

第四章： 自由基聚合

章节及学时安排	章节安排	学时安排
	第四章 自由基共聚	10 学时
	第一节 共聚反应概述及反应机理	2 学时
教学目标	①掌握 二元共聚物瞬时组成与单体组成的关系、 ②掌握 竞聚率	
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 EVA 在绿色环保领域的应用。 ②共聚物开发在高端制造业中支柱作用。	
教学内容与过程	<p>一、主题导入</p> <p>提问：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>均聚：由一种单体进行的聚合，称为均聚。</p> <p>共聚：由两种或两种以上单体共同参与的聚合反应，称为共聚。</p> <p>均聚物：均聚的产物称为均聚物。</p> <p>共聚物：产物含有两种或两种以上单体单元，称为共聚物。</p> <p>竞聚率：单体均聚和共聚的速率常数之比。</p> <p>2. 二元共聚物的四种类型：无规、交替、嵌段、接枝</p> <p>3. 共聚物的命名，英文中注意-co-、-alt-、-b-、-g-等符号</p> <p>4. 研究共聚的意义💡💡</p> <p>5. 两种单体共聚时，因反应活性存在差异，有以下特点：</p> <p>(1) 两种单体都易均聚，但不易共聚。如苯乙烯和醋酸乙烯都容易均聚，但不易共聚。</p> <p>(2) 一种单体不能均聚，但能与另一种单体共聚。如马来酸酐不能均聚，但能与苯乙烯共聚。</p> <p>(3) 两种单体都不能均聚，但能共聚。如 1,2-二苯乙烯与马来酸酐都不能均聚，但能共聚。</p> <p>(4) 两种能互相共聚的单体，进入共聚物的速率可能不同，因此产物的组成与原料单体的组成并不相同。</p> <p>6. 共聚物的组成微分方程推导的假定</p> <p>假定一：链自由基的活性与链长无关。等活</p> <p>假定二：链自由基的活性只取决于末端单体单元的结构，与前末端单元的结构无关。无前末端效应</p> <p>假定三：聚合反应是不可逆的，无解聚反应；</p> <p>假定四：共聚物的聚合度很大，单体主要消耗在链增长反应过程中，而消耗在链引发中的单体数可忽略不计，$R_p \gg R_i$。（长链假设）</p>	

假定五：聚合过程为稳态反应，即体系中总自由基浓度及两种自由基浓度都保持不变。（稳态假设）

7. 竞聚率的意义

竞聚率是单体均聚和共聚的速率常数之比，因此， $r_1=0$ ，表示 $k_{11}=0$ ，活性端基不能自聚； $r_1=1$ ，表示 $k_{11}=k_{22}$ ，活性端基加上两种单体难易程度相同；

$r_1>1$ ，表示活性端基有利于加上同种单体；

$r_1<1$ ，表示活性端基更有利于加上异种单体；

$r_1=\infty$ ，表示活性端基只能加上同种单体，不能共聚。

由此可见，竞聚率反映了单体自聚和共聚能力的竞争。

8. 共聚物组成曲线

①理想共聚 ($r_1r_2=1$)

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

$r_1=r_2=1$ 时，理想恒比共聚

$$F_1 = f_1$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

② $r_1>1$ ， $r_2<1$ 的非理想共聚

③ $r_1<1$ ， $r_2<1$ 的有恒比点共聚，恒比点处的

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1} \quad F_1 = f_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$$

④交替共聚 ($r_1=r_2=0$)

$$F_1 = \frac{1}{2} \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$$

⑤ $r_1>1$ ， $r_2>1$ 的“嵌段共聚”

9. 共聚物组成与转化率的关系

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。

10. 共聚物组成—转化率关系式

$$C = 1 - \left[\frac{f_1}{f_1^0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{f_2^0} \right]^\beta \left[\frac{f_1^0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma$$

$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2} \quad \beta = \frac{r_1}{1-r_1} \quad \gamma = \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \quad \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$$

11. 共聚物平均组成与转化率的关系

$$\bar{F}_1 = \frac{M_1^0 - M_1}{M_0 - M} = \frac{f_1^0 - (1-C)f_1}{C}$$

	<p>12. 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：低转化率，恒定单体组成</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