

自由基聚合

- 1 常见的聚合物
 - 1.1 PE：聚乙烯
 - 1.2 PS：聚苯乙烯
 - 1.3 PVC：聚氯乙烯
 - 1.4 PAA：聚丙烯酸
 - 1.5 PAM：聚丙烯酰胺
 - 1.6 PAN：聚丙烯腈
 - 1.7 PMMA：聚甲基丙烯酸甲酯
- 2 自由基聚合的机理
 - 2.1 单体结构对聚合类型的选择
 - 2.1.1 取代基的电子效应
 - 2.1.1.1 取代基为-H：热力学上认为可以发生反应，但是动力学上，由于结构对称，没有电子效应，聚合困难
 - 2.1.1.2 取代基为-X
 - 2.1.1.2.1 推电子基团：如烷基、烷氧基、苯基、乙烯基等。会使碳碳双键的电子云密度增加，有利于正离子的进攻和结合。容易进行正离子聚合。（常常一个推电子基团的能力还是不够强，需要两个推电子基团）
 - 2.1.1.2.2 吸电子基团：如腈基和羧基等。会使碳碳双键的电子云密度减小，使负离子活动中心稳定，有利于负离子聚合（强吸电子基团倾向于负离子聚合，弱吸电子基团倾向于自由基聚合）
 - 2.1.1.3 共轭效应：电子可以沿体系移动，对诱导极化有影响
 - 2.1.2 取代基的空间效应（一般不影响对不同活动中心的选择）
 - 2.1.2.1 单取代基：体积效应不明显，即使取代基的体积比较大，仍然可以聚合
 - 2.1.2.2 1,1-二取代：一般不考虑体积效应。如果两个取代基的体积比较大，则无法聚合。如1,1-二苯基乙烯
 - 2.1.2.3 1,2-双取代单体：结构对称，空间位阻较大
 - 2.1.2.4 三或者四取代：取代基过多，空间位阻很大，一般不能聚合
 - 2.2 自由基聚合各基元反应
 - 2.2.1 链引发
 - 2.2.2 链增长
 - 2.2.3 链终止
 - 2.2.3.1 单基终止
 - 2.2.3.2 双基终止
 - 2.2.3.2.1 偶合终止：两个链自由基的独电子相互结合生成共价键
 - 2.2.3.2.2 歧化终止：一个链自由基的一个原子向另一个链自由基上转移而生成两个稳定的高分子化合物
 - 2.2.3.2.3 偶合终止概率和歧化终止概率的相对比例
 - 2.2.4 链转移
 - 2.3 自由基反应的特征
 - 2.3.1 慢引发
 - 2.3.2 快增长
 - 2.3.3 速终止
 - 2.3.4 有转移
- 3 引发反应
 - 3.1 引发剂及其分解反应
 - 3.1.1 偶氮类引发剂
 - 3.1.1.1 AIBN
 - 3.1.2 有机过氧化物类引发剂
 - 3.1.2.1 BPO
 - 3.1.2.2 CHP
 - 3.1.3 无机过氧类引发剂
 - 3.1.4 氧化还原引发体系
 - 3.2 引发剂分解动力学
 - 3.2.1 引发剂分解速率
 - 3.2.1.1 «空白节点»
 - 3.2.1.2 «空白节点»
 - 3.2.2 反应到一半的时间
 - 3.2.2.1 «空白节点»
 - 3.2.3 引发剂分解速率常数和温度的关系
 - 3.2.3.1 «空白节点»
 - 3.3 引发效率
 - 3.3.1 笼蔽效应：分解出的初级自由基被溶剂分子形成的“笼子”包围
 - 3.3.2 诱导分解：实质上是自由基向引发剂分子的链转移
 - 3.4 引发剂的选择
 - 3.4.1 根据聚合的方法
 - 3.4.2 根据聚合的温度
 - 3.4.3 选择适当的引发剂量
- 4 自由基聚合速率方程
 - 4.1 稳态聚合的几个基本假定
 - 4.1.1 双基终止
 - 4.1.2 聚合度很大
 - 4.1.3 稳态假定
 - 4.1.4 等活性假定
 - 4.2 稳态聚合速率方程的推导
 - 4.2.1 链引发速率
 - 4.2.1.1 «空白节点»
 - 4.2.2 链增长速率
 - 4.2.2.1 «空白节点»
 - 4.2.3 链终止速率
 - 4.2.3.1 «空白节点»
 - 4.2.4 聚合速率的普适方程
 - 4.2.4.1 «空白节点»
 - 4.2.4.2 若采用引发剂引发
 - 4.2.4.2.1 «空白节点»
 - 4.2.5 聚合速率通式
 - 4.2.5.1 «空白节点»
 - 4.3 温度对聚合速率的影响
 - 4.3.1 温度升高，速率常数增大，总的聚合速率升高
 - 4.4 自动加速现象产生的原因
 - 4.4.1 凝胶效应：体系的黏度增加，链断重排收到阻碍，活性末端遭到包埋，双基终止困难，终止速率下降
 - 4.4.2 沉淀效应：聚合物在单体或者溶剂中溶解性能的优劣对链自由基的卷曲、包埋影响很大
 - 4.5 聚合过程中速率变化的类型
 - 4.5.1 转化率-时间曲线呈“S”型
 - 4.5.2 匀速聚合
 - 4.5.3 前快后慢的聚合反应
- 5 分子量和链转移反应
 - 5.1 无链转移时的分子量
 - 5.1.1 动力学链长的定义和公式表达式
 - 5.1.1.1 «空白节点»
 - 5.1.2 终止方式不同引起的分子量差异
 - 5.1.2.1 «空白节点»
 - 5.2 链转移反应对聚合度的影响
 - 5.2.1 链转移常数的定义和含义
 - 5.2.1.1 «空白节点»
 - 5.2.2 «空白节点»
- 6 聚合热力学
 - 6.1 聚合上限温度
- 7 聚合方法
 - 7.1 本体聚合
 - 7.2 溶液聚合
 - 7.3 悬浮聚合
 - 7.4 乳液聚合
 - 7.4.1 聚合场所：乳胶粒内
 - 7.4.2 成核机理：胶束成核和均相成核
 - 7.4.3 聚合过程：3阶段开始和结束的标志和时间点
 - 7.4.4 聚合动力学：为何可以同时提高聚合速率和分子量