

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
	第一节 连锁聚合的单体 聚合热力学和聚合解聚平衡	2 学时
教学目标	①掌握 烯类单体对聚合机理的选择性	
教学重点与难点	重点：烯类单体对聚合机理的选择性 难点：电子效应和位阻效应对单体聚合机理的影响	
思政教育切入点	在下面标有黄色💡处，包括 ①由聚合机理，活性基团的不同，联想至社会制度，增强制度自信。	
教学内容与过程	<p>一、主题导入</p> <p>问题：连锁聚合的单体和机理？💡</p> <p>二、授新</p> <p>1 基本概念</p> <p>加聚反应：单体间键连形成聚合物，没有小分子物质脱出，聚合物分子量是单体单元的整数倍。</p> <p>聚合上限温度：当单体与聚合物处于平衡状态时（$\Delta G = 0$）的温度称为聚合上限温度 T_c，高于 T_c 时聚合无法进行。</p> <p>2. 大多数烯类单体通过加聚聚合，多数加聚聚合为连锁聚合。连锁聚合又包括自由基、阴离子、阳离子。连锁聚合基元反应：链引发、链增长、链终止；链转移（重要不必须）</p> <p>3. 单体对聚合机理的选择性与分子结构中的电子效应和位阻效应有关。</p> <p>4. 电子效应包括诱导效应和共轭效应</p> <p>电子效应：</p> <p>①分子中含有供电子基团有利于进行阳离子聚合，但是供电子基团的个数对于何种机理的选择也很重要。丙烯有一个供电基，但不能采取阳离子聚合。</p> <p>②分子中含有吸电子基团，有利于阴离子聚合进行。如腈基、羰基（醛、酮、酸、酯）等。碳-碳双键上电子云密度降低，并使形成的阴离子活性种具有共轭稳定作用因而可进行阴离子聚合。</p> <p>③卤素原子既有诱导效应（吸电子），又有共轭效应（供电子），但两者均较弱，因此卤代烯烃既不能进行阴离子聚合，也不能进行阳离子聚合，只能进行自由基聚合。</p> <p>④除了少数含有很强吸电子基团的单体（如偏二腈乙烯、硝基乙烯）只能进行阴离子聚合外，大部分含吸电子基团的单体均可进行自由基聚合。</p> <p>共轭效应</p> <p>含共轭双键的烯类单体，如苯乙烯、丁二烯、异戊二烯等，因电子云流动性大，容易诱导极，因此均即可进行自由基聚合，也可进行阴、阳离子聚合。</p> <p>1,1-双取代的烯类单体，因分子结构对称性更差，极化程度增加，因此更易聚合。取代基体积较大时例外，如 1,1-二苯乙烯不能聚合。</p>	

	<p>1,2 双取代的烯类化合物，因结构对称，极化程度低，位阻效应大，一般不能聚合。但有时能与其他单体共聚，如马来酸酐能与苯乙烯共聚。</p> <p>三取代、四取代的烯类化合物一般不能聚合，但氟代乙烯例外。</p> <p>5. 位阻效应</p> <p>单取代烯类单体，即使取代基体积较大，也不妨碍聚合；</p> <p>6. 自由基聚合热力学</p> <p>一般的聚合为$\Delta H < 0$，$\Delta S < 0$类型的反应，才有讨论的价值。</p> <p>$-\Delta H = 2E_{\sigma} - 2E_{\pi} = 2 \times 352 - 608.2 = 95.8 \text{ KJ/mol}$</p> <p>单纯双键的聚合从热力学上看是可行的。取代基的<u>位阻效应</u>、<u>共轭效应</u>、<u>氢键作用</u>、<u>溶剂化作用</u>等原因，导致烯类单体的聚合热低于估算值。</p> <p>①位阻效应：位阻效应使聚合热降低（绝对值降低）。</p> <p>②共振能和共轭效应：共轭效应也使聚合热降低；共振使内能降低，从而使聚合热降低。</p> <p>③取代基的电负性：取代基的电负性大，会减弱 $C=C \pi$ 键能有利于聚合热的升高。</p> <p>④氢键和溶剂化作用：氢键和溶剂化作用都使得聚合物分子运动受阻，内能增加，因此聚合热降低。</p> <p>7. 聚合上限温度与单体浓度的关系</p> <p>体系中单体浓度不同时，T_c 是不同的。</p> <p>在学术研究中规定：平衡浓度$[M]_e = 1 \text{ mol/L}$ 时的平衡温度称为聚合上限温度。</p> <p>实测工作中规定：聚合物浓度为 0（单体浓度为 100%）时的温度为聚合上限温度。实验中可将转化率-温度曲线外推到 0，此时温度即为 T_c。</p> <p>8. 影响聚合上限温度的因素</p> <p>①ΔH 和 ΔS；②压力</p> <p>9. 对烯类单体而言，有利于聚合的条件是高压低温。</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 4，思考题 1，2，3，4；计算题 1