



第三章： 自由基聚合

章节及学时安排	章节安排	学时安排
	第二章 自由基聚合	10 学时
	第二节 引发剂 (initiator)、其它引发作用	2 学时
教学目标	①掌握 自由基聚合引发类型 ②掌握 自由基聚合机理特征 ③掌握 其他引发机理	
教学重点与难点	重点：自由基引发剂 难点：自由基聚合机理特征，链引发机理	
思政教育切入点	在下面标有黄色💡处，包括 ①由苯醌的性质联系到环保的问题，化工生产必须重视环保问题。 ②介绍几种过氧化剂的爆炸性质，强调依法依规执业的重要性。	
教学内容与过程	<p>一、主题导入 复习上节所讲聚合上限温度，聚合热力学问题</p> <p>二、授新 聚合的动力学，也就是速率问题</p> <p>1 基本概念</p> <p>链引发反应：形成单体自由基（活性种）的反应。</p> <p>链增长反应：单体自由基打开烯类分子π键，加成，形成新自由基。新自由基活性不衰减，继续与烯类单体连锁加成，形成结构单元更多的链自由基，如此反复的过程即为链增长反应。</p> <p>链终止反应：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。</p> <p>偶合终止：两个链自由基的独电子相互结合成共价键，生成饱和和高分子的反应。</p> <p>歧化终止：一个链自由基夺取另一个自由基上的氢原子或其他原子而相互终止的反应。</p> <p>链转移反应：链自由基从单体、溶剂、引发剂、大分子上夺取原子而终止，而失去原子的分子成为新自由基，继续新链的增长的过程，称为“链转移反应”。</p> <p>阻聚反应：链自由基向某些物质转移后，所形成的新自由基活性很低，不足以再引发单体聚合，只能与其他自由基发生双基终止，导致聚合过程停止。这种现象称为“阻聚反应”。</p> <p>阻聚剂：具有阻聚作用的物质称为“阻聚剂”</p> <p>半衰期：引发剂分解至起始浓度的一般所需的时间，用 $t_{1/2}$ 表示。</p> <p>引发剂效率：用于引发聚合的引发剂占所消耗的引发剂总量的分率成为引发剂效率，用 f 表示。</p> <p>笼蔽效应：当体系中引发剂浓度较低时，引发剂分子处于单体或溶剂的包围中而不能发挥作用，称为笼蔽效应。</p> <p>2. 链引发反应包括两个步骤： 慢步骤：引发剂的分解；吸热反应，活化能高，反应速度慢。 快步骤：单体自由基的形成；放热反应，活化能低，反应速度快。 链引发的特点：链引发反应受引发剂分解过程控制，活化能较高，速度较慢。</p> <p>3. 链增长两个基本特征：</p>	

	<p>(1) 强放热, 聚合热约 55 ~ 95kJ/mol。(2) 活化能低, 约为 20 ~ 34 kJ/mol, 反应速率极快, 在 0.01 ~ 几秒钟内聚合度就可达几千至几万, 难以控制。</p> <p>在自由基聚合反应体系内, 往往只存在<u>单体和聚合物</u>两部分, 不存在聚合度递增的一系列中间产物。</p> <p>4. 单体的链接方式受电子效应和位阻效应影响</p> <p>①共轭体系, 使自由基稳定; 共轭稳定性较差的单体, 容易出现头头结合。②以头-尾方式结合时, 空间位阻要比头-头方式结合时的小, 故有利于头尾结合。③虽然电子效应和空间位阻效应都有利于生成头尾结构聚合物, 但也不是序列结构上的绝对规整。自由基聚合物多呈无规立体构型。</p> <p>4. 链终止反应</p> <p>自由基活性高, 孤立难存, 易发生相互作用而双基终止, 双基终止可分为偶合终止和歧化终止。偶合终止的活化能约为 0, 歧化终止的活化能为 8~21 kJ/mol。</p> <p>终止方式与单体种类和聚合条件有关。一般而言, 单体型阻大, 聚合温度高, 难以偶合终止, 多以歧化终止为主。低温利于偶合终止, 高温利于歧化终止。</p> <p>5. 链转移</p> <p>链转移反应的两个结果:</p> <p>①向低分子链转移, 使聚合物分子量降低</p> <p>②向大分子链转移, 使聚合物形成支链</p> <p>阻聚反应本质是链转移反应。阻聚剂的去除。</p> <p>6. 自由基聚合反应的特征</p> <p>(1) 可分为链引发、链增长、链终止等基元反应。</p> <p>各基元反应活化能相差很大。其中链引发反应速率最小, 是控制速率的关键步骤(控速步骤)。机理特征: <u>慢引发、快增长、易转移, 速终止。</u></p> <p>(2) 只有链增长反应使聚合度增加。从单体转化为大分子的时间极短, 瞬间完成。体系中不存在聚合度递增的中间状态(图 3—1)。聚合度与聚合时间基本无关。</p> <p>(3) 单体浓度随聚合时间逐步降低, 聚合物浓度逐步提高(图 3-2)。延长聚合时间是为了提高单体转化率。</p> <p>(4) 微量苯醌等阻聚剂(0.01~0.1%)足以使自由基聚合终止。</p> <p>7. 自由基聚合的引发剂种类 </p> <p>偶氮类、过氧类、无机过氧类、氧化-还原体系</p> <p>8. 引发剂分解动力学 </p> <p>分解速率常数或半衰期可用来表示引发剂的活性。</p> <p>分解速率越大, 或半衰期越短, 表示引发剂的活性越高。</p> <p>$t_{1/2} \geq 6h$, 低活性</p> <p>$t_{1/2} \leq 1h$, 高活性</p> <p>$6h > t_{1/2} > 1h$, 中等活性</p> <p>实际应用时, 常选择半衰期与聚合时间相当的引发剂。</p> <p>9. 引发剂效率</p> <p>聚合体系中的引发剂并不是全部分解用以引发聚合的, 其中一部分引发剂由于诱导分解和/或笼蔽效应等副反应而失去引发活性。</p> <p>10. 引发剂的选择原则</p> <p>(1) 根据聚合工艺要求; (2) 根据聚合温度; (3) 根据产品要求; (4) 其他</p> <p>11. 其他引发反应</p> <p>热引发、光引发、辐射引发</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 5，