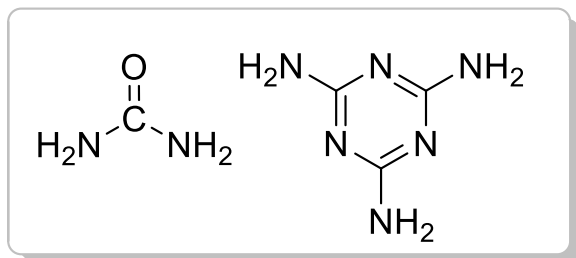


Curing occurs rapidly on heating with the formation of both methylene and benzylamine crosslinking bridges between benzene rings.

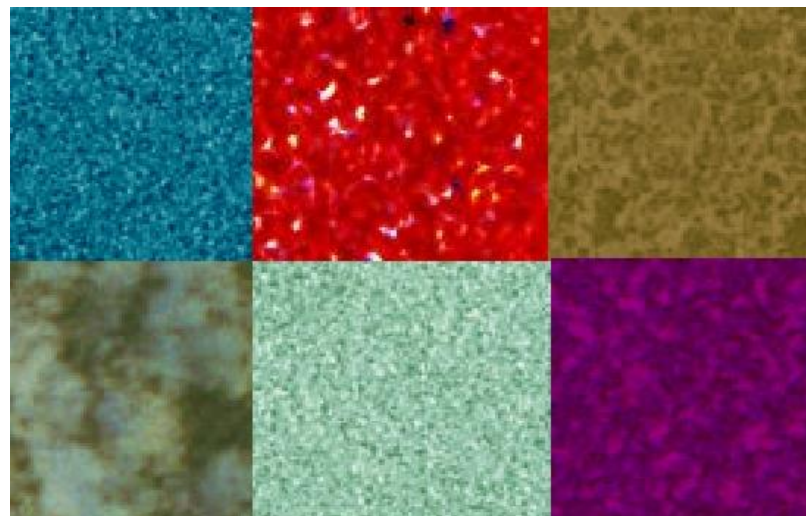
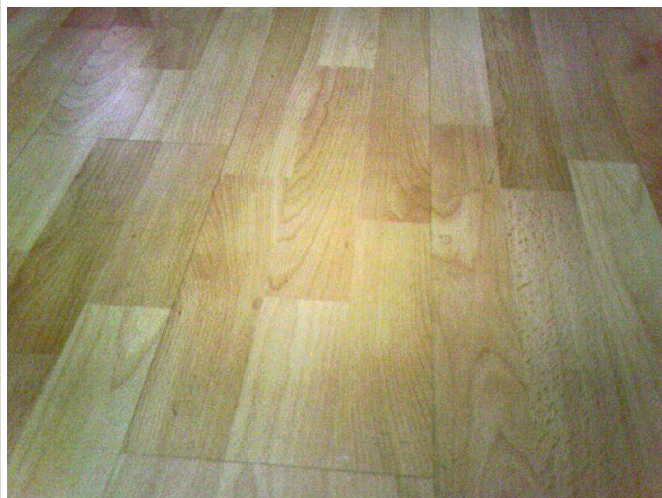


III. Amino Plastics 氨基塑料

The amino resins or plastics, closely related to the phenolics both in synthesis and applications, are obtained by the polymerization of formaldehyde with urea ($f = 4$) or melamine ($f = 6$).

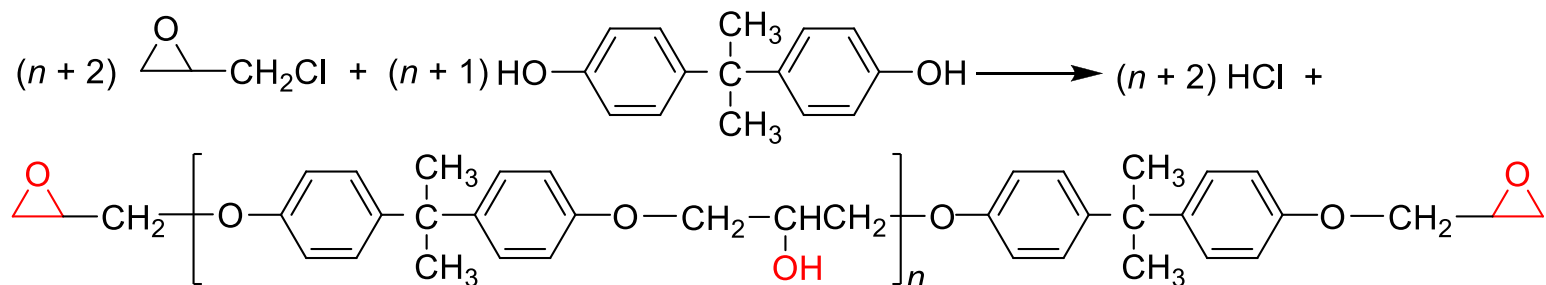


- 氨基塑料的性能类似于酚醛塑料，外观明亮、无色；蜜胺树脂易着色、装饰图案：餐具、地板…

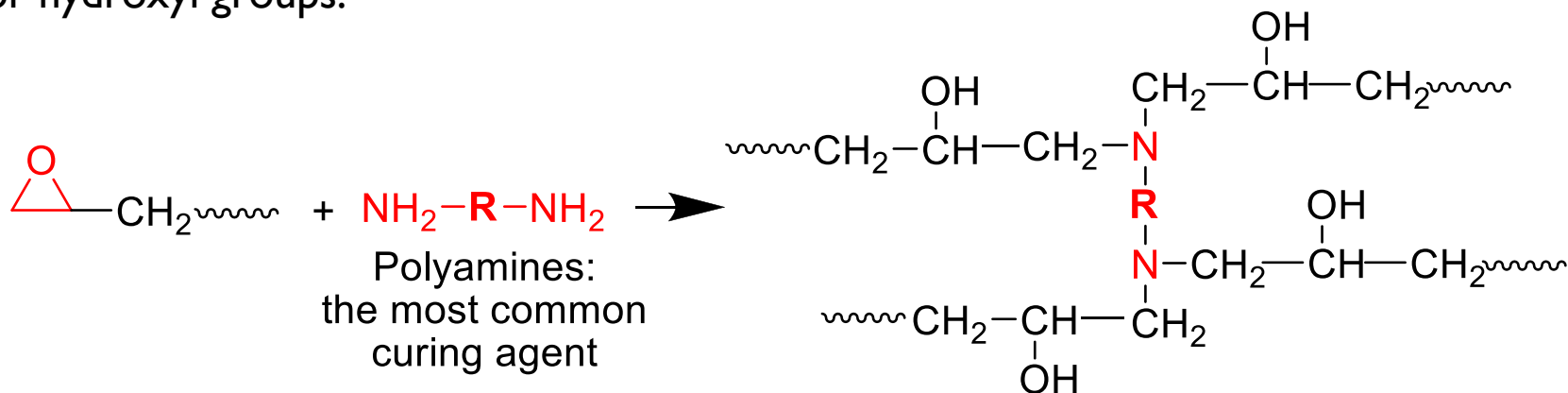


IV. Epoxy Resins 环氧树脂

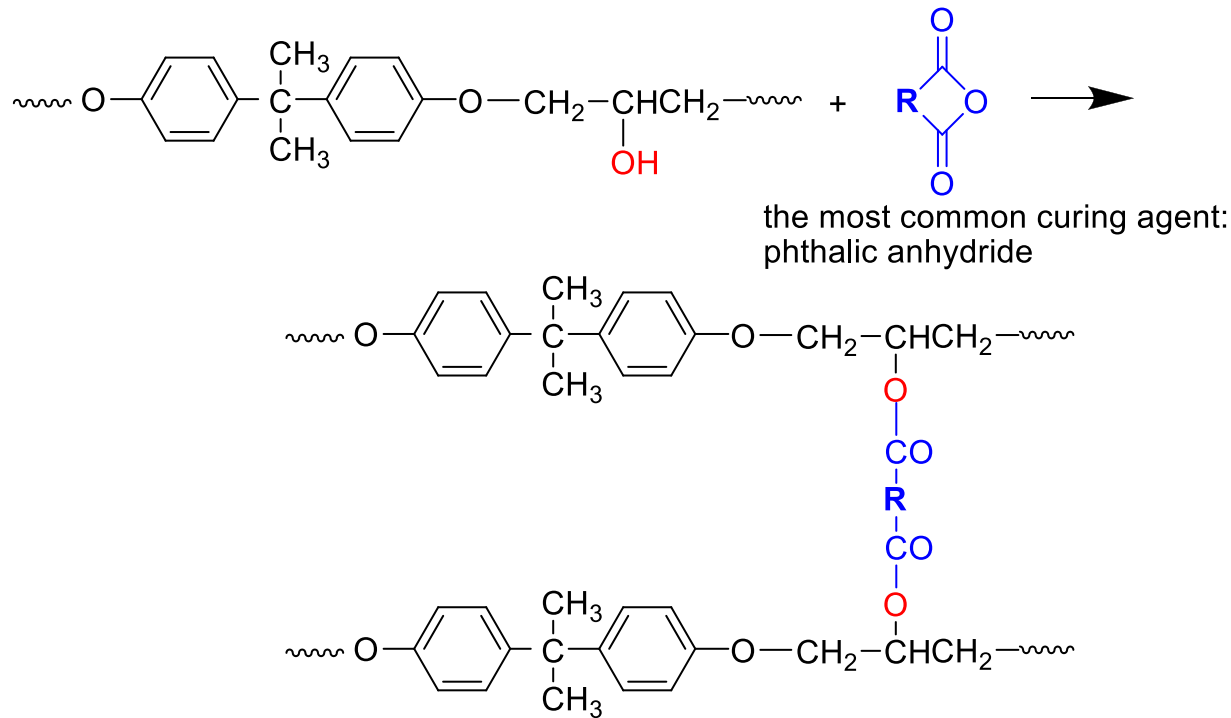
Epoxy resins or plastics are typically formed by the reaction of bisphenol A and epichlorhydrin.



- $n < 1$, liquid prepolymer; $n = 2 \sim 30$, solid prepolymer
- A variety of co-reactants are used to cure epoxy resins either through the epoxide or hydroxyl groups.

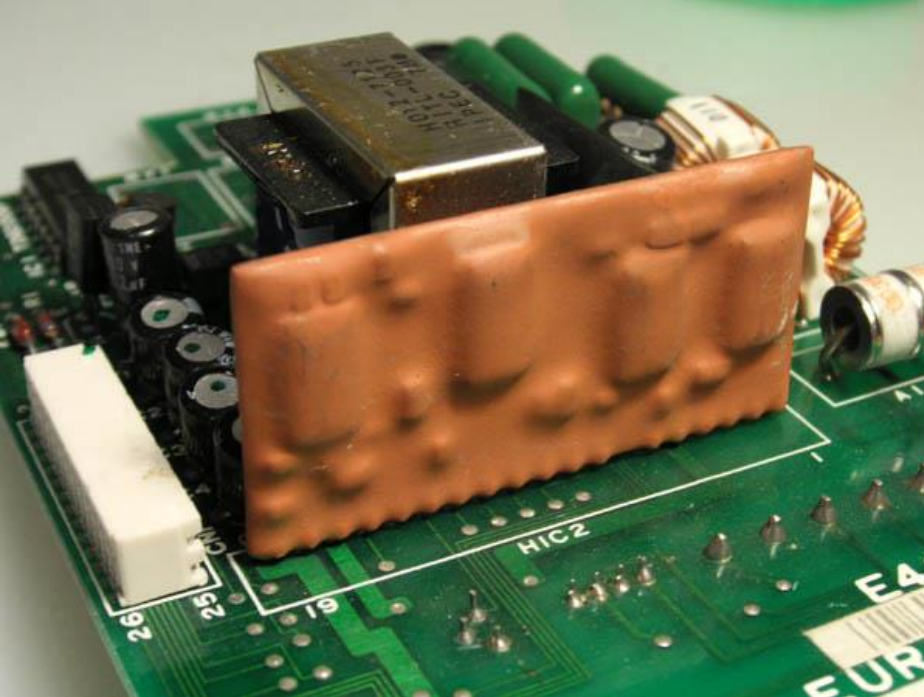


➤ Crosslinking of epoxy plastics through the hydroxyl groups of the repeat units is used for prepolymers with low epoxide contents.



☞ Epoxy resins: high chemical and corrosion resistance, toughness and flexibility, good mechanical and electrical behavior, and outstanding adhesion to many different substances.

☞ Application: coatings (marine, maintenance, drum) and structural composites (missile casting, tanks, aircraft, automobiles, etc.)

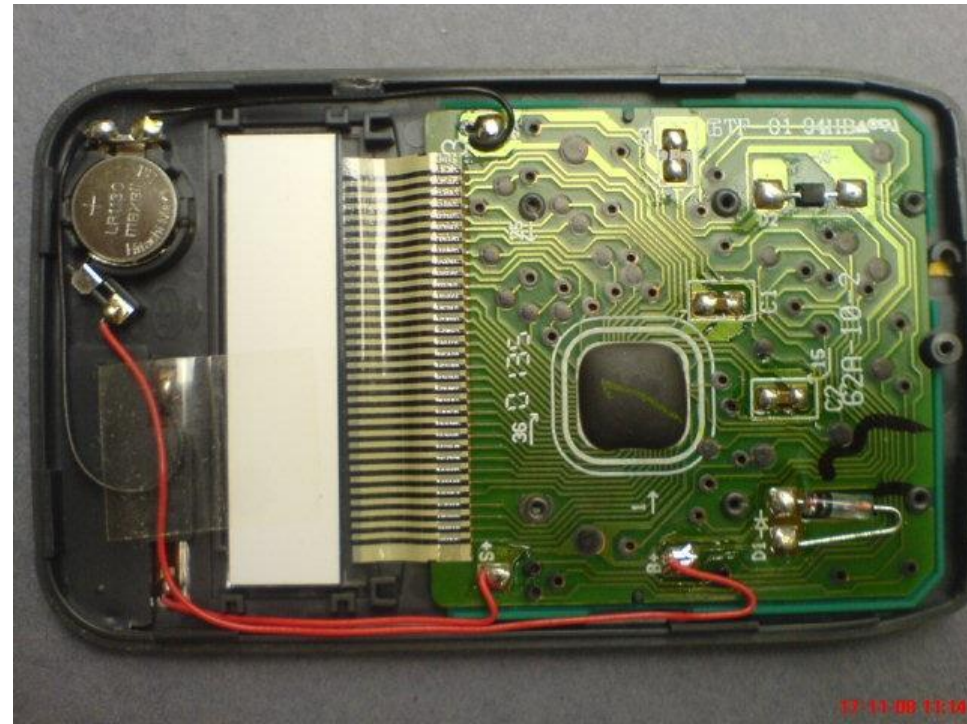


An epoxy encapsulated hybrid circuit on a printed circuit board.



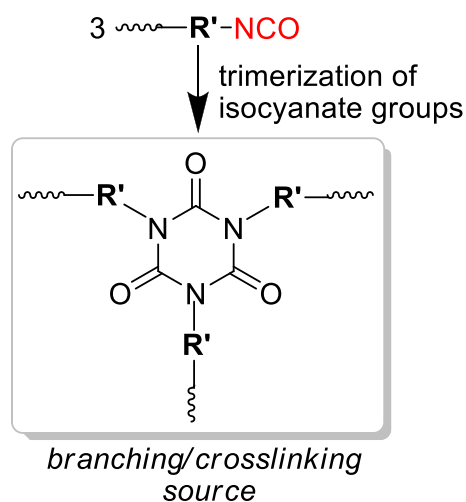
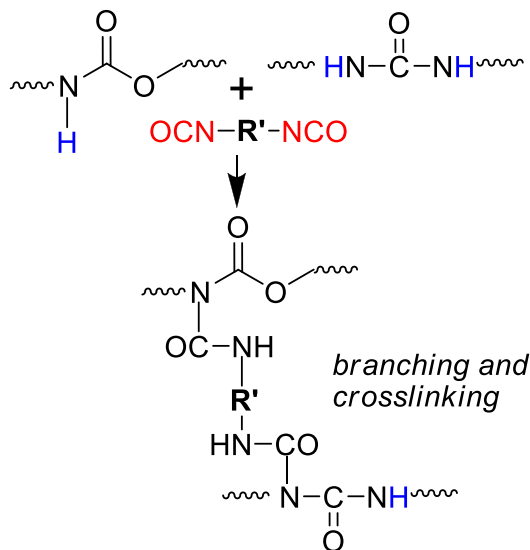
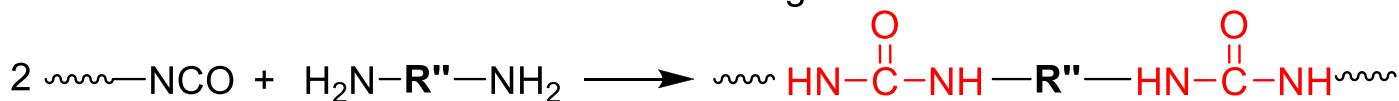
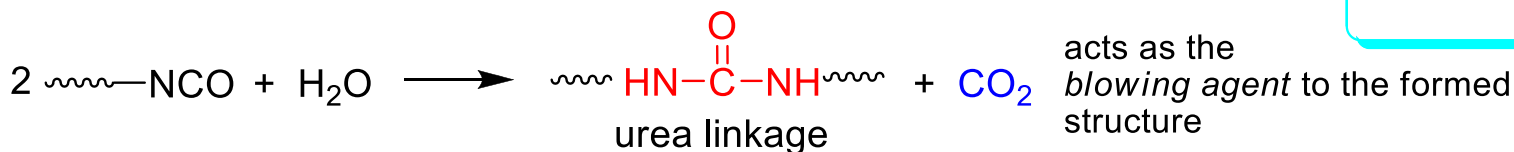
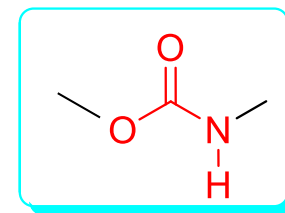
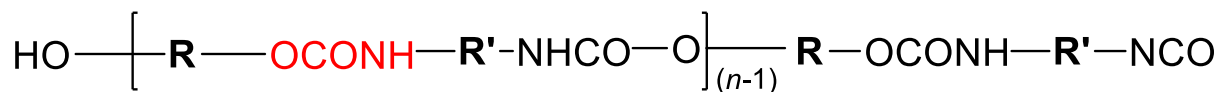
A syringe of "5-minute" epoxy, containing separate compartments for each of the two components

The interior of a pocket calculator.
The processor chip (not visible) in the centre is covered with dark epoxy



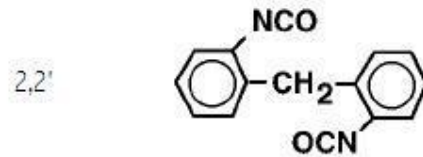
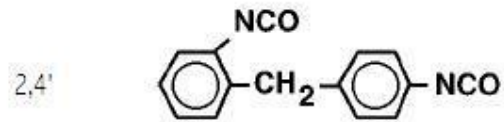
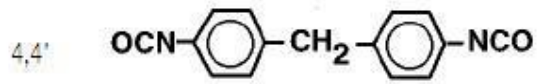
V. Polyurethanes (PU) 聚氨酯

The synthesis of PU is usually presented via the formation of carbamate (urethane) linkages by the reaction of isocyanates and alcohols.

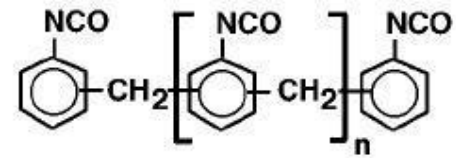


Flexible foamed products:
软垫家具、汽车零部件

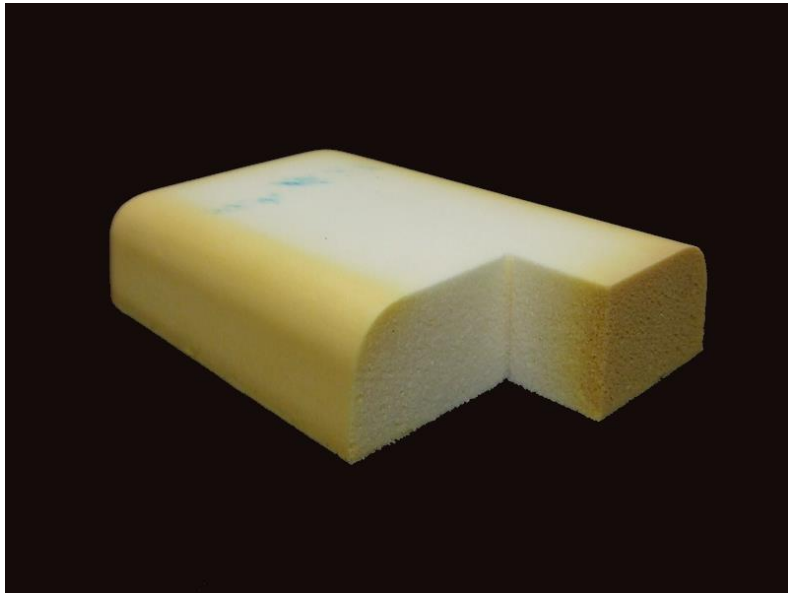
Rigid foamed products:
commercial roofing,
insulation for water heater,
refrigerators, and freezers.
Solid elastomeric products:
sporting goods (golf balls)



Pure MDI's



Polymeric MDI's



PU foam

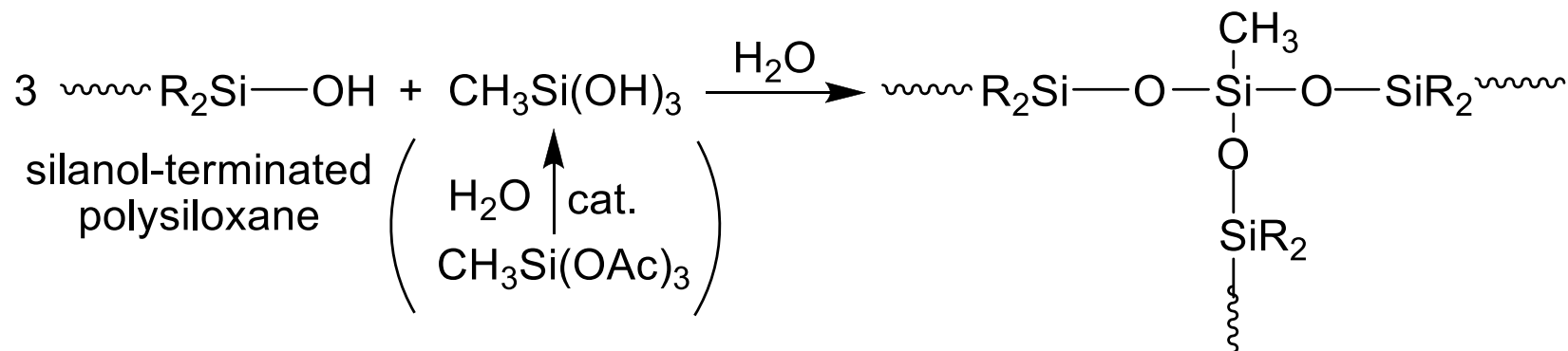
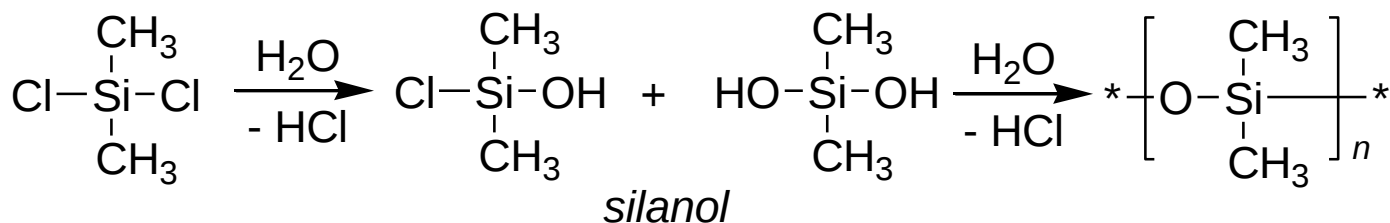


Seamless resin floors

VI. Polysiloxanes 聚硅氧烷

Polysiloxanes: Low-temperature flexibility ($T_g -100^\circ\text{C}$), very stable to high temperature, oxidation, chemical and biological environments.

Polysiloxane fluids and resins are obtained by hydrolysis of chlorosilanes.

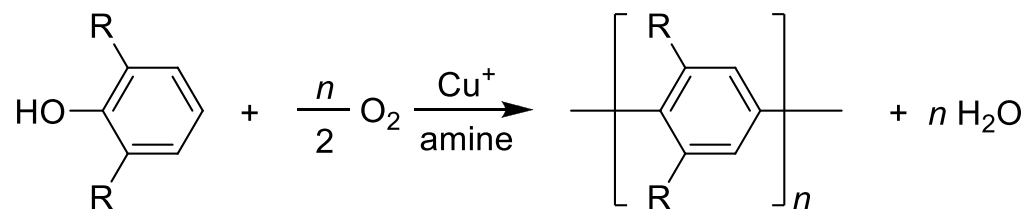


➤ **Silicone elastomers:** Sealants, caulks, adhesives, gasket, hoses, belts, electrical insulation, and a variety of medical applications (antiflatulent, heart valves), etc.

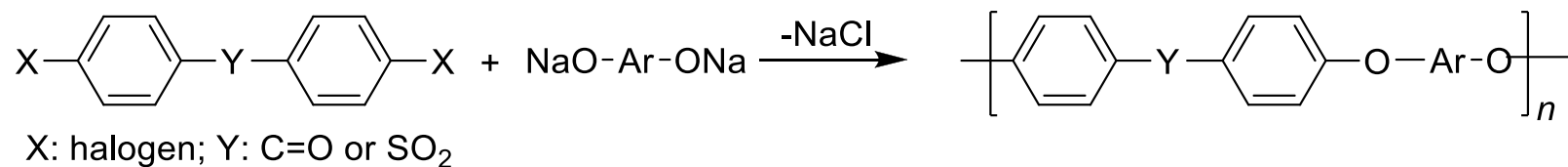
2-9 Newer Polymers and Polymerizations

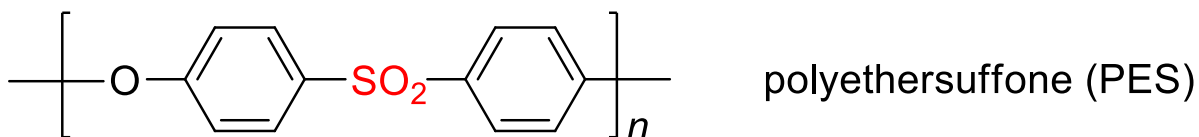
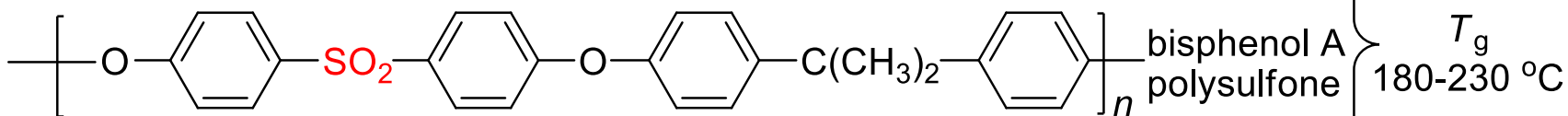
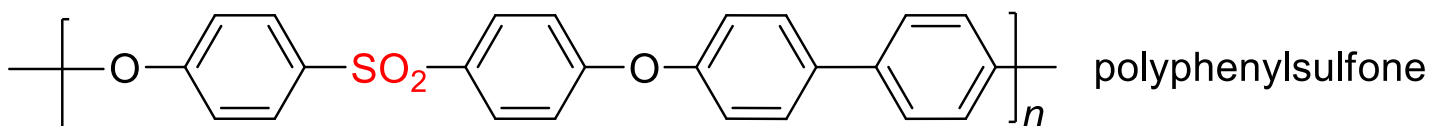
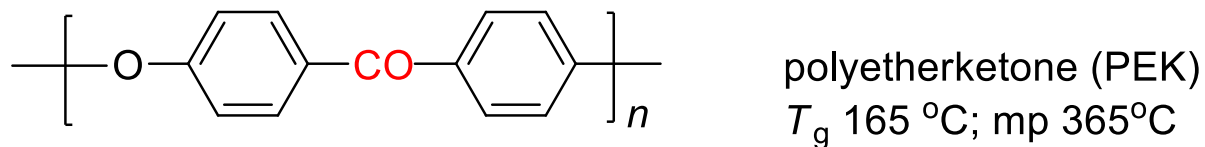
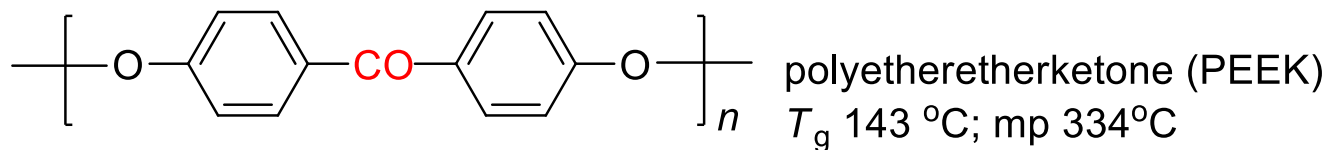
I. Aromatic Polyethers 芳香聚醚

i. The **oxidative coupling** polymerization of many 2,6-disubstituted phenols to form aromatic polyethers is accomplished by bubbling oxygen through a solution of the phenol.



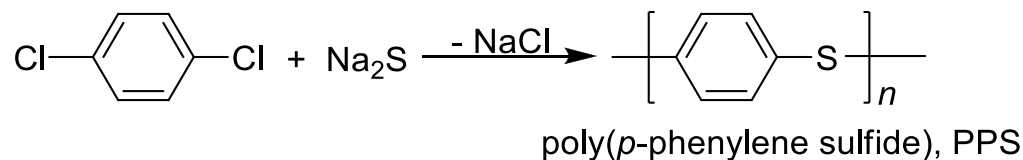
ii. **Polyetherketones** and **polyethersulfone** synthesized by nucleophilic aromatic substitution between aromatic dihalides and bisphenolate salts.





T_g
 180-230 °C

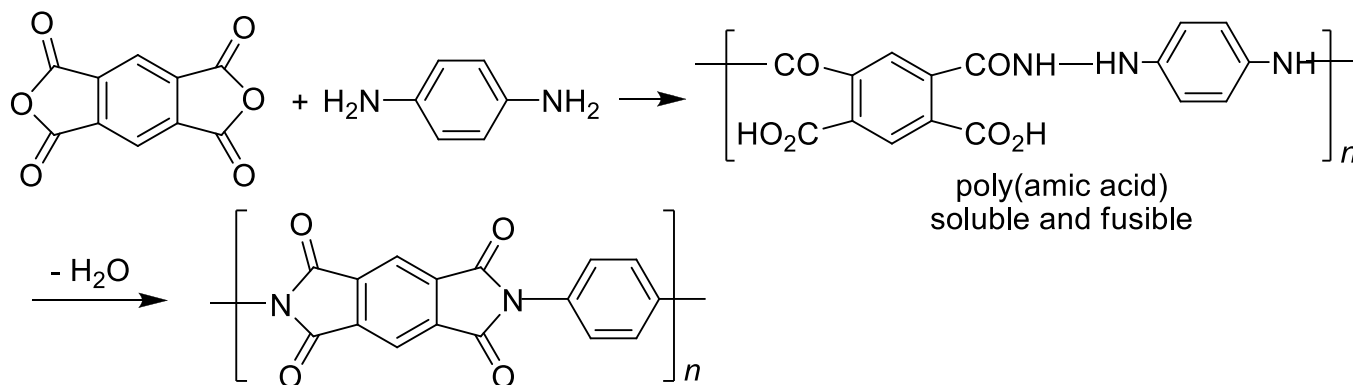
II. Aromatic Polysulfides 聚硫醚



PPS: highly crystalline (60-65%), $T_m = 285^\circ\text{C}$, $T_g = 85^\circ\text{C}$. It is rated for continuous service at $200\text{-}240^\circ\text{C}$. flame resistance.

Applications: automotive, consumer (microwave oven components), etc.

III. Aromatic Polyimides 聚酰亚胺



PI: amorphous; excellent resistance to organic solvents, good oxidation resistance and hydrolytic stability.