

高分子化学（乙）

目录

高分子化学（乙）	1
第一章. 一些基本概念	1
第二章. 缩聚和逐步聚合	3
第三章. 自由基聚合	19
第四章. 自由基共聚合	43
第五章. 聚合方法	53
第六章. 离子聚合	53
第七章. 配位聚合	57
第八章. 开环聚合	58
第九章. 聚合物的化学反应	58

第一章.一些基本概念

[]括号内的叫做结构单元或者重复单元（有的时候重复单元是多个结构单元组成，他是重复出现的最小单元）

下标 n 代表结构单元（重复单元）数，链长或者聚合度

X_n 通常指以结构单元记的聚合度， DP 通常是指以重复单元记的聚合度。

合成聚合物的化合物称之为单体,如果结构单元和单体的组成元素相同,那么这个单元可以叫做单体单元

由一种单体聚合而成的叫做均聚物。

聚合物分子量=聚合度*结构单元分子量

$$M = DP \text{（以重复单元计的聚合度）} * M_0$$

不同分子 n 不同，按照平均量计算分子量：

数均分子量 (Number-average Molecular Weight)

一种按不同链长的高分子链的数目来作统计平均的方法。即高分子样品的总重量 m 除以其分子的总数量:

$$\overline{M}_n \equiv \frac{m}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / M_i)} = \sum x_i M_i$$

这一类的数目乘上这一类的相对分子质量再除以总数

重均分子量 (Weight-average Molecular Weight)

一种按不同链长的高分子链的重量来作统计平均的方法。

$$\overline{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \sum w_i M_i$$

按照重量的加权平均, 这一类的相对分子质量乘以这一类的总重除以总重。

\overline{M}_n 也就是数均相对分子质量更加接近分子量低的部分而 \overline{M}_w 则相反, \overline{M}_w 更加能够表示该高分子化合物的性质, 聚合物的性能依赖长链部分

黏均相对分子质量, 根据特征粘度定义的。

聚合物分子量的大小往往与它黏度相关。因此, 也有按高分子溶液的黏度来表征它的平均分子量的。看这个定义式 (Mark-Houwink方程):

$$[\eta] = K \overline{M}_\eta^\alpha$$



同样有数均聚合度和重均聚合度:

数均聚合度: $\overline{X}_n = n = \frac{\sum in_i}{\sum n_i}$

重均聚合度: $\overline{X}_w = \frac{\sum im_i}{\sum m_i}$

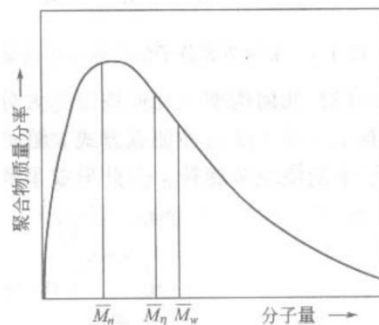
平均分子量与平均聚合度的关系: $\overline{M}_n = \overline{X}_n M_0$ $\overline{M}_w = \overline{X}_w M_0$

分子量分布指数:

$PDI = M_w / M_n$

用于表征分布的宽度, 对于均一体系, $PDI=1$

否则, 该比值越大, 分布就会越宽, 三个平均分子量在图中的表示:



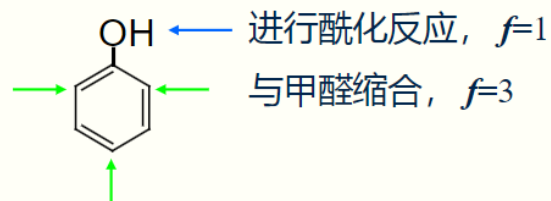
第二章.缩聚和逐步聚合

聚合反应按照聚合机理或者动力学可以分为连锁聚合和逐步聚合, 缩聚通常是逐步聚合。

官能度: 一个分子中参与反应的官能团数

通常 1-1, 1-2, 1-3 之类的官能度体系只能得到低分子化合物 (缩合反应)

2-2 官能度或者 2 官能度体系可以进行线性缩聚, 得到线性缩聚物。



苯酚在一般的缩合反应中，反应基团通常是酚羟基，官能度为 1，但是与甲醛进行缩合的时候，邻对位的氢才是反应基团，此时的官能度为 3.

2-3 或者 2-4 官能度体系的分子可以侧向生长，得到体形结构缩聚物。

共缩聚：

在自缩聚和杂缩聚中加少量的一两种其他单体，进行共缩聚，起到改善材料结构和性质的作用。

1) 线形缩聚单体

条件：

- ❖ 必须是 2-2、2 官能度体系；
- ❖ 反应单体不易成环；
- ❖ 少副反应。

参与反应的单体只含两个功能基团，大分子链只会向两个方向增长，分子量逐步增大，体系的粘度逐渐上升，获得的是**可溶可熔的线形高分子**。

缩聚是官能团之间的逐步反应，且每一步都是可逆的。

根据平衡常数K值大小，线形缩聚大致分三类：

❖ **K较小：**反应可逆。如聚酯化反应 ($K \approx 4$)，低分子副产物的存在对分子量影响较大。

❖ **K中等：**如聚酰胺反应 ($K \approx 300 \sim 500$)，低分子副产物对分子量有所影响。

❖ **K很大：**可看作不可逆反应。如聚砜、聚碳酸酯等反应 ($K > 1000$)。

聚合度和反应程度 p

在聚合发生的初步阶段，转化率很高，但是链的增长与否与转化率无关，所以要使用基团的反应程度来表示聚合的深度。

以二元酸的聚合为例，开始的时候羧基的个数是 N_0

等于二元酸加上二元醇的分子总数，然后聚合发生了，由于开始转化率很高，所以 t 时刻是不会有单体存在，这个时候残留的羧基只会位于高分子链的一段，也就是此时的游离的羧基数目 N

等于聚酯的数目，那么定义反应程度 p 为：

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0}$$

$N_0 - N$ 显然就是反应掉的羧基的数目，所以 p 就是已反应基团占总基团数的比例。结构单元总数此时等于单体的数目（二元酸单体加上二元醇单体） N_0 ，所以聚合度（以结构单元数计）可以表示为单体数目除以大分子数：

$$X_n = \frac{N_0}{N}$$

$$X_n = \frac{1}{1-p}$$

聚合度随着反应程度的增加而增加。要获得较高的分子量， p 需要很接近 1

显然这个式子有适用条件，不适用时候自己推一遍就好了。

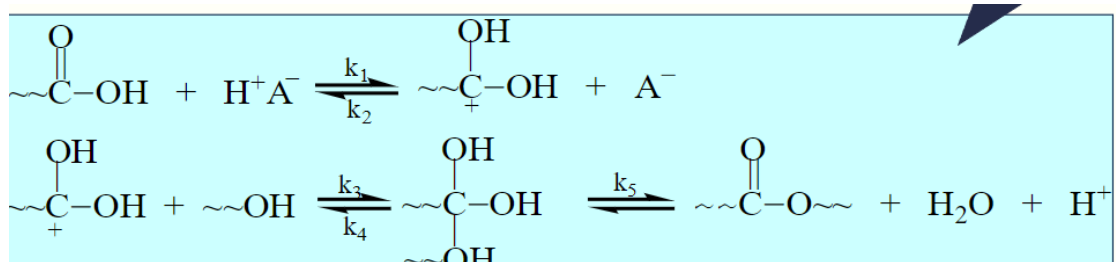
缩聚过程的副反应：

1. 二元酸受热会脱羧
2. 二元胺脱氨可能会产生支链或者交联
3. 水解或者氨解等化学降解反应

链交换反应：

大分子端基与另一大分子的弱键进行链交换反应，可以同种也可以异种，链交换反应会使得分子量的分布变窄，分子量趋向于均一化。

不可逆线性缩聚：



上面的速率常数中 k_3 是最小的，所以聚合反应主要由 k_3 控制：

$$R_p = -\frac{d[COOH]}{dt} = k_3[C^+(OH)_2][OH]$$

引进第一步反应的平衡常数 k_2/k_1 ，消去中间体，同时引进酸 HA 的电离平衡常数，化简得到新的速率方程：

$$R_p = -\frac{d[COOH]}{dt} = k_3[C^+(OH)_2][OH] = \frac{k_1 k_3 [COOH][OH][H^+]}{k_2 K_{HA}}$$

对氢离子的来源不同展开讨论：

1. 氢离子来自于强酸的电离平衡：

那么氢离子浓度是一个定值，由于外加酸浓度很高，缩聚过程中氢离子浓度近似不变

把常数项合并，并且假设原料中羟基数和羧基数相等：

$$-\frac{dc}{dt} = k' c^2$$

两边积分得到：

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k' t$$

反应程度： $p = (N_0 - N)/N_0 = (c_0 - c)/c_0$

得到：

$$\frac{1}{1-p} = k' c_0 t + 1$$

即

$$X_n = k' c_0 t + 1$$

N 为平均聚合度，这是一个一级反应。

2. 氢离子不电离，羧酸自己催化自己

通常出现在分子量比较大的时候，他不溶于水，难以电离。羧酸自身经过络合后起到自催化的作用，反应变成一个三级反应（这部分没怎么看懂），此时的氢离子为羧酸本身的浓度，两分子羧酸和一分子醇共同参与反应：

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3$$

这是一个三级反应，分离变量积分后得到：

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = 2kt$$

引入反应程度和平均聚合度得到：

$$X_n^2 = 2kc_0^2t + 1$$

反之，聚合度的平方和时间呈现线性关系，那么该反应的动力学行为应该属于三级反应。

3. 羧酸部分电离

通常发生在聚合刚开始发生的阶段，这个时候羧酸会部分电离，氢离子数目和阴离子数目大致相等

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA}HA}$$

所以这个时候是二级半反应，羧基和羟基浓度相等，氢离子浓度是他们的根号，速率方程可以写成：

$$-\frac{dc}{dt} = kc^{2.5}$$

类似刚才的处理可以得到：

$$X_n^{1.5} = 1.5kc_0^{1.5}t + 1$$

可以根据这个判断两级半反应

4.

缩聚反应排水和不排水，nw 是排了一部分水后的水量：

可逆反应体系	{	封闭体系	$\frac{dp}{dt} = k_1 C_0 [(1-p)^2 - \frac{p^2}{K}]$
		部分排出体系	$\frac{dp}{dt} = k_1 [C_0 (1-p)^2 - \frac{pn_w}{K}]$

设初始两反应物的浓度为 1,1,

T 时刻的浓度为 c 和 c，那么生成物的浓度为 1-c 和 1-c

所以我们有速率方程：

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^2 - k_{-1} (1-c)^2$$

注意到我们反应程度的定义 $p = (c_0 - c)/c_0$

,即 $c = c_0(1 - p)$

改写速率方程为($c_0=1$):

$$\frac{dp}{dt} = k_1 (1-p)^2 - k_{-1} p^2 = k_1 [(1-p)^2 - p^2/K]$$

其中，K 为反应平衡常数。

反应平衡的时候，上式等于 0，得到：

$\therefore p = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1}$	\longrightarrow	$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{K} + 1$
--	-------------------	---

如果排水了，那么上面这个要改写一下：

反应平衡时：

$$(1-p)^2 - \frac{pn_w}{KC_0} = 0$$

$$\overline{X_n} = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{KC_0}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{KC_0}{n_w}}$$

这个时候和 C_0 就是有关系了，可见含水量 n_w 越小越好

基团数比对聚合度的影响：

反应程度和平衡条件是影响线形缩聚物聚合度的重要因素，但通常不利用它们调控聚合度。调控聚合度的有效方法是端基封锁，使一定聚合度的大分子链失去活性。

❖ **aAa与bBb缩聚体系：使一单体稍稍过量（即非等基团数），或加少量单官能团物质，使大分子链端带有相同的官能团，即可使之失去进一步聚合的活性。**

❖ **aRb缩聚体系：加少量单官能团物质，亦起封端作用。**

较多的那个基团 **B** 会接到高分子链的两端 **BAB** 形式的高分子个数会显著增多，要想链继续增长，必须要和 **ABA** 或者 **ABB** 形式的高分子链结合，而这两种高分子链在溶液中以较低的概率存在，所以链相较于 **1:1** 的比例的情况更加难以增长，从而调控了聚合度。

引入两个新的参量：

r 为两种单体的基团个数比，工业上常用的是 q ，也就是过量摩尔百分比：过量的**单体**数减去稍等那个单体数再除以少的那个单体数，

他们之间有如下关系：

$$r = \frac{1}{1+q}$$

聚合度 \bar{X}_n 等于结构单元总数除以大分子数，结构单元总数为 $(N_a + N_b)/2$

大分子的个数就等于剩下的 a 基团和剩下的 b 基团的算数平均（因为无法确定聚合过程），所以剩下的基团个数等于：

$$(N_a - N_a p + N_b - N_a p)/2$$

因为 a 是少量的，所以被反应的基团应该按照 a 来计算，化简之后得到：

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

重复单元数除以大分子总数：

$$\overline{DP} = \frac{N_a/2}{(N_a + N_b - 2N_a p)/2} = \frac{r}{1+r-2rp} = \frac{1}{q+2(1-p)}$$

结构单元数除以大分子总数：

$$\bar{X}_n = \frac{(N_a + N_b)/2}{(N_a + N_b - 2N_a p)/2} = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{q+2}{q+2(1-p)}$$

若q很小,则

$$\overline{DP} = \bar{X}_n / 2$$

1. $r=1$ 或者 $q=0$

这个时候回到 1 比 1：

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p}$$

2. $p=1$ 即完全反应：

$$X_n = \frac{1+r}{1-r}$$

如果再是 1 比 1 的话，聚合度将会趋向于无穷大（这是为什么，难道默认参与反应的分子个数是异常大的？哪一步的处理体现了这个）

如果向 2-2 体系中加入少量单官能团的分子，r 应该这么写：

$$r = \frac{N_a/2}{N_b/2 + N_b} = \frac{N_a}{N_b + 2N_b}$$

线性缩聚物的聚合度分布：

Flory 统计应用方法：

不妨设我的单体的结构为 aAb

定义我获得一个 A 基团的概率为此时 A 的反应程度 p

对于结构单元个数为 x 的大分子 (aA A A A A A A A b, A 是一个结构单元, a 和 b 是游离的未被反应的末端基团), 注意到有 x-1 个 b 被反应了, 还有一个 b 游离

所以（在 t 时刻）获得该大分子的概率为：

$$P = p^{x-1}(1-p)$$

这也同样对应的是他的在所有大分子中所占据的比例：

$$N_x = Np^{x-1}(1-p)$$

注意到： $N = N_0(1-p)$

所以他占据的比例可以用已知量来表示：

$$N_x = N_0 p^{x-1}(1-p)^2$$

分布是一个类几何分布

对应的质量分布：（数量分布乘上一个 x 再除以总的结构单元个数）：

$$W_x = \frac{xN_x}{N_0} = xp^{x-1}(1-p)^2$$

在数量分布上来看不论 p 怎么样, x 比较小的时候占据的比例一定大, 但是从重量分布来看, 反应进行一段时间后单体在重量分布中的占比很低, 这也是我们之前认为 t 时刻不存在单体的合理性所在。

根据上述的分布函数, 可以导出数均分子量和重均分子量:

数均聚合度:

$$\overline{X}_n = \frac{\sum x N_x}{\sum N_x} = \frac{\sum x N_x}{N} = \sum_{x=1}^{\infty} x \frac{N_x}{N}$$

$$\overline{X}_n = \sum x p^{x-1}(1-p) = \frac{1-p}{(1-p)^2} = \frac{1}{1-p}$$

质均聚合度:

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

分子量分布指数:

$$\frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = 1 + p \cong 2$$

体型缩聚和凝胶化

2-n 体系官能团就有可能产生体型缩聚形成交联结构, 随着反应的进行, 体系粘度突增, 出现了粘胶化的现象。

凝胶点：即出现凝胶化现象的反应程度 p_c

产物为不溶不熔的体形分子——热固性聚合物。

这种聚合物的制备分成两个阶段

1.预聚物的制备（注意不要超过凝胶点，否则可能在反应釜内成型导致报废）

2.成型固化

凝胶点的预测

Carothers 法：

他的假设是出现凝胶点的时候，数均聚合度为无穷大

此时的反应程度和平均官能度有关系：

平均官能度：

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

其中的 N 是分子数不是基团数了

1.当参与聚合的 A B 两种基团的数目相同的时候，我们假设凝胶点之前只发生线性缩聚(?)，那么一个分子有两个基团参与反应，所以反应的基团个数为 $2(N_0 - N)$

总的基团的个数为： $N_0 \bar{f}$

所以反应程度可以用平均官能度来表示：

凝胶点以前参加反应的基团数

$\overline{X_n} = N_0 / N$

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f} = \frac{2}{f} - \frac{2N}{N_0 f} = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{\overline{X_n}}\right)$$

起始基团数，体系总官能团数

当聚合度趋向于正无穷的时候：

$$p_c = \frac{2}{\bar{f}}$$

2.如果说两种基团的个数并不相等，那么需要对平均官能度进行修正：

如果 B 基团的个数比 A 要多，那么有效基团的个数要按照 A 基团的两倍去践行计算，而不是 A 基团加上 B 基团：

$$\bar{f} = \frac{2N_A f_A}{N_A + N_B}$$

同样，如果存在 ABC 三种官能团，A 和 C 的总数比 B 都要少，那么可以用两倍的 A 和 C 的总数来估计有效官能团数：

$$\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C}$$

Flory 统计方法

假设体系中存在 2-2 官能度体系 A-A 和 B-B，然后我们在其中加入了多官能度单体 A_f

A 基团既可以来自 A-A，也可以来自 A_f

p_A 和 p_B 分别是 A 和 B 的反应程度， ρ 为支化单元 A_f 中 A 基团占据的比例，那么 A 基团在 A-A 中占据的比例是 $1-\rho$ 。



形成这个聚合物的概率为：

$$p_A [p_B (1-\rho) p_A]^n p_B \rho$$

可以理解为获取一个 A 的概率乘上获取一个 B 的概率先形成 n 长的链，

固定好对象后再去获取一个 A_f 中的 A 和 B-B 中的一个 B

n 的长度可以从 0 到正无穷，

把获得所有链长的概率进行加合：

$$\alpha = \sum_{n=0}^{+\infty} p_A [p_B (1-\rho) p_A]^n p_B \rho = \frac{p_A p_B \rho}{1 - p_A p_B (1-\rho)}$$

$$\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} [p_A p_B (1-\rho)]^n p_A p_B \rho = \frac{p_A p_B \rho}{1 - p_A p_B (1-\rho)} = \frac{r p_A^2 \rho}{1 - r p_A^2 (1-\rho)}$$

$$\alpha_c = \frac{1}{f-1}$$

$$r = \frac{N_A}{N_B} = \frac{p_B}{p_A}$$

$$(p_A)_c = \frac{1}{[r + r \rho (f-2)]^{1/2}}$$

f: 支化单元的官能团数

缩聚和逐步聚合的实施方法

1. 熔融缩聚，反应在熔融状态下进行（涤纶聚酯，聚酰胺）
2. 溶液缩聚：单体加适当催化剂在溶剂中呈溶液状态进行的缩聚。

聚砒、聚苯醚的合成或尼龙-66 合成前期均采用溶液聚合

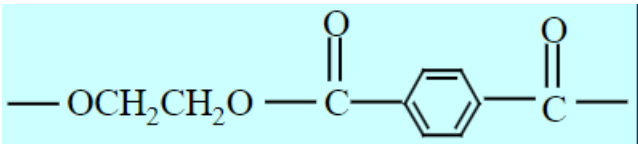
3.界面缩聚：

两种单体溶于两种互不相溶的溶剂中，反应发生在两相界面上。

几种缩聚方法比较				
	熔融缩聚	溶液缩聚	界面缩聚	固相缩聚
优点	生产工艺过程简单，生产成本较低。可连续法生产直接纺丝。聚合设备的生产能力高。	溶剂存在下可降低反应温度避免单体和产物分解，反应平稳易控制。可与产生的小分子共沸或与之反应而脱除。聚合物溶液可直接用作产品。	反应条件缓和，反应是不可逆的。对两种单体的配比要求不严格。	反应温度低于熔融缩聚温度，反应条件缓和。
缺点	反应温度高，要求单体和缩聚物在反应温度下不分解，单体配比要求严格，反应物料粘度高，小分子不易脱除。局部过热可能产生副反应，对聚合设备密封性要求高。	溶剂可能有毒，易燃，提高了成本。增加了缩聚物分离、精制、溶剂回收等工序，生产高分子量产品时须将溶剂蒸出后进行熔融缩聚。	必须使用高活性单体，如酰氯，需要大量溶剂，产品不易精制。	原料需充分混合，要求达一定细度，反应速度低，小分子不易扩散脱除。
适用范围	广泛用于大品种缩聚物，如聚酯、聚酰胺的生产。	适用于单体或缩聚物熔融后易分解的产品生产，主要是芳香族聚合物、芳杂环聚合物等的生产。	适用于气-液相、液-液相界面缩聚和芳香族酰氯生产芳酰胺等特种性能聚合物。	适用于提高已生产的缩聚物如聚酯、聚酰胺等的分子量以及难溶的芳族聚合物的生产。

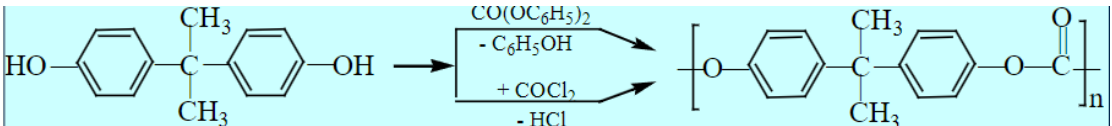
常见的缩聚物：

涤纶(PET)：聚对苯二甲酸乙二醇酯



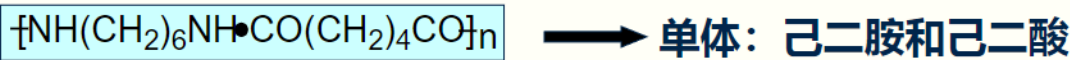
聚碳酸酯（PC）

由二元醇与光气缩聚而成

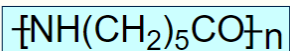


聚酰胺（PA）：

尼龙 66：



❖ 尼龙-6 (Nylon-6)

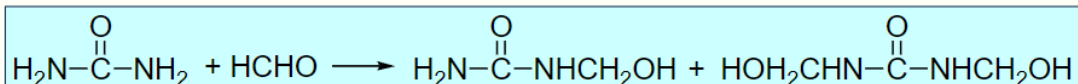


酚醛树脂

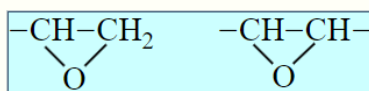
碱催化醛过量，得到体型酚醛树脂

酸催化酚过量，得到线型酚醛树脂（热塑性酚醛树脂）

脲醛树脂：尿素 ($f=4$) 和甲醛反应



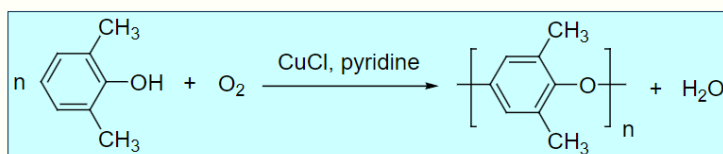
6) 环氧树脂 (Epoxy Resin)



含有环氧基团的树脂的统称

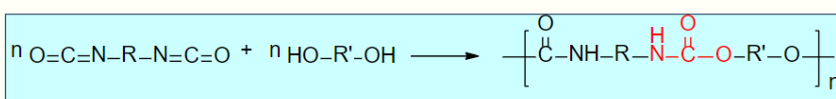
❖ 聚苯醚 (PPO)

2,6-二甲基苯酚氧化偶联聚合而得，具有逐步聚合特征：

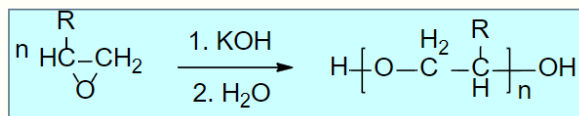


7) 聚氨酯 (Polyurethane, PU)

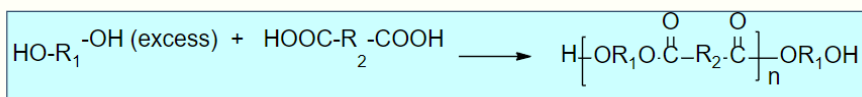
主链中带有 -NH-COO- 特征基团的杂链聚合物，全名聚氨基甲酸酯。工业上多用二（多）异氰酸酯与多元醇进行加成聚合而得。



聚醚二醇（聚醚型PU）：通常由水或乙二醇与环氧乙烷、环氧丙烷在碱催化下聚合而得：



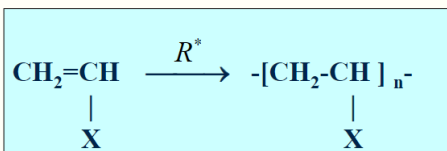
聚酯二醇（聚酯型PU）：由二元酸与二元醇缩聚而成：



第三章.自由基聚合

连锁聚合按照活性中心可以分为自由基聚合，阴离子聚合和阳离子聚合

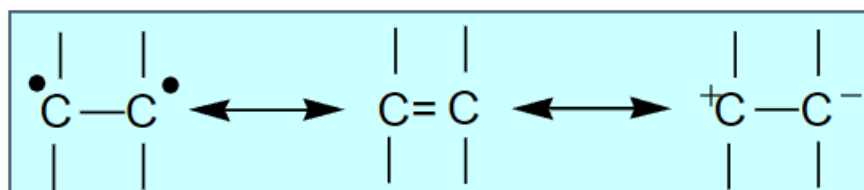
活性中心（活性种）：能打开烯类单体的 π 键，使链引发和增长的物质。



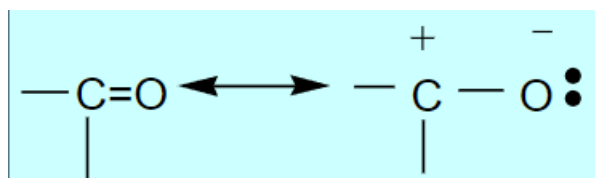
连锁聚合的条件：

1. 存在易受进攻的弱键，如碳碳双键
2. 存在活性中心

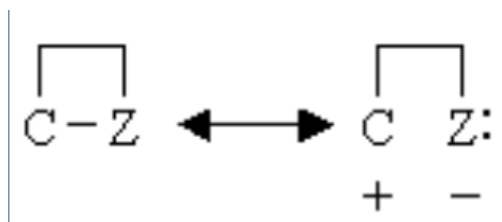
乙烯单体既可以发生异裂也可以发生均裂，形成离子活性中心或者自由基活性中心，所以乙烯既可以进行离子聚合也可以进行自由基聚合



含有羰基的化合物，由于两个原子的电负性差距过大，碳氧双键有极性，异裂后会拥有一些类似离子的特性，可以使用阴离子或者阳离子作为引发剂去进行聚合，不能进行自由基聚合：



杂环化合物中两个原子不对称，异裂后也会产生类似离子的特性，可以使用阴离子或者阳离子作为引发剂去进行聚合，不能进行自由基聚合：



取代基对聚合方式的影响：

诱导效应和共轭效应会影响双键电子云密度，决定了活性种的进攻方式和聚合机理：

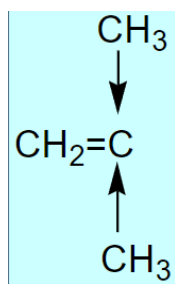
乙烯：

无取代的时候较难聚合

1.存在供电子基，容易被阳离子进攻，易发生阳离子聚合

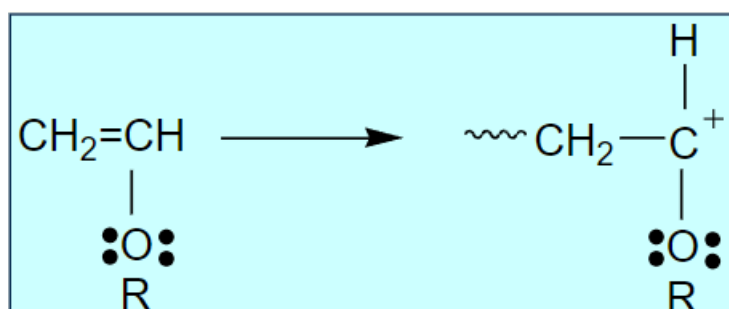
但是烷基的供电子能力比较弱，通常只能形成低分子聚合物，只有异

丁烯是 α 烯烃中唯一能形成高分子聚合物的单体：



烷基乙烯基醚：

烷氧基共轭效应超过氧原子吸电子诱导效应，整体还是呈现给电子状态，聚合机理依旧是阳离子聚合：



2.存在吸电子基如氰基羰基等，聚合机理为阴离子聚合

❖ 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。

氯乙烯：

氯原子有吸电子效应，但是通过 $p-\pi$ 共轭又有一定的给电子作用，电子云偏向不明显，通常只能发生自由基聚合。

❖ 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)， $\pi-\pi$ 共轭，易诱导极化 (Polarization)，能按三种机理进行聚合。

能否聚合的前提要从取代基的**空间位阻**进行第一步判断，然后再根据电子效应进行判断。

不对称单体： $CH_2=CXY$

存在两个取代基，极化程度进一步加强，更容易发生聚合

不对称单体 $CHX=CHY$

两者的电子效应相互抵消，极化程度不明显，不容易发生聚合

多取代一般很难发生聚合（聚四氟乙烯除外）

聚合热力学

首先，由小分子转向高分子的过程是一个从无序到有序的过程，所以熵变一定小于 0，要使得聚合自发进行，需要让反应是放热的，焓变绝对值越大越好。

这个焓变我们称之为聚合热

焓变可以用键能来进行估算：

对乙烯单体，聚合过程就相当于破坏一个 π 键生成两个 σ 键

$$-\Delta H = 2E_{\sigma} - E_{\pi} = 2 \times 350 - 610 = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

不难得到，单体的键能越大，那么聚合热的绝对值就越小，越不容易发生聚合。

同样，聚合物中结构单元的键能越大，说明聚合物越稳定，聚合热的绝对值越大，越容易发生聚合。

氢键或者溶剂化作用可以起到稳定单体的作用，使得单体的键能上升，聚合热变小更加不容易发生聚合。

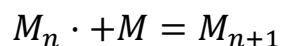
3) 聚合上限温度和平衡单体浓度

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）。

链增长的方程为：



速率方程为：

$$R_1 = k_p[M_n \cdot][M]$$

$$R_2 = k_{dp}[M_{n+1} \cdot]$$

达到平衡后两者速率相等，记平衡时候的单体浓度为 $[M]_e$

聚合度很大的时候，前后两个自由基的浓度应该近似相等，此时的平衡常数为：

$$K = \frac{1}{[M]_e}$$

平衡的时候的吉布斯自由能变为 0：

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln K$$

化简之后得到平衡温度：

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

平衡浓度为 1 的时候，平衡温度就是上限温度（标准状态）。

或者它的等价形式：

$$\ln [M]_e = \frac{\Delta H^\theta}{RT_e} - \frac{\Delta S^\theta}{R}$$

自由基聚合机理

自由基聚合由一系列基元反应组成：

链引发，链增长，链终止和链转移

链引发（分成两个部分）：

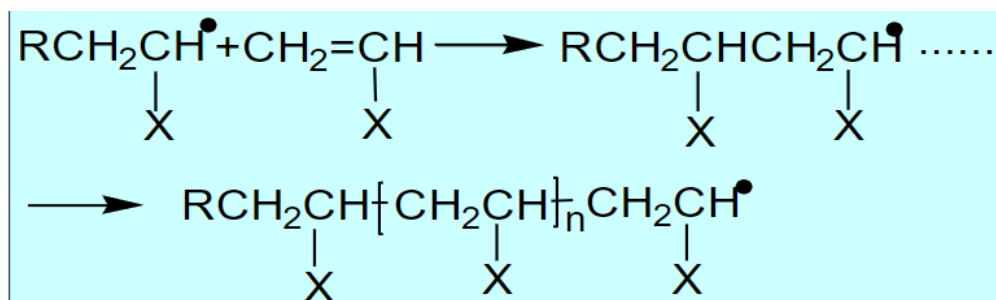
第一部分是

引发剂发生分解形成自由基，这一步的活化能较高反应速率很慢，是反应的主要速率控制步骤，所以被称之为慢引发。

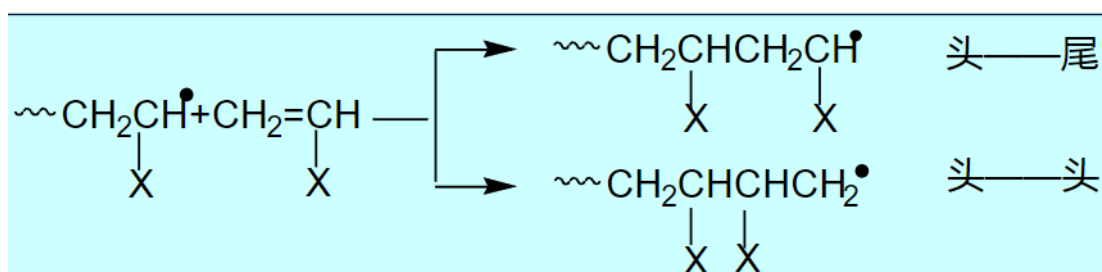
第二部分是单体自由基的形成，初级自由基加成在单体上形成单体自由基。这是一步放热反应，活化能低，速率很快。

链增长：

这一步的反应活化能比较低，反应速度很快，快速形成较长的大分子链：



连接方式以头尾链接为主，初步猜测是为了减少空间位阻：

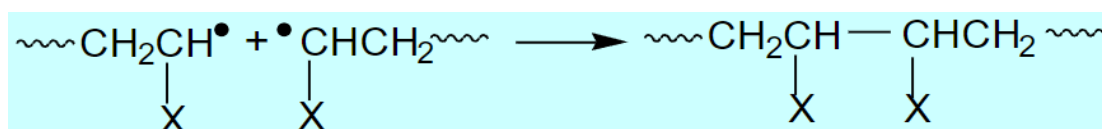


链终止：

两个自由基碰到一起，终止一般为双基终止

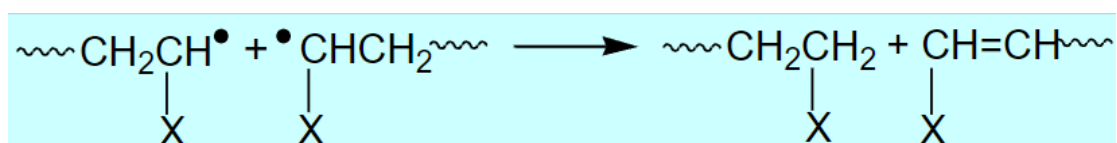
双基终止有分为偶合终止和歧化终止

偶合终止：两自由基的孤对电子相结合：



歧化终止：

一个大分子抢夺另一个大分子的一个末端氢原子，分别形成烷基和双键：



终止方式与单体种类和聚合方式有一定的关系，链终止活化能较低，速率较快，速率常数要大于链增长的速率常数。

显然链增长与链终止是一堆竞争反应，他们的反应物都是大分子链，虽然链终止的速率常数较大，但是链增长的另一个反应物——单体的浓度较大，所以总体还是链增长占据主导地位。

链转移

链自由基可能从溶剂，大分子，引发剂单体等等地方夺取一个原子，把电子转移到上述的分子中去，这样原先链的增长终止了，新的链增长产生了。

自由基聚合总体可以概括为：慢引发，快增长，速终止，提高引发速率是提高聚合速率的关键。

自由基聚合与线形缩聚特征的比较

自由基聚合	线形缩聚
有链引发、增长、终止等基元反应，其速率常数和活化能不同。引发最慢，控制总速率。	无链引发、增长、终止反应。各步反应速率常数和活化能基本相同。
活性中心迅速和单体加成，使链增长。单体间或与聚合物均不反应。	任何单体和聚合物间均能缩合使链增长，无活性中心。
从单体自由基增长到高聚物时间极短，无中等聚合度阶段。	单体、低聚物、高聚物间都能反应，使分子量逐步增加，反应可停留在中等聚合度阶段。
聚合过程中单体逐渐减少，转化率提高。延长聚合时间，主要是提高转化率，对分子量影响较小。	聚合初期，单体几乎全部缩聚成低聚物，之后再由低聚物转变成高聚物，转化率变化甚微，反应程度逐步增加。延长聚合时间主要是提高反应程度和分子量。
反应混合物仅由单体、高聚物及微量活性中心组成。	任何阶段，都由聚合度不等的同系物组成。

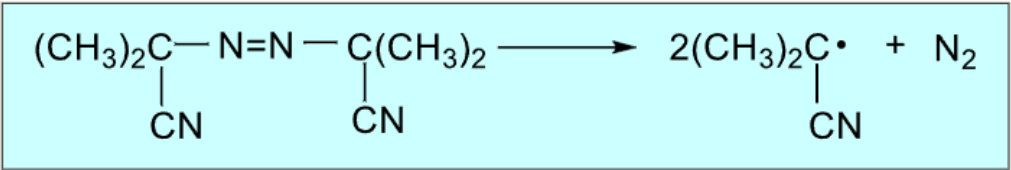
引发剂:

有弱键，易分解产生自由基

常见的引发剂有:

- 1. 偶氮化合物
- 2. 过氧化物
- 3. 氧化还原体系

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

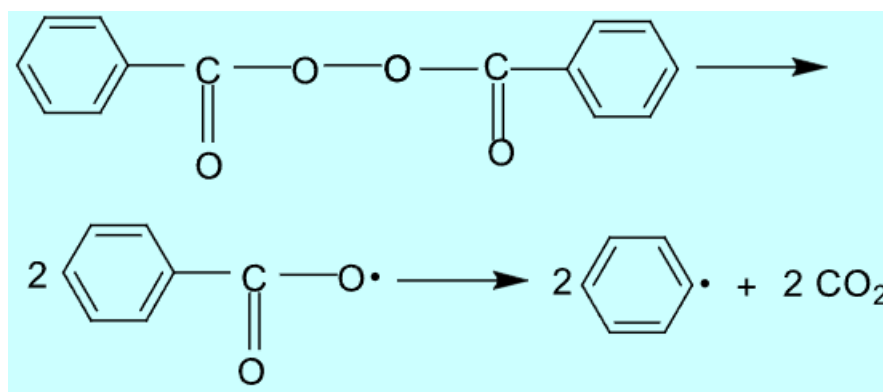


异丁腈自由基

可以通过测定氮气的生成速率来测定引发的速度

过氧化物引发剂分为有机的和无机的，

有机的一般是过氧二苯甲酰：最常用的一类过氧引发剂

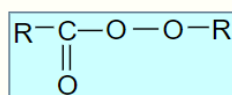


过氧二苯甲酰的引发活性比较低，属于低活性引发剂。

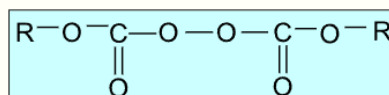
还有过氧化酯类和过氧化二碳酸酯类，其中，过氧化酯类是中活性，

而过氧化二碳酸酯则是高活性引发剂

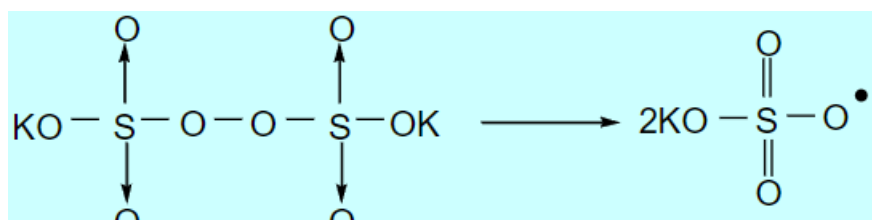
过氧化酯类 (Perester) :
如过氧化特戊酸特丁酯 (BPP)



过氧化二碳酸酯类: 过氧化二碳酸二环己酯 (DCPD)



无机过氧化剂通常有过硫酸钾过硫酸铵之类的



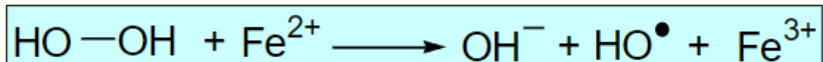
氧化还原体系通常是指加入一些氧化剂和还原剂，通过氧化还原反应

生成一定的自由基，然后由这些自由基去引发反应：

水溶的氧化还原体系有**过氧化氢体系**和**过硫酸盐体系**

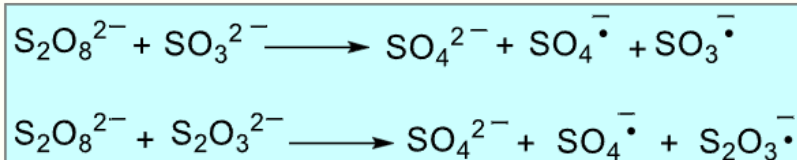
过氧化氢体系（过氧化氢和亚铁盐进行组合）：

• **1分子氧化剂形成一个自由基；**



过硫酸盐体系

亚硫酸盐和硫代硫酸盐用作还原剂，与过硫酸盐构成氧化还原体系，形成两个自由基：



引发剂反应动力学

显然这个反应是一个一级反应：

$$\frac{dI}{dt} = -k[I]$$

积分之后得到：

$$I = I_0 e^{-kt}$$

呈现指数衰减，半衰期（浓度为初始浓度的一半）为：

$$t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

可以根据半衰期判断反应活性，半衰期越长反应活性越弱。

引发剂效率

引发剂分解后的自由基往往只有一部分来引发单体聚合，这部分用来引发单体聚合的引发剂占总的引发剂的比例被称之为引发剂效率。

他主要由两个原因产生：

1. 诱导分解

自由基从大分子向引发剂的转移会额外消耗引发剂，这部分被消耗的引发剂不用于引发单体，而是用于稳定大分子，使得效率降低。

2. 笼蔽效应和副反应

引发剂分解产生的自由基通常位于单体和溶剂形成的笼子的包裹中，需要及时扩散出去才能引发反应，否则，自由基的寿命很短暂，他可能在笼子里面发生一些其他的副反应。

引发剂的选择：

- **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水溶性氧化还原体系。

- ❖ **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。**

聚合速率 R_p

单位时间内单体的消耗量或者聚合物的生成量

$$R_p = -\frac{dM}{dt} = \frac{dP}{dt}$$

转化率就是参与反应的单体占初始单体的百分比。

$$C = \frac{M_0 - M}{M_0}$$

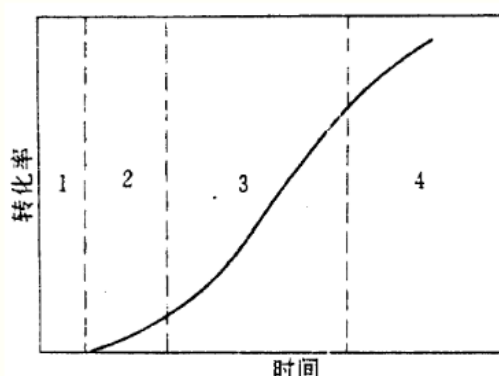
$$M = M_0(1 - C)$$

所以聚合速率也可以用转化率的速率表示：

$$C = M_0 \frac{dC}{dt}$$

通常呈S型。据此，可将聚合过程分为四个阶段：

- 1—诱导期；
- 2—聚合初期；
- 3—聚合中期；
- 4—聚合后期



诱导期：反应中有一些杂质使得自由基终止，链引发没有发生。

如果体系纯度较高，那么就没有诱导期。

从另一个视角来看，单体数目的变化由两部分造成，一个是链引发会消耗单体，另一个则是链增长会消耗单体，总速率方程为：

$$\frac{dM}{dt} = R_p + R_i$$

根据长链假定，聚合物的平均聚合度很大，也就是绝大多数单体的消耗都发生在链增长阶段，所以 R_i 通常可以忽略。

对不同链长的链增长反应，引入活性假定（端基的活性由相邻的几个基团决定），那么就会有：

$$k_1 = k_2 = k_3 = \dots$$

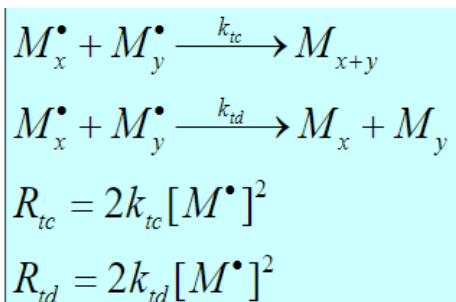
所以总聚合速率为各个链长的聚合反应之和：

$$\frac{dM}{dt} = k \sum_{i=1}^{\infty} [RM_i \cdot] [M] = k[M] \sum_{i=1}^{\infty} [RM_i \cdot] = k[M][M \cdot]$$

其中 $[M \cdot]$ 为所有大分子自由基总数之和。

引入稳态假定：一段时间后，自由基的产生和消亡达到平衡，自由基的浓度不再变化。

因为



终止总速率：

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

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

上面的这个式子假定了他双基终止

而自由基的产生速率由引发剂决定：

故：

$$R_i = 2fk_d[I]$$

其中 f 为引发剂效率。

将上述的式子代入聚合速率表达式得到：

$$R_p = k_p[M \cdot][M] = k_p \left[\frac{fk_d}{k_t} \right]^{0.5} [M][I]^{0.5}$$

即大分子自由基的浓度为：

$$\left[\frac{fk_d}{k_t} \right]^{0.5} [I]^{0.5}$$

k_d 为自由基产生速率常数， k_t 为自由基终止速率常数

$$R_p \propto [M][I]^{0.5}$$

对速率微分方程：

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left[\frac{fk_d}{k_t} \right]^{0.5} [M][I]^{0.5}$$

积分得到

$$\ln \frac{M_0}{M} = k_p \left[\frac{fk_d}{k_t} \right]^{0.5} \int [I]^{0.5} dt$$

如果不考虑引发剂的浓度随时间的变化：

$$\ln \frac{M_0}{M} = k_p \left[\frac{fk_d}{k_t} \right]^{0.5} [I]^{0.5} t$$

引入转化率得到：

$$\ln \frac{1}{1-C} = k_p \left[\frac{fk_d}{k_t} \right]^{0.5} [I]^{0.5} t$$

如果考虑引发剂的浓度随时间的变化，注意到引发剂的分解是一个一级反应：

$$I = I_0 e^{-k_d t}$$

所以上式变为：

$$\begin{aligned}\ln \frac{M_0}{M} &= k_p \left[\frac{fk_d}{k_t} \right]^{0.5} [I_0]^{0.5} \int e^{-0.5k_d t} dt \\ &= \frac{2k_p}{k_d} \left[\frac{fk_d}{k_t} \right]^{0.5} [I_0]^{0.5} (1 - e^{-0.5k_d t})\end{aligned}$$

动力学方程的偏移，推导上面的公式的时候加上了很多假设，现在对一些特殊情况展开讨论：

1.随着聚合反应的进行，体系粘度增大，双基终止变得困难，自由基的终止以单基终止为主：

终止速率：

$$R_t = k_t [M \cdot] = 2fk_d [I]$$

即：

$$[M \cdot] = \frac{2fk_d}{k_t} [I]$$

聚合速率方程变为：

$$R_p = k_p \frac{2fk_d}{k_t} [M][I]$$

即 $R_p \propto [M][I]$

如果单基终止和双基终止都存在，那么就是[I]的不同次方分加权和：

$$R_p = A[I] + B[I]^{0.5}$$

2.形成单体自由基为慢反应

也就是说自由基的生成与单体浓度也有一定关系（这玩意怎么来的）

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

得到聚合速率方程：

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right) [I]^{0.5} [M]^{1.5}$$

即 $R_p \propto [I]^{0.5} [M]^{1.5}$

$R_p \propto [I]^{1/2}$	—— 双基 (Biradical) 终止	} <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">正常规律</div>
$R_p \propto [M]$	—— 引发与[M]无关	
$R_p \propto [M]^{3/2}$	—— 引发与[M]有关	
$R_p \propto [I]$	—— 单基终止	
$R_p \propto [I]^{1/2 \sim 1}$	—— 双基、单基 (Mono-radical) 终止兼有	

注意到: $R_p \propto [M][I]^{0.5}$

随着反应的进行, 聚合速率应该下降, 但是在聚合中期有一个自动加速的现象, 需要从速率常数的角度进行解释:

$$K = \left(\frac{k_d f}{k_t} \right)^{0.5} k_p$$

随着体系粘度的增大, 双基终止会变得困难, 也就是 k_t 会变小, 而自由基的形成是由引发剂产生的, 不怎么会受影响, 所以 k_d 的变化不是很大。同时体系此时的粘度还不足以影响单体扩散, 故 K 大大增加。

动力学链长:

每个活性种从引发到终止阶段所消耗的单体数目 (在链转移没有发生的时候, 就等于平均聚合度):

显然, 动力学链长 = 自由基寿命 * 聚合速率 = $1 / \text{自由基消亡的速率} \times \text{聚合速率}$

可以用下式表示：

$$v = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p[M][M \cdot]}{2k_t[M \cdot]^2} = \frac{k_p[M]}{2k_t[M \cdot]}$$

其中，自由基的浓度不好处理，有两个方法消去：

第一，如果知道了聚合速率 R_p ，可以直接用 R_p 来消去

$$v = \frac{k_p[M]}{2k_t R_p / (k_p[M])} = \frac{k_p^2[M]^2}{2k_t R_p}$$

第二，如果不知道聚合速率，我们需要引进稳态假定：

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

所以就会得到：

$$v = \frac{k_p}{2\sqrt{fk_d k_t}} \frac{[M]}{\sqrt{[I]}}$$

对于偶合终止来说，平均聚合度为动力学链长的两倍（消耗量每条链自由基相同，在最后一步聚合度翻倍）：

$$\overline{X_n} = 2v$$

对于歧化终止： $\overline{X_n} = v$

一般情况下既有偶合终止又有歧化终止，速率可以按照加权和来：

$$\overline{X_n} = \frac{R_p}{R_1/2 + R_2} = \frac{v}{C/2 + D}$$

C 和 D 分别是两种终止所占据的比例

温度和链长：

活化能是负值，动力学链长随着温度的升高而降低

链转移反应与聚合度

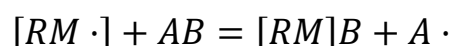
由于存在链转移反应，这个时候动力学链长不再表征聚合度，带自由基的大分子链可能在扩张图中发生链转移反应从而死去，不具有继续扩张的能力，所以，带自由基的大分子链消亡的速率由链终止速率和链转移速率共同决定：

$$\overline{X_n} = \frac{R_p}{R_i + R_{tr,m} + R_{tr,I} + R_{tr,S}}$$

多出来的这几项分别代表大分子自由基向大分子，引发剂和溶剂转移的速率。

$$\frac{1}{\overline{X_n}} = \frac{1}{\overline{X_{n_0}}} + \frac{R_{tr,m}}{R_p} + \frac{R_{tr,I}}{R_p} + \frac{R_{tr,S}}{R_p}$$

注意到转移反应：



对于几个链转移速率，可以写出：

$$R_{tr,m} = k_{tr,m}[RM \cdot][M]$$

$$R_{tr,I} = k_{tr,I}[RM \cdot][I]$$

$$R_{tr,S} = k_{tr,S}[RM \cdot][S]$$

所以上式可以化简为：

$$\frac{1}{\overline{X_n}} = \frac{1}{\overline{X_{n_0}}} + \frac{k_{tr,m}}{k_p} + \frac{k_{tr,I}}{k_p} \frac{[I]}{[M]} + \frac{k_{tr,S}}{k_p} \frac{[S]}{[M]}$$

将系数比定义为链转移常数，表示链转移与链终止的竞争能力：

$$\frac{1}{\overline{X_n}} = \frac{1}{\overline{X_{n_0}}} + C_m + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

$\overline{X_{n_0}}$ 为无链转移反应时候的动力学链长，歧化终止时为平均聚合度

考虑自由基聚合的聚合度分布函数（单体聚合）

x 聚体的数量分布函数就是这一反应时刻 x 聚体产生的概率：

成键的几率有成键速率和终止速率共同决定（假设无链转移）：

那么：

$$p = \frac{R_p}{R_p + R_i} = \frac{k_p[M][M \cdot]}{2k_t[M \cdot]^2 + k_p[M][M \cdot]} = \frac{k_p[M]}{2k_t[M \cdot] + k_p[M]}$$

相反，不成键的概率就是 1-p

x 聚体中有 x-1 个都和后面的聚体发生成键，最后一个没有发生成键，

所以其概率也是数量分布为：

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

N 为此刻大分子的总数

对于其重量分布：

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

其中 M0 是单体的分子量，n 是所有单体的初始个数。

初始的每一个单体，都有可能在 t 时刻成为末端终止的那个分子，所

以终止次数即此刻大分子数为：

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

$$\begin{aligned} \frac{W_x}{W} &= \frac{M_0 x N_x}{n M_0} = \frac{x N_x}{n} = \frac{x N_x (1 - p)}{N} = x(1 - p)p^{x-1}(1 - p) \\ &= x p^{x-1}(1 - p)^2 \end{aligned}$$

可以发现，和前面线性聚合的 Flory 分析方法得到的结果几乎一样（为什么）

根据上面的结果可以计算数均聚合度和重均聚合度：

数均聚合度就是单体数除以大分子数：

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

重均聚合度：

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

应该只要积分两次就能得到级数和

聚合度分布：

$$\frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = 1 + p$$

因为 p 通常很大，所以聚合度分布接近 2

如果终止是偶合终止，那么计算不是上面的结果：

形成 x 聚体的几率即为 x 聚体占总分子数的分率：

$$\frac{N_x}{N} = \alpha_x = x p^{x-2} (1-p)^2 \longrightarrow \text{偶合终止时的数量分布函数}$$

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：

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

链要终止两次，所以是 $(1-p)$ 的平方

偶合终止时聚合度

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

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

可见，平均聚合度为歧化终止的两倍。

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

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

偶合终止时的聚合度分布：

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

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

阻聚作用和阻聚剂：

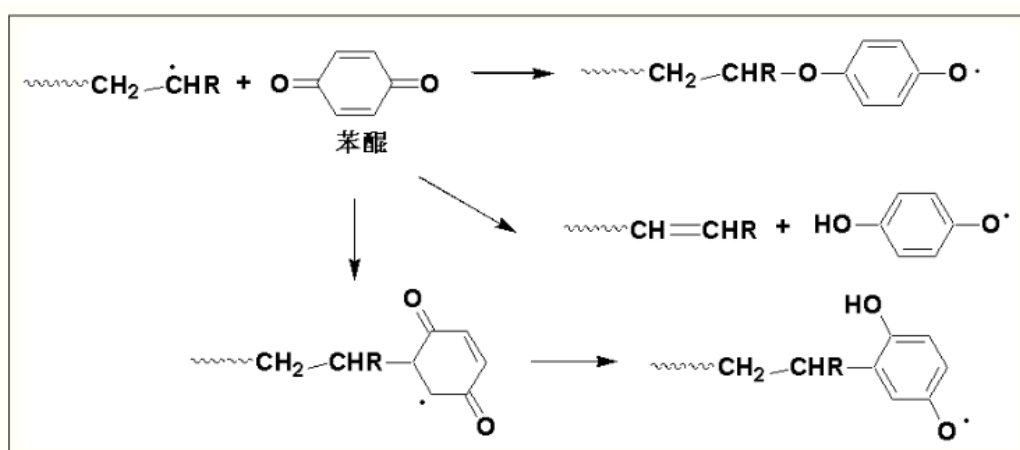
单体的运输过程中要添加阻聚剂，防止正式进行反应之前单体自动聚合了。

因此在聚合反应开始之前要先添加过量的引发剂或者通过蒸馏萃取等方法除去阻聚剂

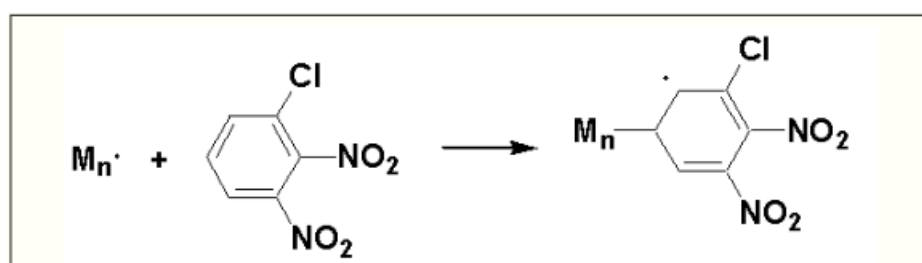
阻聚剂的阻聚方式通常有两种，一是和自由基反应生成非自由基物质，而是生成较为稳定的自由基，使得自由基不能进行链引发。但是这类自由基往往可以参与链终止反应。



因此氧在低温时 (<100°C) 为阻聚剂。高温时则可作引发剂。



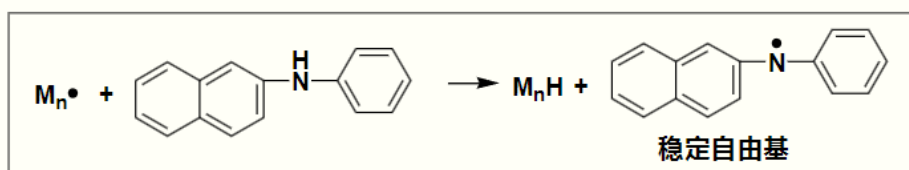
生成的自由基由于有苯环的强共振作用而稳定，引发活性低。



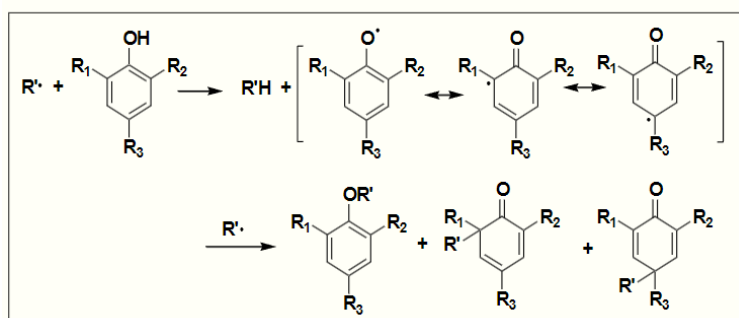
硝基的吸电子作用也能稳定自由基。

这些类似的物质也可以作为链转移反应的阻聚剂：

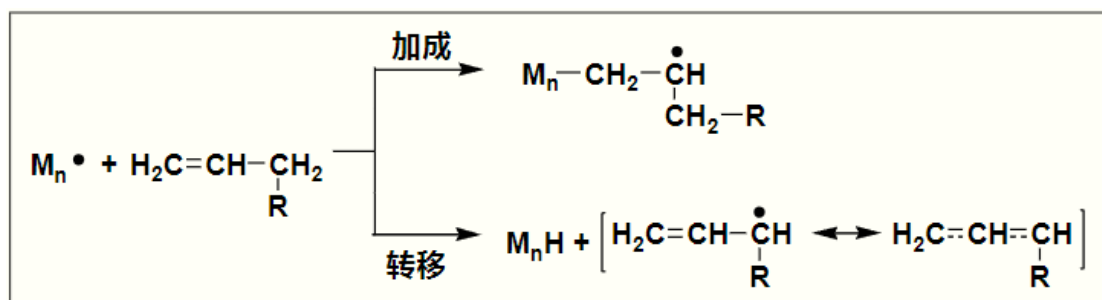
A. 芳胺类：如N-苯基-β-萘胺



B. 酚：如三取代苯酚（抗氧化剂）



对应烯丙基类单体，自由基转移生成的产物的共振杂化体较为稳定，这样链转移反应就比较容易发生，另一方面，与自由基加成得到的产物比较不稳定，不利于链的继续增长：



所以这一类化合物通常只能得到低聚物。

但是，如果烯丙基类化合物的取代基是吸电子基，一方面，单体的活性由于其吸电子的特性而大大提升，另一方面，加成生成的自由基可以被吸电子基所稳定，有利于链的继续增长，所以可以得到较高分子量的化合物。

第四章.自由基共聚合

共聚合：由两种以上不同单体参与的聚合反应

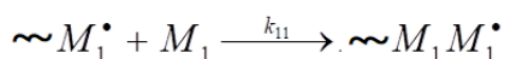
二元共聚物按结构单元在大分子链上的排列方式，可分：

- ❖ 无规共聚物（Random Copolymer）
- ❖ 交替共聚物（Alternating Copolymer）
- ❖ 嵌段共聚物（Block Copolymer）
- ❖ 接枝共聚物（Graft Copolymer）

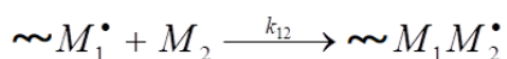
共聚的时候，随着反应的不断进行，生成的大分子的组成也会随着反应进度而变化，同时它也与开始反应时两种单体的配比相关。

以二元共聚物为例，下面来推导它的相关物理量

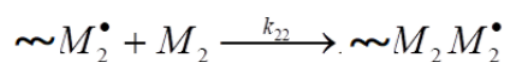
链增长的速率方程如下所示：



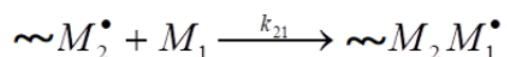
$$R_{11} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1]$$



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



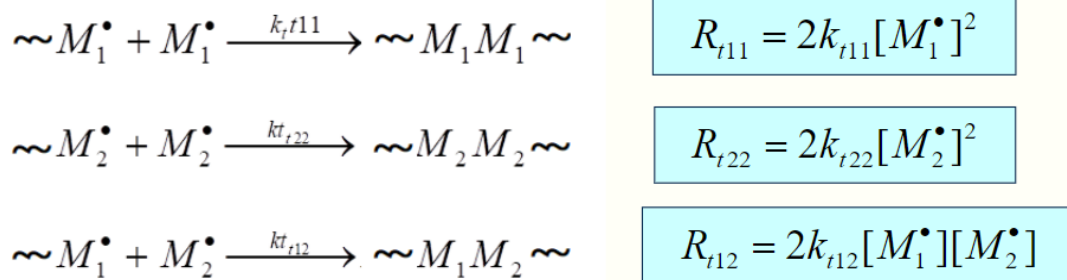
$$R_{22} = k_{22}[M_2^\bullet][M_2]$$



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

总共有 4 种聚合方式，包括两种均聚和两种共聚

链终止的反应如图所示：



根据长链假定，引发剂消耗单体的速率可以忽略不计，那么两种单体的速率变化分别为：

$$\frac{dM_1}{dt} = R_{11} + R_{21}$$

$$\frac{dM_2}{dt} = R_{22} + R_{12}$$

所以某一瞬间进入共聚物的组成之比就等于上述速率之比：

可以等价为瞬时共聚物摩尔比：

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1]}{k_{22}[M_2 \cdot][M_2] + k_{12}[M_1 \cdot][M_2]}$$

引入稳态假定，即两种自由基的互变速率相等，不存在那种自由基占优势的情况： $R_{12} = R_{21}$

引入竞聚率：

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

即对每种单体，它的自由基均聚速率常数和共聚速率常数之比，表明了单体自聚与共聚的能力之比。

定义 **F1** 为进入聚合物的 **1** 单体的瞬时摩尔分率，**f1** 为溶液中 **1** 单体（未被聚合）的总摩尔分率：

$$F_1 = \frac{dM_1}{dM_1 + dM_2}$$

$$f_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2}$$

同理有：

$$F_2 = \frac{dM_2}{dM_1 + dM_2}$$

$$f_2 = \frac{M_2}{M_1 + M_2}$$

经过化简后得到 F 和 f 的关系式：

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

根据对称性不难得出另一个。

对竞聚率 r 展开讨论，可以得到不同的聚合行为：

$r_1=0$,意味着均聚速率为 0，只能共聚

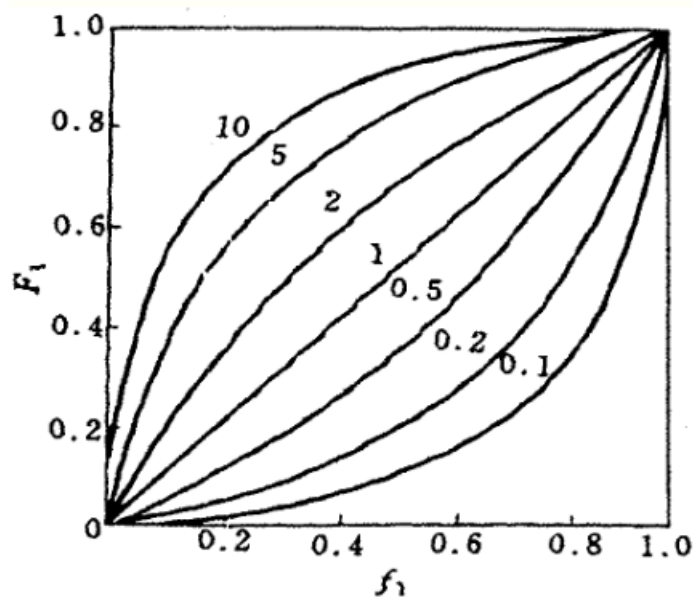
相反， r_1 趋向于无穷大意味着只能均聚

将 r_1 和 1 比较就能得出均聚和共聚谁更占优势

1.理想共聚

$$r_1 r_2 = 1$$

可以得到一系列 F-f 曲线：



不难发现，随着 r 的逐渐减小，曲线愈发下凸

对于理想共聚 $r_2 = 1/r_1$

代入消去 r_2 得到：

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

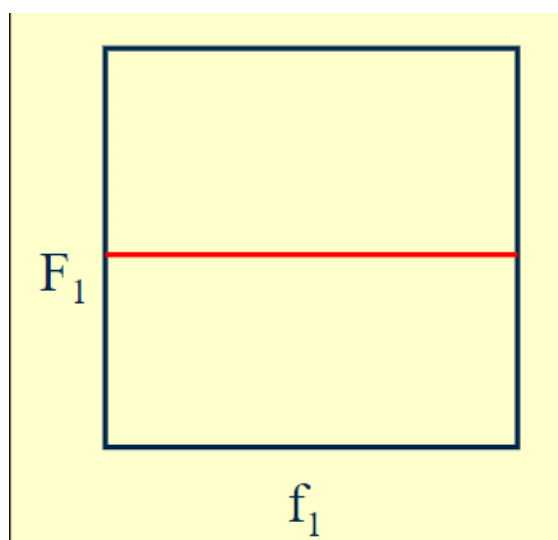
这是理想共聚的特征方程

当两者都等于 1 时，对应的直线叫做横比对角线，共聚物的组成和单体组成无关且不随转化率而变化，在横比对角线上方，进入聚合物的 1 单体比例大于溶液中的单体的比例，在横比对角线下方则相反。

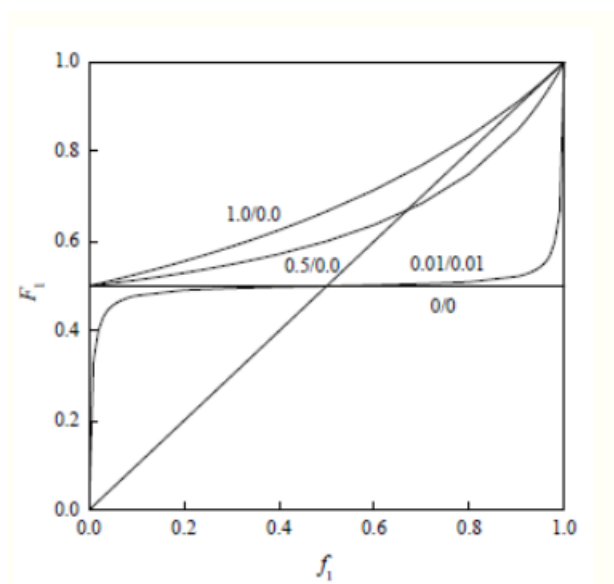
例：60°C 丁二烯($r_1=1.39$)-苯乙烯($r_2=0.78$)共聚
此外，离子共聚往往具有理想共聚的特征。

$R_1=0, r_2=0$

单体不能发生均聚，只能发生交替共聚 F_1 严格等于 0.5 不发生变化。



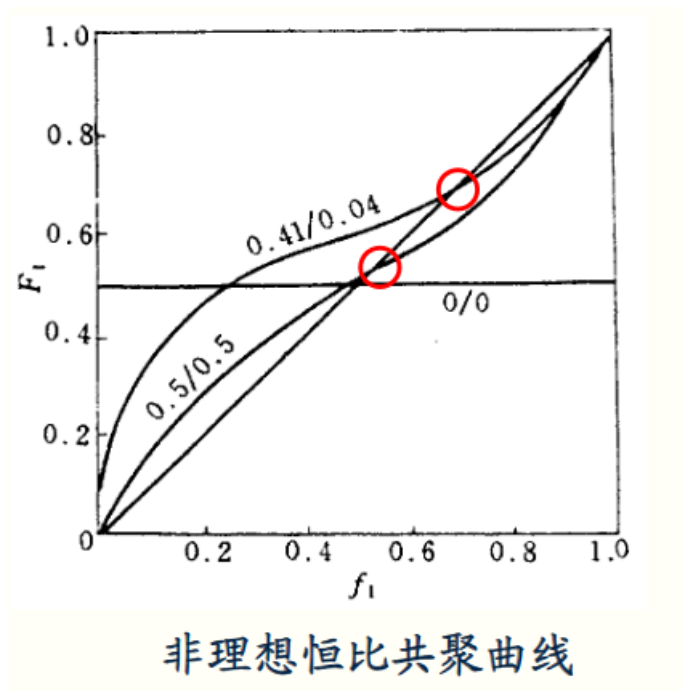
实际交替共聚的时候会有一个不等于 0，产生一定偏移



在 1 号 ($r_1 > 0$) 较少的时候，还是严格遵循交替共聚的。

(St 与马来酸酐共聚合)

$r_1 < 1, r_2 < 1$ 此时被称为有恒比点的非理想共聚(反 S 形曲线):



恒比点的时候 $F_1=f_1$

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

$$r_1 f_1 + f_2 = r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2$$

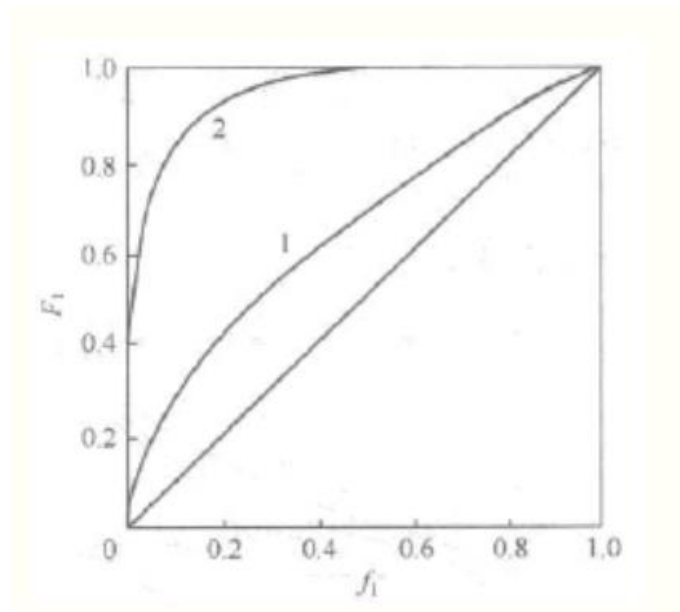
再代入 $f_1 + f_2 = 1$

得到：

$$f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

$r_1 r_2 < 1$ ，此时被称之为非理想共聚，不一定有恒比点

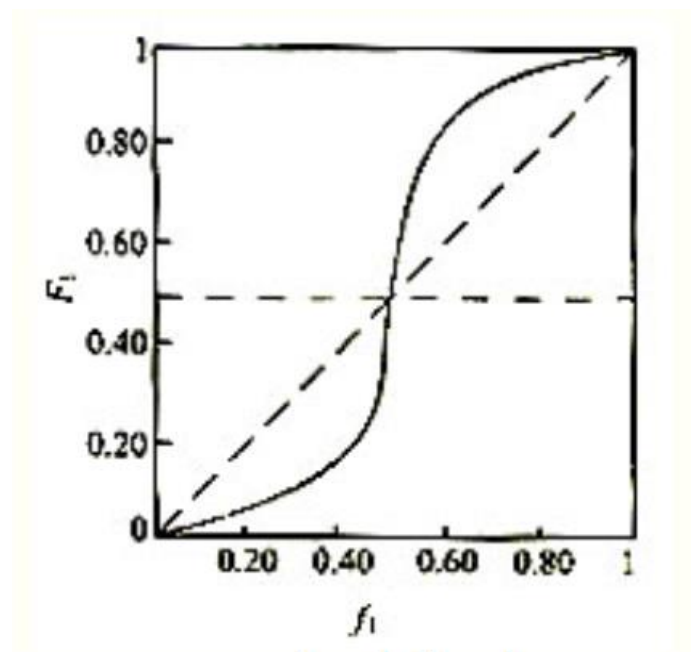
因为有可能 $r_1 < 1, r_2 > 1$



大于 1 的那个比较容易均聚，在恒比对角线上面，小于 1 的那个就在恒比对角线下方

$r_1 > 1$ $r_2 > 1$

两者都是均聚能力大于共聚能力，也就是说容易发生嵌段共聚，



这个时候有恒比点，并且曲线呈现正 S 形，与两个都小于 1 的恰好反过来

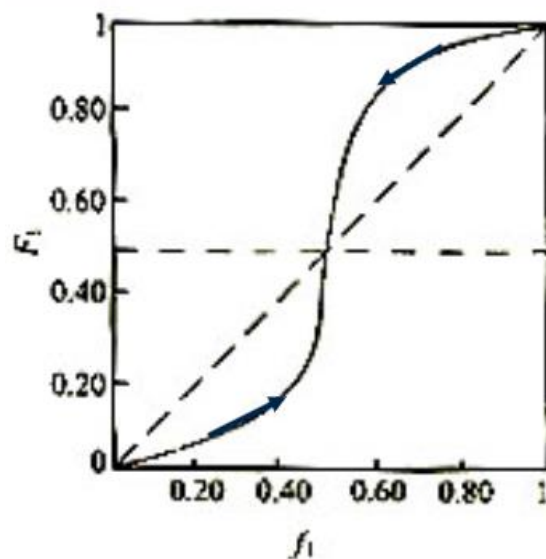
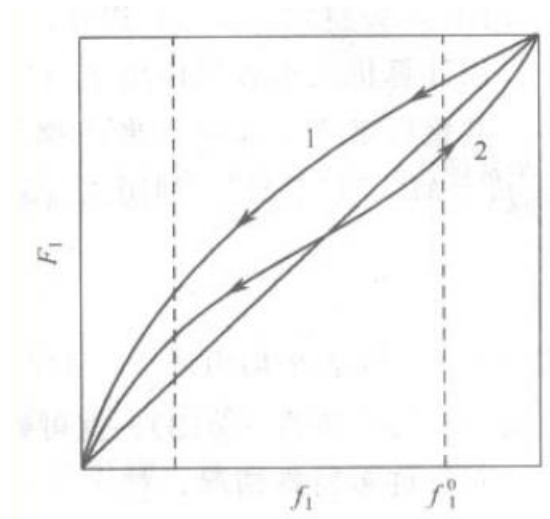
转化率与组成

如果此刻 $F_1 > f_1$

意味着单位时间内进入聚合物的 1 的量要大于此刻溶液中 1 的比例，
那么 f_1 必定要减小， f_1 减小了 F_1 也要跟着减小

相反，如果 $f_1 > F_1$ ，也就是说进入聚合物中的 1 的比例小于溶液中 1 的比例，那么 f_1 对应会增加，同时 F_1 也会由于 1 的比例增加而同步提升。

他们最后都会趋于恒比对角线上的点。



对嵌段共聚，动力学趋势会使得比例向着恒比点移动，到了恒比点就不会再发生变化了。

瞬时组成与转化率的关系：

$$F_1 dM = M f_1 - (M - dM)(f_1 - df_1)$$

↓ 重排并忽略二次微分项 $dM df_1$

$$\frac{dM}{M} = \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad \rightarrow \quad \ln \frac{M}{M_0} = \ln(1 - C) = \int_{f_1^0}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1}$$

通常不会直接求解这个积分，而是先根据转化率求出 f_1 ，再根据 f_1 求出 F

平均组成，即 t 时间段内进入聚合物的 1 的总数目，除以进入聚合物的所有单体的总数目：

$$\bar{F}_1 = \frac{M_0^1 - M_1}{M_0 - M}$$

根据：

$$f_1^0 = \frac{M_1^0}{M^0}$$

$$f_1 = \frac{M_1}{M}$$

$$C = 1 - \frac{M}{M_0}$$

化简得到：

$$\bar{F}_1 = \frac{f_1^0 - f_1(1 - C)}{C}$$

在实际生产过程中需要控制聚合物的组成，有以下几种方法：

1. 控制转化率一次投料法
2. 连续聚合法
3. 补加活泼单体法

单体与自由基的活性：

通常来说，这两者的活性是相反的，越活泼的单体其自由基越不活泼。

均聚中很难由增长速率常数来判断单体或自由基活性。如：St的 $k_p=145$ ；VAc的 $k_p=2300$

St均聚速率常数比VAc小，但St单体的活性大于VAc，自由基活性则相反。

乙烯基单体（ $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ）的活性次序：

X: C_6H_5- , $\text{CH}_2=\text{CH}-$
 $>-\text{CN}$
 $>-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$
 $>-\text{Cl}$
 $>-\text{R}$
 $>-\text{OR}$, H

有共轭效应的单体，其单体活性大，自由基活性小

无共轭效应的单体，其单体活性小，但是自由基的活性比较大

极性相反的单体容易发生共聚。

❖ 位阻效应 (Steric Hindrance Effect)

- 1, 1 - 双取代空间效应不明显, 使单体活性提高;
- 1, 2 - 双取代, 有位阻, 使 k_{12} 下降, 自由基活性降低。

这个没搞懂

第五章.聚合方法

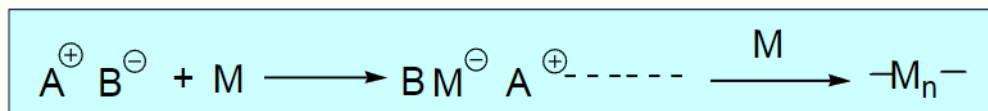
略 (看 mooc 自学了)

第六章.离子聚合

根据活性中心的不同, 将聚合反应划分为自由基聚合和离子聚合。

要发生离子聚合, 反应条件通常比较苛刻, 反应速率很快, 需要在低温下进行, 同时, 离子聚合往往是活性聚合: 单体耗尽后补加单体可以继续发生聚合反应。

1. 阴离子聚合



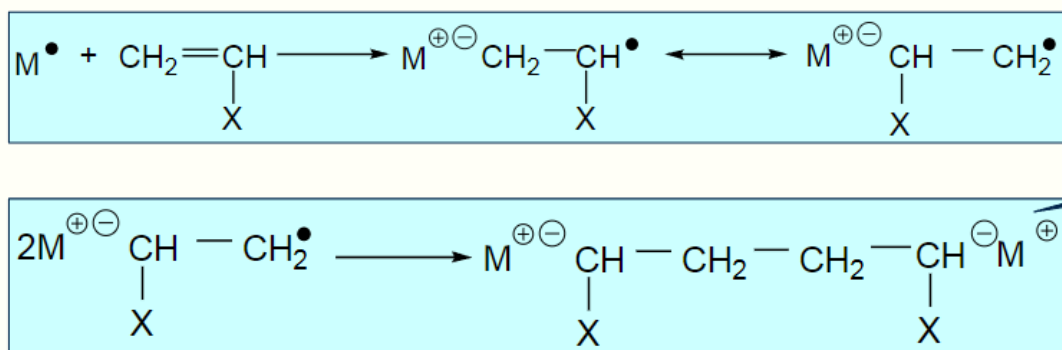
引发剂通常为阴离子活性种, 通常是亲核试剂。

能发生阴离子聚合的单体往往要与引发剂的极性相反:

1. 带有吸电子基的烯类单体
2. 有 $\pi - \pi$ 共轭体系的烯类单体
3. 杂环化合物可以由阴离子催化剂开环聚合

引发剂的引发方式：电子转移引发

通常会形成自由基阴离子，两个自由基阴离子很快终止，形成双阴离子



有两个活性端，可以向两侧生长。

阴离子引发剂通常有：

1. 金属氨基化合物、
2. 金属烷基化合物

聚合机理：

只存在引发和增长，并且难以终止。

阴离子聚合无终止的原因：

- ❖ 活性链末端都是阴离子，无法双基终止；
- ❖ 活性链上脱负氢离子困难；
- ❖ 反离子一般为金属阳离子，无法从其中夺取某个原子或 H^+ 而终止。

但是前提条件是洁净的体系，如果体系中存在水或者氧气，还是会终止的。

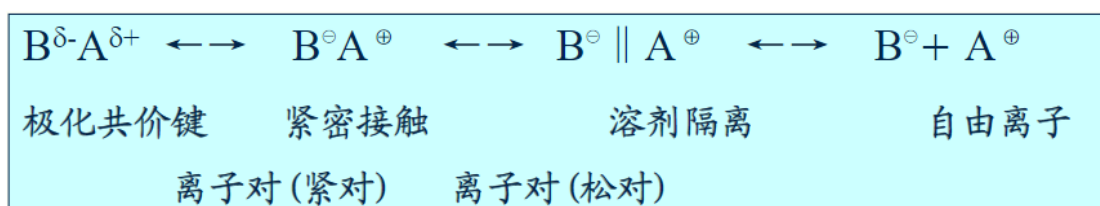
可以使用阴离子活性聚合制备嵌段共聚物（例如 SBS 橡胶）

先制备一种单体的活性聚合物，然后再加入另一种单体，可以制备任意嵌段长度的嵌段共聚物。

但是要注意不同单体的加料顺序（要符合强碱制弱碱的原则）

聚合增长的速率

1. 会受溶剂影响



溶剂化作用越强，越有利于松离子对的形成，这样聚合速率越快
相反，紧离子对有利于定向配位，形成立构规整聚合物，但是速率较低。

2. 受反离子影响

反离子的离子半径越大，离子对越松，聚合速率越大。

3. 受温度影响

从动力学角度，温度升高反应速率加快，有利于聚合的进行。

从热力学角度，温度升高解离平衡常数反倒下降，不利于自由粒子的形成，进而降低聚合反应速率。

4.

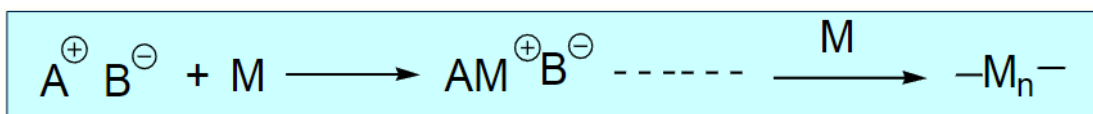
5) 丁基锂的缔合及解缔合

❖ 烷基锂在苯、环己烷等非极性溶剂中存在着缔合现象 (**Association Phenomenon**)。缔合分子无引发活性，所以缔合现象使聚合速率显著降低。

❖ 烷基锂在极性溶剂如四氢呋喃中引发，缔合现象完全消失，速率变快。

升高温度使缔合程度下降

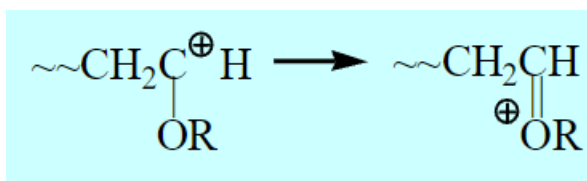
阳离子聚合



引发剂一般为亲电试剂

单体主要有以下几种：

1. 有给电子取代基的烯类单体
2. 烷基乙烯基醚，共轭效应占据主导大于诱导效应：



3. 共轭烯烃

与阴离子聚合不同的是，阳离子聚合存在链转移和链终止等基元反应

链引发和链增长速率极快，几乎同步完成。在增长的过程中可能会发

生重排反应使得结构更加稳定。

阳离子的活性中心很活泼，非常容易向单体和溶剂转移，但是转以后其活性仍然保持，链增长不会终止。

对于链终止，由于端基的电荷属性相同，双基终止依旧非常困难，所以要认为加入终止剂进行终止（但是自发终止依旧是存在的）。

6.5 离子共聚（Ionic Copolymerization）

离子共聚的特点：

- ❖ 对单体有较高选择性，阳离子共聚限于有供电基的单体，阴离子共聚限于有吸电子基的单体；
- ❖ 同一对单体用不同机理的引发体系进行共聚，竞聚率和共聚组成合有很大差异；
- ❖ 离子共聚的单体极性相近，有理想共聚的倾向；
- ❖ 溶剂、反离子、温度对离子共聚均有影响。

总结：

自由基聚合：慢引发，快增长，速终止

阴离子聚合：快引发，慢增长，无转移，无终止

阳离子聚合：快引发，快增长，易转移，难终止

第七章.配位聚合

略（看 mooc 自学）

第八章.开环聚合

略（看 mooc 自学）

第九章.聚合物的化学反应

不想学了