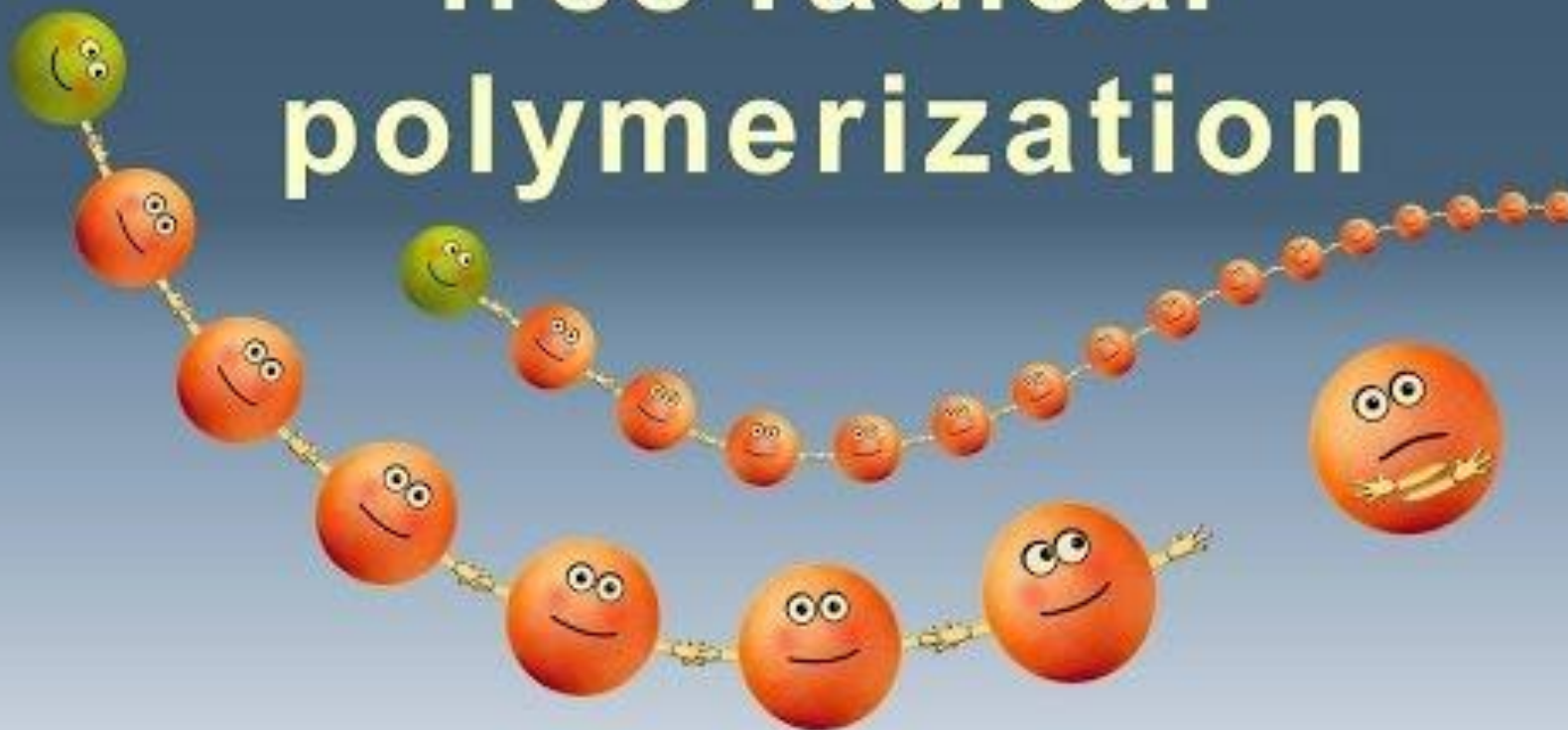


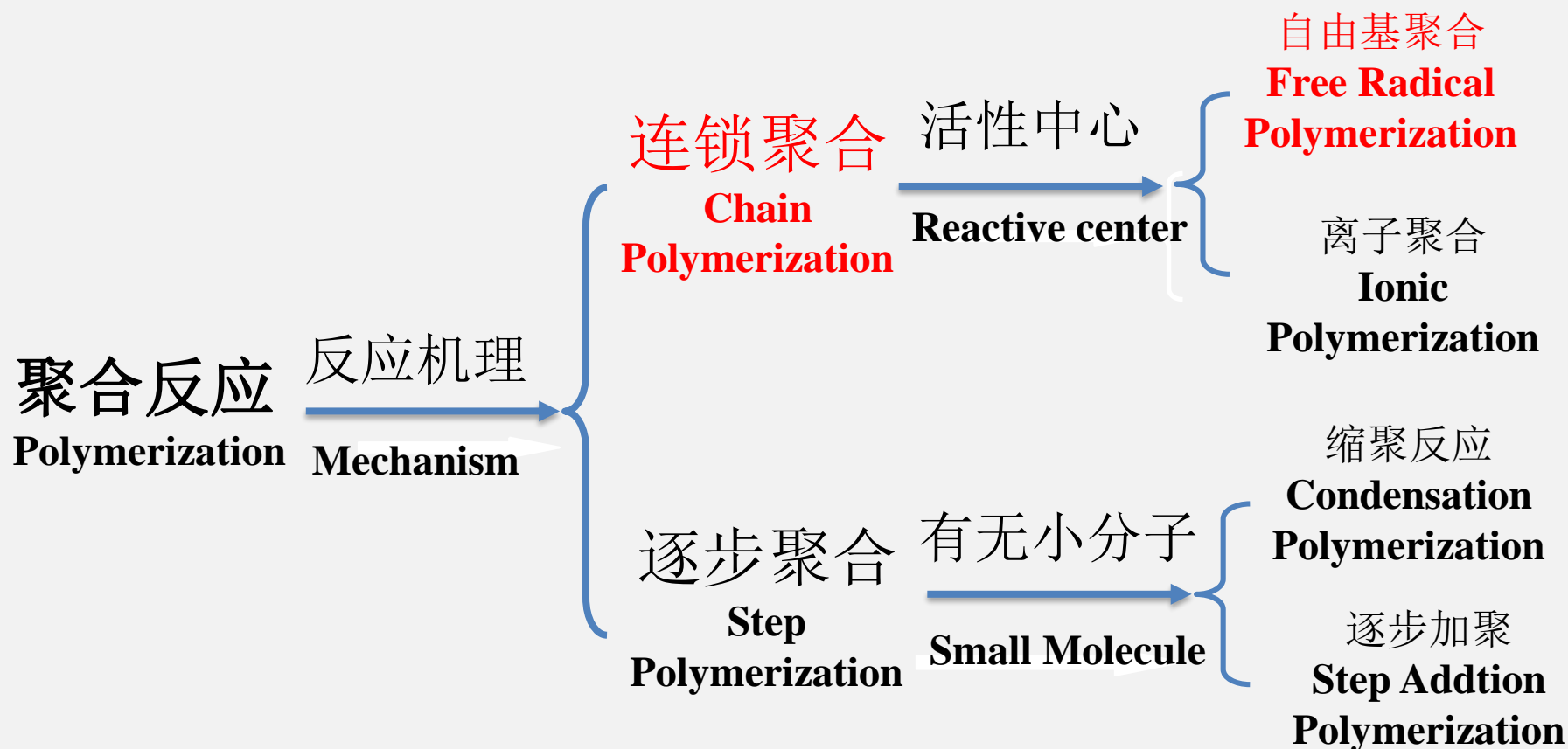
# 第三章 自由基聚合

free radical  
polymerization



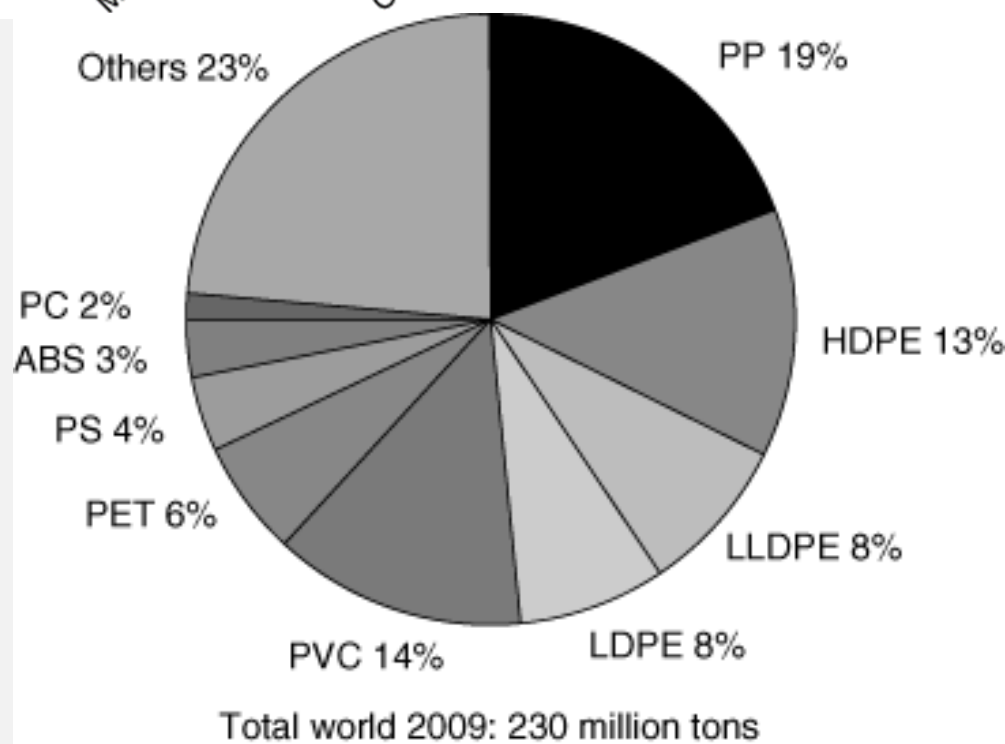
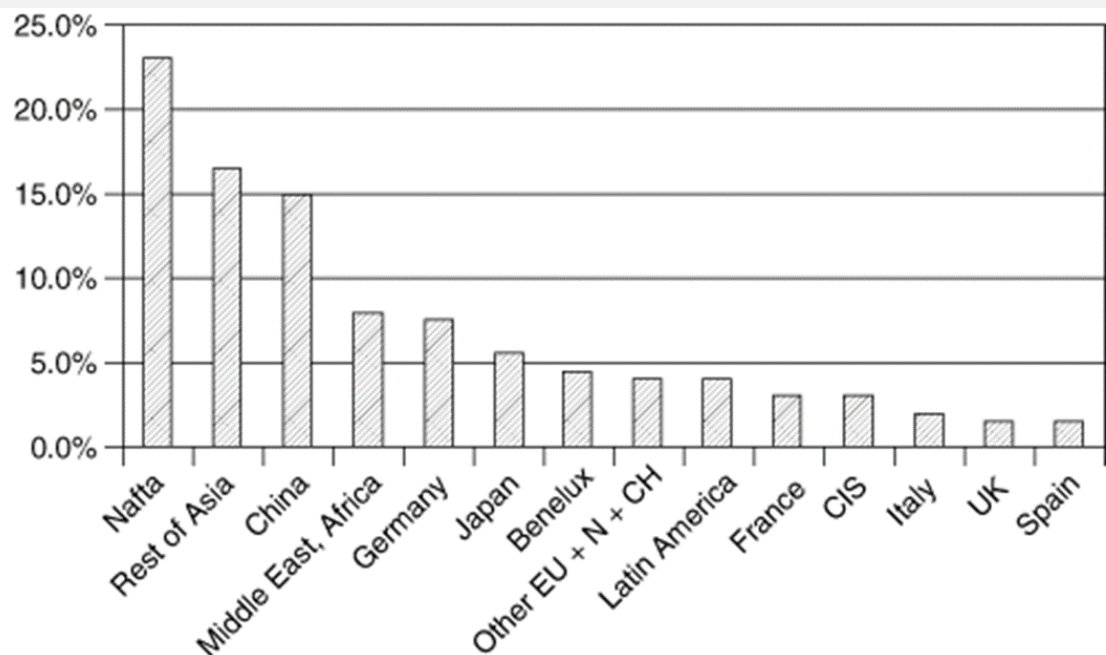
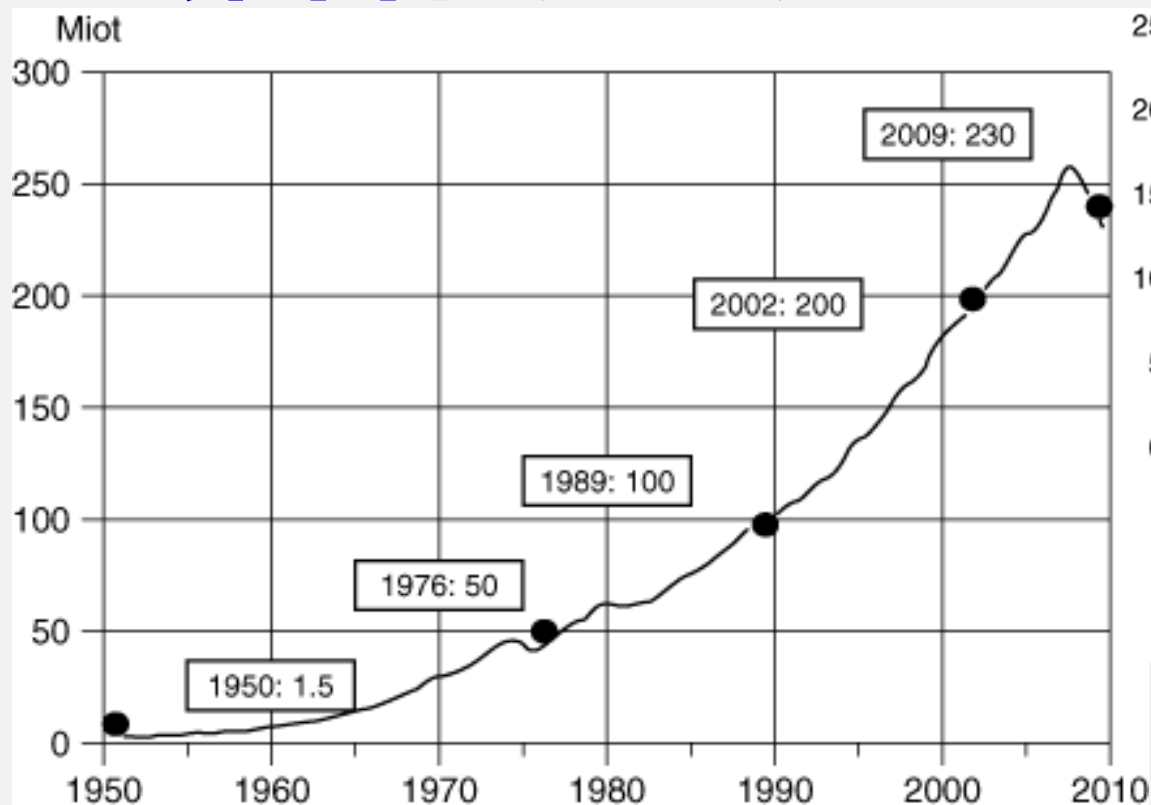
# 第三章 自由基聚合

## Chapter 3 Free Radical Polymerization



**Free radical polymerization** is a **key** synthesis route for obtaining a wide variety of different polymers. The relatively non-specific nature of free radical chemical interactions makes this one of the most versatile forms of polymerization available and allows facile reactions of polymeric free radical chain ends and other chemicals or substrates. In 2001, **40 billion of the 110 billion pounds** of polymers produced in the United States were produced by free radical polymerization.<sup>[1]</sup>

# 聚合物产量分布



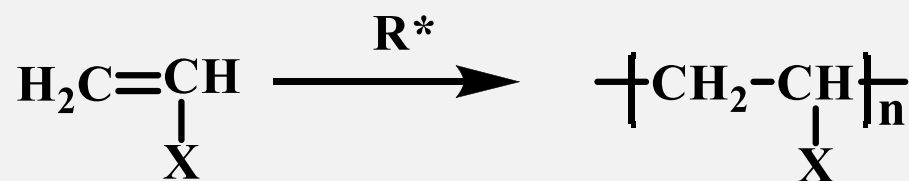
<https://doi.org/10.1002/9781119953678.rad080>

- 现代合成高分子材料**70%**是按连锁聚合反应合成的，如**PE、PP、PVC、PTFE、PMMA、PAN、PS、ABS、SBS、SBR**、丁腈橡胶和氯丁橡胶等；
- 自由基聚合制备的产品占有所有聚合物产品的**40-45%**左右。

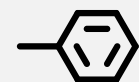
### 3.1 加聚和连锁聚合概述

#### (Introduction of Addition Polymerization And Chain Polymerization)

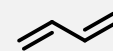
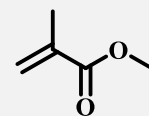
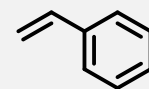
- 烯类单体(**Vinyl monomers**)通过双键打开发生的加成聚合反应大多属于**连锁聚合**;
- 烯类单体(**Vinyl monomers**): 包括单取代和**1,1-**双取代的单烯类、共轭二烯类。



X: H, R, Cl, CN,



—OR —COOR



**活性中心R\* (活性种, Reactive species) : 能打开烯类单体的 $\pi$ 键, 使链引发和增长的物质。**

# Nature of Chain Polymerization

- Three steps: **Initiation**, **Propagation**, and **Termination**.
- Giant speed and energy difference in each step.

链引发  $I \rightarrow R^*$  (引发活性中心或引发活性种)

**Chain initiation**  $R^* + M \rightarrow RM^*$  (单体活性中心)

链增长  $RM^* + M \rightarrow RM_2^*$

**Chain propagation**  $RM_2^* + M \rightarrow RM_3^*$

.....

$RM_{n-1}^* + M \rightarrow RM_n^*$  (链增长活性中心或增长链)

链终止  $RM_n^* \rightarrow \text{“死”大分子}$  (聚合物链)

**Chain termination**

### 3.1.1 聚合条件 (Polymerization Condition)

a) There should be **Reactive Species**

活性种 { 自由基 (Free Radical)  
阳离子 (Cation )  
阴离子 (Anion )

b) 单体中存在活性种易进攻的弱键，如-C=C-

### 3.1.2 连锁聚合发生的可能性 (**Reaction Feasibility**)

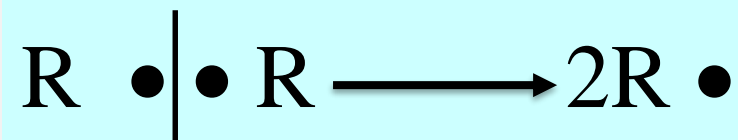
- 动力学可能性 (**Kinetic Feasibility**)
  - ✓ 引发剂、温度等动力学条件
- 热力学可能性 (**Thermodynamic Feasibility**)
  - ✓  $\Delta G = G_2 - G_1$  (Free energy difference)  $< 0$

**单烯类、共轭双烯类、炔类、羰基化合物**等一般都属于**热力学可能的单体**。

### 3.1.3 活性种R\*的形成

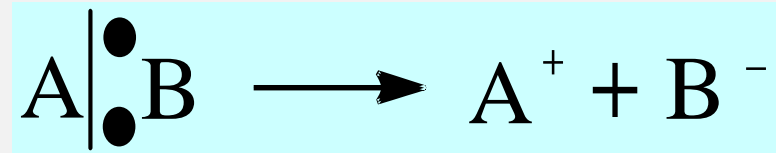
——共价键 (Covalent bond) 的断裂

#### 均裂 (Homolysis)



均裂后，形成各带1个孤电子的2个中性自由基（游离基，**Free Radical**） $\text{R} \cdot$

#### 异裂 (Heterolysis)



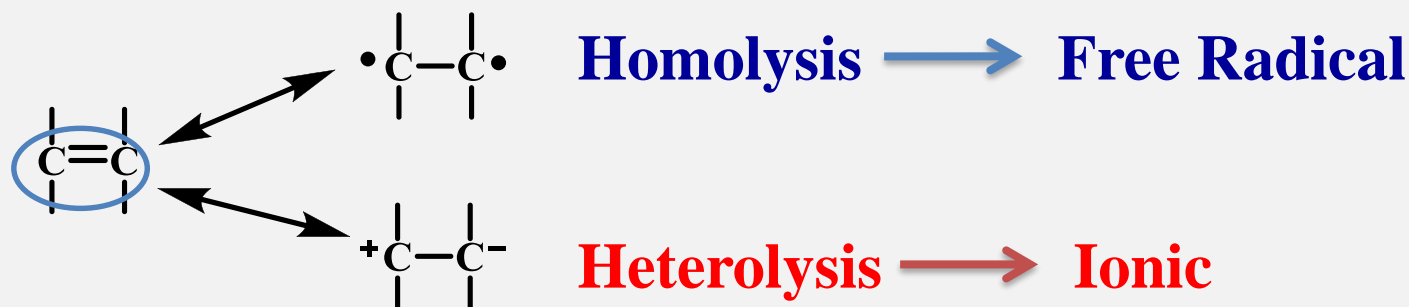
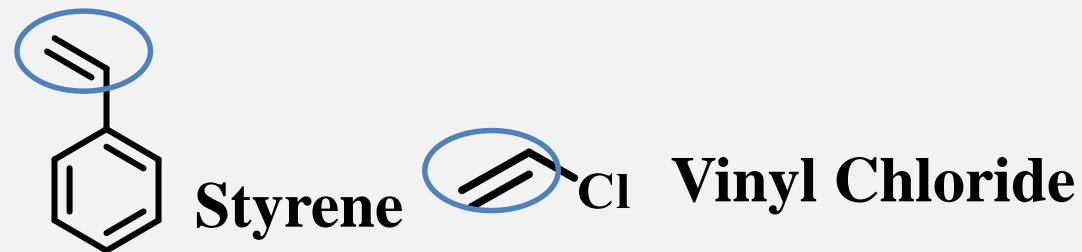
异裂后，共价键上的一对电子全归属于某一基团，形成阴离子(**Anion**)；同时形成却电子的阳离子(**Cation**)。



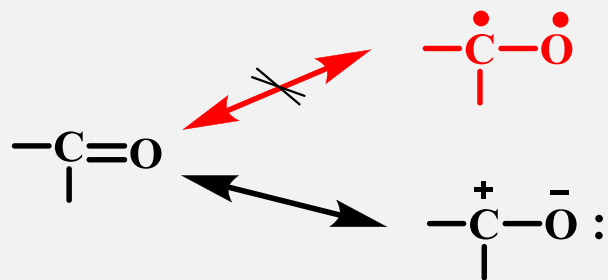
## 3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

(Polymerization of Allyl Monomers on the Mechanism of Selective)

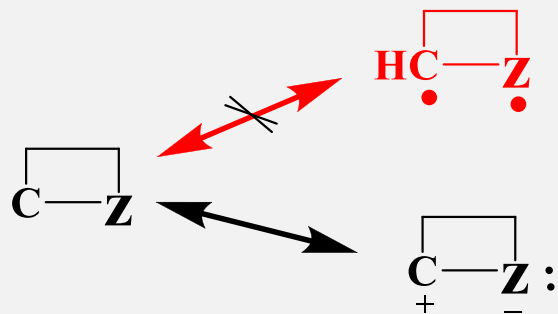
- **乙烯基单体** (Vinyl monomers) : 如苯乙烯, 氯乙烯等C=C双键既可以均裂也可异裂, 因此可以进行自由基聚合或离子聚合。



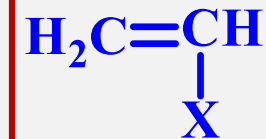
- **羰基 (Carbonyl)** 化合物：如醛、酮、酸、酯。C=O双键具有极性，异裂后类似于离子，可由**阴离子或阳离子**引发剂来引发聚合，**不能进行自由基聚合**。



- **杂环 (Heterocyclics)**：如环醚、环酰胺、环酯等，C-Z单键不对称，异裂后类似于离子，可由**阴离子或阳离子**引发剂来引发聚合，**不能进行自由基聚合**。

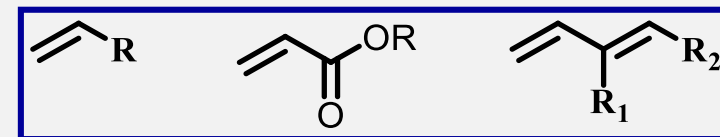


# 乙烯基单体对聚合机理的选择



**Most of** the vinylic (乙烯基), acrylic(丙烯酸基), and dienic (二烯基) monomers **can** undergo **free radical polymerization**.

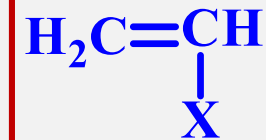
Free radical initiators are, however, unable to initiate ring opening polymerization.



- 电子效应 (Electronic Effect) ;
- 位阻效应 (Steric Effect) .

常见烯基类单体对聚合类型的选择性见Page 66 表3-1.

# 乙烯基单体对聚合机理的选择

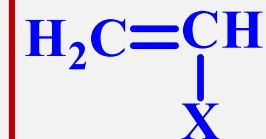


## (1) 电子效应 (Electronic Effect)

- 诱导效应 (Induction Effect) : 取代基的供、吸电子性
- 共轭效应 (Resonance Effect) : 由于轨道相互交盖而引起共轭体系中各键上的电子云密度发生平均化的一种电子效应

乙烯基单体取代基 $\text{X}$ 的电子效应将改变双键的电子云密度, 影响到活性种的稳定性, 决定了单体接受活性种的进攻的方式和聚合机理的选择。

# 乙烯基单体对聚合机理的选择



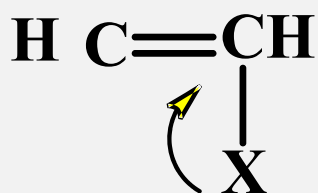
## a. 乙烯基单体取代基

### ➤ 无取代基：乙烯 (Ethylene) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

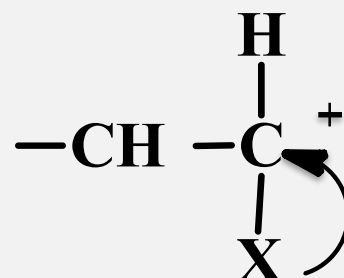
乙烯：结构对称，无诱导效应和共轭效应，较难聚合，只能在高温高压苛刻条件下才能进行自由基聚合，或以特殊络合引发体系进行配位聚合。

### ➤ X为供电取代基 (Electron-donating Substituent) 如烷基、苯基、乙烯基

- 供电基团使 $-\text{C}=\text{C}-$ 电子云密度增加，有利于阳离子的进攻；
- 供电基团使碳阳离子增长种 (Cationic Propagating Species) 电子云分散而共振稳定。



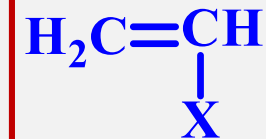
增大电子云密度，易  
与阳离子活性种结合



分散正电性，稳定阳离子

带供电取代基的烯  
类单体易进行阳离  
子聚合，如 $\text{X} = -\text{R},$   
 $-\text{OR}, -\text{SR}, -\text{NR}_2$ 等。

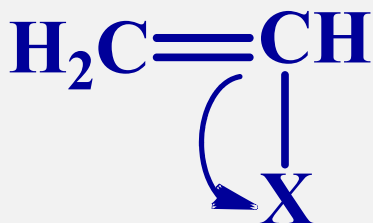
# 乙烯基单体对聚合机理的选择



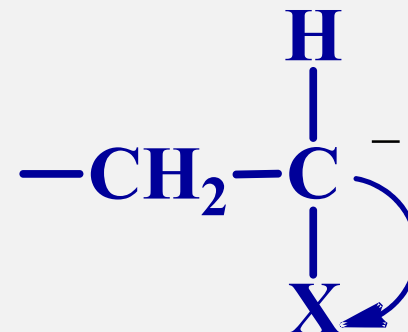
**X**为吸电取代基 (Electron-withdrawing Substituent)  
如Ciano(腈基)、Carbonyl(羰基)

使双键电子云密度降低;

使阴离子增长种 (Anionic Propagating Species) 共轭稳定



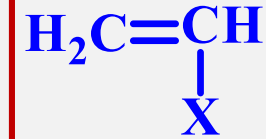
降低电子云密度, 易  
与富电性活性种结合



分散负电性, 稳定活性中心

因此带**吸电取代基**的烯类单体易进行**阴离子**聚合与**自由基聚合**, 如X = -CN, -COOR, -NO<sub>2</sub>等。

# 乙烯基单体对聚合机理的选择

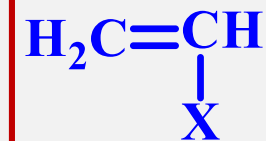


大多数乙烯基单体都能进行自由基聚合。

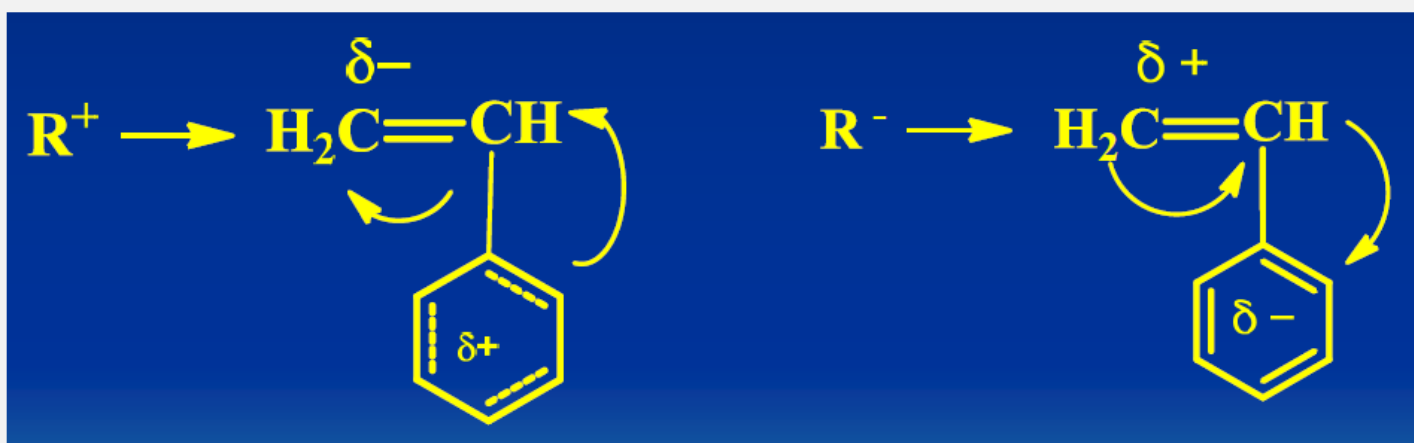
许多带吸电子基团的烯类，如丙烯腈（Acrylonitrile）、丙烯酸酯类（Acrylate）能同时进行阴离子聚合和自由基聚合。

若基团吸电子倾向过强，如硝基乙烯（Nitroethylene）、偏二腈乙烯等，只能阴离子聚合。

# 乙烯基单体对聚合机理的选择

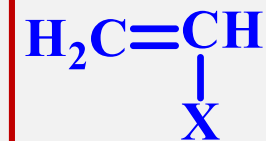


- ◆ **卤乙烯**：卤原子的诱导效应是吸电子性，但共轭效应却有供电性，两者相抵后，电子效应较弱，所以氯乙烯VC（Vinyl Chloride）等卤原子取代的乙烯单体只能自由基聚合。
- ◆ **带共轭体系的烯类**：如苯乙烯(Styrene)、 $\alpha$ -甲基苯乙烯( $\alpha$ - Methyl Styrene)、丁二烯(Butadiene) 及异戊二烯(Isoprene)，电子流动性较大，易诱导极化，能按三种机理进行聚合。

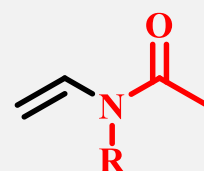
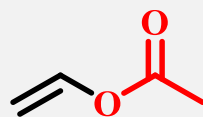
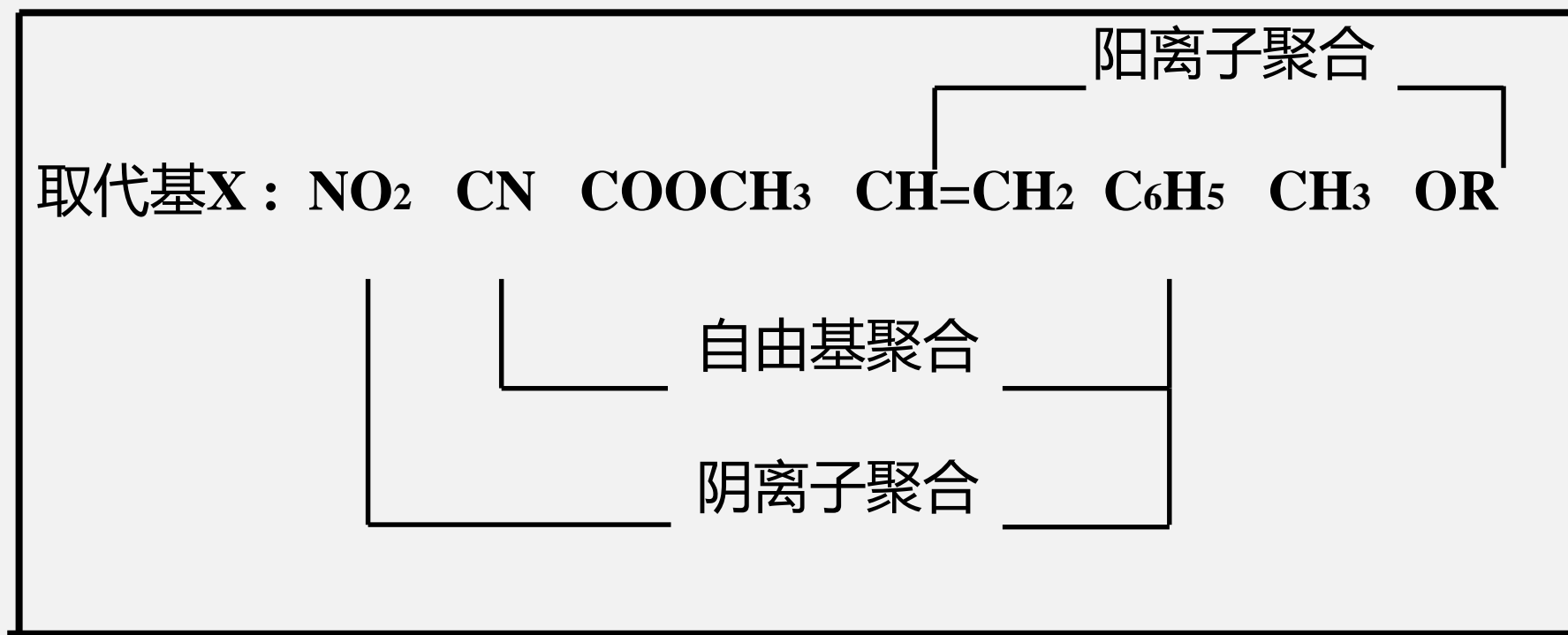




# 乙烯基单体对聚合机理的选择



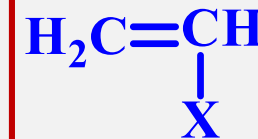
依据单烯 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 中取代基 $\text{X}$ 电负性次序和聚合倾向的关系排列如下：



??

Radical

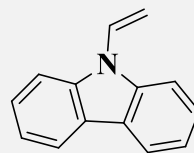
# 乙烯基单体对聚合机理的选择



## (2) 位阻效应 (Steric Effect)

由单体中取代基的体积、位置、数量等引起的，在**动力学上对聚合能力有显著影响，但对聚合机理的选择性却无甚关系。**

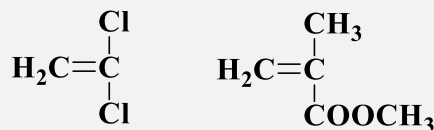
- Most of the mono-substituted monomers can be easily polymerized;



N-vinylcarbazole, NVC

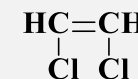
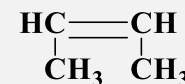
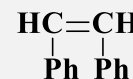
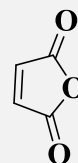
- monomers facilitate to polymerize;

除**氟代**以外，一般**三取代和四取代**的乙烯都**不能聚合**。



1,1-Substituted Monomers

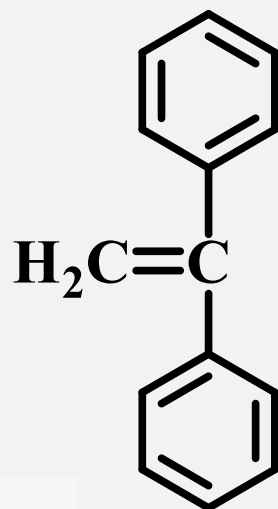
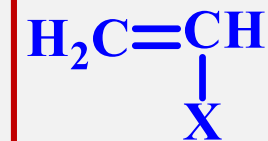
**Asymmetry structure favored the polymerization** due to the increasing of polarity degree.



1,2-Substituted Monomers

**Symmetry** structure caused decreasing of polarity degree, which make it **difficult to polymerize**.

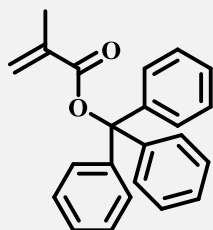
# 乙烯基单体对聚合机理的选择



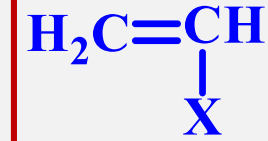
Free Radical Polymerization?

空间位阻大的单体不易聚合

尽管取代基不对称，但由于苯基体积大，故不能聚合。



# 乙烯基单体对聚合机理的选择



## Monomers **Insensitive** to Free Radical Polymerization

- Monomers with **symmetrically** disubstituted unsaturations, like maleic anhydride, 2,3-dimethylbutene fumaric esters;
- Monomers carrying **two bulky substituents**, like 1,1-diphenyl ethylene;
- Allylic monomers, because of the **resonance stabilization** of the radical sites: **Transfer** is dominant;
- Alpha-methylstyrene and some other monomers because of **thermodynamic** reasons which will be discussed later: Propagation is reversible.

## 小 结

- ❖ 热力学可能性的单体首先从取代基的空间位阻效应来判断单体能否聚合；
- ❖ 然后通过电子效应来判断属于哪一类的聚合。
  - 共轭单体能按三种机理聚合；
  - 带有吸电子基团的单体可自由基和阴离子聚合；
  - 带有供电子基团的单体则只能阳离子聚合；
  - 特殊的聚合方式（带烷基取代基的单体、VC、烷基乙烯基醚等）。

### 3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

(Polymerization Thermodynamics and Polymerization–Depolymerization Equilibrium)

单体聚合能力可以从**热力学**及**动力学**两方面考虑，一个聚合反应如果在**热力学上是不允许的**，**那么在任何条件下都不可能发生**。但要实现一个在热力学上可行的聚合反应，**还依赖于动力学因素**，即在给定的反应条件下，能否获得适宜的聚合反应速率。

**热力学讨论范围：**反应的可能性、反应进行的方向以及平衡方面的问题。



**$\alpha$ -甲基苯乙烯**在0°C常压下能聚合，但在61°C以上不加压就无法聚合，这属于**热力学范畴**。

**聚合热力学** (Polymerization Thermodynamics) 的**主要目的**：从单体结构来判断聚合可能性，这对探索新聚合物的合成很重要。

## 1) 热力学的一般概念

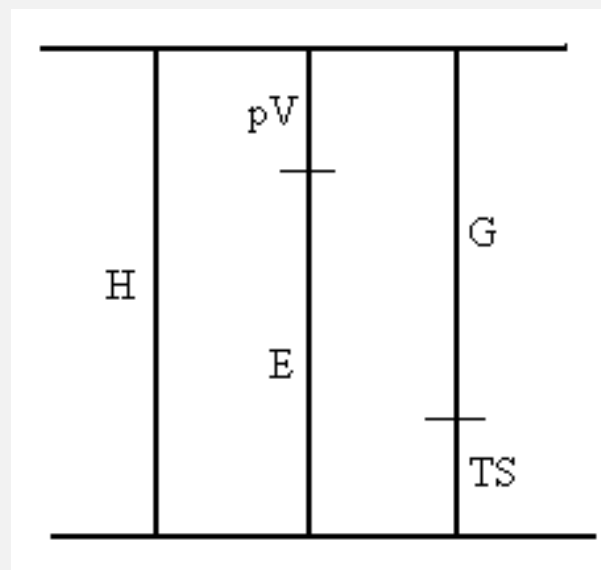
### 热力学状态函数及其相互关系

H - 焓

E - 内能

S - 熵

G - 自由焓 (自由能)



$$H = E + pV = G + TS$$
$$G = H - TS$$

对于某一过程,

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V = \Delta G + T\Delta S$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = H_2 - H_1, \Delta E = E_2 - E_1, \Delta G = G_2 - G_1, \Delta S = S_2 - S_1$$

## 自由焓：决定过程变化方向和限度的一个函数

$$\begin{cases} \Delta G < 0 & \text{过程自发地进行} \\ \Delta G = 0 & \text{过程处于平衡状态} \\ \Delta G > 0 & \text{过程拟向地进行} \end{cases}$$

## 对于多种物质的均相体系：

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \sum n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \sum n} dp + \sum_{i=1, j \neq i}^m \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

## 式中：

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \sum n} = -S, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \sum n} = V, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \mu_i$$



对于恒温、恒压下的聚合反应,  $M_n^\bullet + M \xrightleftharpoons[k_{dp}]{k_p} M_{n+1}^\bullet$

$$\Delta G = \mu_{M_{n+1}^\bullet} - (\mu_{M_n^\bullet} + \mu_M)$$

**化学位：**决定物质变化（传递）方向和限度的一个函数

## 2) 聚合热（焓）

$$\begin{cases} \Delta G < 0 & \text{聚合自发地进行} \\ \Delta G = 0 & \text{聚合、解聚处于平衡} \\ \Delta G > 0 & \text{解聚} \end{cases}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

### 3.3.1 聚合反应热力学特征

The overall thermodynamics of the polymerization of **alkenes is quite favorable**. The value of  $\Delta G$  given by:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (3-1)$$

$\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  for a polymerization are the difference in free energy, enthalpy, and entropy respectively, between 1 mol of monomer and 1 mole of repeating units in the polymer product.

在链式聚合反应中，单体双键打开形成聚合物的单键，为**放热过程**，焓增量 $\Delta H$ 为**负值(exothermic, negative  $\Delta H$ )**。单体变成聚合物时，无序性减小，熵增量 $\Delta S$ 为**负值(exoentropic, negative  $\Delta S$ )**。即从焓变的角度看是有利于聚合反应的进行，而从熵变的角度看却是不利聚合反应的进行。

链式聚合反应为放热过程，焓增量 $\Delta H$  为负值，  
-  $\Delta H$  则被定义为聚合反应的聚合热。

一般不同单体的聚合热变化较大，而熵增量对单体结构不太敏感。因此，决定单体聚合性能的主要**因素在于聚合热，聚合热愈大**，聚合反应的热力学障碍愈小，**聚合越容易进行**。

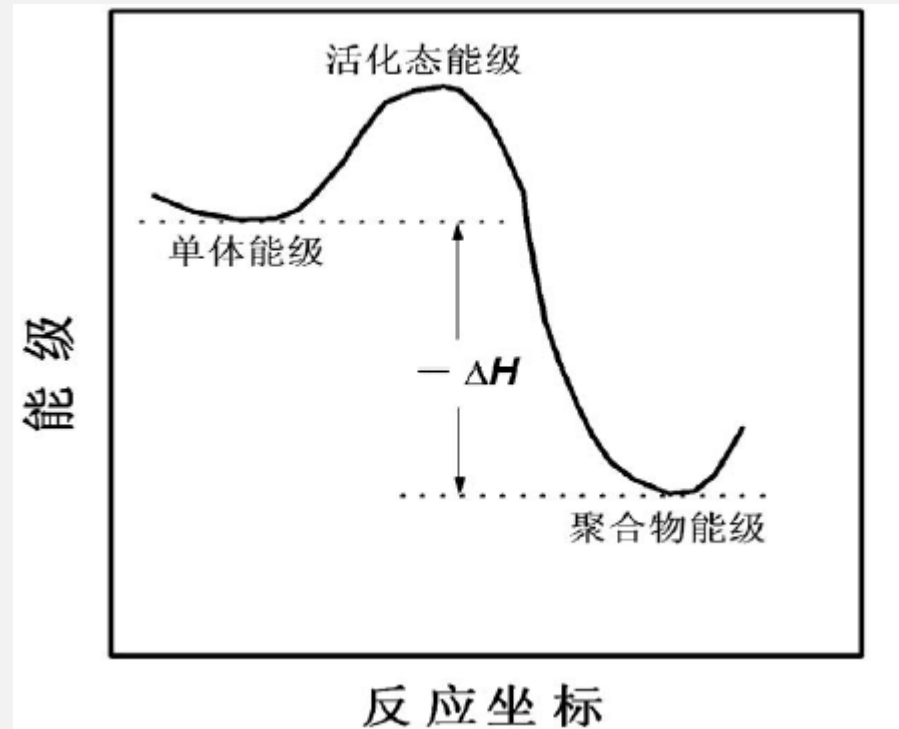
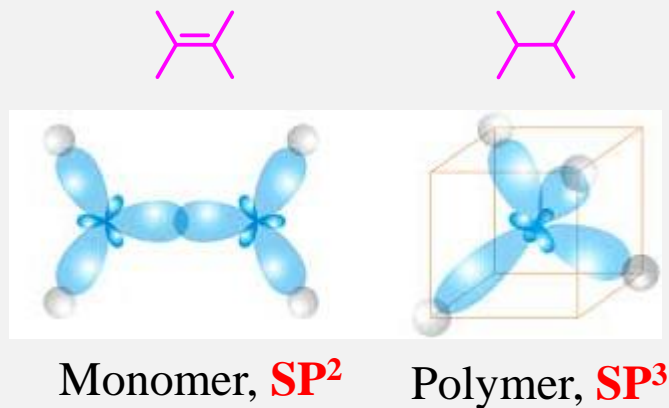
聚合热大小可以通过实验测定，也可以进行理论估算。

### 3.3.2 聚合热与单体结构的关系

烯类单体聚合热可由**键能初步估算**。C=C双键的键能约610 kJ mol<sup>-1</sup>，C-C单键的键能约为347 kJmol<sup>-1</sup>。烯类单体聚合是一双键转变成两个单键的过程，聚合热约为两个键能之差：

$$\Delta H = 2 \times 347 - 610 = \mathbf{84} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

不少单体的聚合热（ $-\Delta H$ ）其计算值与实验值相接近，但也有一些单体的聚合热与估算值偏离较大，其原因在于**单体取代基的性质对聚合热有显著的影响**。



## (1) 取代基的位阻效应

带取代基的单体聚合后变成大分子，取代基之间的夹角从120°变成109°，即相对于单体而言，大分子上的取代基之间的空间张力变大，使聚合物的能级提高，聚合热则变小。

$$-\Delta H_{ethylene} = 95.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_{isobutylene} = 51.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_{MMA} = 56.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_{\alpha-MSt} = 35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## (2) 取代基共轭效应(Conjugative effect of substituent groups)

一些取代基对单体的双键具有共轭稳定作用，使单体能级降低，而在聚合后所形成的**大分子中便不存在**这种共轭稳定作用，因此单体与聚合物之间的能级差降低，**聚合热也相应减少**。

$$\begin{aligned} -\Delta H_{St} &= 69.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ -\Delta H_{BD} &= 72.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ -\Delta H_{isoprene} &= 74.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

## (3) 氢键和溶剂化作用(Hydrogen bond and Solvation)

单体之间可形成氢键而使单体稳定，即使单体能级下降。而在聚合物中，这种**氢键稳定作用**虽然也存在，但由于受到大分子链的约束而**大大降低**。这样净的结果是单体与聚合物的能级差变小，**聚合热下降**。同样的道理，溶剂化作用也使聚合热下降。

$$\begin{aligned} -\Delta H_{AA} &= 66.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ -\Delta H_{MAA} &= 42.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ -\Delta H_{methacrylamide} &= 35.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

如乙烯、丙烯和异丁烯的聚合热分别是92、84和48 kJmol<sup>-1</sup>。与乙烯相比，丙烯和异丁烯的聚合热下降是由甲基的位阻效应和甲基的超共轭效应的叠加而引起的。

再如alpha-甲基苯乙烯，由于两个取代基的位阻效应、苯基的共轭效应和甲基的超共轭效应的共同作用，使该单体的聚合热大大降低，仅为35 kJmol<sup>-1</sup>。

而对于丙烯酸、丙烯酰胺等单体，聚合热的降低则主要是由氢键缔合对单体的稳定化作用而引起的。

聚合热的大小一般也可用来粗略判断聚合物的热稳定性，**单体的聚合热越大，生成的聚合物热稳定性越好。**



## 2) 聚合上限温度

当 $\Delta G = 0$ 时，聚合与解聚处于平衡状态，则

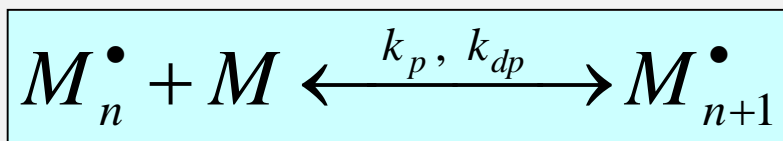
$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} \longleftarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$T_c$ 为聚合上限温度（Ceiling Temperature）。

理论上，能形成大分子的反应，都可能有逆反应。但一般因 $\Delta H$ 很大，故聚合的上限温度较高。有些聚合物（PEG、PAN）在达到 $T_c$ 前，早已分解。

因反应体系并非纯物质， $\Delta G$ 、 $\Delta H$  和  $\Delta S$  都与体系中各组分的浓度有关。所以，似乎有一系列的上限温度。

对于恒温、恒压下的聚合反应，



$$\Delta G = \mu_{M_{n+1}^\bullet} - (\mu_{M_n^\bullet} + \mu_M)$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= (\mu_{M_{n+1}^\bullet}^* + RT \ln[M_{n+1}^\bullet]) - \{(\mu_{M_n^\bullet}^* + RT \ln[M_n^\bullet]) + (\mu_M^* + RT \ln[M])\} \\ &= (\mu_{M_{n+1}^\bullet}^* - \mu_{M_n^\bullet}^* - \mu_M^*) + RT \ln \frac{[M_{n+1}^\bullet]}{[M_n^\bullet][M]} = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{[M_{n+1}^\bullet]}{[M_n^\bullet][M]} \end{aligned}$$

$$\therefore K_e = \frac{k_p}{k_{dp}} = \frac{[M_{n+1}^\bullet]}{[M_n^\bullet][M]}$$

$$\therefore \Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{[M_{n+1}^\bullet]}{[M_n^\bullet][M]} = \Delta G^\ominus + RT \ln K_e$$

式中， $\Delta G^\ominus$ 为标准态时的自由焓差

因聚合度很大， $[M_{n+1}^\bullet] \approx [M_n^\bullet]$

**此标准态相当于 1 atm 下、单体活度为 1 mol·L<sup>-1</sup> 时的情况。在这一标准态时，**

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

$$\therefore \Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln K_e = (\Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}) + RT \ln K_e$$

**平衡时,  $\Delta G = 0$**

**则平衡温度**

$$T_e = \frac{\Delta H^{\ominus}}{\Delta S^{\ominus} - R \ln K_e} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{\Delta S^{\ominus} + R \ln [M]_e}$$

式中 $\Delta H^{\ominus}$ 和 $\Delta S^{\ominus}$ 分别为 $[M]_e = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的焓差和熵差。

**上限温度:**  $[M]_e = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的平衡温度

$$T_c = \frac{\Delta H^{\ominus}}{\Delta S^{\ominus}}$$

**此外，还可得聚合与解聚平衡时，单体浓度与温度的关系式：**

$$\ln[M]_e = \frac{1}{R} \left( \frac{\Delta H^\ominus}{T_e} - \Delta S^\ominus \right)$$

**对于大多数单体的聚合反应，常温下的平衡浓度很低，故可忽略不计。但聚合温度升高后，有些单体的平衡浓度会很高。如**

$$\begin{aligned} 132^\circ C \text{时}, [MMA]_e &= 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ 25^\circ C \text{时}, [\alpha - \text{MeSt}]_e &= 2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

在25°C时，大多数单体如乙酸乙烯酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯等，单体的平衡浓度很小( $10^{-11}$  -  $10^{-5}$ M)，表明剩余单体浓度很低、聚合趋于完成。而且这些单体的聚合上限温度 $T_c$ 也较高，表明它们的聚合倾向大。

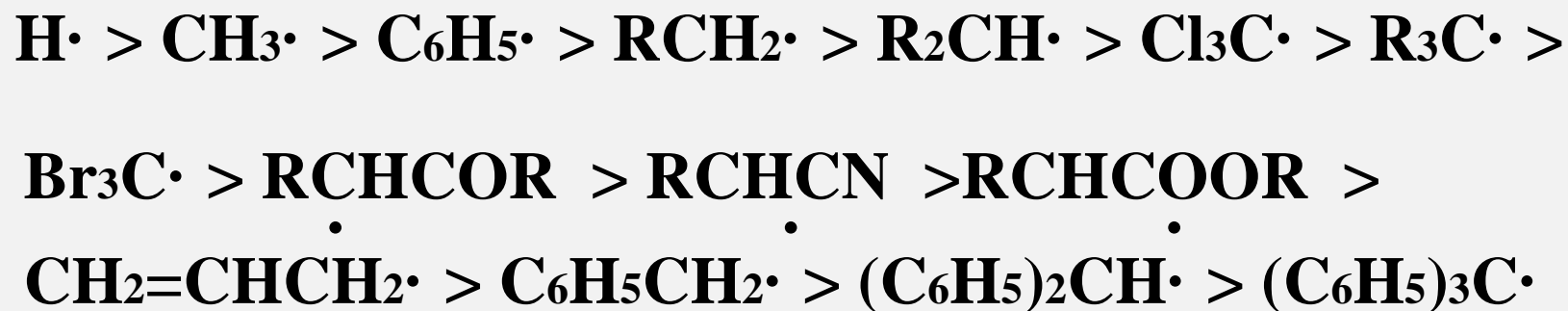
但对于 $\alpha$ -甲基苯乙烯，25°C聚合达到平衡时，剩余单体浓度则高达2.2M，也就是说2.2M的 $\alpha$ -甲基苯乙烯溶液在25 °C时就不能进行聚合反应。即使是纯的 $\alpha$ -甲基苯乙烯，其聚合上限温度 $T_c$ 也只有61°C，因此该单体难于聚合。

**Thus at 25 °C a 2.2-M solution of  $\alpha$ -methylstyrene will not undergo polymerization. Pure  $\alpha$ -methylstyrene will not polymerize at 61 °C.**

## 3.4 Mechanism of Free Radical Polymerization

### 3.4.1 自由基的活性

自由基是独电子的基团，其活性与分子结构有关，共轭效应和位阻效应对自由基均有稳定作用，一般有如下次序：



$\text{H}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\cdot$ 过于活泼，易引起爆聚；最后五种为稳定自由基

### 3.4.2 自由基聚合机理

链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应

#### (1) 链引发 (Chain Initiation)

形成单体自由基的基元反应，有两步组成：

初级自由基(Primary Radical)  $R\cdot$  的形成

单体自由基(Monomer Radical)  $M\cdot$  的形成



初级自由基的形成：引发剂 I 的分解



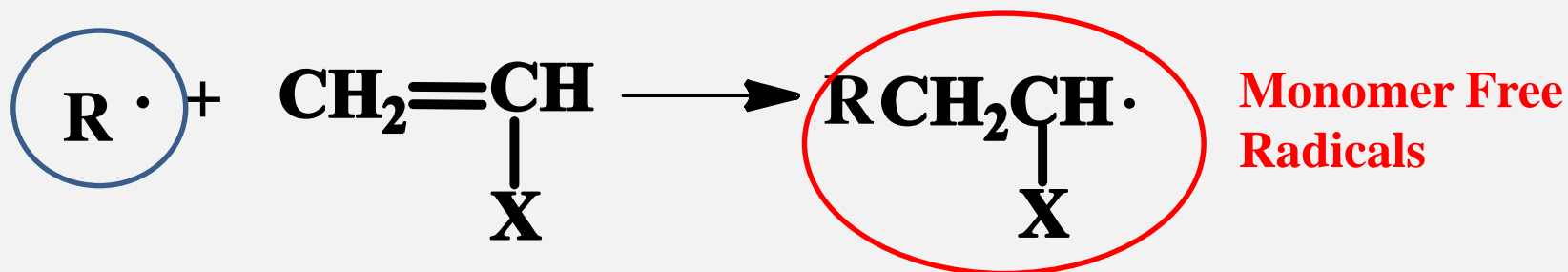
特点：

- 吸热反应 (Endothermal Reaction) ;
- 活化能 (Activation Energy) 高, 105~150kJ/mol;
- 反应速率小, 分解速率常数仅  $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

- Photoinitiation;
- Thermal Polymerization;
- Radiant Initiation;
- Start from the Initiator Decomposition.

## 单体自由基的形成：初级自由基与单体加成

Primary  
Radicals

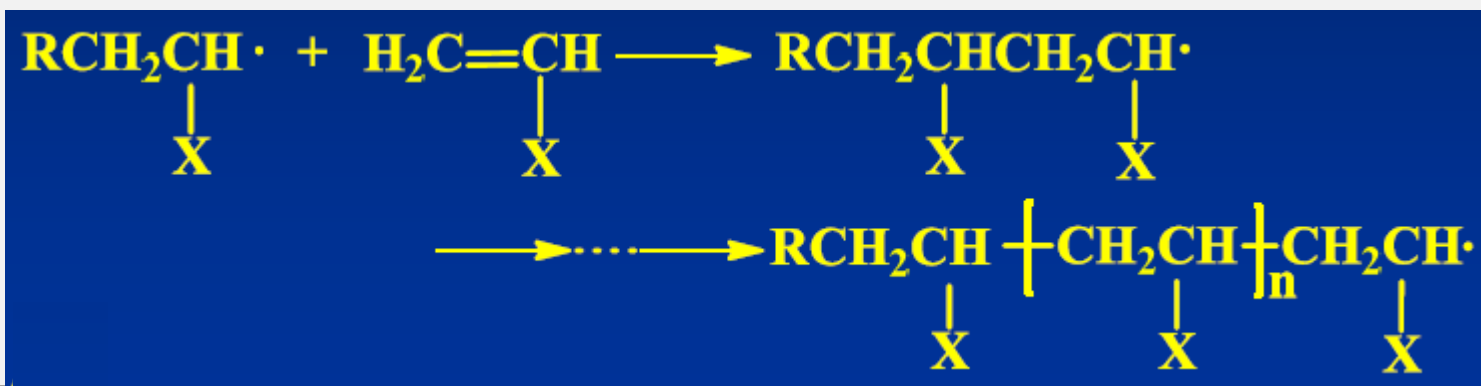


特点：

- 放热反应（Exothermal Reaction）；
- 活化能低，约20~34 kJ/mol；
- 反应速率大，与后继的链增长的反应相当。

## (2) 链增长 (Chain Propagation) :

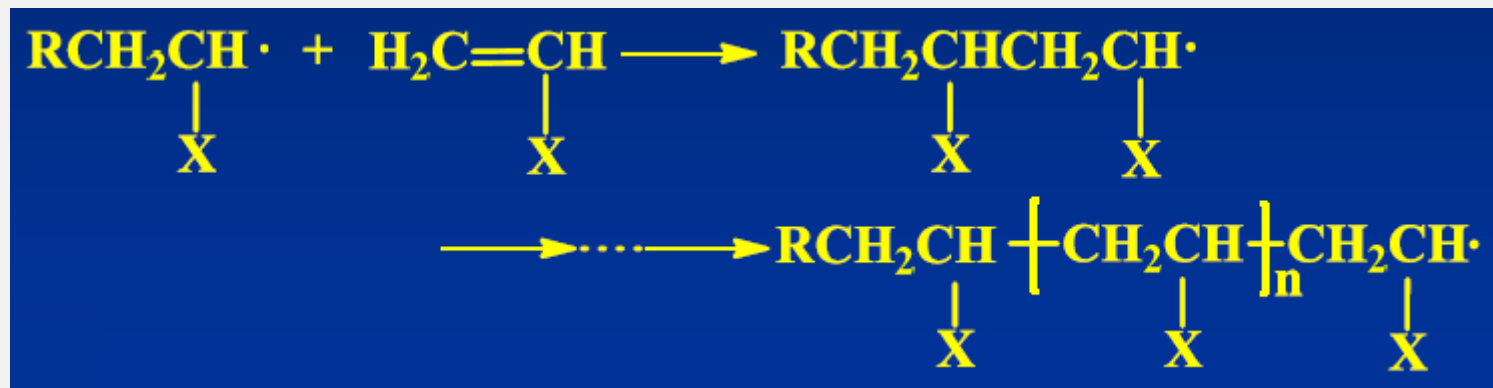
单体自由基打开烯类分子的 $\pi$ 键，加成，形成新自由基。新自由基的活性并不衰减，继续加成，形成更多的链自由基。



特点:

- 强放热，一般烯类聚合物热为：55~95 kJ/mol；
- 活化能低，约20~34 kJ/mol；
- 增长极快，随机终止。

自由基聚合反应中，结构单元间的连接存在“头—尾” head-to-tail、“头—头”（或“尾—尾”） head-to-head or tail-to-tail 两种可能的形式，一般以头—尾结构为主。



原因：

(1) **head-to-tail** 连接时，自由基上的独电子与取代基构成共轭体系，使自由基稳定。而**head-to-head**连接时无**共轭效应**，自由基不稳定。两者活化能相差34 ~ 42 kJ/mol。

(2) 以**head-to-tail**方式结合时，空间**位阻**要比**head-to-head**方式结合时的小，故有利于头尾结合。

### (3) 链终止 (Chain Termination) :

自由基活性高, 难孤立存在, 易相互作用而终止。链自由基失去活性形成稳定聚合物的反应称为链终止反应, 一般为双基终止。

链终止的特点:

- 活化能很低, 仅8~21kJ/mol, 甚至为零;
- 终止速率常数极高;
- 但双基终止易受扩散控制

可以分为偶合终止(Termination by Coupling)和岐化终止(Termination by Disproportionation)。

► 偶合终止 (Coupling)：两链自由基独电子相互结合成共价键的终止反应。

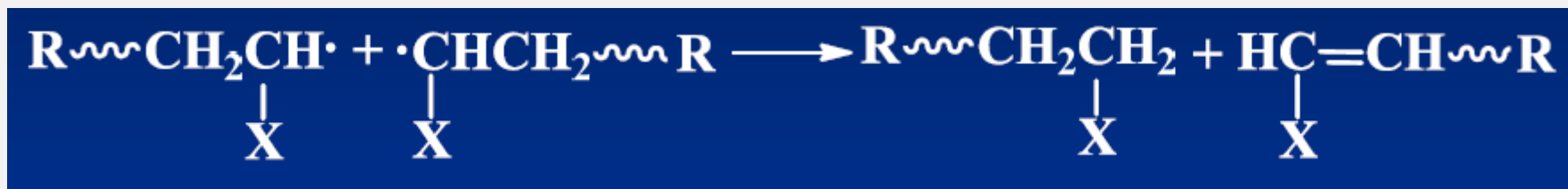


偶合终止的结果：

出现头-头链接，大分子的聚合度是链自由基结构单元数的2倍。

大分子两端均为引发剂残基。

► 歧化终止 (**Disproportionation**) : 某自由基夺取另一自由基氢原子或其它原子的终止反应。



歧化终止的结果:

大分子的聚合度与链自由基的单元数相同;

每个大分子只有一端为引发剂残基, 另一端为饱和或不饱和 (两者各半) 。



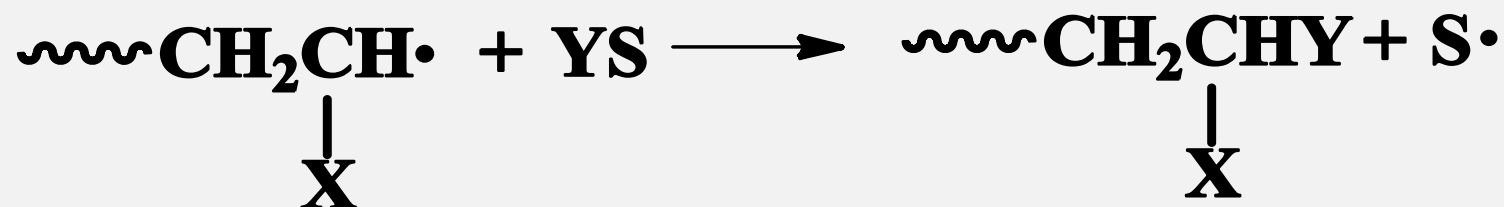
## 链终止和链增长是一对竞争反应

仅从一对自由基双基终止与自由基/单体分子的增长进行比较，终止显然比增长快。

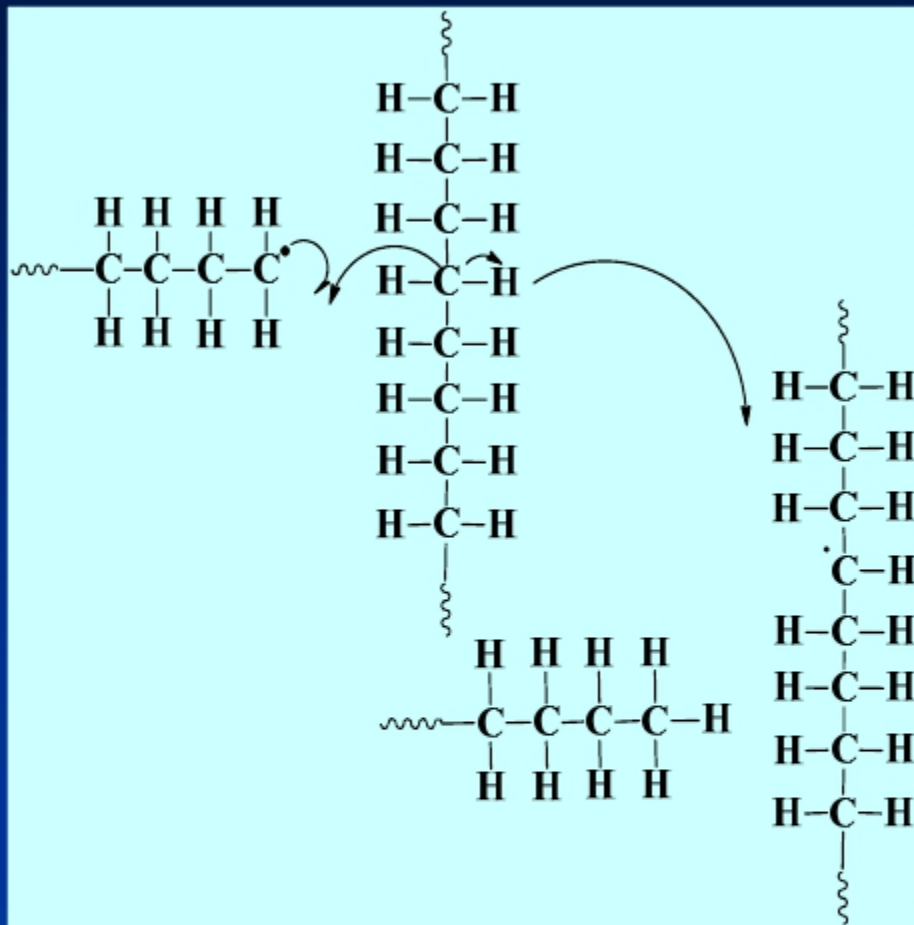
但对整个体系，单体浓度远大于自由基浓度，结果，增长速率要比终止速率大得多。否则，不可能形成高聚物。

#### (4) 链转移 (Chain Transfer)

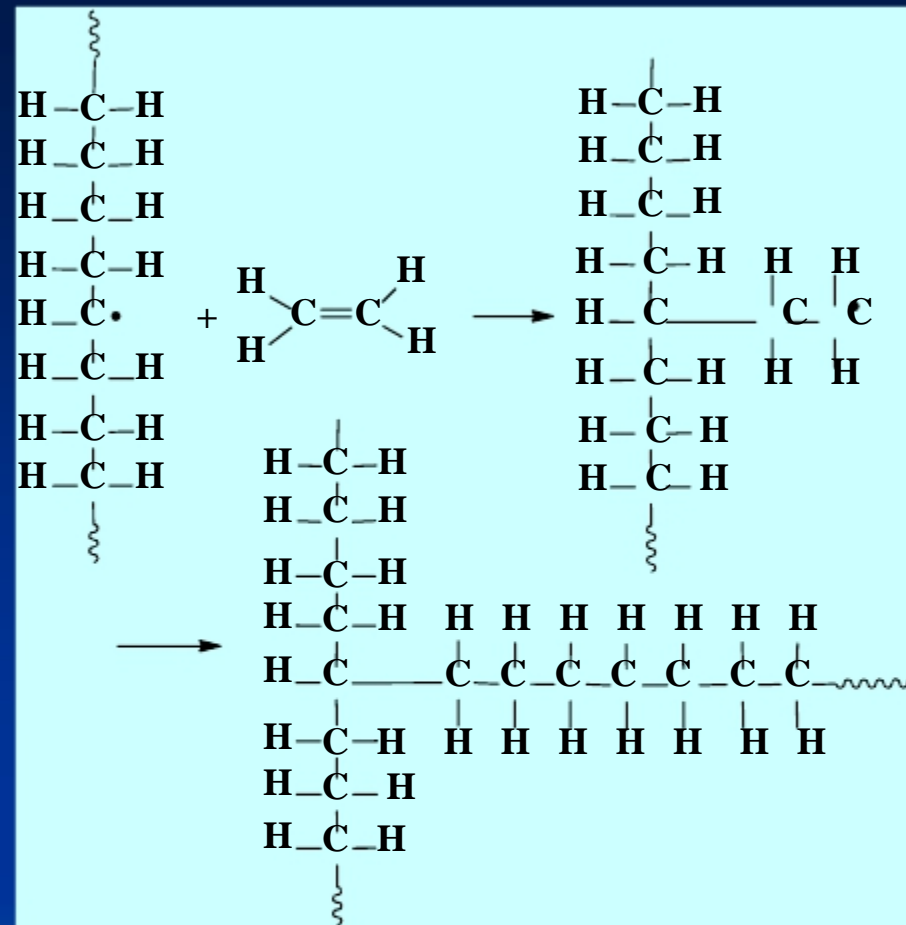
链自由基从单体、溶剂、引发剂、大分子上夺取原子而终止，而失去原子的分子成为自由基继续新的增长，使聚合反应继续进行的过程，称为“链转移反应”。



阻聚作用：自由基向某些物质转移后，就不能再引发单体聚合，最后失活终止，产生诱导期的现象。具有阻聚作用的化合物称作阻聚剂。



向大分子转移

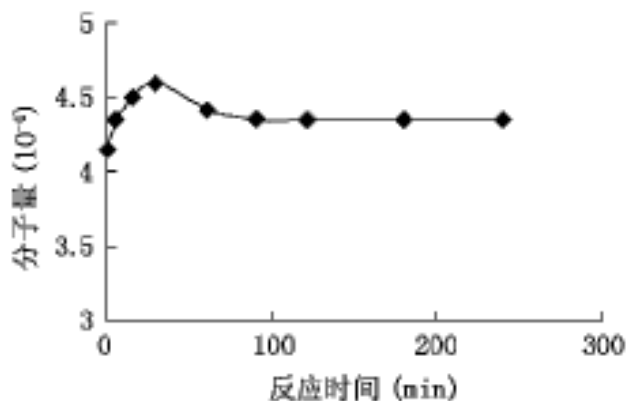


向单体转移

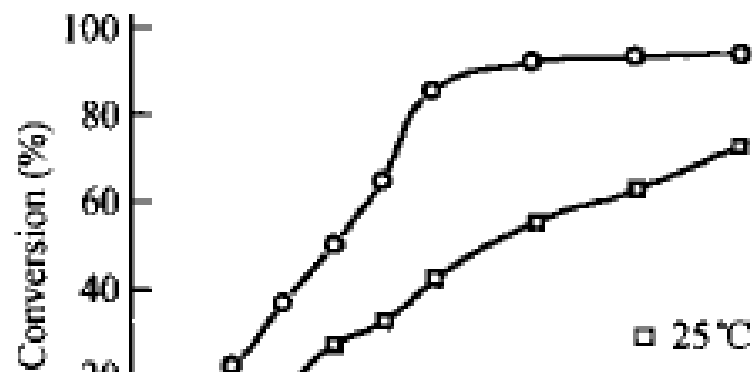
### 3.4.3 自由基聚合特征

#### (Characteristic of free radical polymerization)

- 自由基聚合微观历程可分为链引发、链增长、链终止等基元反应，**显示出慢引发、快增长、速终止**的动力学特征，**所以链引发是控制速率的关键步骤**。
- 少量阻聚剂（0.01 ~ 0.1%）足以使自由基聚合终止。



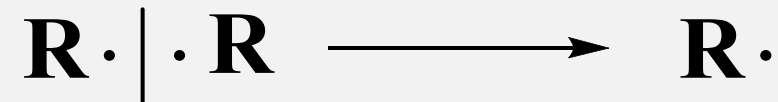
- 反应速率快，聚合度或分子量不随聚合时间变化。



- 单体逐步消耗，聚合时间延长，主要提高转化率，对分子量影响较小。

### 3.5 Initiation

引发剂：分子结构上具有弱键、易均裂产生自由基进而引发单体聚合的物质。



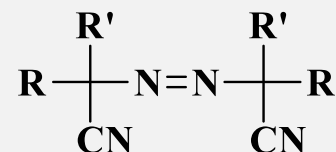
#### Classification of initiator

偶氮化合物 (Azo Compound)

过氧化物 (Peroxide)

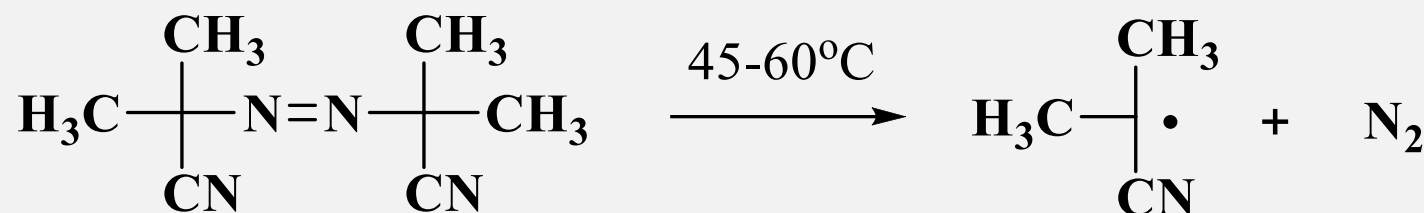
氧化—还原体系 (Redox System)

# 1. 偶氮类引发剂 (Azo Initiator)



R、R' 为烷基，结构可对称或不对称

## 偶氮二异丁腈AIBN (2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile)

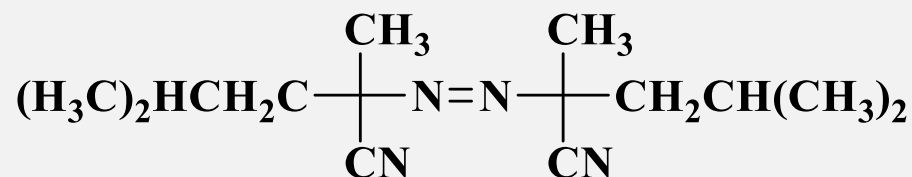


异丁腈自由基

特点:

- ✓ 呈一级反应，只产生一种自由基；
- ✓ 分解速率慢， $k_d=10^{-5} \sim 10^{-6}$  ( $50 \sim 60^\circ\text{C}$ )，活性低；
- ✓ 较稳定，可以安全贮存；
- ✓ 有毒。

偶氮二异庚腈，ABVN



活性高

## 2. 过氧类引发剂 (Peroxide Initiator)

最简单的过氧化物：过氧化氢 hydrogen peroxide 。  
活化能较高， **220 kJ/mol**，一般不单独用作引发剂。

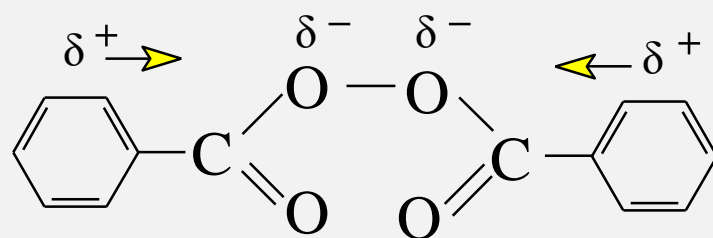


过氧化氢分子中一个氢原子被有机基团取代，称为“氢过氧化物”，两个氢原子被取代，称为“有机过氧化物” (**Organic Peroxides**)。均可用作自由基引发剂。

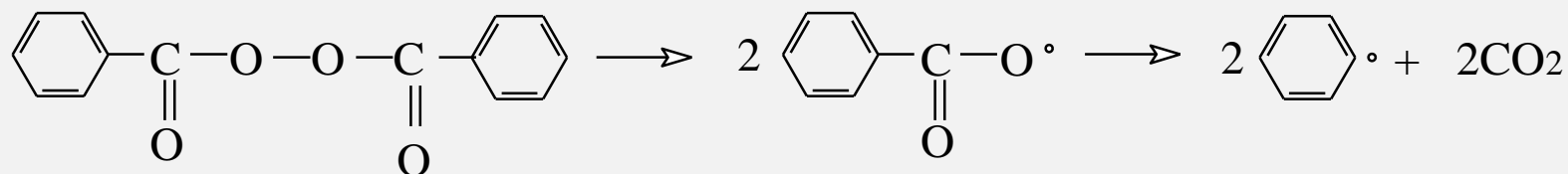
过氧化类引发剂的典型代表：

过氧化二苯甲酰 (Dibenzoyl peroxide, **BPO**)

分解温度： **60 ~ 80°C**，解离能**124kJ/mol**。



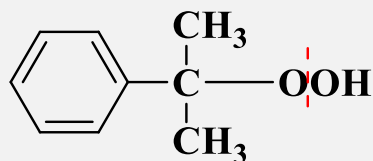
BPO decompose to **benzoyloxy free radicals**, and , in certain solvents, also further to **phenyl free radicals**.



**BPO**的分解分两步，第一步分解成**苯甲酰自由基**，第二步分解成**苯基自由基**，并放出**CO<sub>2</sub>**。

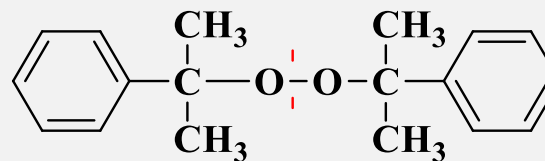


Other frequently used industrial initiators have the following constitutional formulas:



**Cumyl hydroperoxide**

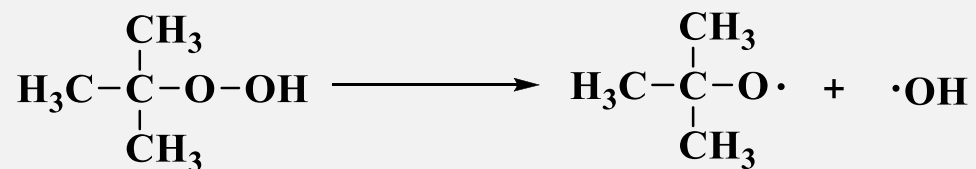
氢过氧化异丙苯



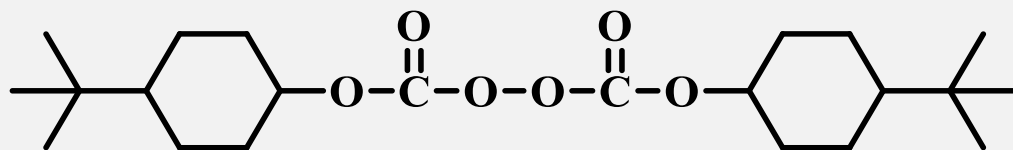
**Dicumyl peroxide**

过氧化二异丙苯

Hydroperoxides such as *t*-butyl and cumyl hydroperoxides:



新近发展的高活性引发剂有**过氧化二碳酸酯**类。




*bis*(4-*t*-butylcyclohexyl) **peroxidicarbonate** (BCP)

双（4-叔丁基环己基）过氧化二碳酸酯

偶氮类引发剂和有机过氧化类  
引发剂均属于**油溶性引发剂**  
(Oil-soluble Initiators).

用于



本体聚合 Bulk Polymerization

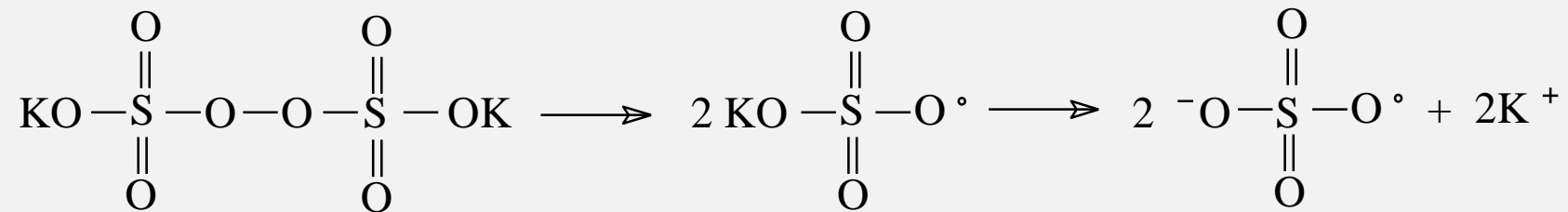
悬浮聚合 Suspension Polymerization

溶液聚合 Solution Polymerization

# 无机过氧化物引发剂 (Inorganic Peroxides)

最常用：水溶性过硫酸盐 (**Persulfate**)

典型代表：过硫酸钾 (Potassium persulfate, **KSP**) 和过硫酸铵 (Ammonium persulfate, **ASP**)



过硫酸盐可单独使用，但更普遍的是与适当的还原剂构成氧化还原体系，可在室温或更低的温度下引发聚合。

过硫酸钾和过硫酸铵的性质相近，可互换使用。

### c) 氧化-还原体系引发剂 (**Redox Initiator**)

将有机或无机过氧化物与还原剂复合，可组成氧化—还原引发体系。

优点：活化能低 ( $40 \sim 60\text{kJ/mol}$ )，引发温度低 ( $0 \sim 50^\circ\text{C}$ )，聚合速率大。

## 水溶性氧化—还原体系

- 氧化剂 (Oxidant)** : 过氧化氢、过硫酸盐、  
氢过氧化物等。
- 还原剂 (Reductant)** : 无机还原剂和有机还原剂  
(醇、胺、草酸、葡萄糖等) 。

主要有过氧化氢体系和过硫酸盐体系，这种引发体系用于**水溶液聚合和乳液聚合**

## 油溶性氧化—还原体系

{ 氧化剂：氢过氧化物、过氧化二烷基、过氧化二酰基等。  
还原剂：叔胺、环烷酸盐、硫醇、有机金属化合物（如三乙基铝、三乙基硼）等。

常用的油溶性引发体系：有机过氧化物和叔胺体系，如：过氧化二苯甲酰和N,N'—二甲基苯胺。这种体系主要用于溶液聚合和本体聚合。

- Initiation reaction (decomposition) is the **key reaction** in free radical polymerization (慢引发、快增长、速终止) ;
- How to study the **kinetics** of decomposition of initiators?
- Which **parameters** would affect the decomposition of initiators? (Time? Temperature?)



- 动力学方程式----即化学反应速率方程式，表示反应速度和浓度等参数之间的关系；或表示浓度等与实践关系的方程式；

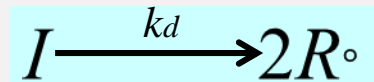
$$R \sim [I] \qquad [M] \sim t$$

- 基元反应----反应物分子在碰撞中一步直接转化为生成物分子的反应，称为基元反应。基元反应的速度与反应物浓度的乘积成正比，其中各浓度的方次就是反应式中各相应物质的系数。

## 2) 引发剂分解动力学 (Kinetics of Initiator Decomposition)

研究引发剂浓度与时间、温度的定量关系

引发剂的分解反应为动力学一级反应，  
即分解速率 $R_d$ 与引发剂浓度 $[I]$ 成正比。



$$R_d \equiv - \frac{d[I]}{dt} = k_d [I]$$

$k_d$ : 引发剂分解速率常数,  
单位: 时间<sup>-1</sup>, s<sup>-1</sup>, min<sup>-1</sup>, h<sup>-1</sup>

积分得:  $\ln \frac{[I]}{[I]_0} = -k_d t$

式中 $[I]_0$ 、 $[I]$ : 引发剂  
起始浓度和分解时间为  
 $t$  时的浓度, mol/l。

表明引发剂浓度随时间成指数衰减。

## 半衰期 ( $t_{1/2}$ ) (Half Life)

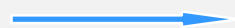
引发剂分解为一级反应，常用半衰期来衡量反应速率的大小。

半衰期：引发剂分解起至起始浓度一半所需的时间，以 $t_{1/2}$ 表示。

$t_{1/2}$ 与 $k_d$ 的关系：

The differences in the decomposition rates of various initiators can be conveniently expressed in terms of the initiator **half-life**, defined as the time for the concentration of **I** to decrease **to one half its original value**.

$$-k_d t = \ln \frac{[I]}{[I]_0} = -\ln 2$$



$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{0.693}{k_d}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d} \longrightarrow t_{1/2} \propto \frac{1}{k_d}$$

分解速率常数或半衰期可用来表示引发剂的活性。

分解速率越大，或半衰期越短，表示引发剂的活性

越大,与[I]无关。

$t_{1/2} \geq 6\text{h}$ ，低活性

$t_{1/2} \leq 1\text{h}$ ，高活性

$6\text{h} > t_{1/2} > 1\text{h}$ ，中等活性

The differences in the rates of decomposition of the various initiators are related to differences in the structures of the initiators and of the radicals produced.  $k_d$  increases in the order:

**R = allyl, benzyl > tertiary > secondary > primary**

**实际应用时，常选择半衰期与聚合时间相**

**当的引发剂。**

- If the half-life time of this initiator under the experimental conditions chosen is long as compared with the duration of the polymerization process, the initiator concentration can be assumed to **be constant**.
- In fact, the initiator concentration can also be maintained constant by **continuously adding** it to the reaction mixture at a rate equal to its decomposition rate.

引发剂分解速率常数 $k_d$ 与温度有着很大的关系，其变化规律符合Arrhenius公式，即：

$$k_d = A_d e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (3-18)$$

$$\ln k_d = \ln A_d - \frac{E_d}{RT} \quad (3-19)$$

$E_d$ 为引发剂的分解活化能，可以通过测定不同温度下引发剂的分解速率常数 $k_d$ ，并作 $\ln k_d$ 与 $1/T$ 的图，从图的斜率得到分解活化能 $E_d$ 的数值，截距获得常数 $A_d$ 的值。

$$\begin{aligned} K_d &\text{ 约 } 10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}; \\ E_d &\text{ 约 } 105 \sim 150 \text{ kJ/mol}; \\ A_d &\text{ 约 } 10^{13} \sim 10^{14} \text{ 左右。} \end{aligned}$$

### 3) 引发剂效率 (Initiation Efficiency, $f$ )

$f$ : 用于引发聚合的引发剂占所消耗的引发剂总量的分率成为引发剂效率

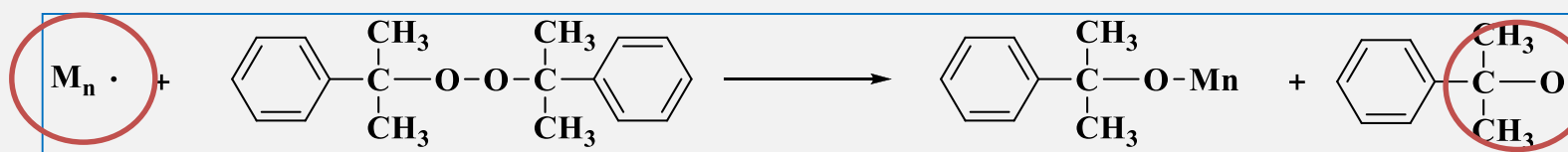
主要是因为引发过程中诱导分解 (或/和) 笼蔽效应伴随的副反应损耗了一部分的引发剂。  $f$ : 一般为  $0.5 \sim 0.8$ ,

Not all the free radicals formed actually start a polymer chain. There is wastage of initiator due to two reactions. One is the **induced decomposition** or initiator by the attack of propagating radicals on the initiator. Another is the side reactions of the radicals formed in the primary step of initiator decomposition, **“cage” effect.**

# 诱导分解 (Induced Decomposition)

实质上是自由基向引发剂的转移反应，使自由基终止，产生新自由基，自由基数目无增减，但消耗一分子引发剂，使引发剂效率降低。

1:1



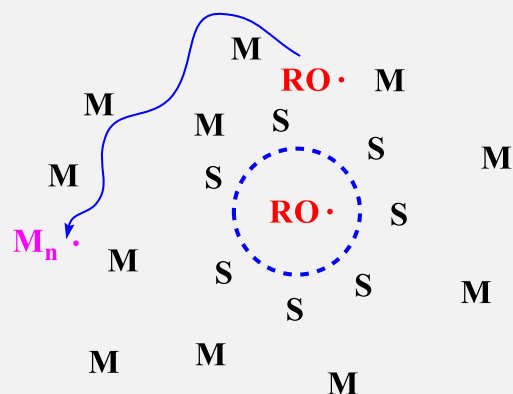
诱导分解的影响因素:

引发剂种类: AIBN无诱导分解, 而ROOH特别容易诱导分解;

引发剂浓度: 浓度大易诱导分解;

单体的相对活性

# 笼蔽效应 (Cage Effect)



当体系中引发剂浓度较低时，引发剂分子处于单体或溶剂的包围中而不能发挥作用，**称为笼蔽效应**。自由基在单体或溶剂的“笼子”中的平均寿命约为 $10^{-11} \sim 10^{-9}$ ，如来不及扩散出笼子，就可能发生副反应，形成稳定分子。结果是消耗了引发剂，降低了引发剂效率。

**大多数引发剂均可观察到这些现象，偶氮类引发剂易发生。**



## 4) 引发剂的选择 Initiator selection

### a) 根据聚合方法选择:

#### **Based on polymerization method**

本体、悬浮和溶液聚合宜采用偶氮类或过氧化类油溶性引发剂，乳液聚合和水溶液聚合应采用过硫酸盐、氢过氧化物或氧化还原引发剂。

### b) 根据聚合温度选择:

#### **Based on polymerization temperature**

选择 $t_{1/2}$ 与聚合时间同数量级或相当的引发剂。

聚合温度高，选用低活性或中等活性的引发剂。

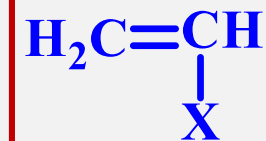
聚合温度低，则选用高活性的引发剂。

# 自由基聚合

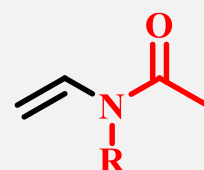
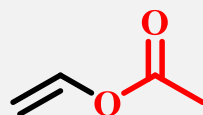
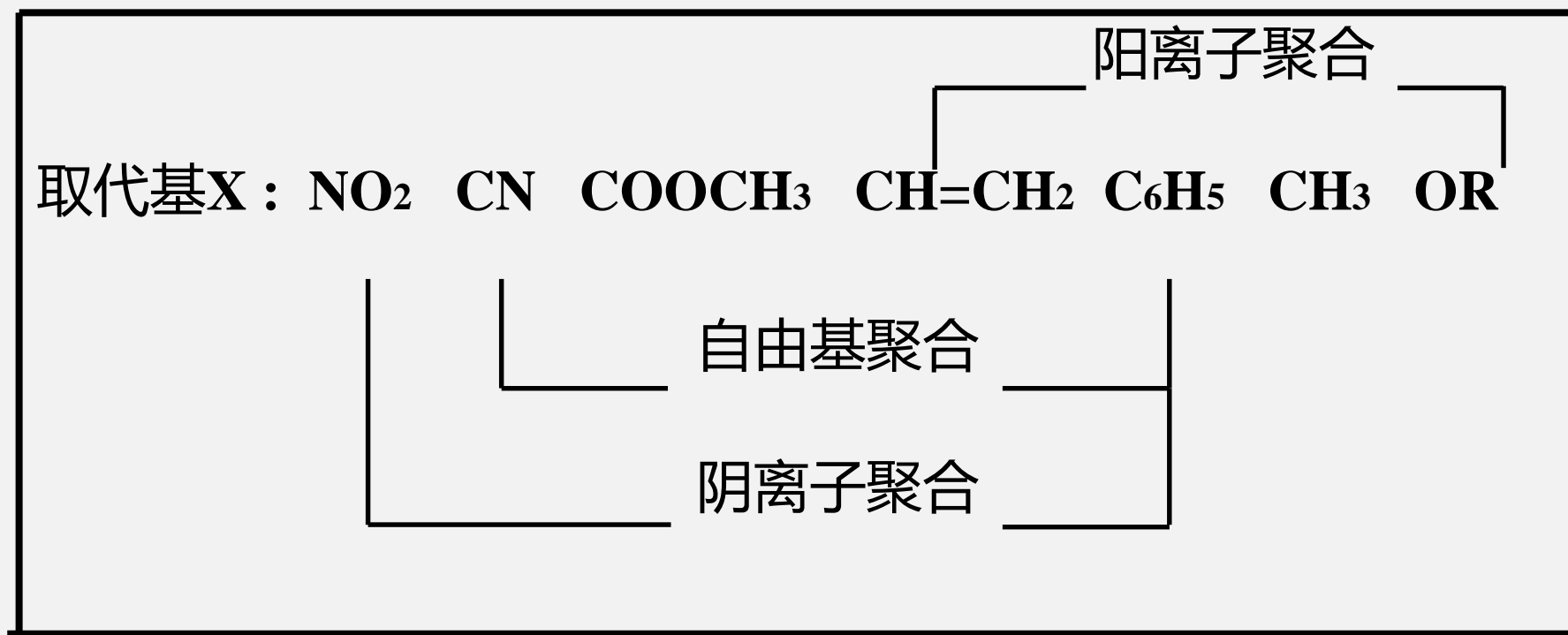
- 连锁聚合
- 基元反应：引发、增长、终止
- 多数烯类单体可以进行聚合
  - 电子效应
  - 位阻效应
    - 单取代烯类单体可聚合
    - 对称双取代单体难聚合
    - 不对称双取代单体可聚合
- 聚合热力学、聚合-解聚平衡

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

# 乙烯基单体对聚合机理的选择



依据单烯 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 中取代基 $\text{X}$ 电负性次序和聚合倾向的关系排列如下：



??

Radical

## 3.4.2 自由基聚合机理

### 链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应

#### (1) 链引发 (Chain Initiation)

特点:

- 吸热反应 (Endothermal Reaction) ;
- 活化能 (Activation Energy) 高,  $105\sim150\text{kJ/mol}$ ;
- 反应速率小, 分解速率常数仅  $10^{-4}\sim10^{-6}\text{ s}^{-1}$ 。

#### (2) 链增长 (Chain Propagation) :

特点:

- 强放热, 一般烯类聚合物热为:  $55\sim95\text{ kJ/mol}$ ;
- 活化能低, 约  $20\sim34\text{ kJ/mol}$ ;
- 增长极快, 随机终止。

#### (3) 链终止 (Chain Termination) :

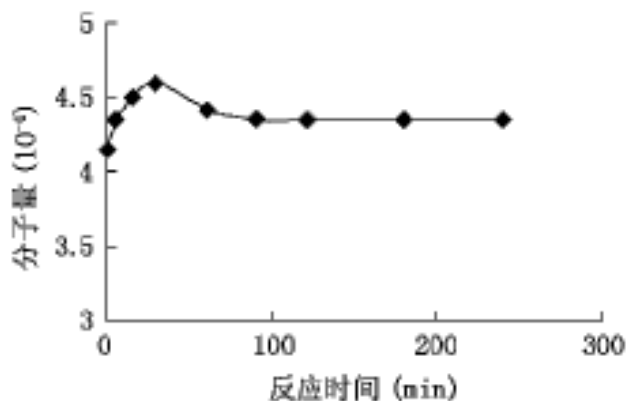
链终止的特点:

- 活化能很低, 仅  $8\sim21\text{kJ/mol}$ , 甚至为零;
- 终止速率常数极高;
- 但双基终止易受扩散控制

### 3.4.3 自由基聚合特征

#### (Characteristic of free radical polymerization)

- 自由基聚合微观历程可分为链引发、链增长、链终止等基元反应，**显示出慢引发、快增长、速终止**的动力学特征，**所以链引发是控制速率的关键步骤**。
- 少量阻聚剂（0.01 ~ 0.1%）足以使自由基聚合终止。



- 反应速率快，聚合度或分子量不随聚合时间变化。

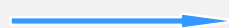


- 单体逐步消耗，聚合时间延长，主要提高转化率，对分子量影响较小。

# 引发

- 引发剂：AIBN，BPO
- 半衰期：

$$-k_d t = \ln \frac{[I]}{[I]_0} = -\ln 2$$



$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{0.693}{k_d}$$

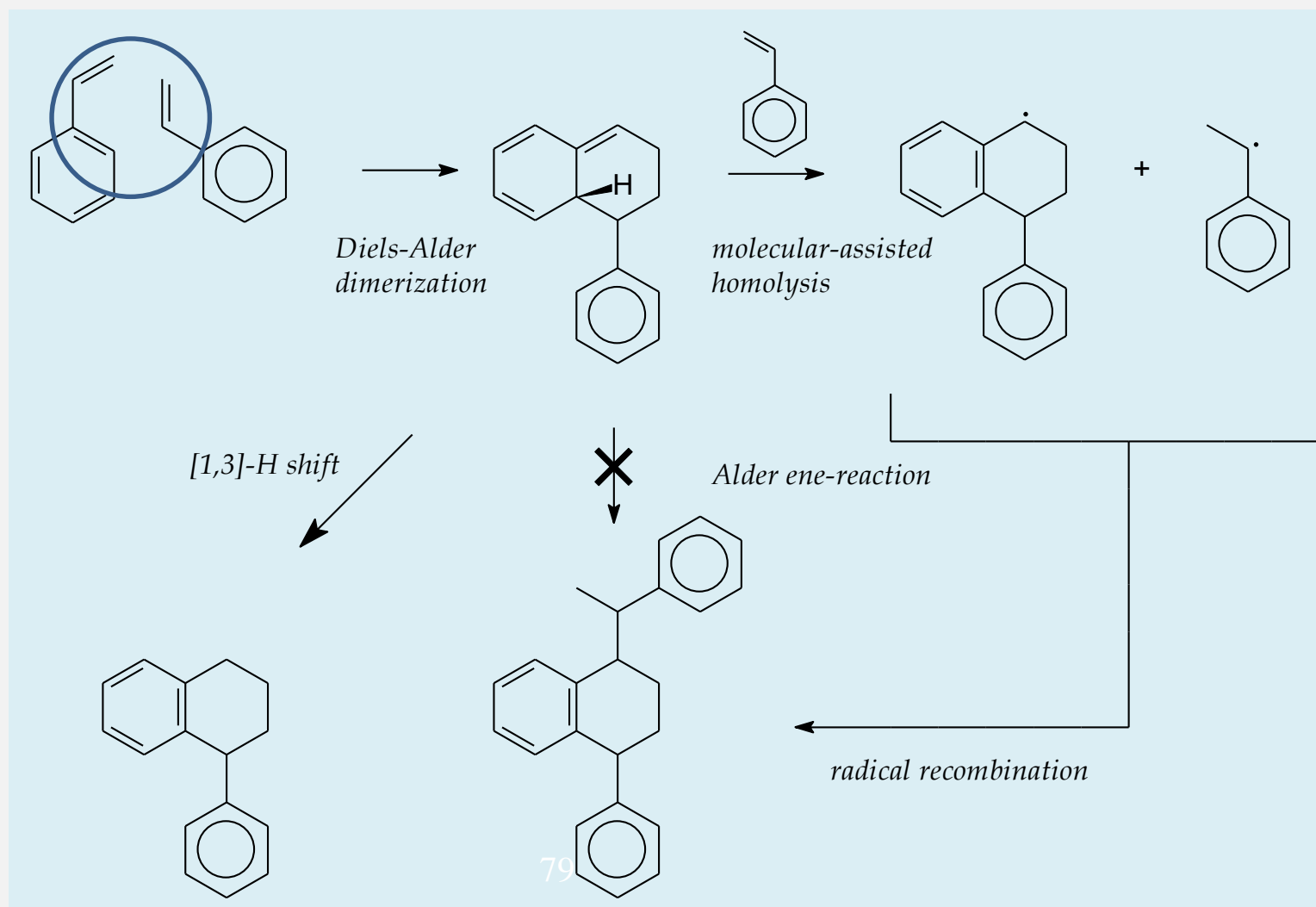
- 引发效率：

$f$ ：用于引发聚合的引发剂占所消耗的引发剂总量的分率成为引发剂效率

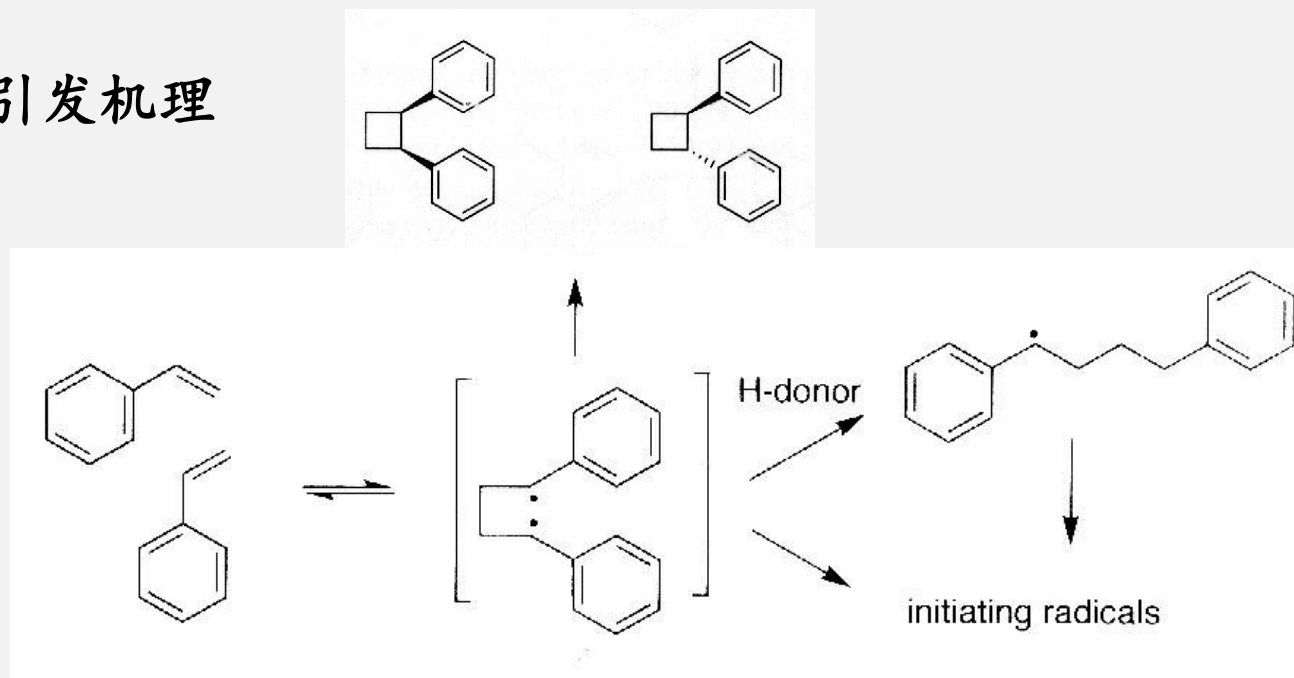
- 笼闭效应
- 诱导分解

## 2. 热引发 (苯乙烯单体在高温下的自发聚合)

苯乙烯的热引发为二步、三分子机理:



## 另一种可能存在的双分子引发机理



引发速率  $\propto [M]^3$

反应温度：100 - 150 °C

特点

聚合物纯度高（无残留引发剂）；

速率不高；

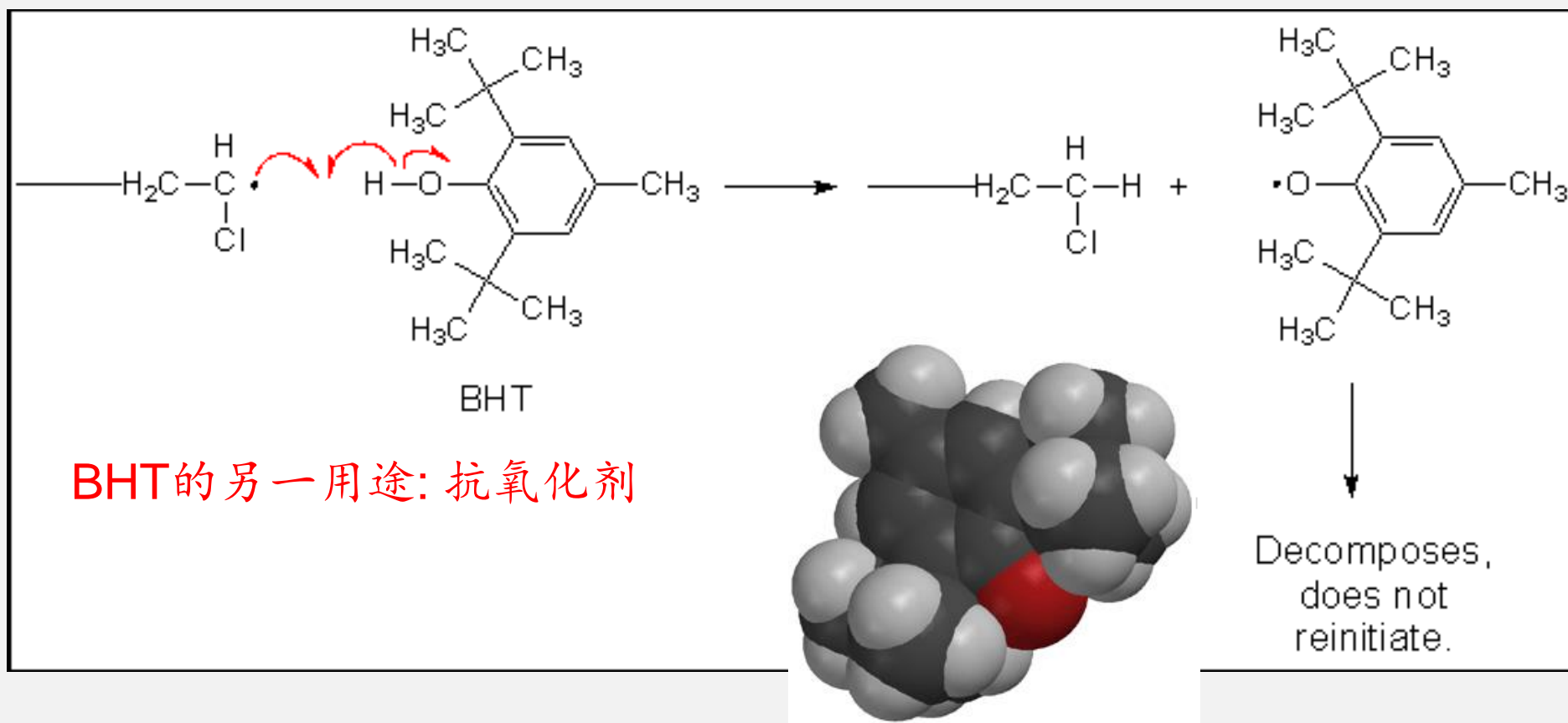
可热引发单体（St, MMA 等）的贮存：

需加阻聚剂防止苯乙烯在室温贮存期间发生自聚。

热引发的工业应用：主要是苯乙烯的本体聚合（制备高纯度聚合物）



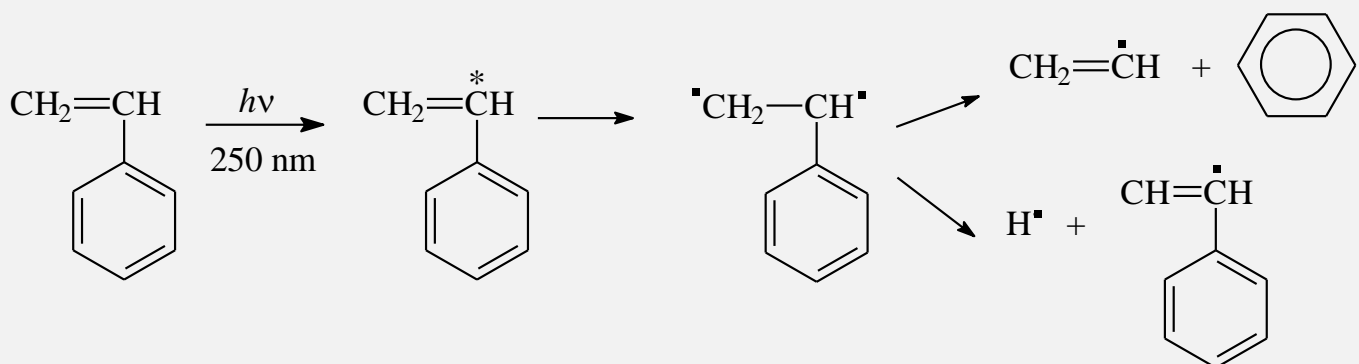
## 苯乙烯等易热引发自聚的单体常添加酚类阻聚剂



### 3. 光引发

原理：单体或光敏剂吸收光子（紫外或可见区）后发生均裂，产生自由基，引发聚合。

#### 1) 直接光引发（适用于少数单体）



引发速率： $R_i = 2 \phi I_a = 2 \phi \epsilon I_o [M]$

- $\phi$  --- 引发效率(量子产率，为每个光子引起反应的次数，一般为0.01-0.1)；
- $I_a$  --- 吸收光强度(与入射光强成正比， $\propto \epsilon$ )；
- 系数 2 -- 表示一个光子产生两个自由基。

可直接光引发聚合的单体：丙烯酰胺，丙烯腈，丙烯酸， 丙烯酸酯等

## 2) 光敏聚合 (适用于各种单体)

### 直接光敏引发:

光敏引发剂 (S) 吸收光子产生自由基, 引发聚合



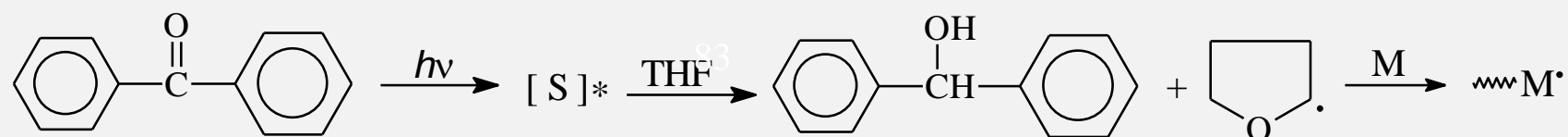
特点:

- ◆ 引发效率高于单体直接引发;
- ◆ 可使用波长较长的光源 (可见光);

常用的光敏剂: 安息香及醚类



间接光敏引发: 光敏剂吸收的光能量传递给另一分子后再产生自由基



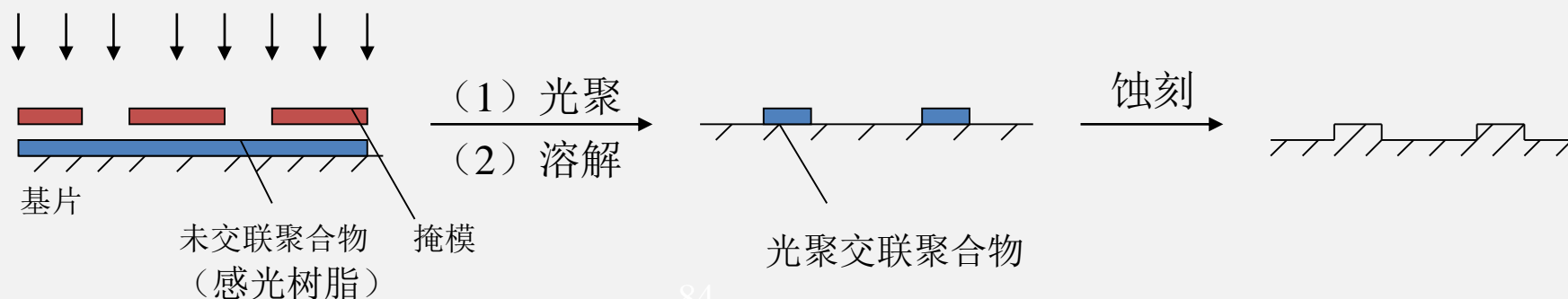
间接光引发聚合的引发速率:

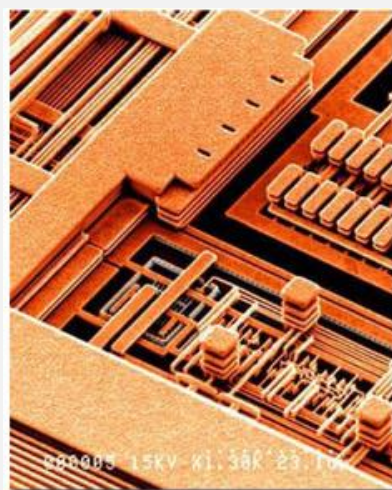
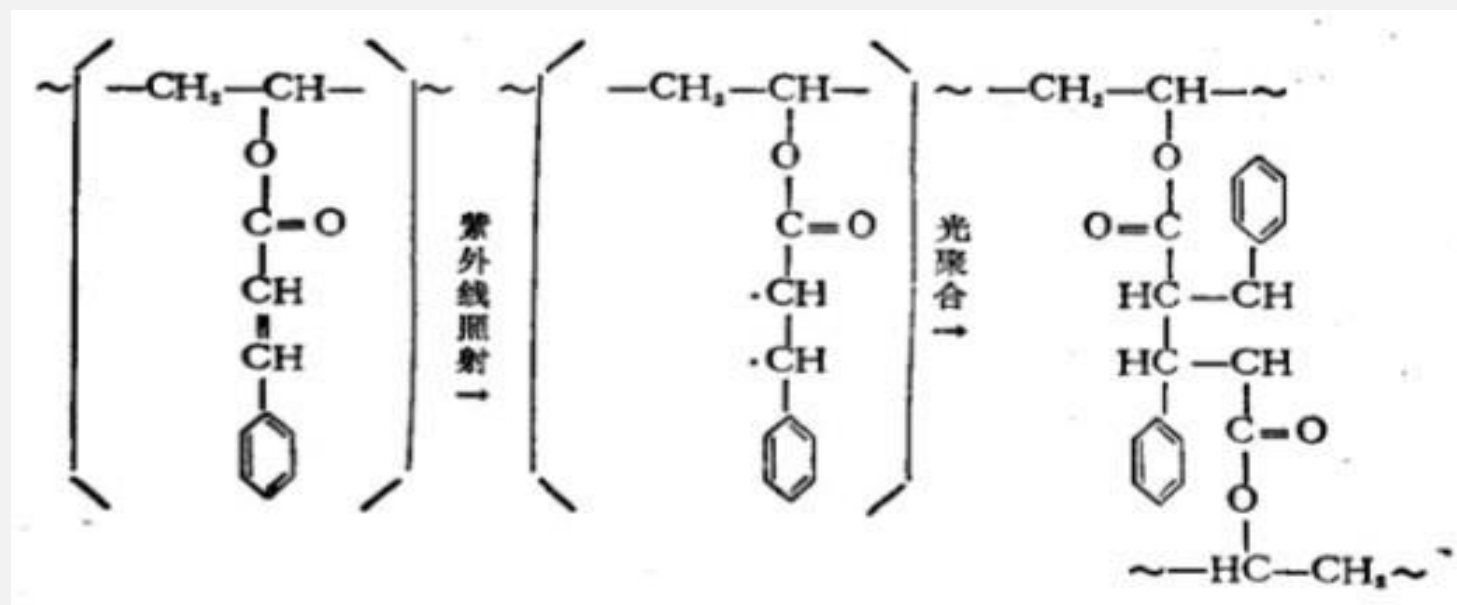
$$R_i = 2 \phi \varepsilon I_0 [S] \quad (\varepsilon \text{ -- 光敏剂S的消光系数})$$

光引发聚合的特点:

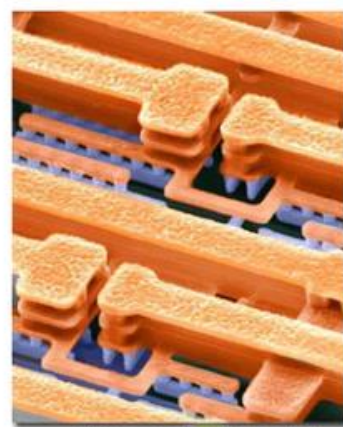
- ◆ 可方便地控制自由基的产生, 利用于测定聚合动力学参数等基础研究;
- ◆ 可在较低温度下进行聚合;
- ◆ 产物较纯净;
- ◆ 光不易透过厚的单体层, 仅适于制备薄膜类产品 (如: 表面改性)。

工业应用实例: 印刷电路版和集成电路制造

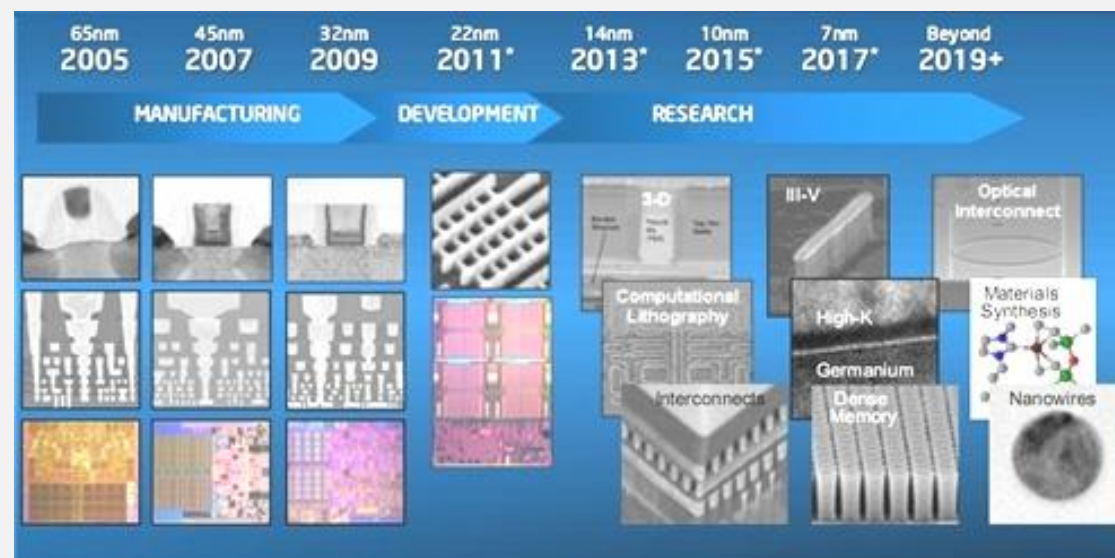




SEM view of Copper Interconnect  
(IBM Microelectronics)



SEM view of Copper Interconnect  
(IBM Microelectronics)

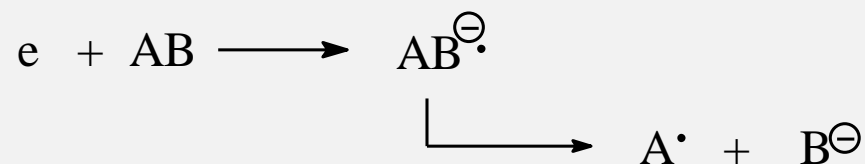
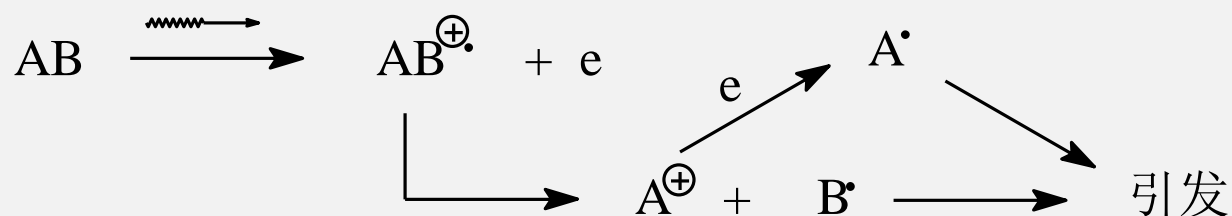


## 4. 辐射聚合

常用的高能射线：

- ◆  $\gamma$  射线 ( $\lambda = 0.5 - 0.001 \text{ A}$ ) ;
- ◆ X-射线 ( $\lambda = 100 - 0.1 \text{ A}$ ) ;
- ◆  $\beta$ -射线 (高能电子流) ;  $\alpha$ -射线 (氦核流) ; 中子流; 等。

(可将分子的外层电子打出, 形成离子自由基, 引发聚合)



特点：

- ◆ 可用于固相聚合 (穿透力强) ;
- ◆ 引发过程的微观机理复杂;
- ◆ 可同时引起聚合物降解、交联等反应。

重要工业应用： 辐照交联法强化高性能电缆的护套和绝缘层

## 5. 电化学聚合

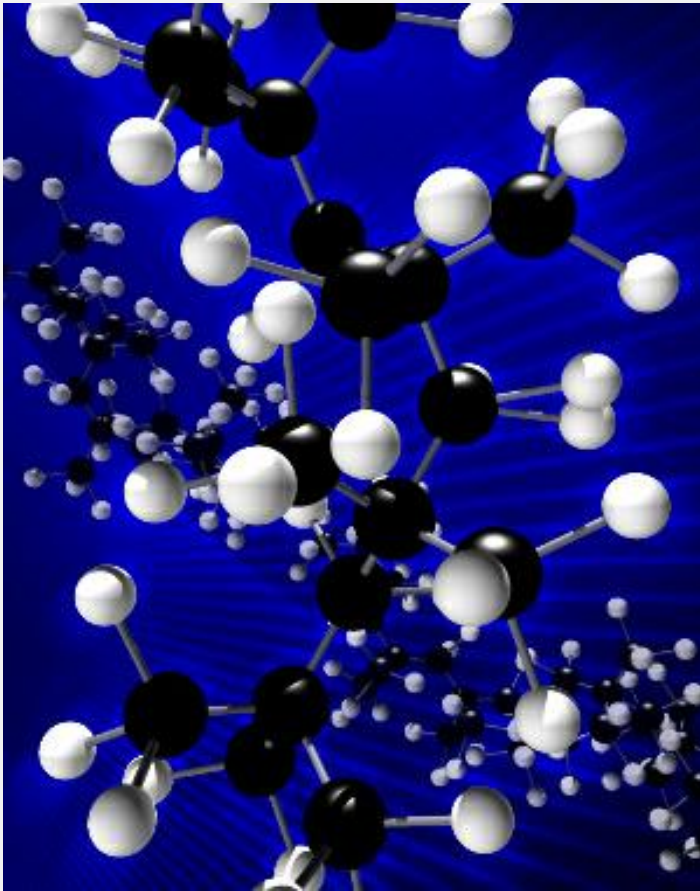
- ❑ 原理：对含单体和电解质的电解池两极施加电压，则单体在阴极获得一个电子成为阴离子自由基，在阳极可失去电子成为阳离子自由基，二者均可能引发自由基聚合或离子聚合。
- ❑ 电化学聚合的主要用途：在金属表面形成高分子薄层，或制备特殊结构和性能的聚合物薄膜。

小结：

应根据具体的聚合体系和特殊要求选择引发方式。

**电化学反应：当前研究的热点：电化学聚合研究相当少！**





# Polymerization

Rate of Polymerization  
Molecular weight of Polymers



**Kinetics investigation**

Concentration of monomer, initiator;  
Temperature

A kinetic model should be based on a **physically meaningful** reaction mechanism.



## 3.7 聚合速率 (Rate of Polymerization)

### 3.7.1 概述

$$-\frac{d[M]}{dt}$$

$$\frac{d[P]}{dt}$$

$R_p$ : 单位时间内单体消耗量或聚合物的生成量, mol/Ls

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

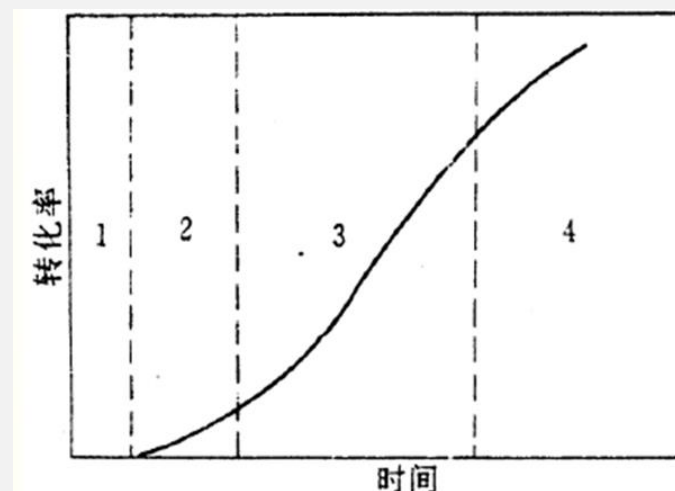
聚合速率的理论意义

转化率(Conversion): 参加反应的单体量占总单体量的百分比。

可用C ~ t 曲线表示聚合过程中速率的变化

通常呈S型。据此, 可将聚合过程分为:

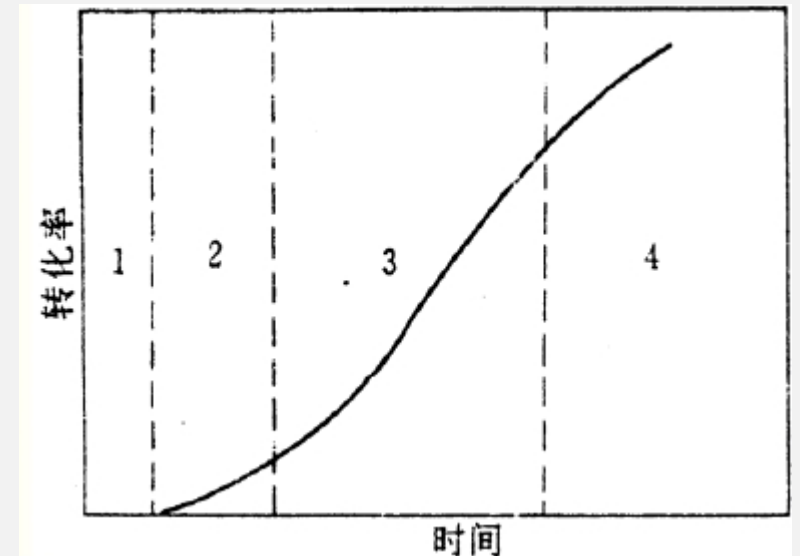
1—诱导期; 2—聚合初期;  
3—聚合中期; 4—聚合后期



## a. 诱导期 (Induction Period)

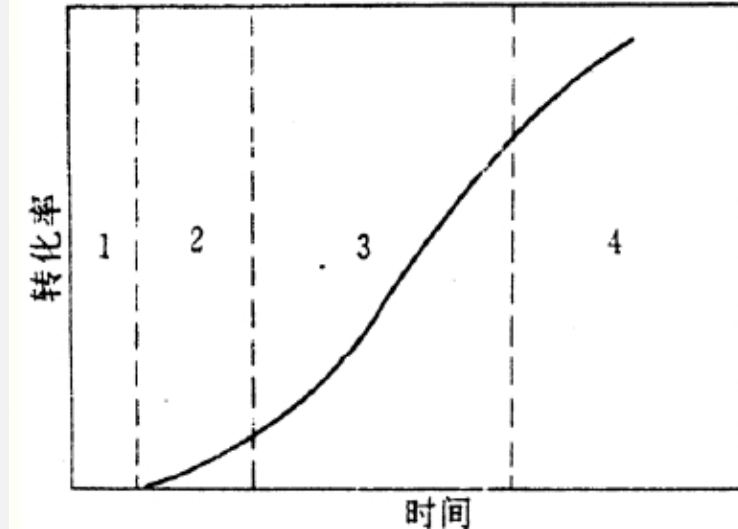
反应开始时，体系中的杂质使初级自由基终止，无聚合物形成。

特点：曲线不通过原点。



若体系纯度高，无阻聚杂质，则无诱导期。

可通过精制单体、反应釜内通过 $N_2$ 等消除或减少杂质，缩短或消除诱导期。



**b. 聚合初期 (Beginning Period)**

诱导期后,  $C$ 在10 ~ 20%以下的阶段。

特点:  $R_p$ 不随 $t$ 而变化 ( $C \sim t$ 曲线几乎呈直线)。

**c. 聚合中期 (Middle Period)**

$C$ 达10 ~ 20%以上的阶段。  $R_p$ 逐渐增加, 出现自动加速现象, 也称加速阶段。

**d. 聚合后期 (Later Period)**

$C$ 在70%以上, 最后可达90 ~ 95%。  $R_p$ 较慢, 最后接近零, 也称减速阶段。

即: 匀速  $\longrightarrow$  加速  $\longrightarrow$  减速

### 3.7.2 微观聚合动力学研究方法

#### **Research approach of micropolymerization kinetic**

聚合动力学主要研究聚合速率、分子量与引发剂浓度、单体浓度、聚合温度等因素间的定量关系。

聚合速率可用单位时间内单体的消耗量或单位时间内聚合物的生成量来表示。

聚合速率的测定分为**直接法**和**间接法**两种。

### **(1) 直接法**

常用的有**沉淀法**。即定时从聚合容器中取样，加沉淀剂使聚合物沉淀，然后经分离、精制、干燥、称重等步骤求得聚合物量。

### **(2) 间接法**

通过聚合过程中的密度、黏度、折光率、介电常数、吸收光谱等物理量的变化间接求得聚合物量。

最常用：**膨胀计法 (Dilatometer Method)**

# 膨胀计法:

原理：聚合物的密度高于单体的密度。随聚合过程的进行，聚合体系的体积将逐渐收缩，且与转化率（C）成线性关系。

$V_m$ 、 $V_p$ 分别为单体和聚合物的体积

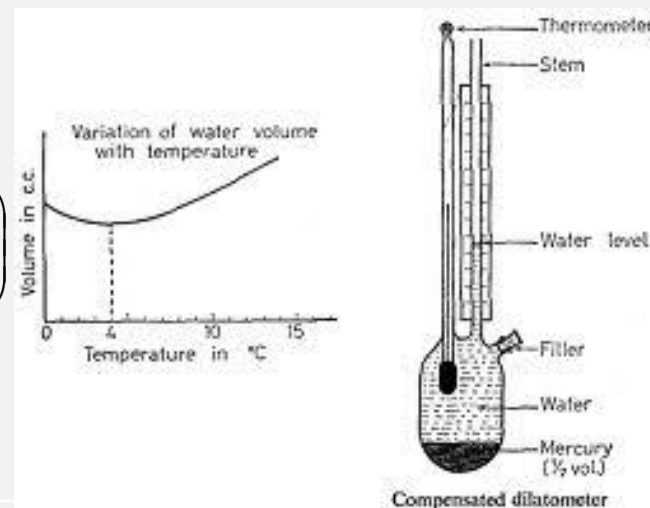
$$V = V_m + V_p = \frac{W_0(1 - C)}{d_m} + \frac{W_0 C}{d_p} = V_0 + W_0 C \left( \frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_m} \right) = V_0 + W_0 C \left( \frac{d_p - d_m}{d_m d_p} \right)$$

$$C = (V_0 - V) \frac{d_m d_p}{W_0 (d_p - d_m)} = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{d_p}{d_p - d_m} = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{1}{K}$$

$$K = \frac{d_p - d_m}{d_p} = 1 - \frac{d_m}{d_p} = 1 - \frac{v_p}{v_m} = \frac{v_m - v_p}{v_m}$$

式中 $v_m$ 、 $v_p$ 分别为单体和聚合物的比容

$K$  为转化率为100%时的体积变化率。



### 3.7.3 自由基聚合微观动力学

#### **Micro-kinetic of free radical polymerization**

研究聚合初期的反应速率与引发剂浓度、单体浓度、温度等参数的定量关系。

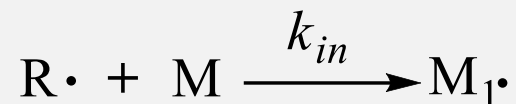
自由基聚合由链引发、链增长和链终止等基元反应组成，各基元反应对聚合总速率有不同的贡献。

根据自由基聚合机理和质量作用定律，可以由各基元反应得总聚合速率的普适方程。

# Free Radical Polymerization Mechanism

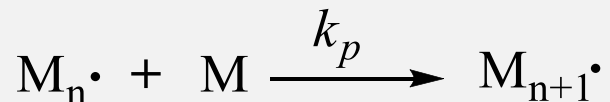
## Initiation:

---



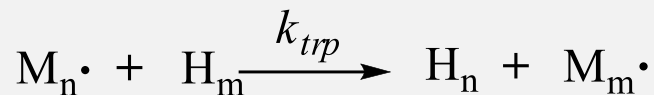
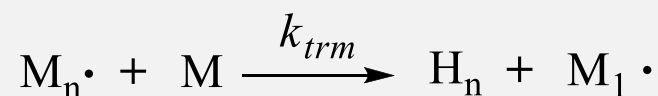
## Propagation:

---



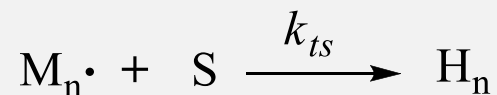
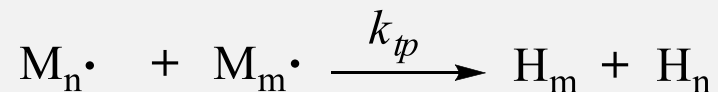
## Chain Transfer:

---



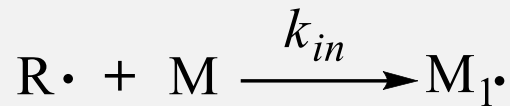
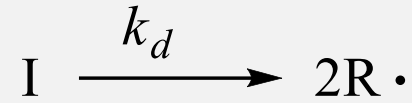
## Termination:

---





# 链引发 Initiation and Start



分解速率:  $R_d = -\frac{d[I]}{dt} = k_d[I]$

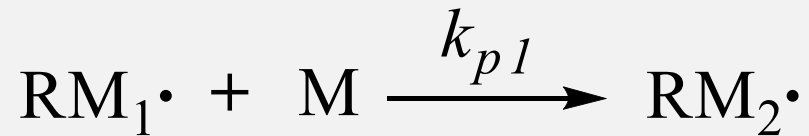
链引发速率:  $R_i = \frac{d[RM^\circ]}{dt} = 2fk_d[I]$  (3-30)

2 – 一分子引发剂分解成两个初级自由基;

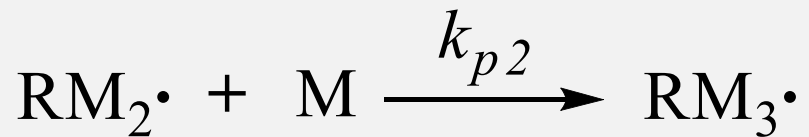
f - 引发效率, 因为初级自由基并非全部参加引发单体。

Equation (3-30) implicitly assumes that the decomposition of the initiator is the rate determining step. Here f is the probability factor for a primary radical to undergo reaction with a monomer M rather than to combine with another radical and form a “dead” product.

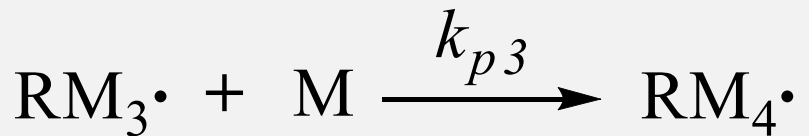
# 链增长 Propagation



$$R_{p1} = k_{p1}[\text{M}][\text{RM}1^\circ]$$

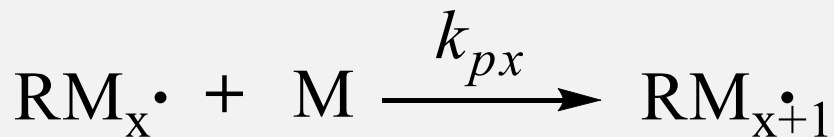


$$R_{p2} = k_{p2}[\text{M}][\text{RM}2^\circ]$$



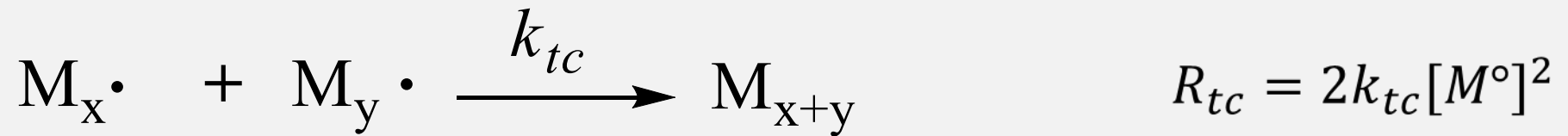
$$R_{p3} = k_{p3}[\text{M}][\text{RM}3^\circ]$$

.....



$$R_{px} = k_{px}[\text{M}][\text{RM}x^\circ]$$

# 链终止 Termination



2 – 每次终止消失了两个链自由基。

聚合反应如此复杂，在作动力学分析前必须做一些合理的简化假定，即处理自由基动力学的“三个假定”。

# (1) 等活性理论

In order to obtain a kinetic expression for the rate of polymerization, it is necessary to assume that  $k_p$  and  $k_t$  are independent of the size of the radical.

$$k_{p1} = k_{p2} = k_{p3} = \cdots = k_{px} = k_p$$

$$\text{令} \quad [M \cdot] = \sum [RM_x \cdot]$$

$$R_p = R_{p1} + R_{p2} + R_{p3} + \cdots + k_{px}$$

It is generally assumed that the rate constant of this reaction remains the same regardless of the length of the chain to which the radical site is attached.

则链增长速率方程可写成：

$$R_p = k_p [M] [M \cdot] \quad (3-31)$$

链终止总速率：

$$R_t = R_{tc} + R_{td} = 2k_t [M \cdot]^2 \quad (3-32)$$

The use of the factor 2 in the termination rate equation follows the generally accepted convention for reactions destroying radicals in pairs.

## (2) 稳态处理(the steady-state assumption)

经过很短一段时间后，假定体系中自由基浓度保持不变，进入“稳定状态”，或者说， $R_i=R_t$ ，构成平衡。

If the number of growing sites is assumed to stay constant (over small time intervals, the rates of initiation and of termination are to be set equal. The “steady state equation” results:

$$2k_d f[I] = 2k_t [M \cdot]^2$$

由此得到：

$$[M \cdot] = \left[ \frac{R_i}{2k_t} \right]^{1/2} = \left[ \frac{fk_d[I]}{k_t} \right]^{1/2} \quad (3-33)$$

### (3) 聚合总速率等于链增长速率

Monomer disappears by the initiation reaction  $R_i$  as well as by the propagation reactions  $R_p$ . The rate of monomer disappearance, which is synonymous with the rate of polymerization, is given by:

$$R \equiv -\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \approx R_p$$

where  $R_i$  and  $R_p$  are the rates of initiation and propagation, respectively. However, the number of monomer molecules reacting in the initiation step is far less than the number in the propagation step for a process producing high polymer. To a very close approximation the former can be neglected and the polymerization rate is given simply by the rate of propagation.

$$R = R_p = k_p[M][M\cdot] \quad \text{稳态时} \quad [M\cdot] = \left[\frac{R_i}{2k_t}\right]^{1/2}$$

$$R_p = k_p[M] \left[\frac{R_i}{2k_t}\right]^{1/2}$$

(3-34)

It is seen that Eq. 3-34 has the significant conclusion of the dependence of the polymerization on the **square root of the initiation rate**. Doubling the rate of initiation does not double the polymerization rate; the polymerization rate is increased only by the **factor  $\sqrt{2}$** . This behavior is a consequence of the **bimolecular termination** reaction between radicals.

# 自由基聚合微观动力学

$$R_P = k_p [M] \left[ \frac{R_i}{2k_t} \right]^{1/2}$$

用引发剂引发时,  
 $R_i = 2fk_d[I]$

$$R_P = k_p \left[ \frac{fk_d}{k_t} \right]^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (3-35)$$

聚合速率与单体浓度的一次方成正比；与引发剂浓度的平方根成正比：

$$R_P \propto [M] \quad R_P \propto [I]^{1/2}$$

实际情况：聚合速率与引发剂浓度的0.5~1次方成正比：

$$R_P \propto [I]^{0.5 \sim 1} \quad \text{单基终止，双基终止共存。}$$

$$R_P \propto [I]^{0.5} \quad \text{双基终止}$$

$$R_P \propto [I]^{0.5 \sim 1} \quad \text{单基终止，凝胶效应、沉淀聚合。}$$

# 自由基聚合微观动力学

低转化率或稀溶液中，  
f与[M]无关

$$R_P = k_p \left[ \frac{fk_d}{k_t} \right]^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (3-35)$$

$$-\frac{d[M]}{[M]} = k_p \left[ \frac{fk_d}{k_t} \right]^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

积分：

$$-\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{d[M]}{[M]} = K \int_0^t e^{-\frac{1}{2}k_d t} dt$$

式中：

$$K = k_p \left[ \frac{fk_d}{k_t} \right]^{1/2} [I]^{1/2}$$

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



# 自由基聚合基元反应速率常数

## Rate Constants of Free Radical Polymerization

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

各基元反应相应的速率常数数值的范围：

$$k_d = 10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$[M] = 10 \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$k_p = 10^2 \sim 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

$$[M \cdot] = 10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$k_t = 10^6 \sim 10^8 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

$$R_p = k_p [M][M \cdot] = 10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

$$R_t = 2k_t [M \cdot]^2 = 10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

链增长和链终止是一对竞争反应，从一对活性链的双基终止和一个活性链单体的增长反应比较，似乎 $R_t \gg R_p$ ，但从整个体系宏观来看， $R_p \propto [M]$ ，而 $[M]$ 远大于自由基浓度，结果，增长的总速率要比终止的总速率大的多。

# 温度对聚合速率的影响

## Effect of Temperature on the Rate Constants

$$R_P = k_P \left[ \frac{fk_d}{k_t} \right]^{1/2} [I]^{1/2} [\textcolor{red}{M}]$$

温度对聚合速率的影响：

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad k = k_P \left( \frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$Ae^{-\frac{R}{RT}} = A_P \left( \frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} e^{-\frac{\textcolor{red}{E_P} + \frac{\textcolor{red}{E_d}}{2} - \frac{\textcolor{red}{E_t}}{2}}{RT}}$$

Total Activity Energy:

$$E_d \approx 125 \text{ kJ/mol}$$

$$E_P \approx 29 \text{ kJ/mol}$$

$$E_t \approx 17 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} E &= E_P + \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2} \\ &= 29 + \frac{125}{2} - \frac{17}{2} \\ &= 83 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$E > 0$ , T增大,  $R_P$ 增大

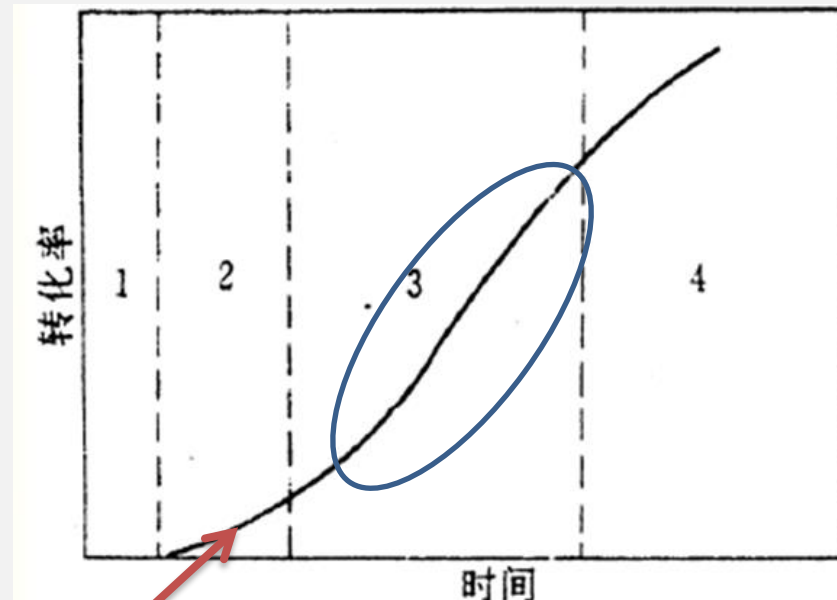
# Summary

- “等活性理论、稳态处理、聚合总速率等于链增长速率”三个假定；

## 自动加速现象 Auto-acceleration

- 转化率小于10%时候：

$$R_P = k_P \left[ \frac{fk_d}{k_t} \right]^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$



???

$$R_P \propto [M]$$

$$R_P \propto [I]^{1/2}$$

[M]、[I] 随时间↓， $R_p$ 也应随之↓

聚合中期， $R_p$ 非但不下降，反而加快，在 $C \sim t$ 曲线上表现为S型。

### 3.7.5 凝胶效应和宏观聚合动力学

#### a) 自动加速现象(Auto-acceleration)产生的原因

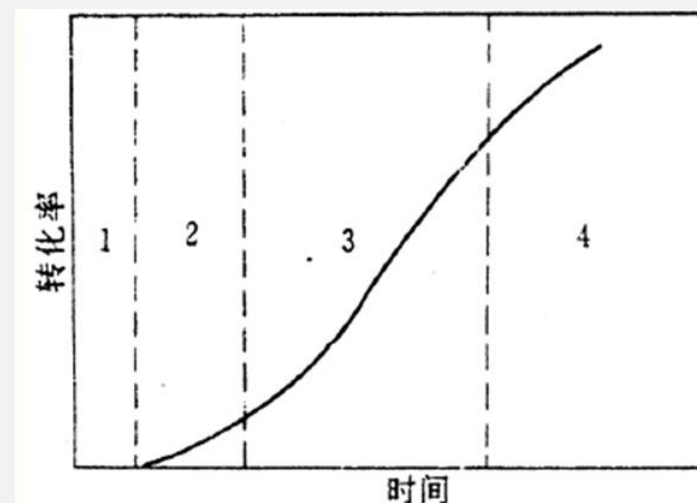
因体系**粘度**引起的，又称**凝胶效应**（Gel Effect）。这一现象可以由**双基终止**受**扩散控制**来解释：

随转化率的增加，体系的粘度增大，双基终止速率因链自由基的扩散困难而减小， $k_t \downarrow$ 。C $\rightarrow$ 40 ~ 50%时， $k_t \downarrow$ 可达上百倍，活性链寿命则延长十多倍；而此时体系粘度还不足以严重妨碍单体扩散， $k_p$ 变动不大，使 $k_p/k_{t1/2}$ 增加了近7 ~ 8倍，自动加速显著，分子量也迅速增加。

# 关于自动加速和凝胶效应的几个重要的概念：

自动加速由**凝胶效应**而引起。但凝胶效应的起点不一定就是自动加速的起点，凝胶效应（链自由基的扩散控制）有可能自聚合反应一开始就存在。

$$R_p = k_p \left[ \frac{fk_d}{k_t} \right]^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$



显然，当 $(k_p/k_t)^{1/2}$ 的增大不足以抵消 $[M]$ 和 $[I]$ 的减小时，聚合速率呈下降的趋势。

对于均相聚合体系，只有双基终止的聚合反应才有可能出现自动加速现象。

$$R_P = k_P \left[ \frac{f k_d}{k_t} \right]^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

因为，单基终止时， $k_t$ 的下降幅度与 $k_p$ 相当。有可能不增反减，且随转化率的增加 $[M]$ 和 $[I]$ 的减小，故聚合速率通常呈下降的趋势。此时，仍有可能存在着链自由基的扩散控制（即凝胶效应）。

对非均相**沉淀聚合**，其链自由基的扩散控制严重，可能有单基终止反应；但其链增长反应有相当一部分在均相体系中发生，因而 $k_t$ 的下降幅度仍远比 $k_p$ 大， $k_p/k_t^{1/2}$ 增大，会出现明显的自动加速现象。

随着聚合转化率的继续提高， $k_p$ 也大幅度下降， $k_p/k_t^{1/2}$ 综合值减小，则聚合速率下降，最后会降低到不能再继续聚合的程度，转化率达到一极限值。该极限转化率的大小与聚合温度有关。温度越高，极限转化率越大。

## b) 自动加速的后果及采取的措施

在自加速过程中若大量反应热不及时散发，有爆聚危险。

采取措施：

- 降低体系粘度：如溶液聚合
- 强化传热：如 MMA 本体聚合制造有机玻璃，
- 高温预聚、薄层聚合、高温熟化。



## 3.8 动力学链长和聚合度

### (Kinetics Chain Length and Polymerization Degree)

聚合度是表征聚合物的重要指标，影响聚合速率的诸因素如：引发剂浓度、单体浓度、聚合温度等，它们对聚合度同样也存在影响。

#### 1) 动力学链长 (Kinetics Chain Length)

定义：每个活性种从引发阶段到终止阶段所消耗的单体分子数。以  $\nu$  表示。

$$\nu = \frac{\text{单体消耗速率}}{\text{自由基产生（或消失）速率}}$$

The average number of monomer molecules consumed (polymerized) per each radical, which initiates a polymer chain.

The kinetic chain length is defined as the total number of growth steps (i.e. of monomer units added) that have occurred during the life-time of a radical—from its formation to its termination by mutual annihilation with another radical. If the process does not involve transfer reactions the kinetic chain length is equal to the average degree of polymerization attained by the radicals when they terminate.

无链转移时:  $v = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t}$

稳态时:  $R_i = R_t = 2k_t[M\cdot]^2$

$$R_p = k_p[M][M\cdot]$$

$$[M\cdot] = \frac{R_p}{k_p[M]}$$

$$\therefore v = \frac{k_p[M]}{2k_t[M\cdot]} \longleftrightarrow v = \frac{k_p^2[M]^2}{2k_tR_p}$$

$$[M\cdot] = \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{1/2} \longrightarrow v = \frac{k_p}{(2k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{R_i^{1/2}}$$

动力学链长与引发剂浓度的平方根成反比。

$$R_i = 2fk_d[I] \longrightarrow$$

$$v = \frac{k_p}{2(fk_dk_t)^{1/2}} \cdot [M] \cdot [I]^{-\frac{1}{2}}$$

$$R_P = k_P \left[ \frac{fk_d}{k_t} \right]^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

$$v = \frac{k_P}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \cdot [M] \cdot [I]^{-\frac{1}{2}}$$


引发剂浓度增加，聚合速率增加，但是动力学链长减小，聚合物分子量也相应减小。

## II. Average Degree of Polymerization

双基偶合终止  $\overline{X}_n = 2v = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_t R_P}$

双基歧化终止  $\overline{X}_n = v = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_P}$

$\overline{X}_n = \frac{R_P}{\frac{R_{tc}}{2} + R_{td}}$



用AIBN引发，不发生链转移，用过氧化物引发，能发生链转移。

If transfer has occurred, each radical has produced several chains and the kinetic chain length is then usually far larger than the polymerization degree of the polymer formed.

### 3.9 链转移反应与聚合度

#### (Chain Transfer Reaction and Polymerization Degree)

链转移是自由基 $M_x\cdot$ 夺取另一分子 $YS$ 中结合得较弱的原子 $Y$ （如氢、卤原子等）而终止，而 $YS$ 失去 $Y$ 后则成为新自由基 $S\cdot$ ，类似活性中在转移。

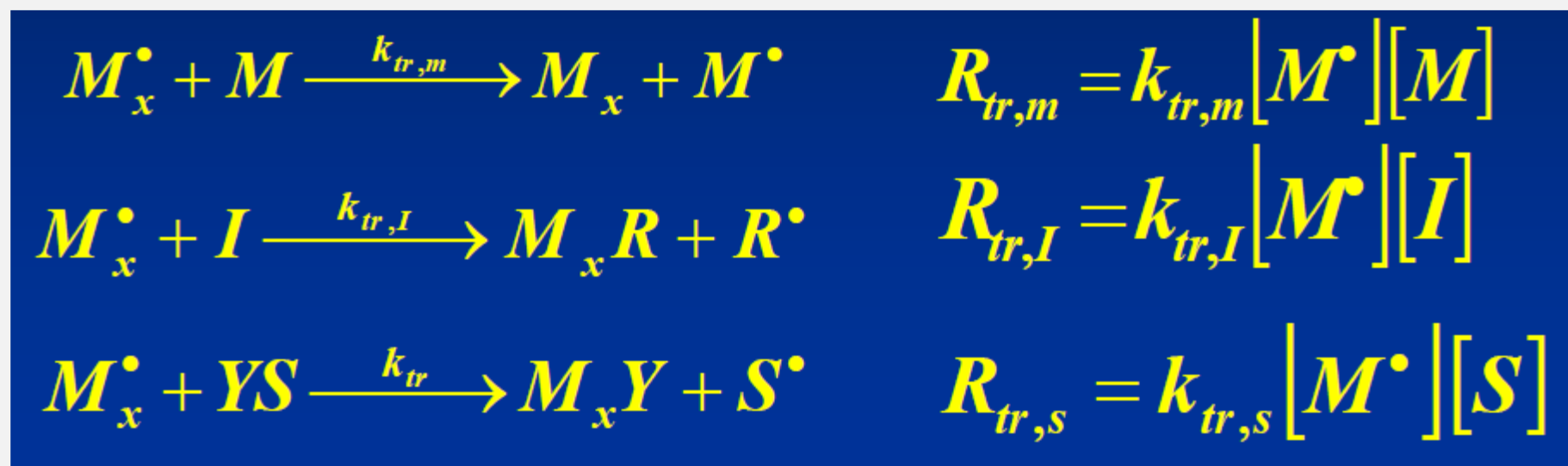


如果新自由基有足够的活性，就可能再引发单体聚合。



### 3.9.1 链转移反应时对聚合度的影响

活性链向单体、引发剂、溶剂等低分子链转移的反应式和速率方程如下：



链转移反应是**活性中心转移而非消失**。链转移后，动力学链没有终止，它所消耗的单体数目，也属于该动力学链。

- 动力学链长：每个初级自由基自链引发开始到活性中心真正死亡止所消耗的单体分子总数。
- 链转移的结果使聚合度降低，聚合度须考虑链转移终止
- 聚合度：每个大分子所结合的单体数，链转移后必然后生成一个死的大分子。
  - 第一种情况：形成3条大分子 (100, 200, 100)
  - 第二种情况：一条大分子(400) 只考虑歧化终止)<sup>1</sup>

链转移反应是活性中心的转移，不是消失，动力学链并没有终止。

平均聚合度：
$$\bar{v} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_{2p}[M]^2}{2k_t k_p}$$

$$\bar{X}_n = \frac{\text{增长速率}}{\text{形成大分子的所有终止速率}} = \frac{R_p}{R_t + (R_{tr,m} + R_{tr,I} + R_{tr,s})}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p [M]^2} + \frac{k_{tr,m}}{k_p} + \frac{k_{tr,I} [I]}{k_p [M]} + \frac{k_{tr,s} [S]}{k_p [M]}$$

链转移常数 (Chain Transfer Constant)  $C = k_{tr} / k_p$

$$C_M = \frac{k_{tr,m}}{k_p}, C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p}, C_S = \frac{k_{tr,s}}{k_p}$$



真正终止  
(歧化终止)

链转移终止

$$v = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \cdot [M] \cdot [I]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{\overline{X_n}} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

$$\frac{1}{\overline{X_n}} = \frac{1}{(\overline{X_n})_0} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

以歧化终止为  
例，链转移反  
应对平均聚合  
度影响的定量  
关系式

$(\overline{X_n})_0 = v$  : 无链转移反应的聚合度 (歧化终止)

$$\frac{1}{(\overline{X_n})_0} = \frac{2k_t k_p}{k_p^2 [M]^2} = \frac{2(fk_d k_t)^{1/2} [I]^{1/2}}{k_p [M]}$$

### 3.9.2 向单体的转移 (Transfer to Monomer) :

如: AIBN作引发剂进行本体聚合 (无诱导分解)

$$\frac{1}{\overline{X_n}} = \frac{2k_t}{k_p^2} \frac{R_p}{[M]^2} + C_M \qquad \frac{1}{\overline{X_n}} = \frac{1}{(\overline{X_n})_0} + C_M$$

向单体链转移能力与单体结构、温度等因素有关。  
叔氢原子、氯原子等容易被自由基所夺取而发生链转移反应。

PVC向单体链转移的 $C_M$ 是单体中最高的一种，约 $10^{-3}$ ，其转移速率远远超出正常的终止速率。

聚氯乙烯的平均聚合度主要取决于向氯乙烯转移的速率常数。

$$\frac{1}{X_n} \approx C_M$$

链转移活化能比链增长活化能大 $17 \sim 63\text{kJ/mol}$ ， $T$ 升高，链转移速率常数比链增长速率常数增加快，

$C_M$ 也将随温度而增加，故分子量降低。PVC工业中，常用温度来控制聚合度。

### 3.9.3 向引发剂的转移 (Transfer to Initiator)

自由基向引发剂转移，使引发效率降低，同时使聚合度降低。如当单体进行本体聚合，且无溶剂存在时：

$$\frac{1}{X_n} = \frac{2k_t}{k_p^2} \frac{R_p}{[M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

将上式改写为：

$$\frac{1}{X_n} - \frac{2k_t}{k_p^2} \frac{R_p}{[M]^2} = C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

进行不同引发剂浓度下的本体聚合反应，由上式的左边对 $[I]/[M]$ 作图，即可由斜率和截距分别求出 $C_I$ 和 $C_M$

### 3.9.4 向溶剂或链转移剂的转移 (Transfer to Solvent)

溶液聚合时须考虑

设前三项之和为  $\left(\frac{1}{\overline{X}_n}\right)_0$ ：即无溶剂时的聚合度倒数

$$\text{则} \quad \frac{1}{\overline{X}_n} = \left(\frac{1}{\overline{X}_n}\right)_0 + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

进行不同溶剂浓度下的溶液聚合反应，由上式的左边对[S]/[M]作图，即可由斜率求出C<sub>s</sub>。

常见单体的 $C_M$ 一般较小，多为 $10^{-5}$ 数量级，故可忽略。

$C_I$ 虽然比 $C_M$ 和 $C_S$ 大，但由于引发剂浓度一般很小，所以向引发剂转移造成产物聚合度下降的影响不大。

溶剂链转移常数 $C_s$ 取决于溶剂的结构，如分子中有活泼氢或卤原子时， $C_s$ 一般较大。特别是脂肪族的硫醇 $C_s$ 较大，常用做分子量调节，称链转移剂（**Chain Transfer Agent**）。

常用的链转移剂：脂肪族硫醇（十二硫醇、正丁硫醇等）

### 3.10 聚合度分布 (**Polymerization Degree Distribution**)

实验测定方法:

凝胶渗透色谱法 (**Gel Permeation Chromatography, GPC**)

沉淀分级法 (**Precipitation Fractionation**)

理论推导:

几率法 (**Probabilistic Methods**)

动力学法 (**Kinetic Methods**)



## 分子量分布的函数：

数量分布函数  $\frac{N_x}{N}$  ：聚合度为 $x$ 的聚合物数目 $N_x$ 在总的聚合物分子数 $N$ 中所占的分率所表示的函数。

重量分布函数  $\frac{W_x}{W}$  ：聚合度为 $x$ 的聚合物重量 $W_x$ 占总聚合物量重量 $W$ 的分率所表示的函数。

### 3.10.1 歧化终止时聚合度分布

链增长和链终止是一对竞争反应

成键 (**Bonding**) : 增长反应 (增长一步增加一个单元)

不成键: 终止反应 (只夺取或失去一个原子)

成键几率 $p$ : 
$$p = \frac{R_p}{R_p + R_t}$$

不成键几率 $1-p$ : 
$$1-p = \frac{R_t}{R_p + R_t}$$

无链转移的歧化终止：



动力学链长与聚合度相等，一条活性大分子链终止成为一条大分子。

形成x-聚体：增长 (x-1) 次、终止一次。

所以，形成x-聚体的几率 $\alpha$ ：

$$\alpha = p^{x-1}(1 - p)$$

形成x-聚体的几率即为x-聚体的分子分率：

$$\frac{N_x}{N} = p^{x-1}(1 - p)$$

无链转移的歧化终止数量分布函数

$N_x$ ：x-聚体的大分子数目；

N：大分子（或链自由基）总数。

## 重量分布函数

分子数目难以计数，数量分布函数常转换成重量分布函数。

$$\frac{W_x}{W} = \frac{W_x}{\sum W_x} = \frac{N_x M_x}{\sum N_x M_x} = \frac{N_x M_0 x}{n M_0} = \frac{N_x x}{n}$$

**M<sub>0</sub>**: 重复单元“分子量”;

**N<sub>x</sub>**: **x**聚体的大分子数;

**n**: 形成**N**个大分子所需的单体单元总数，即为参加反应的单体分子总数。

终止几率：  $1-p$   $\longrightarrow$  终止次数：  $n(1-p)$

$n$ ：参加反应的单体分子总数

因为终止一次形成一个大分子，所以，生成的大分子数：  $N = n(1-p)$

$$n = \frac{N}{1-p} \qquad \frac{N_x}{N} = p_{x-1}(1-p)$$

$$\frac{W_x}{W} = \frac{N_x x}{n} = \frac{N_x x (1-p)}{N} = \frac{N_x}{N} x (1-p)$$

$$\frac{W_x}{W} = x p_{x-1} (1-p)^2 \longrightarrow \text{无转移歧化终止重量分布函数}$$

## 歧化终止时聚合度与p的关系：

总的大分子数目：  $N=n(1-p)$

数均聚合度：每个大分子的结构单元数：

$$\overline{X}_n = \frac{n}{N} = \frac{1}{1-p}$$

根据定义

$$\overline{X}_n = \sum \frac{N_x}{N} \cdot X = \sum p^{x-1}(1-p)X = \frac{1}{1-p} \quad \frac{N_x}{N} = p^{x-1}(1-p)$$

$$\overline{X}_w = \sum \frac{W_x}{W} \cdot X = \sum x^2 p^{x-1}(1-p)^2 = \frac{1+p}{1-p} = \frac{2}{1-p}$$

$$\frac{W_x}{W} = xp^{x-1}(1-p)^2$$

$$\overline{X}_w / \overline{X}_n = 1 + p \approx 2$$

歧化终止时，聚合物的分布指数理论值约为2；成键几率p越大，则分布指数越接近于2。

### 3.10.2 偶合终止时的聚合度分布

偶合终止：两条活性链结合形成一条大分子

x-聚体的偶合方式：

$1+(x-1), 2+(x-2), \dots, x/2+(x-x/2)$ , 共 $x/2$ 种。

两类偶合方式：

- 不等长链的偶合： $y$ 聚体与 $x-y$ 聚体的偶合（ $x/2-1$ 种）；
- 等长链的偶合： $x/2$ 聚体与 $x/2$ 聚体（1种）

如50-聚体：24种不等长链的偶合（如26+24），加上1种等长链的偶合（25+25）。

非等长  
链的成  
键几率:

$$\alpha_{y+(x-y)} = \boxed{2[p^{y-1}(1-p)]} \boxed{[p^{x-y-1}(1-p)]} = 2p^{x-2}(1-p)^2$$

$y \neq x - y$

自由基偶合成定长的大分子有两种方式，如当聚合度为1000，则分别为1+999，和999+1两种，几率增加一倍，所以乘以2

x/2聚体的成键几率

等长链  
的成键  
几率:

$$\alpha_{x/2+x/2} = [p^{x/2-1}(1-p)][p^{x/2-1}(1-p)] = p^{x-2}(1-p)^2$$



形成x聚体的成键几率为：

非等长链耦合  
的成键几率

等长链耦合  
的成键几率

$$\begin{aligned}
 \alpha_x &= (x/2 - 1)\alpha_{y+(x-y)} + \alpha_{x/2+x/2} \\
 &= 2(x/2 - 1)p^{x-2}(1-p)^2 + p^{x-2}(1-p)^2 \\
 &= (x-1)p^{x-2}(1-p)^2 \approx xp^{x-2}(1-p)^2
 \end{aligned}$$

## 偶合终止时的聚合度

$$\bar{X}_n = \sum \frac{N_x}{N} x = \sum x^2 p^{x-2} (1-p)^2 = (1-p) \oplus \frac{1+p}{p(1-p)^2} = \frac{2}{1-p}$$

可见，平均聚合度为歧化终止的两倍。

$$\bar{X}_w = \frac{\sum W_x}{\sum W} \oplus x = \frac{1}{2} (1-p)^3 \sum x p^{x-2} = \frac{3}{1-p}$$

$$\bar{X}_w / \bar{X}_n = 1.5$$

## 歧化终止和偶合终止的比较

歧化终止	偶合终止
$\frac{N_x}{N} = p^{x-1}(1-p)$	$\frac{N_x}{N} = xp^{x-2}(1-p)^2$
$\frac{W_x}{W} = xp^{x-1}(1-p)^2$	$\frac{W_x}{W} = \frac{1}{2}x^2p^{x-2}(1-p)^3$
$\overline{X_n} = \frac{1}{(1-p)}$	$\overline{X_n} \cong \frac{2}{1-p}$
$\overline{X_w} = \frac{2}{1-p}$	$\overline{X_w} = \frac{3}{1-p}$
$\overline{X_w} / \overline{X_n} = 1 + p \approx 2$	$\overline{X_w} / \overline{X_n} \approx 1.5$

### 3.11 阻聚作用 (Inhibition) 和阻聚剂

**阻聚剂 (Inhibitor) :** 能与链自由基反应生成非自由基或不能引发单体聚合的低活性自由基而使聚合反应完全停止的化合物。

**缓聚剂 (Retarding Agents) :** 能使聚合反应速率减慢的化合物

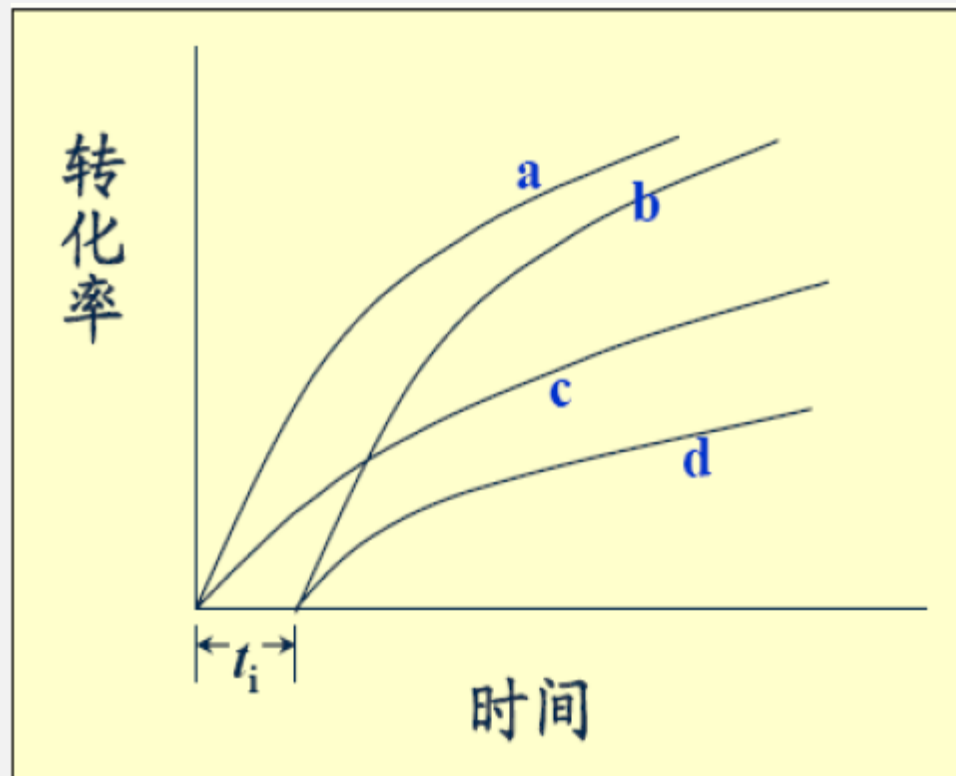
**Inhibitors stop every radical, and polymerization is completely halted until they are consumed. Retarders are less efficient and stop only a portion of the radicals.**

当体系中存在阻聚剂时，在聚合反应开始（引发剂开始分解）以后，并不能马上引发单体聚合，必须在体系中的阻聚剂全部消耗完后，聚合反应才会正常进行。即从引发剂开始分解到单体开始转化存在一个时间间隔，称诱导期（**Induction Period**）。

阻聚剂会导致聚合反应存在诱导期，但在诱导期过后，不会改变聚合速率。

缓聚剂并不会使聚合反应完全停止，不会导致诱导期，只会减慢聚合反应速率。

有些化合物兼有阻聚作用与缓聚作用，即在一定的反应阶段充当阻聚剂，产生诱导期，反应一段时间后其阻聚作用消失，转而成为缓聚剂，使聚合反应速率减慢。

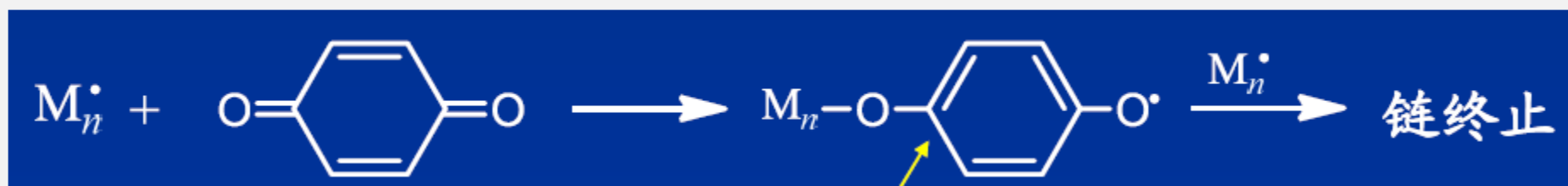


- a 无阻聚剂与缓聚剂
  - b 加阻聚剂
  - c 加缓聚剂
  - d 兼有阻聚与缓聚作用
- $t_i$ 诱导期

阻聚剂大体分如下三种类型：

### (1) 分子型阻聚剂

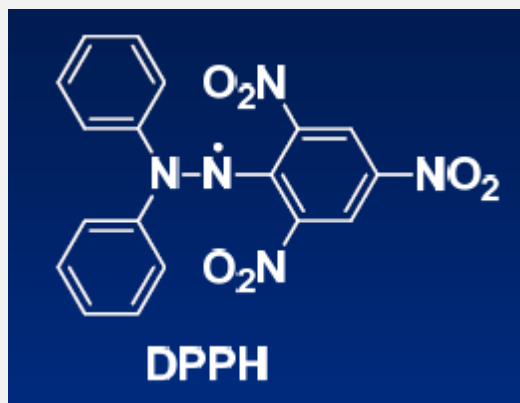
苯醌(对二苯醌)、硝基化合物(硝基苯)、芳胺等属于这一类常用阻聚剂。目前尚无普适的阻聚机理，最常用的苯醌的阻聚机理就相当复杂，阻聚机理之一：



苯环的强共振作用而稳定，引发活性低。



## (2) 稳定自由基阻聚剂



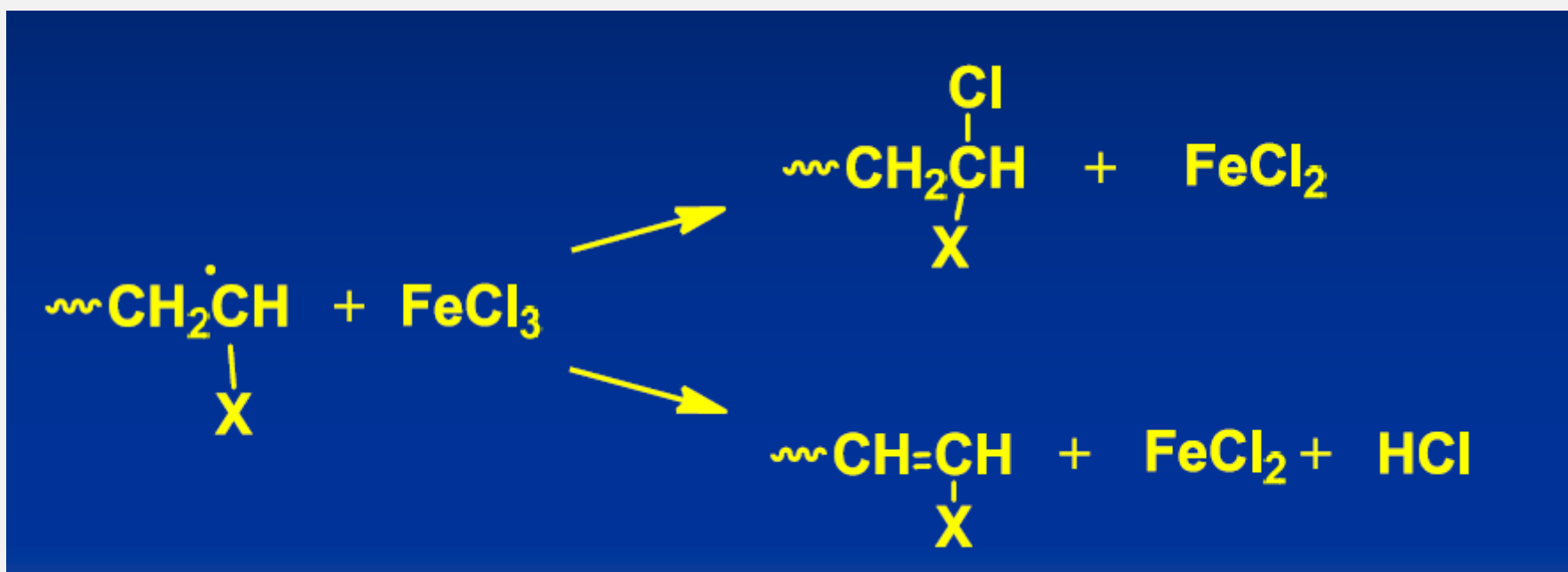
**DPPH: 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼**

以上氮或氧自由基化合物非常稳定，不具有引发活性，但与自由基具有极高的反应活性使其失活而阻止聚合，故有自由基捕捉剂之称。**DPPH**与自由基的反应式如下：



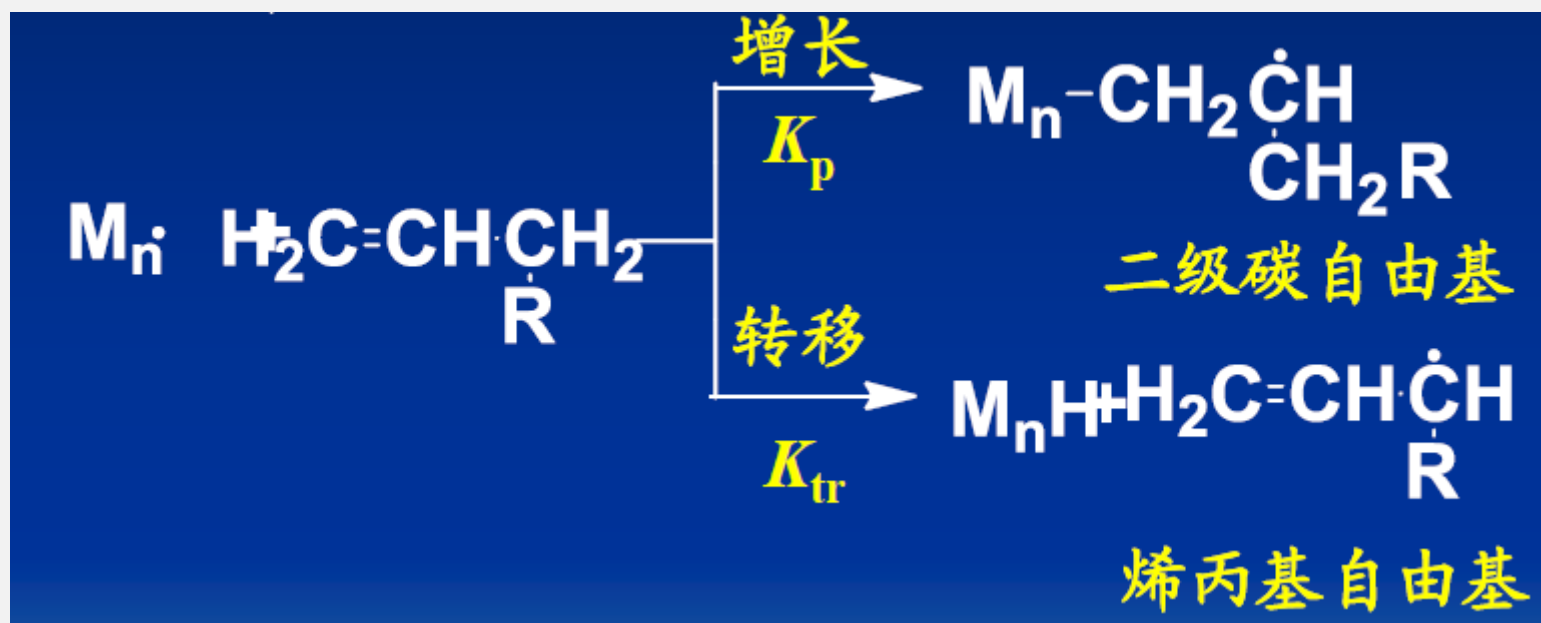
### (3) 金属盐氧化剂

$\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 等金属盐氧化剂是强阻聚剂，它们是通过氧化-还原反应来终止自由基的，例如 $\text{FeCl}_3$ ：



## 烯丙基单体的自阻聚作用

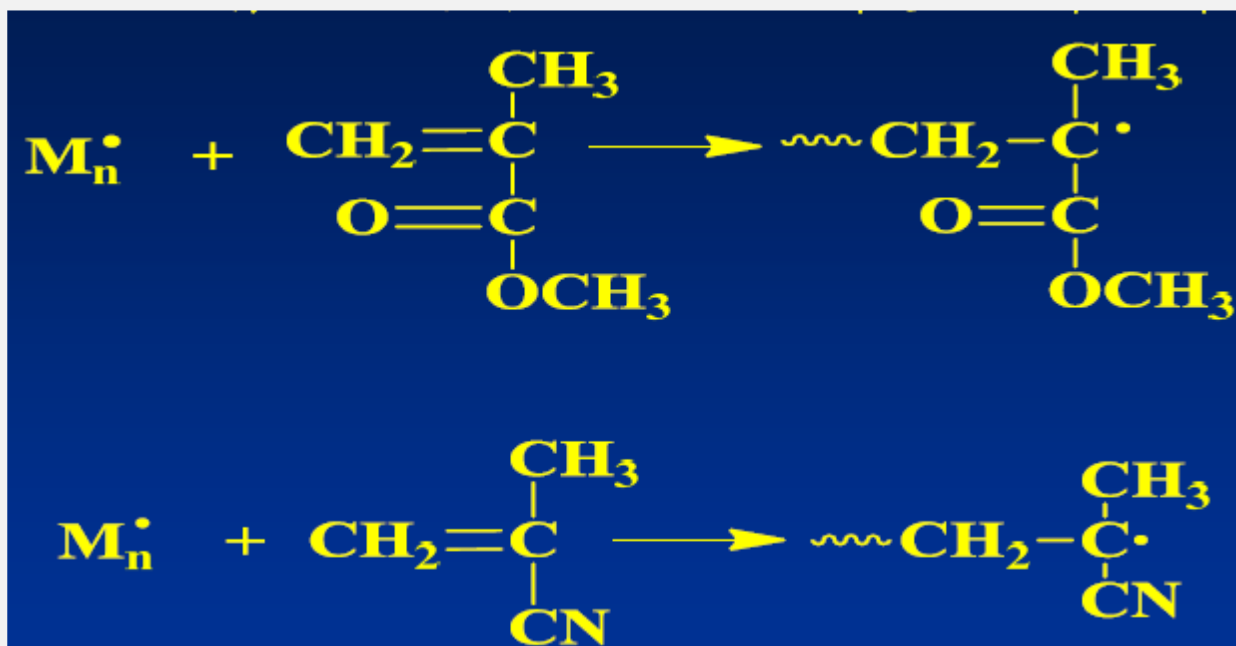
烯丙基单体在进行聚合反应时，不但聚合速率慢，而且往往只能得到低聚体。其原因是自由基与烯丙基单体反应时，存在增长和转移两个竞争反应：



$k_{tr} \gg k_p$ , 极易发生链转移反应，烯丙基单体只能得到低聚物。

烯丙基自由基很稳定，不具有再引发活性，只能与链自由基或本身发生双基终止。这样，上述反应从形式上看是一链转移反应，但其效果相当于一加阻聚剂的终止反应，而阻聚剂是单体本身，因此被称为烯丙基单体的自阻聚作用。

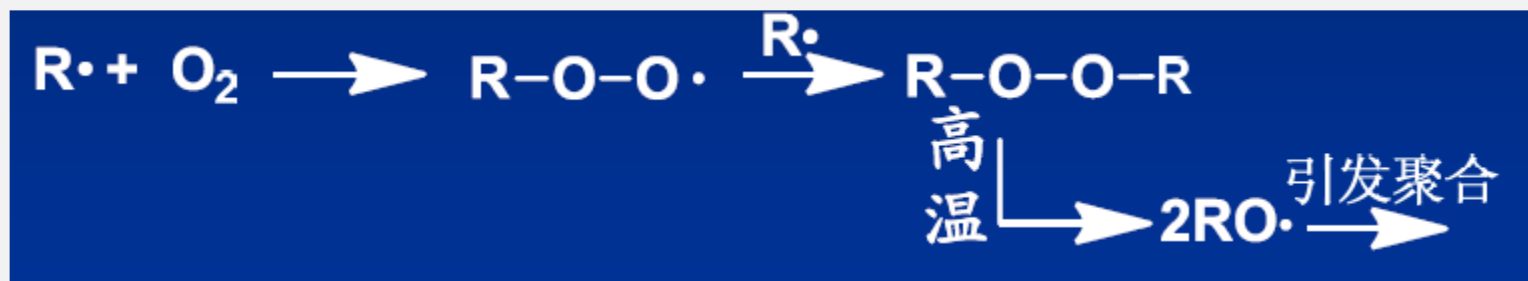
如果双键上有吸电子取代键，如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈等：



由于生成的链自由基有酯基和氰基的吸电子作用而稳定化，降低了链转移活性，其次由于取代基的吸电子作用，使单体双键上的电子云密度降低，更易接受链自由基的进攻进行链增长反应。两方面因素致使这些单体容易得到高分子量的聚合产物。

## 氧的阻聚和引发作用

氧对自由基聚合反应呈现两重性，在相对较低温度（如 $<100^{\circ}\text{C}$ ）下聚合时，氧极易与链自由基加成生成无引发活性的过氧化物，起阻聚作用：



由于以上阻聚作用，聚合前往往需要先除氧，并在惰性气氛（如氮气）下进行反应。但在高温时，生成的过氧化物却能分解产生活泼的自由基起引发作用，表现出引发剂的作用。工业上便是利用氧的这一特性，在高温聚合时用它作引发剂。

### 3.12 自由基寿命和链增长、链终止速率常数的测定

#### Determination of Free Radical and Chain Growth、Chain Termination Rate Constants

##### 1. 非稳定阶段自由基寿命的测定

(1) 前效应

(2) 后效应

##### 2. 假稳态阶段自由基寿命的测定

(1) 关闸慢速旋转

(2) 关闸快速旋转

##### 3. 链增长和链终止速率常数测定方法的发展

(1) ESR法

(2) 乳液胶粒数法

✧ (3) 脉冲激光法

苯乙烯在60°C以过氧化二特丁基锂为引发剂，苯为溶剂进行聚合。当苯乙烯的浓度为1mol/L，引发剂浓度为0.01mol/L时，引发和聚合的速率分别为 $4 \times 10^{-11}$ 和 $1.5 \times 10^{-7}$ mol/(L·s)。试根据计算判断在低转化率下，在上述聚合反应中链终止的主要方式，以及每一个由过氧化物引发的链自由基平均转移几次后失去活性。已知在该温度下 $C_M=8.0 \times 10^{-5}$ ， $C_I=3.2 \times 10^{-4}$ ， $C_S=2.3 \times 10^{-6}$ ，60°C苯乙烯（分子量104）的密度为0.887g/ml，苯（分子量78）的密度为0.839g/ml，设苯乙烯体系为理想溶液。苯乙烯在60°C时，动力学链终止完全是偶合终止



解：在1L苯乙烯、苯混合体系中，苯溶剂浓度

$$[S] = \frac{\left(1 - \frac{1 \times 1 \times 104}{887}\right) \times 839}{78} = 9.50 \text{ mol/L}$$

$$\bar{\nu} = \frac{R_p}{R_i} = \frac{1.5 \times 10^{-7}}{4.0 \times 10^{-11}} = 3750$$

苯乙烯在60°C时,动力学链终止完全是偶合终止

$$\therefore (\bar{x}_n)_0 = 2\bar{\nu} = 2 \times 3750 = 7500$$

$$\therefore \frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{1}{(\bar{x}_n)_0} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

$$= \frac{1}{7500} + 8.0 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-4} \times \frac{0.01}{1.0} + 2.3 \times 10^{-6} \times \frac{9.5}{1.0}$$

$$= 0.000133 + 0.000080 + 0.0000032 + 0.000022$$

$$= 0.000238$$

$$\therefore \bar{x}_n = 4202$$

动力学链偶合终止生成的大分子占

$$\frac{0.000133}{0.000238} = 55.9\%$$

转移终止生成的大分子占

$$\frac{0.000080 + 0.0000032 + 0.000022}{0.000238} = 44.1\%$$

在生成的100个大分子中，有55.9个来自于自由基的双基偶合终止，有44.1个来自于自由基的链转移终止。其中，偶合终止是由 $2 \times 55.9$ 个自由基偶合而生成的，链转移终止是由44.1个自由基向单体或溶剂或引发剂转移而形成的。这样，平均一个自由基链发生偶合终止，就有

$$\frac{44.1}{2 \times 55.9} = 0.39$$

个链自由基发生链转移终止，也就是说，平均来讲，一个自由基链在进行动力学终止失去活性前转移了0.39次。

# 本章小结

- 单体聚合能力：热力学( $\Delta E$ ,  $\Delta S$ ,  $T$ ,  $P$ ); 动力学 (空间效应-聚合能力, 电子效应-聚合类型)
- 自由基基元反应每步反应特征, 自由基聚合反应特征
- 常用引发剂的种类和符号, 引发剂分解反应式, 表征方法 (四个参数), 引发剂效率, 诱导效应, 笼蔽效应, 引发剂选择原则
- 聚合动力学：聚合初期：三个假设, 四个条件, 反应级数的变化, 影响速率的四因素( $M$ ,  $I$ ,  $T$ ,  $P$ ); 聚合中后期的反应速率的研究：自动加速现象, 凝胶效应, 沉淀效应；聚合反应类型
- 相对分子质量：动力学链长, 聚合度及影响其的四因素 ( $M$ ,  $I$ ,  $T$ ,  $P$ ),
- 链转移：类型, 聚合度, 动力学分析, 阻聚与缓聚

# 课后练习

- P115,思考题3、4、5、7、17
- P116, 计算题1、7;