

高分子化学笔记

编写说明

2010 年材料学院研究生入学考试专业课大纲发生了较大的变化,增添了“材料科学基础”的内容。为方便考研同学复习,特将高分子化学笔记整理以供第一轮复习时使用。

本笔记由**黄鹏程**教授高分子化学课的笔记及课授内容整理而成,主要参考了**王艳洁**(3701 大班)、**郭旭东**、**曹波**和**魏然**同学的高分子化学笔记。《2010 年材料科学与工程学院研究生入学考试材料综合大纲》高分子化学部分的相关说明如下:“**掌握:各类高分子材料的合成方法;逐步聚合、链式聚合及乳液聚合的反应原理、影响产物结构的因素及对单体的要求;共聚物的合成及共聚组成的控制;聚合物的反应。**”结合大纲,我们删去了原笔记第一章(绪论,相关物理化学、有机化学知识,高分子基础知识)的内容;考虑到潘祖仁版教材将“聚合物老化”的内容也并归至“聚合物反应”一章,我们保留了“聚合物的老化”章节。由于时间和精力所限,笔记从略了“逐步聚合典型聚合物”一节的内容,而本节是历年考试的重点,请大家参照教材仔细学习(潘祖仁. 高分子化学(第四版)[M]. 北京:化学工业出版社, 2007.4)。

本笔记由**郭旭东**同学录入。**茅玮辰**(3701 大班)、**朱言言**、**史璐**、**曹波**等同学为笔记的整理提供了重要的参考资料。另外感谢**朱海波**(3701 大班)同学提出的宝贵意见。

时间仓促,整理者水平有限,难免纰漏,祈请指正,并请各位同学原谅。发现错误可直接与郭旭东同学联系,或发邮件至 g.uoxudong@163.com。

本复习资料版权所有,请勿用于商业用途,转载使用时请注明作者。

愿大家考出好成绩。

注:希望拿到本材料的大二同学还是要仔细听课并亲自记录笔记。记笔记是一个积累、巩固知识的过程,本材料是多名同学共同劳动的成果。而且黄老师授课内容十分丰富,远非此简单 50 页纸可以涵盖,复习时才想起笔记,实为学习的下下策。

3601 大班考研资料整理小组

2009 年 11 月 4 日

目录

1	逐步聚合反应.....	1
1.1	缩合聚合和逐步聚合的原理.....	1
1.2	逐步聚合产物的分子量(或数均聚合度 x_n)与 P 、 r 之间的关系.....	3
1.3	x_n 和平衡常数的关系,平衡时的反应程度.....	4
1.4	逐步聚合反应中的副反应.....	7
1.5	逐步聚合反应的动力学.....	8
1.6	逐步聚合的分子量的统计分布.....	10
1.7	共缩聚(共聚逐步聚合).....	10
1.8	交联逐步聚合(体形缩聚).....	11
1.9	逐步聚合的实施方法和典型缩聚物.....	12
2	自由基聚合.....	12
2.1	自由基聚合的基本原理.....	12

2.2	自由基反应的热引发剂和氧化-还原引发剂.....	14
2.3	自由基反应的基元反应.....	16
2.4	自由基聚合的自由基浓度、自由基寿命、数均聚合度、动力学链长.....	18
2.5	自由基聚合的动力学.....	20
2.6	链转移反应.....	20
2.7	自加速效应(凝胶效应).....	23
2.8	自由基聚合的分子量分布.....	24
2.9	自由基聚合的热力学问题.....	25
3	乳液聚合.....	27
3.1	乳液聚合.....	27
4	自由基共聚合.....	30
4.1	共聚方程.....	30
4.2	共聚曲线.....	31
4.3	共聚物组成的控制.....	34
4.4	自由基聚合中单体和自由基活性.....	34
4.5	竞聚率的测定.....	36
5	离子聚合.....	36
5.1	阳离子聚合.....	36
5.2	阴离子聚合.....	38
6	配位聚合.....	41
6.1	配位聚合.....	41
7	聚合物的反应.....	43
7.1	聚合物的反应.....	43
8	聚合物的老化.....	45
8.1	聚合物的老化.....	45

1 逐步聚合反应

1.1 缩合聚合和逐步聚合的原理

1.1.1 聚合反应的分类

1.1.1.1 按单体和聚合物在组成和结构上发生的变化分类(Carothors 提出)

(1)加聚反应: 烯烃单体通过打开双键互相联结起来而形成聚合物的反应。

(2)缩聚反应: 经由单体分子的官能团间的反应, 伴有小分子副产物的失去。

1.1.1.2 按聚合反应机理和动力学分类(Flory 提出)

(1)逐步聚合

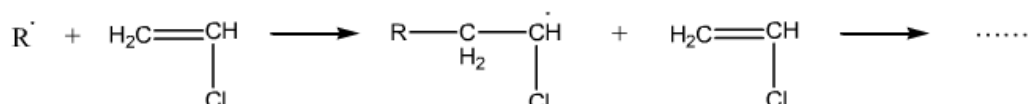
特点: ①单体间、多聚体间、单体与多聚体间相互反应; ②随总反应的逐步进行, 体系中的分子数逐步减少, 聚合度、分子量逐步增加(缓慢); ③反应到一定程度, 单体消失。

(2)链式聚合

特点: ①单体间不反应, 需活性种引发生成活性链; ②单体在活性链上生长, 分子量加大; ③单体直到反应结束才消失。

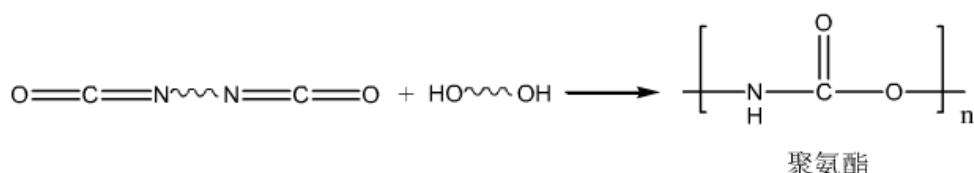
活性种: R^\cdot (最常见)、 R^+ 、 R^- 、催化剂活性中心

引发反应 (以聚氯乙烯为例)



※缩聚反应全部是逐步聚合反应, 加聚反应则不一定

例如: 异氰酸酯与二酯聚合为逐步聚合反应



1.1.2 逐步聚合反应的单体类型

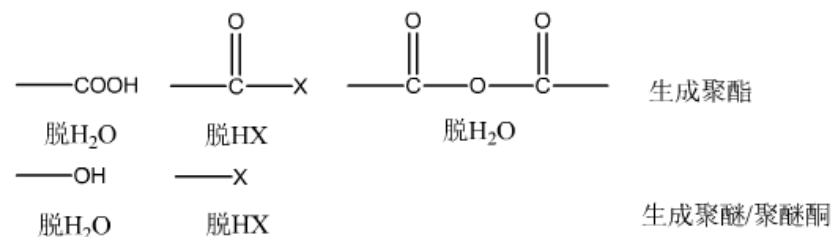
单官能度单体: 得不到聚合物: ①—A+B—; ②—A+B—B; ③—A+B₃

双官能度单体: 线性聚合物: ①A—A+B—B; ②A—B

多官能度单体: 比较复杂: ①AB₂, AB_n: 超支化; ②A—A+B₃: 交联

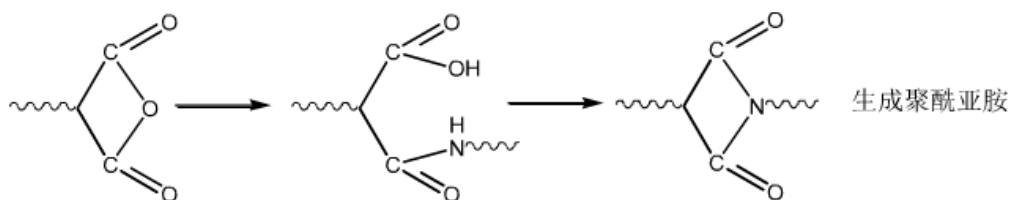
1.1.3 逐步聚合反应的官能团

1.1.3.1 与—OH 反应

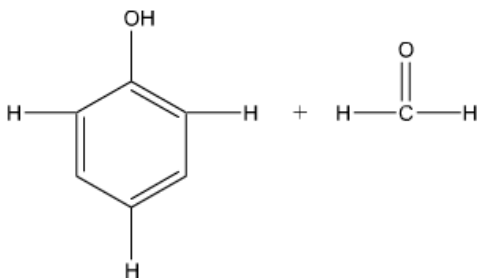


1.1.3.2 与 -NH_2 反应

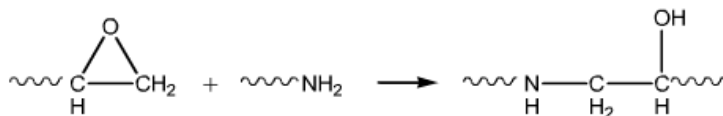
---COOH 生成聚酰胺
脱 H_2O



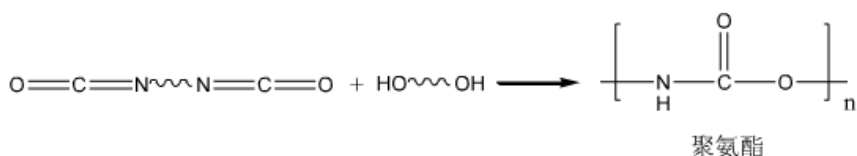
1.1.3.3 酚醛树脂



1.1.3.4 环氧树脂



1.1.3.5 生成聚氨酯

1.1.4 反应程度 (P), 摩尔比 (r)

1.1.4.1 反应程度

对官能团 A, 反应程度 $P_a = \frac{\text{已反应的A官能团数目}}{\text{初始A官能团数目}}$

1.1.4.2 摩尔比

摩尔比 $r = \frac{[A]_0}{[B]_0} = \frac{\text{初始的A官能团数目 (浓度)}}{\text{初始的B官能团数目 (浓度)}} \leq 1$ (规定 r 必须不大于 1)

对 $r=1$ 的反应, $P_a=P_b$;

对 $r<1$ 的反应 (若 $[A]_0 < [B]_0$), $P_b=rP_a$ 。

(推导: $P_a = \frac{\text{参加反应的A}}{\text{初始的A}} = \frac{\text{参加反应的B}}{r \cdot \text{初始的B}} = \frac{P_b}{r}$)

1.2 逐步聚合产物的分子量（或数均聚合度 x_n ）与 P 、 r 之间的关系

1.2.1 当 $r=1$ 时

1.2.1.1 A—A+B—B 情况

A—A 初始数目 A_0 ，B—B 初始数目 B_0 。 $P_a=P_b=P$ 。

剩余 A 官能团数目 $2A_0(1-P_a)$ ，剩余 B 官能团数目 $2B_0(1-P_b)$ 。

$$x_n = \frac{A_0 + B_0}{\frac{1}{2}[2A_0(1-P_a) + 2B_0(1-P_b)]} = \frac{2A_0}{2A_0(1-P)} = \frac{1}{1-P}$$

1.2.1.2 A—B 情况

A—B 分子初始数目 AB_0 。 $P_a=P_b=P$ 。

$$x_n = \frac{AB_0}{\frac{1}{2}[AB_0(1-P_a) + AB_0(1-P_b)]} = \frac{AB_0}{AB_0(1-P)} = \frac{1}{1-P}$$

※因此，当 $r=1$ 时，有 $x_n = \frac{1}{1-P}$

1.2.2 当 $r < 1$ 时（令 $r=A_0/B_0$ ）

1.2.2.1 A—A+B—B 情况

A—A 初始数目 A_0 ，B—B 初始数目 B_0 。同一时刻已反应的 A 官能团与 B 一样多。

$$x_n = \frac{A_0 + B_0}{\frac{1}{2}[2A_0(1-P_a) + 2B_0 - 2A_0P_a]} = \frac{A_0 + B_0}{A_0 + B_0 - 2A_0P_a} \xrightarrow{r=\frac{A_0}{B_0}} = \frac{r+1}{r+1-2rP_a}$$

P_a 最大时， x_n 达到最大值 $(1+r)/(1-r)$ 。

1.2.2.2 A—A+B—B+—B 的情况

A—A 初始数目 A_0 ，B—B 初始数目 B_0 ，—B 初始数目 B_0' 。

$$x_n = \frac{A_0 + B_0 + B_0'}{\frac{1}{2}[2A_0(1-P_a) + 2B_0 + B_0' - 2A_0P_a + B_0']} = \frac{A_0 + B_0 + B_0'}{A_0 + B_0 + B_0' - 2A_0P_a}$$

定义 $r' = \frac{A_0}{B_0 + B_0'}$ （分子数之比）

$$\text{则 } x_n = \frac{1+r'}{1+r'-2r'P_a}$$

1.2.2.3 A—B+—B 的情况

A—B 分子初始数目 AB_0 ，—B 初始数目 B_0' 。

$$x_n = \frac{AB_0 + B_0'}{\frac{1}{2} \left[AB_0(1-P_a) + AB_0 + B_0' - AB_0P_a + B_0' \right]} = \frac{AB_0 + B_0'}{AB_0 + B_0' - AB_0P_a}$$

$$\xrightarrow{r = \frac{AB_0}{AB_0 + B_0'}} = \frac{1}{1 - rP_a}$$

这里的 r 既是分子数之比, 又是官能团摩尔比。

1.2.2.4 总结

r (或 r') 偏离 1 越多, x_n 越小。 P 越大, 越接近 1, x_n 越大

P_a 越小时, r 减小时所带来的 x_n 的影响越不显著。若 P_a 越大, 聚合物分子数越小, 多余的反应物对于分子数影响越大, 而结构单元数不变, 故 x_n 变化大; 但 P_a 小时, 聚合物分子数少, 多余的反应物对分子数影响不大, x_n 变化小。

要想得到 x_n 较大的分子, 可使 $r=1$, P 尽量大, 同时避免—B 分子的混入, 以减少—B 封端。

—B 分子对 x_n 带来负贡献, 可用来调节端基和分子量。

1.3 x_n 和平衡常数的关系, 平衡时的反应程度

对大多数逐步聚合反应, K 比较小。醇+酸: $K \sim 10^0$; 酸+胺: $K \sim 10^1$; 酰胺+酸: $K \sim 10^2$ 。此时, P 远远小于 1。

但是, $-X + -OH$: K 较大。 $-N=C=O + HO-$: K 很大, 近似不可逆。

对反应 $-A + -B \rightarrow -A-B- + \text{小分子}$

$$K = \frac{[AB][\text{小分子}]}{[A][B]}, \text{ 其中 } [AB][\text{小分子}][A][B] \text{ 分别指 } -A-B-, \text{ 小分子, } -A \text{ 和 } -B$$

的浓度。

1.3.1 等反应活性原理

在一定聚合度范围内, 基团活性与 x_n 无关, 与另一端基无关。(在聚合度不太高, 体系粘度不太大的条件下成立)

1.3.2 密闭体系的平衡常数与分子量

1.3.2.1 A—A+B—B 系统

A—A 初始数目 A_0 , B—B 初始数目 B_0 。

① $r=1$ 的情况 ($P_a=P_b=P$)

$$K = \frac{2A_0P \cdot 2B_0P}{2A_0(1-P) \cdot 2B_0(1-P)} = \frac{P^2}{(1-P)^2}$$

$$\sqrt{K} = P/(1-P), \text{ 因此有 } \sqrt{K} + 1 = \frac{1}{1-P} = x_n$$

$$P = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1}$$

② $r=A_0/B_0 < 1$ 的情况

$$K = \frac{2A_0P_a \cdot 2A_0P_a}{(2A_0 - 2A_0P_a)(2B_0 - 2A_0P_a)} = \frac{rP_a^2}{(1-P_a)(1-rP_a)}$$

$$x_n = \frac{1+r}{1+r-2rP_a}$$

1.3.2.2 A—B 系统

A—B 分子初始数目 AB_0 。 $P_a=P_b=P$ 。

$$K = \frac{AB_0P \cdot AB_0P}{AB_0(1-P)AB_0(1-P_a)} = \frac{P^2}{(1-P)^2}$$

$$x_n = 1 + \sqrt{K}, \quad P = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1}$$

1.3.2.3 A—A + B—B + —B 系统

A—A 初始数目 A_0 , B—B 初始数目 B_0 , —B 初始数目 B_0' 。 $r < 1$ 。

$$K = \frac{2A_0P_a \cdot 2A_0P_a}{2A_0(1-P_a)(2B_0 + B_0' - 2A_0P_a)} \xrightarrow{r = \frac{2A_0}{2B_0 + B_0'}} = \frac{rP_a^2}{(1-P_a)(1-rP_a)}$$

$$\text{令 } r' = \frac{A_0}{B_0 + B_0'} \text{ (分子数之比), 则 } x_n = \frac{1+r'}{1+r'-2r'P_a}$$

1.3.2.4 A—B + —B 系统

A—B 分子初始数目 AB_0 , —B 初始数目 B_0' 。 $r < 1$ 。

$$K = \frac{AB_0P_a \cdot AB_0P_a}{AB_0(1-P_a)(AB_0 + B_0' - AB_0P_a)} \xrightarrow{r = \frac{AB_0}{AB_0 + B_0'}} = \frac{rP_a^2}{(1-P_a)(1-rP_a)}$$

$$x_n = \frac{1}{1-rP_a}$$

1.3.2.5 总结

在密闭条件下, 由于 K 不太大, x_n 也不太大。

对于 A—A + B—B ($r=1$) 体系, 若加入 B—, 会使 A—B 生成增多。

1.3.3 开放体系的平衡常数和分子量

1.3.3.1 A—A + B—B 系统

A—A 初始数目 A_0 , B—B 初始数目 B_0 。小分子浓度 a 。

① $r=1$ 情况 ($P_a=P_b=P$)

$$K = \frac{2A_0P \cdot a}{2A_0(1-P)(2B_0 - 2A_0P)} = \frac{P}{(1-P)^2} \cdot \frac{a}{2A_0}$$

定义 $a_r = \frac{a}{2A_0}$ (下同), 则 $K = \frac{Pa_r}{(1-P)^2}$ 。当 $P \rightarrow 1$ 时, $x_n = \sqrt{\frac{K}{a_r}}$

② $r < 1$ 情况

$$K = \frac{2A_0P_a \cdot a}{2A_0(1-P_a)(2B_0 - 2A_0P_a)} = \frac{rP_a}{(1-P_a)(1-rP_a)} \cdot \frac{a}{2A_0} = \frac{rP_a a_r}{(1-P_a)(1-rP_a)}$$

$$x_n = \frac{1+r}{1+r-2rP_a}$$

1.3.3.2 A—A + B—B + —B 系统

A—A 初始数目 A_0 , B—B 初始数目 B_0 , —B 初始数目 B_0' 。 $r < 1$ 。

$$K = \frac{2A_0P_a \cdot a}{2A_0(1-P_a)(2B_0 + B_0' - 2A_0P_a)} = \frac{rP_a}{(1-P_a)(1-rP_a)} \cdot \frac{a}{2A_0} = \frac{rP_a a_r}{(1-P_a)(1-rP_a)}$$

$$\text{令 } r' = \frac{A_0}{B_0 + B_0'} \text{ (分子数之比), 则 } x_n = \frac{1+r'}{1+r'-2r'P_a}$$

1.3.3.3 A—B 系统

A—B 分子初始数目 AB_0 。 $P_a = P_b = P$ 。

$$K = \frac{AB_0P_a \cdot a}{AB_0(1-P_a)(AB_0 - AB_0P_a)} = \frac{P}{(1-P)^2} \cdot \frac{a}{AB_0}$$

$$x_n = \frac{1}{1-P}$$

1.3.3.4 A—B + —B 系统

A—B 分子初始数目 AB_0 , —B 初始数目 B_0' 。 $r < 1$ 。

$$K = \frac{AB_0P_a \cdot a}{AB_0(1-P_a)(AB_0 + B_0' - AB_0P_a)} = \frac{rP_a}{(1-P_a)(1-rP_a)} \cdot \frac{a}{AB_0}$$

$$x_n = \frac{1}{1-rP_a}$$

1.3.4 提高逐步聚合反应产物分子量的方法

- ① 投料时, 使摩尔比 r 尽量接近 1: 纯度控制, 等 mol 投料。
- ② 未达到平衡时, 延长反应时间。
- ③ 如果有小分子副产物, 尽量使小分子副产物浓度降低 (高温或低压)
- ④ 在不改变聚合物产物结构的前提下, 选用平衡常数 K 大的单体进行聚合
例如, 将 HO—C—C—OH 与苯甲酸基的反应改为与苯酰氯基的反应。

1.3.5 控制逐步聚合反应产物分子量的方法

- ① 通过控制摩尔比 r 来进行: r 越接近 1, 产物的分子量越大; 反之, 越小。

- ② 通过聚合产物反应时间来控制：达到平衡前，延长反应时间，分子量增大；反之，减小。
- ③ 通过小分子副产物的浓度控制：小分子副产物浓度越低，分子量越大；反之，越小。
- ④ 通过加入的单官能度单体的浓度来控制：加入的单官能度单体浓度越大，分子量越小；反之，越大。

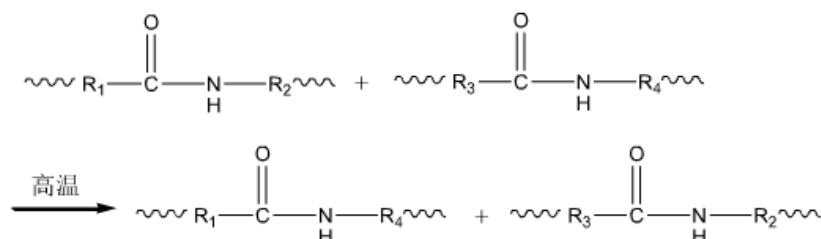
1.4 逐步聚合反应中的副反应

1.4.1 逆反应：解缩聚

1.4.2 交换反应

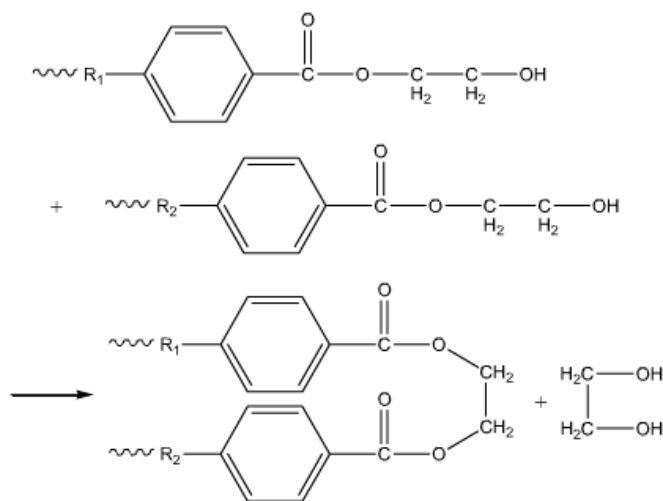
1.4.2.1 酯交换，酰胺交换

例如：



数均分子量不变，分子量分布变宽

1.4.2.2 醇交换（端基参与）



取走小分子醇，则分子量上升，用于增长碳链。

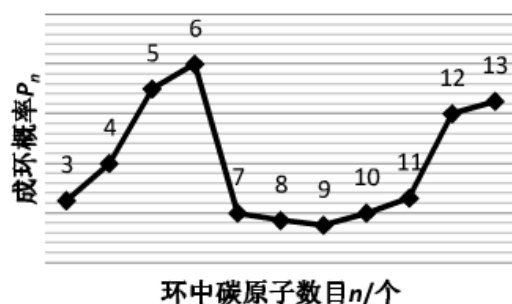
1.4.3 成环反应

成环反应若发生于低聚物阶段，则小分子无法继续反应。

影响成环反应的因素：

1.4.3.1 环元数 n (如图)

$3 \leq n \leq 6$ 时，张力逐渐减小，成环概率



P_n 逐渐增大。

$n \geq 7$ 时, 端基相遇概率限制成环。但当 n 较大时, 柔顺性较好, 端基相遇概率增大, 成环容易。

$$P_7 \leq P_3。$$

1.4.3.2 浓度

浓溶液中, 易发生分子间反应, 不利于成环, 故成环反应多在稀溶液中进行。

1.5 逐步聚合反应的动力学

等反应活性原理 (见前述)。

反应速率 $\nu = -\frac{dc}{dt}$, 其中 c 为某反应物的浓度。

若反应 $mA + nB \xrightarrow{k} pC + qD$ 为基元反应, 则 $\nu = k[A]^m[B]^n$

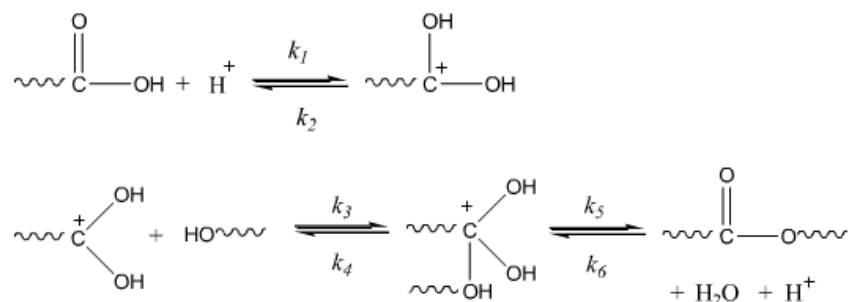
若为非基元反应, 则 $\nu = k[A]^a[B]^b$, 其中 $a+b$ 称为反应级数。

逐步聚合的不可逆反应动力学 (以聚酯为例)

对反应 $\sim\text{COOH} + \text{HO}\sim \rightarrow \sim\text{COO}\sim + \text{H}_2\text{O}$, ($r=1$)

1.5.1 强酸催化

1.5.1.1 反应历程



1.5.1.2 动力学计算

若看作可逆反应, 计算繁杂。

已知: $k_1, k_2, k_5 \ll k_3, k_4, k_6$ 。

若不断取走 H_2O , 则第三步不可逆 ($k_5 \gg k_6$), 第二步不可逆 ($k_3 \gg k_4$), 故 k_4 和 k_6 可以忽略。

又 k_1, k_2 都比较大, 很快达到平衡, 故 k_2 不能忽略。

又 k_3 较小, 第二步反应较慢, 故总速率取决于第二步。

以 $[\sim\text{OH}]$ 看 (即 $c = [\sim\text{OH}]$):

$$\text{对第二步反应: } -\frac{dc}{dt} = k_3 [\sim\text{C}^+(\text{OH})_2] [\sim\text{OH}]$$

$$\text{对第一步反应 (平衡反应): } \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\sim\text{C}^+(\text{OH})_2]}{[\sim\text{COOH}][\text{H}^+]}$$

$$\text{联立, 得: } -\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\sim\text{COOH}][\text{H}^+][\sim\text{OH}]$$

认为 $[H^+]$ 近似不变。令 $k = \frac{k_1 k_3}{k_2} [H^+]$ 。又 $r=1$ ，故 $c=[\sim COOH]=[\sim OH]$ 。

代入，得： $-\frac{dc}{dt} = kc^2$ 。

解微分方程，得： $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$ 。

又 $c = c_0(1-P)$ ，得： $x_n = \frac{1}{1-P} = kc_0 t + 1$ 。

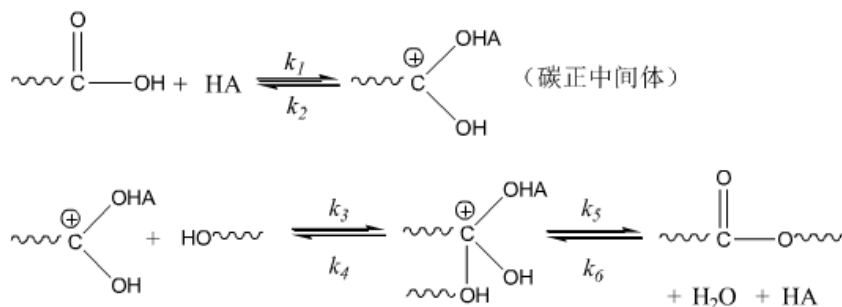
通常不用此公式计算 x_n 数值，因为 k 通常难以测定。但可以通过数据计算不同 P 值对应的 t 值（如右表）。

可知：①单体很快消失；②反应速度越来越慢。

P	0.5	0.9	0.99
t	$1/kc_0$	$9/kc_0$	$99/kc_0$

1.5.2 自催化

1.5.2.1 反应历程



1.5.2.2 动力学分析

分析同加酸催化，以 $[\sim OH]$ 看（即 $c=[\sim OH]$ ）：

$$-\frac{dc}{dt} = k_3 [\text{碳正中间体}] [\sim OH] = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\sim COOH] [HA] [\sim OH] \xrightarrow{k = \frac{k_1 k_3}{k_2}} = kc^3$$

解微分方程，得： $\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = kt$ 。

又 $c = c_0(1-P)$ ，故 $x_n^2 = \frac{1}{(1-P)^2} = 1 + 2c_0 kt$

通过与加酸催化类似的分析，得出类似结果，且反应速率变慢程度更大。

1.5.3 对动力学图线偏离的解释

根据理论计算，加酸催化的 $1/(1-P) \sim t$ 曲线和自催化的 $1/(1-P)^2 \sim t$ 曲线均为斜率为正直线。但实际上存在有误差，实际曲线左侧偏高，右侧偏低。原因是：

1.5.3.1 当 P 较小时：

- ① 等反应活性原理不适用。
- ② 反应初期，浓度较高，计算时应该使用活度值而非浓度值。

③ 反应初期, 浓度较高, 介质极性的变化会影响速率常数 (溶剂化作用)。

④ 酸的缔合: 高浓度羧酸易通过氢键缔合成二聚体。

1.5.3.2 当 P 较大时

① 反应初期小分子反应物的损失 (如挥发) 对末期反应影响大 (而初期则无明显影响)。

② 副反应破坏官能团比例。

③ 粘度增大, 小分子不易逸出。

1.6 逐步聚合的分子量的统计分布

前提: $r=1$, 等反应活性原理。

设: 反应程度 P , 某时刻分子总数 N , 该时刻分子量分布指数 $D = \frac{M_w}{M_n} = \frac{x_w}{x_n}$ 。

随机变量 N_i 为对应不同聚合度的分子个数。

某端基参加反应的概率 $p=P$ 。

形成一个 i 聚酯的概率 $p_i = P^{i-1}(1-P)$ 。

n	1	2	3	...
N_i	N_1	N_2	N_3	

则 $N_i = NP^{i-1}(1-P)$ 。因此 $x_n = \sum \frac{N_i}{N} \cdot i = \frac{1}{1-P}$, $x_w = \sum \frac{iN_i M_0}{N x_i M_0} \cdot x = \frac{1+P}{1-P}$ 。

则 $D=1+P$ 。

1.7 共缩聚 (共聚逐步聚合)

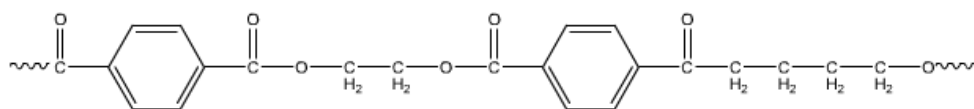
1.7.1 嵌段共聚

例: $\text{HO} \sim \text{PET} \sim \text{OH} + \text{HOOC} \sim \text{PBT} \sim \text{COOH}$

嵌段越长, 则可反应基团浓度越小, 反应越不容易进行。

1.7.2 交替共聚

例如: PET 和 PBT 交替共聚



1.7.3 无规共聚

例: $\text{A}-\text{A}$, $\text{B}-\text{B}$, $\text{B}'-\text{B}'$ 体系 ($\text{B}-\text{B}$, $\text{B}'-\text{B}'$ 端基相同, 内部结构不同)。

设: $-\text{A}+-\text{B}$ 的反应速率常数为 k_B , $-\text{A}+-\text{B}'$ 的反应速率常数为 $k_{B'}$ 。

(注: 无论分子量多大, B 和 B' 永远不等反应活性, 因为 B 和 B' 周边的结构永远不同。)

设 $r = \frac{k_B}{k_{B'}}$, 且反应为基元反应, 则有 $\frac{[\text{B}]}{[\text{B}]_0} = \left(\frac{[\text{B}']}{[\text{B}']_0} \right)^r$

(以下为推导过程: $-\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_B [\text{A}][\text{B}]$, $-\frac{d[\text{B}']}{dt} = k_{B'} [\text{A}][\text{B}']$ 。

两式相除, 得: $\frac{d[B]}{d[B']} = r \cdot \frac{[B]}{[B']}$ 。整理, 得: $\frac{d[B]}{[B]} = r \cdot \frac{d[B']}{[B']}$ 。

解微分方程, 得: $\ln[B] = r \ln[B'] + C$ 。取 $t=0$, 得: $C = \ln[B]_0 - r \ln[B']_0$ 。

代入, 得: $\ln \frac{[B]}{[B]_0} = r \ln \frac{[B']}{[B']_0}$ 。证毕。)。

1.8 交联逐步聚合 (体形缩聚)

1.8.1 可形成交联高分子的单体

$A_n + B_m$, 其中 $n \geq 2$, $m \geq 2$, 且 m, n 至少有一个大于 2。

$A_m B_n$, 其中 $n > 1$, $m > 1$ 。

1.8.2 平均官能度

$$f = \frac{aA_0 + bB_0 + cC_0 + \cdots}{A_0 + B_0 + C_0 + \cdots}, \text{ 其中 } A_0, B_0, C_0 \text{ 分别为结构单元数, } a, b, c \text{ 分别为相应}$$

结构单元中官能团个数。形成交联高分子的必要条件: $f > 2$ 。

1.8.3 凝胶形成的过程

凝胶化: 体形缩聚进行到一定程度时, 出现不融不熔的凝胶的过程。

凝胶过程: 反应开始时粘度降低 (温度升高)。温度继续上升, 发生逐步聚合, 形成低聚物, 粘度平缓变化。当温度达到某一点时, 粘度突然升高, 此点为凝胶点 T_{gel} 。

凝胶点之前, 单个分子已交联, 体系未交联, 此结构称为微凝胶结构。凝胶点时低聚物接触, 开始形成大分子。

1.8.4 凝胶点的预测

Carothers 模型: 假设, 每消耗两个官能团, 分子数减少 1。

当 $x_n \rightarrow \infty$ 时, 达到凝胶点。

设总反应程度 P , 则当反应程度为 P 时, 共发生反应数 $NfP/2$ 。

$$\text{则: } x_n = \frac{N}{N - NfP/2} = \frac{1}{1 - fP/2} \rightarrow \infty, \text{ 此时 } P = 2/f。$$

※ **预测 P 值比实际 P 偏小:** 因为微凝胶可能发生内部交联, 未必发生一次反应就减少一个分子。

1.8.5 凝胶点的测定

通过体系粘度的测定完成:

- ① 有一个好的流变仪, 实时测定, 由曲线上突变点得 T_{gel} ;
- ② 在实验时拔丝, 成丝时为 T_{gel} 。

1.9 逐步聚合的实施方法和典型缩聚物

1.9.1 实施方法

1.9.1.1 本体聚合(熔融聚合)

只有单体和催化剂在体系中,无其他物质加入。

优点:产品纯度高,无环境问题,副反应少。

缺点:粘度高,导热困难,反应难以控制。需要加温,不易搅拌。

为解决粘度高、反应困难的问题,采用熔融聚合,但高温下容易发生裂解反应。

1.9.1.2 溶液聚合

溶剂的作用:溶解单体,有利于热交换,使反应过程平衡,使大分子链伸展、反应速率增加、分子量提高,有利于低分子副产物出去。降低粘度,便于搅拌。

缺点:对环境污染大,成本高。有产品质量问题。

1.9.1.3 界面聚合

在多相(一般为两相)体系中,在相界面处进行的缩聚反应。要及时取出界面处的聚合,否则反应停止。

1.9.2 逐步聚合典型聚合物(重点)

请大家详细阅读教材 37 页-57 页。

1.9.2.1 涤纶聚酯(PET)(教材 39 页)

1.9.2.2 全芳族聚酯(教材 39 页-40 页)

1.9.2.3 不饱和聚酯(教材 40 页)

1.9.2.4 醇酸树脂(教材 40 页-41 页)

1.9.2.5 聚碳酸酯(教材 41 页-42 页)

1.9.2.6 尼龙-66(教材 42 页-43 页), 尼龙-6(教材 43 页-44 页)

1.9.2.7 聚芳酰胺(教材 44 页-45 页)

1.9.2.8 聚酰亚胺(教材 45 页-46 页)

1.9.2.9 聚苯醚(教材 51 页)

1.9.2.10 聚苯硫醚(教材 52 页-53 页)

1.9.2.11 聚醚醚酮(教材 52 页)

1.9.2.12 聚砜(教材 51 页)

1.9.2.13 聚氨酯(教材 47 页)

1.9.2.14 环氧树脂(教材 49 页)

1.9.2.15 酚醛树脂(教材 54-56 页)

2 自由基聚合

2.1 自由基聚合的基本原理

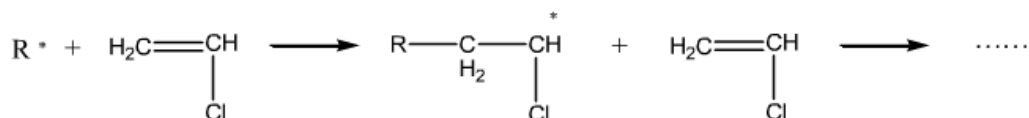
2.1.1 链式聚合

2.1.1.1 单体

- ① 几乎所有带双键的化合物
- ② 环氧化合物

2.1.1.2 活性种

R^* : 可为阴离子、阳离子、自由基、配位活性中心



活性种始终处于活性链末端。

2.1.2 自由基聚合

2.1.2.1 单体

几乎所有带双键的化合物。如:

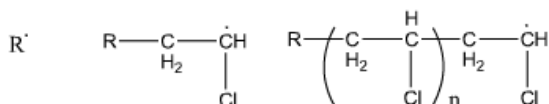
$\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}-\text{COOR}$, $\text{C}=\text{C}-\text{OOC}-\text{R}$, $\text{C}=\text{C}-\text{Ph}^1$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$ 等不能参与反应的单体:

- ① $\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{NO}_2)$ 。— NO_2 是强吸电子基团, 使 π 键不能均裂。
- ② α -烯烃, 如 $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ 。自由基易从丙烯中提取氢, 形成活性低的烯丙基自由基:



此反应与自由基加成竞速, 因此只能形成低聚物。

2.1.2.2 自由基



初级自由基 单体自由基 链增长自由基

对 $\text{C}^1=\text{C}^2-\text{X}$ 型单体, 反应自由基应加在 1 号位上, 因为若加到 2 号位上有空间位阻效应。

因此形成的单体优先以“头尾结构”排列 (有时也会有“尾尾结构”或“头头结构”)

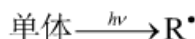
2.1.3 自由基聚合引发方式

2.1.3.1 热引发

引发时应避免链断裂。苯乙烯热引发显著, 故商品苯乙烯中有阻聚剂, 使用前应先纯化。

2.1.3.2 光引发

- ① 直接光引发: 一般不可以, 但丙烯酸及丙烯酸酯类 ($\text{C}=\text{C}-\text{COOR}$) 易引发



- ② 光引发剂引发: 光引发剂 + 单体 $\xrightarrow{h\nu} R^*$

- ③ 光敏剂间接引发: 光敏剂 $\xrightarrow[\text{传递能量}]{h\nu} \left\{ \begin{array}{c} \text{单体} \\ \text{光引发剂} \end{array} \right\} \rightarrow R^*$

2.1.3.3 辐射引发

γ 射线, X 射线, β 射线, α 射线, 中子射线

2.1.3.4 微波引发

¹ Ph—代表苯基, 下同

2.1.3.5 力引发

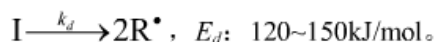
包括强机械搅拌 (分子量越大越易被打断), 超声波

2.1.3.6 热引发剂引发

2.1.3.7 氧化-还原剂引发

2.2 自由基反应的热引发剂和氧化-还原引发剂

2.2.1 热引发剂



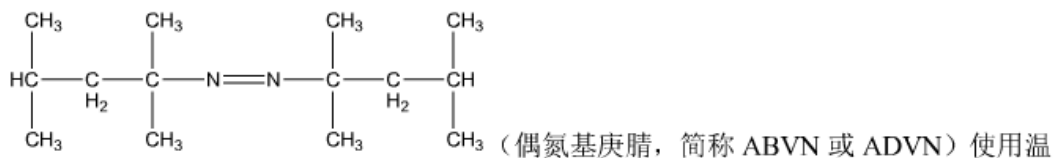
2.2.1.1 过氧化物引发剂

- 1) 过氧化氢 $\text{HO}-\text{OH}$, 少用: ①水溶性, 与很多溶剂相容性不好; ②很难单独存在, 一般是水溶液, 浓度不易控制
烷基过氧化氢 $\text{R}-\text{O}-\text{OH}$, 如: $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{OH}$
 - 2) 烷基过氧化物 $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, 不常用, 只有 $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}$ (异丙苯过氧化物) 常用, 使用温度较高
 - 3) 过氧酸 RCOOOH , 不常用作热引发剂, 常用作氧化剂
 - 4) 过氧化酰 $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$, 分解活化能低
常用: $\text{Ph}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{Ph}$ (过氧化苯甲酰, 简称 BPO) 使用温度低, 85°C
 - 5) 过氧化酯 $\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$, 活性高, 使用温度更低, $30 \sim 40^\circ\text{C}$, 便于控制反应, 高效, 但使用危险
 - 6) 过氧化碳酸酯 $\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$, 活性最高, 易爆炸, 危险, 不常用
- ※ 以上除了 H_2O_2 以外, 均为油溶性。
- 7) 无机过氧化物 (水溶性)
过硫酸盐 $\text{M}^+\text{O}^--\text{SO}_2-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OM}^+$, M^+ 通常为 +1 价金属, 常用 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 。

2.2.1.2 偶氮类引发剂



$\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$ (偶氮二异丁腈, 简称 AIBN) 使用温度 $50 \sim 60^\circ\text{C}$



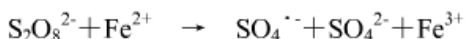
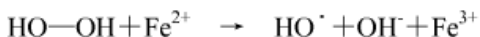
2.2.1.3 总结

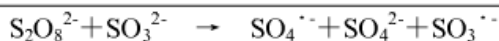
要熟记这两类的特点, 分解温度, 稳定性, 活性, 惯用名, 水溶性/油溶性。

2.2.2 氧化-还原引发体系

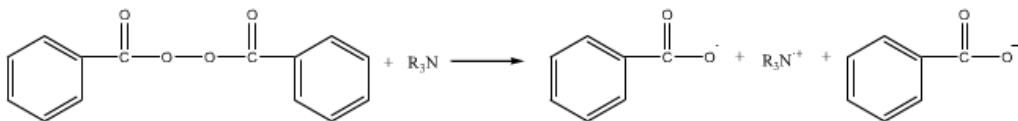
副反应少, 反应温度低

2.2.2.1 水溶性氧化-还原引发体系





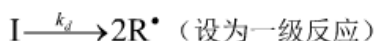
2.2.2.2 油溶性氧化-还原引发体系



2.2.2.3 两相特性氧化-还原引发体系



2.2.3 热引发剂的分解动力学



则引发剂分解(若为一级反应)速率 $R_d = -\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_d [\text{I}]$ 。解微分方程, 得: $\frac{[\text{I}]}{[\text{I}]_0} = e^{-k_d t}$ 。

$$\text{半衰期: } t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_d}。$$

阿伦尼乌斯关系式: $\ln k_d = \ln A_d - E_d / RT$

k_d : $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, E_d : $105 \sim 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $t_{1/2}$: 10h 左右。

2.2.4 引发剂效率 f

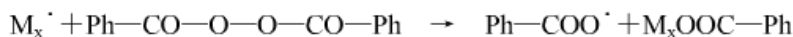
2.2.4.1 定义

生成的自由基中只有一部分能够引发反应。

$$\text{因此有: } \frac{d[\text{R}^{\cdot}]}{dt} = 2k_d f [\text{I}] = 2k_d f [\text{I}]_0 e^{-k_d t}$$

2.2.4.2 产生原因

① 诱导分解

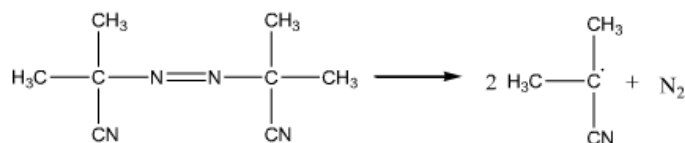


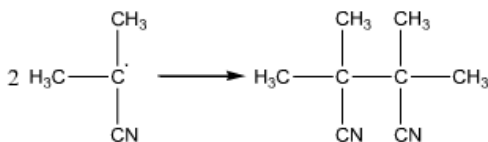
② 笼蔽效应副反应

初级自由基寿命较短, 若不及时扩散则发生副反应, 如:



又如:



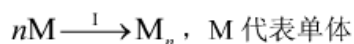


2.2.5 引发剂分解的半衰期

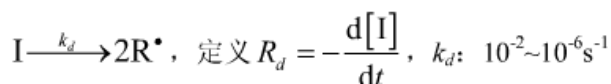
$$\ln \frac{[I]}{[I_0]} = -k_d t, \text{ 因此 } t_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{k_d} \ln \frac{[I]}{[I_0]} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (t_{1/2} \text{ 完全取决于 } k_d)$$

$t_{1/2}$ 太大, 活性种浓度太低, 反应速率太慢, 但 $x_n \uparrow$; $t_{1/2}$ 太小, 则反应过快, x_n 小, 还容易发生爆沸。

2.3 自由基反应的基元反应

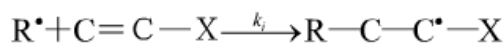


2.3.1 引发剂分解反应



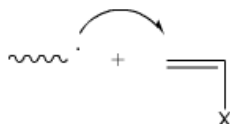
$$\text{因此, 有: } \frac{d[R\cdot]}{dt} = 2fk_d[I]$$

2.3.2 链引发反应



$$\text{应用等反应活性原理, 定义 } R_i \equiv -\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_i [R\cdot][M], \quad k_i: 10^2 \sim 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

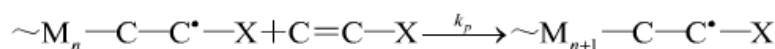
※ 自由基进攻的位置:



原因: ①空间位阻效应; ②产物稳定(离域化作用)

※ 与其他速率常数相比, 随着温度升高, 链引发的速率常数升高最多。

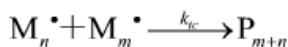
2.3.3 链增长反应



$$\text{定义 } R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M_n\cdot][M], \quad k_p: 10^2 \sim 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

2.3.4 链终止反应

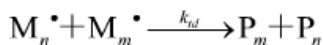
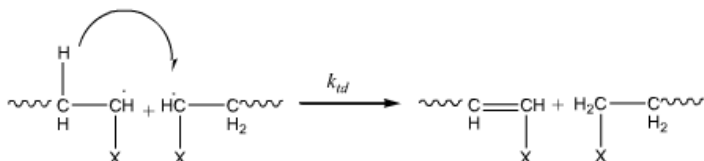
2.3.4.1 双基结合反应



定义 $R_{t,c} = -\frac{d[M_n^\bullet]}{dt} = 2k_{t,c}[M_n^\bullet]^2$, 其中 $k_{t,c}$ 为理论速率常数, 为实际速率常数的 1/2,

方便计算。

2.3.4.2 双基歧化反应



定义 $R_{t,d} = -\frac{d[M_n^\bullet]}{dt} = 2k_{t,d}[M_n^\bullet]^2$, 其中 $k_{t,d}$ 为理论速率常数, 为实际速率常数的

1/2, 方便计算。

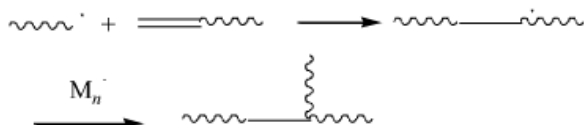
2.3.4.3 总反应

$$\text{定义总反应速率 } R_t = R_{t,c} + R_{t,d} = 2k_{t,c}[M_n^\bullet]^2 + 2k_{t,d}[M_n^\bullet]^2 = 2k_t[M_n^\bullet]^2$$

其中 k_t : $10^6 \sim 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$

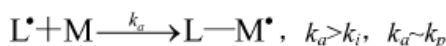
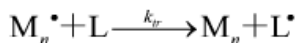
2.3.4.4 两种反应的区别

- ① 分子量: 双基结合终止时双基歧化终止的二倍
- ② 聚合物上引发剂片段: 双基结合终止有两个, 双基歧化终止有一个
- ③ 生成一个产物分子所需 M_n^\bullet 数目: 双基结合终止需要两个, 双基歧化终止需要一个
- ④ 双基歧化终止生成双键, 可继续反应生成支链



- ⑤ 一般双基歧化终止比双基结合终止消耗能量多, 因为歧化需要化学键的断裂。

2.3.5 链转移反应

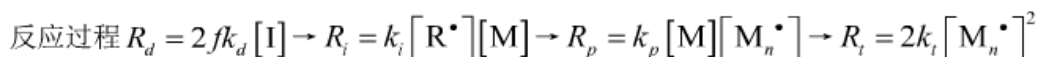


k_{tr} 与 k_a 大小不一, 可以有不同作用

链转移试剂 L 可以可以是单体、聚合物、溶剂。链转移反应是否发生取决于体系中是否存在链转移试剂。某些体系的链转移反应可以忽略

2.4 自由基聚合的自由基浓度、自由基寿命、数均聚合度、动力学链长

2.4.1 自由基浓度 $[M_n^\bullet]$



假设：稳态：引发速率与终止速率相等： $R_i = R_t = R_d$ 。

即： $2k_t[M_n^\bullet]^2 = 2fk_d[I]$ ，解得： $[M_n^\bullet] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}$ ，瞬时值，其中 $[I]$ 为变量，但

其变化速度很慢，在一段时间后，可粗略认为不变。

若取 $f=1$ ， $k_d=10^{-5}\text{s}^{-1}$ ， $k_t=10^7\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $[I]_0=10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，

可得： $[M_n^\bullet]=10^{-7.5}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[M_n^\bullet]$ ： $10^{-6} \sim 10^{-8}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，极低（记住数量级）

应使 $[M_n^\bullet]$ 保持在较小的数值，但又不能太小。

① $R_t = 2k_t[M_n^\bullet]^2$ ，即 $R_t \propto [M_n^\bullet]^2$ （由此式可以看出 $[M_n^\bullet]$ 对 R_t 影响最大），若

$[M_n^\bullet]^2$ 太大，则 R_t 太大， x_n 将变小

② $R_p = k_p[M][M_n^\bullet]$ ，若 $[M_n^\bullet]$ 太小，则 R_p 太小

控制方法：①控制 $[I]_0$ ；②控制温度以控制 k_d

同理可求得： $[R^\bullet] = \frac{2fk_d[I]_0}{k_i[M]}$ ： 10^{-11}mol/L

由于 $[R^\bullet]$ 太小，所以不考虑反应 $R^\bullet + M_n^\bullet \rightarrow R-M_n$

2.4.2 自由基平均寿命 τ

稳态假设：同 2.4.1

$$\tau = \frac{\text{自由基总浓度}}{\text{自由基产生（或消耗）速度}} = \frac{[M_n^\bullet]}{2fk_d[I]} = \frac{1}{2(fk_tk_d[I])^{\frac{1}{2}}}$$

若取 $f=1$ ， $k_d=10^{-5}\text{s}^{-1}$ ， $k_t=10^7\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $[I]=10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

得 $\tau=1.58\text{s}$ 。 τ ： $10^{-1} \sim 10^0\text{s}$

2.4.3 数均聚合度 x_n

定义: $x_n \equiv \frac{\text{单位时间内反应单体数}}{\text{单位时间内产生产物数}}$

2.4.3.1 累积数均聚合度

时间间隔取 100s: ①相对总反应时间足够小, 近似认为 $[I]$ 不变, $[M]$ 不变, $R_p = -\frac{d[M]}{dt}$

不变。②相对自由基平均寿命 τ 足够大。

设起始时刻 t_1 , 终止时间 t_2 , $\Delta t = t_2 - t_1$, 则:

在 $t_1 \sim t_1 + \tau$ 时间段内, 产生的产物带有前段时间的单位, $t_2 - \tau \sim t_2$ 时间段内, 反应的单体参与了后段时间的产物合成。但是由于 τ 足够小, 2τ 相对于 Δt 足够小, 故可忽略。

$$\text{故在 } t_1 \sim t_2 \text{ 时间段内 } x_n = \frac{\int_{t_1}^{t_2} R_p dt}{\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{R_{t,c}}{2} + R_{t,d} \right) dt}$$

定义: 单位转化率 $x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$ (已转化单体数占原单体数的比率)

$$\text{可用 } x \text{ 求得: } x_n = \frac{x[M]_0}{\int_{t_0}^t \left(\frac{R_{t,c}}{2} + R_{t,d} \right) dt} \text{ 或 } x_n = \frac{(x_2 - x_1)[M]_0}{\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{R_{t,c}}{2} + R_{t,d} \right) dt}$$

2.4.3.2 瞬时数均聚合度

取 $t_2 \rightarrow t_1$, $\Delta t \rightarrow 0$, 则 R_p , $R_{t,c}$, $R_{t,d}$ 不变。故有:

$$x_n = \frac{R_p \Delta t}{\left(\frac{R_{t,c}}{2} + R_{t,d} \right) \Delta t} = \frac{R_p}{\frac{R_{t,c}}{2} + R_{t,d}} \quad \dots\dots\dots ①$$

$$= \frac{k_p [M] [M_n \cdot]}{(k_{t,c} + 2k_{t,d}) [M_n \cdot]^2} = \frac{k_p [M]}{(k_{t,c} + 2k_{t,d}) \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \dots\dots\dots ②$$

$$= \frac{k_p^2 [M]^2}{(k_{t,c} + 2k_{t,d}) R_p} \quad \dots\dots\dots ③$$

①、②、③为常见的 3 种表达方式

2.4.4 动力学链长 ν

定义：链增长自由基在终止前的聚合度，即 $\nu = \frac{\int_{t_1}^{t_2} R_p dt}{\int_{t_1}^{t_2} R_t dt}$

$$\text{瞬时动力学链长 } \nu = \frac{R_p}{R_t}$$

2.5 自由基聚合的动力学

(不考虑链转移反应)

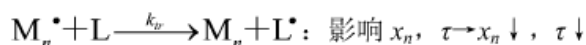
$$\text{定义 } R \equiv -\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \approx R_p, \text{ 而 } R_p = k_p [M][M_n^\bullet] = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]_0 e^{-k_d t}}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{联立，解微分方程，得：} \ln \frac{[M]_0}{[M]} = 2k_p \left(\frac{f[I]_0}{k_d k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - e^{-\frac{k_d t}{2}} \right)$$

将单位转化率 $x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$ 代入，有动力学方程：

$$\ln \frac{1}{1-x} = 2k_p \left(\frac{f[I]_0}{k_d k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - e^{-\frac{k_d t}{2}} \right)$$

2.6 链转移反应



总结: k_{tr} 影响 x_n , k_a 影响 R_p

2.6.1 几种基本情况

2.6.1.1 $k_{tr} \gg k_p$: $x_n \downarrow \downarrow \downarrow$

极易发生链转移, x_n 大大降低

① $k_a \geq k_t$, 或 $k_a \sim k_t$, $L^\bullet + M \xrightarrow{k_a} L-M^\bullet$ 较易发生

则 $[M_n^\bullet]$ 不变, R_p 不变, ν 不变, τ_v 不变, $\tau_{M_n^\bullet} \downarrow \downarrow \downarrow$

尽量避免出现此种情况, 得到的聚合物 x_n 都较低

② $k_a < k_i$: $R_p \downarrow$

$k_a \ll k_i$: $R_p \rightarrow 0$ 。作用: a) 作为阻聚剂; b) 作为终止剂

2.6.1.2 $k_{tr} \sim k_p$: $x_n \downarrow \downarrow$

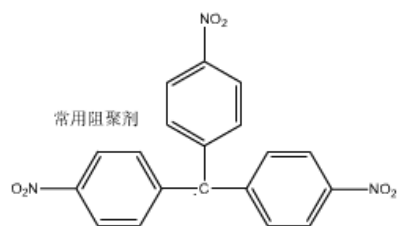
① $k_a \gg k_i$ 或 $k_a \sim k_i$

则 $[M_n^\cdot]$ 不变, R_p 不变, v 不变, τ_v 不变, $\tau_{M_n^\cdot} \downarrow$

作用: 作为分子量调节剂 (强)

② $k_a < k_i$: $R_p \downarrow$ 。应该避免此种情况

$k_a \ll k_i$: $R_p \downarrow \downarrow$ 。应该避免此种情况



2.6.1.3 $k_{tr} < k_p \left(\frac{k_{tr}}{k_p} : 10^{-6} \sim 10^{-3} \right)$: $x_n \downarrow$

① $k_a \gg k_i$ 或 $k_a \sim k_i$

R_p 无影响, $\tau_{M_n^\cdot} \downarrow$ 。作用: 作为分子量调节剂 (弱)

② $k_a < k_i$: $R_p \downarrow$ 。应该避免此种情况

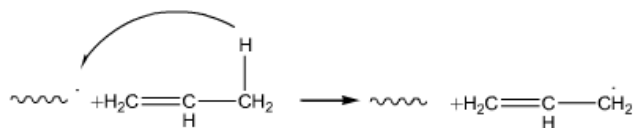
$k_a \ll k_i$: $R_p \downarrow \downarrow$ 。分子量降得不多, 但 R_p 降得很多。作用: 作为缓聚剂

2.6.1.4 $k_{tr} \ll k_p \left(\frac{k_{tr}}{k_p} < 10^{-8} \right)$: 可忽略链转移反应

2.6.2 实际自由基聚合中的链转移反应 (不加入链转移试剂)

2.6.2.1 四种链转移反应

向单体转移: $R_{tr,m} = k_{tr,m} [M_n^\cdot] [M]$, 如



向大分子转移: $R_{tr,p} = k_{tr,p} [M_n^\cdot] [P^*]$, 其中 P^* 代表聚合物活性点 (由离域化分散效应形成)

向溶剂转移: $R_{tr,s} = k_{tr,s} [M_n^\cdot] [S]$, 其中 S 代表溶剂

向引发剂转移: $R_{tr,I} = k_{tr,I} [M_n^\cdot] [I]$, 其中 I 代表引发剂

2.6.2.2 当 k_{tr}/k_p : $10^{-6} \sim 10^{-3}$, 且 $k_a \geq k_i$ (或 $k_a \sim k_i$) 时

可以认为在某一时间段内 R_p 不变, $[M_n^\cdot]$ 不变

$$\text{瞬时 } x_n = \frac{R_p}{\frac{R_{t,c}}{2} + R_{t,d} + R_{tr}}, \text{ 可得:}$$

$$\frac{1}{x_n} = \frac{\frac{R_{t,c}}{2} + R_{t,d}}{R_p} + \frac{R_{tr}}{R_p}$$

$$= \frac{1}{x_{n,0}} + \frac{k_{tr,m}}{k_p} + \frac{k_{tr,P}}{k_p} \frac{[P^*]}{[M]} + \frac{k_{tr,S}}{k_p} \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_{tr,I}}{k_p} \frac{[I]}{[M]}, \text{ 其中 } x_{n,0} \text{ 为不考虑 } R_{tr} \text{ 时的聚合度}$$

称 $C_i = \frac{k_{tr,i}}{k_p}$ 为链转移常数, 其中 i 可更换为字母 m, P, S, I

则: $\frac{1}{x_n} = \frac{1}{x_{n,0}} + C_m + C_P \frac{[P^*]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]}$, 而式中各浓度均可控。

2.6.2.3 几点讨论和说明

- ① $\frac{1}{x_n}$ 一定大于等于右边的任意一项, 即 x_n 一定比没有链转移反应时的 $x_{n,0}$ 小, 即链

转移反应一定会降低 x_n 。

- ② 是否发生链转移与引发剂结构、溶剂结构有关。可以通过挑选合适的引发剂、溶剂来抑制链转移反应, 使向引发剂、溶剂转移为 0。但是向单体和聚合物的链转移通常无法避免 (沉淀聚合中向聚合物的链转移可以避免)。

- ③ 在 2.6.2.2 的情况下, 若 C_m 很大 ($C_m \sim 10^{-2}$), 则其他链转移常数可以忽略, $\frac{1}{x_{n,0}}$ 的

影响也可近似忽略。 α -烯烃链转移常数 (向单体) C_m 太大 ($C_m: 2.5 \times 10^{-2}$), 求得 x_n 约为 40, 故不能用自由基聚合。 α -烯烃易发生向单体和向大分子的链转移反应。(链转移后, 2° 自由基变成 3° 自由基, 自由基更加稳定)

- ④ 有些聚合物如聚氯乙烯的合成, x_n 主要取决于 C_m , 其他项降得再低也不起作用。

2.6.2.4 自由基聚合产生支链的原因

- ① 歧化中止
- ② 发生链转移
- ③ 链上自由基发生聚合

2.6.3 如何测定 C_m

2.6.3.1 实验原理

链增长自由基向单体转移常数 C_m 表征链自由基向单体转移的难易程度。其值大小与单体结构和聚合反应温度有关。单体中有易转移的氢原子时, C_m 较大; 反之, 较小。随着局和温度升高, C_m 升高。

设在 $k_a \geq k_i$ (或 $k_a \sim k_i$) 条件下, 且 $R_{tr,P}, R_{tr,I}, R_{tr,S}$ 不存在, 则有: $\frac{1}{x_n} = \frac{1}{x_{n,0}} + C_m$ 。

代入 $x_{n,0}$ 表达式 (2.4.3.2 公式②), 得:

$$\frac{1}{x_n} = \frac{(k_{t,c} + 2k_{t,d}) \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}}{k_p [M]} + C_m \quad (\text{不能直接用此式计算, 误差太大})$$

$$\text{令 } k = \frac{(k_{t,c} + 2k_{t,d}) \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2}}{k_p}, \text{ 则有: } \frac{1}{x_n} = k \frac{[I]^{1/2}}{[M]} + C_m$$

可测定几次 $[M]$ 、 $[I]$ 、 x_n , 作图, 截距即为 C_m 。

实验应在低转化率下 ($0 \sim 0.03$) 进行, 此时 $[I] \sim [I]_0$, $[M] \sim [M]_0$ 。若在高转化率下进行, 用 $[I]$ 、 $[M]$ 进行计算所得并非 x_n 的瞬时值。

2.6.3.2 实验方法

固定温度、溶剂、温度, 在低转化率下:

$$\left. \begin{array}{l} \text{改变 } [I]_0^{1/2} / [M]_0 \\ \text{改变 } [I]_0, \text{ 固定 } [M]_0 \\ \text{改变 } [M]_0, \text{ 固定 } [I]_0 \end{array} \right\}, \text{ 测定 } x_n, \text{ 用 } \frac{1}{x_n} \text{ 对 } \left\{ \begin{array}{l} [I]_0^{1/2} / [M]_0 \\ 1/[M]_0 \\ [I]_0^{1/2} \end{array} \right\} \text{ 作图, 截距即为 } C_m。$$

2.6.4 $M_n \cdot$ 自由基寿命

有链转移时的动力学链长 ν 定义为从引发剂开始时, 不管经过几次链转移, 到最终结束前的链长 (其对应寿命应为下面的 τ_{Nr})。若把链转移产生的自由基看作是新的链增长自由基, 则链转移实际上降低了链增长自由基的寿命。

$$\text{有链转移反应时 } M_n \cdot \text{ 自由基寿命 } \tau_{M_n \cdot} = \frac{[M_n \cdot]}{2fk_d [I] + R_{tr}}$$

$$\text{没有链转移反应时的 } M_n \cdot \text{ 自由基寿命 } \tau_{Nr} = \frac{[M_n \cdot]}{2fk_d [I]}$$

$$\text{转移次数 } \frac{\tau_{Nr}}{\tau_{M_n \cdot}} - 1 = \frac{R_{tr}}{2fk_d [I]}$$

2.7 自加速效应 (凝胶效应)

2.7.1 现象

当体系内初始单体浓度 $[M]_0$ 增大时, 随着反应进行, 会出现自加速现象。可从 $x-t$ 曲线

(图略) 上看出。其中 x 为自由基转化率: $x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]}$, t 为时间。

$x-t$ 曲线可反映特定反应的反应速率变化情况。

$$(\text{证明过程: 由 } R_p = -\frac{d[M]}{dt} = -\frac{d\{[M]_0(1-x)\}}{dt} = \frac{[M]_0 dx}{dt}, \text{ 可推出 } \frac{dx}{dt} = \frac{R_p}{[M]_0},$$

而在一定体系中 $[M]_0$ 确定。故 $x-t$ 曲线可反映特定反应的反应速率变化情况。)

2.7.2 原理

相同转化率下，单体浓度大时，聚合物浓度越大，体系粘度越大。

粘度 $\uparrow \Rightarrow k_t \downarrow$ ，且 $k_p \uparrow \Rightarrow [P] \uparrow \Rightarrow$ 粘度 $\uparrow \uparrow$

如此循环，反应速度越来越大。自由基寿命 τ 增大，分子量 x_n 增大。

当反应过快时，热量无法及时排出，将使体系温度升高，也会加速反应。但过高温度会降低 x_n 。同时可能产生暴聚。

2.7.3 粘度影响自由基聚合和逐步聚合的机理

2.7.3.1 高分子反应进程

- ① 质心扩散（受粘度影响大）
- ② 反应中心扩散/官能端基碰撞
- ③ 反应发生

2.7.3.2 两类反应进程的区别

逐步聚合反应：③步较慢，多为可逆，为限速步骤

自由基聚合反应：③步极快，①步为限速步骤，故受粘度影响较大

2.8 自由基聚合的分子量分布

分布较宽， D ：2~30

2.8.1 影响自由基聚合分子量分布的因素

- ① 链终止方式：双基歧化终止使分布变宽，双基结合终止使分布变窄
- ② 链转移效应：使分布变宽
- ③ 自加速效应：一般会使分布变宽
- ④ 累积效应：不同时刻，生成的自由基发生的聚合有差别，可能受其他因素影响（链转移等），故 x_n 分布较宽，相差较大

2.8.2 分子量分布的统计计算

设：某时刻分子总数 N ，该时刻分子量分布指数 $D = \frac{M_w}{M_n} = \frac{x_w}{x_n}$ 。

随机变量 N_i 为对应不同聚合度的分子个数。

若不考虑自加速效应：

n	1	2	3	...
N_i	N_1	N_2	N_3	...

2.8.2.1 只有双基歧化终止

成键概率 $p = \frac{R_p}{R_p + R_{t,d}}$ （小于 1，但十分接近 1）

不成键的概率（链终止）为 $1-p$

$\frac{N_i}{N} = p(x_n = i) = p^{i-1}(1-p)$ ，故 $N_i = Np^{i-1}(1-p)$

$$\text{数均聚合度: } x_n = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N} i = \frac{1}{1-p}; \quad \text{重均聚合度 } x_w = \sum_{i=1}^n \frac{N_i i M_0}{N x_n M_0} i = \frac{1+p}{1-p}$$

$$\text{故 } D = \frac{x_w}{x_n} = 1+p \approx 2$$

2.8.2.2 只有双基结合终止

$$\text{成键概率 } p = \frac{R_p}{R_p + R_{t,c}}$$

若生成聚合度为 k 的聚合物, 可以有 $1+(k-1), 2+(k-2), \dots, (k-1)+1$ 的 $(k-1)$ 种不同方式。

$$M_{k-1} \cdot + M_k \cdot \text{ 发生反应概率为 } p^{k-1} (1-p) p^{i-1} (1-p) = p^{k-2} (1-p)^2。$$

将 $(k-1)$ 种不同方式的概率加和, 得生成聚合度为 k 的聚合物的概率:

$$\frac{N_k}{N} = p(x_n = k) = \sum_{x=1}^{k-1} p^{x-2} (1-p)^2 = (k-1) p^{k-2} (1-p)^2 \approx k p^{k-2} (1-p)^2$$

$$\text{故数均聚合度 } x_n = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N} i = \frac{2}{1-p}; \quad \text{重均聚合度 } x_w = \sum_{i=1}^n \frac{N_i i M_0}{N x_n M_0} i = \frac{3}{1-p}$$

$$\text{故 } D = \frac{x_w}{x_n} = \frac{3}{2} \quad (\text{理论值, 实际难达到})$$

2.9 自由基聚合的热力学问题

放热反应: π 键打开, 生成 σ 键。

2.9.1 活化能

自由基聚合反应某些物理量的表观活化能

2.9.1.1 活化能 (基元反应)

$$R_d = k_d [I], \quad \text{其中 } k_d = A_d e^{-E_d/RT}, \quad E_d: 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R_i = k_i [R \cdot] [M], \quad \text{其中 } k_i = A_i e^{-E_i/RT}, \quad E_i: 8 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R_p = k_p [M_n \cdot] [M], \quad \text{其中 } k_p = A_p e^{-E_p/RT}, \quad E_p: 8 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R_t = 2k_t [M_n \cdot]^2, \quad \text{其中 } k_t = A_t e^{-E_t/RT}, \quad E_t: \leq \sim 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.9.1.2 总反应速度 R_p 的表观活化能 E_{R_p}

$$R_p = k_p [M] [M_n \cdot] = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} = \frac{A_p A_d^{1/2}}{A_t^{1/2}} e^{-\left(E_p + \frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t\right)/RT} [M] (f[I])^{1/2}$$

$$E_{R_p} = E_p + \frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t < 0$$

故, 若温度上升, 则 R_p 上升。

2.9.1.3 动力学链长 ν 的表观活化能 E_ν

$$\nu = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{2k_t[M_n^\bullet]} = \frac{k_p[M]}{2(k_t k_d f[I])^{1/2}}$$

$$\text{推导同上, 得出: } E_\nu = E_p - \frac{E_t}{2} - \frac{E_d}{2} < 0$$

故, 若温度上升, 则 ν 下降, 则 x_n 下降

2.9.1.4 自由基寿命 τ 的表观活化能 E_τ

$$\tau = \frac{[M_n^\bullet]}{2fk_d[I]} = \frac{1}{2(fk_d k_t[I])^{1/2}}$$

$$\text{推导同上, 得出: } E_\tau = -\frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t < 0$$

故, 若温度上升, 则 τ 下降

2.9.1.5 增大 x_n 的方法

- ① 降低 $[I]$: 可使 ν 升高, τ 升高
- ② 提高 $[M]$: 可使 ν 升高
- ③ 降低温度 T : 可使 ν 升高, τ 升高
- ④ 减少链转移反应

2.9.1.6 应用: 对光引发剂引发聚合反应的讨论

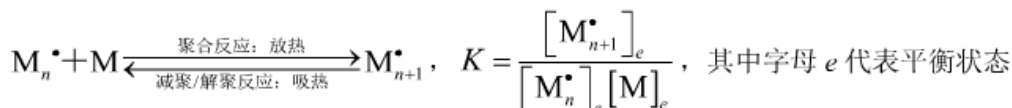
设: 光强 φ 。则 $R_d = k[I]\varphi$, 其中 k 与温度无关。

$$\text{应用稳态假设: } R_d = R_t, \text{ 有: } k[I]\varphi = 2k_t[M_n^\bullet], \text{ 解得: } [M_n^\bullet] = \left(\frac{k[I]\varphi}{2k_t} \right)^{1/2}$$

$$\text{① } \tau_{ph} = \frac{[M_n^\bullet]}{2k_t[M_n^\bullet]} = \frac{1}{(2k_t k[I]\varphi)^{1/2}}, \quad E_{\tau_{ph}} = -\frac{1}{2}E_t < 0, \text{ 若 } T \uparrow, \text{ 则 } \tau_{ph} \downarrow$$

$$\text{② } \nu = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{2(k_t k \varphi [I])^{1/2}}, \quad E_{\nu_{ph}} = E_p - \frac{1}{2}E_t > 0, \text{ 若 } T \uparrow, \text{ 则 } \nu_{ph} \uparrow$$

2.9.2 上限温度



注意: 降解反应与解聚反应/减聚反应不同, 降解反应指高分子链断裂

$$[M_n^\bullet] \approx [M_{n+1}^\bullet], \text{ 故 } K \approx \frac{1}{[M]_e}$$

上限温度：当温度上升到某个值时，若温度再升高，解聚反应过于剧烈，反应将无法进行，称该临界温度为上限温度。

定义 1：当 $[M]_e = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $K=1$ ，反应平衡，此时温度为上限温度。

定义 2：当系统熵变 $\Delta S=0$ 时，对应的温度为上限温度。

3 乳液聚合

3.1 乳液聚合

3.1.1 自由基聚合的实施方法

3.1.1.1 本体聚合

缺点：容易发生自加速反应

3.1.1.2 溶液聚合

反应热易导出，可控制粘度，可避免自加速

3.1.1.3 沉淀聚合

易发生相分离（单体沉淀）

3.1.1.4 非均相聚合

- ① 悬浮聚合：有机单体中加入引发剂（油溶剂）+ 水：搅拌震荡，使单体成为单体液滴（液滴直径 d ：几个微米~几百微米），以液滴为反应器聚合。反应热易导出，得到的聚合物是小颗粒，也称珠状聚合。分散剂：使分散液体不粘在一起。
- ② 乳液聚合：只适用于自由基聚合（自由基聚合不怕水）

3.1.2 乳液聚合原理

3.1.2.1 体系组成

单体（油溶性，+ 溶剂），水（介质，连续相），乳化剂（双亲分子，有双亲基团，即亲水和亲油基团），引发剂（水溶性，如过硫酸盐）

3.1.2.2 相结构：水包油

胶束：乳化剂的浓度超过其分子状态的溶解度后，多个乳化剂分子聚集在一起形成，直径 $4 \sim 5 \text{ nm}$ 。

临界胶束浓度（CMC）：乳化剂开始形成胶束的浓度，通常较低

增溶胶束：单体增溶入胶束内形成，直径 $6 \sim 10 \text{ nm}$

单体液滴：乳化剂附着在表面，使稳定。直径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

示意图见教材图 5-5（第 147 页），从略。

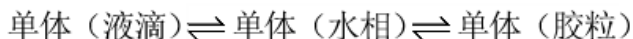
3.1.2.3 乳液聚合机理

- ① 水中发生反应： $I \rightarrow R^{\cdot}$ 。
- ② R^{\cdot} （水）进入增溶胶束，引发增溶胶束中的单体聚合。胶束 \rightarrow 胶粒。
- ③ 单体扩散 \rightarrow 胶粒外面的单体进入胶粒，补充消耗的单体。
- ④ 胶粒长大，不稳定。某些胶束解体，乳化剂吸附在长大的胶粒上。
- ⑤ 胶束数 \downarrow ，胶粒数 \uparrow

3.1.2.4 讨论和说明

- ① 胶粒中自由基不和另一胶粒中的自由基发生终止反应
- ② 胶粒中的自由基个数只能为 1 或 0：经计算，若一个胶粒中同时含有两个自由基，则胶粒中自由基浓度 $\sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，远大于链终止反应自由基临界浓度

③ 反应进行过程中 (单体液滴消失以前), 胶粒中单体浓度不变, 因为有如下平衡:



④ 一旦胶束消失, 胶粒数目 N_l 不变。

3.1.2.5 三个阶段

- I. 开始到胶束消失: $N_l \uparrow$, 胶粒中的单体浓度 $[M]_l$ 不变, $R_p \uparrow$
- II. 胶束消失到单体液滴消失: N_l 不变, $[M]_l$ 不变, R_p 不变
- III. 单体液滴消失到聚合反应终结: N_l 不变, $[M]_l \downarrow$, $R_p \downarrow$

3.1.3 计算

3.1.3.1 II 阶段 N_l 的计算 (Smith-Ewart 公式)

假设:

- ① 乳化剂分子在胶束、胶粒表面占据面积, 与胶束、胶粒的体积、曲率半径无关;
- ② R^* 在水相中不发生终止反应;
- ③ R^* 进入胶粒后不解附 (不再离开胶粒)

④ 胶粒体积随时间的变化率 $\mu = \frac{dV_l}{dt}$ 恒定

$$\text{推导从略, 有: } N_l = 0.53 (\text{或 } 0.37) \cdot \left(\frac{R_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_s [S])^{3/5}$$

0.53: 自由基进入胶粒的难易程度与胶粒中有无自由基有关

0.37: 自由基进入胶粒的难易程度与胶粒中有无自由基无关

其中 R_i 为自由基引发速率, $R_i = 2fk_d[I]$; $\mu = \frac{dV_l}{dt}$ 为胶粒体积随时间的变化率; a_s

为一个乳化剂分子所具有的表面积; $[S]$ 为体系中乳化剂的总浓度

$$N_l \propto [I]_{(0)}^{2/5} [S]^{3/5}, \text{ 经计算: } N_l \sim 10^{17} \text{ 个/L 乳液}$$

3.1.3.2 τ 的计算

胶粒中 M_n^* 的 τ : 从聚合开始到下一个 R^* 进入的时间, 即第一个在胶粒中引发聚合的寿命, 即相邻两自由基进入胶粒的时间间隔

$$\tau = \frac{N_l / N_A}{2fk_d[I]}$$

3.1.3.3 胶粒内自由基平均个数

假设, 每个胶粒中存在/不存在自由基的时间间隔相等

$$\bar{n} = 0.5$$

3.1.3.4 胶粒内的聚合反应速率

$$\text{胶粒内速率 } R_{p,l} = k_p [M]_l \frac{0.5}{N_A V_l}, \text{ 单位 mol/(s} \cdot \text{L 胶粒)}$$

$$\text{整个乳液体系速率 } R_{p,\text{乳}} = R_{p,l} V_l N_l = k_p [M]_l \frac{0.5 N_l}{N_A}, \text{ 单位 mol/(s} \cdot \text{L 乳液)}$$

(解释: $R_{p,l}V_l$ = 每个胶粒中速率, N_l = 单位体积胶粒数)

3.1.3.5 数均聚合度 x_n

$$x_n = R_{p,l} \cdot V_l \cdot 2\tau \cdot N_A = k_p [M]_l \frac{N_l}{2fk_d [I] N_A}$$

3.1.3.6 讨论和说明

$R_{p,\text{乳}} \propto [I]_0^{2/5} [S]^{3/5}$, 故若 $[I]_0 \uparrow$, $[S] \uparrow$, 则 $R_{p,\text{乳}} \uparrow$

$x_n \propto [I]_0^{-3/5} [S]^{3/5}$, 故若 $[I]_0 \downarrow$, $[S] \uparrow$, 则 $x_n \uparrow$

- ① 提高 $[S]$ 是乳液自由基聚合中唯一能同时提高 R_p 和 x_n 的方法
- ② 在 II 阶段, 有: 若 $[I]_0 \uparrow$, 则 R_p 不变, $x_n \downarrow$ 。加入引发剂, 相当于单位时间内进入胶粒自由基的个数多了, 时间间隔变短, 自由基寿命 $\tau \downarrow$, 从而 $x_n \downarrow$, 而自由基的量依然守恒 (在一个胶粒中, 要么有一个, 要么没有, 还是一半时间有, 一半时间没有), 因而 R_p 不变。

$$\textcircled{3} \text{ 乳液自由基聚合速率 } R_{p,\text{乳}} = k_p [M]_l \frac{0.5N_l}{N_A}$$

普通自由基聚合速率 $R = k_p [M][M_n^\bullet]$

$\frac{0.5N_l}{N_A}$ 比 $[M_n^\bullet]$ 大一个数量级, 因此乳液聚合比一般自由基聚合快

- ④ 乳液聚合中 N_l , $R_{p,\text{乳}}$, $[M]_l$ 在不同阶段的变化情况

阶段	I 阶段	II 阶段	III 阶段
N_l	增大	不变	不变
$R_{p,\text{乳}}$	增大	不变	减小
$[M]_l$	不变	不变	不变

- ⑤ I 阶段的长短决定了胶粒粒径的分布, 开始时形成的胶粒粒径大, 后来的小。I 阶段越长, 胶粒的粒径分布越宽。

3.1.4 乳液聚合的进展

3.1.4.1 微乳液聚合

大量的乳化剂, 无单位液滴, 单体全部溶于胶束中

3.1.4.2 细乳液聚合

单体液滴相当小, 可与胶束相比较

3.1.4.3 反相乳液聚合

水溶液单体

3.1.4.4 胶粒具有壳/核形态

壳为一种单体, 核为另一种单体

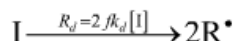
4 自由基共聚合

4.1 共聚方程

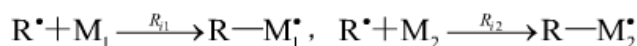
只讨论二元共聚, 且满足下列条件: ①稳态假设; ②等反应活性原理; ③自由基的活性只和末端结构有关(末端, 次末端基团对自由基活性有影响, 要求不严格时不考虑次末端基团的影响)

4.1.1 基元反应

4.1.1.1 引发剂分解反应



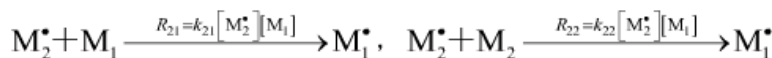
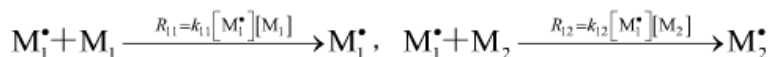
4.1.1.2 链引发反应



4.1.1.3 链增长反应

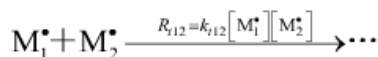
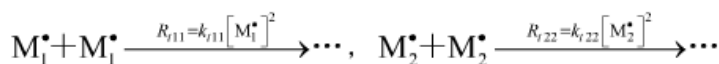
由假设③, 体系中存在两种自由基: $\sim M_1^\bullet$ 和 $\sim M_2^\bullet$

反应有四种:



4.1.1.4 链终止反应

反应有三种:



4.1.1.5 稳态假设

自由基总浓度和两种自由基浓度都不变(在本体系中, 因各反应都很快, 故 M_1^\bullet 与 M_2^\bullet 的生成与消耗相抵消, 维持各自浓度不变)

$$\textcircled{1} \quad 2fk_d[I] = \sum R_i = \sum R_t$$

$$\textcircled{2} \quad R_{12}=R_{21}$$

4.1.2 共聚方程

4.1.2.1 共聚方程的推导

假定: 共聚物聚合度很大, R_i 和 R_t 对体系组成的影响忽略, 单体 M_1 和 M_2 消失的速率仅取决于链增长反应, 则有:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = R_{11} + R_{21} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = R_{12} + R_{22} = k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2] + k_{22}[M_2^{\bullet}][M_2]$$

$$\text{两式相除, 得: } \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1] + k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1]}{k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2] + k_{22}[M_2^{\bullet}][M_2]}$$

$$\text{由于 } R_{12} = R_{21} = k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2] = k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1]$$

$$\text{上式可化为: } \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}/k_{12} \cdot [M_1]/[M_2] + 1}{k_{22}/k_{21} \cdot [M_2]/[M_1] + 1}$$

定义 $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$ 为竞聚率, 代入可得**共聚方程第一式**:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]^2 + [M_1][M_2]}{r_2[M_2]^2 + [M_1][M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

$$\text{定义 } f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (\text{表征单体组成}), \quad F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (\text{表}$$

征产物组成), 代入可得**共聚方程第二式**:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

共聚方程意义: 描述共聚物瞬时组成与单体组分间的定量关系

4.1.2.2 竞聚率典型数值的意义

- ① $r_1=0$, 表示 $k_{11}=0$, M_1^{\bullet} 不能与同种单体均聚, 只能共聚
- ② $r_1=1$, 表示 $k_{11}=k_{22}$, 即 M_1^{\bullet} 加上同种和异种单体的难易程度相同
- ③ $r_1=\infty$, 表示不能共聚
- ④ $r_1<1$, M_1^{\bullet} 易发生共聚, $r_1>1$, M_1^{\bullet} 易发生均聚

4.2 共聚曲线

即 $F_1 \sim f_1$ 曲线。当 $f_1=0$ 时, $F_1=0$; 当 $f_1=1$ 时, $F_1=1$ 。故共聚曲线过(0,0)和(1,1)点。

4.2.1 理想共聚 ($r_1 \cdot r_2=1$)

- ① $r_1=r_2=1$, $F_1=f_1$: 共聚曲线是对角线。生成无规共聚物, 组成很容易由单体配比来控制。反应中 f_1 不变。

- ② $r_1>1$, $r_2<1$: $F_1/f_1 = \frac{1}{f_1 + r_2 f_2} > 1$, 生成以 M_1 为主的嵌均共聚物。反应起始时产

物组成 $F_{1,0}$ 大于对应的起始单体组成 $f_{1,0}$, f_1 和 F_1 随着反应均下降。曲线在对角线之上, 取向为沿线向下走。

- ③ $r_1<1$, $r_2>1$: $F_1/f_1 = \frac{1}{f_1 + r_2 f_2} > 1$, 生成以 M_2 为主的嵌均共聚物。反应起始时产

物组成 $F_{1,0}$ 小于对应的起始单体组成 $f_{1,0}$, f_1 和 F_1 随着反应均上升。曲线在对角线之下, 取向为沿线向上走。

4.2.2 $r_1 > 1, r_2 < 1$ (或 $r_1 < 1, r_2 > 1$) 的非理想共聚

$$\textcircled{1} \quad r_1 > 1, r_2 < 1, \text{ 且 } r_1 \cdot r_2 \neq 1. \quad \frac{F_1}{f_1} = \frac{r_1 f_1 + f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} > 1 \quad (\text{推导: 分子-分母} > 0),$$

生成以 M_1 为主的嵌均聚合物, 曲线不对称。生成的曲线在对角线上侧, 取向为沿线向下走。

$$\textcircled{2} \quad r_1 > 1, r_2 < 1, \text{ 且 } r_1 \cdot r_2 \neq 1. \quad \frac{F_1}{f_1} = \frac{r_1 f_1 + f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} < 1, \text{ 生成以 } M_2 \text{ 为主的嵌均聚}$$

合物, 曲线不对称。生成的曲线在对角线下侧, 取向为沿线向上走。

4.2.3 嵌段共聚 ($r_1 > 1, r_2 > 1$)

当 $f_1 \rightarrow 0$ 时, $F_1/f_1 < 1$; 当 $f_1 \rightarrow 1$ 时, $F_1/f_1 > 1$ 。故左侧曲线在对角线下方, 右侧曲线在对角

线下方, 因此曲线与对角线有焦点。解方程 $\frac{F_1}{f_1} = \frac{r_1 f_1 + f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} = 1$, 得: $f_1 = \frac{1-r_1}{2-r_1-r_2}$ 。

定义该点为**恒分共聚点**。

交点的位置及曲线离对角线远近与 r_1, r_2 大小有关。

在恒分共聚点位置投料, 则 f_1 在反应中不变, $[M_1]/[M_2]$ 不变, 共聚物组分不变且与投料比有关。若在恒分共聚点以下投料, 则曲线走向沿线上行, 最后行至恒分共聚点, 稳定; 若在恒分共聚点以上投料, 则曲线走向沿线下行, 最后行至恒分共聚点, 稳定。

可生成嵌段共聚物 (生成嵌段聚合物还可使用逐步聚合, 但反应较难进行)。用自由基共聚合制备, 会有部分均聚物混杂在里面, 且无法控制嵌段数目。但逐步聚合方法可控, 只需控制端基有惰性基团即可。

4.2.4 无规共聚 ($r_1 < 1, r_2 < 1$, 且 $0.05 < r_1, r_2 < 1$)

当 $f_1 \rightarrow 0$ 时, $F_1/f_1 > 1$; 当 $f_1 \rightarrow 1$ 时, $F_1/f_1 < 1$ 。恒分共聚点: $f_1 = \frac{1-r_1}{2-r_1-r_2}$ 。

在恒分共聚点位置投料, f_1 稳定, 产物组分稳定。在恒分共聚点以下投料, 随着反应进行, f_1 变小, 走向沿曲线下行; 在恒分共聚点以上投料, 随着反应进行, f_1 变小, 走向沿曲线下行。都远离恒分共聚点。

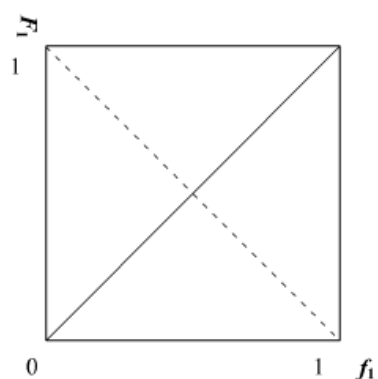
生成无规共聚物。

4.2.5 交替共聚 ($r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow 0, r_1 \cdot r_2 \neq 0$)

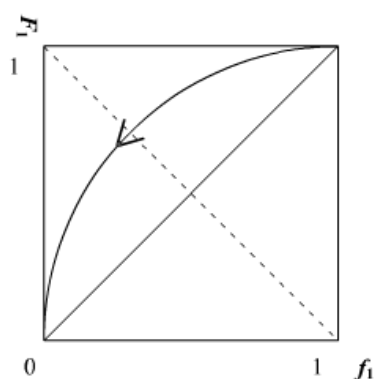
M_1 接 M_2 和 M_2 接 M_1 的概率极大, 可忽略浓度的影响, 得到交替共聚物。

恒分共聚点 $f_1=0.5$, 曲线走向情况与 $r_1 < 1, r_2 < 1$, 且 $0.05 < r_1, r_2 < 1$ 相似。只要 f_1 不要太大或太小, F_1 一直为 0.5。知道 f_1 过大或过小, F_1 才偏离 0.5。注意, 左、右曲线不一定是对称的, 与 r_1, r_2 有关。

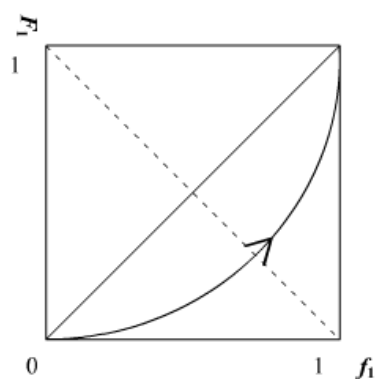
若不在恒分共聚点, 随反应进行, 曲线走向趋向于远离恒分共聚点。



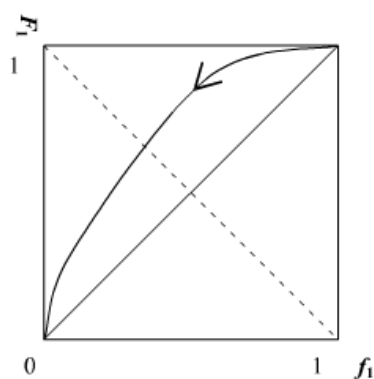
$r_1=r_2=1$



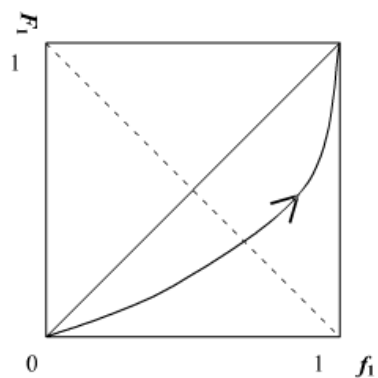
$r_1>1, r_2<1$ 的理想共聚



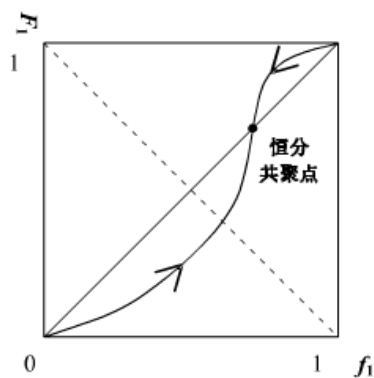
$r_1<1, r_2>1$ 的理想共聚



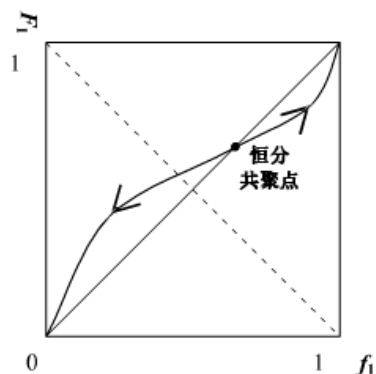
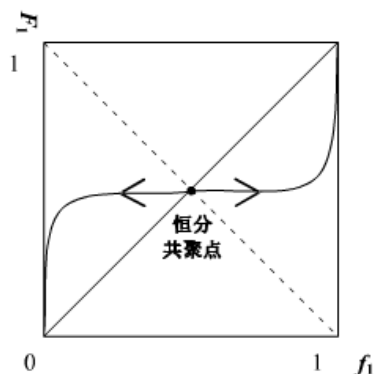
$r_1>1, r_2<1$ 的非理想共聚



$r_1<1, r_2>1$ 的非理想共聚



嵌段共聚($r_1>1, r_2>1$)

无规共聚 ($r_1 < 1, r_2 < 1$, 且 $0.05 < r_1, r_2 < 1$)交替共聚 ($r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow 0, r_1 \cdot r_2 \neq 0$)

4.3 共聚物组成的控制

4.3.1 链段序列机构控制

共聚物的序列结构: M_1 和 M_2 序列和各自长度的分布

单体 M_i 后接上单体 M_j 的几率:

$$P_{ij} = \frac{R_{ij}}{R_{ij} + R_{ii}} = \frac{k_{ij} [M_i^*] [M_j]}{k_{ij} [M_i^*] [M_j] + k_{ii} [M_i^*] [M_i]} = \frac{[M_j]}{r_i [M_i] + [M_j]}$$

形成长度为 v 的 M_1 嵌段 (即形成 $(M_1)_v M_2$ 链段) 的概率 $\Phi_{v,1} = P_{11}^{v-1} P_{12}$

4.3.2 共聚物组成的控制 (累积)

欲使 F_1 值达到期望值 $F_{1,期}$ (平均概念), 则:

4.3.2.1 $r_1 = r_2 = 1$ 的情况

在 $f_1 = F_{1,期}$ 处投料即可。

4.3.2.2 $F_{1,期} = f_{分}$ (其中 $f_{分}$ 为恒分共聚点处对应 f_1)

在 $f_1 = f_{分}$ 处投料即可。

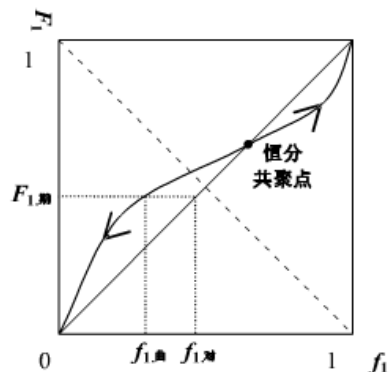
4.3.2.3 $r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow 0, r_1 \cdot r_2 \neq 0$

在 $f_1 = 0.5$ 处投料即可。

4.3.2.4 不符合上述情况, 对任意的 $F_{1,期}$

方法一: 过 $F_{1,期}$ 作 f_1 轴平行线, 与 F_1-f_1 曲线交点对应 f_1 记为 $f_{1,曲}$ 。在 $f_{1,曲}$ 处投料, 不断补充消耗快的单体, 维持体系 $f_1 = f_{1,曲}$ 。

方法二: 过 $F_{1,期}$ 作 f_1 轴平行线, 分别与对角线和 F_1-f_1 曲线交于 $f_{1,对}$ 和 $f_{1,曲}$ 。在 $f_{1,对}$ 和 $f_{1,曲}$ 之间投料, 并控制一定的单体转化率, 使体系平均 F_1 值为 $F_{1,期}$ 。



4.4 自由基聚合中单体和自由基活性

4.4.1 单体活性

测定方法: 取参比单体 M_S 。

① 令 $M_S=M_1$, $M_A=M_2$, 组成共聚体系, 测定 $r_{1(SA)} = k_{11}/k_{12} = k_{SS}/k_{SA}$

② 令 $M_S=M_1$, $M_B=M_2$, 组成共聚体系, 测定 $r_{1(SB)} = k_{11}/k_{12} = k_{SS}/k_{SB}$

结果: 若 $r_{1(SA)} > r_{1(SB)}$, 则 M_A 活性 $< M_B$ 活性;

若 $r_{1(SA)} < r_{1(SB)}$, 则 M_A 活性 $> M_B$ 活性

注意: 不能直接比较两个被比较物, 必须引入参比物, 受结构相似性 (协同效应) 等因素影响, 可能得出矛盾结果。

4.4.2 自由基活性

测定方法: 取参比单体 M_S 。

① 令 $M_S=M_1$, $M_A=M_2$, 组成共聚体系, 测定 $r_{2(SA)} = k_{22}/k_{21} = k_{AA}/k_{AS} = k_{p,A}/k_{AS}$

② 令 $M_S=M_1$, $M_B=M_2$, 组成共聚体系, 测定 $r_{2(SB)} = k_{22}/k_{21} = k_{BB}/k_{BS} = k_{p,B}/k_{BS}$

结果: 若 $r_{2(SA)}/k_{p,A} > r_{2(SB)}/k_{p,B}$, 则 M_A^\cdot 活性 $< M_B^\cdot$ 活性;

若 $r_{2(SA)}/k_{p,A} < r_{2(SB)}/k_{p,B}$, 则 M_A^\cdot 活性 $> M_B^\cdot$ 活性

上述 $k_{p,A}$ 和 $k_{p,B}$ 分别指 M_A 链和 M_B 链的链增长速率常数

规律: 一般情况下单体活性高时, 其对应自由基的活性低

4.4.3 影响单体活性的因素

- ① 空间效应 (通常是决定因素)
- ② 诱导效应 (强诱导效应不利于双键的打开, 阻碍均裂)
- ③ 共轭效应 (有利于均裂, 增加活性)
- ④ 相应的自由基稳定性

4.4.4 单体活性和自由基活性对共聚反应的影响

设活性 M_1 大, M_2 小; M_1^\cdot 小, M_2^\cdot 大。各个速率常数见表, \checkmark 表示该反应常数与该单体或自由基有关。

$$k_{21} > k_{22} > k_{11} > k_{12}$$

若发生共聚反应, 则希望 k_{12} , k_{21} 大一些, k_{22} , k_{11} 小一些, Δk (k_{12} 与 k_{21} 差距) 小一些, 即 M_1 , M_2 单体活性相差不大。故由单体活性相近的单体, 易得共聚物, 易发生共聚反应。

若在其中加入少量活性大的单体, 会使反应速度降低, 甚至近于停止, 一段时间后再恢复反应, 此段停滞时间叫做诱导期。(原理: 设 M_3 为后加入活性大单体。 M_3 与活性大的 M_2^\cdot 反应, 且生成的 M_3^\cdot 活性很低, 从而使原反应速率下降。待 M_3 反应完后, 体系恢复原反应机制) 在自由基聚合中, 常通入 N_2 、Ar 气体, 驱赶 O_2 , 防止 O_2 抢夺自由基, 以降低诱导期。

	M_1	M_2	M_1^\cdot	M_2^\cdot
k_{11}	\checkmark		\checkmark	
k_{12}		\checkmark	\checkmark	
k_{21}		\checkmark		\checkmark
k_{22}	\checkmark			\checkmark

4.5 竞聚率的测定

4.5.1 影响竞聚率的因素

影响竞聚率的因素就是影响反应速率常数的因素：温度、溶剂、压强

若 $r_1 = k_{11}/k_{12} > 1$, 则 $E_{11} < E_{12}$, 当温度上升时, k_{12} 比 k_{11} 上升快, 因此, $r_1 \rightarrow 1$;

若 $r_1 = k_{11}/k_{12} < 1$, 则 $E_{11} > E_{12}$, 当温度上升时, k_{11} 比 k_{12} 上升快, 因此, $r_1 \rightarrow 1$;

4.5.2 r 的测定

4.5.2.1 曲线拟合法

作 $F_1 \sim f_1$ 曲线拟合, $F_1 = \frac{rf_1^2 + f_1f_2}{r_1f_1^2 + 2f_1f_2 + r_2f_2^2}$ 。缺点：实验点多，计算误差大

4.5.2.2 直线交叉法

将共聚方程第一式重排, 得: $r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right\}$ 。改变 M_1 , M_2 的

浓度, 得到第二条 $r_2 \sim r_1$ 曲线, 二者相较, 得到交点。多次试验, 交点为所求点。步骤:

- ① 固定温度、溶剂, 给定 $[M_1]_0$, $[M_2]_0$, 在低转化率下 (5%~7%) 测定 $d[M_1]$, $d[M_2]$;
- ② 将 $[M_1] = [M_1]_0$, $[M_2] = [M_2]_0$, 测得的 $d[M_1]$, $d[M_2]$ 代入重排式, 作出相应的 $r_2 \sim r_1$ 图线;
- ③ 改变 $[M_1]_0$, $[M_2]_0$, 重复上述步骤, 得出多组 $r_2 \sim r_1$ 图线, 这些直线交点对应的 r_1 , r_2 值即为所求值。

4.5.2.3 斜率截距法

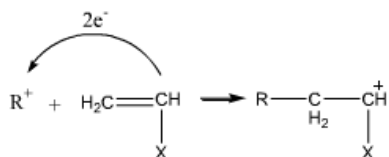
定义参数 $a = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$, $b = \frac{[M_1]}{[M_2]}$, 则共聚方程可化为 $\frac{a-1}{b} = -r_2 \frac{a}{b^2} + r_1$, 用不同的 a ,

b 值组成变量 $\frac{a-1}{b} \sim \frac{a}{b^2}$ 的线性关系, 截距为 r_1 , 斜率为 r_2

5 离子聚合

5.1 阳离子聚合

5.1.1 单体



- ① X 是给电子基团, 如烷基 (2C 以上), 但是丙烯不行, 因为 $-CH_3$ 的给电子效应太弱。异丁烯、乙烯基醚类可以。
- ② X 可为共轭基团, 如苯乙烯, 共轭双烯。共轭时电子离域化, 流动性好, 在 R^+ 电场作用下很容易被吸引。

③ 开环反应基团, 如环氧基, 环酯基, 环酰胺基等

5.1.2 引发剂

5.1.2.1 H^+ , 质子酸

开环聚合使用较多

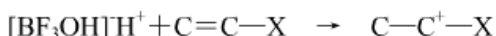
5.1.2.2 Lewis 酸

主引发剂: 具有缺电子结构的化合物 (原子上有空轨道, 能接受 $-OH$ 氧上的电子)。

常用: $BF_3 > AlCl_3 > TiCl_4 > SnCl_4$ 。

副引发剂 (助引发剂): 如 H_2O , ROH , $RCOOH$

5.1.3 链引发反应

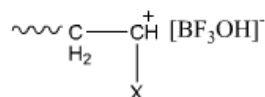


$[BF_3OH]^-$ 反离子, 对聚合存在一定影响。

离子聚合引发速率快 (自由基聚合引发反应很快, 但是引发剂分解较慢)

$[BF_3OH]$ 浓度约为 10^{-3} mol/L , 因此活性链浓度约为 10^{-3} mol/L , 远远大于自由基聚合活性链浓度 (10^{-7} mol/L) (这是因为自由基聚合存在双基终止反应)

5.1.4 链增长反应



共价键成分 \rightleftharpoons 紧对 \rightleftharpoons 松对 \rightleftharpoons 自由离子 (<符号表示 k_p 的比较)

体系中存在多种形态的活性种, 处于上述平衡之中 (自由基体系只有一种活性种)

多种活性中 $\rightarrow R_p$ 不同 \rightarrow 增长方向不同

阳离子聚合的 R_p 在数量级上与自由基相差不大

共价键有方向性, 聚合产物等规度高, 反应速度慢 (易在非极性溶剂中)

自由离子反应速度快, 但等规度差 (易在极性溶剂中)

阳离子聚合要在低温下 (通常为负温度) 进行。因为活性链段是自由基的 10^{3-4} 倍, 若在相同温度下反应速度将过快, 控制困难。

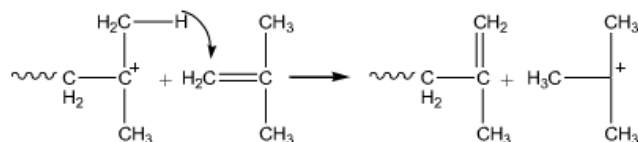
5.1.5 链终止反应

① 没有双基离子终止;

② 反离子终止 (只占一小部分): $\sim C^+ + [BF_3OH]^- \rightarrow \sim COH$

③ 副催化剂终止 (H_2O 参加的种植): $\sim C + [BF_3OH]^- + H_2O \rightarrow \sim COH + [BF_3OH]H^+$

④ 链转移反应



在大量水存在的情况下, 苯乙烯不能阳离子聚合, 可用乳液聚合。

阳离子聚合不能没有水, 水也不能太多 (易终止, 分子量降低), 而乳液聚合体系需要大量水

5.1.6 阳离子聚合与自由基聚合的相同点和不同点

5.1.6.1 相同点

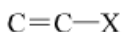
都是链式反应：单体间不反应，单体逐个加到活性链、活性中心上，体系中单体、聚合物共存。

5.1.6.2 不同点

以下为阳离子聚合特点：①异裂；②引发快，短时间内链引发完成（几乎所有离子一瞬间完成引发）；③活性链活性大；④可能存在多种活性种；⑤无双基终止；⑥离子聚合不存在瞬时分子量的概念，只存在累积分子量的概念

5.2 阴离子聚合

5.2.1 单体



① X 为吸电子基团，如：—COOH，—COOR，—CN，—NO₂。

但是 $C=C-O-CO-R$ 不能发生阴离子聚合，因为 $C=C$ 没有与其他双键共轭

② X 为共轭基团

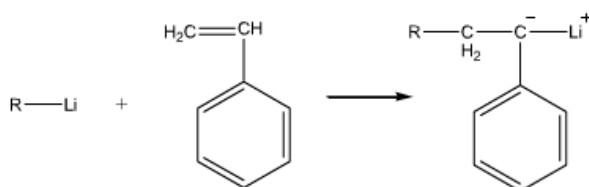
③ X 开环基团，如环氧基，环酯基，环酰胺基等

5.2.2 引发剂

5.2.2.1 OH⁻, RO⁻

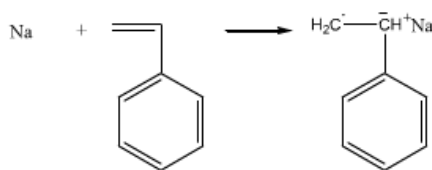
5.2.2.2 金属有机化合物：

R—Li，最常用的是正丁基锂，n-BuLi



5.2.2.3 单电子引发剂

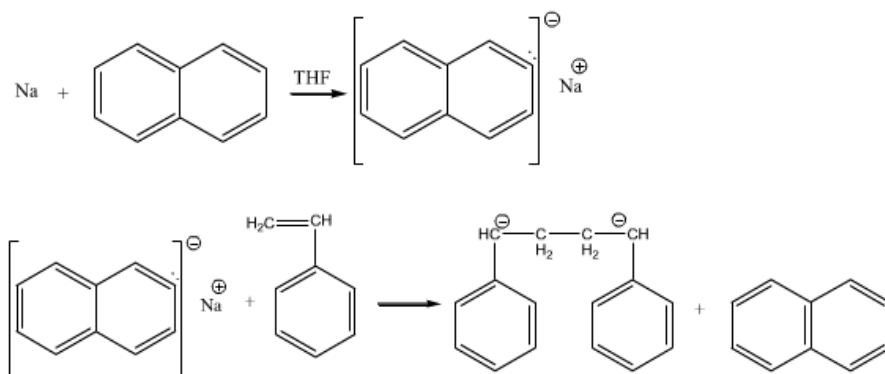
直接链引发：用最易给电子的，如碱金属 Na, K 等



既有自由基又有阴离子：用实验方法区别该反应是自由基聚合还是阴离子聚合：①加水，若终止则为阴离子聚合，若无影响则为自由基聚合；②加阻聚剂，若阻聚则为自由基聚合，否则为阴离子聚合。实验结果为阴离子聚合。

为何为阴离子聚合：在引发剂浓度相等（指与一般的自由基聚合引发剂浓度相等）的情况下，电子自由基化合物浓度很高，易发生双基结合终止。

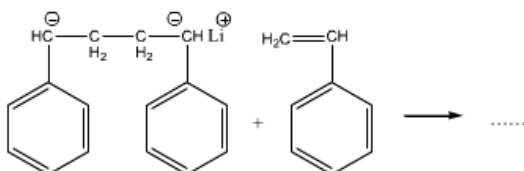
间接链引发：萘钠引发



5.2.3 链引发反应

特点与阳离子类似

5.2.4 链增长反应



共价键成分 \rightleftharpoons 紧对 \rightleftharpoons 松对 \rightleftharpoons 自由离子 (<符号表示 k_p 的比较)

体系中存在多种形态的活性种, 处于上述平衡之中 (自由基体系只有一种活性种)

阴离子聚合也需要在低温下进行, 且条件比阳离子聚合更加苛刻, 要求在真空下

5.2.5 链终止反应, 链转移反应

有关链终止反应:

- ① 没有双基阴离子结合终止
- ② 没有反离子终止: 因为很多结构不能给出反离子, 另外反离子为金属阳离子, 反应物为金属有机物, 仍然可以引发链增长
也不存在副催化剂终止
- ③ 一旦体系内存在活泼氢, 反应立即终止 (如 H_2O , $\text{R}-\text{OH}$, $\text{R}-\text{COOH}$, $\text{R}-\text{NH}_2$ 等)

阴离子体系纯度很高时, 可使聚合物无链转移, 无链终止。

5.2.6 活性阴离子聚合

5.2.6.1 合成单分散聚合物

满足前提条件: ①没有 R_{tr} , R_t (链转移、链终止); ②所有活性链在反应初期可以同时生成, 即 R_i 很快; ③活性种单一 (使链增长能力一直); ④体系要均匀 (浓度、温度场均一), 加强搅拌, 避免死区。

5.2.6.2 合成嵌段共聚物

阴离子聚合很容易控制嵌段共聚物, 前提是两嵌段均可用阴离子聚合。但两嵌段合成先后顺序并非任意的。引发阴离子聚合, 应先引发 pK_a 大的, 再引发 pK_a 小的。

pK_a : 共轭基团 (苯乙烯, 1,3-丁二烯) $> -COOH, -COOR > -CN > -NO_2$

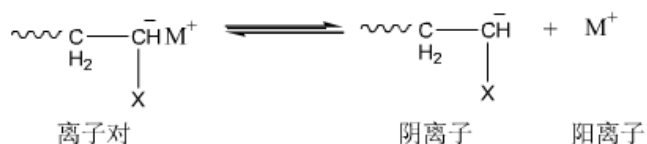
$$K_a = \frac{[\text{阴离子化合物}][H^+]}{[\text{高分子}]}, \quad pK_a = -\lg K_a$$

例: SBS 的制备方法 (S: 苯乙烯, B: 1,3-丁二烯)

- ① 先引发 $BuLi$ +苯乙烯, 再引发 1,3-丁二烯, 再引发苯乙烯
- ② 若用萘钠, 先引发 1,3-丁二烯 (因为丁二烯阴离子可以两边增长), 再加苯乙烯, 再加 1,3-丁二烯

5.2.7 离子聚合反应速率 R_p (包括阴离子和阳离子聚合)

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \sum k_{pi} [M][M_i^*], \quad \sum [M_i^*] = c_0^*, \quad \text{对反应}$$



$$\text{有 } K = \frac{[\text{阴离子}][M^+]}{[\text{离子对}]}, \quad K \text{ 非常小 } (<10^{-20}).$$

$$c_-^* = \sqrt{c_{\pm}^* k}, \quad c_-^* + c_{\pm}^* = c_0^*. \quad \text{因为 } K \text{ 非常小, 则 } c_-^* \ll c_{\pm}^*, \text{ 因此 } c_{\pm}^* \approx c_0^*.$$

$$R_p = k_{p,\pm} [M] c_{\pm}^* + k_{p,-} [M] c_-^* = [M] c_0^* \left[k_{p,\pm} + k_{p,-} \left(\frac{K}{c_0^*} \right)^{1/2} \right]$$

$$\text{整理, 得 } \frac{R_p}{[M] c_0^*} = k_{p,\pm} + k_{p,-} \left(\frac{K}{c_0^*} \right)^{1/2}$$

可通过上式测量 $k_{p,\pm}$ 和 $k_{p,-}$ 。上式中 R_p , $[M]$, c_0^* 易测。

$$\text{方法: 固定 } [M], \text{ 改变 } c_0^*, \text{ 作出 } \frac{R_p}{[M] c_0^*} \sim \left(\frac{K}{c_0^*} \right)^{1/2}, \text{ 测得斜率为 } k_{p,-}, \text{ 截距为 } k_{p,\pm}.$$

步骤: ①固定 T, P, S 等条件, 固定 $[M]$; ②在不同的 c_0^* 条件下, 测定初始聚合反应速率 (即低转化率下的反应速率); ③作曲线, 求得斜率和截距。

5.2.8 数均聚合度 (只讲阴离子聚合)

$$x_n = \frac{[M]_0 x}{c_0^* \text{ 或 } c_0^*/2}, \quad \text{其中 } c_0^* \text{ 为引发剂浓度, 是否有 } 1/2 \text{ 取决于每条大分子链上的活性基团}$$

数 (萘钠有 $1/2$, 丁基锂没有 $1/2$), x 为转化率, $[M]_0$ 为初始体系单体浓度。

5.2.9 自由基聚合与离子聚合的不同

- ① 引发剂的分解: 自由基引发剂分解很慢, 而离子聚合引发剂分解较快

- ② 离子聚合中活性链浓度 (10^{-3} mol/L) 远大于自由基聚合中的活性链浓度 (10^{-7} mol/L), 所以离子聚合要控制反应温度
- ③ 活性种不同: 离子聚合中可以存在多种活性种, 每种活性种引发链增长的反应速率常数 k_p 不同。自由基聚合只有一种活性种
- ④ 离子聚合没有双基终止, 阳离子有反离子终止, 还有助催化剂终止或链转移终止。阴离子没有反离子终止, 与含活泼 H 的杂质反应终止。

5.2.10 合成嵌段共聚物的方法

- ① 活性阴离子聚合 (限制: 不是所有都可以阴离子聚合)
- ② $r_1 > 1, r_2 > 1$ 的自由基共聚合
- ③ 聚合物链段端官能团间的连接反应
- ④ 大分子引发剂引发单体聚合

5.2.11 合成接枝共聚物的方法

- ① 嫁接法: 端乙烯基大分子的聚合
- ② 生长法: 高分子主链上产生活性中心, 引发单体聚合
- ③ 大单体共聚接枝: 高分子主链的侧基官能团和端官能团聚合物链段间的官能团连接反应

6 配位聚合

6.1 配位聚合

是一种链式聚合, 又叫插入聚合。配位聚合一定是插入聚合。

6.1.1 单体

α -烯烃, 共轭烯烃, 苯乙烯, 丁二烯可用配位聚合 (配位聚合成本高, 尽量不用, 但得到的产物规整性高)

6.1.2 催化剂

6.1.2.1 Ziegler-Natta 催化剂

组成:

主催化剂: IIIB~VIB 族过渡金属元素: Cr, Mo, Mn, V, Ti, Zr, 使用以上元素的卤化物、卤氧化物

副催化剂: IA~IIIA 金属的烷基化合物, 用得最多的是铝的烷基化合物, 最常见的是 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$

第三组分: 含给电子基团元素 (N, P, O, S) 的化合物


催化剂特点: 价格贵, 等规度高, 产物分子量分布宽, 可以使许多不能用其他方法聚合的物质用本方法聚合。催化剂效率在 10^3 左右, 会有少量的催化剂流向人体, 危害很大。应提高效率到 10^7 左右, 使用量降低, 降低危害。

6.1.2.2 高效 Ziegler-Natta 催化剂

一般为加 Mg 的化合物 (有一种解释为加入 Mg 后, TiCl_3 晶粒细化, 活性中心增多, 从而提高了催化效率), 催化效率可达 $10^7 \sim 10^8$, 所以产物可不必去除重金属元素而身体无害。

6.1.2.3 茂金属催化剂



常见：二茂铁 ，上下两环为环戊二烯，上下两环为平面。环可以换位苯环等，也不一定是上下各一个环，可以有双环

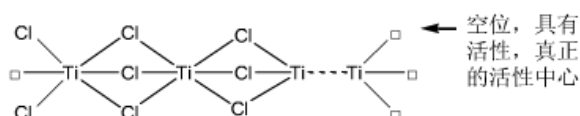
好处：带有环，可溶于有机溶剂，为均相催化，活性中心少，可以认为是单点，但仍不可避免地有链转移。得到的产物分子量分布窄，小分子少，但分子链长，加工困难。

工业上为了便于加工，使用双峰送料技术。

6.1.3 链引发，链增长

6.1.3.1 TiCl_3 结构特点

TiCl_3 :



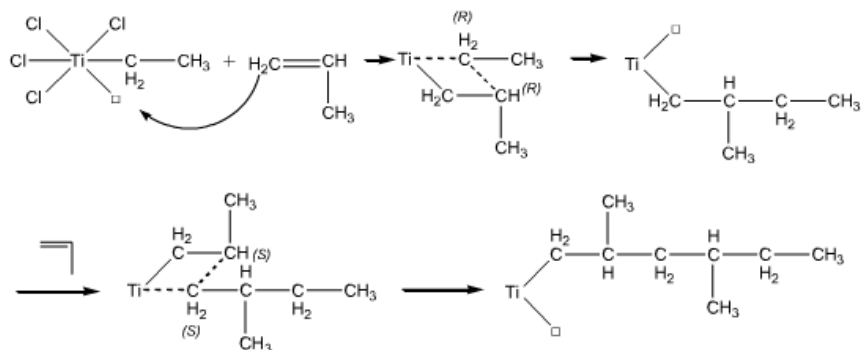
条件 1: Ti 周围必须有空位

条件 2: 必须形成 Ti-C 键 (共价键或几乎是共价键)

催化剂特点: ① 非晶相催化; ② 多中心催化 (具有多个活性催化中心)

6.1.3.2 链引发、链增长模型

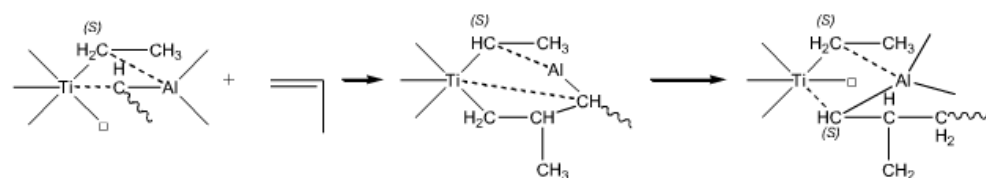
① 单金属中心模型



注：第二步开始 Ti 周围 Cl 省略

为何配位聚合产物规整度高: (1) 共价键有方向性，空间有一定角度; (2) 晶体有空位，空位位置严格受晶体结构影响，而晶体结构规则。

② 双原子中心模型



因为为多中心催化，不同中心催化能力不同，所以分子量分布较宽

6.1.4 链转移和链终止

配位聚合往往不能发生双基终止反应，但配位聚合存在大量链转移

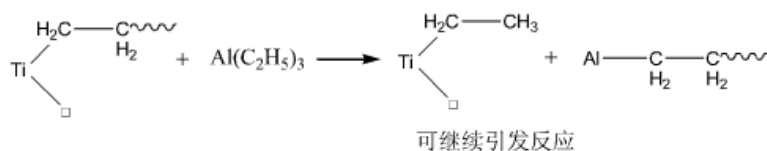
6.1.4.1 向 H₂ 的链转移



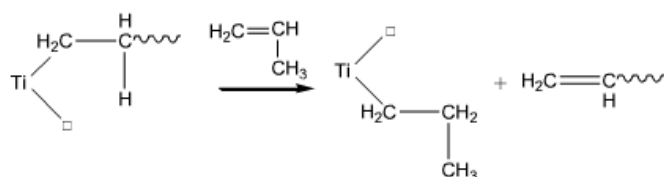
TiH 极易与丙烯反应形成 Ti—C—C—C 继续引发反应

通入 H₂ 的多少视产物分子量而定, H₂ ↑, 链分子量 ↓, 用 H₂ 来终止链。

6.1.4.2 向 Al(C₂H₅)₃ 的链转移

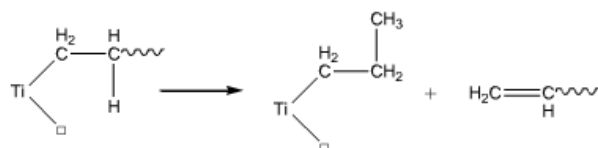


6.1.4.3 向单体的链转移



丙烯没有进攻空位, 而是得到了 H

6.1.4.4 向高分子主链的链转移



6.1.5 配位聚合的分子量分布

配位聚合: $D > 14$; 逐步聚合: $D = 1 + P \approx 2$; 阴离子聚合: $D \approx 1.02$

配位聚合的分子量分布较宽。

缺点: 比模量差, 力学性能差 (小分子物质在力学性能上几乎无贡献)

优点: 小分子物质可作增塑剂

7 聚合物的反应

7.1 聚合物的反应

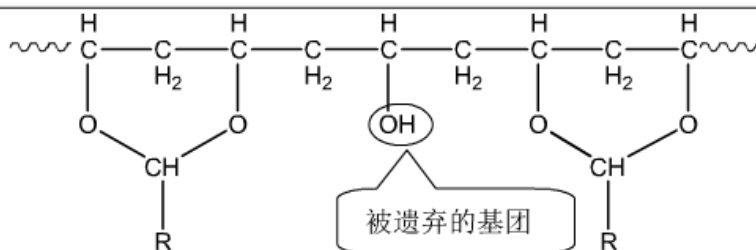
7.1.1 类型

官能团反应; 主链的断裂; 交联; 解聚

7.1.2 官能团反应

特点 (以下为高分子反应有, 而小分子反应没有的特点):

- ① 复杂性: 1) 小分子官能团可能被包埋; 2) 晶态和非晶态下的官能团活性诧异; 3) 不同等规度下的官能团活性差异; 4) 粘度
- ② 空间因素: 小分子官能团可能被包埋, 即使不被包埋, 高分子链会带来空间效应
- ③ 临基效应: 例如, 聚丙烯酰胺的水解度一般不超过 66%~67%, 是因为相邻—NH₂ 形成氢键, 阻碍水解。
- ④ 几率效应: 例如, 用甲醛+聚乙烯醇反应 (羟醛缩合) 制维尼纶时会发生:

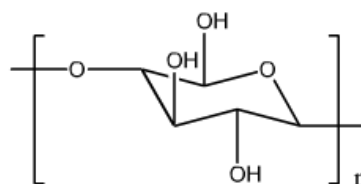


7.1.3 典型反应

7.1.3.1 纤维素改性反应

- ① 硝化纤维：军工（火药），过去做胶片，乒乓球。+ $\text{NO}_2\text{—OH}$ （酯化反应），用酯化反应还可以生成醋酸纤维
- ② 醚化反应：与 Cl—R 反应生成甲基/乙基纤维素，制作香烟过滤嘴，医药上的膨松剂

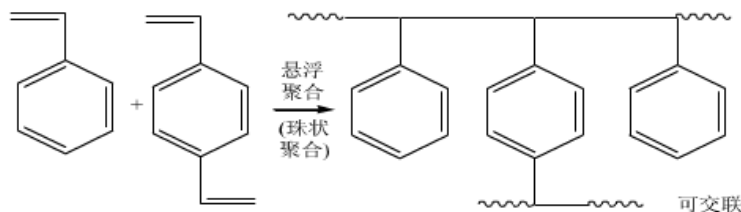
纤维素结构式



7.1.3.2 维尼纶

用醋酸乙烯酯加聚制得聚醋酸乙烯酯，再水解或醇解制得聚乙烯醇（不能用乙烯醇直接制得，因为烯醇不能稳定存在），再用甲醛与聚乙烯醇反应（羟醛缩合）制得维尼纶，有几率效应（见几率效应，7.1.2④）

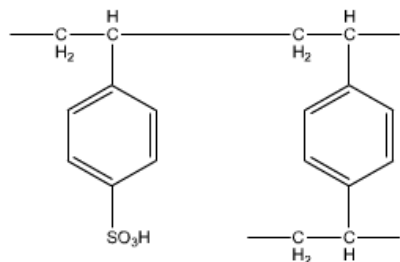
7.1.3.3 离子交换树脂



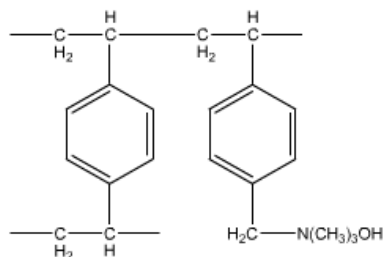
凡是有二烯参加的反应，都易交联

为使其具备离子交换特性，应进行处理，得到产品有：

用 H_2SO_4 处理（磺化），得到氧离子交换树脂，磺酸根易与 Na^+ ， Cu^+ 置换出 H^+ ：



用 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ 处理（氯甲基化），再用三甲胺季胺化，在用 NaOH 处理，生成阴离子交换树脂。



水先经过阳离子树脂，再经过阴离子树脂，可制得去离子水。（若先经过阴离子交换树脂，会使相关待处理元素在树脂上浓缩，再经过阳离子树脂，会使阳离子与阴离子在树脂上沉淀，使其失去作用。而先阳离子树脂，可先使水中阴离子杂质沉淀在水中。）

7.1.3.4 氯化聚乙烯，氯化聚氯乙烯

用氯气处理聚乙烯或聚氯乙烯生成氯化聚乙烯或氯化聚氯乙烯，阻燃性增加，耐溶剂性增加。

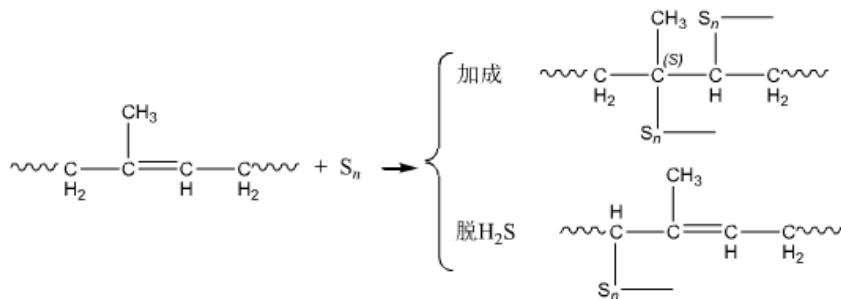
7.1.3.5 接枝共聚物的制备（即 5.2.11③）

7.1.4 交联反应

7.1.4.1 引入小分子利用侧基反应交联（官能团反应）

7.1.4.2 橡胶的硫化

任何一个使橡胶交联的反应均称为硫化。一般轻度交联天然橡胶的硫化：



S_n 为硫磺本身形成的多聚体，上述两个过程混在一起，相互促进。

方法：①硫磺；②引发剂（如过氧化物）

硅橡胶的硫化：多用过氧化物

7.1.4.3 交联聚合物的制备方法

- ① $\text{A}_m + \text{B}_n$ ($m, n \geq 2$ ，且至少有一个大于 2) 体系， $\text{A}_{n1} + \text{B}_{n2} + \text{C}_{n3} + \dots$ ($f > 2$) 体系或 $\text{A}_n \text{B}_m$ ($m, n \geq 2$) 体系的缩聚
- ② 二烯或多烯单体参与聚合
- ③ 聚合物反应性侧基和具有双、多官能度的反应性化合物间的连接反应
- ④ 在主链上直接产生自由基

8 聚合物的老化

8.1 聚合物的老化

8.1.1 什么叫老化

聚合物在环境因素下，性质发生转变的过程（发生物理化学变化）

热，光，氧气，水及其他介质，辐射，力，生物（细菌）。通常多个因素同时作用。

8.1.2 老化过程中发生的性质（本质性）变化

8.1.2.1 物理变化

结晶度（规整排列，结晶度越大，体系能量越大），晶粒大小的改变。

取向度的改变。

偏析：①体系趋向表面活性能低的状态→偏析；②两种不同物质混在一起→分相；③各种添加剂的偏析

吸附、吸收、溶胀。

8.1.2.2 化学变化

官能团反应。

降解反应：是最致命的，主链的断裂。因素：①热降解（主链受热断裂）；②热氧降解（热和 O_2 同时作用）；③光降解；④化学降解（湿热老化）；⑤辐射降解，辐射不仅会产生降解（打断 C—C 键），有时还会造成交联（打断 C—H 键）；⑥力降解；⑦生物降解（聚乳酸，聚酯等）

交联反应。

8.1.3 老化和寿命预测

8.1.4 老化的预防

- ① 涂料
- ② 钝化
- ③ 添加抗老化剂（很多都是牺牲自己，成就主体）