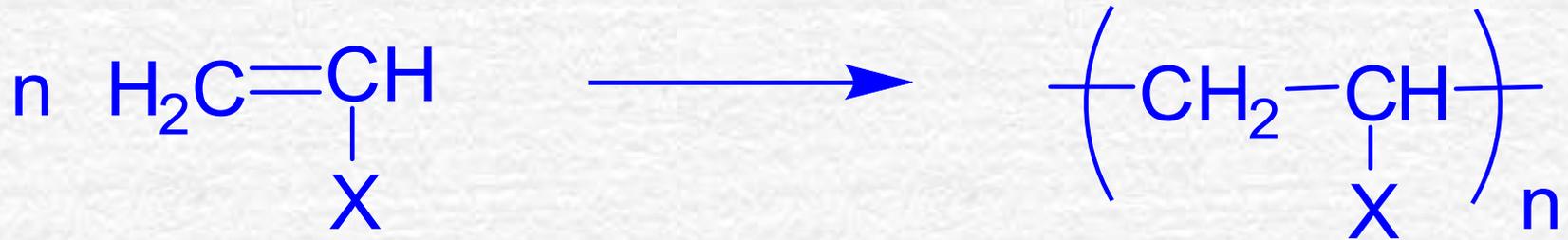


第三章 自由基聚合反应

3.1 概述

烯类单体在聚合条件下，碳碳双键被打开，通过链式聚合反应，生成乙烯基聚合物：



X: H, R, , Cl, CN, -OR, -COOR

乙烯基聚合物在分子合成工业上占据及其重要的地位，其主要品种如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等的产量遥遥领先，主宰整个合成聚合物的市场。

链式聚合的反应历程根据反应活性中心的性质，可分为**自由基聚合**、**阳离子聚合**、**阴离子聚合**和**配位聚合**等。其中以**自由基聚合**不论是在理论研究上还是应用上占主导地位，是整个链式聚合的基础。

3.3.1 链式聚合反应的一般特征

逐步聚合反应是由单体及不同聚合度中间产物之间，通过功能基反应来进行的。

链式聚合反应则是通过单体和反应活性中心之间的反应来进行，这些活性中心通常并不能由单体直接产生，而需要在聚合体系中加入某种化合物，该化合物在一定条件下生成聚合反应活性中心，再通过反应活性中心与单体加成生成新的反应活性中心，如此反复生成聚合物链。

其中加入的能产生聚合反应活性中心的化合物常称为引发剂。引发剂（或其一部分）在反应后成为所得聚合物分子的组成部分。

链式聚合反应一般由链引发、链增长、链终止等基元反应组成:

链引发 $I \rightarrow R^*$ (引发活性中心或引发活性种)

$R^* + M \rightarrow RM^*$ (单体活性中心)

链增长 $RM^* + M \rightarrow RM_2^*$

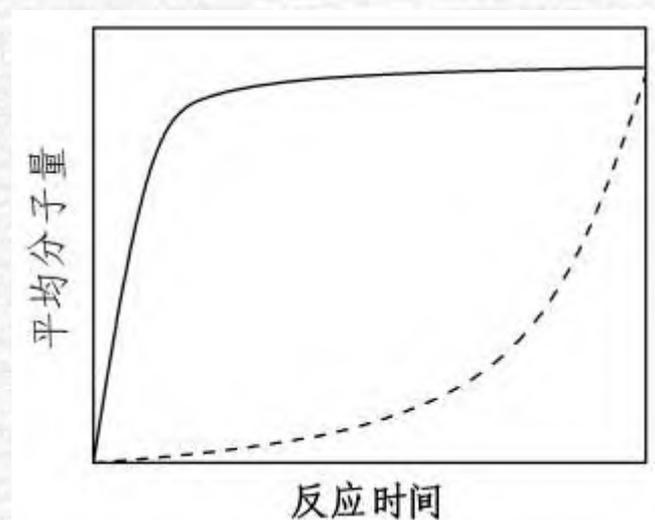
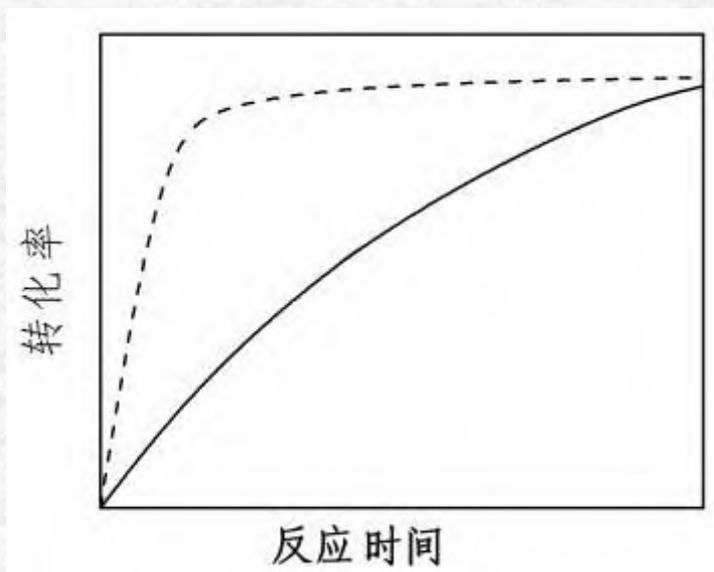
$RM_2^* + M \rightarrow RM_3^*$

.....

$RM_{n-1}^* + M \rightarrow RM_n^*$ (链增长活性中心或增长链)

链终止 $RM_n^* \rightarrow$ “死”大分子 (聚合物链)

在链式聚合反应中，引发活性中心一旦形成，就会迅速地与单体重复发生加成，增长成活性链，然后终止成大分子。聚合物的平均分子量瞬间达到某定值，与反应时间无关，但单体转化率随反应时间不断增加。这些与逐步聚合反应完全相反，如图下所示：

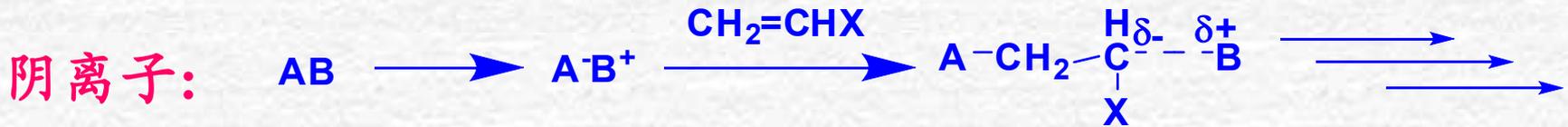
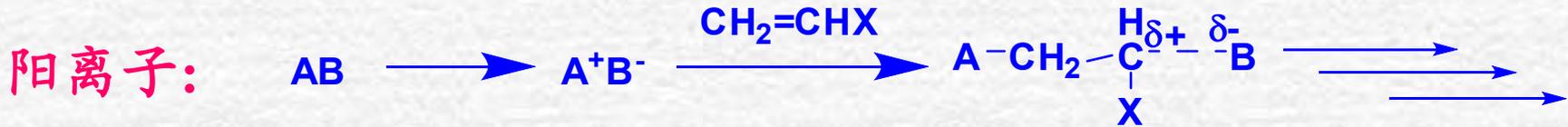
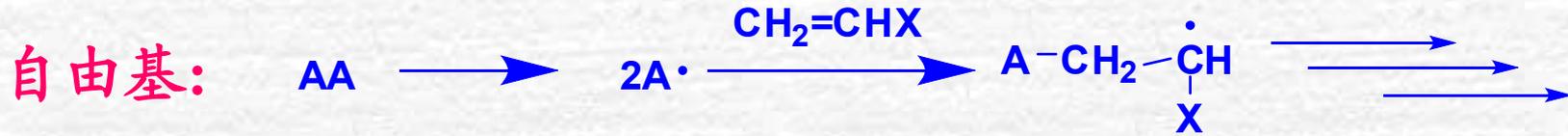


(—— 链式聚合； ----- 逐步聚合)

链式聚合反应的基本特征总结如下：

- 聚合过程一般由多个基元反应组成；
- 各基元反应机理不同，反应速率和活化能差别大；
- 单体只能与活性中心反应生成新的活性中心，单体之间不能反应；
- 反应体系始终是由单体、聚合产物和微量引发剂及含活性中心的增长链所组成；
- 聚合产物的分子量一般不随单体转化率而变。（活性聚合除外）。

根据引发活性种与链增长活性中心的不同，链式聚合反应可分为自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合等。

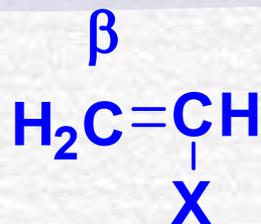


3.1.2 链式聚合单体

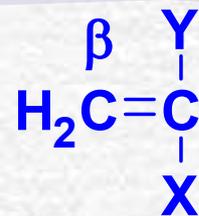
能进行链式聚合的单体主要有烯烃（包括共轭二烯烃）、炔烃、羰基化合物和一些杂环化合物，其中以烯烃最具实际应用意义。

评价一个单体的聚合反应性能，应从两个方面考虑：首先是其聚合能力大小，然后是它对不同聚合机理如自由基、阳离子、阴离子聚合的选择性。

(1) 位阻效应决定单体聚合能力



一取代烯烃



1,1-二取代烯烃

一取代烯烃和1,1-二取代烯烃原则上都能进行聚合，原因是活性中心可从无取代基的 β -碳原子上进攻单体。除非取代基体积太大，如带三元环以上的稠环芳烃取代基的乙烯不能聚合，1,1-二苯基乙烯也只能聚合生成二聚体而得不到高聚物。

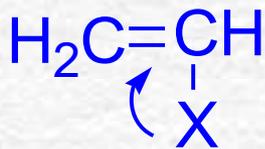
与乙烯相比，一取代乙烯中的取代基往往在降低双键对称性的同时会改变其极性，从而聚合活性增加。1,1-二取代烯烃，由于同一碳原子上两个取代基的存在而具有一定程度的以双键为对称轴的对称性，从而使聚合活性与单取代乙烯相比，稍有降低。

1, 2-二取代以及三、四取代烯烃原则上都不能聚合，其原因是这三类取代烯烃的 α -和 β -碳原子都带有取代基，活性中心不论是从 α -位还是 β -进攻单体时都存在空间障碍，从而无聚合活性。唯一例外的是当取代基为F时，它的一、二、三、四取代乙烯都可以聚合，这时因为F原子半径小，与H非常接近，从而无空阻效应。

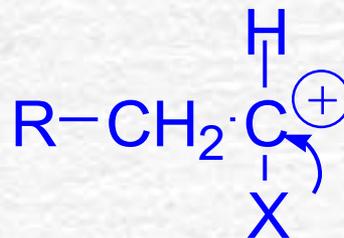
(2) 电子效应决定聚合机理的选择性

乙烯基单体 ($\text{CH}_2=\text{CH-X}$) 对聚合机理的选择性，即是否能进行自由基、阴离子、阳离子聚合，取决于取代基-X的诱导效应和共轭效应（合称为电子效应），取代基电子效应的影响主要表现在它们对单体双键的电子云密度的改变，以及对形成活性种的稳定能力的影响。

(a) X为给（推）电子基团



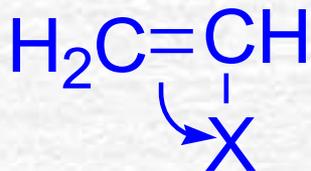
增大电子云密度，易
与阳离子活性种结合



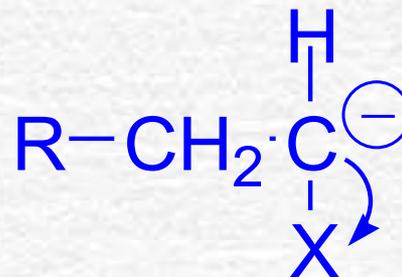
分散正电性，稳定阳离子

因此带给电子基团的烯类单体易进行阳离子聚合，
如X = -R, -OR, -SR, -NR₂等。

(b) X为吸电子基团



降低电子云密度，易
与富电性活性种结合

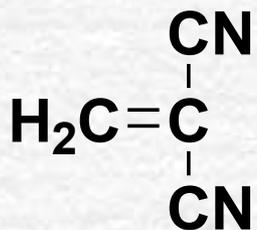


分散负电性，稳定活性中心

因此带吸电子基团的烯类单体易进行阴离子聚合与自由基，
如X = -CN, -COOR, -NO₂等。

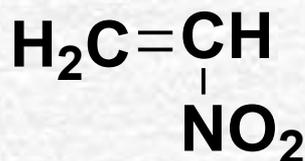
(c) 自由基聚合对单体的选择性低

许多带吸电子基团的烯类单体，如丙烯腈，丙烯酸酯类等既可以进行阴离子聚合，也可以进行自由基聚合。只是在取代基的电子效应太强时，才不能进行自由基聚合，如

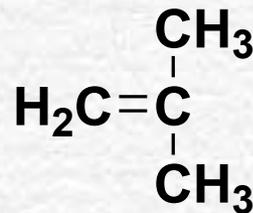


偏二腈乙烯

只能进行阴离子聚合

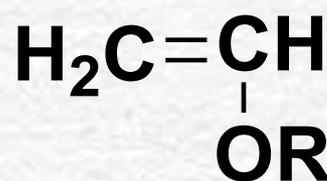


硝基乙烯



异丁烯

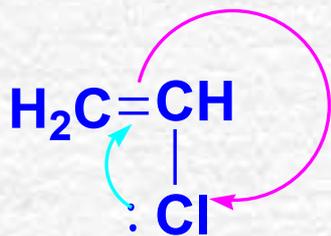
只能进行阳离子聚合



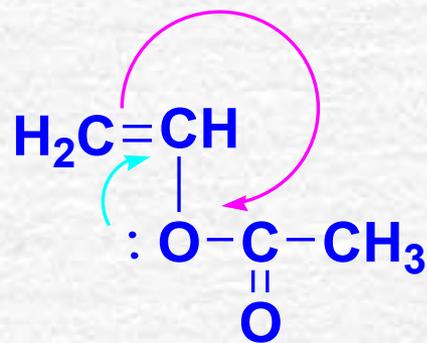
乙烯基醚

(d) X 取代基为吸电子基团，但同时又具有 $p-\pi$ 给电子共轭效应

由于其给电子效应部分地抵消了吸电子效应，使其吸电子效应减弱，该类单体一般难以进行阴离子聚合，而只能进行自由基聚合，如：



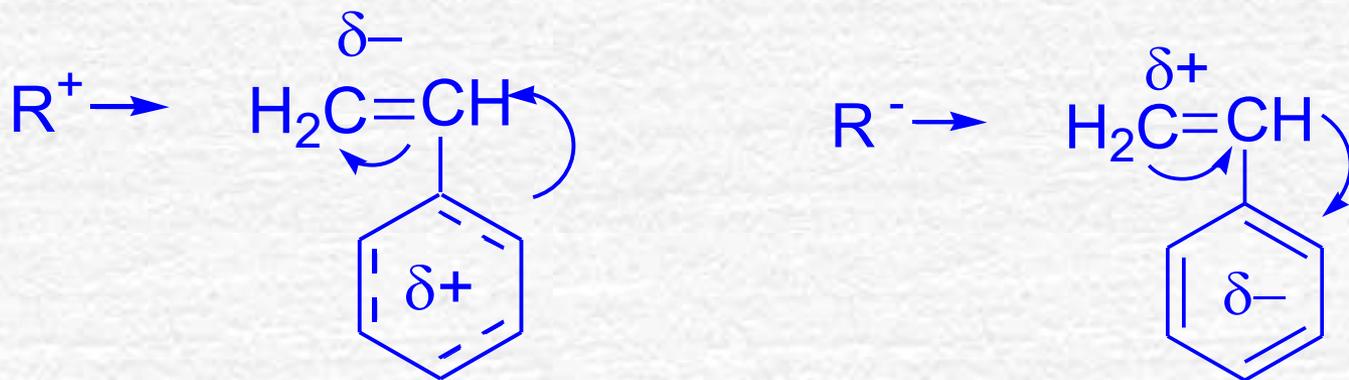
氯乙烯



乙酸乙烯酯

(e) 具有共轭体系的烯类单体

π 电子云流动性大，易诱导极化，可随进攻试剂性质的不同而取不同的电子云流向，因此视引发条件不同而可进行阴离子型、阳离子型、自由基型等各种链式聚合反应。如苯乙烯、丁二烯等：

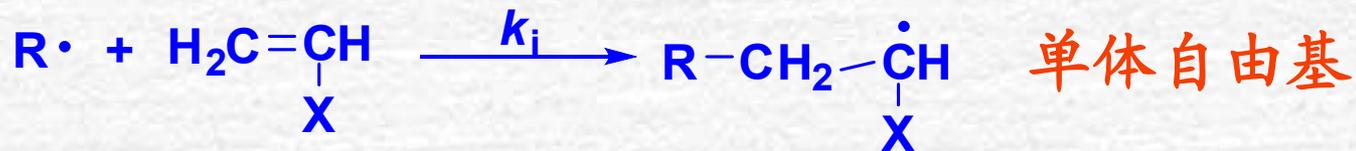


3.2 自由基聚合引发剂和链引发反应

3.2.1 引发剂种类

自由基聚合引发剂通常是一些在一定条件下(加热或光照)可分解生成自由基,并能引发单体聚合的化合物。

链引发反应包括两个基本反应:引发剂分解产生初级自由基;初级自由基与单体加成生成单体自由基。

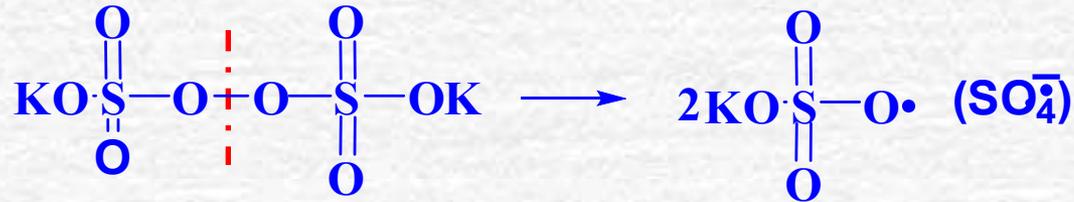
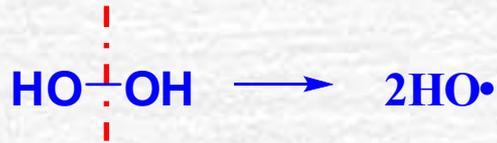


常用的自由基聚合引发剂可分为四大类:过氧化物、偶氮类化合物、氧化-还原体系以及某些在光作用下产生自由基的物质。

(1) 过氧化物引发剂

分子结构中含有过氧基团，由过氧基团在受热或光照条件下均裂产生引发自由基。包括无机过氧化物和有机过氧化物。

无机过氧化物包括过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸铵等，其分解反应机理如下：



其中， H_2O_2 分解活化能高达 218kJ/mol ，需要在高温下才能分解，因此很少单独使用。

有机过氧化物:

烷基过氧化氢



二烷基过氧化物



过氧化酯



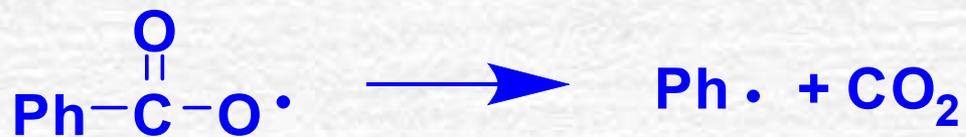
过氧化二酰



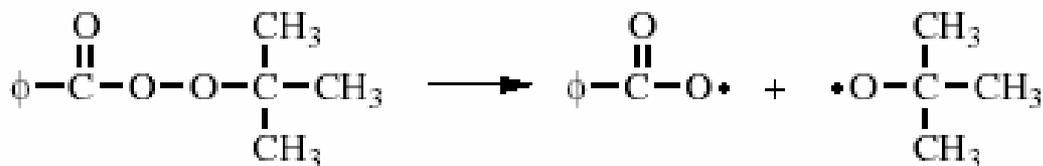
过氧化二碳酸酯



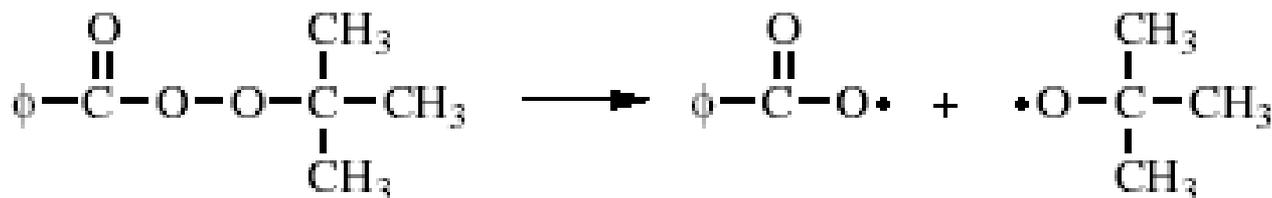
常用的过氧化二苯甲酰 (BPO)分解反应机理如下:



其它常见的有机过氧化物引发剂如叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酸叔丁酯等的分解反应分别如下所示：



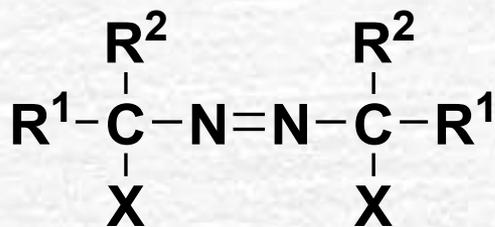
叔丁基过氧化氢



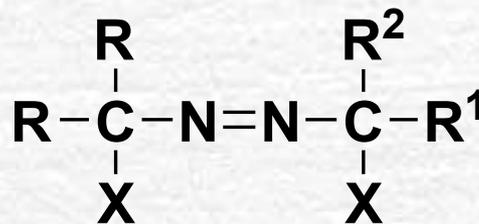
过氧化苯甲酸叔丁酯

(2) 偶氮类引发剂

为带吸电子取代基的偶氮化合物，分对称和不对称两大类：



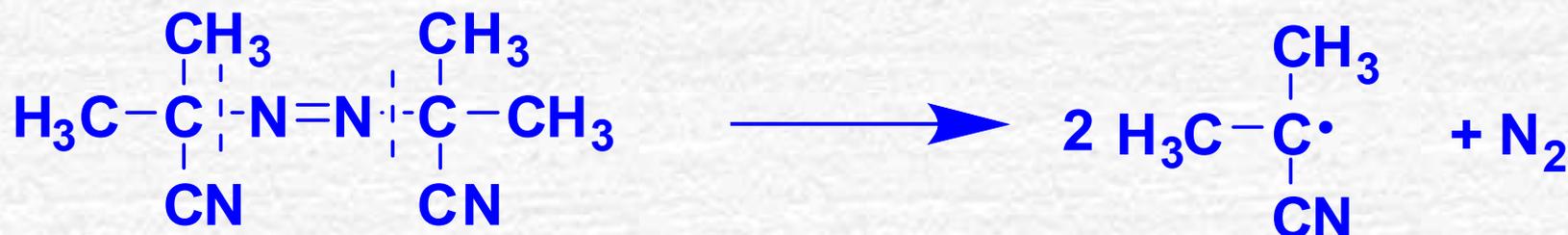
对称



不对称

X为吸电子取代基： $-\text{NO}_2$, $-\text{COOR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$ 等

常用的偶氮二异丁腈（AIBN）分解反应机理如下：



(3) 氧化还原体系：过氧化物+还原剂

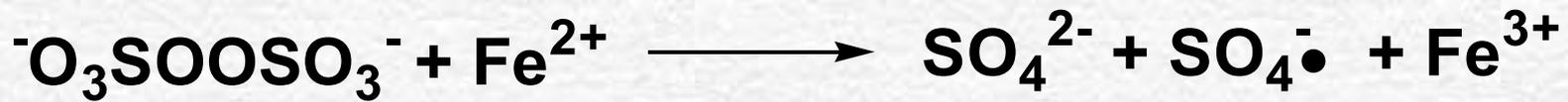
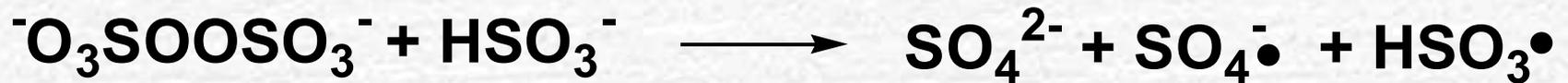
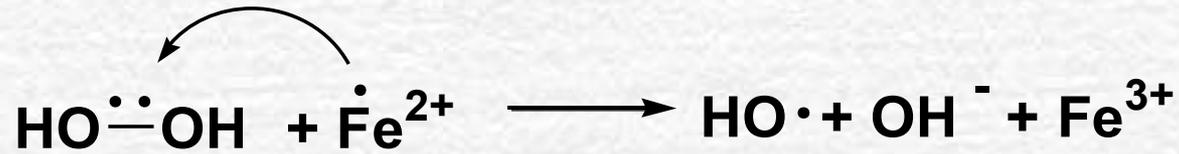
将具有氧化性的化合物（通常是过氧化物）与具有还原性的化合物配合，通过氧化-还原反应产生初级自由基引发聚合反应，该类引发体系称氧化-还原引发体系。

氧化-还原引发体系:

水溶性	无机物/无机物: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{KHSO}_3$
	有机物/无机物: 有机过氧化物/低价盐
油溶性	有机物/有机物: BPO/N,N-二甲基苯胺

与前面的过氧化物和偶氮类化合物相比, 氧化-还原引发体系的分解活化能较低, 因此可在较低温度下 (室温或室温以下) 引发聚合。

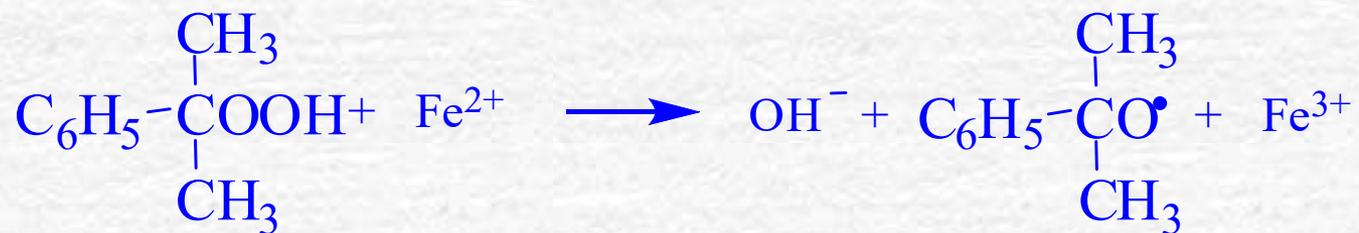
无机物/无机物低价盐氧化还原体系



低价盐: Fe^{2+} , Cr^{3+} , V^{2+} , Cu^+ 等

无机物/无机物低价盐氧化还原体系是水溶性的, 可用于水相自由基聚合体系。

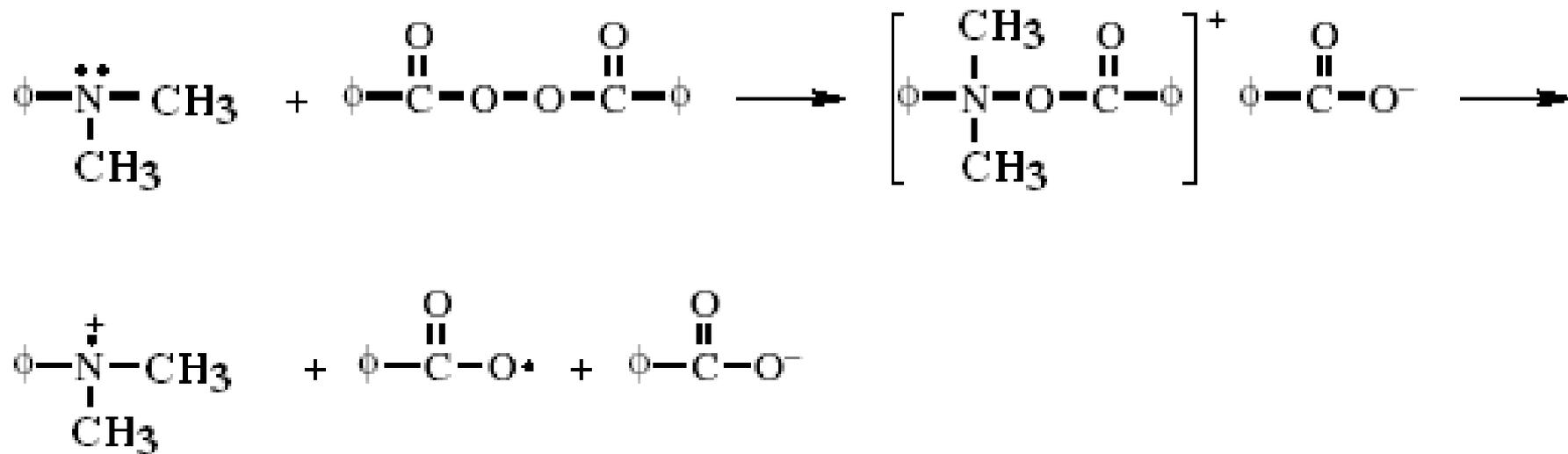
有机氧化剂/无机还原剂或无机氧化剂/有机还原剂



上二种配合所形成的氧化-还原引发体系是微溶于水的。

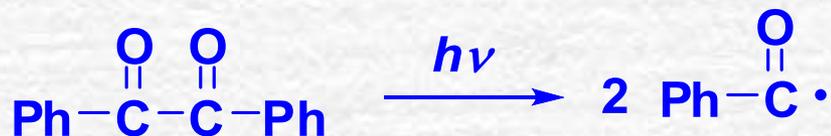
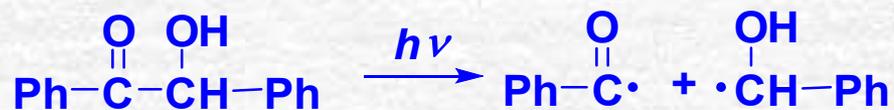
有机过氧化剂与有机还原剂

这类体系由有机过氧化物与有机还原剂如叔胺、环烷酸等组成，可用于**油性聚合体系**。如最常用的过氧化二苯甲酰/N,N-二甲基苯胺体系，其分解机理如下：



(4) 光分解引发剂

光分解型引发剂在光照条件下分解产生自由基，如二硫化物、安息香酸和二苯基乙二酮等：



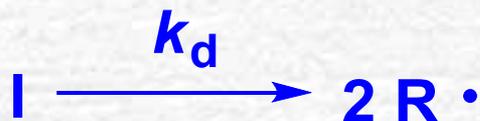
过氧化物和偶氮化合物可以热分解产生自由基，也可以在光照条件下分解产生自由基，因此它们同属光分解型引发剂。

光引发的特点:

- (1) 光照立刻引发，光照停止，引发也停止，因此易控制，重现性好；
- (2) 每一种引发剂只吸收一特定波长范围的光而被激发，选择性强；
- (3) 由激发态分解为自由基的过程无需活化能，因此可在低温条件下进行聚合反应，可减少热引发因温度较高而产生的副反应。

3.2.2 引发剂分解动力学

链引发反应的两个基本反应中，引发剂分解反应速率比引发自由基与单体的加成反应慢得多，因此引发剂分解为链引发的速率控制反应。



$$R_d \equiv \frac{-d[I]}{dt} = k_d[I]$$

式中 R_d 、 k_d 分别为引发剂分解反应速率和分解反应速率常数。

$t = 0$ 时引发剂浓度为 $[I]_0$ ，上式积分得

$$\ln([I]_0/[I]) = k_d t$$

引发剂分解50%所需的时间定义为**引发剂半衰期** $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_d} \ln \frac{[I]_0}{[I]_0/2} = \frac{0.693}{k_d}$$

分解速率常数 k_d 越大，半衰期越短，则引发剂活性越高。

k_d 与温度有关， $t_{1/2}$ 与温度有关，同一引发剂在不同温度下有不同的 $t_{1/2}$ 。常用引发剂在60℃时的半衰期来表征其活性的高低：

半衰期 $t_{1/2}$	> 6小时	1 ~ 6小时	< 1小时
活性类别	低活性	中活性	高活性

引发剂分解速率常数与温度之间的关系遵循 Arrhenius 经验公式:

$$\ln k_d = -\frac{E_d}{RT} + \ln A_d$$

式中, E_d 为引发剂分解活化能, A_d 为碰撞频率因子。

实验显示, 引发剂分解速率常数随温度升高而升高, 相应半衰期减小, 即引发活性增大。如已知某一温度 T_1 下的分解速率常数 k_{d1} , 就可以由下式求出另一温度 T_2 下的分解速率常数 k_{d2} ,

$$\ln \frac{k_{d2}}{k_{d1}} = \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

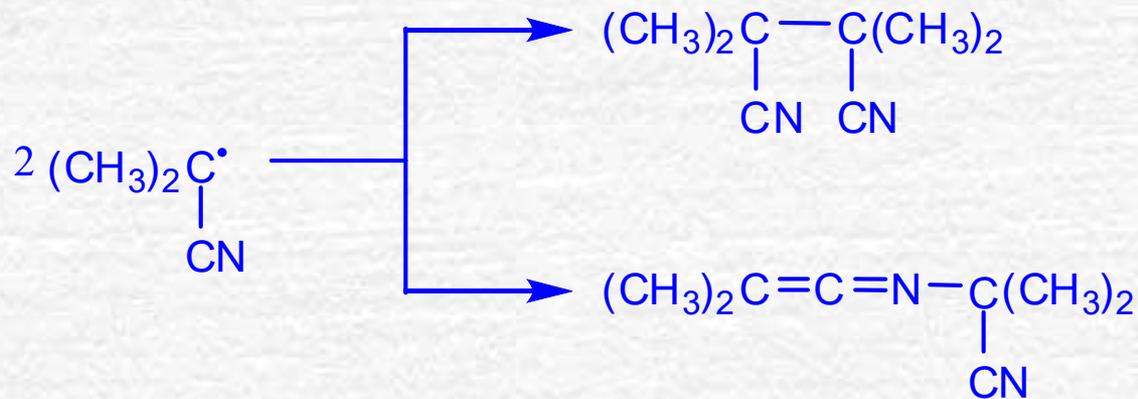
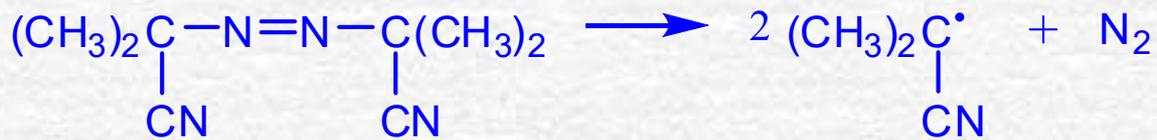
3.2.3 引发效率

引发剂分解生成初级自由基，并不一定能全部用于引发单体形成单体自由基。把初级自由基用于形成单体自由基的百分率称作**引发效率**，以 f 表示。

通常情况下引发效率小于100%，主要原因有笼蔽效应和诱导分解两种。

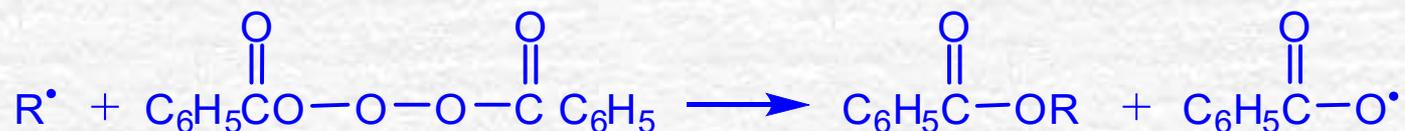
笼蔽效应 (Cage Effect)

引发剂分解产生的初级自由基，在开始的瞬间被溶剂分子所包围，不能与单体分子接触，无法发生链引发反应。处于笼蔽效应中的初级自由基易发生偶合等副反应，以AIBN为例：



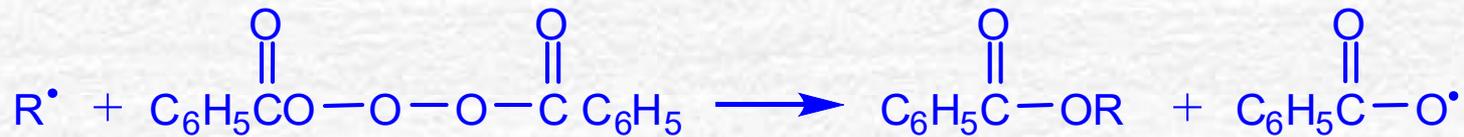
诱导分解:

诱导分解的实质是自由基（包括初级自由基、单体自由基、链自由基）向引发剂分子的转移反应。例如，BPO:



其结果是原来的自由基终止生成稳定的分子，伴随着生成一新自由基。自由基数目并无增减，但徒然消耗了一个引发剂分子，从而使引发效率降低。一般认为，过氧化物引发剂容易发生诱导分解，而偶氮类引发剂不易诱导分解。

诱导分解与引发增长是一对竞争反应：



对于活性高的单体如丙烯腈等，能迅速与自由基加成而增长，诱导分解相应减少，引发效率较高；对于醋酸乙烯酯等低活性单体，竞争反应中对诱导分解有利，故引发效率较低，但此时引发剂分解速率增大，半衰期缩短。

3.2.4 引发剂的选择

首先根据聚合实施方法选择引发剂类型：

本体聚合、悬浮聚合和溶液聚合选用有机过氧化物、偶氮类化合物等油溶性引发剂。

若需要快速引发聚合，可使用油溶性氧化还原体系。

乳液聚合和水相溶液聚合则选用等无机过氧化物水溶性引发剂，或水溶性氧化-还原引发体系。乳液聚合还可选用微水溶性氧化-还原引发体系，即氧化剂是油溶性的（如异丙苯过氧化物），但还原剂是水溶性物质。

其次按照聚合温度选择分解速率或半衰期适当的引发剂：

使自由基生成速率适中，如果引发剂半衰期过长，则分解速率过低，使聚合反应速率太慢而且聚合物中残留引发剂过多；相反半衰期太短，引发过快，聚合反应难以控制，甚至暴聚，或引发剂过早分解结束，在低转化率下即使聚合反应停止。

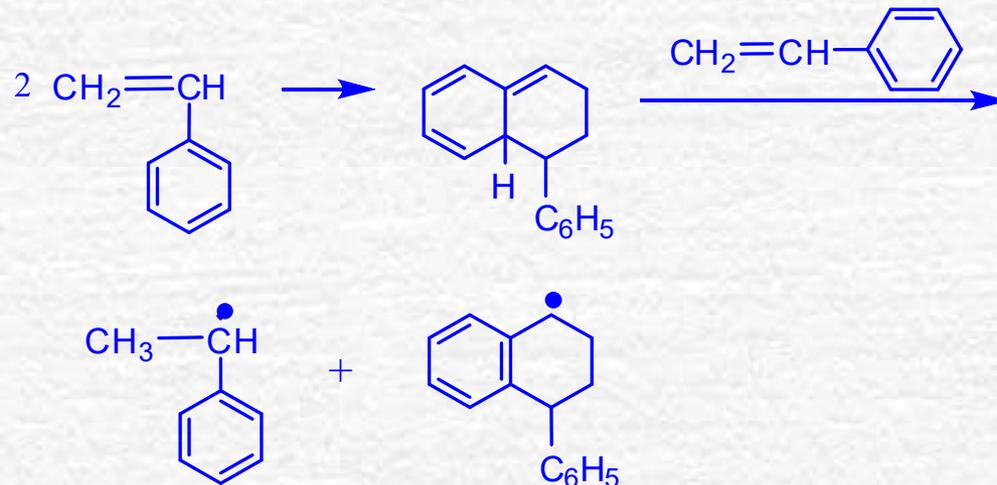
3.2.5 其它引发反应

除了通过引发剂在加热或光照条件下引发聚合反应之外，还可采用热、光、高能辐照等引发方式，由于没有外加引发剂，聚合产物的纯度较高。

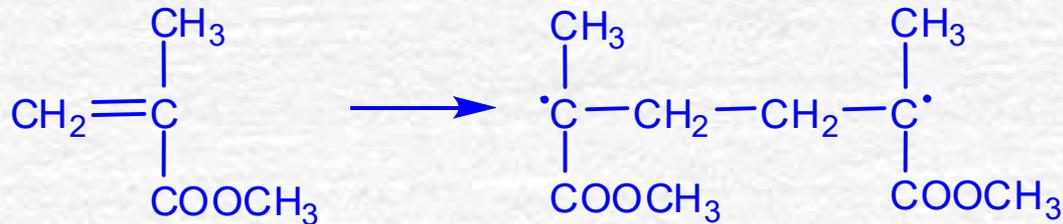
(1) 热引发

热引发机理至今尚不完全清楚：

(i) Diels-Alder加成机理 如苯乙烯的热引发：



(ii) **双自由基机理** 如甲基丙烯酸甲酯的热引发，单体受热后发生双分子反应而生成双自由基：



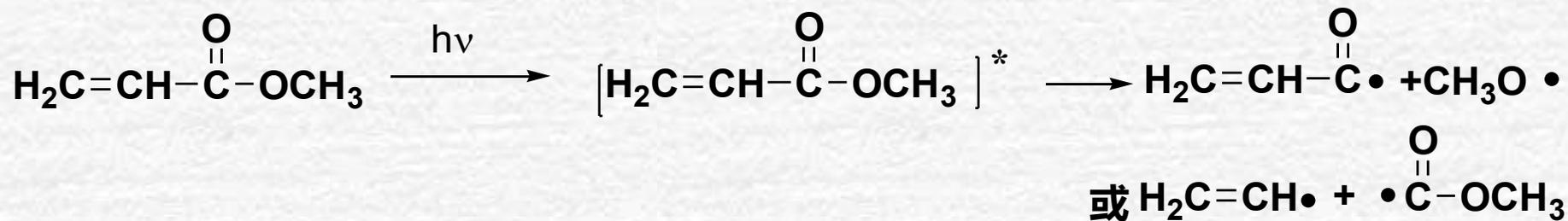
(2) 光引发

光引发聚合可分为单体直接吸收光子产生自由基的**直接光引发**和加入光敏剂或光分解型引发剂的**间接光引发**。其中，光分解型引发剂的引发机理本质仍然是引发剂分解产生初级自由基，只不过分解反应的条件是光而不是热，因此，它们可归类于引发剂引发。本节讨论的对象是直接光引发和光敏剂存在下的间接光引发。

(i) 光直接引发

能直接受光照进行聚合的单体一般是一些含有光敏基团的单体，如丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸（酯）、苯乙烯等。

其机理一般认为是单体吸收一定波长的光量子后成为激发态，再分解成自由基。如丙烯酸甲酯：



紫外光的波长在200~395nm范围内，其能量正好落在单体键能范围内。因此，光聚合的光源通常采用能提供紫外光的高压汞灯。

(ii) 光敏剂间接引发

由于不少单体如苯乙烯、乙酸乙烯酯等，直接光引发的光量子效率（或引发效率）低，因此聚合速率和单体转化率均较低。然而加入少量光敏剂后，光引发速率剧增，所以应用更广泛。

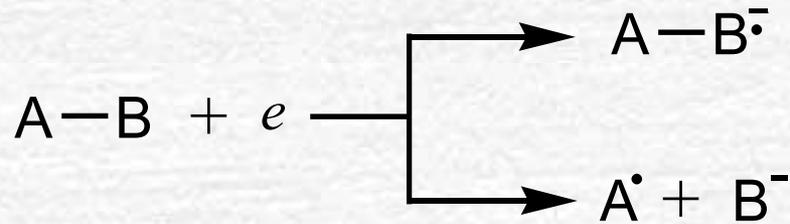
光敏剂的作用：吸收光能后在以适当的频率把吸收的能量传递给单体，从而使单体激发产生自由基。



不同于光分解型引发剂，光敏剂本身不形成自由基，而是将吸收的光能传递给单体而引发聚合。

常用的光敏剂有二苯甲酮和各种染料。

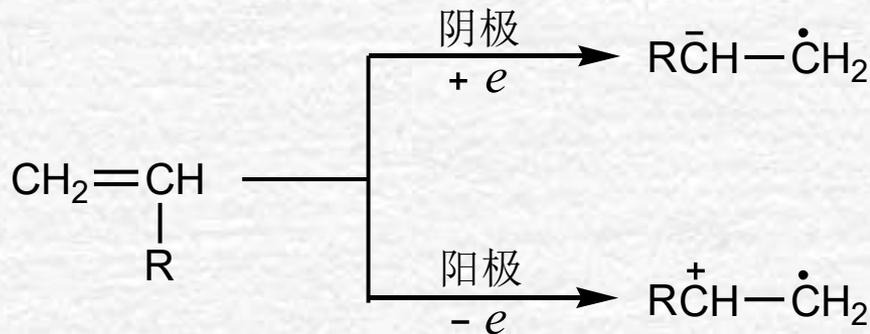
逸出的电子还可以被中性分子捕获而生成阴离子自由基，或离解成一个自由基和一个阴离子：



因此，聚合可能包括自由基和阴、阳离子聚合反应历程。与光引发聚合类似，辐射引发聚合也是可以在较低温下进行，聚合速率对温度的依赖性较小，所得产物极为洁净。但辐射能量高，单体分子吸收后在任何键上均可产生分解，因此不具有通常光引发聚合的选择性。该法更多地用于聚合物的接枝和交联。

(4) 电化学聚合

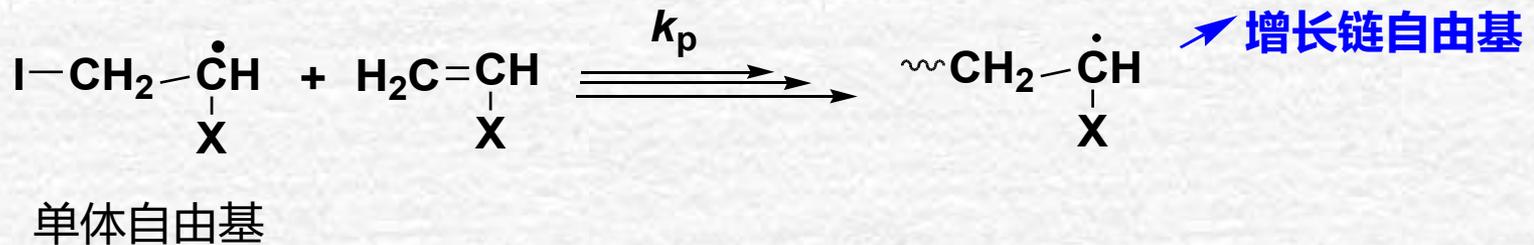
电解一含电解质（增加导电性）的单体溶液，在阴极上，一电子转移到单体上形成一阴离子自由基；而在阳极上，单体失去一电子形成一阳离子自由基：



生成的自由基离子便可引发自由基或离子聚合。电化学聚合常用于金属壳上涂装一层聚合物膜。

3.3 链增长反应

链增长反应过程为单体自由基与单体加成生产新的自由基，如此反复生成增长链自由基的过程。

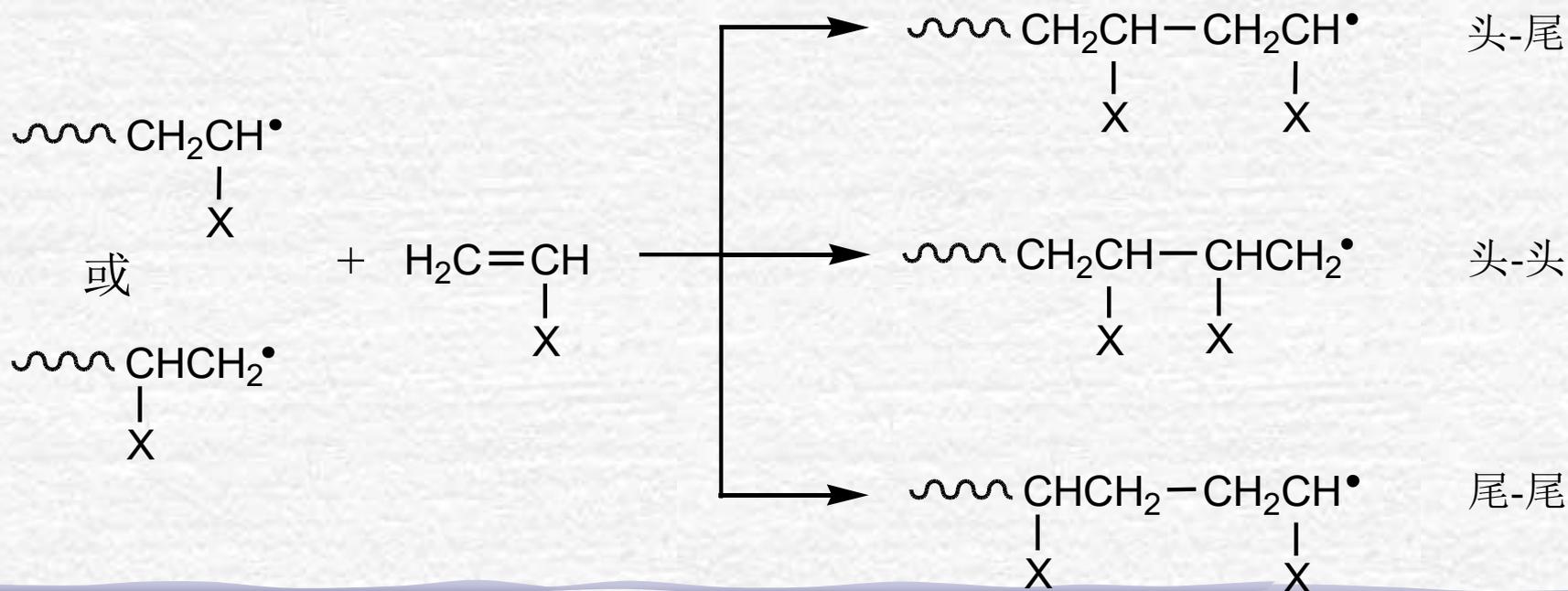


由于链增长反应活化能较低，约21 ~ 33kJmol⁻¹，为放热反应，因此链增长过程非常迅速，1秒钟以内就增长至聚合度为几千的增长链自由基。

3.3.1 链增长反应中单体的加成方式

(1) 单烯烃单体

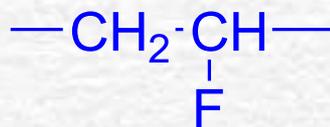
以单取代单体 ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) 为例, 链增长自由基与单体加成方式有“头-尾”、“头-头”和“尾-尾”三种:



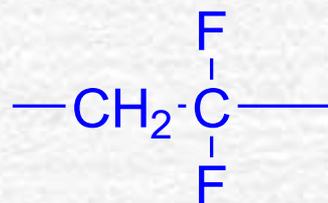
从电子效应和空间效应来考虑，头-尾形式连接是比较有利的（一般98% - 99%）。因为按此方式连接时，自由基被取代基X共振稳定化，同时在生成头-尾结构产物相对应的链增长反应中，链自由基与单体加成时空间位阻小，容易进行。

但一些取代基共振效应和空间位阻都较小的单体聚合时首-首结构含量会稍高。

如：



聚氟乙烯



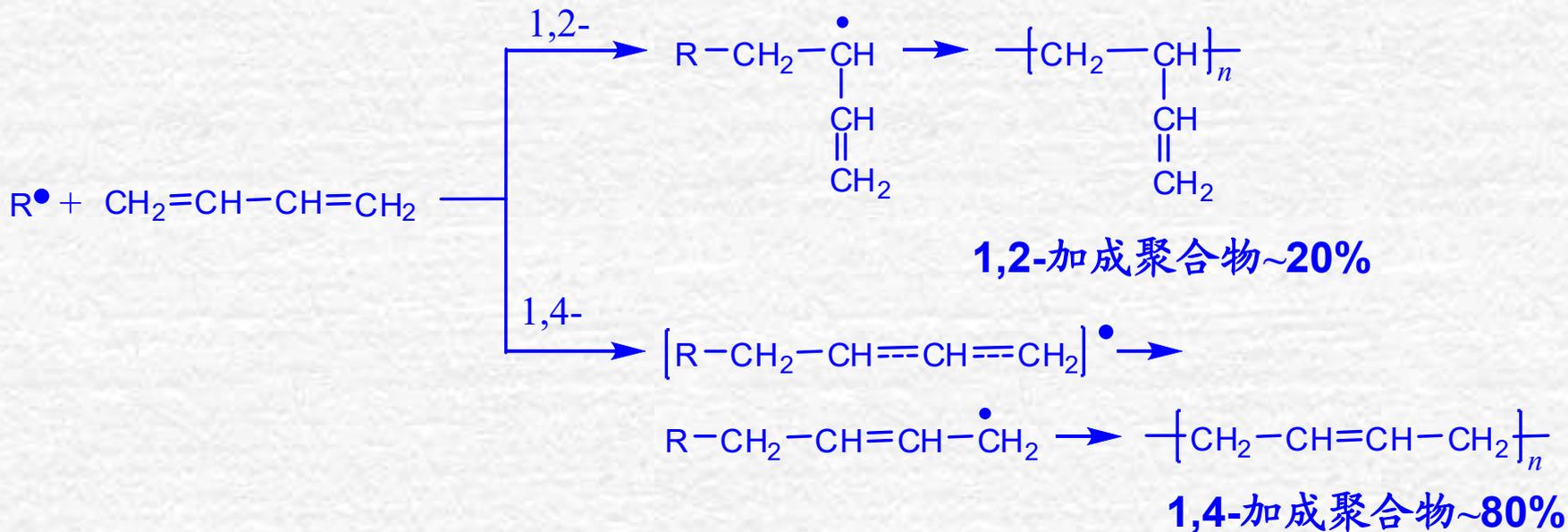
聚偏二氟乙烯

首-首结构含量： 13-17%

5-6%

(2) 共轭双烯烃

共轭双烯烃如丁二烯，链增长可以按1,2-和1,4-两种加成方式：

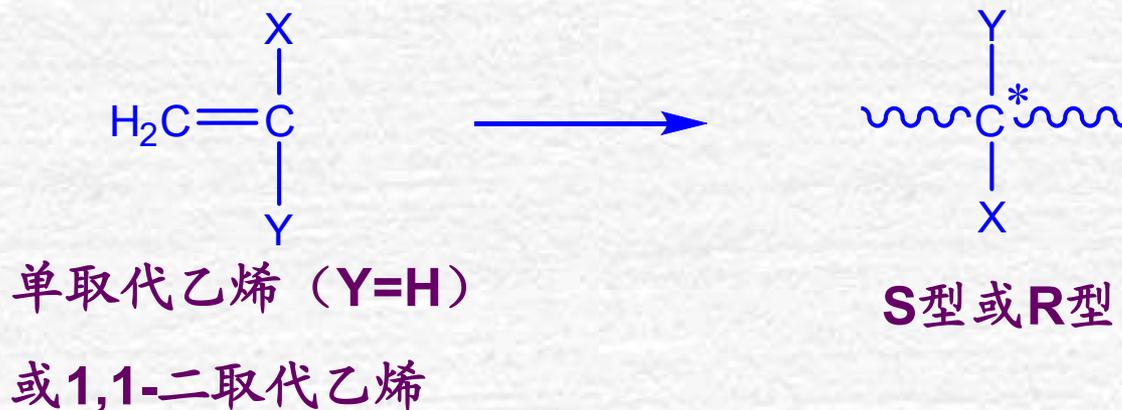


由于1,2-加成位阻较大，故以1,4-加成结构为主。

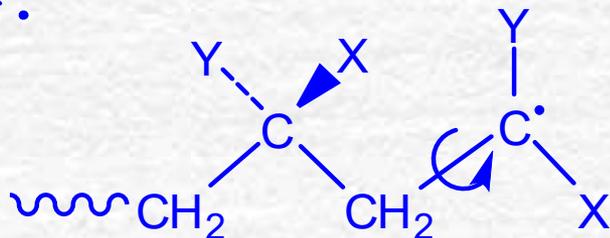
当丁二烯单体上的氢被取代后，1,4-链节含量会进一步增加：

共轭双烯烃	丁二烯	异戊二烯	2,3-二甲基丁二烯	氯丁二烯
1,4-结构%	80	87	90	97

3.3.2 链增长反应的立体化学

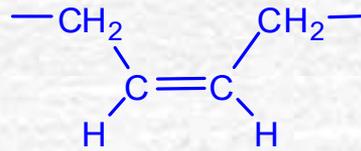


自由基聚合的链末端自由基为平面型的 sp^2 杂化，可以绕着末端的碳-碳单键自由旋转：

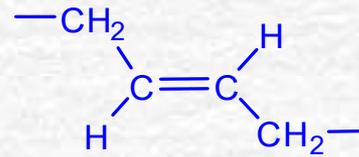


因此，与单体加成时，取代基X、Y的空间构型是随机的，不具有选择性，常常得到的是**无规立构高分子**。

对于共轭双烯烃的自由基聚合，在进行1,4-加成时，可以出现顺式和反式构型：



顺式



反式

由于空间位阻的一般以反式链节为主。

3.4 链终止、链转移反应

链增长反应不能无限止的进行，链增长活性中心自由基的孤电子可通过彼此配对成键或转移到其它分子上失活（变为死链），生成稳定的大分子，相应的过程便是链终止和链转移反应。

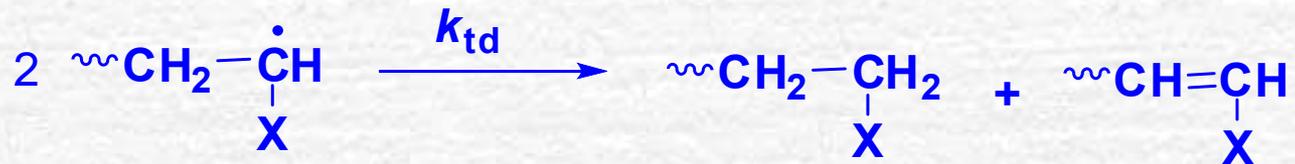
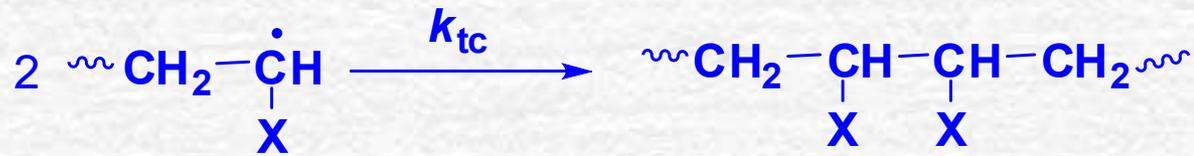
3.4.1 链终止反应

增长链自由基活性高，有相互作用而终止即双基终止的倾向。

终止方式有**偶合终止**和**歧化终止**两种。

偶合终止：两个链自由基的孤电子相互结合成共价键

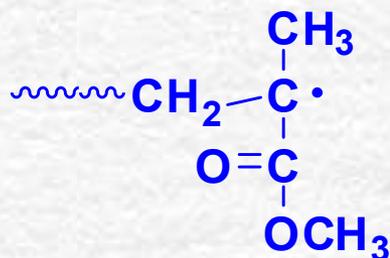
歧化终止：一个链自由基夺取另一个链自由基的原子（ β -氢原子）



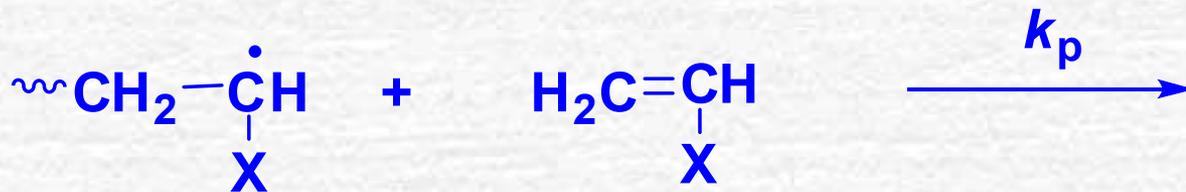
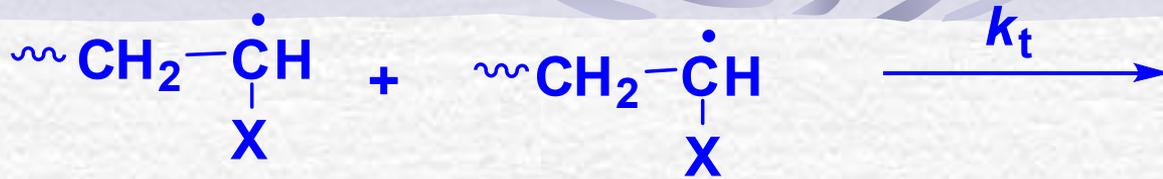
常见一取代单体如苯乙烯、丙烯腈等的链自由基:



而1,1-二取代单体的链自由基, 如甲基丙烯酸甲酯:



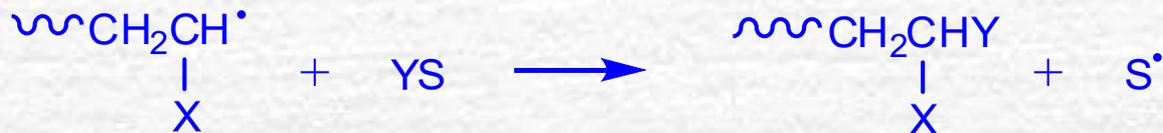
其链自由基带两个取代基, 立阻较大, 不易双基偶合终止, 相反却有5个 β -H, 因而更容易脱去一个 β -H发生歧化终止。



链终止和链增长是一对竞争反应，两者的活化能都较低，反应速率均很快。相比之下，链终止活化能更低 ($k_t > k_p$)，但由于链自由基浓度很低，约为 $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{molL}^{-1}$ ，远远小于单体浓度（一般为 $\sim 1 \text{molL}^{-1}$ ），因此链增长反应速率较链终止反应速率高三个数量级，仍然可得到高聚合度的产物。

3.4.2 链转移反应

链自由基与反应体系中的其它物质（以YS表示）夺取一原子Y而自身终止，另产生一个新自由基S[·]，该过程便是链转移反应：



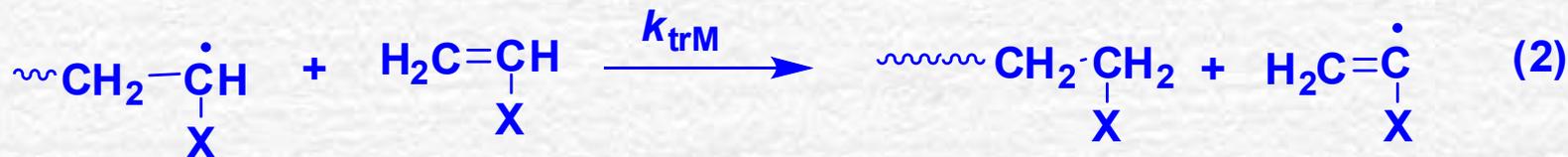
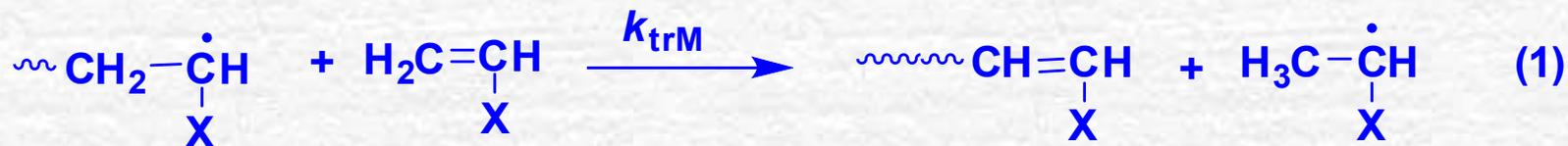
YS: 单体、引发剂、溶剂、大分子或特殊的链转移剂等。

链转移反应的结果，使链自由基终止生成稳定的大分子。但与链终止反应不同，链转移反应还同时生成一个新的自由基，可再引发单体聚合：



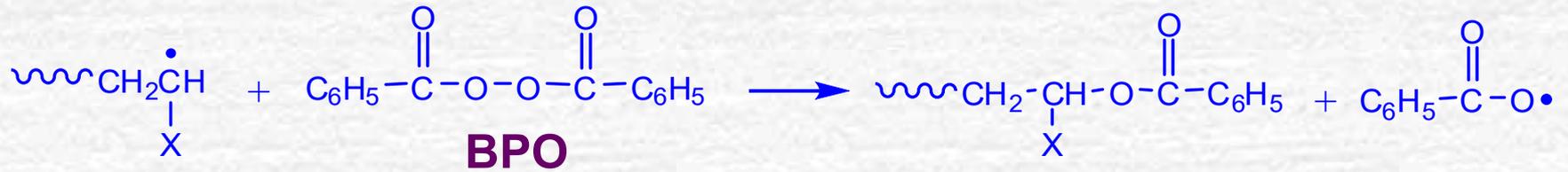
链转移反应类型

(1) 单体链转移反应



反应活化能 (2) > (1), 以链转移反应 (1) 为主。

(2) 引发剂链转移反应

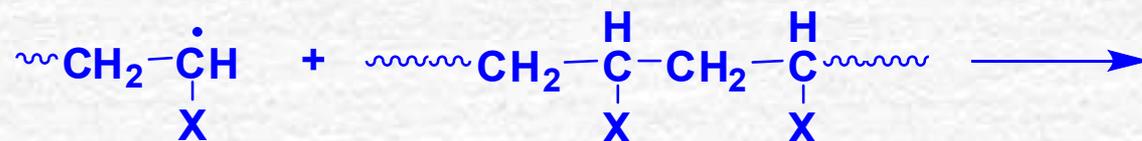


即链自由基对引发剂的诱导分解。

有机过氧化物引发剂相对较易链转移，偶氮化合物一般不易发生引发剂链转移。

(3) 高分子链转移反应

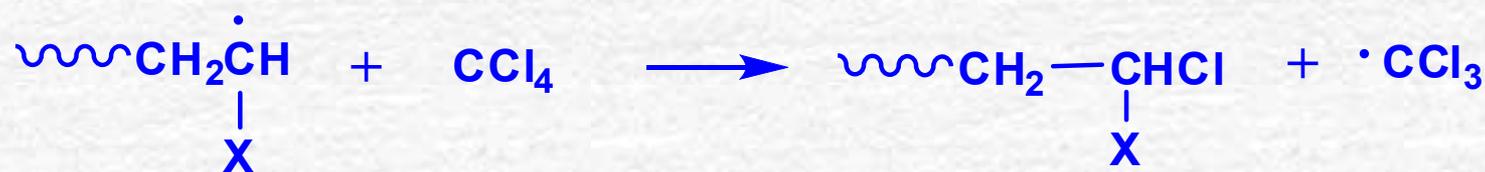
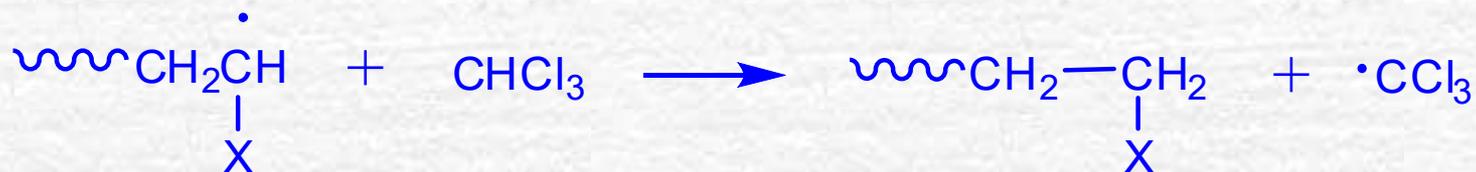
易发生在单体转化率较高时:



高分子自由基

(4) 溶剂或链转移剂链转移反应

单体在溶剂中聚合时，溶剂分子中的活泼氢或卤原子等可转移给链自由基，从而使自由基活性中心转移到溶剂分子上：



链转移剂：指有较强链转移能力的化合物。其分子中有弱键存在且键能越小，其链转移能力越强。

链转移反应对分子量的影响非常重要，有时会向我们所不希望的方向变化，但也可应用链转移反应的原理来控制分子量，相关内容将在下面聚合产物聚合度一节讨论。

链转移对聚合速率的影响不一定，与再生出的自由基活性有关。如果新自由基活性和原自由基的相同，则链转移对聚合速率没有影响，在动力学研究中，一般是针对此种情况。当然，如新自由基的活性减弱，则再引发减慢，聚合速率相应减慢，出现缓聚或阻聚现象。

3.5 自由基聚合反应动力学

3.5.1 自由基聚合动力学方程

自由基聚合的链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应对聚合速率都有贡献，但在多数情况下，链转移反应一般不影响聚合速率，暂不加以考虑。为了简化动力学方程处理，作如下假设：

- (1) 链引发和链增长反应都消耗单体，但聚合产物的聚合度一般很大，链引发这一步所消耗的单体所占比例很小，可以忽略；
- (2) 等活性理论：即链自由基的反应活性与其链长基本无关；
- (3) 稳态假设：经过一段时间之后，体系中自由基浓度不变。

根据假设(1)，聚合速率 R 近似等于链增长速率 R_p

$$R = -\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \approx R_p$$

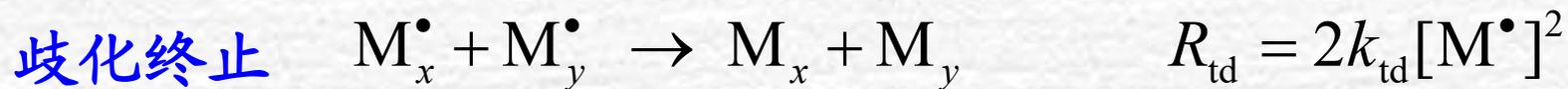
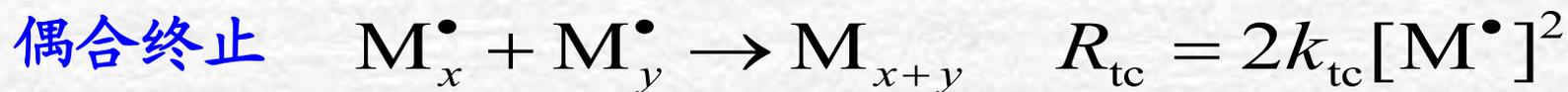
根据假设(2)，聚合体系中的单体自由基以及链增长自由基活性相等，因此可将这些自由基等同视为 $M\cdot$ ：

$$R_p = k_p [M\cdot][M]$$

根据稳态假设(3)，要保持自由基浓度恒定，则自由基的生成速率 R_i 与自由基的消失速率 R_t 相等：

$$R_i = R_t$$

自由基聚合的终止总速率为偶合终止速率和歧化终止之和：



终止总速率 $R_t = -\frac{d[M^\bullet]}{dt} = R_{tc} + R_{td} = 2(k_{tc} + k_{td})[M^\bullet]^2$

设总终止速率常数 $k_t = k_{tc} + k_{td}$ ，则

$$R_t = 2k_t[M^\bullet]^2$$

代入

$$R_i = R_t$$

求出自由基浓度:

$$[M^\bullet] = \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}}$$

聚合速率方程式:

$$R_p = k_p \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [M]$$

上式为一普适速率方程式，可用于任何引发机理的自由基聚合反应，只是在不同的引发机方式下，式中的引发速率 R_i 的表达方式不同而已。

在大多数情况下，自由基聚合用引发剂引发：



$$R_i = 2fk_d[\text{I}]$$

因此引发剂引发的聚合反应速率方程：

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{I}]^{\frac{1}{2}} [\text{M}]$$

“平方根定则”：聚合反应速率与引发剂浓度的平方根成正比，可作为自由基聚合的判据。

3.5.2 温度对聚合速率的影响

引发剂引发聚合时：
$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M]$$

定义聚合反应的总速率常数 k ：
$$k = k_p (k_d/k_t)^{1/2}$$

速率常数与温度的关系遵守 Arrhenius 方程：
$$k = Ae^{-E/RT}$$

则
$$k = A_p (A_d/A_t)^{1/2} \exp\{-[E_p - E_t/2 + E_d/2]/RT\}$$

总活化能
$$E = E_p - E_t/2 + E_d/2$$

E_d 引发剂分解活化能； E_p 链增长活化能； E_t 链终止活化能。

一般 $E_d = 126 \text{ kJ/mol}$, $E_p = 29 \text{ kJ/mol}$, $E_t = 17 \text{ kJ/mol}$,

即 $E = 84 \text{ kJ/mol}$, 聚合反应速率随温度升高而加快。

聚合温度从 T_1 升到 T_2 ，可由下式求出聚合速率常数的变化：

$$\ln(k_1/k_2) = E/R(1/T_2 - 1/T_1)$$

例如当 $E = 84\text{kJmol}^{-1}$ 时，温度从 50°C 升至 60°C ， k 值增加约2.5倍，如单体和引发剂浓度保持不变，聚合速率也增加约2.5倍。

氧化-还原引发体系： $E_d = 40 \sim 60 \text{kJmol}^{-1}$ ， $E = 40\text{kJmol}^{-1}$ ，降低一半，所以反应可在低温下进行。

光引发聚合， $E_d = 0$ ， E 仅约为 21kJmol^{-1} ，由于活化能很低，不但反应可在低温下进行，而且聚合速率对温度较不敏感。

3.5.3 自加速现象

$$R_p = k_p[M] (fk_d/k_t)^{1/2}[I]^{1/2}$$

自动加速现象：随着反应进行，当转化率达到一定值（如15~20%）后，聚合反应速率不仅不随单体和引发剂浓度的降低而减慢，反而增大的现象。

自动加速作用：随着反应进行，本体或高浓度聚合体系的粘度会明显增大，链自由基扩散速率下降，双基终止困难， k_t 下降明显；粘度增加对单体小分子的扩散影响不大，链自由基与单体之间的链增长速率影响不大，因此 $(k_p/k_t^{1/2})$ 显著增大，聚合反应速率不降反升。

影响自加速现象的因素

产生自加速现象的原因是体系粘度增加。因此，对体系粘度有影响的因素都会对自加速现象产生影响。

(1) 聚合物-单体溶解特性

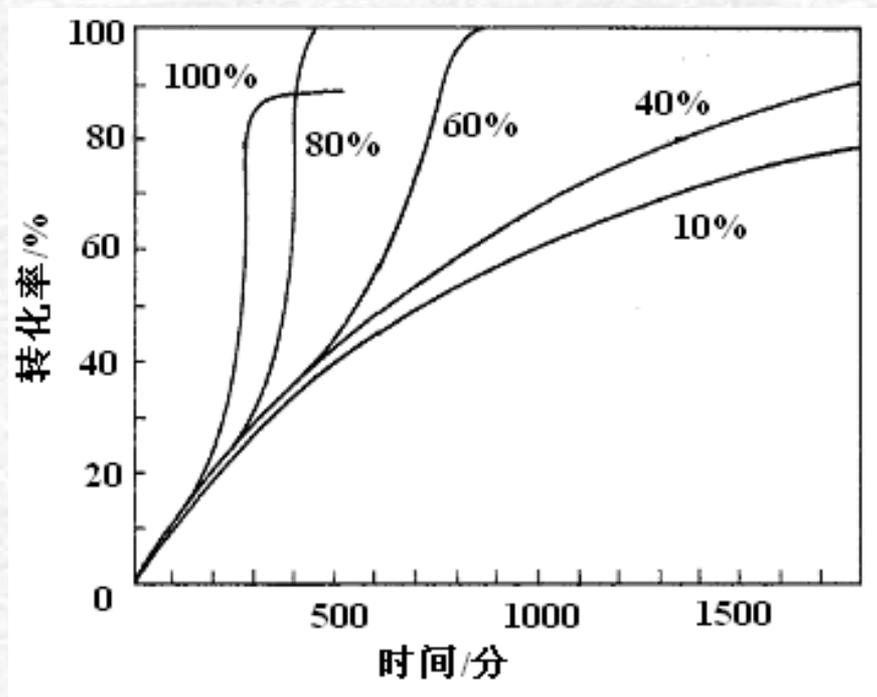
苯乙烯的本体聚合，由于单体是聚苯乙烯的良溶剂，自加速现象出现较晚，要到转化率30%左右。

甲基丙烯酸甲酯并不是其聚合物的良溶剂，自加速现象在较低转化率10~15%以后便开始出现。

丙烯腈、氯乙烯等的聚合，单体是各自聚合物的非溶剂，很容易发生自加速现象，聚合一开始就出现。

(2) 单体浓度及溶剂类型

随着单体浓度增加，开始出现自加速现象时的转化率提前，即自动加速愈明显。特别是不加溶剂的本体聚合（单体浓度100%），加速更剧烈。如甲基丙烯酸甲酯聚合：



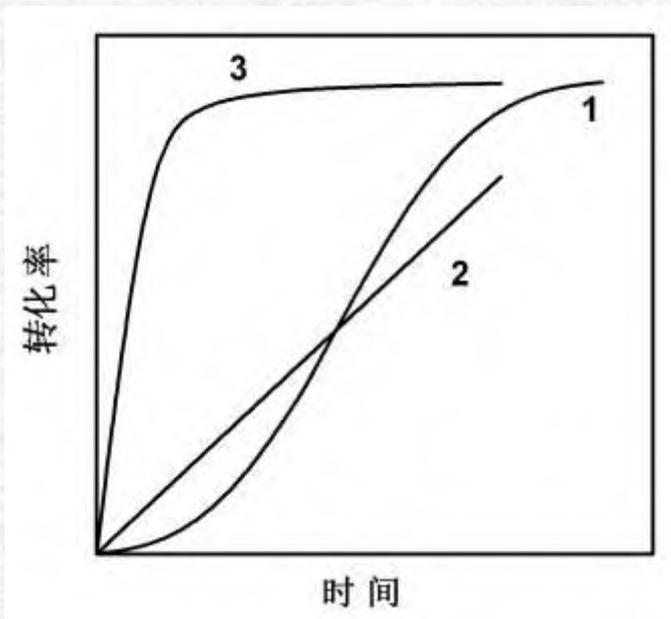
自动加速作用除使聚合反应速率显著上升外，由于终止反应速率减慢，相应地链自由基的寿命增加，可结合更多的单体，从而使聚合产物分子量显著增加。自动加速作用也称**凝胶效应**。

在一些聚合产物在反应过程中从体系中沉淀出来的非均相聚合体系中，由于活性中心可能被包裹，导致链终止反应难以进行，也可发生自动加速作用。

减缓自动加速作用：降低浓度，提高温度，使用良溶剂

3.5.4 聚合过程速率变化类型

聚合整个过程的速率可以看成由正常的聚合速率和自加速的聚合速率叠加而成。叠加的结果使聚合速率有着复杂的变化，一般常用**转化率-时间曲线**来直观地描述聚合速率的变化规律，如图所示：



1 S型；

2 匀速聚合型；

3 前快后慢型

自由基聚合反应转化率-时间曲线

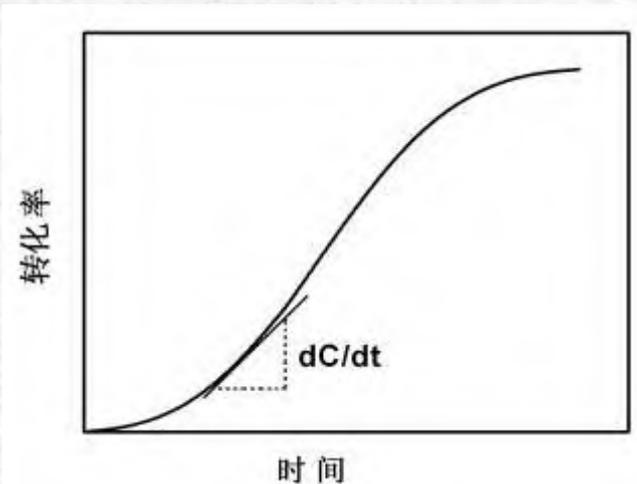
3.5.5 聚合反应速率测定的一般方法

聚合速率即单位时间内单体的消耗量，通常可测定单体的转化率而获得。转化率定义为：

$$C = ([M]_0 - [M])/[M]_0$$

聚合速率与转化率关系如下：

$$R_p = -d[M]/dt = d([M]_0 - C[M]_0)/dt = [M]_0 dC/dt$$



转化率的实验测定方法归纳起来有两类：**直接法**和**间接法**。

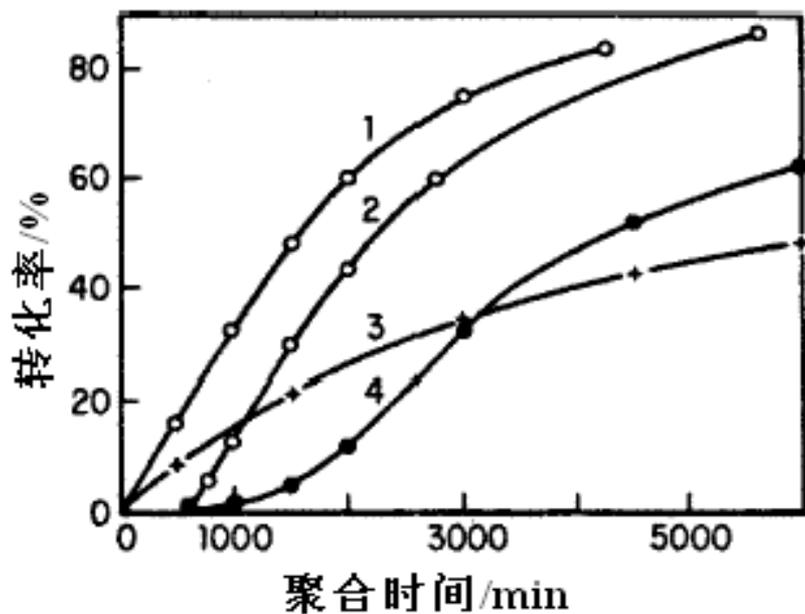
3.6 阻聚与缓聚

3.6.1 阻聚与缓聚作用

某些物质对自由基聚合有抑制作用,根据对聚合反应的抑制程度,可将这类物质分成阻聚剂和缓聚剂。

阻聚剂能完全终止自由基而使聚合反应完全停止;

缓聚剂则只使部分自由基失活或使自由基活性衰减,从而使聚合速率下降。



1. 无阻聚剂
2. 0.1% 苯醌
3. 0.5% 硝基苯
4. 0.2% 亚硝基苯

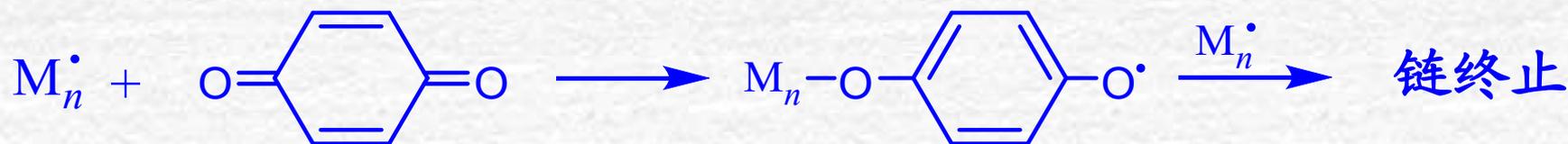
当体系中存在阻聚剂时，在聚合反应开始以后（引发剂开始分解），并不能马上引发单体聚合，必须在体系中的阻聚剂全部消耗完后，聚合反应才会正常进行。即从引发剂开始分解到单体开始转化存在一个时间间隔，称**诱导期**。

3.6.2 阻聚剂的种类及其阻聚机理

阻聚剂大体分如下三种类型：

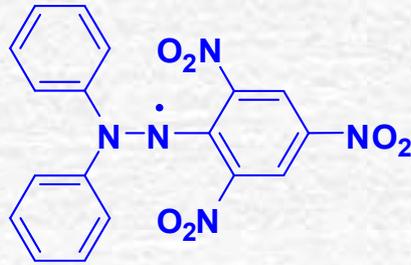
(1) 分子型阻聚剂

苯醌(对二苯醌)、硝基化合物(硝基苯)、芳胺等属于这一类常用阻聚剂。目前尚无普适的阻聚机理，最常用的苯醌的阻聚机理就相当复杂，阻聚机理之一：

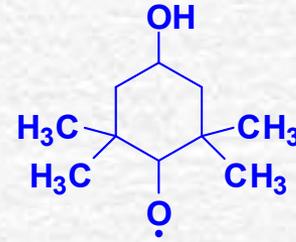


苯环的强共振作用而稳定，引发活性低。

(2) 稳定自由基阻聚剂

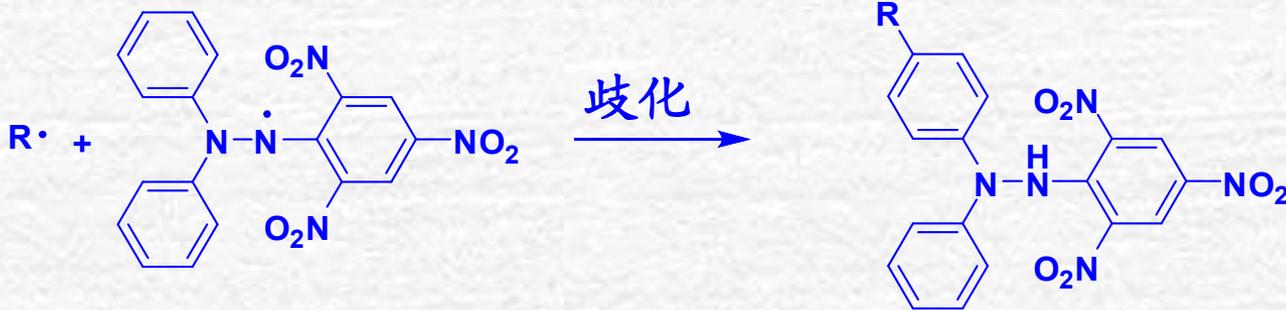


DPPH



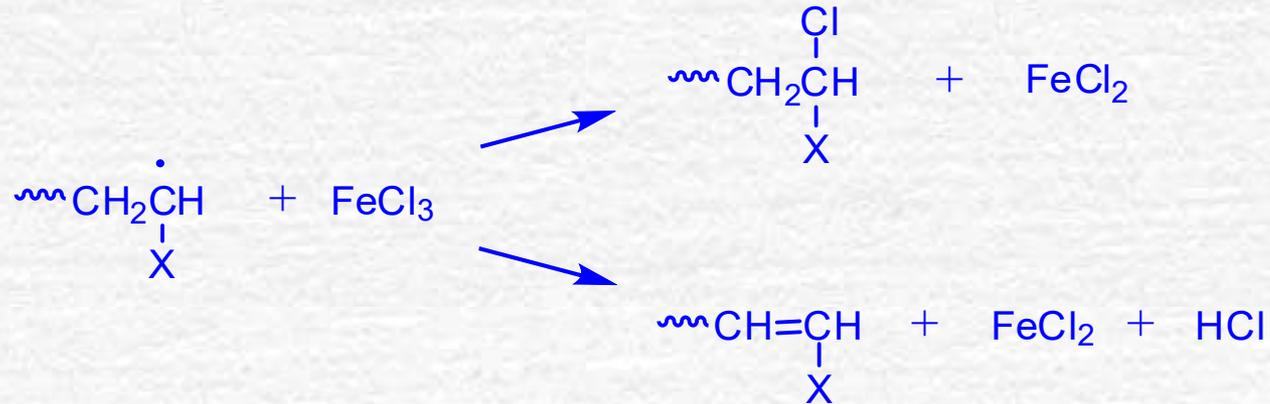
TEMPOL

上氮或氧自由基化合物非常稳定，不具有引发活性，但与自由基具有极高的反应活性使其失活而阻止聚合，故有**自由基捕捉剂**之称。**DPPH**与自由基的反应式如下：



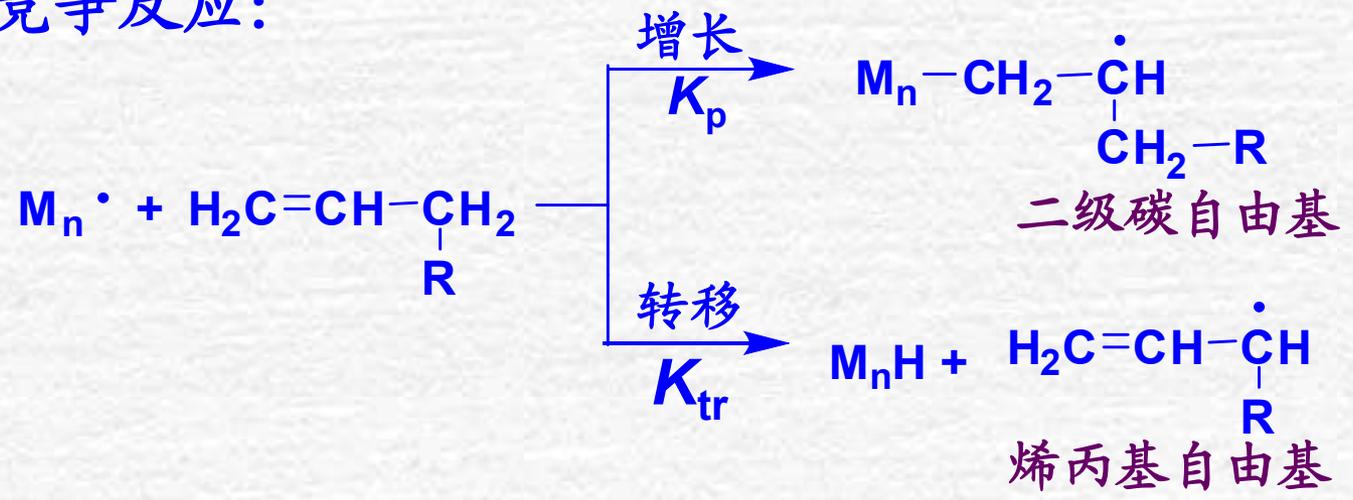
(3) 金属盐氧化剂

FeCl_3 、 CuCl_2 等金属盐氧化剂是强阻聚剂，它们是通过氧化-还原反应来终止自由基的，例如 FeCl_3 ：



3.6.3 烯丙基单体的自阻聚作用

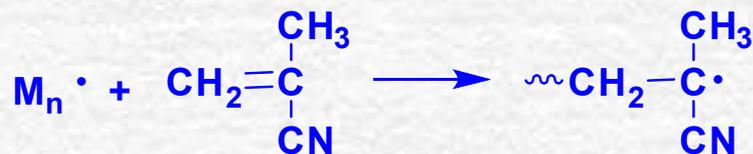
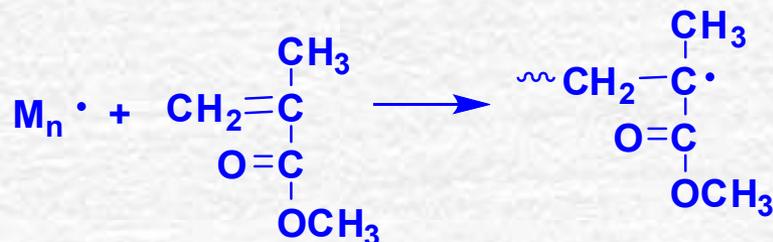
烯丙基单体在进行聚合反应时，不但聚合速率慢，而且往往只能得到低聚体。其原因是自由基与烯丙基单体反应时，存在增长和转移两个竞争反应：



$K_{tr} \gg k_p$ ，极易发生链转移反应，烯丙基单体只能得到低聚物。

烯丙基自由基很稳定，不具有再引发活性，只能与链自由基或本身发生双基终止。这样，上述反应从形式上看是一链转移反应，但其效果相当于一加阻聚剂的终止反应，而阻聚剂是单体本身，因此被称为烯丙基单体的自阻聚作用。

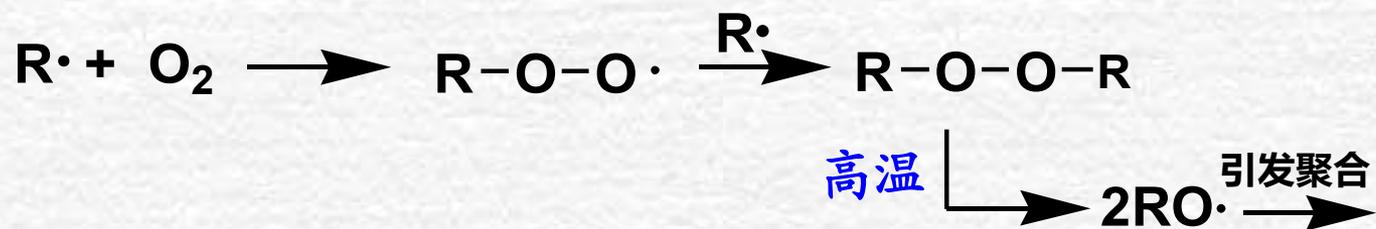
如果双键上有吸电子取代键，如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈等：



由于生成的链自由基有酯基和氰基的吸电子作用而稳定化，降低了链转移活性，其次由于取代基的吸电子作用，使单体双键上的电子云密度降低，更易接受链自由基的进攻进行链增长反应。两方面因素致使这些单体容易得到高分子量的聚合产物。

3.6.4 氧的阻聚和引发作用

氧对自由基聚合反应呈现两重性，在相对较低温度（如 $<100^{\circ}\text{C}$ ）下聚合时，氧极易与链自由基加成生成无再引发活性的过氧化物，起阻聚作用：



由于以上阻聚作用，聚合前往往需要先除氧，并在惰性气氛（如氮气）下进行反应。但在高温时，生成的过氧化物却能分解产生活泼的自由基起引发作用，表现出引发剂的作用。工业上便是利用氧的这一特性，在高温聚合时用它作引发剂。

3.7 自由基聚合反应产物的分子量

分子量是表征聚合产物的一个重要指标，它直接影响聚合物作为材料使用的性能。在自由基聚合反应中，影响聚合反应速率的因素诸如单体浓度、引发剂浓度和温度等往往对聚合产物分子量也产生影响。

3.7.1 动力学链长及其与聚合度的关系

动力学链长 (ν)是指平均每一个活性中心（自由基）从产生（引发）到消失（终止）所消耗的单体分子数。

根据动力学链长定义，它等于链增长速率和引发速率之比，而稳态时，引发速率与终止速率相等，故

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t}$$

引发剂引发聚合时：

$$\nu = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

上式表明，动力学链长与单体浓度成正比，与引发剂浓度的平方根成反比。其中，引发剂浓度对动力学链长和聚合速率的影响方向正好相反，引发剂浓度增加，聚合速率增加，但动力学链长减小，即分子量下降。

动力学链长与平均聚合度的关系

在无链转移反应时，动力学链长与聚合度的关系式相对比较简单，根据双基终止方式分以下几种情况：

歧化终止时：
$$\bar{X}_n = \nu$$

偶合终止时：
$$\bar{X}_n = 2\nu$$

歧化和偶合终止同时存在时：
$$\nu < \bar{X}_n < 2\nu$$

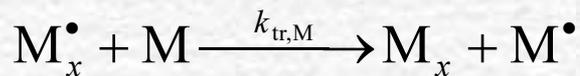
3.7.2 链转移对聚合度影响

每进行一次链转移，原有的链自由基消失形成一条大分子，但同时产生一个新的自由基，它再引发单体聚合产生一条新的链自由基，即动力学链尚未终止，直至由双基终止导致真正死亡。因此，链转移反应不影响动力学链长的大小，但却使聚合度下降。研究聚合度时，除考虑链终止外，还须考虑链转移。

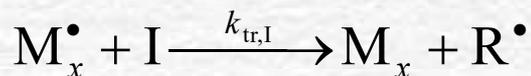
$$\bar{X}_n = \frac{\text{单体消耗速率}}{\text{大分子生成速率}} = \frac{R_p}{R_{td} + \frac{1}{2}R_{tc} + \sum R_{tr}}$$

R_{td} 、 R_{tc} 、 R_{tr} 分别表示歧化终止速率、偶合终止速率和链转移速率。偶合终止速率 R_{tc} 前有一系数 $1/2$ ，是因为偶合终止时二条链自由基结合生成一条大分子链。

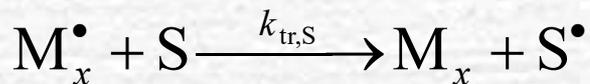
比较常见的转移反应是活性链向单体、引发剂、溶剂等的转移：



$$R_{tr,M} = k_{tr,M} [M^\bullet] [M]$$



$$R_{tr,I} = k_{tr,I} [M^\bullet] [I]$$



$$R_{tr,S} = k_{tr,S} [M^\bullet] [S]$$

将链转移反应速率方程代入上式，并转换成倒数形式，则

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{R_{td} + \frac{1}{2} R_{tc}}{R_p} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,I}}{k_p} \frac{[I]}{[M]} + \frac{k_{tr,S}}{k_p} \frac{[S]}{[M]}$$

定义链转移常数：

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{R_{td} + \frac{1}{2}R_{tc}}{R_p} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

只有歧化终止时 ($R_{tc} = 0$):

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\nu} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

只有偶合终止时 ($R_{td} = 0$):

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{2\nu} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

以上二式就是链转移反应对聚合度影响的定量关系式，右边四项依次为链终止（无链转移时的聚合）、向单体链转移、向引发剂链转移、向溶剂链转移对聚合度的（负）贡献。

对于某一特定的体系，并不一定包括以上全部链转移反应，下面分别予以讨论。为讨论方便起见，只考虑歧化终止的情形。

(1) 向单体链转移

对于本体聚合

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\nu} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\nu} + C_M$$

此时，聚合度与反映向单体链转移能力大小的链转移常数 C_M 有关。链转移常数 C_M 主要与决定于单体本身的结构，并随聚合温度的不同而改变。

甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯等单体的链转移常数较小，对聚合度无明显影响。但醋酸乙烯酯、氯乙烯等链转移常数较大。特别是氯乙烯，由于 C-Cl 键结合较弱，很易发生向氯乙烯单体转移，甚至其速率远远超过链终止速率 ($R_{tr,M} \gg R_t$)。此时，聚氯乙烯聚合度主要决定于向单体的链转移反应：

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t + R_{tr,M}} \approx \frac{R_p}{R_{tr,M}} = \frac{1}{C_M}$$

由于 C_M 是温度的函数，此时产物的聚合度仅与温度有关，而与引发剂浓度和单体浓度等基本无关。这样，可以通过调节温度来控制聚合度，而聚合速率则由引发剂用量来调节。

(2) 向引发剂链转移

链自由基向引发剂的链转移反应，实际就是引发剂诱导分解。它不但影响引发剂的引发效率，而且也可能影响聚合产物的聚合度。但一般情况下引发剂浓度相对于单体浓度 ($[I]/[M]$) 很小 (约 $10^{-3} \sim 10^{-5}$)， C_1 也不大 (不超过 10^{-2})，则二者乘积 $C_1 [I]/[M]$ 值更小 ($10^{-5} \sim 10^{-7}$)，所以向引发剂链转移对产物聚合度的影响可以忽略不计。

但要注意：此时不能说引发剂对聚合度无影响，因为除了链转移反应之外，引发剂浓度对链终止部分即动力学链长有影响。

(3) 溶剂链转移

当聚合反应在溶剂存在下进行，向溶剂链转移对分子量影响明显。

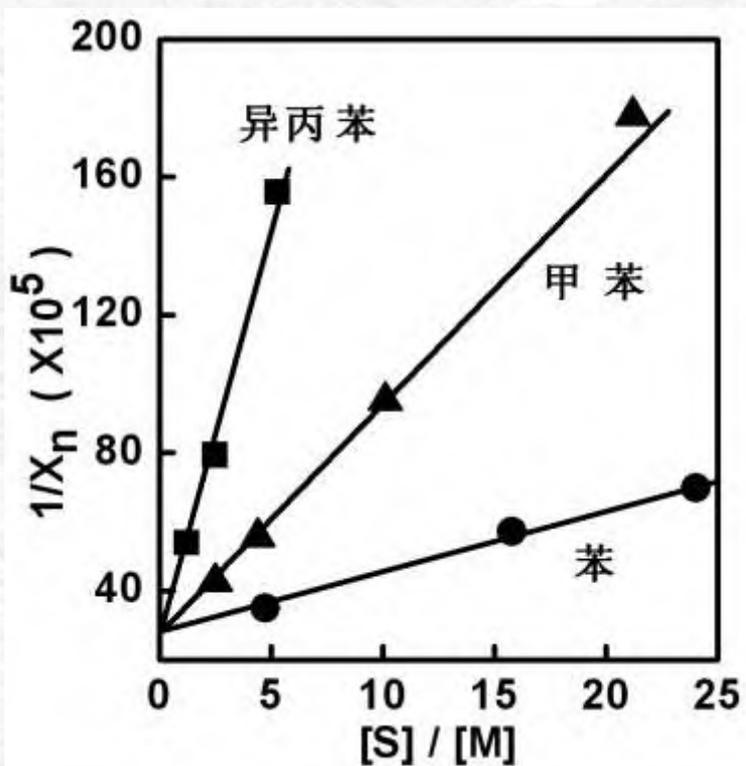
$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\nu} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

将上式右边前三项合并即无溶剂本体聚合度的倒数：

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

实验测定不同 $[S]/[M]$ 比值下聚合产物的聚合度，以 $\frac{1}{X_n}$

对 $[S]/[M]$ 作图，可得一条直线，其斜率即为溶剂链转移常数 C_S 。



溶剂链转移常数 C_S 取决于溶剂的结构，如分子中有活泼氢或卤原子时， C_S 一般较大。

溶剂对聚苯乙烯聚合度的影响 (100°C 热聚合)

3.7.3 链转移剂的应用

在实际应用中，有时需要降低聚合产物分子量，如

合成橡胶：若分子量太高，则难以加工；

齐聚物：其分子量只有几千，用于制备润滑油、表面活性剂等精细化工材料。

虽然提高聚合温度或增加引发剂用量可以达到降低分子量的效果，但往往同时会使聚合速率增加，甚至会达到难于控制的程度。

因此，工业上通常选用适当的**链转移剂**来调节分子量。

链转移剂：一些链转移常数较大的物质，只需少量加入便可明显降低分子量。

根据链转移剂用量，可分为二种情形：

(1) 分子量调节剂

只需加入少量的链转移剂（如十二烷基硫醇），便可明显降低分子量，而且还可通过改变其用量来调节分子量，因此这类链转移剂又叫**分子量调节剂**，与聚合度的定量关系（以歧化终止为例）：

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1}{\nu} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C'_S \frac{[S']}{[M]}$$

(2) 调节聚合

调节聚合是指在“活性”溶剂中进行聚合合成极低分子量的聚合物。如乙烯在四氯化碳中聚合，在适当条件下可获得聚合度为10左右的所谓“人造石蜡”。所谓“活性”溶剂是指链转移常数较大的溶剂，如四氯化碳、四溴化碳等。

3.8 聚合热力学

单体聚合能力可以从热力学及动力学两方面考虑，一个聚合反应如果在热力学上是不允许的，那么在任何条件下都不可能发生。但要实现一个在热力学上可行的聚合反应，还依赖于动力学因素，即在给定的反应条件下，能否获得适宜的聚合反应速率。

3.8.1 聚合反应热力学特征

判断一个聚合反应在热力学上是否可行，可以从反应物（单体）转变成生成物（聚合物）的自由能变化来判断，根据热力学定律：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

在链式聚合反应中，单体的双键打开、形成聚合物的单键，为一放热过程，焓增量 ΔH 为负值。单体变成聚合物时，无序性减小，熵增量 ΔS 为负值。即从焓变的角度看是有利于聚合反应的进行，而从熵变的角度看却是不利聚合反应的进行。

链式聚合反应为一放热过程，焓增量 ΔH 为负值， $-\Delta H$ 则被定义为一个聚合反应的**聚合热**。

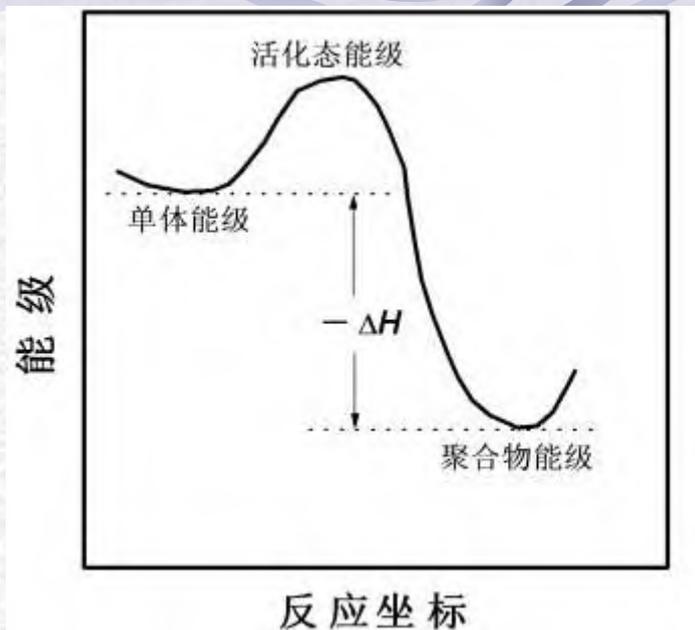
一般不同单体的聚合热变化范围较大，而焓增量对单体结构却不太敏感。因此，决定单体聚合性能的主要因素在于聚合热，聚合热愈大，聚合反应的热力学障碍愈小，聚合越容易进行。

3.8.2 聚合热与单体结构的关系

烯类单体聚合热可由键能初步估算。C=C双键的键能约610 kJ mol⁻¹，C-C单键的键能约为347 kJmol⁻¹。烯类单体聚合是一双键转变成两个单键的过程，聚合热约为两个键能之差：

$$-\Delta H = 2 \times 347 - 610 = 84 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

不少单体的聚合热（ $-\Delta H$ ）实验值相接近，但也有一些单体的聚合热与估算值偏离较大，其原因在于单体取代基的性质对聚合热有显著的影响。



(1) 取代基的位阻效应

带取代基的单体聚合后变成大分子，取代基之间的夹角从 120° 变成 109° ，即相对于单体而言，大分子上的取代基之间的空间张力变大，使聚合物的能级提高，聚合热则变小。

(2) 取代基共轭效应

一些取代基对单体的双键具有共轭稳定作用，使单体能级降低，而在聚合后所形成的大分子中便不存在这种共轭稳定作用，因此单体与聚合物之间的能级差降低，聚合热也相应减少。

(3) 氢键和溶剂化作用

单体之间可形成氢键而使单体稳定，即使单体能级下降。而在聚合物中，这种氢键稳定作用虽然也存在，但由于受到大分子链的约束而大大降低。这样净的结果是单体与聚合物的能级差变小，聚合热下降。同样的道理，溶剂化作用也使聚合热下降。

如乙烯、丙烯和异丁烯的聚合热分别是92、84和48 kJmol^{-1} 。与乙烯相比，丙烯和异丁烯的聚合热下降是由甲基的位阻效应和甲基的超共轭效应的叠加而引起的。

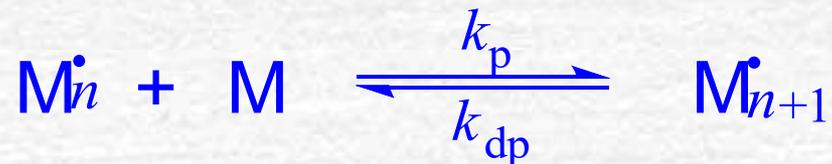
再如 α -甲基苯乙烯，由于两个取代基的位阻效应、苯基的共轭效应和甲基的超共轭效应的共同作用，使该单体的聚合热大大降低，仅为35 kJmol^{-1} 。

而对于丙烯酸、丙烯酰胺等单体，聚合热的降低则主要是由氢键缔合对单体的稳定化作用而引起的。

聚合热的大小一般也可用来粗略判断聚合物的热稳定性，单体的聚合热越大，生成的聚合物热稳定性越好。

3.8.3 聚合上限温度

在链式反应中，链增长反应及其逆反应——解聚反应是一对平衡反应：



平衡的位置取决于温度，由于解聚反应活化能较链增长反应要高，因此在一般温度下，解聚反应进行很慢，甚至可以忽略。但温度升高，解聚反应速率常数比链增长速率常数增加得更快，当温度升高至某一值时，链增长速率与解聚速率相等，即聚合反应实际上是不进行的（聚合物产生的净速率为零），此时的温度称为**聚合上限温度** T_c 。

$$R_p = k_p[M_n^{\cdot}][M] \quad R_{dp} = k_{dp}[M_{n+1}^{\cdot}]$$

平衡时, $R_p = R_{dp}$, 又 $[M_n^{\cdot}] = [M_{n+1}^{\cdot}]$, 所以 $K_p [M] = K_{dp}$

设平衡时, 单体浓度 $[M] = [M]_c$, 则平衡常数 K 为:

$$K = k_p/k_{dp} = 1/[M]_c$$

又 $\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln K$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 平衡时 $\Delta G = 0$, 因此:

$$T_c = \frac{\Delta H^{\ominus}}{\Delta S^{\ominus} + R \cdot \ln[M]_c}$$

平衡单体浓度 $[M]_c$ 也就是不能聚合的最低单体浓度。

$$T_c = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \cdot \ln[M]_c}$$

从上式可以看出，平衡单体浓度是聚合上限温度的函数，任何一个浓度为 $[M]_c$ 的单体溶液，都有一个使聚合反应不能进行的 T_c ；或者反过来说，在某一温度下，有一个能进行聚合反应的最低极限浓度。

在标准状态下， $[M]_c = 1$ ，则

$$T_c = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$

在25°C时，大多数单体如乙酸乙烯酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯等单体的平衡浓度很小(10^{-11} - 10^{-5} M)，表明剩余单体浓度很低、聚合趋于完成。而且这些单体的聚合上限温度 T_c 也较高，表明它们的聚合倾向大。

但对于 α -甲基苯乙烯，25°C聚合达到平衡时，剩余单体浓度则高达2.2M，也就是说2.2M的 α -甲基苯乙烯溶液在25°C时就不能进行聚合反应。即使是纯的 α -甲基苯乙烯，其聚合上限温度 T_c 也只有61°C，因此该单体难于聚合。

3.9 聚合反应的实施方法

自由基聚合反应的实施方法主要有**本体聚合**、**溶液聚合**、**悬浮聚合**、**乳液聚合**。

3.9.1 本体聚合

本体聚合是单体本身在不加溶剂以及其它分散剂的条件下，由引发剂或直接由光热等作用下引发的聚合反应。

优点：无杂质，产品纯度高，聚合设备简单。

缺点：体系粘度大，聚合热不易扩散，反应难以控制，易局部过热，造成产品发黄。自动加速作用大，严重时可导致暴聚。

为解决聚合热的导出，工业上多采用两段聚合工艺：

(i) 预聚合：在较低温度下预聚合，转化率控制在10~30%，体系粘度较低，散热较容易；

(ii) 后聚合：更换聚合设备，分步提高聚合温度，使单体转化率 $>90\%$ 。

也可相反，先在较高温度下预聚合，控制转化率在一定范围内，然后再迅速冷却致较低温度下缓慢聚合。

本体聚合根据聚合产物是否溶于单体可分为两类：

(i) 均相聚合：聚合产物可溶于单体，如苯乙烯、MMA等；

(ii) 非均相聚合（沉淀聚合）：聚合产物不溶于单体，如聚氯乙烯等，在聚合过程中聚合产物不断从聚合体系中析出，产品多为白色不透明颗粒。

3.9.2 溶液聚合

溶液聚合是将单体和引发剂溶于适当溶剂中，在溶液状态下进行的聚合反应。

生成的聚合物溶于溶剂的叫**均相溶液聚合**；聚合产物不溶于溶剂的叫**非均相溶液聚合**。

优点：

(i) 聚合热易扩散，聚合反应温度易控制；

(ii) 体系粘度低，自动加速作用不明显；反应物料易输送；

(iii) 体系中聚合物浓度低，向高分子的链转移生成支化或交联产物较少，因而产物分子量易控制，分子量分布较窄；

(iv) 可以溶液方式直接成品。

缺点:

- (i) 单体被溶剂稀释, 聚合速率慢, 产物分子量较低;
- (ii) 消耗溶剂, 溶剂的回收处理, 设备利用率低, 导致成本增加;
- (iii) 溶剂很难完全除去;
- (iv) 存在溶剂链转移反应, 因此必须选择链转移常数小的溶剂, 否则链转移反应会限制聚合产物的分子量;
- (v) 溶剂的使用导致环境污染问题。

3.9.3 悬浮聚合

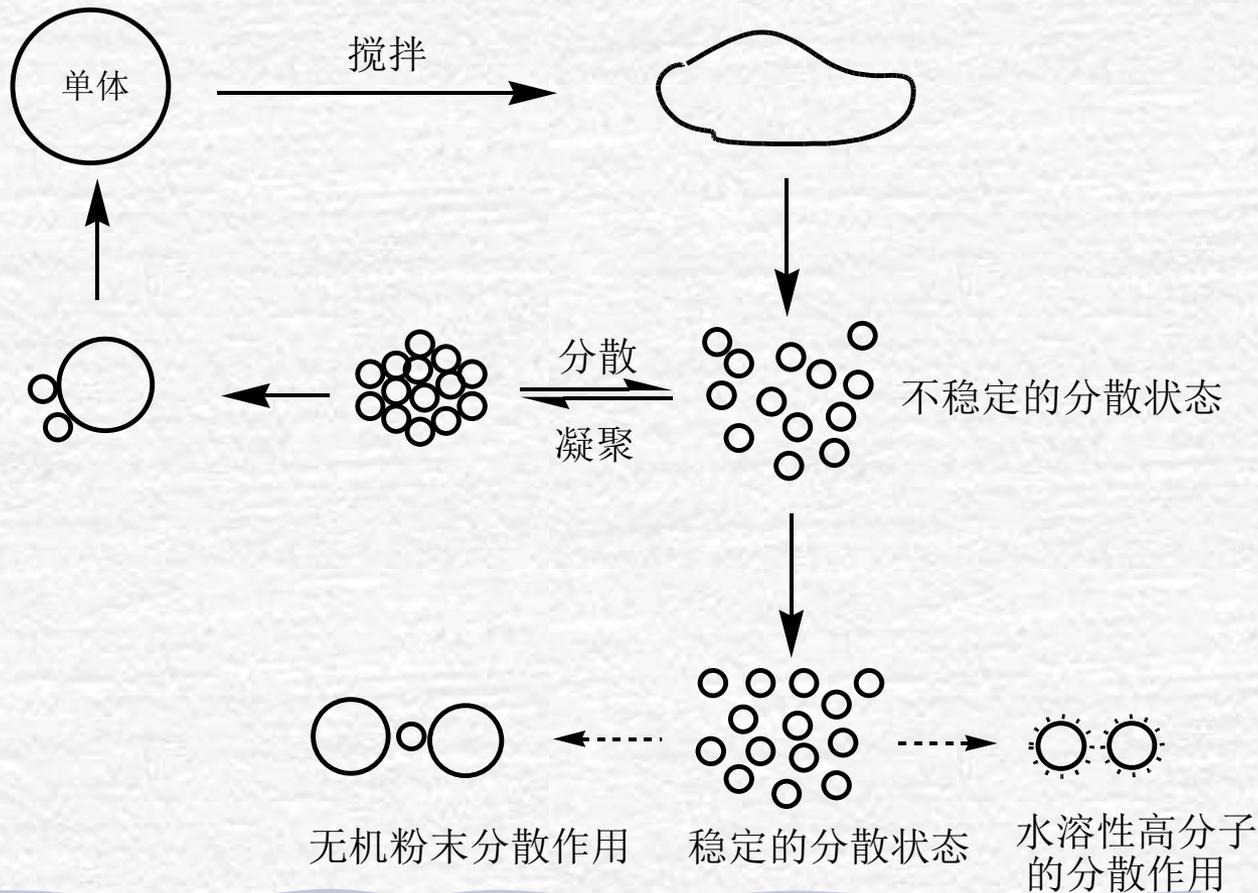
悬浮聚合是通过强力搅拌并在分散剂的作用下，把单体分散成无数的小液珠悬浮于水中由油溶性引发剂引发而进行的聚合反应。

在悬浮聚合体系中，单体不溶或微溶于水，引发剂只溶于单体，水是连续相，单体为分散相，是非均相聚合反应。

但聚合反应发生在各个单体液珠内，对每个单体液珠而言，其聚合反应机理与本体聚合一样，因此悬浮聚合也称小珠本体聚合。单体液珠在聚合反应完成后成为珠状的聚合产物。

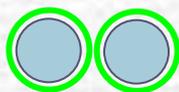
均相聚合：得到透明、圆滑的小珠；非均相聚合：得到不透明、不规整的小珠。

悬浮聚合中，分散剂和搅拌是两个重要的因素，二者将单体分散成稳定的小液珠的过程可示意如下：

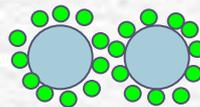


悬浮聚合分散剂主要有两大类：

- (i) 水溶性的高分子：如聚乙烯醇、明胶、羟基纤维素等；
- (ii) 难溶于水的无机物：如碳酸钙、滑石粉、硅藻土等。



水溶性高分子



难溶于水的无机物

悬浮聚合产物的颗粒尺寸大小与搅拌速度、分散剂用量及油水比（单体与水的体积比）成反比。

由于悬浮聚合在液珠粘性增大后易凝聚成块而导致反应失败，因此，该方法不适于制备玻璃化温度较低、粘性较大的高分子，如橡胶等。

优点:

- (i) 聚合热易扩散, 聚合反应温度易控制, 聚合产物分子量分布窄;
- (ii) 聚合产物为固体珠状颗粒, 易分离、干燥。

缺点:

- (i) 存在自动加速作用;
- (ii) 必须使用分散剂, 且在聚合完成后, 很难从聚合产物中除去, 会影响聚合产物的性能 (如外观、老化性能等);
- (iii) 聚合产物颗粒会包藏少量单体, 不易彻底清除, 影响聚合物性能。

3.9.4 乳液聚合

乳液聚合：在乳化剂的作用下并借助于机械搅拌，使单体在水中分散成乳状液，由水溶性引发剂引发而进行的聚合反应。

乳化剂：能使油水混合物变成乳状液的物质成为乳化剂。通常是一些兼有亲水的极性基团和疏水（亲油）的非极性基团的表面活性剂。按其结构可分三大类（按其亲水基类型）：

(i) 阴离子型：亲水基团一般为 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{SO}_4\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 等，亲油基一般是 $\text{C}_{11}\sim\text{C}_{17}$ 的直链烷基，或是 $\text{C}_3\sim\text{C}_6$ 烷基与苯基或萘基结合在一起的疏水基；常见的品种有脂肪酸钠、十二烷基硫酸钠、烷基磺酸钠等。

(ii) 阳离子型：亲水基团是阳离子，通常是一些胺盐和季铵盐如十六烷基三甲基溴化铵等。由于乳化效果欠佳，因此不常用。

(iii) 非离子型：分子上不带有离子基团，其典型的代表聚乙烯醇，聚环氧乙烷等。

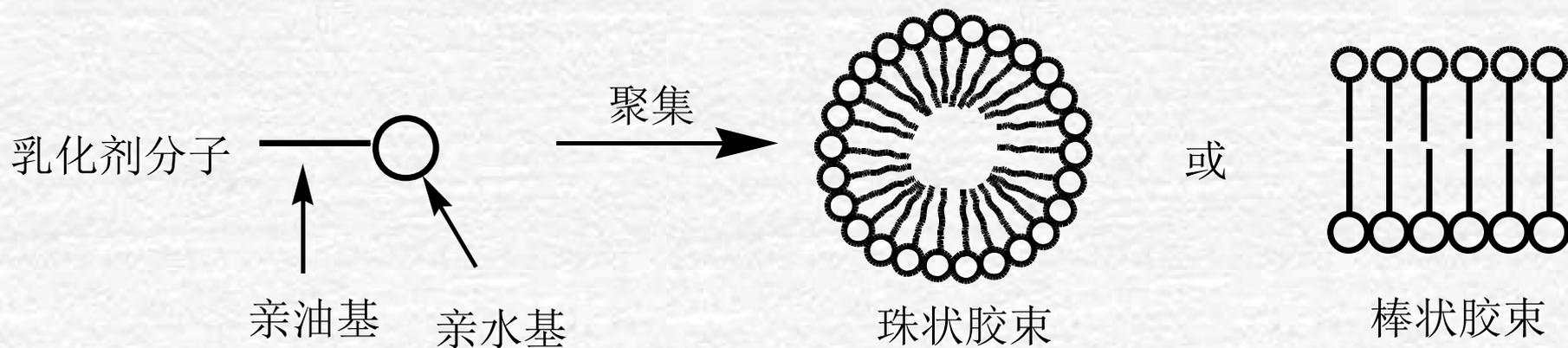
乳液聚合最常使用的是阴离子型乳化剂，而非离子型乳化剂一般用做辅助乳化剂与阴离子型乳化剂配合使用以提高乳液的稳定性。

乳化剂的作用主要有三点：

(i) 降低表面张力，便于单体分散成细小的液滴，即分散单体；

(ii) 在单体液滴表面形成保护层，防止凝聚，使乳液稳定；

(iii) **增溶作用**：当乳化剂浓度超过一定值时，就会由50~100个分子聚集一起形成胶束，胶束呈球状或棒状，胶束中乳化剂分子的极性基团朝向水相，亲油基指向油相，能使单体微溶于胶束内。



乳化剂能形成胶束的最低浓度叫**临界胶束浓度**(简称**CMC**)，**CMC**越小，越易形成胶束，乳化能力越强。

在搅拌和乳化剂的作用下，不溶于水的单体绝大部分(-95%)被分散成稳定的乳化单体液滴，另有一小部分单体可渗入到胶束的疏水(亲油)内部，形成所谓的**增容胶束**，这种由于乳化剂的存在而增大了难溶单体在水中的溶解性的现象称为胶束**增容现象**。

乳液聚合机理

(1) 聚合反应场所:

聚合开始前, 体系中存在三相:

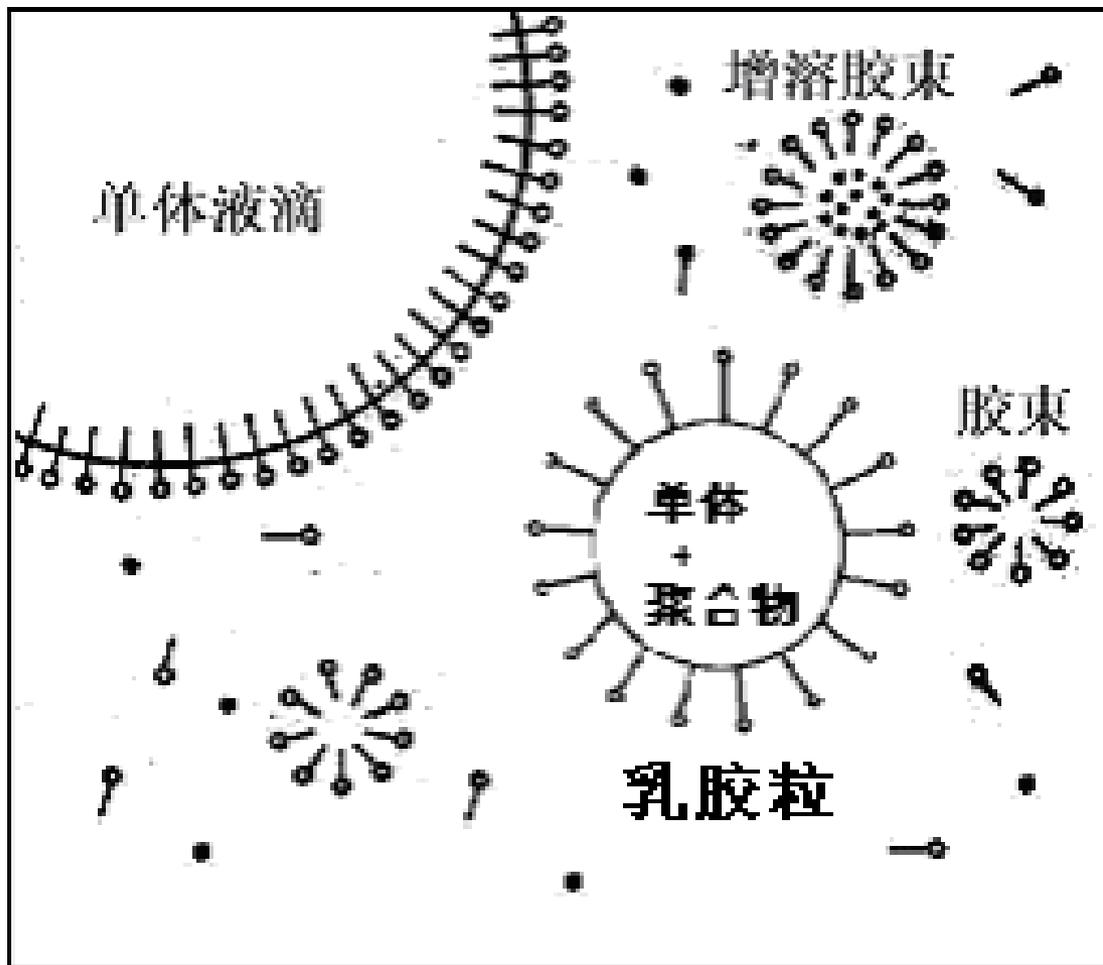
水相: 含有引发剂、极少量单体和以分子分散状态的乳化剂;

单液滴: 表面吸附着乳化剂成为保护膜而稳定, 其直径约为

10^3-10^5nm , 数量为 10^{10-12} 个/mL;

增溶胶束: 直径为 $5\sim 10\text{nm}$, 数量为 10^{17-18} 个/mL。

增溶胶束是开始的聚合场。



增溶胶束内单体发生聚合后，增溶胶束就转变成**乳胶粒**，该过程就称为**成核过程**。由于乳胶粒内部同时含有单体和聚合物分子，所以又称**单体-聚合物乳胶粒 (M/P颗粒)**。可见，聚合场所确切地说应是增溶胶束通过成核过程转变成的乳胶粒。

(2) 乳液聚合历程

典型的乳液聚合可分为三个不同阶段

阶段1: 乳胶粒生成阶段—成核期

聚合反应开始后, 水相中的自由基进攻增溶胶束, 将生成越来越多的新乳胶粒。聚合发生场所的增多意味着聚合速率的增加, 以动力学的角度看, 这段可称为加速期。

随着聚合的进行, 乳胶粒可不断地吸收来自单体仓库—单体液滴扩散而来的单体, 以补充聚合消耗掉的单体, 而使单体浓度保持在一平衡水平。这样, 乳胶粒逐渐变大, 而单体液滴体积相应不断缩小, 但数目保持不变。

此阶段相态特征是乳胶粒、增溶胶束和单体液滴三者共存。单体转化率仅约为2-15%。

阶段Ⅱ：乳胶粒长大阶段

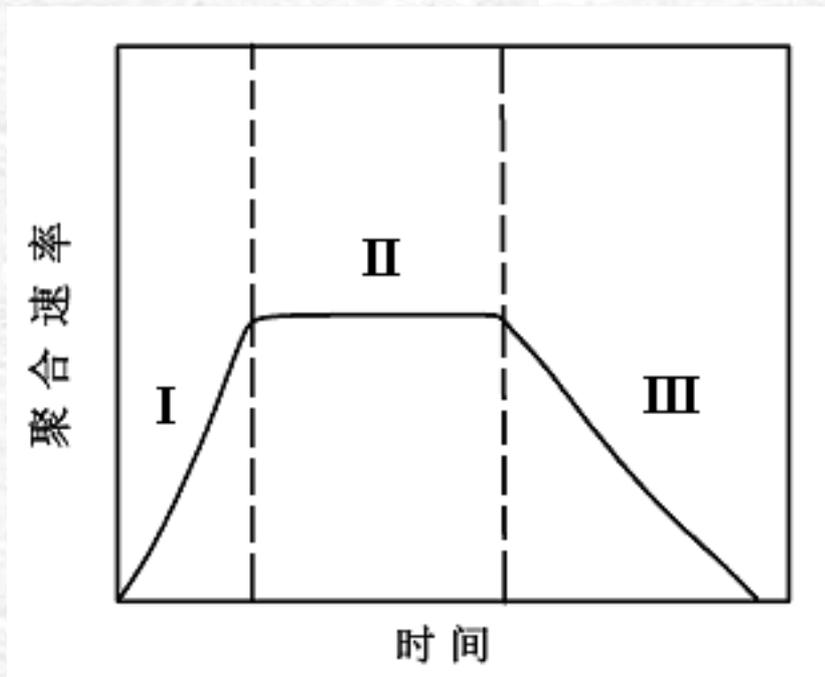
这阶段乳胶粒数目保持恒定。同时单体液滴的存在为乳胶粒内的聚合反应提供稳定的单体补充，因此聚合速率是恒定状态，又被称为恒速期。随着聚合的进行，乳胶粒体积不断增大，单体液滴体积不断缩小，直至最后消失，意味着恒速期的结束，此时单体转化率约为15~60%范围内。这阶段体系的相态特征是乳胶粒和单体液滴二者共存。

阶段Ⅲ：聚合后期(完成)阶段

这阶段乳胶粒数目虽然不变，但单体液滴消失，乳胶粒内单体得不到补充，所以乳胶粒内单体浓度逐步减小，聚合速率不断降低，直至聚合完全停止，因此又称减速期。聚合完成后乳胶粒熟化，外层由乳化剂包围的聚合物颗粒，其相态特征是只有乳胶粒（最后变成聚合物颗粒）。

(3) 乳液聚合动力学

根据以上分析，乳液聚合过程从动力学角度上可分为加速、恒速和减速三个阶段：



I -加速期

II -恒速期

III -减速期

$$R_p = k_p[M][M\cdot] = k_p[M] \frac{N}{2}$$
$$N \propto [I]^{\frac{2}{5}} [E]^{\frac{3}{5}}$$

$$R_p = k'[M][I]^{2/5}[E]^{3/5}$$

考虑没有链转移反应的情况，则产物聚合度为：

$$\overline{X}_n = \frac{R_p}{0.5R_i}$$

$$R_i = 2fk_d[I]$$

$$\overline{X}_n = \frac{R_p}{fk_d[I]}$$

$$\overline{X}_n = k[M][I]^{\frac{3}{5}}[E]^{\frac{3}{5}}$$

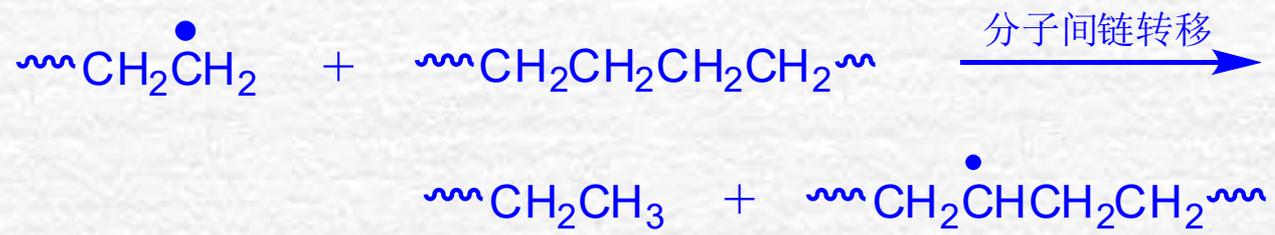
与一般自由基聚合相似，在乳液聚合中增加引发剂浓度可提高聚合速率，但却使聚合度下降。但是乳化剂浓度对聚合反应速率和聚合度的影响方向却是一致的：增大乳化剂浓度可同时提高聚合速率和聚合度，这是乳液聚合的最大特点。

与其它聚合方法相比，乳液聚合中的自由基寿命较长（因为每个乳胶粒中只有一个自由基，只有待第二个自由基进入才发生双基终止），所以产物分子量较高。

3.10重要自由基聚合产物

(1) 低密度聚乙烯

高压法合成聚乙烯是在100-200MPa压力和160-300°C温度下，以微量氧（5-300ppm）作引发剂的本体聚合（高压下，乙烯单体液化）。



因此，所得聚乙烯结晶度低（50-70%），密度也低（0.91-0.93），故常常被称为低密度聚乙烯（low density polyethylene, LDPE）。

聚乙烯是无毒的半透明蜡状材料，其电绝缘性能优越，化学稳定性好，耐酸、碱、和大多数有机溶剂。由于低密度聚乙烯的结晶度较低，使得其刚度和软化温度等都较低，但都具有良好的柔韧性、延伸性和透明性，而成为非常好的膜材料，大量用于农用薄膜、工业包装膜。除此之外，还可用于制造软管、中空容器及电线绝缘包层等。

(2) 聚氯乙烯

聚氯乙烯（PVC）是目前世界上仅次于聚乙烯的第二大塑料品种。工业上氯乙烯的聚合方法有悬浮、乳液、本体三种。

其中，悬浮法工艺成熟，后处理简单，目前世界上用该法生产树脂占总量80%以上。乳液法树脂（又称半糊状树脂）主要作人造革、墙纸等。本体法树脂的性能与悬浮法树脂类似，但纯度要高些，更适合作电气绝缘材料和透明制品。

氯乙烯在聚合过程中，很容易发生向单体的链转移反应，其速率很大，远远超过正常的终止速率，结果，聚氯乙烯的平均聚合度仅仅决定于氯乙烯的链转移常数 C_M ：

$$\overline{X}_n = \frac{R_p}{R_t + R_{tr,M}} \approx \frac{R_p}{R_{tr,M}} = \frac{1}{C_m}$$

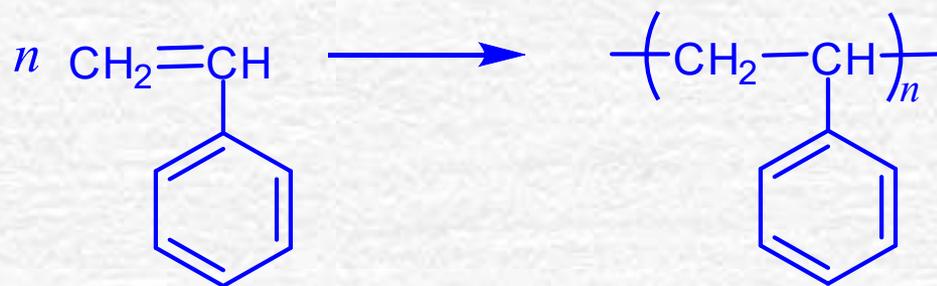
即仅与温度有关而与单体引发剂等浓度无关。

用途:

PVC的主要特点是耐腐蚀、阻燃、电绝缘性好，机械强度较高，其缺点是热稳定性差，受热易脱除氯化氢，因此加工时要加入金属氯化物和脂肪酸盐作为稳定剂。为适应不同的用途，可在PVC中添加一定量的增塑剂，加工成不同类型的产品。从柔软的薄膜、人造革、软管到硬质的板材、管材及容器。PVC薄膜可用于农用薄膜、包装膜、雨衣等。PVC板材、管材可用于建筑材料（门窗、地板等）和各种输送管道（水管、下水管道、通风管等）。

(3) 聚苯乙烯

聚苯乙烯（**Polystyrene, PS**）也是一种用途广泛的通用塑料，其产量仅次于聚乙烯及聚氯乙烯。苯乙烯的聚合反应一般采用本体聚合法和悬浮聚合法：

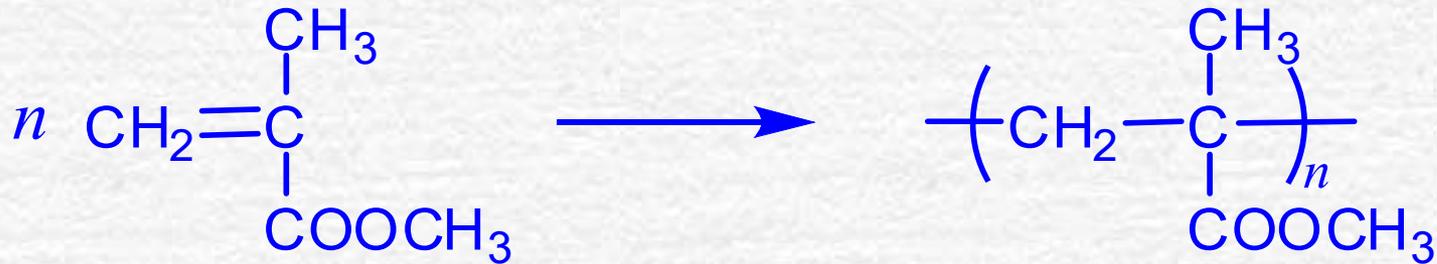


PS

聚苯乙烯无色透明，具有良好的刚性、光泽和电绝缘性，无毒无味，并能自由着色，广泛用于各种仪器零件、仪表外壳、保温材料（泡沫塑料）、食品包装容器及日常用品（如纽扣、梳子、牙刷及玩具等）。聚苯乙烯主要缺点是性脆、耐热性差。为了克服这种缺点，可采用橡胶接枝改性，由于橡胶的增韧作用，而获得抗冲击聚苯乙烯，未经改性的苯乙烯均聚物则称为通用级聚苯乙烯。

(4) 聚甲基丙烯酸甲酯

聚甲基丙烯酸甲酯（**PMMA**），俗称有机玻璃，主要用本体聚合合成：

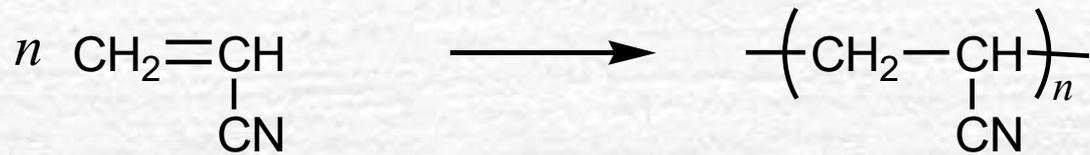


PMMA

有机玻璃透光率高达90%以上，比普通无机玻璃还好，相对密度为1.18，仅为普通玻璃的二分之一，机械强度和韧性是普通玻璃的10倍以上，耐冲击、不易破碎。主要缺点是表面硬度低，耐磨性较差，而且在80-90℃左右就开始软化变形。主要用作航空透明材料，如飞机风挡和座舱罩等，还广泛用于建筑的天窗、仪表防护罩、车窗玻璃、光学镜片及文具生活用品等。

(5) 聚丙烯腈

工业上生产聚丙烯腈 (PAN) 主要采用溶液聚合:



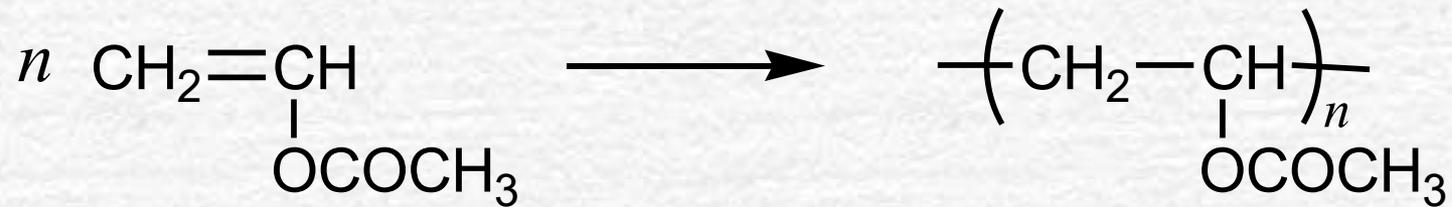
丙烯腈溶于水, 在水中以水溶性自由基引发剂引发聚合, 但聚合物不溶于水, 故是一个沉淀聚合。若用二甲基甲酰胺或硫氰酸钠水溶液作溶剂, 在AIBN引发下, 则是一个均相溶液聚合体系, 产物直接用于溶液纺丝制造聚丙烯腈纤维。

工业上为改进聚丙烯腈纤维的物性，往往加入少量其它单体与之共聚，如加-7%的丙烯酸甲酯改善纤维的松软性，加入-1.5%的衣康酸钠 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COONa})\text{CH}_2\text{COONa}$ 增强其染色性。

聚丙烯腈主要用于制造纤维，俗称腈纶，其外观和手感很像羊毛，故又称“合成羊毛”。腈纶突出的优点是耐光、耐候性好，仅次于含氟纤维而优于天然及其它合成纤维。

(6) 聚乙酸乙烯酯

聚乙酸乙烯酯（**Polyvinyl acetate, PVAC**）根据其用途，采用溶液聚合或乳液聚合法获得：



PVAC

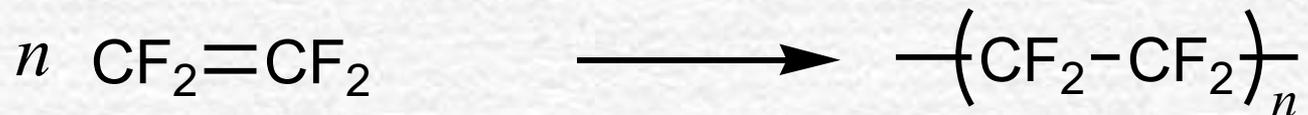
溶液聚合主要用于生产聚乙烯醇，采用甲醇作溶剂、AIBN为引发剂，在 -60°C 下进行聚合，得到的聚乙酸乙烯酯溶液可进一步醇解制备聚乙烯醇。

乳液聚合则用于生产涂料或粘合剂，作为涂料可用于纸张、织物及地板等的涂装；作为粘合剂（俗称白乳胶），可应用于木材、纸张或织物等多孔性材料的粘合。

(7)含氟聚合物

含氟聚合物是指由含氟烯烃单体聚合而得的产物，其中以聚四氟乙烯（PTFE）产量最大，用途最广。

聚四氟乙烯一般采用悬浮聚合法合成：



产物或是粉状树脂或是水分散液，前者熔体粘度很高，难以用热塑性塑料通常的加工方法成型，需采用类似“粉末冶金”的烧结成型工艺；后者可用糊状成型工艺。

聚四氟乙烯由于具有宽广的耐高低温性（-200-250℃），卓越的化学稳定性、电绝缘性、自润滑性、耐老化性和适中的机械强度，使其在化学设备、电线电缆、军事工业和家用器具（无粘性涂层）等行业中获得广泛的应用。

作业 P107

1.(7) (8), 6, 7