

自由基二元共聚合行为曲线的双坐标绘制与曲线彩色化

石建兵 *

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 自由基共聚合, 即将两种或两种以上的不同单体进行连锁加成聚合, 是《高分子化学》中重要教学内容。通过自由基共聚合可以改变聚合物的化学与物理等性质, 丰富聚合物的品种, 提高聚合物的使用性能; 而且, 可以作为研究单体及自由基活性的一种方法, 揭示聚合反应规律并预测新型聚合物合成的可能性。二元自由基共聚合是最简单的一种组合方式, 是研究共聚合的理想模型, 其共聚合行为丰富多样。本文对二元自由基共聚合行为曲线进行了彩色化处理, 在曲线上增加了不同形状的标识符号, 同时采用双坐标体系, 将二元共聚合行为的各种情况进行了讨论与分析, 方便本科生充分理解自由基共聚合基本原理以及共聚物组成的控制。

关键词: 自由基聚合; 二元共聚合; 曲线彩色化; 双坐标

在《高分子化学》的学习中, 自由基聚合是重要的一类聚合方法, 而自由基共聚合是丰富聚合物种类, 改善聚合物性能的有效手段。在潘祖仁先生主编的《高分子化学》^[1]教材中, 共聚合作为独立的一章进行阐述, 其重要性不言而喻了。在自由基共聚合中, 二元共聚合作为重要内容进行讲解。其中, 二元共聚合行为曲线, 即单体组成与共聚物的结构组成曲线众多, 不方便理解, 难以记忆, 是教学中的难点。尽管已有文献讨论二元自由基竞聚率与共聚行为类型关系^[2], 以及如何绘制二元共聚物组成曲线^[3]。但是, 对于学生在听课过程中充分理解这些曲线还是略显不足。本人根据多年的教学经验以及对作图工具的熟练使用, 将课本中的曲线图变为彩色图, 且用两套坐标同时表示出各自的组成变化, 方便了学生在课堂上理解二元自由基共聚合的基本特点, 利于学生掌握二元共聚合的核心要点。

1 基本参数定义

二元共聚物组成微分方程的推导, 定量地描述了共聚物组成与单体组成间的定量关系。其中, 将均聚和共聚链增长速率常数之比定义为竞聚率 r , 用以表征单体 M_1 和单体 M_2 的相对活性, 即: $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ 和 $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$, 其中, k_{11} 代表自由基 $M_1 \cdot$ 与单体 M_1 反应的链增长速率常数; k_{12} 代表自由基 $M_1 \cdot$ 与单体 M_2 反应的链增长速率常数; k_{22} 代表自由基 $M_2 \cdot$ 与单体 M_2 反应的链增长速率常数; k_{21} 代表自由基 $M_2 \cdot$ 与单体 M_1 反应的链增长速率常数。

此外, 还定义了某瞬间单体 M_1 占单体混合物的摩尔分数 f_1 , 即:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (1)$$

某瞬间结构单元 M_1 在共聚物中的摩尔分数 F_1 , 即:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (2)$$

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.01.008

收稿: 2019-08-31; 修回: 2020-04-26;

* 通讯联系人: 石建兵 (1978-), 博士, 副教授, 主要从事有机多功能材料合成及应用研究, 担任《高分子化学》、《超分子化学与材料》等本科生教学。E-mail: bing@bit.edu.cn.

将共聚物瞬时组成与单体组成间的定量关系式:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \times \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3)$$

转化为以摩尔分数表示的共聚物微分方程为:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (4)$$

2 曲线图讨论

(1) 两种极端理想情况 $r_1 = r_2 = 1$ 和 $r_1 = r_2 = 0$ 的曲线图

$r_1 = r_2 = 1$ 是理想共聚中的极端理想情况, 表示自由基 $M_1 \cdot$ 和 $M_2 \cdot$ 的自增长与交叉增长的概率完全相同, 即链增长过程中自由基与单体的活性都一样, 不分彼此。因此, 共聚物的组成与单体的组成完全相等, 即 $F_1 = f_1$, 如图 1 中的军绿线所示, 共聚物组成曲线是一条对角线, 也称为理想恒比共聚。例如, f_1 的值为 0.8, 则 F_1 的值也为 0.8; 此外, 通过两套坐标体系, 可以方便地理解此种情况下 $F_2 = f_2 = 0.2$, 方便学生理解二元共聚中的相互关系。

$r_1 = r_2 = 0$ 是严格交替共聚的情况, 表示自由基 $M_1 \cdot$ 和 $M_2 \cdot$ 不能与同种单体自增长, 只能与异种单体交叉增长。因此, 无论单体的配比如何, 共聚物组成均为定值 0.5, 是一条水平线, 如图 1 中的红色线所示, F_1 值与 f_1 无关。

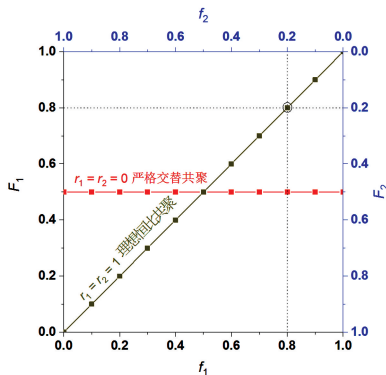


图 1 两种极端情况的共聚曲线

Figure 1 Dependence of the instantaneous copolymer composition F_1 on the initial comonomer feed composition f_1 for the indicated values of r_1 and r_2 , where $r_1 = r_2 = 0$ and $r_1 = r_2 = 1$

(2) 一般理想共聚情况 $r_1 \times r_2 = 1$ 且 $r_1 \neq r_2$ 的曲线图

一般理想二元共聚, $r_1 \times r_2 = 1$ 且 $r_1 \neq 1$ 时, 其以摩尔分数表示的共聚物微分方程为:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad (5)$$

在 $0 < r_1 < 1$ 取值范围内, 共聚物中 F_1 值处在恒比对角线的下方, 如图 2 中洋红色、绿色和橙红色曲线所示。例如, $r_1 = 0.1$, 则 $r_2 = 10$, f_1 为 0.8 时 F_1 只有 0.286, 可以充分理解单体 M_1 具有强烈共聚倾向。在 $r_1 > 1$ 取值范围内, 共聚物中 F_1 值处在恒比对角线的上方, 如图 2 中蓝绿色、紫红色和粉红色曲线所示。例如, $r_1 = 5$, 则 $r_2 = 0.2$, f_1 为 0.3 时, F_1 可以达到 0.682, 可以充分理解单体 M_1 具有强烈自聚倾向。

(3) 非严格交替共聚的情况 $r_1 = 0$ 或 $r_2 = 0$ 且 $r_1 \neq r_2$ 的曲线图

首先考虑 $r_1 = 0$ 且 $r_2 \neq 0$ 的情况, 可以将方程式(4)简化为:

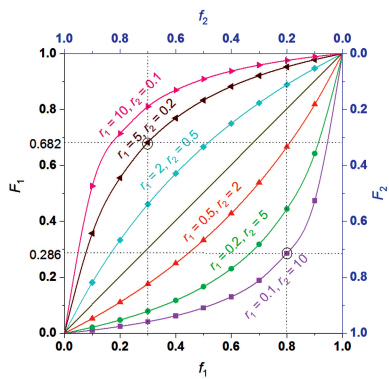


图 2 一般理想共聚曲线

Figure 2 Dependence of the instantaneous copolymer composition F_1 on the initial comonomer feed composition f_1 for the indicated values of r_1 and r_2 , where $r_1 \times r_2 = 1$

$$F_1 = \frac{f_1 f_2}{2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \tag{6}$$

无论 r_2 取何值($0 < r_2 < 1$ 或者 $r_2 > 1$),共聚物中 F_1 值处在水平线的下方,如图 3 中洋红色、绿色、橙红色和紫色曲线所示。

若 $r_2 = 0$ 且 $r_1 \neq 0$ 的情况,可以将方程式(4)简化为:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2} \tag{7}$$

无论 r_1 取何值($0 < r_1 < 1$ 或者 $r_1 > 1$),共聚物中 F_1 值处在水平线的上方,如图 3 中蓝绿色、紫红色、粉红色和深灰色曲线所示。

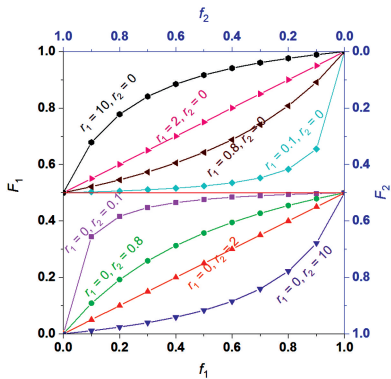


图 3 非严格交替共聚曲线

Figure 3 Dependence of the instantaneous copolymer composition F_1 on the initial comonomer feed composition f_1 for the indicated values of r_1 and r_2 , where $r_1 = 0$ or $r_2 = 0$

(4)非理想共聚的情况 $r_1 \times r_2 < 1$ 曲线图

在非理想共聚中,分为三种情况:第一种情况是 $r_1 > 1, r_2 < 1$,表明单体 M_1 倾向自聚,而单体 M_2 倾向共聚,曲线在对角线的上方,如图 4 中洋红色、和粉红色曲线所示。例如, $r_1 = 55$, 则 $r_2 = 0.01$, f_1 为 0.1 时 F_1 达到有 0.867,可以充分理解单体 M_1 具有强烈自聚倾向。第二种情况是 $r_1 < 1, r_2 > 1$,表明单体 M_1 倾向共聚,而单体 M_2 倾向自聚,曲线在对角线的下方,如图 4 中绿色和蓝绿色曲线所示。例如, $r_1 = 0.23$, 则 $r_2 = 1.68$, f_1 为 0.8 时 F_1 为 0.576,可以充分理解单体 M_1 具有的共聚倾向明显。第三种情况是 $r_1 < 1, r_2 < 1$,表明单体 M_1 和 M_2 都倾向共聚,该类曲线与对角线有一交点,该点的共聚物组成与单

体组成相等,称为恒比点,如图 5 中所示。恒比点的位置取决于 r_1 和 r_2 的相对大小。

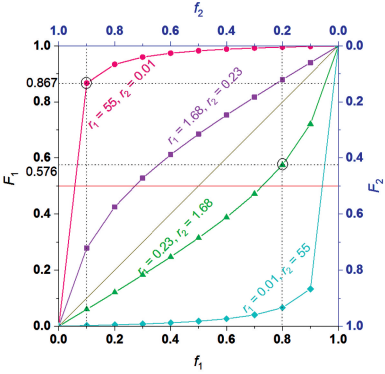


图 4 非理想共聚曲线

Figure 4 Dependence of the instantaneous copolymer composition F_1 on the initial comonomer feed composition f_1 for the indicated values of r_1 and r_2 , where $r_1 \times r_2 < 1$, $r_1 > 1$ and $r_2 < 1$ or $r_1 < 1$ and $r_2 > 1$

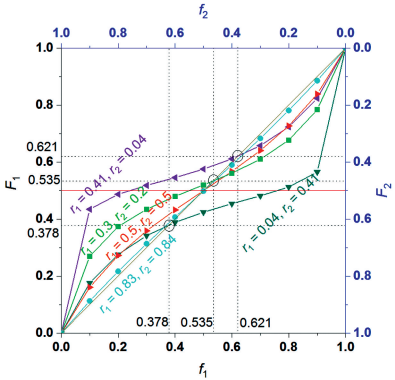


图 5 非理想恒比共聚曲线

Figure 5 Dependence of the instantaneous copolymer composition F_1 on the initial comonomer feed composition f_1 for the indicated values of r_1 and r_2 , where $r_1 \times r_2 < 1$, $r_1 < 1$ and $r_2 < 1$

(5)“嵌段”共聚 $r_1 > 1$ 、 $r_2 > 1$ 的曲线图

当 $r_1 > 1$ 且 $r_2 > 1$ 时,表明两种单体都倾向自聚,这类曲线也有恒比点,如图 6 所示。恒比点的位置

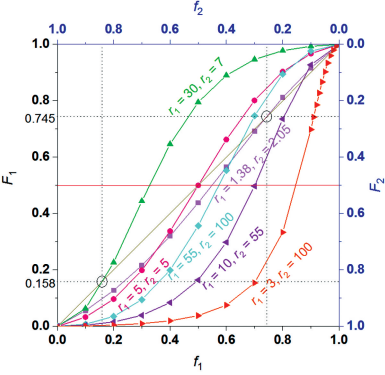


图 6 嵌段共聚曲线

Figure 6 Dependence of the instantaneous copolymer composition F_1 on the initial comonomer feed composition f_1 for the indicated values of r_1 and r_2 , where $r_1 > 1$ and $r_2 > 1$

与 r_1 和 r_2 的相对大小有关。若 $r_1 > r_2$ 则恒比点小于 0.5, 如 $r_1 = 30, r_2 = 7$ 时的恒比点为 0.158; 若 $r_1 < r_2$ 则恒比点大于 0.5, 如 $r_1 = 1.38, r_2 = 2.05$ 时的恒比点为 0.745; r_1 和 r_2 的值与 1 越接近, 曲线越靠近对角线。

3 结 束 语

自由基二元共聚合是共聚合的核心内容, 该部分内容的理解是学生掌握共聚合相关内容的关键。通过将不同类型的聚合行为曲线彩色化, 有利于学生理解该部分内容。本文中的彩色曲线图可以在附件中下载, 可供讲授《高分子化学》的教师在课堂中灵活使用。

参 考 文 献:

[1] 潘祖仁. 高分子化学(第五版), 北京: 化学工业出版社, 2011.
[2] 童彬, 徐玲. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(8): 185~187.
[3] 常海波, 程铁峰, 张普玉. 开封大学学报, 2010, 24(4): 94~96.

Double Coordinate System and Colorization of Binary Radical Copolymerization Behavior Curves

SHI Jian-bing*

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The radical chain copolymerization (RCCP) that two or more monomers are simultaneously polymerized in chain polymerization process is a very important content in Polymer Chemistry course. RCCP is significant for several considerations such as changing chemical and physical property of polymers, extending variety of polymers, and improving usability of polymers. In addition, RCCP provides a method for the reactivity of monomers and radicals, the principle of polymerization, and the possibility of a new polymer synthesis. The binary RCCP is the simplest combination, which is an ideal model for various copolymerization behaviors. In this paper, the behavior curves of binary RCCP were colorized for clarifying the relationship between two different monomers and different symbols were added into them. The curves were drawn by double coordinate system and different types of copolymerization behavior were discussed, which is very useful for the undergraduates to understand the mechanism of radical copolymerization and to control the copolymer composition.

Key words: Radical polymerization; Binary copolymerization; Colorized curves; Double coordinate system