

第四章： 自由基共聚合

章节及学时安排	章节安排	学时安排
	第四章 自由基共聚	7 学时
	第二节 转化率、竞聚率、单体自由基活性等	2 学时
教学目标	①了解 共聚物组成与转化率关系 ②掌握 竞聚率和单体自由基活性关系 ③掌握 Q-e 概念	
教学重点与难点	重点：共聚反应机理 难点：二元共聚物瞬时组成与单体间关系	
思政教育切入点	在下面标有黄色💡处，包括 ①离子聚合物与绿色环保产业的关系。	
教学内容与过程	<p>一、主题导入</p> <p>提问：自由基共聚的一些基本概念</p> <p>二、授新</p> <p>1. 共聚物组成与转化率的关系</p> <p>当两种单体共聚时，由于单体和自由基活性的不同（竞聚率不同），除了恒比共聚和在恒比点时的共聚外，共聚物组成不可能等于单体组成，两者都随转化率的变化而变化。</p> <p>2. 共聚物组成—转化率关系式</p> $C = 1 - \left[\frac{f_1}{f_1^0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{f_2^0} \right]^\beta \left[\frac{f_1^0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma$ $\alpha = \frac{r_2}{1-r_2} \quad \beta = \frac{r_1}{1-r_1} \quad \gamma = \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \quad \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$ <p>3. 共聚物平均组成与转化率的关系</p> $\bar{F}_1 = \frac{M_1^0 - M_1}{M_0 - M} = \frac{f_1^0 - (1-C)f_1}{C}$ <p>4. 控制共聚物组成的方法</p> <p>(1) 补加活泼单体；</p> <p>(2) 控制转化率；</p> <p>(3) 控制转化率+补加单体法</p> <p>控制共聚物组成的基本原则：<u>低转化率，恒定单体组成</u></p> <p>5. 前末端效应</p> <p>a. 当存在前末端效应时，聚合过程有八个增长反应，四个竞聚率。</p> <p>b. 部分单体的聚合上限温度较低，解聚不可忽略。</p> <p>6. 影响竞聚率的因素</p> <p>温度：温度上升，$r_1r_2 \rightarrow 1$，共聚反应向理想共聚方向发展。</p> <p>压力：在共聚反应中，升高压力，共聚反应也向理想共聚方向发展。</p> <p>溶剂：在离子型聚合中，溶剂将影响聚合离子对的松紧程度，因此对聚合速率和竞聚率有较大</p>	

	<p>影响。</p> <p>介质 pH 和盐类会引起 PH 的变化</p> <p>聚合方法 不同， 聚合物组成可能会有差异， 因为聚合场所局部浓度与宏观的总体平均浓度不同所引起的</p> <p>7. 单体和自由基的活性：单体或自由基与其它各种自由基或单体反应的能力，称为单体或自由基的活性。</p> <p>均聚反应的速率常数不能用于比较单体或自由基的活性。</p> <p>两种单体或两种自由基的活性只有与同种自由基或单体反应才能比较。竞聚率可以用以判别单体或自由基的相对活性。</p> <p>a. 单体的相对活性： 竞聚率的倒数 $1/r_1=k_{12}/k_{11}$， 代表某一自由基与其它单体反应和与自身单体反应的速率常数之比， 因此可以用于比较两种单体的活性。</p> <p>b. 自由基的相对活性： 直接采用 k_{12} 数据， 可同时比较单体和自由基的相对活性。</p> <p>c. 影响单体和自由基活性的因素</p> <p>不同烯类单体之间的差别在于取代基的不同。取代基的影响无非为共轭效应、极性效应和位阻效应三方面。</p> <p>共轭效应：共轭效应越强烈，单体活性越大；自由基越稳定，活性越低。稳定的单体与稳定的自由基不易共聚，因此苯乙烯与醋酸乙烯酯不易共聚。</p> <p>极性效应：双键带负电性的单体与双键带正电性的单体易于共聚，并有交替共聚的倾向。</p> <p>位阻效应：当 1,2—取代单体与另一个单取代单体共聚时，则因位阻效应降低而有可能聚合。反式的活性大于顺式。</p> <p>Q-e 概念</p> <p>e 公式将反应速率常数与共轭效应和极性效应联系起来，建立了以下关系：</p> $k_{12} = P_1 Q_1 e^{-e_1 e_2}$ <p>上式中 P_1 和 Q_1 分别为与自由基 $M_1\cdot$ 和单体 M_2 共轭效应有关的参数；e_1 和 e_2 则分别为自由基 $M_1\cdot$ 和单体 M_2 极性的度量。</p> $r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)}$ $r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2 - e_1)}$ <p>因此规定苯乙烯的 $Q=1.0$，$e=-0.8$。由此可通过上两式求得其他单体的 Q、e 值。</p> <p>Q 值代表共轭效应的大小，亦即从单体转变为自由基的难易程度(共轭效应越大，单体越活泼，自由基越稳定)。</p> <p>e 代表极性。取代基为吸电基，e 为正值；取代基为供电基，e 为负值。</p> <p>10. Q-e 图</p> <p>以 Q 为横坐标，e 为纵坐标，将各单体的 Q、e 值布置在 Q-e 图上，可直观地看出各对单体共聚的难易程度。</p> <p>Q 值位于图中左右相差越远的，表明共轭效应相差越大，越不易共聚。💡</p>
教学方法	启发式教学方法，结合多媒体授课
习题	自建习题库作业 6，思考题 2,3,4,6 计算题 2,3,4,9

