



# 第三篇

## 高分子材料加工基础

## 第九章 聚合物的制备

9.1 高分子材料简介

9.2 加聚型聚合物的制备

9.3 缩聚型聚合物的制备

**重点：**聚合物的制备方法

## 9.1 高分子材料简介

- 一、基本概念
- 二、性能特点
- 三、分类
- 四、合成方法

## 一、基本概念

1、高分子化合物（简称高分子）：由一种或多种小分子通过**共价键**一个接一个地连接而成的**链状或网状分子**。

高分子：分子量 $>10^4$ 以上

低分子：分子量 $<1000\sim 1500$

准高分子：介于两者之间

## 2、高分子化合物的组成

- ✚ 元素：C、H、O、N、Si、S、P等。
- ✚ 由一种或几种简单结构单元通过共价键连接不断重复形成。

## 9.1 高分子材料简介

- 一、基本概念
- 二、性能特点
- 三、分类
- 四、合成方法

## 二、性能特点

- (1) 高绝缘性：以共价键或分子键结合
- (2) 导热性低
- (3) 高膨胀性：分子链柔性大，线膨胀系数是金属材料 $3\sim 10$ 倍，加热时有明显的体积和尺寸变化。
- (4) 热稳定性差：加热时高分子的分子链易发生链段运动或整个链的移动，导致材料软化、熔化甚至分解。
- (5) 力学性能：低强度，高弹性

## (5) 力学性能

- ✦ 低强度和高比强度
- ✦ 高弹性和低弹性模量
- ✦ 粘弹性
- ✦ 高耐磨性



## 2. 使用过程中的化学变化

- ✦ 高分子材料的**老化**
- ✦ 分子的**交连反应**
- ✦ 分子的**裂解反应**

在长期放置或使用过程中受到外界物理化学及生物机械等因素的作用，逐渐失去弹性出现龟裂变硬变脆或发粘软化的现象。

由于外界因素作用，大分子链可能发生断裂，使分子量降低，性能发生改变

高分子从线型结构转变为体型结构的反应

## 9.1 高分子材料简介

- 一、基本概念
- 二、性能特点
- 三、分类
- 四、合成方法

### 三、分类

- ❖ 来源 { 天然高分子  
合成高分子
- ❖ 结构 { 线型高分子  
体型高分子
- ❖ 性质 { 热塑性高分子  
热固性高分子
- ❖ 性能和用途 { 塑料  
纤维  
橡胶  
涂料, 粘合剂.....

- **通用高分子材料：** 塑料、合成橡胶、合成纤维三大合成材料
- **工程高分子材料：** 具有优良的机械性能，用作工程结构材料的热塑性塑料。除含C原子，还含O、Cl、S原子的杂链线形结构的合成树脂。
- **功能高分子材料：** 除了具有传统力学性能外，还具有某些特定功能（化学活性、光敏性、导电性、催化活性、生物相容性、药理性能、选择分离性能等）的一类高分子

## 四、合成方法

- 1、加聚反应：含有**双键**的单体，通过共价键链接而成大分子链的反应。
- 2、缩聚反应：具有**特殊官能团**的低分子化合物聚合时生成高分子化合物，伴有小分子的副产物

## 四、合成方法

按元素组成  
和结构变化 { 加聚反应  
缩聚反应

按反应机理 { 连锁聚合反应  
逐步聚合反应



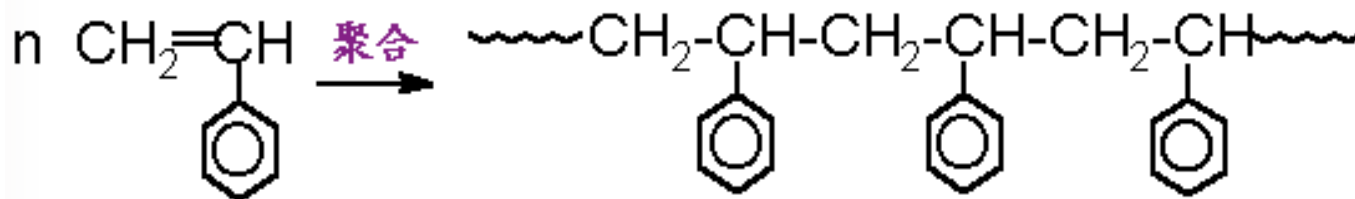
## 9.2 加聚型聚合物的制备

一、概述

二、制备方法

## 一、概述

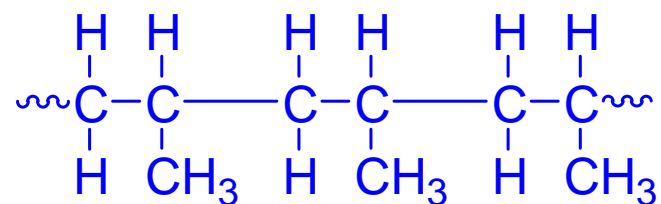
1. 加聚反应（简称加聚）：含有**双键**的单体（如乙烯类、二烯类化合物）在一定条件下（光、热或引发剂）双键打开，并通过**共价键**互相链接而形成大分子链的反应。



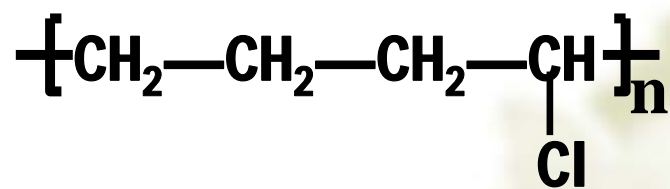


## 2. 加聚型聚合物分类:

1) 均聚物: 由一种单体加聚而成的高分子



2) 共聚物: 由两种或两种以上的单体聚合而成



## 二、制备方法

- 1、本体聚合
  - 2、溶液聚合
  - 3、悬浮聚合
  - 4、乳液聚合
- 均相聚合
- 非均相聚合（沉淀聚合）

## 1、本体聚合

(1) 定义：单体本身在引发剂或热、光、辐射的作用下进行聚合，不另加溶剂或分散介质。

(2) 分类：

- 均相聚合
- 非均相聚合

(3) 特点:

① 产品纯度高，可直接聚合成型

② 工艺过程简单

③ 反应热难以排除 → 两段聚合

④ 聚合物出料问题 → 用不同出料方法

## 2、溶液聚合

(1) 定义：由单体、引发剂、溶剂组成的聚合体系。

(2) 分类：

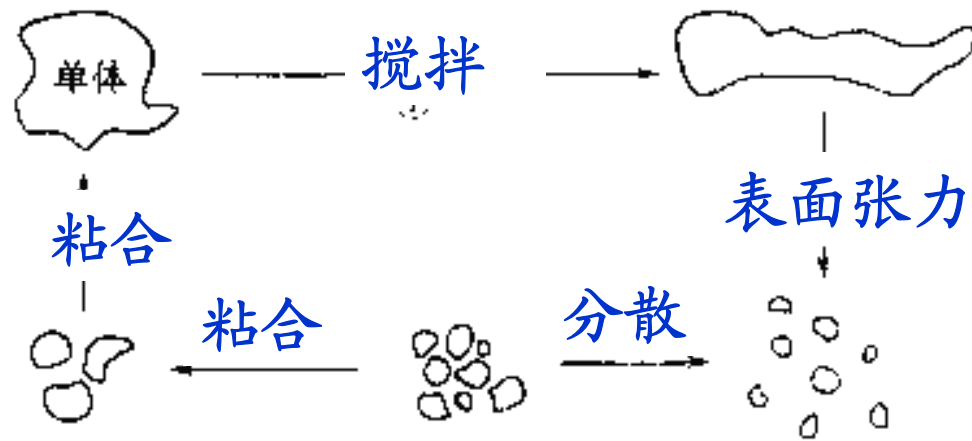
- ▶ 均相聚合
- ▶ 非均相聚合

(2) 特点:

- 系统粘度小，传热快，温度易于控制，不易产生局部过热；
- 溶剂不易除去，溶剂污染环境；
- 产物纯度较差，工业应用较少

### 3、悬浮聚合

(1) 定义：以水为介质，另加分散剂，在强力搅拌之下将单体分散为无数小液珠悬浮在水中进行的聚合。



## (2) 特点:

- 纯度、透明度较高;
- 反应散热、控温比本体聚合更佳;
- 反应过程需控制体系粘度, 即控制聚合转化率;
- 适于制备较低分子量的聚合物。



### 3、乳液聚合

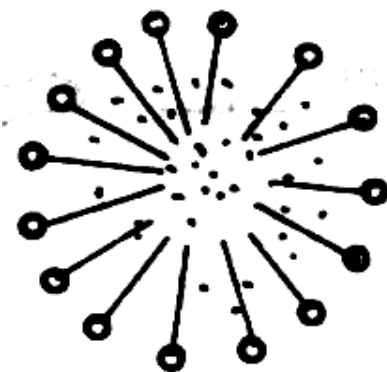
(1) 定义：借助**乳化剂**的作用及**机械搅拌**下，将单体分散在水中形成乳状液而进行的聚合反应。

聚合前，单体和乳化剂存在状态：

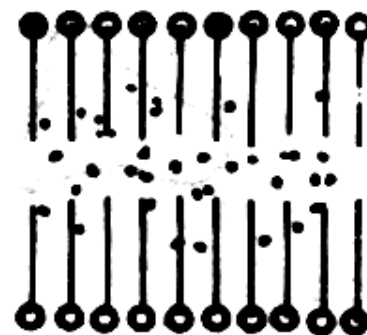
- ①极少量单体、少量乳化剂以分子分散状态溶解于水中；
- ②大部分乳化剂形成胶束，胶束内增溶有一定量的单体；
- ③大部分单体分散成液滴，其表面吸附着乳化剂，形成稳定的乳液。

(2) 反应过程：单体的引发及聚合通常是在胶束中进行。

当溶于水中的乳化剂达到一定浓度时，就会形成乳化剂-单体胶束。



(a) 团状



(b) 条状

●  
单体

○—  
乳化剂 亲水基  
乳化剂 亲油基

乳化剂-单体胶束示意图

## 四种聚合方法的比较

	乳液聚合	本体聚合	悬浮聚合	溶液聚合
主要成分	单体 水溶引发剂 水 乳化剂	单体 引发剂	单体 油溶引发剂 水 分散剂	单体 引发剂 溶剂
聚合场所	胶束内	本体内	液滴内	溶液内
聚合机理	能同时提高聚合速率和分子质量	遵循自由基聚合机理，提高速率的因素往往使分子量降低		一般分子量较低，速率也较低
生产特征	散热易，可连续生产，须经凝聚、洗涤、干燥等工序	不易散热，间歇生产，设备简单，易制板材和型材	散热易，间歇生产，须经分离、洗涤、干燥等	散热易，不易制成干燥粉状或粒状树脂
生产特性	留有少量乳化剂和其他助剂	纯净，宜生产透明浅色制品，分子量分布较宽	较纯，留有少量分散剂	直接使用聚合液

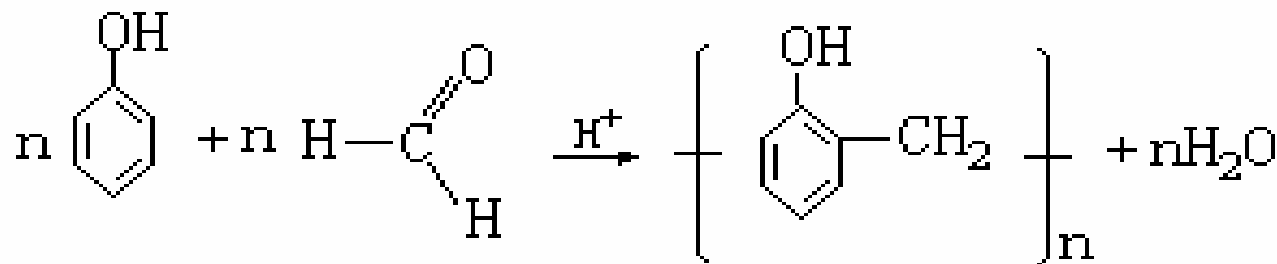
## 9.3 缩聚型聚合物的制备

一、概述

二、制备方法

## 一、概述

(1) 定义：由两种或两种以上具有特殊官能团的低分子化合物缩合聚合形成大分子链的反应。伴有水、氨气、卤化氢或醇等低分子副产物析出。



## 一、概述

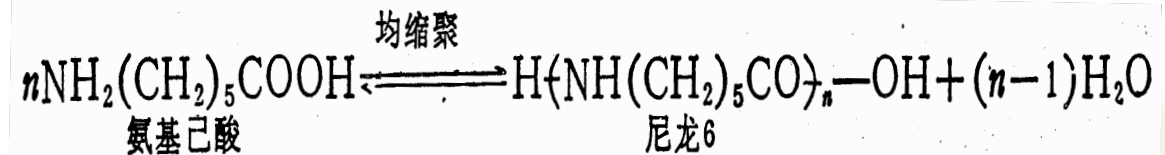
(1) 定义：由两种或两种以上具有特殊官能团的低分子化合物缩合聚合形成大分子链的反应。伴有水、氨气、卤化氢或醇等低分子副产物析出。

单体常带有各种官能团：



## (2) 分类

1) 均缩聚物: 由一种单体缩聚而成的高分子。



2) 共缩聚物: 由两种或两种以上单体缩合而成





## 二、制备方法

- 1、熔融缩聚
- 2、溶液缩聚
- 3、界面缩聚

## 1、熔融缩聚

(1) 定义：将一定配比的单体、催化剂和相对分子质量调节剂加入到反应容器中，在高于聚合物熔点 $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行的缩聚反应。反应温度通常在 $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$

(2) 应用：

主要用于熔点与分解温度相差较大的聚合物的制备，如聚酰胺（尼龙）、聚酯（涤纶）和聚氨酯等。

(3) 特点:

- ① **纯度高**—反应过程无溶剂，产品质量高;
- ② **热稳定性**—反应温度高，要求单体和聚合物具有较好的热稳定性;
- ③ **分子量调节剂**—为控制聚合物的分子量，加入分子量调节剂，将反应过程中生成的小分子副产物清除;
- ④ **惰性气氛**—为避免聚合物氧化、降解，反应在惰性气氛下进行。

## 2、溶液缩聚

(1) 定义：在纯溶剂或混合溶剂中进行。

一般有三种情况：

- ① 单体和产物都能溶于溶剂中；
- ② 单体溶于溶剂，产物部分溶解或完全不溶；
- ③ 单体部分溶解或完全不溶于溶剂，产物完全溶解。

## 类型

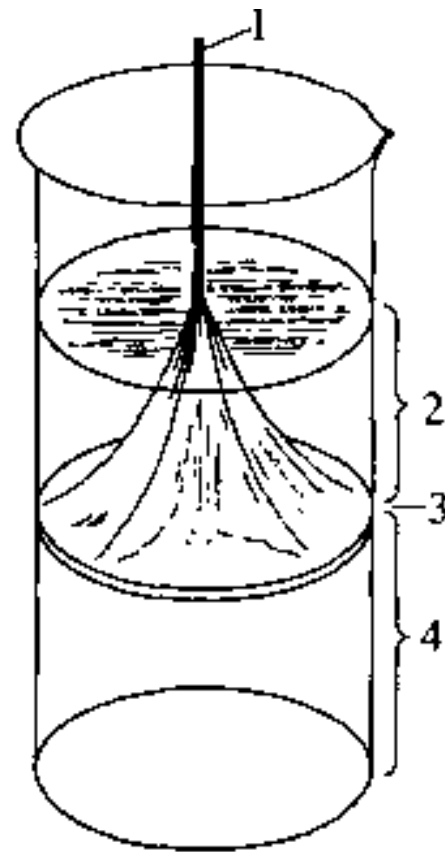
- 高温溶液缩聚：反应活性较小的单体在高沸点惰性溶剂如二甲基亚砷中，常压氮气保护下加热缩聚。
- 低温溶液缩聚：反应活性大的单体在非质子极性溶剂(如甲基吡咯烷酮等)中溶解，于温和条件下进行缩聚的方法

(2) 应用:

主要用于树脂（如酚醛树脂、环氧树脂等），以及熔点与分解温度接近的聚合物的制备。

### 3、界面缩聚

(1) 定义：将两种单体分别溶解在适当的溶剂中，这两种溶剂互不相溶。反应时将两种单体溶液倒在一起，反应即发生在两相的界面处。



## 思考题

1. 对加聚的四种制备方法在配方主要成分、聚合场所、主要优缺点方面进行比较。
2. 从反应物和产物特征及种类方面对加聚和缩聚反应进行比较。