

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
	第五节 聚合速率、动力学链长和聚合度	2 学时
教学目标	①掌握 动力学链长和聚合度 ②掌握 链转移反应对聚合度的影响 ②掌握 有链转移存在的聚合度计算	
教学重点与难点	重点：链转移反应对聚合度的影响 难点：有链转移存在的聚合度计算	
思政教育切入点	在下面标有黄色💡处，包括 ① 阻聚剂的使用与依法依规执业。 ② 阻聚剂对环境、生物的影响-绿色环保发展理念。 ③ 链转移、自由基生物活性-创新理念建立。	
教学内容与过程	<p>一、主题导入</p> <p>提问：自由基聚合的引发剂；自由基聚合的动力学机理特征</p> <p>二、授新</p> <p>1 基本概念</p> <p>自动加速现象：聚合至转化率达 10%以后，由于体系粘度增加导致聚合速率显著提高，又称为凝胶效应。</p> <p>动力学链长：一个活性种从引发到终止所消耗的单体分子数，用 ν 表示。</p> <p>2. 表示聚合速率的“转化率-时间”曲线</p> <p>3. 整个聚合过程可分为诱导期、聚合初期、中期和后期等 4 个阶段</p> <p>4. 自由基聚合速率方程的推导，涉及四个假设： 等活、稳态、长链、无链转移、双基终止、转化率很低</p> <p>5. 自由基聚合速率与引发剂浓度的平方根、单体浓度的一次方成正比。</p> $R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$ <p>6. 温度对自由基聚合的影响 温度上升，聚合总速率常数增大。每升高 10℃，聚合总速率常数增加 1 ~1.5 倍。在聚合总活化能中，E_i 占主要地位。因此，选择 E_i 较低的引发剂，对反应速率的提高要比升高 T 更显著。</p> <p>7. 自动加速现象</p> <p>8. 聚合速率变化的类型</p> <p>9. 动力学链长和聚合度</p> $\nu = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$ <p>动力学链长与单体浓度成正比，而与引发剂浓度的平方根成反比。</p>	

10. 动力学链长与聚合度间关系

歧化终止: $\overline{X}_n = \nu$

偶合终止: $\overline{X}_n = 2\nu$

二者皆有时: $\overline{X}_n = \frac{R_p}{\frac{R_{tc}}{2} + R_{td}}$ 或 $\overline{X}_n = \frac{\nu}{\frac{C}{2} + D}$

11. 温度对聚合度的影响

动力学链长的总活化能为负值, 表明温度上升, 聚合度降低。

温度上升, 聚合速率上升, 聚合度下降; 温度每升高 10°C, 聚合总速率常数增加 1 ~ 1.5 倍。

温度每降低 10°C, 分子量增加至 1.5 倍。

12. 链转移反应和聚合度

链转移后, 可能出现的三种情况: 💡

(1) 新自由基的活性与原自由基活性相同, 聚合速率不变;

(2) 新自由基活性减弱, 出现缓聚现象;

(3) 新自由基没有引发活性, 聚合停止, 表现为阻聚作用。

实际生产中, 链转移反应常被用来调节和控制分子量。如丁苯橡胶生产中用硫醇来调节分子量等。

13. 在有链转移时, 形成聚合物的反应包括链终止反应和链转移反应。因此平均聚合度为链增长速率与链终止和链转移速率之比。根据定义, 动力学链长是活性中心自生至灭消耗的单体分子数。链转移时, 活性中心并没有消失, 因此动力学链长没有终止。但链转移时形成了无活性聚合物, 因此对聚合度有影响。

$$\overline{X}_n = \frac{R_p}{R_t + \sum R_{tr}} = \frac{R_p}{R_t + (R_{tr,M} + R_{tr,I} + R_{tr,S})} \quad (3-34)$$

将上页的三个公式代入上式, 并转为倒数, 得:

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{R_t}{R_p} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,I}}{k_p} \frac{[I]}{[M]} + \frac{k_{tr,S}}{k_p} \frac{[S]}{[M]} \quad (3-35)$$

$$\text{令: } C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad (3-36)$$

C_M 、 C_I 、 C_S 分别称为向单体转移常数、向引发剂转移常数和向溶剂转移常数。因此, 式 (3-33) 可表示为:

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

将 R_t , R_p 的表达式代入 3-37, 得

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

如果按速率方程解出引发剂浓度, 则

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{k_t R_p^2}{fk_d k_p^2 [M]^3} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

14. 阻聚和缓聚

	<p>阻聚现象在分子科学工业中的重要性：</p> <p>☂杂质可能会阻碍聚合的正常进行，必须研究杂质的影响。</p> <p>☂单体精制和贮存、运输过程中要防止其自聚，需加入一定量的阻聚剂。💡</p> <p>☂在聚合时为了得到一定结构或分子量的产物，需控制转化率。可加入阻聚剂，使聚合反应终止。</p> <p>☂在分子化学研究中，用于利用高效阻聚剂捕捉自由基的能力测定引发速率。</p> <p>15. 阻聚剂的类型 💡</p> <p>加成型阻聚剂、链转移型阻聚剂、电荷转移型阻聚剂</p> <p>16. 自由基聚合与缩聚反应的特征比较</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，思考题 2,3,4,6,7,8,10,12,13,14,15,16,17,19,27 计算题 3,4,6,7,8,10,11,12,15