

第三章 自由基聚合

Free-radical Polymerization

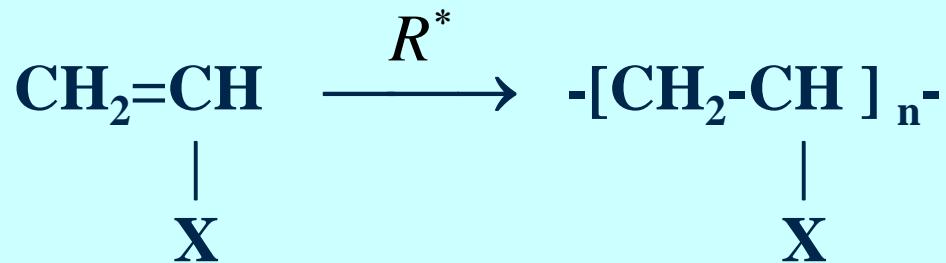
3.1 加聚和连锁聚合概述

连锁聚合按
活性中心

{ 自由基聚合 (Free-radical Polymerization)
阳离子聚合 (Cationic Polymerization)
阴离子聚合 (Anionic Polymerization)

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。**

活性中心（活性种）：能打开烯类单体的 π 键，使链引发和增长的物质。



烯类单体：包括单取代和1,1-双取代的单烯类、共轭二烯类。

1) 连锁聚合的条件

❖ 活性种 R^* (Reactive Species) 的存在 (外因)

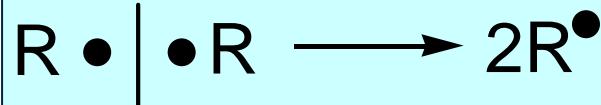
R^* { 自由基 (Free Radical)
 阳离子 (Cation)
 阴离子 (Anion)

❖ 单体中存在接受活性种进攻的弱键, 如- $\text{C}=\text{C}-$ (内因)

2) 活性种的形成

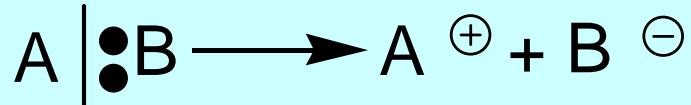
——共价键（Covalent bond）的断裂

❖ 均裂（Homolysis）



均裂结果：共价键上一对电子分属两个基团，带独电子的基团呈中性，称为自由基。

❖ 异裂（Heterolysis）



异裂结果：共价键上一对电子全部归属于某一基团，形成阴离子；另一缺电子的基团则成为阳离子。

3) 单体聚合的可能性

- ❖ 热力学可能性 (Thermodynamic Feasibility)

$$\Delta G = G_2 - G_1 \text{ (Free energy difference)} < 0$$

单烯类、共轭双烯类、炔类、羧基化合物等一般都属于热力学可能的单体。

- ❖ 动力学可能性 (Kinetic Feasibility)

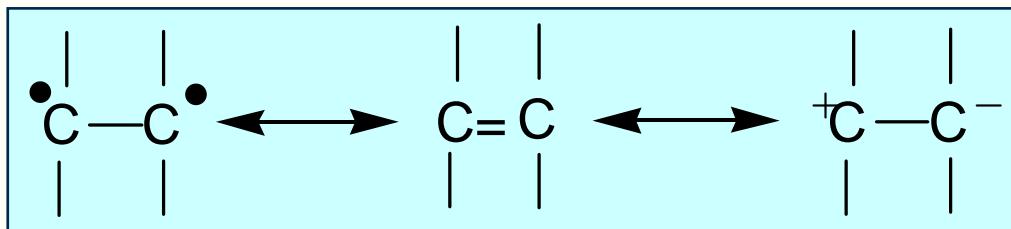
引发剂、温度等动力学条件

3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

连锁聚合单体

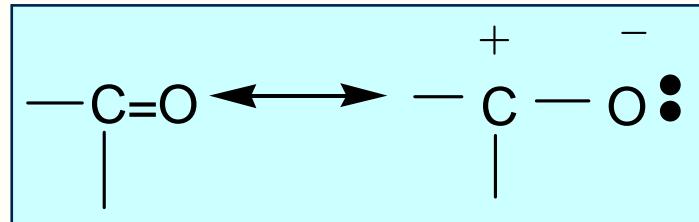
❖ 乙烯基单体（Vinyls）：如苯乙烯，氯乙烯等

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。



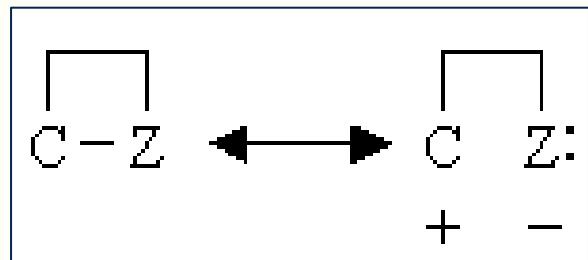
❖ 羰基 (Carbonyl) 化合物：如醛、酮、酸、酯

C=O 双键具有极性，羰基的 π 键异裂后具有类似离子的特性，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。

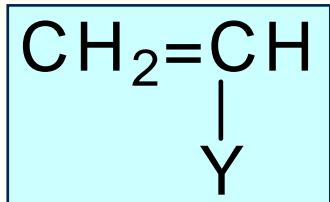


❖ 杂环 (Heterocyclics) : 如环醚、环酰胺、环酯等

C-Z 单键不对称，异裂后具有类似于离子的特性，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。



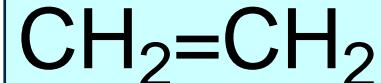
乙烯基单体对聚合机理的选择



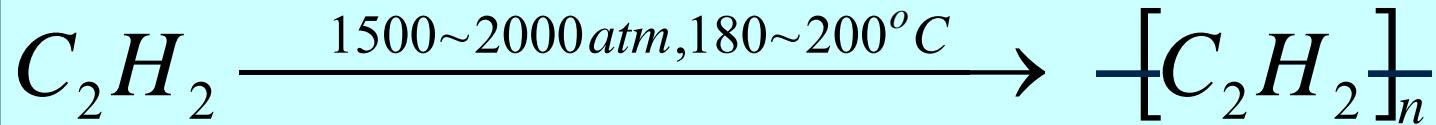
乙烯基单体取代基 Y 的电子效应决定了单体接受活性种的进攻的方式和聚合机理的选择。

电子效应 {
 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

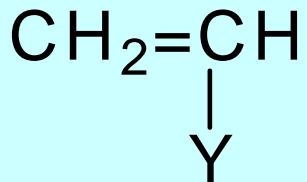
❖ 无取代基： 乙烯 (Ethylene)



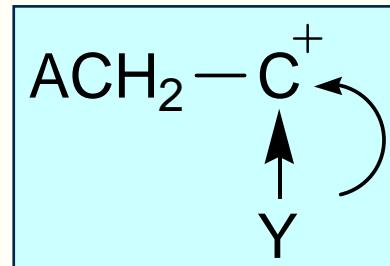
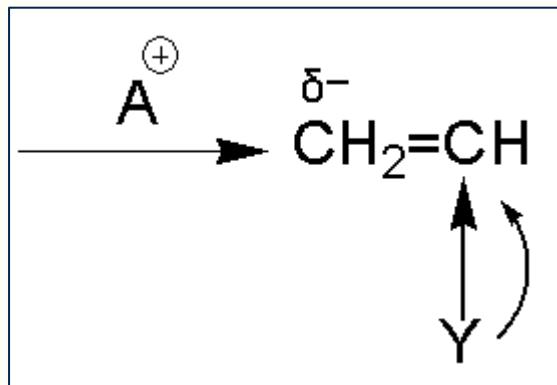
结构对称，无诱导效应和共轭效应，须在高温高压等条件下才能进行自由基聚合。



❖ 供电取代基 (Electron-donating Substituent) : 如烷基、苯基、乙烯基



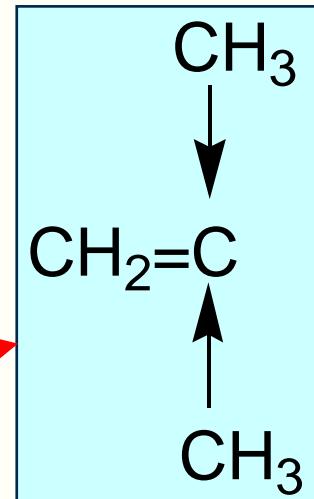
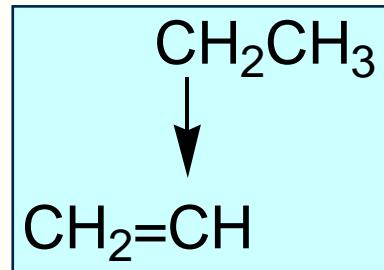
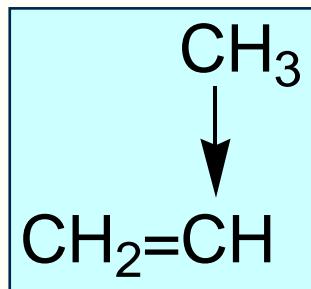
- 供电基团使-C=C-电子云密度增加，有利于阳离子的进攻；
- 供电基团使碳阳离子增长种（Cationic Propagating Species）电子云分散而共振稳定。



带供电取代基的单体有利于阳离子聚合

取代基为烷基

供电性较弱，丙烯（Propylene）、丁烯（Butylene）通过阳离子聚合只能得到低分子油状物。

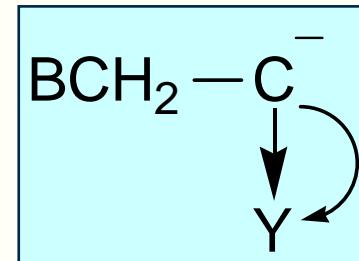
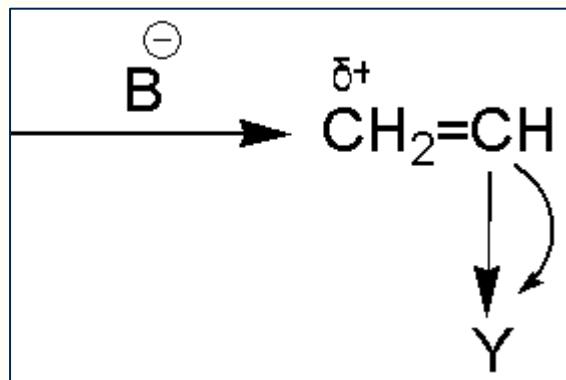


异丁烯（Isobutylene）：一个碳原子上双甲基取代，供电性相对较强，是 α 烯烃中唯一能阳离子聚合成高分子的单体。

❖ 吸电取代基 (Electron-withdrawing Substituent):

如腈基Cyano、羰基Carbonyl

- 使双键电子云密度降低;
- 使阴离子增长种 (Anionic Propagating Species) 共轭稳定



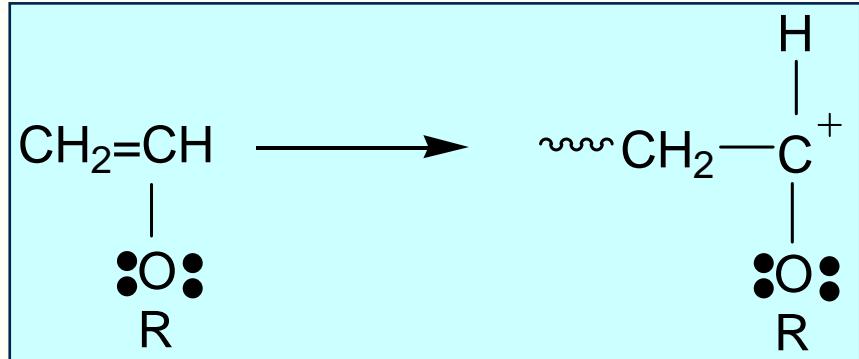
带吸电取代基的单体有利于阴离子聚合

注意

- ❖ 许多带较强吸电子基团的烯类单体，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，只能阴离子聚合而难以进行自由基聚合。

烷基乙烯基醚 (Alkyl Vinyl Ether)

- ❖ 诱导效应：烷氧基（Alkoxy）具有吸电子性，使双键电子云密度降低。
- ❖ 共轭效应：氧上未共用电子对和双键形成P-π共轭，使双键电子云密度增加。



共轭效应占主导，所以只能进行阳离子聚合。

- ❖ 氯乙烯：氯原子的诱导效应是吸电子性，但 P-π 共轭效应却有供电性，两者均较弱，所以 VC (Vinyl Chloride) 只能自由基聚合。
- ❖ 带共轭体系的烯类单体：如苯乙烯 (Styrene)、甲基苯乙烯 (Methyl Styrene)、丁二烯 (Butadiene) 及异戊二烯 (Isoprene)，π-π 共轭，易诱导极化 (Polarization)，能按三种机理进行聚合。

空间位阻效应 (Steric Effect)

由取代基的体积、数量及位置等引起的，在动力学上对聚合能力有显著影响，但不涉及对活性种的选择。

取代基Y的电子效应仍然决定了：

- ❖ 单体接受活性种的进攻的方式
- ❖ 单体的聚合机理

❖ 1,1双取代烯类单体 ($\text{CH}_2=\text{CXY}$)

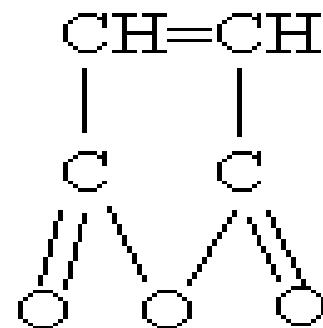
结构不对称，极化程度增加，比单取代更易聚合，如偏二氯乙烯、偏二氟乙烯。若两个取代基均体积较大（如1,1-2苯基乙烯），只能形成二聚体（Dimer）

❖ 1,2 双取代单体 ($\text{XCH}=\text{CHY}$)

一般不能均聚，如马来酸酐。

❖ 三、四取代

一般不能聚合，但氟代乙烯例外。



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

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。



α -甲基苯乙烯在0℃常压下能聚合，但在61℃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

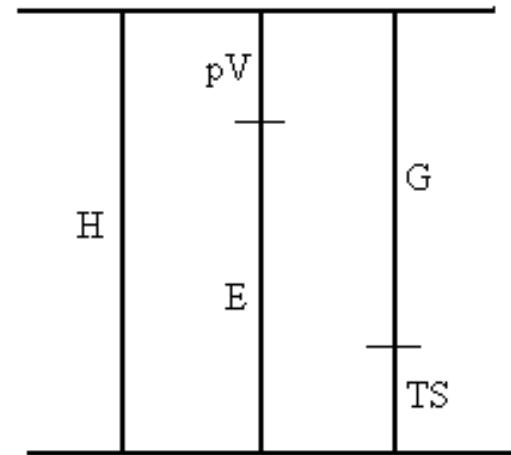
热力学状态函数及其相互关系

H - 焓

E - 内能

S - 熵

G - 自由焓（自由能）



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

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

对于某一过程，

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

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， $M_n^\bullet + M \xrightleftharpoons{k_p, k_{dp}} M_{n+1}^\bullet$

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

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）

$\Delta G < 0$	聚合自发地进行
$\Delta G = 0$	聚合、解聚处于平衡
$\Delta G > 0$	解聚

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

因单体转变为聚合物时，体系的无序性减小，故

$$\Delta S < 0$$

且各种单体的聚合熵一般变化不大，约-105~-125 J·mol⁻¹·K⁻¹。

因此，要使聚合反应进行，必须

- 1) $\Delta H < 0$
- 2) $|\Delta H| > |T\Delta S|$

因为 ΔH 即反应热（聚合热），所以：

- ❖ 聚合反应必为放热反应（吸热为正，放热为负）
- ❖ 聚合热越大，聚合倾向也越大

聚合热：

实验测定：直接量热法、燃烧热法和热力学平衡法

反应绝热
量热

单体及聚合物
的燃烧热差

理论估算：（1）由标准生成热估算

$$\Delta H = \Delta H_{f,p}^0 - \Delta H_{f,m}^0$$

（2）由键能估算

键能：分子中化学键强度的一种量度，同一个键的
键焓与键能在数值上相差不多，故两者一般通用。

化学反应的实质是破坏一些键 ($\Delta H_b > 0$)，重组另一些键 ($\Delta H_f < 0$)。所以，利用键能（或键焓）可以估算反应焓（热）。

对于烯类单体的聚合，被破坏的是一个C=C键，重组生成的是2个C-C键。其中：

$$\Delta H_{C-C} = 350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta H_{C=C} = 610 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以，一般情况下烯类单体的聚合焓，

$$\Delta H = 610 + 2 \times (-350) = -90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{聚合热} = -\Delta H = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

单体结构还将影响聚合热。通常：

- ❖ 单体的键能越大（化学位越低，越稳定），聚合热越小
- ❖ 聚合物的键能越大，聚合热越大

聚合热的影响因素

(1) 取代基的位阻效应：



$$\begin{aligned}-\Delta H_{ethylene} &= 95.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\-\Delta H_{isobutylene} &= 51.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\-\Delta H_{MMA} &= 56.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\-\Delta H_{\alpha-MSt} &= 35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) 共轭效应和超共轭效应：

共轭效应和超共轭效应 \longrightarrow 单体键能 \uparrow

则 $-\Delta H \downarrow$

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

(3) 取代基的电负性:

强电负性的取代基



单体键能 ↓

使 $-\Delta H \uparrow$

$$-\Delta H_{VC} = 95.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_{VDF} = 129.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_{TFE} = 154.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) 氢键、溶剂化作用等:

氢键、溶剂化作用



单体键能 ↑

$-\Delta H \downarrow$

除氢键外，
也有位阻等
影响

$$-\Delta H_{AA} = 66.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_{MAA} = 42.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_{methacrylamide} = 35.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

注意：强电负性的取代基使聚合热有较大幅度的增大

2) 聚合上限温度

当 $\Delta G = 0$ 时，聚合与解聚处于平衡状态，则

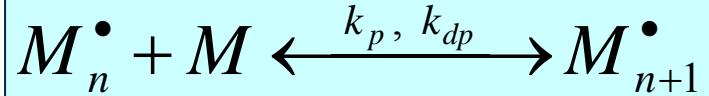
$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \longleftarrow \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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 ΔH 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， ΔG 、 ΔH 和 ΔS 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，



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

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

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

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

式中， ΔG^Θ 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⁻¹时的情形。在这一标准态时，

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

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

平衡时， $\Delta G = 0$

则平衡温度

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

式中 ΔH^Θ 和 ΔS^Θ 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

$$T_C = \frac{\Delta H^\Theta}{\Delta S^\Theta}$$

此外，还可得聚合与解聚平衡时，单体浓度与温度的关系式：

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

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

132°C时， $[MMA]_e = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

25°C时， $[\alpha\text{-MeSt}]_e = 2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3.4 自由基聚合机理

1) 自由基聚合的基元反应 (Elementary Reaction)

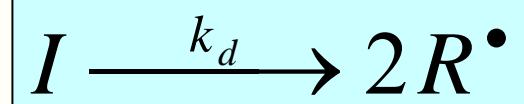
链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应

❖ 链引发 (Chain Initiation) :

形成单体自由基的基元反应，由两步组成：

- 初级自由基 (Primary Radical) R^\bullet 的形成
- 单体自由基 (Monomer Radical) M^\bullet 的形成

初级自由基的形成：引发剂的分解



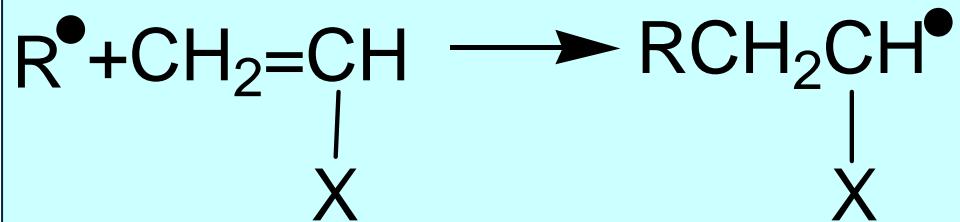
特点：

- 吸热反应（Endothermal Reaction）；
- E_d （Activation Energy）高，约105~150KJ/mol；
- R_d 小， k_d : $10^{-4}\sim 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ 。

$$R_d = \frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2k_d[I]$$

$$k_d = k_{d0} \exp(-E_d / RT)$$

单体自由基的形成：初级自由基与单体加成



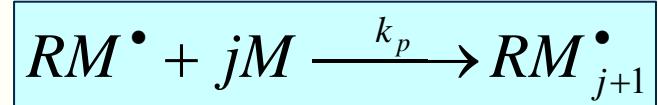
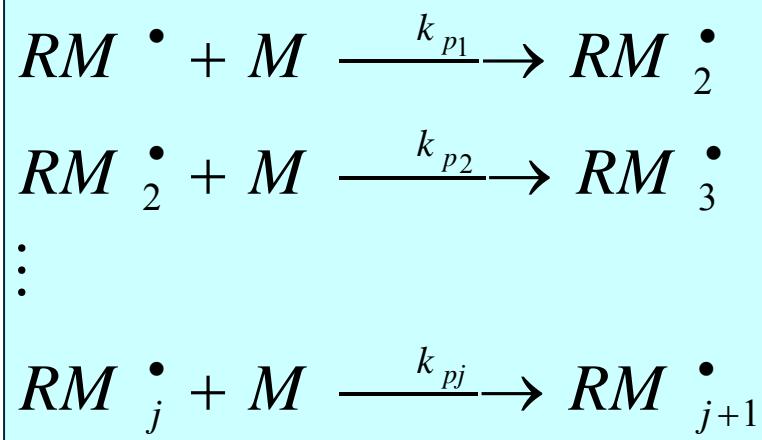
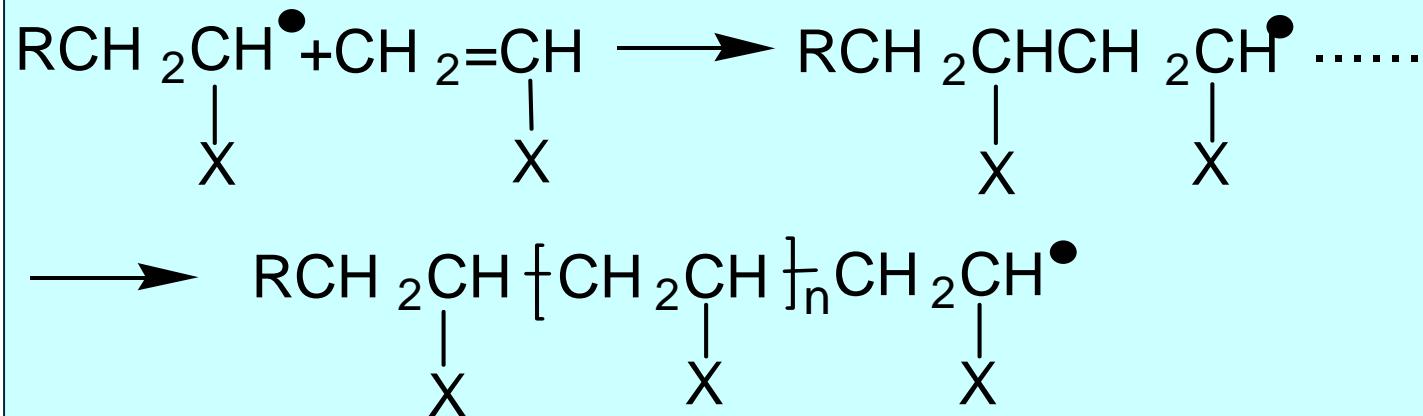
特点：



- 放热反应（Exothermal Reaction）；
- E_i 低，约20~34KJ/mol；
- R_i 大。

❖ 链增长 (Chain Propagation) :

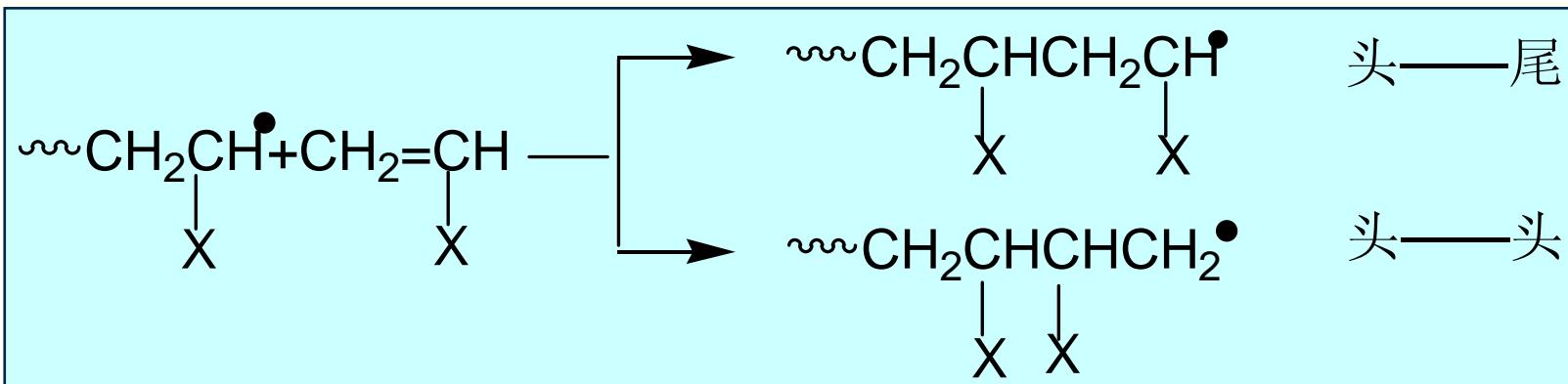
迅速形成大分子链自由基



特点：

- 放热反应，聚合热：55~95KJ/mol；
- E_p 低，约20~34KJ/mol；
- R_p 极高。

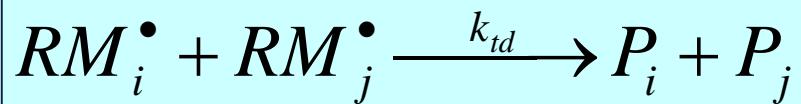
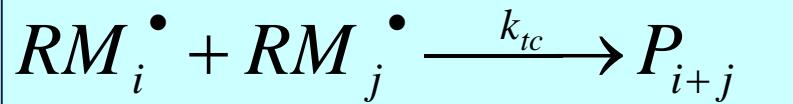
结构单元间的连接形式：有头头连接与头尾连接，一般以头尾相连为主。



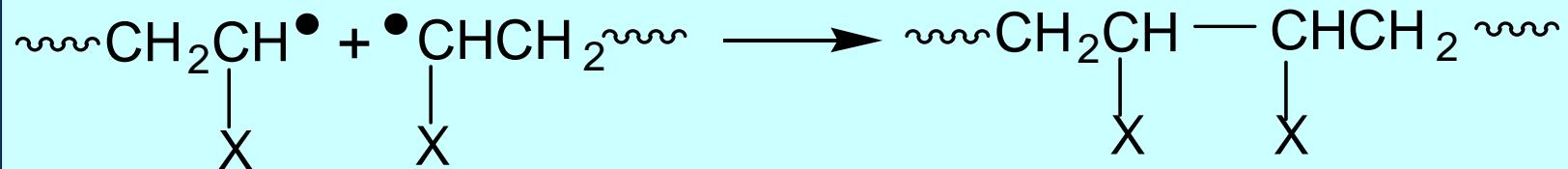
❖ 链终止 (Chain Termination) :

自由基活性高，有相互作用终止而失去活性的倾向。
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。

- 链终止反应一般为双基终止
- 双基终止可分为：偶合终止和歧化终止



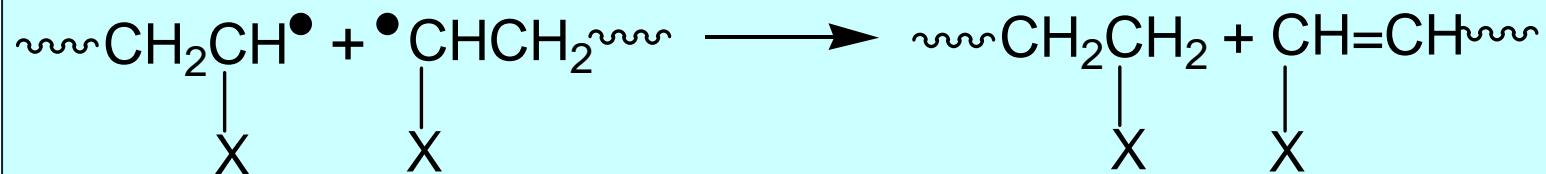
偶合终止 (Coupling)：两链自由基独电子相互结合成共价键的终止反应。



偶合终止的结果：

- 大分子的聚合度DP为两个链自由基重复单元数之和。
- 引发剂引发且无链转移时，大分子两端均为引发剂残基。

歧化终止 (Disproportionation)：某链自由基
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：

- DP与链自由基中的单元数相同；
- 每条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）。

终止方式与单体种类、聚合条件有关

- St: 偶合终止为主;
- MMA:
 - > 60℃, 歧化终止为主,
 - < 60℃, 两种终止方式均有。

链终止的特点:

- E_t 很低, 8~21KJ/mol, 甚至为零;
- R_t 极高;
- 双基终止易受扩散控制

链终止和链增长是一对竞争反应

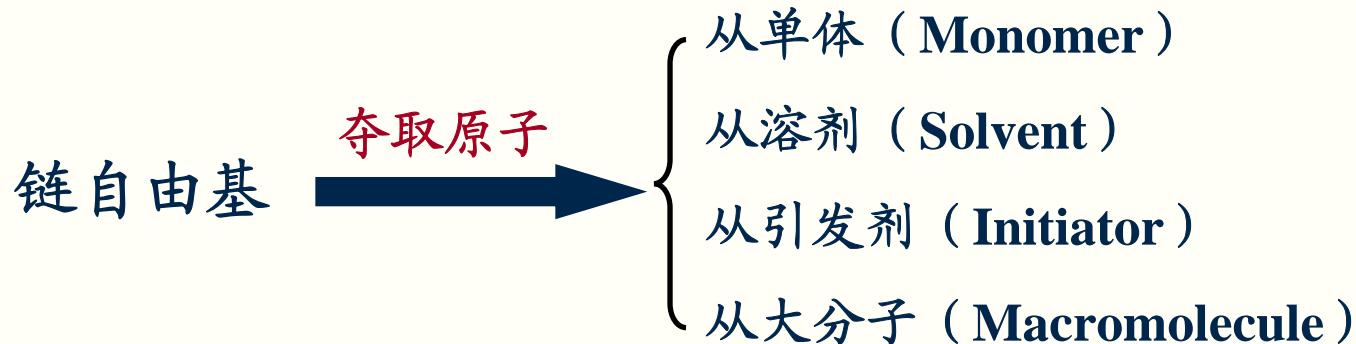
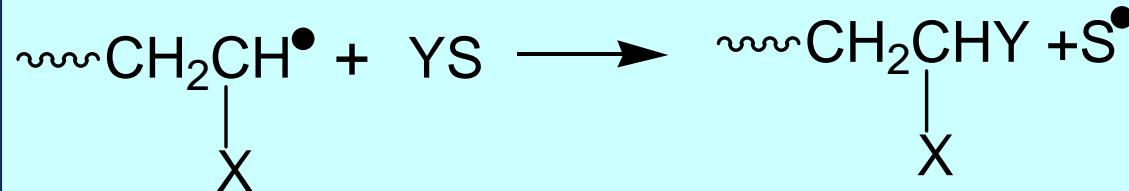
终止速率常数远大于增长速率常数，但从整个聚合体系宏观来看，反应速率还与反应物的浓度成正比，

单体浓度[M] >> 自由基浓度[M·]

(1~10mol/l) ($10^{-7} \sim 10^{-9}$ mol/l)

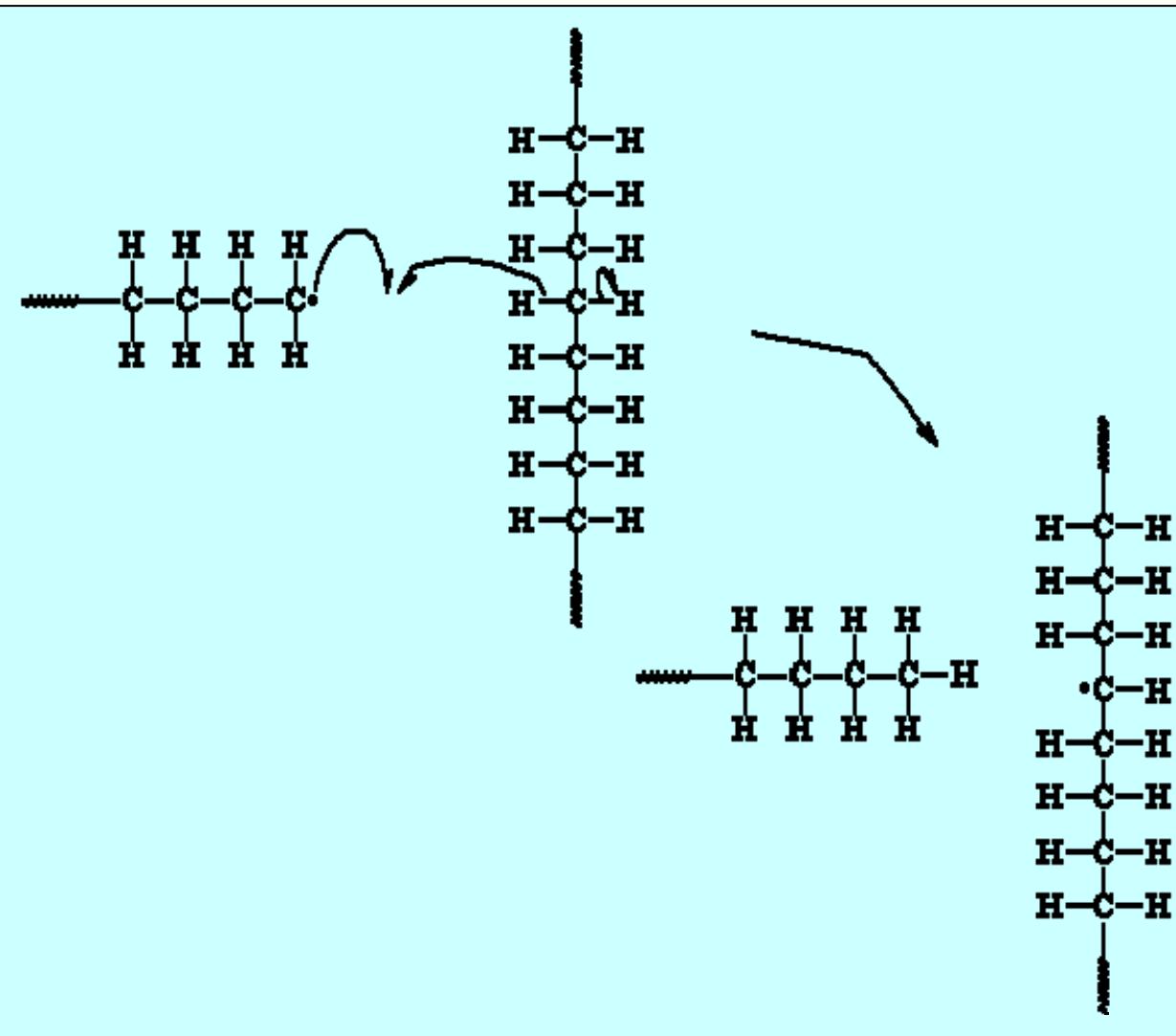
R_p (增长总速率) >> R_t (终止总速率)

❖ 链转移 (Chain Transfer) :

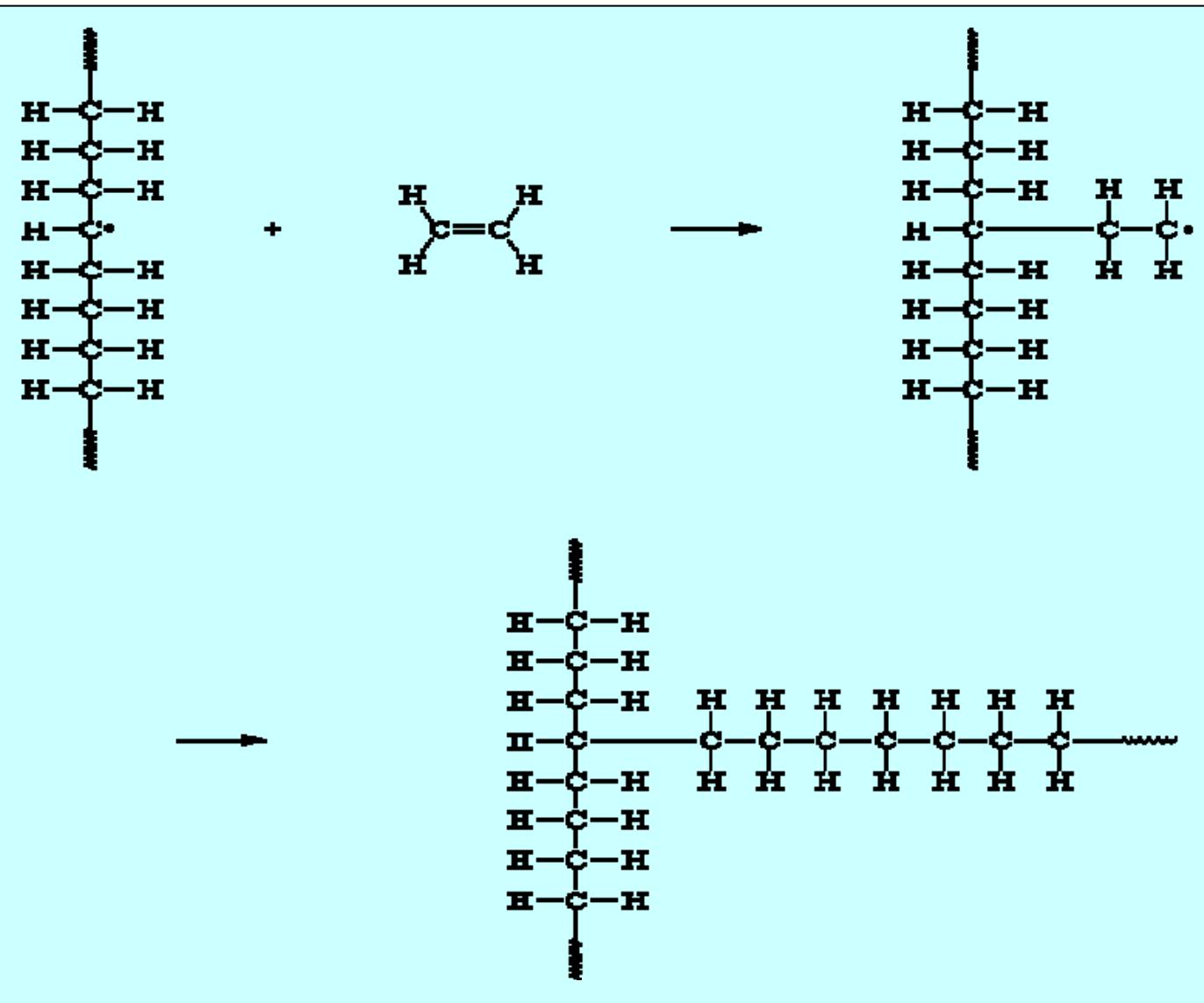


失去原子的分子成为自由基，继续新链增长（链转移），链转移反应不仅将影响聚合物的分子量，也常常形成支链。

Chain Transfer



Branching - Cont'd



2) 自由基聚合特征

- ❖ 在微观上可区分为链引发、增长、终止、转移等基元反应，并可概括为：慢引发、快增长、速终止。引发速率最小，所以引发速率是控制聚合速率的关键。
- ❖ 只有链增长反应才使聚合度增加。一个单体自由基从引发，经增长和终止（或链转移），转变成大分子，时间极短，不能停留在中间阶段，反应混合物主要由单体和聚合物组成。在聚合过程中，聚合度变化较小。

- ❖ 在聚合过程中，单体浓度逐步降低，聚合物浓度相应提高。延长聚合时间主要是提高转化率，对分子量影响较小。
- ❖ 链转移反应有可能减小聚合反应的速度，少量阻聚剂（0.01~0.1%）则足以使自由基聚合反应终止。

3.5 引发剂 (Initiator)



链引发是控制聚合速率和
聚合物分子量的关键反应

引发剂：分子结构上具有弱键、易分解产生自由基进而引发单体聚合的物质。

❖ 引发剂

在聚合过程中逐渐被消耗，残基成为大分子末端，不能再还原成原来的物质。

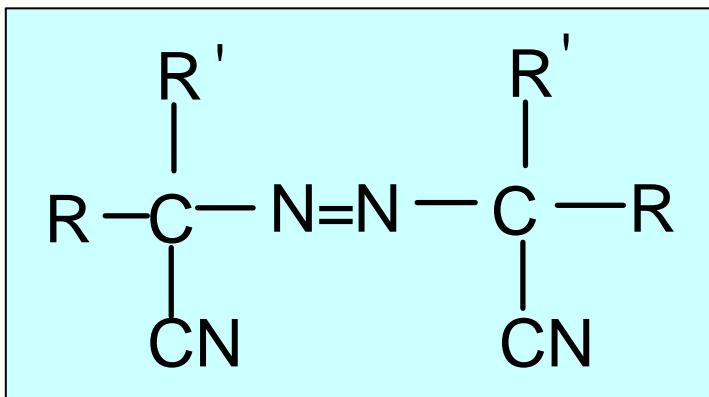
❖ 催化剂 (Catalyst)

仅在反应中起催化作用，能加快反应速度，但不参与反应，反应结束后仍以原状态存在于体系中的物质。

1) 引发剂类型

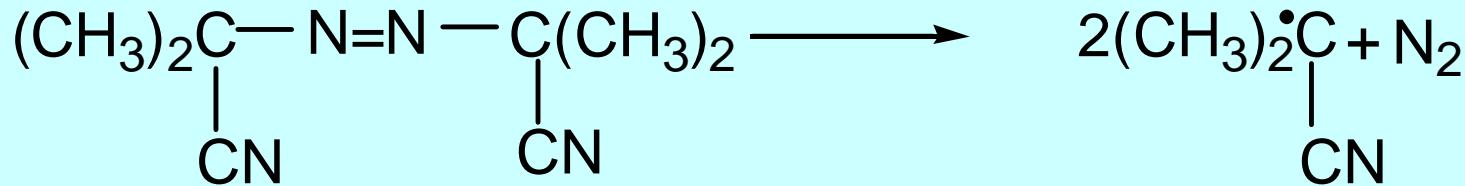
- ❖ 偶氮化合物 (Azo Compound)
- ❖ 过氧化合物 (Peroxide)
- ❖ 氧化—还原体系 (Redox System)

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)

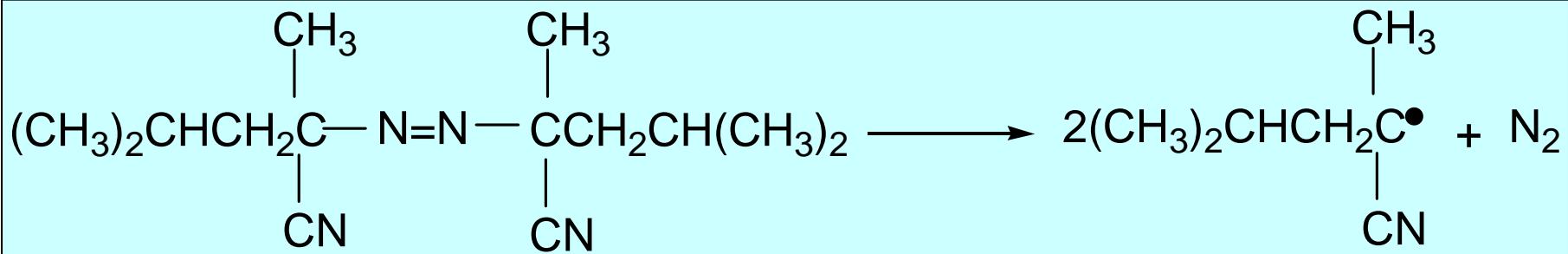


异丁腈自由基

特点：

- 一级反应，形成一种自由基；
- 分解速率慢， $k_d=10^{-5} \sim -6$ ($50 \sim 60^\circ\text{C}$)，活性低；
- 较稳定，可以安全贮存；
- 有毒。

ABVN是在AIBN基础上发展起来、活性较高（中活性）的偶氮类引发剂。



偶氮类引发剂分解时有N₂逸出：

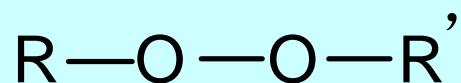
- 可用来测定它的分解速率；
- 工业上可用作泡沫塑料的发泡剂。

❖ 过氧类引发剂 (Peroxide Initiator) 

弱过氧键 (O-O)，加热易均裂成2个自由基

● 有机过氧化物——过氧化氢的衍生物

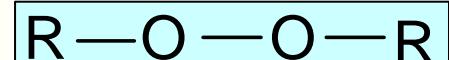
有机过氧化物通式：



R, R': H、烷基、酰基、碳酸酯等，可以相同或不同。

有机过氧化物引发剂主要类型：

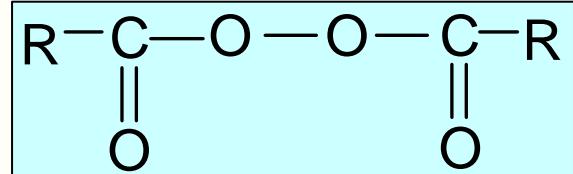
过氧化二烷基（Alkyl Peroxide）：如



过氧化二异丙苯

过氧化二酰基（Acyl Peroxide）：如

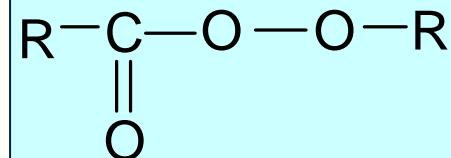
过氧化二苯甲酰（BPO）



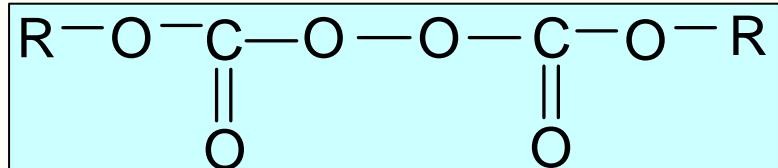
这二类属低活性引发剂

过氧化酯类 (Perester) :

如过氧化特戊酸特丁酯 (BPP)

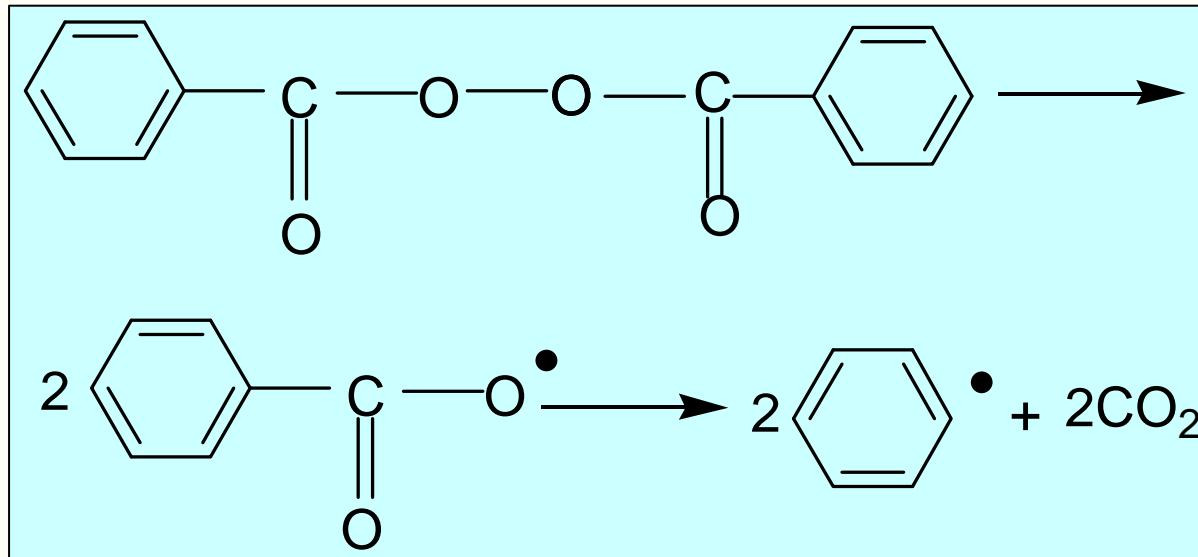


过氧化二碳酸酯类: 过氧化
二碳酸二环己酯 (DCPD)



过氧化酯类具中活性，而过氧化二碳酸酯类则是高活性
引发剂。

过氧化二苯甲酰 (BPO, Benzoyl peroxide)



苯甲酸基自由基

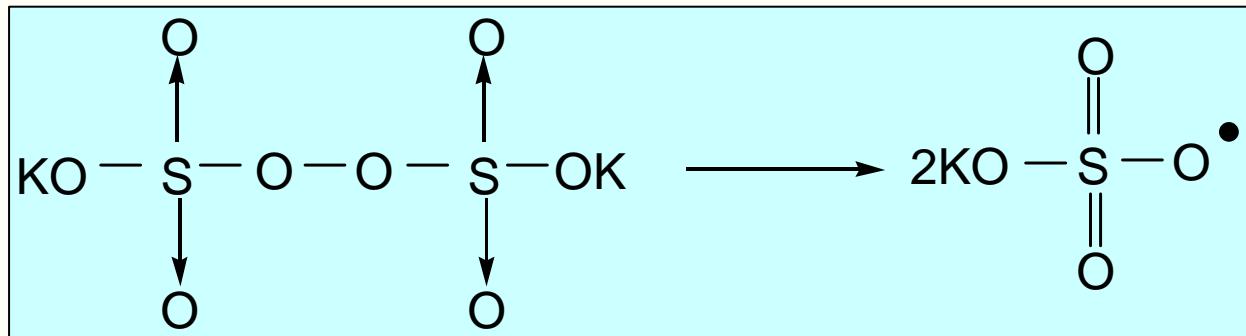
苯基自由基

过氧类引发剂中最常用的低活性引发剂 (60°C , $k_d=10^{-6}\text{ S}^{-1}$)

● 无机过氧化物引发剂

最常用：水溶性过硫酸盐（Persulfate）

典型代表：过硫酸钾（KSP）和过硫酸铵（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。

❖ 氧化还原体系引发剂 (Redox Initiator)

过氧化物引发剂加入适量还原剂，通过氧化还原反应，生成自由基。

特点：

- 活化能低，可以在室温或更低的温度下引发聚合；
- 引发速率快，即活性大；

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）。

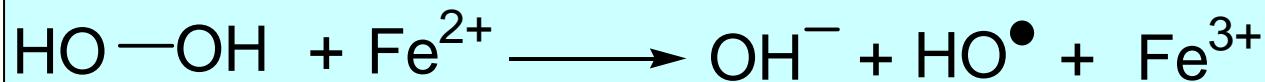
主要有过氧化氢体系和过硫酸盐体系

过氧化氢体系

过氧化氢和亚铁盐组成，5℃下可引发聚合。

特点：

- 1分子氧化剂形成一个自由基；

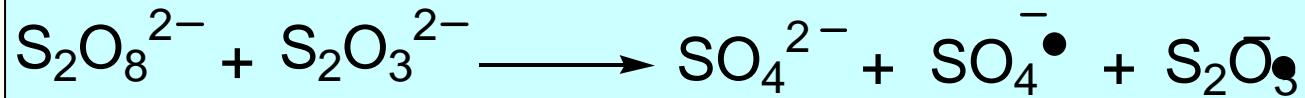
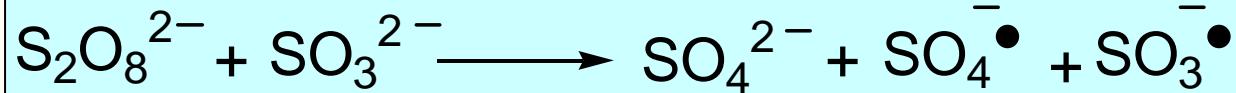


- 若还原剂过量，进一步与自由基反应，使活性消失，还原剂的用量一般较氧化剂少。



过硫酸盐体系

亚硫酸盐和硫代硫酸盐与过硫酸盐构成氧化还原体系：形成两个自由基：



油溶性氧化—还原体系

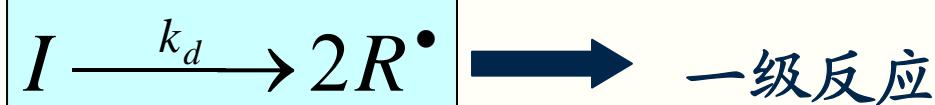
氧化剂： 氢过氧化物、过氧化二烷基、过氧化二酰基等。

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。

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



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

k_d : 引发剂分解速率常数, 单位: 时间⁻¹,

物理意义: 单位引发剂浓度时的分解速率, 常见引发剂的 k_d 约 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 秒⁻¹。

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。

或者:

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_d t)$$

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 (Hr)。

$t_{1/2}$ 与 k_d 的关系：

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



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

引发剂的活性的表示： k_d 、 $t_{1/2}$

k_d 愈大或 $t_{1/2}$ 愈短，引发剂的活性愈高

工业上衡量引发剂活性的定量指标：60℃下 $t_{1/2}$ ：

- ❖ $t_{1/2} < 1\text{hr}$: 高活性引发剂，如DCPD(1hr);
- ❖ $1\text{hr} < t_{1/2} < 6\text{hr}$: 中活性引发剂，如BPPD(2.1hr);
- ❖ $t_{1/2} > 6\text{hr}$: 低活性引发剂，如AIBN(16hr)。

BPPD: 过氧化二碳酸二苯氧乙酯

3) 引发剂效率 (Initiation Efficiency, f) :

引发聚合部份占引发剂分解总量的分率。

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0.5~0.8,

诱导分解 (Induced Decomposition)

实质上是自由基向引发剂的转移反应。

转移结果使自由基终止，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。

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：

AN、St等活性较高的单体，能迅速与引发剂作用引发增长，引发效率高。

VAc等低活性的单体，对自由基的捕捉能力较弱，使引发效率降低。

笼蔽效应 (Cage Effect)

在聚合体系中，引发剂的浓度相对很低，引发剂分子处于单体或溶剂的笼子包围中，初级自由基形成后，像处在笼子中一样，而自由基在笼子内的平均寿命约为 $10^{-11} \sim 10^{-9}$ s，若不能及时扩散出来，就可能发生副反应而形成稳定分子，使引发剂效率降低。把这一现象称之为笼蔽效应。

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

- ❖ 根据聚合方法选择：
 - 本体、悬浮和溶液聚合：
偶氮类和过氧类等油溶性引发剂。
 - 乳液、水溶液聚合：
过硫酸盐等水溶性引发剂或氧化还原体系。

❖ 根据聚合温度选择:

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。

工业上，通常：

- 高—低(中)活性引发剂复合使用
- 常温聚合一定时间后，提高聚合温度进行后聚合

选择引发剂时还须考虑的因素：

- ❖ 与体系中其他组分有无反应；
- ❖ 是否易着色、有无毒性等；
- ❖ 贮存、运输安全、使用方便、经济效益等。

引发剂用量的确定需经过大量的试验：

总的原则为：低活性用量多，高活性用量少，一般为单体量的0.01~0.1%。

3.6 其它引发作用

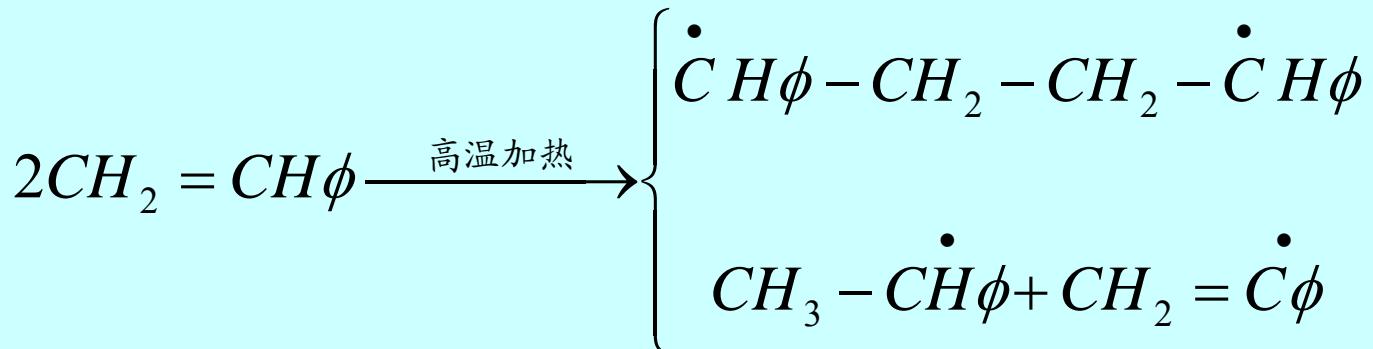
1) 热引发 (Thermal Initiation) 聚合

定义：无引发剂，直接在热的作用下进行的聚合叫热引发聚合。

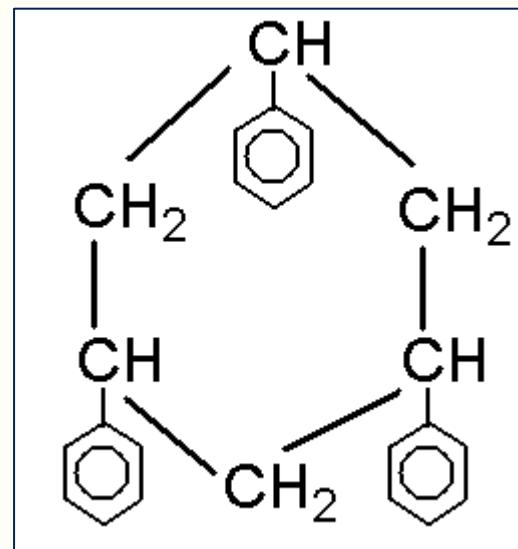
苯乙烯的热引发聚合已工业化，多在120 °C 以上进行。

正因为有热引发，许多单体在贮藏、运输过程中会出现自聚。

苯乙烯的热引发聚合，最初认为是双分子的热引发

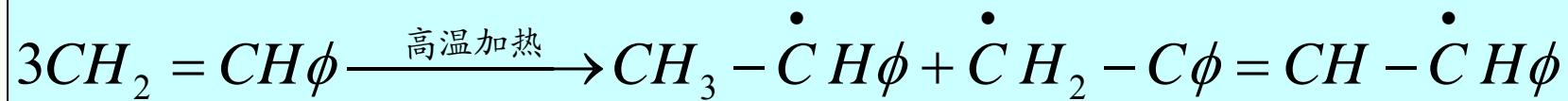


因为，双分子的反应只需要 $85\sim 125\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量，但进一步研究发现：增长到3个单体单元时，易形成稳定的六元环；

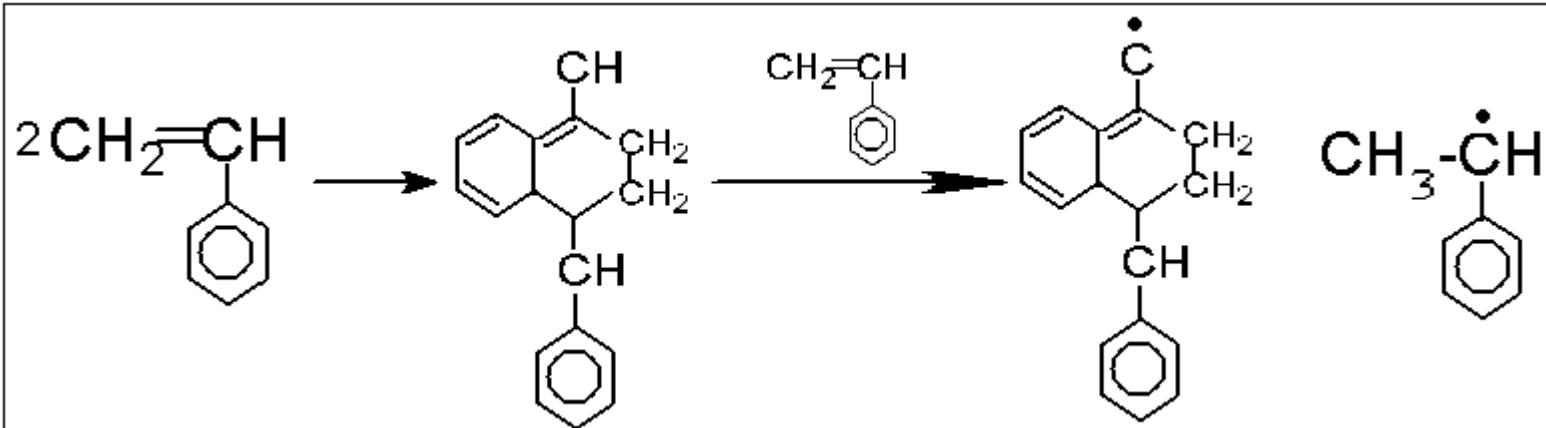


聚合速率与单体浓度的 $5/2$ 成正比。

故提出了以下两种三分子热引发机理：



或



前者为直接三分子碰撞反应，较困难。

2) 光引发 (Photo Initiation) 聚合

定义：烯类单体在光（电磁波）的激发下，形成自由基而进行的聚合。

一个光量子的能量：

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = 6.624 \times 10^{-34} \frac{2.998 \times 10^{10}}{\lambda} \quad (J \cdot cm)$$

式中 h 为 Planck 常数， c 为光速。所以，1mol 光子的能量：

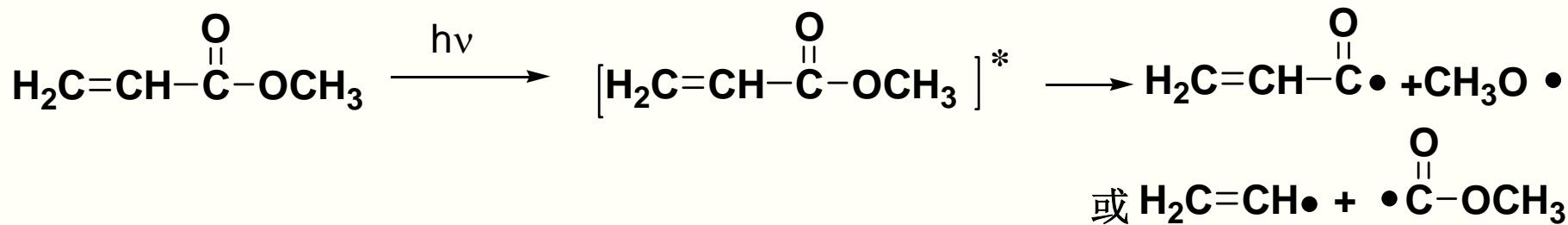
$$E_{mol} = Ah\nu = 11.961/\lambda \quad (J \cdot cm)$$

当 $\lambda = 300nm$ 时， $E_{mol} \approx 400 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 大于一般化学反应的活化能（120 ~ 170 KJ·mol⁻¹），具有光引发的基础。

❖光直接引发

较短波长的紫外光，其能量可比单体中的化学键能大，有可能引发单体聚合。

单体吸收一定波长的光量子后，先形成激发态，再分解成自由基，引发聚合。如丙烯酸甲酯：



能直接受光照发生聚合的单体一般是一些含有光敏基因的单体，如丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸（酯）、苯乙烯等。

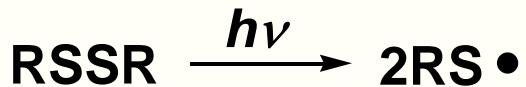
❖ 光敏剂引发聚合

按引发机理，又有直接引发和间接引发两种。

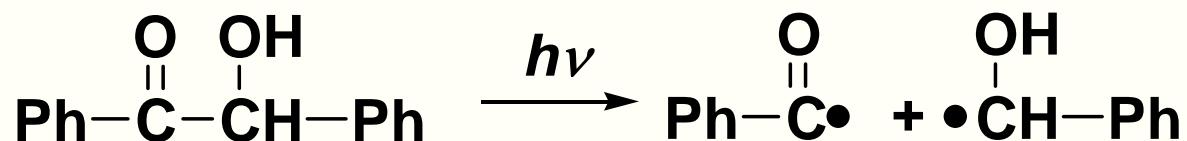
光敏引发剂直接引发聚合：引发剂在光的照射下直接分解产生自由基，进而引发单体聚合。

过氧化物和偶氮化合物可以热分解产生自由基，也可以在光照条件下分解产生自由基，成为光引发剂。

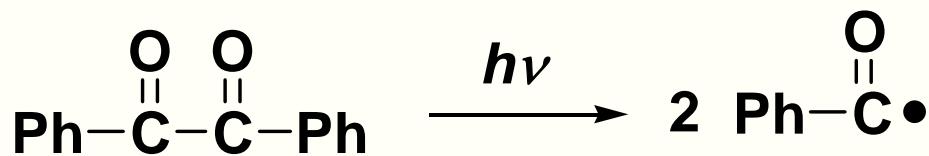
除过氧化物和偶氮化合物外，二硫化物、安息香酸、甲基乙烯基酮和二苯基乙二酮等也是常用的光引发剂。



二硫化物

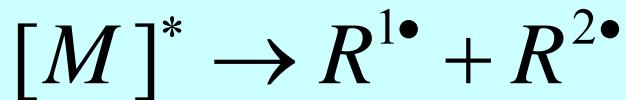
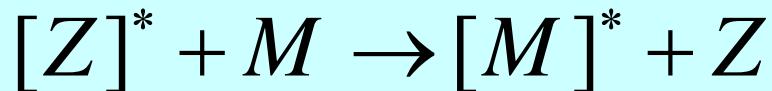
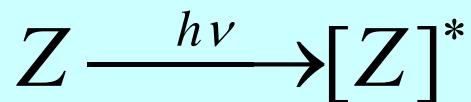


安息香酸



二苯基乙二酮

光敏引发剂间接引发聚合：光敏剂吸收光能后以适当的频率把吸收的能量传递给单体，从而使单体激发产生自由基，进而进行聚合。



常用的光敏剂有二苯甲酮和各种染料。

光引发聚合的特点：

- 选择性强，某一物质只吸收一定波长范围的光；
- 光照时产生自由基，光灭时停止产生，因此易控制，重现性好；可利用光照、光灭使自由基及时生灭来测定和计算链增长和终止速率常数；
- 总活化能低，可以在较低温度下进行。可减少因温度较高而产生的副反应。

重要应用：印刷制版、光固化油墨、光刻胶、集成电路、光记录等。

3) 辐射引发 (Radiation Initiation) 聚合

定义：以高能辐射线（ γ 射线、X射线、 β 射线、 α 射线和中子射线）引发单体进行的聚合。

辐射引发聚合的特点：

- 能量比光量子大得多，分子吸收辐射能后往往脱去一个电子成为离子自由基，因此也称离子辐射；
- 吸收无选择性；可在各种键上断裂，不具备通常光引发的选择性，产生的初级自由基是多样的。
- 穿透力强，可进行固相聚合。

实验室中以同位素Co⁶⁰的 γ 源用得最多

3.7 聚合速率 (Rate of Polymerization)

1) 概述

定义: R_p ——单位时间内单体消耗量或聚合物的生成量

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

转化率 (Conversion): 参加反应的单体量占总单体量的百分比。

$$C = \frac{\Delta[M]}{[M]_0} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \times 100\% \quad \text{即} \quad [M] = [M]_0(1 - C)$$

$$\therefore R_p = -\frac{d[M]}{dt} = [M]_0 \frac{dC}{dt}$$

可用 $C \sim t$ 曲线表示聚合过程中速率的变化

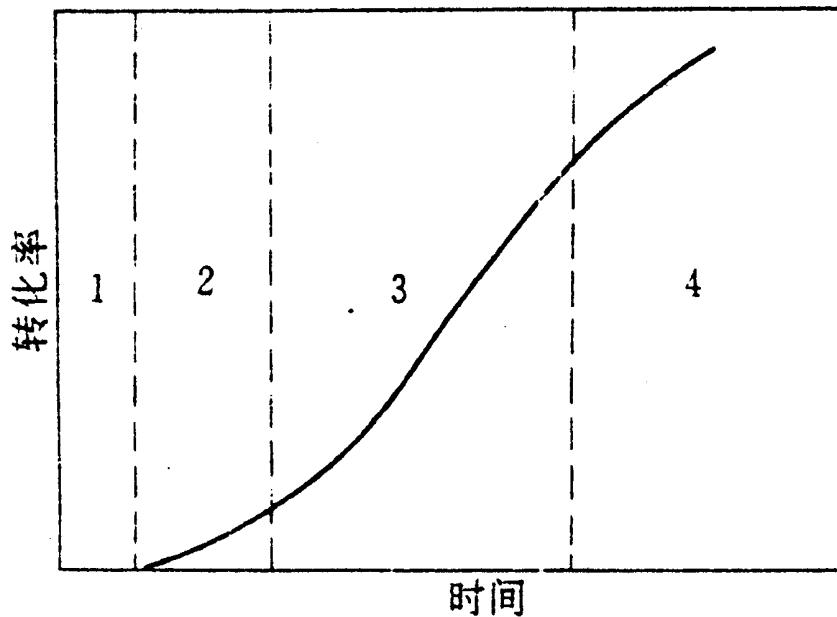
通常呈 **S型**。据此，
可将聚合过程分为：

1—诱导期；

2—聚合初期；

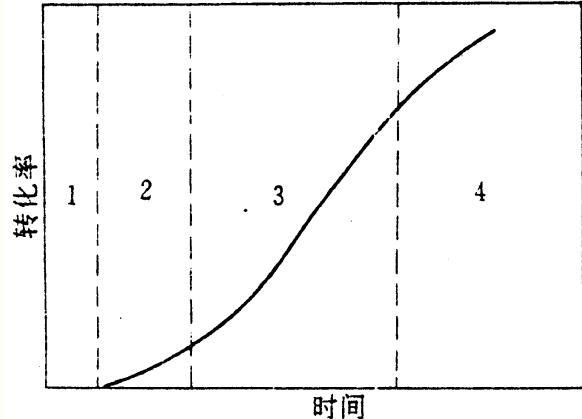
3—聚合中期；

4—聚合后期



各阶段的特点：

❖ 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。

❖ 聚合初期

诱导期后，C在10~20%以下的阶段。

特点： R_p 不随t而变化（C~t曲线几乎呈直线）。

❖ 聚合中期

C达10~20%以上的阶段。

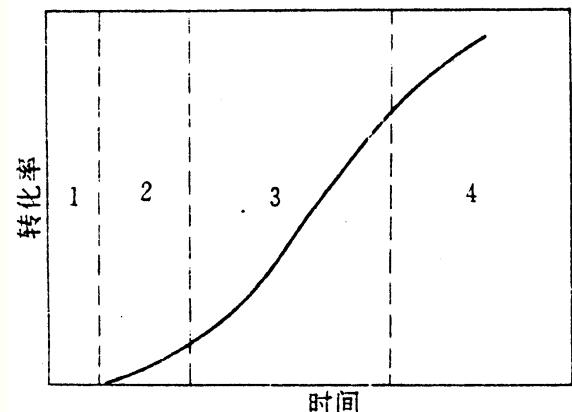
R_p 逐渐增加，出现自动加速现象，也称加速阶段。

❖ 聚合后期

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。

匀速 → 加速 → 减速



2) 微观聚合动力学研究方法

❖ 直接法：

直接测未反应单体量。如溴量法测烯类单体双键的变化量。

直接测生成聚合物量——沉淀法：聚合时定期取样，加沉淀剂沉淀、分离、干燥并称重，求得聚合物量。

❖ 间接法：

利用物理常数的变化间接求得聚合物的生成量，如比容、粘度、吸收光谱等。

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。

设 V_m 、 V_p 为聚合体系中单体和聚合物的体积，则

$$V = V_m + V_p = \frac{W_0(1-C)}{d_m} + \frac{W_0C}{d_p} = V_0 + W_0C\left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_m}\right)$$

$$\therefore V = V_0 - W_0C \frac{d_p - d_m}{d_m d_p}$$

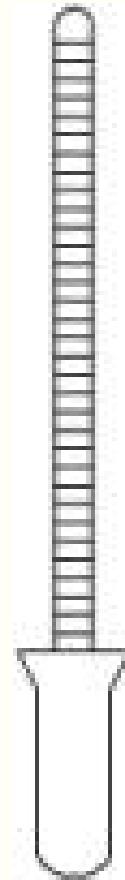
$$\text{或 } C = (V_0 - V) \frac{d_m d_p}{W_0(d_p - d_m)} = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{d_p}{d_p - d_m} = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{1}{K}$$

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

$$K = \frac{d_p - d_m}{d_p} = 1 - \frac{d_m}{d_p} = 1 - \frac{\nu_p}{\nu_m} = \frac{\nu_m - \nu_p}{\nu_m}$$

式中 ν_m 、 ν_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。

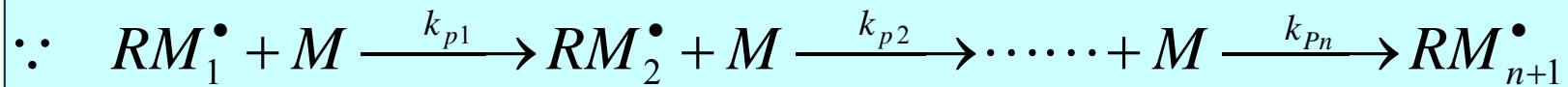


3) 自由基聚合微观动力学

从聚合机理出发，推导低转化率下的聚合速率方程：

$$R_{\text{总}} = -\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p$$

因为聚合度很大，引发反应所消耗的单体可忽略 ($R_p \gg R_i$)，故聚合总速率等于链增长速率。这一假定称为“长链假定”。



$$R_{\text{总}} = -\frac{d[M]}{dt} = R_p = \sum_{i=1}^{\infty} k_{p_i} [RM_i^\bullet][M]$$

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \sum_{i=1}^{\infty} k_{p_i} [RM_i^\bullet][M] = [M] \sum_{i=1}^{\infty} k_{p_i} [RM_i^\bullet]$$

作“等活性”假定：链自由基的活性与链长无关，即各步速率常数相等。

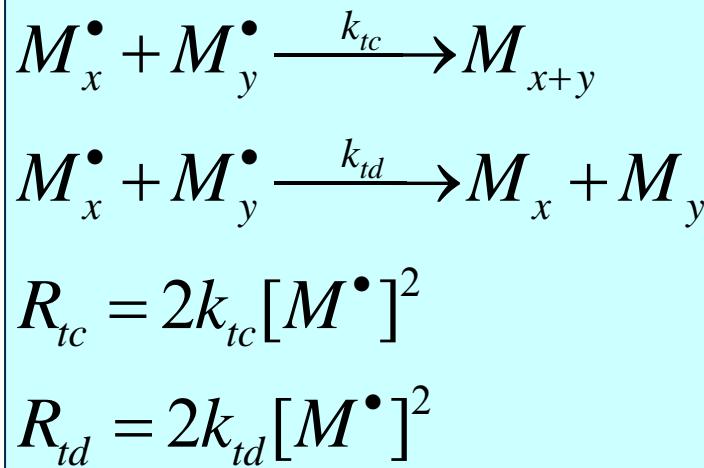
$$k_{p_1} = k_{p_2} = k_{p_3} = \dots = k_{p_n} = k_p$$

又设 $[M^\bullet] = \sum_{i=1}^{\infty} [RM_i^\bullet]$, 则

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^\bullet]$$

再作“**稳态**”假定：经很短一段时间后，自由基的生成与消亡处于动平衡状态，即自由基的浓度不变，进入“**稳定状态**”。即 $R_i = R_t$

因为



终止总速率：

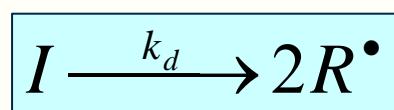
$$R_t \equiv -\frac{d[M^\bullet]}{dt} = 2k_t[M^\bullet]^2$$

$$[M^\bullet] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2}$$

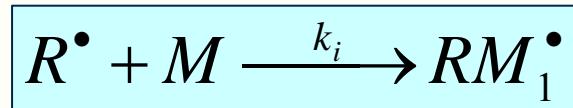
自由基聚合微观动力学的普遍表达式：

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2}$$

若为引发剂引发，



$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2k_d [I]$$



因为第二步形成单体自由基的速率远大于第一步引发剂分解速率，故引发速率 R_i 一般与单体浓度无关，理论上就等于引发剂分解速率。考虑到副反应和诱导分解，引入引发效率 f ，则

$$R_i = 2fk_d[I]$$

代入自由基聚合微观动力学的普遍表达式，则得：

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

$$R_p = k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

即

$$[M^\bullet] = \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2}$$

$$R_p \propto [I]^{1/2}, [M]$$

在低转化率 ($<10\%$) 下，并采用低活性引发剂时，视
引发剂浓度为常数。

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



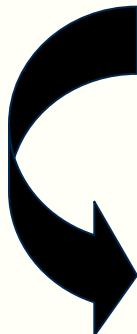
积分

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

代入

$$C = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = 1 - C$$



$$\ln \frac{1}{1 - C} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} t$$

若考虑引发剂浓度
的变化，须引入：

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t}$$

动力学方程的偏离 (Deviation)

- ❖ 当体系粘度增大，或为沉淀聚合时，此时双基终止困难，链终止为单基终止或为部分双基终止

- 完全单基终止：

$$R_t \equiv k_t [M^\bullet]$$

则

$$R_p = k_p \left(\frac{2fk_d}{k_t} \right) [I] [M]$$

$$R_p \propto [I]$$

- 双基、单基终止并存：

$$R_p = A[I]^{1/2} + B[I]$$

❖ 当引发反应与单体浓度有关时（形成单体自由基为慢反应），则：

$$R_i = 2fk_d[I][M]$$



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

即聚合速率与[M]的 $3/2$ 次方成正比，

$$R_p \propto [M]^{3/2}$$

一般情况下：

$$R_p = k_p [M^\bullet][M]$$

引发剂引发时复杂情况的自由基聚合微观动力学方程：

$$R_p = K[I]^n[M]^m$$

式中的n=0.5 ~ 1.0, m=1 ~ 1.5。

$R_p \propto [I]^{1/2}$ —— 双基 (Biradical) 终止

$R_p \propto [M]$ —— 引发与[M]无关

$R_p \propto [M]^{3/2}$ —— 引发与[M]有关

$R_p \propto [I]^{1/2 \sim 1}$ —— 双基、单基 (Mono-radical) 终止兼有

$R_p \propto [I]$ —— 单基终止

4) 不同引发机理下的聚合速率方程

引发方式	引发速率方程 R_i	聚合速率方程 R_p
引发剂引发	$2fk_d[I]$	$k_p \left(\frac{fk_d}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M]$
	$2fk_d[I][M]$	$k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M]^{\frac{3}{2}}$
热引发	$k_i[M]^2$	$k_p \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M]^2$
	$k_i[M]^3$	$k_p \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M]^{\frac{5}{2}}$
直接光引发	$2\phi\epsilon I_0[M]$	$k_p \left(\frac{\phi\epsilon I_0}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M]^{\frac{3}{2}}$
	$2\phi\epsilon I_0[I]$	$k_p \left(\frac{\phi\epsilon I_0}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I][M]$

小结：推导微观动力学方程的基本假设：

❖ 长链假定 ($R_p \gg R_i$)

$$R_{\text{总}} = -\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_P \approx R_P$$

❖ 等活性假定 ($k_{P1} = k_{P2} = k_{P3} = \dots = k_{Pn} = k_p$)

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = [M] \sum_{i=1}^{\infty} k_{p_i} [RM_i^\bullet] = k_p [M^\bullet] [M]$$

❖ 稳态假定 ($R_i = R_t$ 或 $d[M^\bullet]/dt = 0$)

$$R_p = k_p [M] (R_i / 2k_t)^{1/2}$$

5) 温度对聚合速率的影响

$$R_p = k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] = K [I]^{1/2} [M]$$

总速率常数K与各基元速率常数间的关系：

$$K = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2}$$

K与温度T遵循Arrhenius方程，即：

$$K = A e^{-E/RT} = A_p (A_d / A_t)^{1/2} e^{-(E_p - \frac{1}{2}E_t + \frac{1}{2}E_d)/RT}$$

$$K = A e^{-E/RT} = A_p (A_d / A_t)^{1/2} e^{-(E_p - \frac{1}{2}E_t + \frac{1}{2}E_d)/RT}$$

总活化能: $E = (E_p - E_t / 2) + E_d / 2$

一般,

$$E_p = 16 \sim 33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_t = 8 \sim 21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{甚至为零}$$

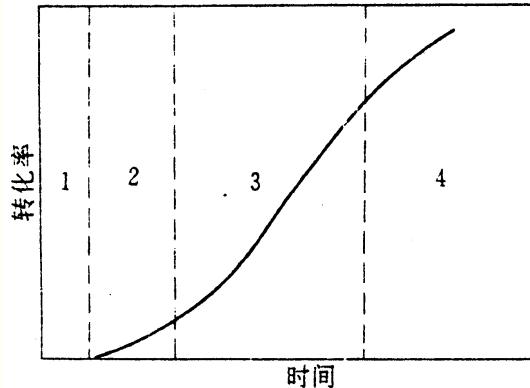
$$E_d = 105 \sim 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

总活化能E为正值: 温度T升高, 总速率常数K增大

3.8 凝胶效应和宏观聚合动力学

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

$[M]$ 、 $[I]$ 随时间 \downarrow ， R_p 也应随之 \downarrow



事实上：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。

自动加速现象 (Auto-acceleration Effect)：外界因素（如 T 、 $[I]$ ）不变，仅由于体系本身引起的加速现象。

1) 自动加速的产生原因

双基终止由扩散控制

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 $k_p/k_t^{1/2}$ 增加了近7~8倍，自动加速显著，分子量也迅速增加。

自动加速现象因体系粘度引起的，又称 凝胶效应
(Gel Effect)。

自动加速现象的典型动力学参数变化

转化率	聚合速率	自由基寿命	k_p	$k_t \times 10^{-5}$	$(k_p / k_t^{1/2}) \times 10^{-5}$
0	3.5	0.80	384	442	5.78
10	2.7	1.14	234	273	4.58
20	6.0	2.21	267	72.6	8.81
30	15.4	5.0	303	14.2	25.5
40	23.4	6.3	368	8.93	38.9
50	24.5	9.4	256	4.03	40.6
60	20.0	26.7	74	0.498	33.2
70	13.1	79.3	16	0.0564	21.3
80	2.6	216	1	0.0076	3.59

转化率 $\uparrow \rightarrow$ 粘度 $\uparrow \rightarrow$ 自由基包埋程度 \uparrow

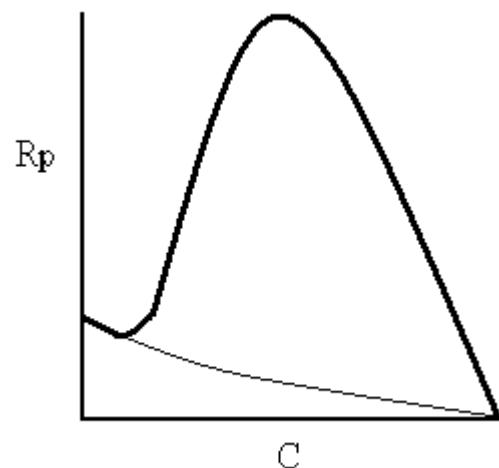
$k_p \downarrow, k_t \downarrow\downarrow$ \longrightarrow $R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M], \overline{X}_n = \frac{R_p}{R_t + \sum R_{tr}}$

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。

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

因为，单基终止时， k_t 的下降幅度与 k_p 相当。 $k_p / k_t^{1/2}$ 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。

2) 自动加速的后果及采取的措施

❖ 后果:

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。

3.9 动力学链长和聚合度

聚合度是表征聚合物的重要指标，影响聚合速率的因素如：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 V 表示。

$$V = \frac{R_p}{R_i} \xrightarrow{\text{引入稳态假定}} V = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M][M^\bullet]}{2k_t[M^\bullet][M^\bullet]} = \frac{k_p[M]}{2k_t[M^\bullet]}$$

增长速率与引发
速率之比

$$\nu = \frac{k_p[M][M^\bullet]}{2k_t[M^\bullet][M^\bullet]} = \frac{k_p[M]}{2k_t[M^\bullet]}$$

方法1:

$$R_p = k_p[M][M^\bullet]$$



$$[M^\bullet] = \frac{R_p}{k_p[M]}$$



$$\nu = \frac{k_p^2[M]^2}{2k_t R_p}$$

方法2:

$$R_i = R_t = 2k_t[M^\bullet]^2$$



$$[M^\bullet] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2}$$



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

$$\nu = \frac{k_p}{(2k_t)^{1/2}} \times \frac{[M]}{R_i^{1/2}}$$

$$R_i = 2fk_d[I] \quad \text{代入}$$

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

前提：无链
转移终止

表明：低转化率下：动力学链长与单体浓度的一次方成正比，与引发剂浓度的平方根成反比。

❖ 偶合终止： $\overline{X}_n = 2\nu$

二个活性种形成一个聚合物分子

❖ 歧化终止： $\overline{X}_n = \nu$

一个活性种形成一个聚合物分子

❖ 一般情况： $\overline{X}_n = \frac{\nu}{\frac{C}{2} + D}$

C、D分别为偶合终止和歧化终止的分率。

2) 温度对聚合度的影响

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

表征聚合度的综合速率常数:

$$\text{设 } K' = A' e^{-E'/RT}$$

$$E' = (E_p - E_t / 2) - E_d / 2$$

$$E_p = 16 \sim 33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

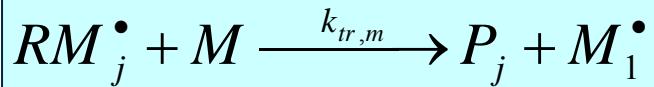
$$E_t = 8 \sim 21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{甚至为零}$$

$$E_d = 105 \sim 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

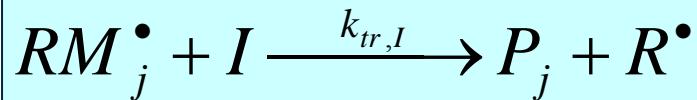
E' 为负值，所以对于引发剂引发聚合，**动力学链长（聚合度）随温度T的升高而降低。**

3.10 链转移反应与聚合度

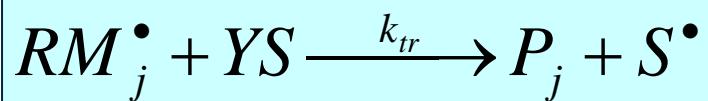
活性链向单体、引发剂、溶剂等低分子物质转移，聚合度降低：



$$R_{tr,m} = k_{tr,m} [M^\bullet][M]$$



$$R_{tr,I} = k_{tr,I} [M^\bullet][I]$$



$$R_{tr,s} = k_{tr,s} [M^\bullet][S]$$

1) 链转移反应时对聚合度的影响

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。

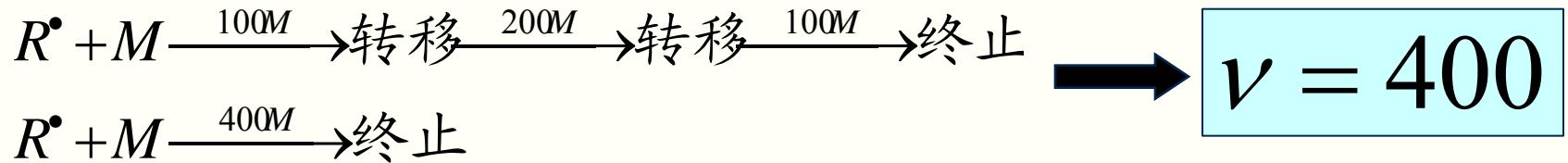
动力学链长：每个初级自由基自链引发始到活性中心真正死亡止所消耗的单体分子总数。

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。



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:

- ❖ 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)

与链转
移无关

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:

$$\nu = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_p}$$

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

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

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

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}, \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p}, \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p}$$

真正终止
(歧化终止)

链转移终止

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

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

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

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)

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

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）

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{2k_t}{k_p^2} \cdot \frac{R_p}{[M]^2} + C_M$$

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1}{(\overline{X}_n)_0} + C_M$$

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。

$$\frac{1}{\overline{X}_n} \approx C_M$$

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) 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：

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{2k_t}{k_p^2} \cdot \frac{R_p}{[M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

将上式改写为：

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

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 。

4) 向溶剂的转移 (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

则

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

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_S 。

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）

5) 向大分子转移（Transfer to Macromolecule）

向大分子转移结果，在主链上形成活性点，形成支链。

3.11 聚合度分布 (MWD)

❖ 实验测定方法:

- 沉淀分级法 (Precipitation Fractionation)
- 凝胶渗透色谱法 (Gel Permeation Chromatography, GPC)

❖ 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。

1) 歧化终止时聚合度分布

几率法在低转化率下稳态时得出

- ❖ 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 :

增长速率与增长和终止速率和之比

$$[M^\bullet] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{R_p}{R_p + R_t} \\ &= \frac{k_p[M]}{k_p[M] + 2k_t[M^\bullet]} \\ &= \frac{k_p[M]}{k_p[M] + (2k_tR_i)^{1/2}} \end{aligned}$$

不成键几率 $1-p$:

$$\begin{aligned} 1-p &= \frac{R_t}{R_p + R_t} \\ &= \frac{2k_t[M^\bullet]}{k_p[M] + 2k_t[M^\bullet]} \\ &= \frac{(2k_tR_i)^{1/2}}{k_p[M] + (2k_tR_i)^{1/2}} \end{aligned}$$

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 α ：

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

形成x-聚体的几率即为x-聚体的分子分率：

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

式中， N_x ：x-聚体的大分子数目； N ：大分子（或链自由基）总数。

无链转移的歧化终止数量分布函数



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_0 : 重复单元“分子量”；

N_x : 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: $1-p$  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: $N = n(1-p)$

$$n = \frac{N}{1-p}$$

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

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



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

 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：

$$N = n(1 - p)$$

数均聚合度：每个大分子的结构单元数：

根据定义

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

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

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

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

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

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。

2) 偶合终止时聚合度分布

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。

偶合方式分两大类：

- ❖ 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），1种等长链的偶合（25+25）

y聚体的成键几率

x-y聚体的成键几率

非等长链
偶合的成
键几率：

$y \neq x-y$, 自由基偶合成定长的大分子可能有两种方式, 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2。

x/2聚体的成键几率

等长链偶
合的成键
几率：

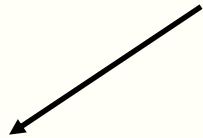
$$\alpha_{x/2+x/2} = [p^{x/2-1}(1-p)][p^{x/2-1}(1-p)] = p^{x-2}(1-p)^2$$

形成x-聚体的成键几率 α_x 为：

非等长链偶合的成键几率



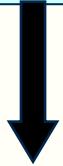
等长链偶合的成键几率



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

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

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



$$\alpha_x = xp^{x-2}(1-p)^2$$

歧化终止时

$$N = n(1 - p)$$

形成x聚体的几率即为x聚体占总分子数的分率：

$$\frac{N_x}{N} = \alpha_x = xp^{x-2}(1-p)^2$$



偶合终止时的数量分布函数

偶合终止时大分子数为歧化终止数的一半，即：

$$N = \frac{1}{2}n(1 - p)$$

偶合终止时的重量分布函数为：

$$\frac{W_x}{W} = \frac{N_x x}{n} = \frac{N_x}{2N} x(1 - p) = \frac{1}{2} x^2 p^{x-2}(1 - p)^3$$

偶合终止时聚合度

$$\overline{X_n} = \sum \frac{N_x}{N} \cdot x = \sum x^2 p^{x-2} (1-p)^2 = (1-p)^2 \cdot \frac{1+p}{p(1-p)^3} \cong \frac{2}{1-p}$$

可见，平均聚合度为歧化终止的两倍。

$$\overline{X_w} = \sum \frac{W_x}{W} \cdot x = \frac{1}{2} (1-p)^3 \sum x^3 p^{x-2} \cong \frac{3}{1-p}$$

$$\overline{X_w} / \overline{X_n} \approx 1.5$$

歧化终止和偶合终止的比较

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

3.12 阻聚作用（Inhibition）和阻聚剂

阻聚剂与缓聚剂

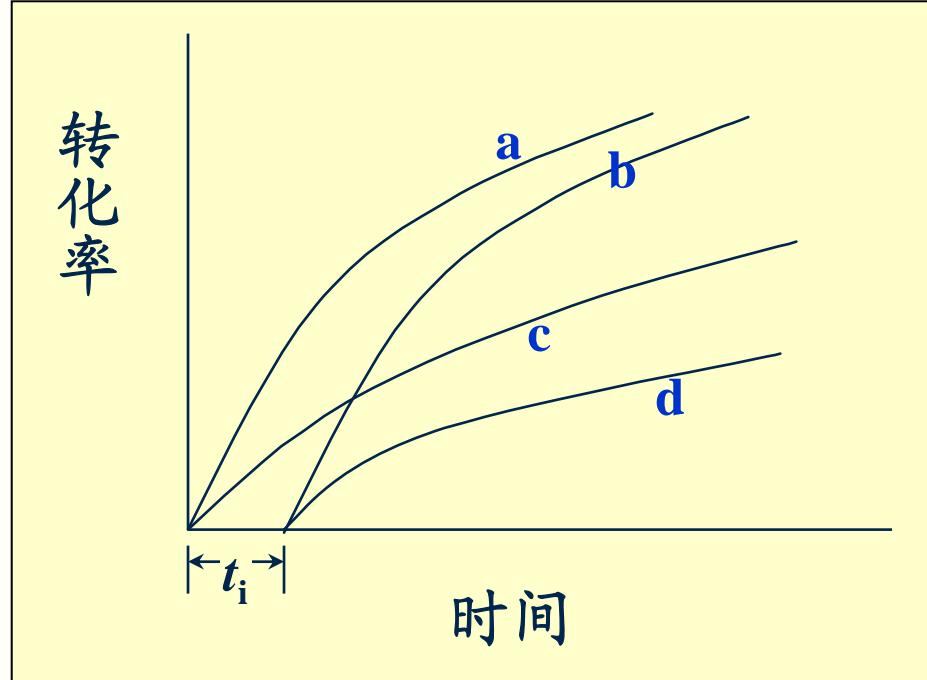
- ❖ 能与链自由基反应生成非自由基或不能引发单体聚合的低活性自由基而使聚合反应完全停止的化合物称为**阻聚剂（Inhibitor）**。
- ❖ 能使聚合反应速率减慢的化合物称为**缓聚剂（Retarding Agents）**。

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

单体在贮存、运输过程中常加入阻聚剂以防止单体聚合，因此单体在聚合反应以前通常要先除去阻聚剂（通过蒸馏或萃取），否则需使用过量引发剂。

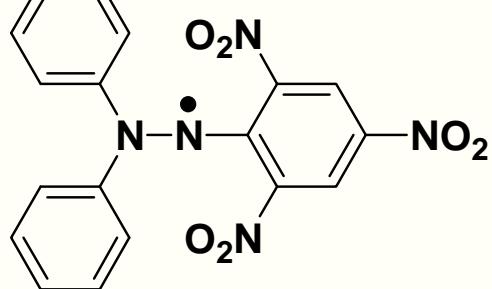
1) 阻聚剂和阻聚作用

阻聚剂大致可分为以下四类：

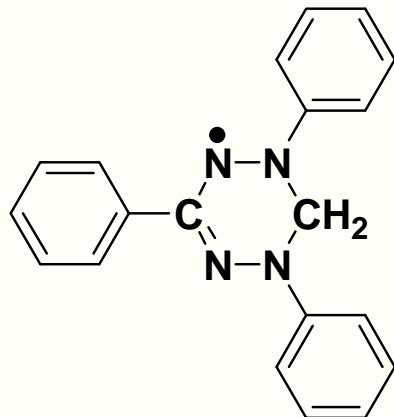
❖ 稳定自由基阻聚剂

指含有氮或氧独电子的化合物，它们在空气中稳定，与自由基具有极高的反应活性，反应后生成非自由基，从而可阻止引发单体聚合。

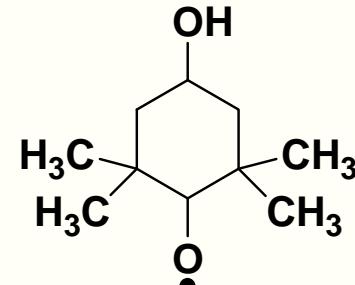
常见的有以下几种：



DPPH



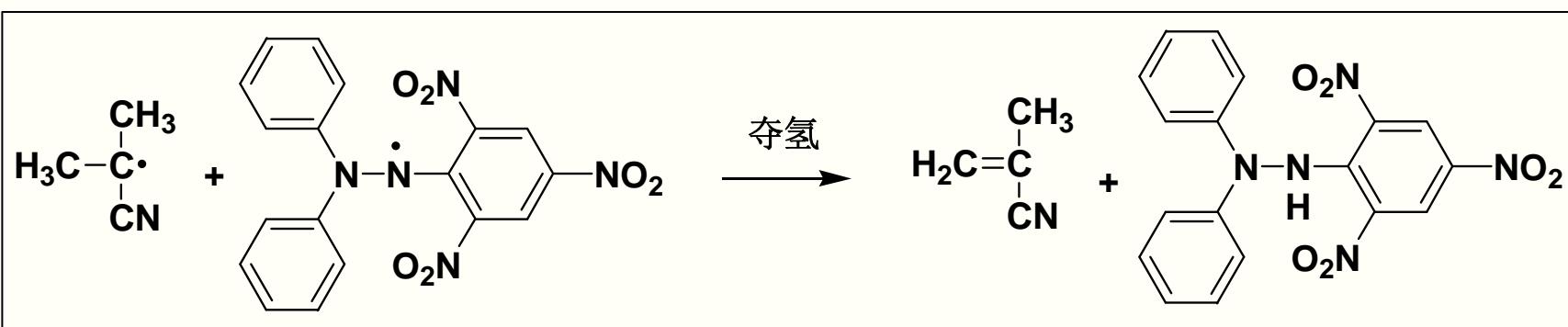
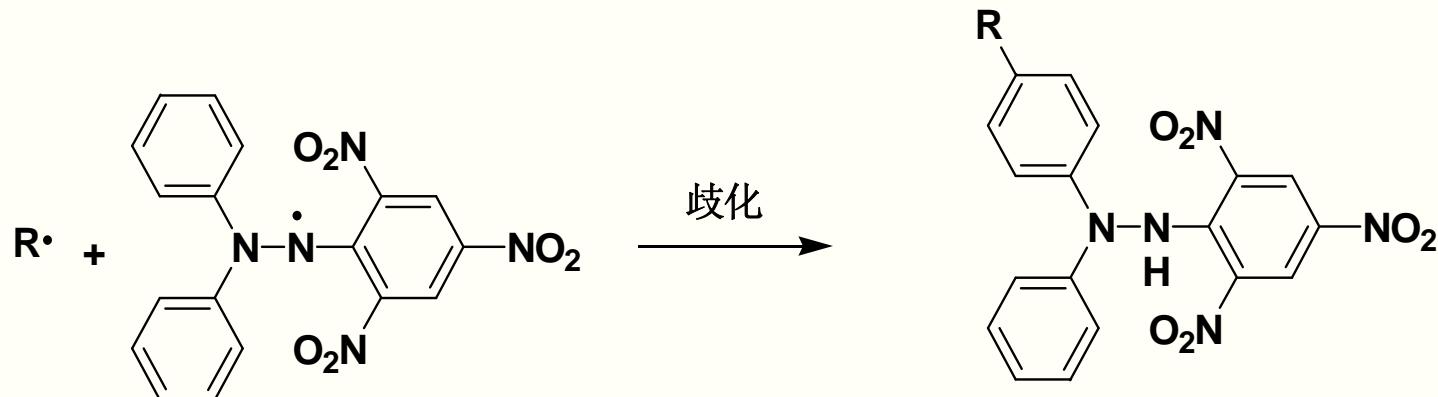
VDZ



TEMPOL

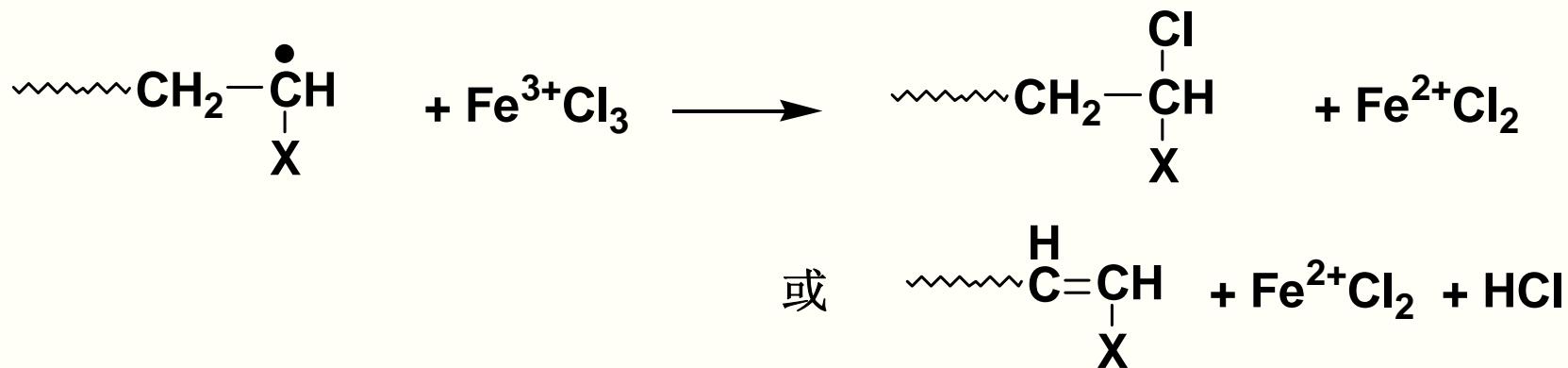
这类阻聚剂与自由基的反应可有歧化和夺氢两种方式。

以DPPH为例：



❖ 变价金属盐类阻聚剂

一些变价金属盐可与自由基之间发生电子转移反应（即氧化还原反应），将自由基转化为非自由基，使之失去活性，阻止或减慢聚合反应。如：



❖ 加成反应阻聚剂

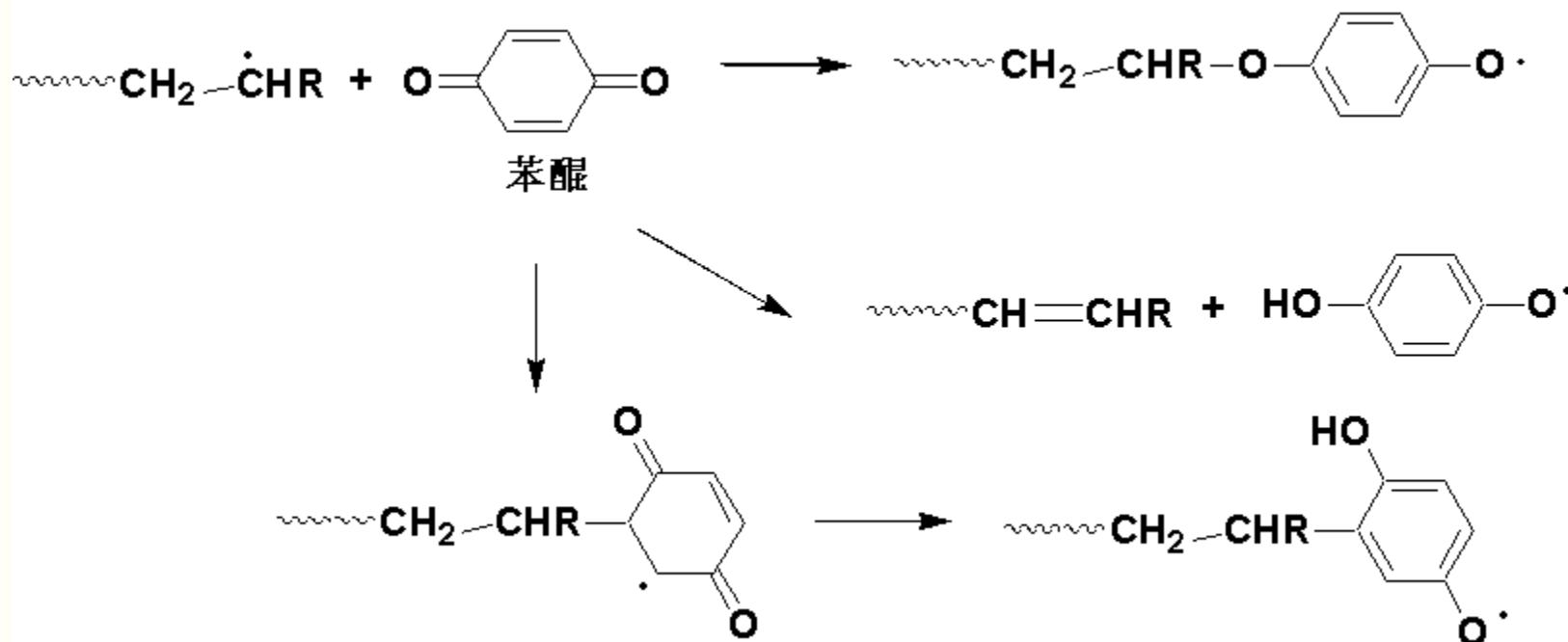
与链自由基快速加成，使之转化为活性低的自由基，从而起到阻聚或缓聚的作用。

常见的有氧气、硫、苯醌衍生物和硝基化合物等。



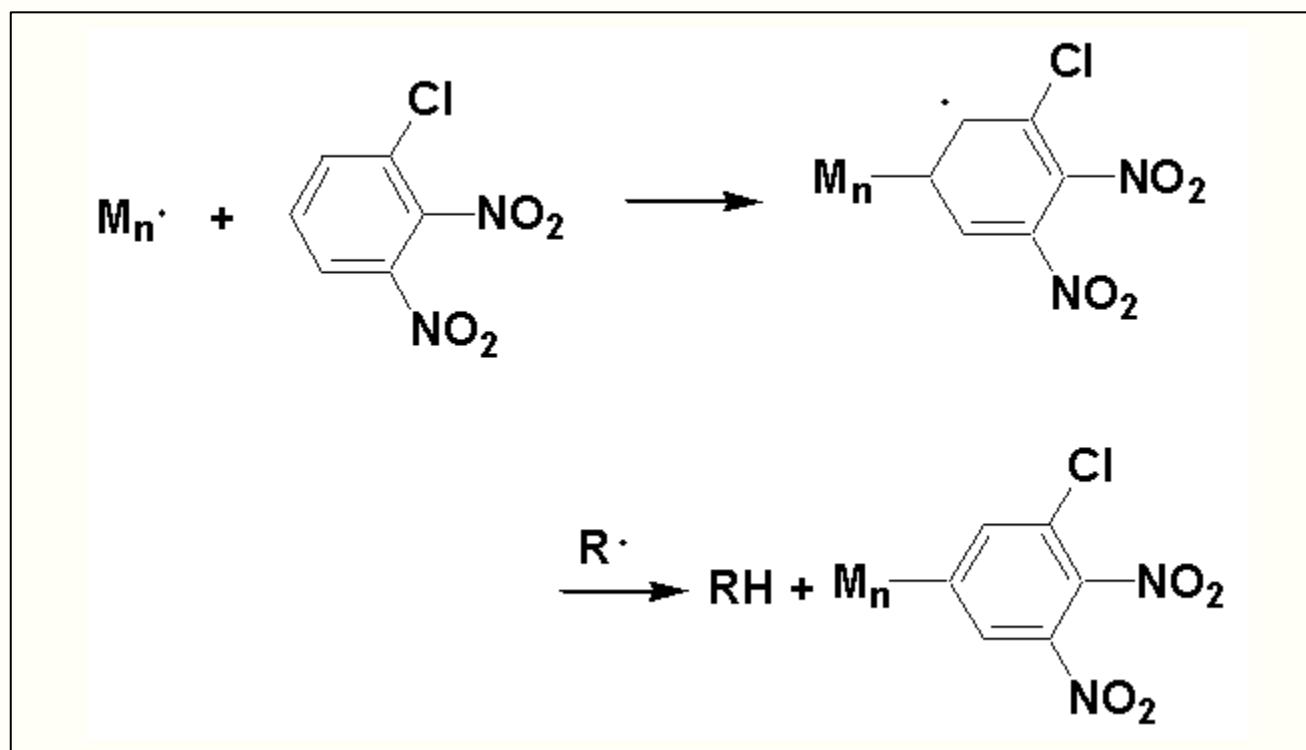
因此氧在低温时 ($<100^\circ\text{C}$) 为阻聚剂。高温时则可作引发剂。

又如苯醌：



生成的自由基由于有苯环的强共振作用而稳定，引发活性低。

再如硝基化合物：

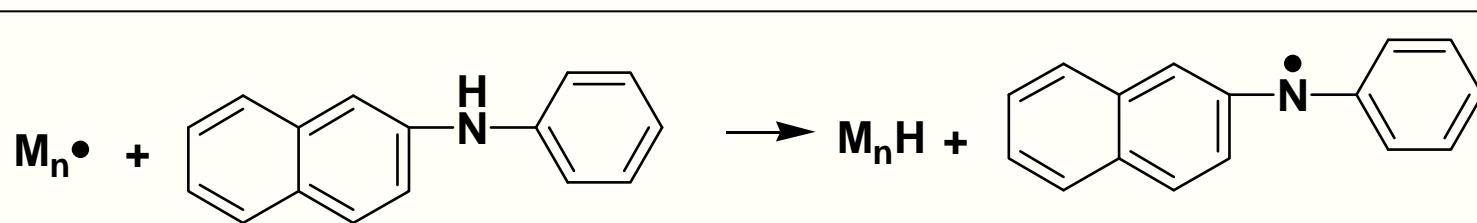


❖ 链转移反应阻聚剂

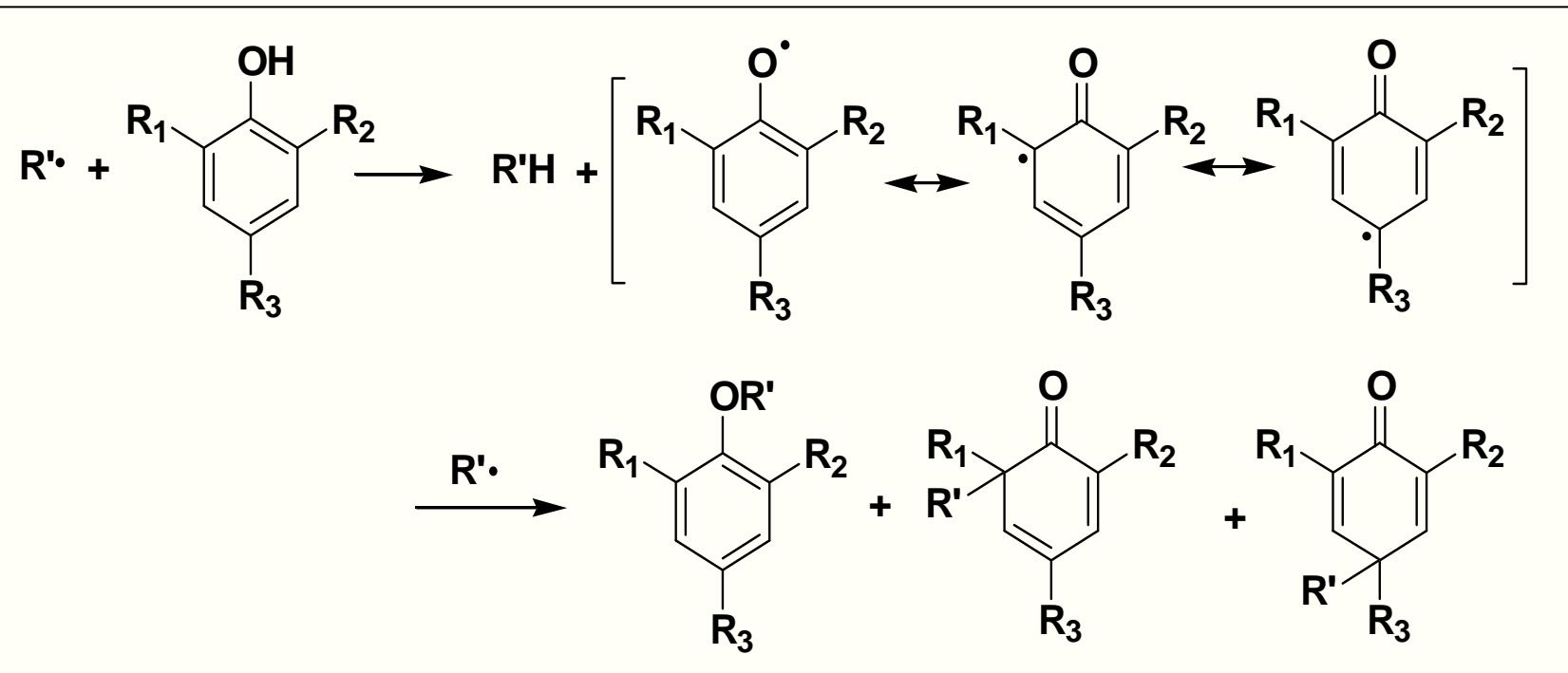
一些含活泼氢的芳仲胺和酚类，其活泼氢易被自由基夺去，而本身则生成因苯环共振作用稳定化的自由基，该自由基不能引发聚合，而与其它自由基发生终止反应。

常见的有：芳胺，对苯二酚，2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等。

A. 芳胺类：如N-苯基- β -萘胺

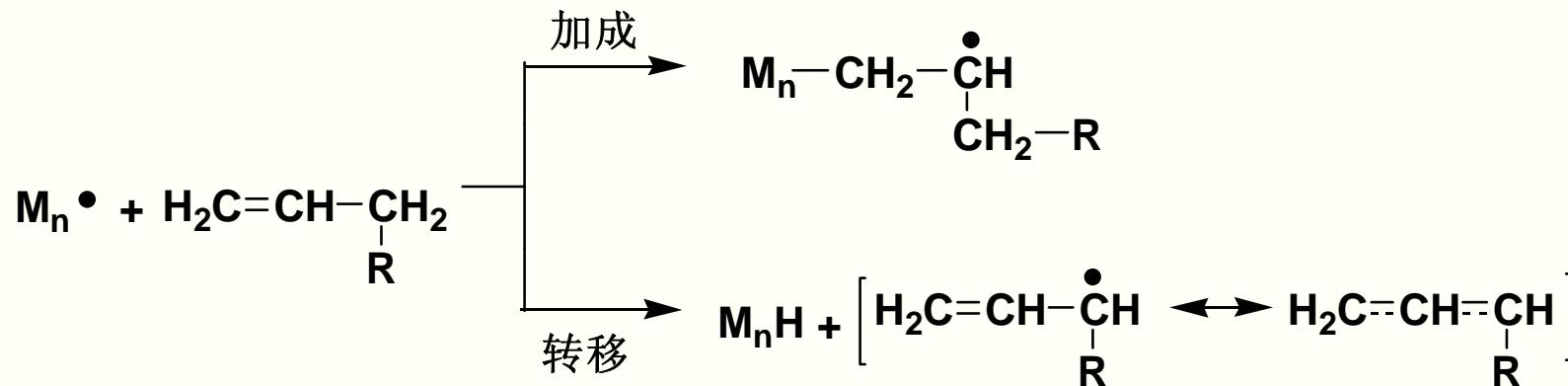


B. 酚：如三取代苯酚



2) 烯丙基单体的自阻聚作用

在自由基聚合中，烯丙基单体的聚合速率很低，并且往往只能得到低聚物，这是因为自由基与烯丙基单体反应时，存在加成和转移两个竞争反应：

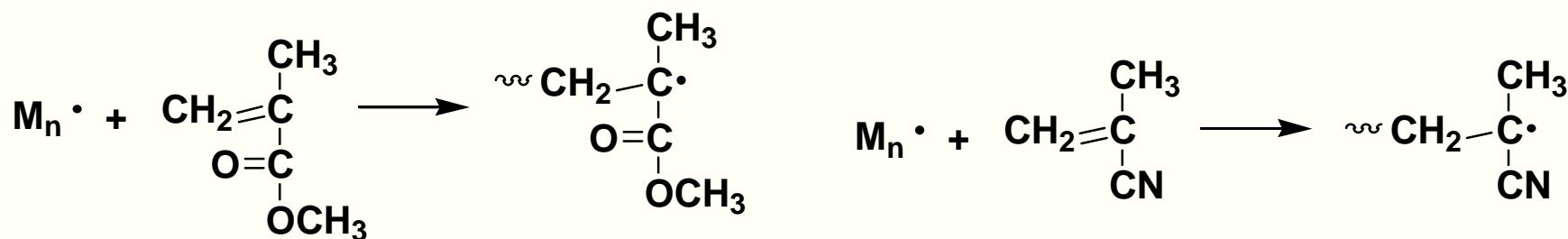


一方面，单体活性不高且加成反应生成的链自由基是二级碳自由基，不稳定，不利于加成反应的进行；

另一方面，由于烯丙基氢很活泼，且链转移后生成的烯丙基自由基由于有双键的共振作用非常稳定，因此对链转移反应非常有利。这样，由于链转移反应极易发生， $k_{tr} \gg k_p$ ，烯丙基单体聚合只能得到低聚物；

并且由于链转移生成的烯丙基自由基很稳定。不能引发单体聚合，只能与其它自由基终止，起缓聚或阻聚作用。

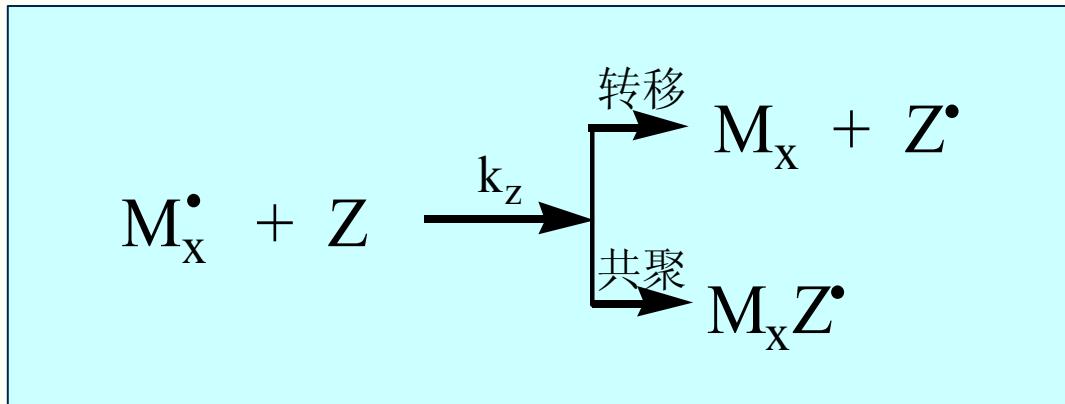
但是如果双键上有吸电子取代键，如甲基丙烯酸甲酯，丙烯腈等：



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，即更易进行加成反应，因而这些单体容易得到高分子量的聚合产物。

3) 阻聚效率和阻聚常数

阻聚类似链转移或加成反应，但新形成的自由基活性低，难以再引发单体而后终止。



自由基-阻聚剂间的反应，与增长反应是一对竞争反应。

忽略向单体和向引发剂转移对聚合度的影响，平均聚合度与阻聚剂浓度[Z]的关系：

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_z \frac{[Z]}{[M]}$$

C_z ($= k_z/k_p$) 是阻聚速率常数与增长速率常数的比值，称做阻聚常数，根据 C_z 的大小，就可以判断阻聚效率。

4) 阻聚剂在引发速率测定中的应用

DPPH和氯化铁能够以1对1迅速捕捉自由基，利用反应前后颜色的变化，可用比色法来测定引发速率。

在阻聚反应中，高效阻聚剂消耗速率与阻聚剂浓度无关，为零级反应。

$$R_i t = n([Z]_0 - [Z])$$



在诱导期结束后， $[Z]=0$

$$R_i = \frac{n[Z]_0}{t}$$

n：单位阻聚剂捕捉的自由基数，DPPH和氯化铁的n=1；

$[Z]_0$ ：阻聚剂的起始浓度；

t：诱导期的时间。

3.13 可控/“活性”自由基聚合

(Controlled/“Living” Radical Polymerization)

自由基聚合因可供选用的单体种类很多，易共聚，且聚合条件温和，几乎适合于所有聚合实施方法，所以有极其广泛的应用。

但传统的自由基聚合也有其明显的缺点。最为突出的是，由于聚合过程中存在大量不可逆的终止反应，使得聚合物分子结构难以控制：①形成的聚合物分子量分布很宽；②不能制备嵌段共聚合物；③很难控制官能团分布。

如果自由基聚合可以受到控制，无转移，无终止，接近活性聚合。那么结合自由基聚合自身的优点，其应用价值将十分重大。

活性聚合的特点：

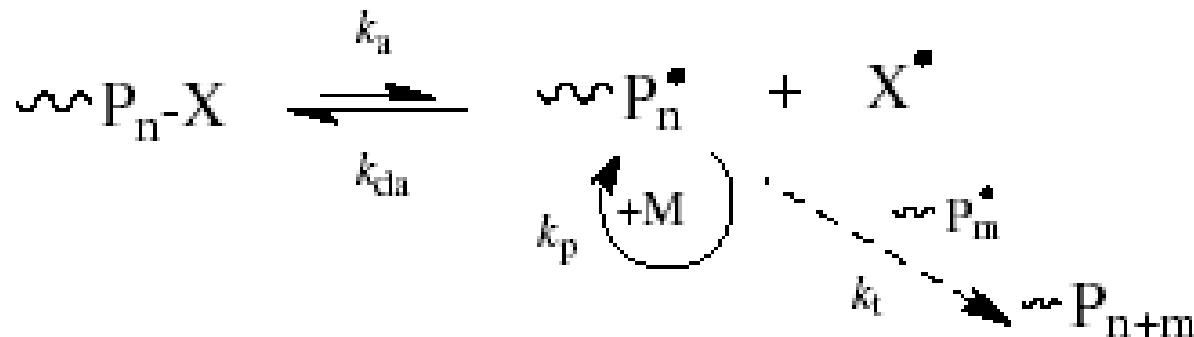
- ❖ 聚合物分子量随转化率线性增加；
- ❖ 所有聚合物链同时增加，且增长链数目不变，聚合物分子量呈现低分散性；
- ❖ 通过选择性加入带官能团的引发剂或终止剂，可合成端基为特定官能团的聚合物；
- ❖ 可合成嵌段聚合物、星形聚合物、树枝状聚合物等。

有望实现“活性”自由基聚合办法是：加入某种休眠剂（Dormant Agent），使链自由基与之发生反应，成为休眠链（Dormant Chain）。但这种休眠链仍能分解成自由基，构成可逆平衡。

根据可逆反应的种类，“活性”自由基聚合主要分可逆终止与可逆链转移两大类，其中较成熟的有：

- ❖ 稳定自由基调控制聚合（Stable Free Radical Polymerization, SFRP）
- ❖ 原子转移自由基聚合（Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP）
- ❖ 可逆加成-裂解-链转移聚合（Reversible Addition and Fragmentation Chain Transfer, RAFT）

(1) 稳定自由基调控聚合 (SFRP) —— 可逆终止型



平衡常数:

$$K = \frac{k_a}{k_{da}} = \frac{[P_n^\bullet][X^\bullet]}{[P_n X]}$$

典型的SFRP: 氮氧稳定自由基调控的“活性”自由基聚合

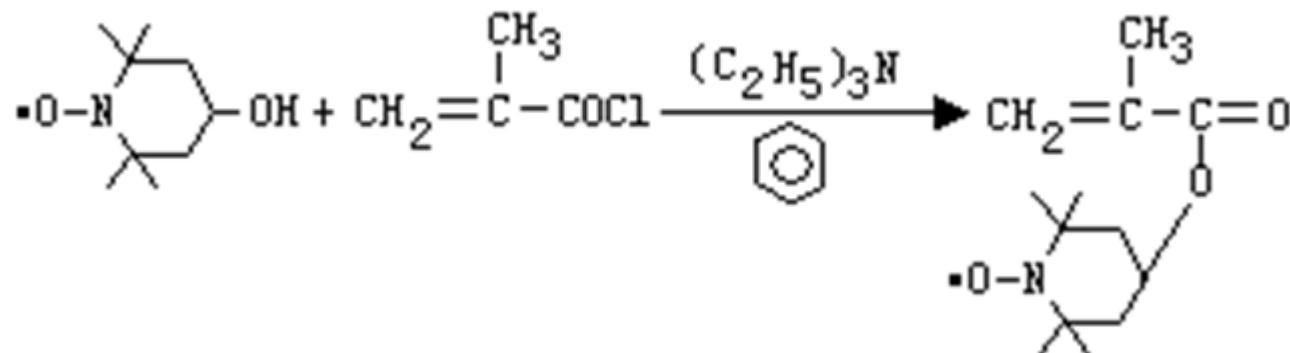
氮氧稳定自由基调控的“活性”自由基聚合是第一个被发现的有效而且操作简便的活性自由基聚合，对活性自由基聚合的创生与发展起了重要的作用。

但存在着一些缺点，主要有：

- ❖ 大多数氮氧稳定自由基只对苯乙烯及其衍生物具有控制能力；
- ❖ 一些高活性的氮氧稳定自由基合成过程复杂，价格昂贵；
- ❖ 聚合速度过慢，往往需要较高的聚合温度。

一种可加速聚合的方法 — 可聚合的MTEMPO

利用4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧化物（HTEMPO）与甲基丙烯酰氯的酯化反应，合成带有活泼双键的氮氧自由基（MTEMPO）。

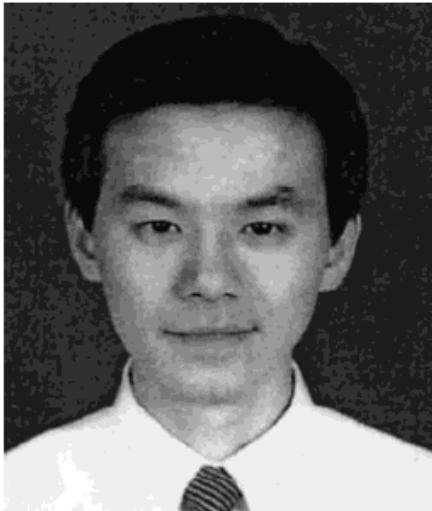


MTEMPO具有双重功能，既可以捕捉自由基，又可以参与聚合。在**MTEMPO**聚合到高分子链上之后，因为高分子链构象的屏蔽作用而使得这些**MTEMPO**的俘获能力大大降低。休眠链数目减少，从而加快聚合反应速率。理论和实验均表明，聚合速率可加快2.5倍，而分散指数基本不变。

(2) 原子转移自由基聚合 (ATRP)



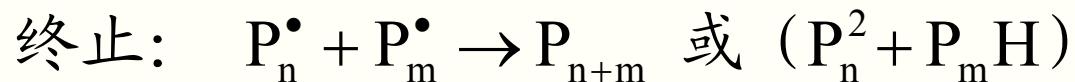
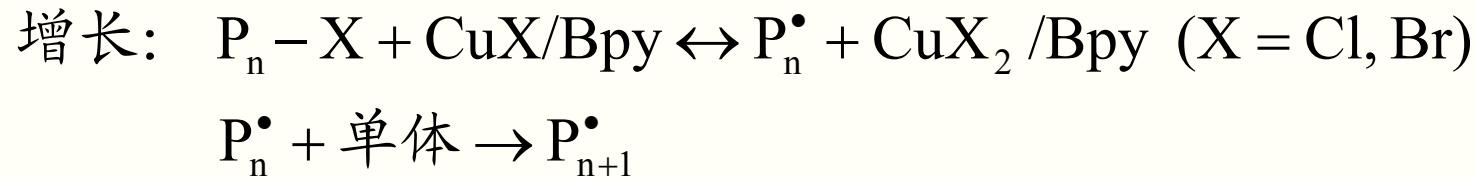
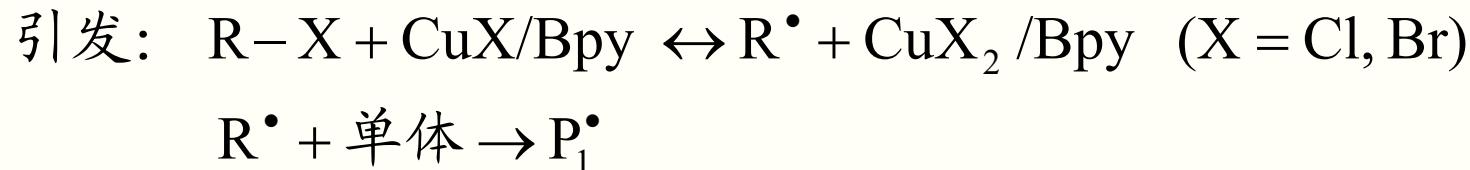
Matyjaszewski



1995 年中国旅美博士王锦山在卡内基梅隆(Carnegie Mellon) 大学做博士后期间，在Matyjaszewski教授的指导下，首次发现并命名了原子转移自由基聚合 (Atom Transfer Radical Polymerization, 简称 ATRP)，实现了真正意义上的活性自由基聚合，引起了世界各国高分子学家的极大兴趣。

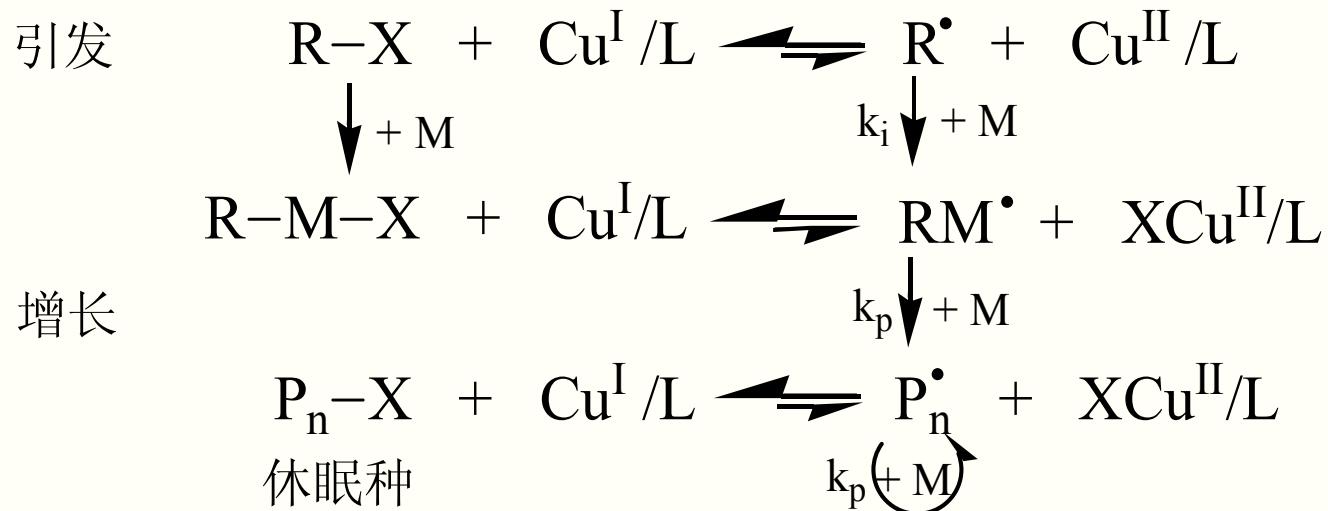
几乎与此同时，M. Sawamoto 小组也取得了这一发现。

Matyjaszewski等采用12苯代氯乙烷作为引发剂,氯化亚铜和联吡啶(Bpy)的络合物作为催化剂,在130℃下引发苯乙烯(St)的本体聚合。反应3h产率可达95%。理论分子量和实验值符合较好。

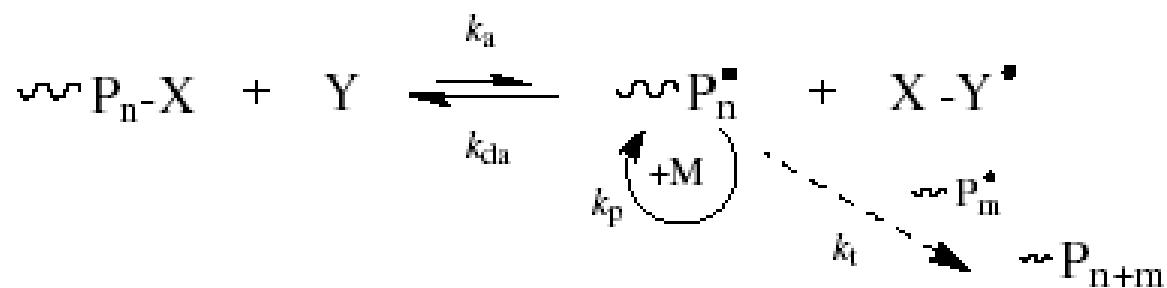


式中RX为卤代烷烃、BPY为2,2'2联二吡啶、CuX为卤化亚铜

聚合机理:



也可简写为:



ATRP的优缺点：

优点：

- ❖ 适于ATRP的单体种类较多：大多数单体（如甲基丙烯酸酯，丙烯酸酯，苯乙烯和电荷转移络合物等均可顺利的进行ATRP，并已成功制得了活性均聚物，嵌段和接枝共聚物。
- ❖ 可以合成梯度共聚物：例如Greszta等曾用活性差别较大的苯乙烯和丙烯腈，以混合一步法进行ATRP，在聚合初期活性较大的单体进入聚合物，随着反应的进行，活性较大的单体浓度下降，而活性较低的单体更多地进入聚合物链，这样就形成了共聚单体随时间的延长而呈梯度变化的梯度共聚物。

缺点：

- ❖ 过渡金属络合物的用量大，且在聚合过程中不消耗，残留在聚合物中容易导致聚合物老化；
- ❖ 活性自由基的浓度很低（为了避免偶合终止），因而聚合速度太慢；
- ❖ 目前仅限于本体聚合和溶液聚合，有利于工业化的乳液聚合方法正在研究中。

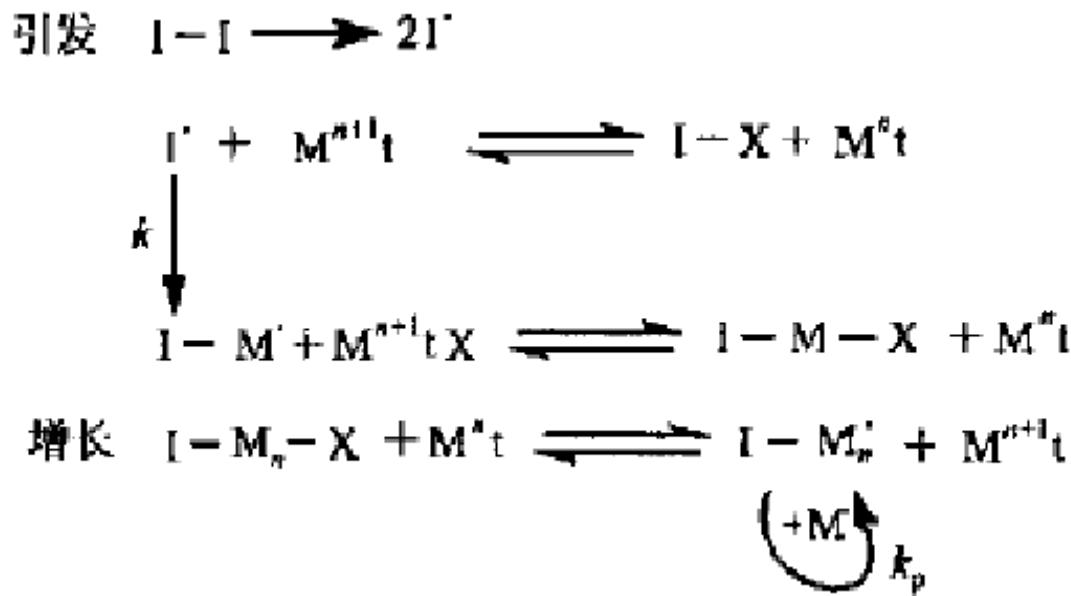
ATRP的发展：

考虑到,

- ❖ 引发剂为卤化物, 毒性较大;
- ❖ 催化剂中的还原态过渡金属离子易被空气中的氧气氧化, 不易保存及操作。

Matyjaszewski等采用了偶氮二异丁腈为引发剂, 氧化态的过渡金属卤化物(CuX_2)与Bpy的络合物为催化剂, 进行苯乙烯的**反向ATRP**。

反向ATRP的机理：



从初级自由基的钝化开始，在引发阶段，初级自由基一旦生成，就可以从氧化态的过渡金属络合物 $M^{n+1}tX$ 上夺取卤原子，形成还原态过渡金属络合物 $M^n t$ 和 $I-X/I-M-X$ ，接下来过渡金属络合物 $M^n t$ 的作用就如同在常规的ATRP中一样了。

ATRP的发展二：ATRP在高分子设计中的应用

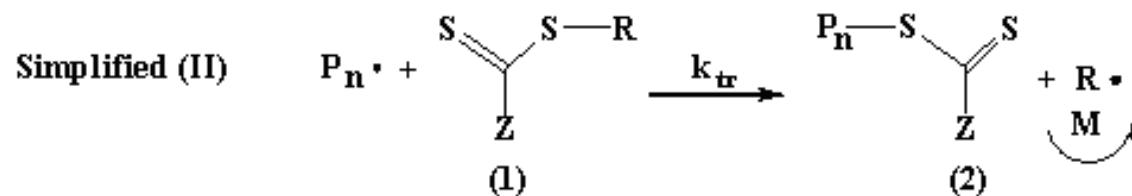
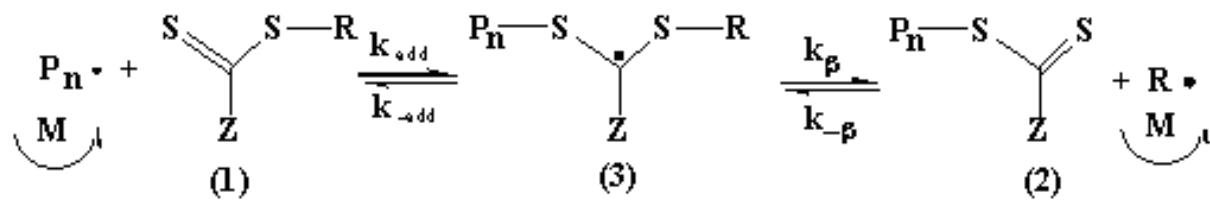
通过ATRP方法合成的高分子化合物，一般都是一端含有一个卤素端基，另一端含有一个功能化引发体系端基，或两端皆为卤素端基，这些端基很容易被进一步功能化，而且合成的这些聚合物的相对分子量分布很窄。利用此性质，可以通过ATRP技术合成出许多结构特异且易于表征的功能化聚合物。

(3) 可逆加成-裂解-链转移聚合 (RAFT)

(I) Initiation



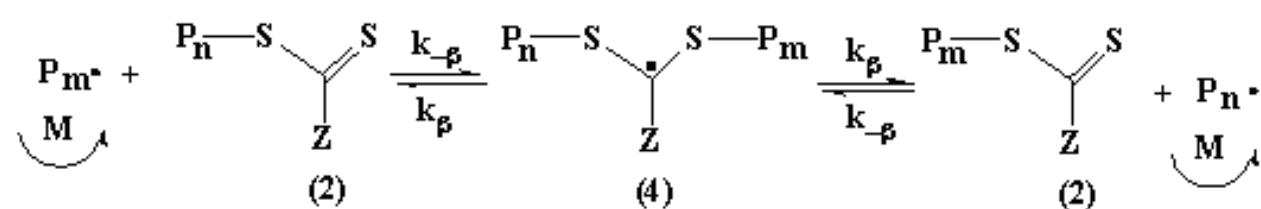
(II) Chain transfer



(III) Reinitiation and propagation



(IV) Chain equilibrium



(V) Chain termination



该可逆链转移技术的最大优点是实验条件跟传统的自由基聚合非常相近，只是在传统的自由基聚合中引入一个新的组分：**RAFT试剂**。在RAFT聚合中，链增长自由基通过与RAFT试剂发生可逆的链转移反应，使原来的自由基转变为休眠种，同时释放一个增长自由基，使聚合物链具有活性特征。

SFRP和ATRP聚合属于可逆的终止机理，由于自由基与休眠剂间的平衡反应大大偏向于生成休眠链的方向，因此自由基的浓度远低于常规自由基聚合。RAFT聚合为可逆的转移机理。在RAFT“活性”自由基聚合中，为尽可能提高聚合的活性特征，休眠剂的浓度应远高于引发剂的浓度。

三种“活性”自由基聚合的优缺点比较

1) 适用的单体

- ❖ **SFRP**： TEMPO适用于苯乙烯；丙烯酸酯类和丙烯酰胺类，甲基丙烯酸酯类不适用。
- ❖ **ATRP**：几乎所有具有活性的双键的单体。醋酸乙烯酯，丙烯酸类单体不适用。
- ❖ **RAFT**：几乎所有的单体。

2) 聚合条件

- ❖ **SFRP**: 较高的温度 (TEMPO体系温度大于 120°C) ; 水体系适用; 对氧气敏感。
- ❖ **ATRP**: 比较大的聚合温度范围 (-30°C - 150°C) ; 水体系适用; 可以容忍一定的氧气和阻聚剂。
- ❖ **RAFT**: 对于活性低的单体要较高温度; 水体系适用; 对氧气敏感。

3) 末端官能团和引发剂

- ❖ SFRP：烷氨基；热不稳定，相对较贵，需要自由基化学转变；可以作为稳定剂。
- ❖ ATRP：卤代烷基；热稳定、光稳定；不贵，易得。
- ❖ RAFT：双硫代酯，碘化物和甲基丙烯酸酯类。怕光、怕热；相对较贵，需要自由基化学转变；有色、有味。

4) 其他添加剂

- ❖ **SFRP**: 不需要。酰基化合物可以加速NMP反应。
- ❖ **ATRP**: 过渡金属催化剂。应该除去或回收。
- ❖ **RAFT**: 传统自由基引发剂。可能会降低末端官能度和产生很多新链段。最终产物中来自于RAFT试剂的末端残基可去除。

Thanks !