

对自由基聚合反应中两种情况下聚合度分布的探讨

陈建兵, 金 琦

(池州学院材料与工程学院, 池州 247000)

摘要: 自由基聚合是高分子化学学习中的重难点。聚合速率、聚合度与聚合度分布都是重要的学习内容, 偶合终止、歧化终止及链转移都会使聚合度的分布有差异, 且相关文献和教材在链转移情况下对聚合度分布的影响分析的较少, 本文从自由基聚合度推导方法出发, 对自由基聚合涉及不同终止方式及链转移情况下的聚合度分布进行探讨。本文侧重于对存在链转移情况下的两种计算方式进行详细地分析, 并与实验结果进行对比, 从而说明两种计算方式的特点和造成偏差的原因, 得出了详细的理论结果, 以有助于初学者更好地理解和研究该部分的相关内容。

关键词: 聚合度分布; 偶合终止; 歧化终止; 链转移

聚合度分布是聚合物最基本的结构参数之一, 也是影响高分子材料的使用性质的主要因素之一, 对高分子材料的加工条件的控制也有重要意义。在自由基聚合反应中, 能导致自由基终止的方式为双基终止和单基终止, 且自由基的终止方式影响聚合度分布。其中, 双基终止又分为偶合终止和歧化终止, 以偶合终止为主比以歧化终止为主的自由基聚合反应的聚合度分布窄, 原因是偶合终止使不同长度的自由基链相互偶合, 使生成的聚合物有被平均化的趋势, 而歧化终止时分子链与原链自由基的聚合度相同, 聚合度分布比偶合终止时要宽^[1]。单基终止即链转移反应, 不能使反应真正终止。链自由基可以从单体、溶剂、引发剂等低分子或大分子上夺取氢原子或其它原子而终止, 而失去原子的分子成为自由基, 继续引发新链增长, 从而使体系中分子量更加不均一, 聚合度分布变宽。高分子的聚合度就是在这个过程中确定的, 多个高分子经历类似的过程, 形成的聚合度不同, 这就形成了聚合度分布。

1 应用 Flory 统计法推导聚合度

在自由基聚合中, 链增长和链终止是一对竞争反应, 在考虑链转移时链增长和链转移也是一对竞争反应, 可应用 Flory 统计法推导聚合度^[2]。

成键的概念为增长一步增加一个单元, 成键概率为 P , 即:

$$P = \frac{R_p}{R_t + R_p + \sum R_{tr}} \quad \text{成键概率} \quad (1)$$

终止一次, 聚合度不变, 则称为不成键。不成键概率为 $1-P$, 即

$$1-P = \frac{R_t + \sum R_{tr}}{R_t + R_p + \sum R_{tr}} \quad \text{不成键概率} \quad (2)$$

式中, 这里 p 不是反应程度。决定 p 的是链增长速率、链终止速率和链转移速率。(1)(2) 公式成立的假设条件为“自由基等活性”。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.03.009

收稿: 2016-8-10; 修回: 2016-12-05;

基金项目: 安徽省质量工程化学与材料创新实践基地 (2014sjjd029); 池州学院《高分子化学》校级精品视频课程 (2016xspkc02);

作者简介: 陈建兵 (1980—), 男, 教授, 从事高分子化学教学和高分子材料合成及加工。E-mail: chjb@czu.edu.cn.

在聚合过程中,多个活性中心形成多条高分子链,它们的聚合度分布受到概率的控制。在“自由基等活性”假设下,几乎同一时刻,同样的反应条件下,其控制聚合度分布的概率条件相同。即使在不同时刻,也可以认为控制聚合度分布的概率条件改变不大或相同,从而可以通过计算,推导出连锁聚合高分子聚合度的概率分布。

自由基等活性假定即为链自由基活性与链长基本无关,各步链增长反应的速率常数也相等,即 $k_{p1} = k_{p2} = k_{p3} = \dots = k_{px} = k_p$ 。设在自由基聚合体系中, $[M\cdot]$ 代表大小不等的自由基浓度 $[RM\cdot]$ 、 $[RM\cdot]$ 、 $[RM\cdot]$ 、 $\dots$ 、 $[RM\cdot]$ 的总和。从而推导出链增长速率方程为:

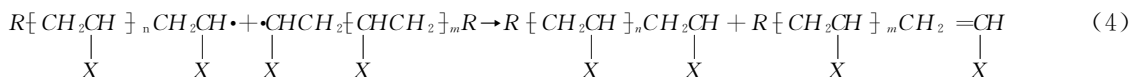
$$R_p = -\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_p = k_p[M] \sum_{i=1}^x [RM_i\cdot] = k_p[M][M\cdot] \quad (3)$$

成键概率、不成键概率均与链增长速率有关,故(1)、(2)公式成立需做“自由基等活性假定”。

1.1 歧化终止时的聚合度

在自由基聚合反应中,某自由基夺取另一自由基的氢原子或其它原子而终止的方式称为歧化终止。歧化终止的一大特征为大分子的聚合度和链自由基的结构单元数相同。

因此,歧化终止时,X-聚体的数量分布函数为:



$$N_x = N(1-P)P^{x-1} \quad (5)$$

歧化终止时,X-聚体的质量分布函数为:

$$\frac{W_x}{W} = N(1-P)^2 P^{x-1} \quad (6)$$

歧化终止时数均聚合度为:

$$\bar{X}_n = \sum x \frac{N_x}{N} = \sum x P^{x-1} (1-P) = \frac{1-P}{(1-P)^2} = \frac{1}{1-P} \quad (7)$$

质均聚合度为:

$$\bar{X}_w = \sum x \frac{W_x}{W} = \sum x^2 P^{x-1} (1-P)^2 = \frac{1+P}{1-P} \approx \frac{2}{1-P} \quad (8)$$

1.2 偶合终止的聚合度

在自由基反应中,两链自由基以共价键结合的终止方式为偶合终止,偶合终止的一大特点为:大分子链的聚合度是链自由基结构单元数的 2 倍。



令 y 为小于 x 的任意正整数,则 x -聚体可以看成由结构单元数为 $x-y$ 的链自由基与结构单元数为 y 的链自由基偶合而成的,故形成 x -聚体的概率为:

$$P^{x-y-1} (1-P) P^{y-1} (1-P)$$

又因形成 x -聚体的偶合方式可能有 $x-1$ 种,故 x -聚体的数量分布函数为:

$$N_x = (x-1) N_0 P^{x-y-1} (1-P) P^{y-1} (1-P) = (x-1) N_0 P^{x-2} (1-P)^2 \approx x N_0 P^{x-2} (1-P)^2 \quad (10)$$

由于 x 很大,所以可以将 $x-1$ 用 x 代替,令 N 为自由基聚合反应中的全部单体数,

因此,对于偶合终止,

$$N = \frac{N_0 (1-P)}{2} \quad (11)$$

$$N_x = \frac{N_0 (1-P)^3 P^{x-2}}{2} \quad (12)$$

从潘版《高分子化学》中有关函数表述可推导出^[2]:

偶合终止时数均聚合度为:

$$\overline{X}_n = \sum \frac{xN_x}{N} = \sum x^2 P(x-2)(1-P)^2 = \frac{2}{1-P} \tag{13}$$

质均聚合度为：

$$\overline{X}_w = \sum \frac{xW_x}{W} = \sum x^2 \frac{N_x}{N} = \sum x^2 \frac{(1-P)^3 P^{x-2}}{2} = \frac{3}{1-P} \tag{14}$$

1.3 链转移的聚合度

链转移导致原链自由基失去活性终止,形成稳定结构,同时产生新的小分子自由基,继续新链的增长,但因链转移而终止的链自由基形成的分子结构与以歧化终止方式终止的链自由基形成的分子结构是相同的,所以链转移的聚合度分布与歧化终止的聚合度分布相同,即：

数均聚合度为：

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-P} \tag{15}$$

质均聚合度为：

$$\overline{X}_w = \frac{1+P}{1-P} \tag{16}$$

2 无链转移情况下自由基反应中的聚合度分布

在不存在链转移的情况下,使自由基转变成大分子链从而终止反应的方式可以是歧化终止或偶合终止,而这两种双基终止方式会导致链自由基的聚合度与形成的大分子链聚合度有所不同,所以存在仅有偶合终止、仅有歧化终止、偶合终止与歧化终止同时存在的三种情况。在这三种情况下,聚合度的分布是不同的。

2.1 仅有歧化终止时的聚合度分布

数均聚合度为：

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-P} \tag{17}$$

质均聚合度为：

$$\overline{X}_w = \frac{1+P}{1-P} \tag{18}$$

因此,聚合度的分布为：

$$\frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = 1+P \tag{19}$$

2.2 仅有偶合终止时的聚合度分布

数均聚合度为：

$$\overline{X}_n = \frac{2}{1+P} \tag{20}$$

质均聚合度为：

$$\overline{X}_w = \frac{3}{1+P} \tag{21}$$

因此,聚合度的分布为：

$$\frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = 1.5 \tag{22}$$

2.3 偶合终止和歧化终止同时存在时,聚合度的分布

设:进行歧化终止时的自由基占总自由基数的分数为 D ,进行偶合终止的自由基占总自由基数的分数为 C (且 $C+D=1$),则数均聚合度为：

$$\overline{X}_n = \frac{D}{(D+\frac{C}{2})} \overline{X}_{n(歧化)} + \frac{\frac{C}{2}}{(D+\frac{C}{2})} \overline{X}_{n(偶合)} = \frac{2(D+C)}{(2D+C)(1+P)} \tag{23}$$

质均聚合度为:

$$\bar{X}_w = \frac{D}{(D + \frac{C}{2})} \bar{X}_{w(\text{歧化})} + \frac{\frac{C}{2}}{(D + \frac{C}{2})} \bar{X}_{w(\text{偶合})} = \frac{2D(1+P) + 3C}{(2D+C)(1-P)} \quad (24)$$

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{2(C+D)}{2D(1+P) + 3C} = \frac{2}{2D(1+P) + 3D} \quad (25)$$

3 存在链接转移情况下自由基反应中的聚合度分布

当体系中存在链转移时,终止方式除了有偶合终止和歧化终止,还存在转移终止。由于在链转移时讨论偶合终止和歧化终止两种双基终止同时存在的情况较为复杂,故下述内容以苯乙烯的自由基聚合为例,即只考虑偶合终止。

例如^[4],以过氧化叔丁基作为引发剂,60℃苯乙烯在苯中进行溶液聚合,苯乙烯浓度为 1mol/L,过氧化叔丁基浓度为 0.01mol/L,在初期引发速率为 $3.98 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 进行实验测得分子量分布为 1.67。

3.1 通过 Flory 概率分布法,求聚合度分布的宽度

由于

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t + \sum R_{tr}} \quad (26)$$

所以

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{R_t}{R_p} + \frac{\sum R_{tr}}{R_p} \quad (27)$$

R_p 可表示为在体系体积一定时,每秒中所消耗掉的单体数目; R_t 可表示为在体系体积一定时,每秒中通过双基终止而得到的大分子的数目; R_{tr} 可表示为在体系体积一定时,每秒中通过双基终止而得到的大分子的数目。对于一个特定的自由基聚合体系而言,链增长、链终止及链转移所需要的时间可看作相等,故由(26)(27)式得:

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t + \sum R_{tr}} = \frac{N_0}{n_1 + n_2} = \frac{N_0}{N} \quad (28)$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{R_t}{R_p} + \frac{\sum R_{tr}}{R_p} = \frac{n_1}{N_0} + \frac{n_2}{N_0} \quad (29)$$

注: N_0 为体系中单体总数目, n_1 为由双基终止得到的大分子数目, n_2 为由链转移得到的大分子数目, N 为体系中的大分子数。

双基终止需要的大分子数为 $N_0 \frac{R_t}{R_p}$, 即 $\frac{1}{\bar{X}_{n(\text{双基})}}$

链转移终止需要的分子数为 $N_0 \frac{\sum R_{tr}}{R_p}$, 即 $\frac{1}{\bar{X}_{n(\text{转移})}}$

所以,双基终止生成的大分子占总数的比率为 $m = \frac{\bar{X}_n}{\bar{X}_{n(\text{双基})}} = \frac{R_t}{R_t + \sum R_{tr}}$ (30)

转移终止生成的大分子占大分子总数的比率为 $n = \frac{\bar{X}_n}{\bar{X}_{n(\text{转移})}} = \frac{\sum R_{tr}}{R_t + \sum R_{tr}}$ (31)

$$\bar{X}_n = m \frac{2}{1-P} + n \frac{1}{1-P} \quad (32)$$

$$\bar{X}_w = m \frac{3}{1-P} + n \frac{1+P}{1-P} \quad (33)$$

注:聚合度为需要的单体总数与大分子数的比值。

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{m \frac{3}{1-P} + n \frac{1+p}{1-p}}{m \frac{2}{1-p} + n \frac{1}{1-p}} = \frac{3m + n(1+p)}{2m + n} \quad (34)$$

计算得聚合度分布为 1.52, 由于用 Flory 概率分布法测定聚合度分布时, 假定自由基是等活性的, 所以导致计算结果比真实值小。

3.2 通过 P 取极限值法求聚合度分布的宽度

设: 每个增长活性链在偶合前, 转移 x 次, 则此时体系中具有 x 个大分子和一根活性链, 则体系中共有 $(x+1)$ 条链, 在未发生链转移时, 初期的动力学链长为 ν , 则发生 x 次转移后, 在链转移后有新自由基能引发链增长, 此时分子链终止了, 但动力学链没有终止, 只有到偶合终止时, 动力学链才真正终止^[1], 所以对于一个链转移的大分子来说, 聚合度为 $\frac{\nu}{1+x}$ 。

而偶合终止形成的大分子的聚合度是链自由基结构单元数的两倍, 因此, 聚合度为:

$$\bar{X}_n = \frac{2\nu}{1+x} \quad (35)$$

但在假设的体系中只有一根活性链, 有 x 个大分子, 因此在体系中偶合终止总的聚合度数为:

$$\bar{X}_{n(\text{偶合})} = 0.5 \frac{2\nu}{1+x} \quad (36)$$

$$\text{链转移总的聚合度为: } \bar{X}_{n(\text{转移})} = x \frac{\nu}{1+x} \quad (37)$$

$$\text{因此体系的数均聚合度为: } \bar{X}_n = \frac{x \frac{\nu}{1+x} + 0.5 \frac{2\nu}{1+x}}{x + 0.5} = \frac{\nu}{x + 0.5} \quad (38)$$

进行链转移而导致终止的链为 x 条, 则链转移需要的单体总数为 $x\bar{X}_{n(\text{转移})}$, 在此体系中的唯一一根活性链只有与另一体系的活性链偶合成一条链才能终止, 故可认为该体系中进行偶合终止而得到的分子链为 0.5 条, 则偶合终止需要的单体总数为 $0.5\bar{X}_{n(\text{偶合})}$, 因此需要的单体总数为: $x\bar{X}_{n(\text{转移})} + 0.5\bar{X}_{n(\text{偶合})}$, 分子链数为 $x + 0.5$, 体系的聚合度为需要的单体总数与分子链数的比值, 故得到上式。

$$\text{因链转移的 } \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + P (0 < P < 1)$$

$$\text{令 } P \text{ 取极限值 } 1, \text{ 则 } \bar{X}_{w(\text{转移})} = \frac{2\nu}{1+x} \quad (39)$$

$$\text{偶合终止的聚合度的分布指数为: } \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1.5, \text{ 则 } \bar{X}_{w(\text{偶合})} = \frac{3\nu}{1+x} \quad (40)$$

同理, 在整个体系中,

$$\bar{X}_w = \frac{2 \frac{\nu}{1+x} + \frac{3\nu}{1+x}}{x + 0.5} = \frac{\nu(2x+3)}{(x+0.5)(x+1)} \quad (41)$$

$$\bar{X}_n = \frac{\nu}{x + 0.5} \quad (42)$$

$$\text{故该体系聚合度的分布指数为: } \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{2x+3}{x+1} \quad (43)$$

由此方法计算得到的聚合度分布为 1.75 比真实值偏大, 因为计算中设 $P=1$, 真实情况下成键概率因受终止速率和链转移速率的共同影响, 即 $P = \frac{R_p}{R_t + R_p + \sum R_{tr}} < 1$, 故真实值会小一点。

3.3 存在链转移时两种求算聚合度分布的比较

用 3.1 和 3.2 两种方法求算聚合度分布的范围与用 Carothers 法和 Flory 统计法求凝胶点的方式有相似之处。比较 Carothers 法和 P 取极限法求分子量分布宽度会发现用 Carothers 法和用取极限法求分子量分布宽度时分别将 $\bar{X}_n$ 、 P 作极限情况处理, 故计算结果都并非真实值, 且比真实值大。

比较用 Flory 法求凝胶点和用 Flory 概率分布法求聚合度分布的宽度则发现:用 Flory 法测得的 P_c 做了官能团等活性假设,用 Flory 概率分布法求聚合度分布的宽度时则做了自由基等活性假设,但实际上受体系浓度、黏度等因素影响官能团和自由基并非等活性,故计算结果都并非真实值,并且比真实值小。

4 结 论

用 3.1 和 3.2 两种方法求算聚合度分布,能得出聚合度分布的范围,大概地表征该体系的分散度,分布越宽,分子量越不均一。又可通过 P 取极限值法求出体系的聚合度分布的宽度为 $\frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = \frac{2x+3}{x+1} = 2 + \frac{1}{x+1}$, 得知体系中链转移次数增多,聚合度分布指数会有所减小。不足的是,Flory 概率分布法和 P 取极限值法求聚合度分布的宽度两种方法本身精确度的限制导致测得的聚合度只有数量级上的精确度,故不能得到聚合度分布指数的准确值,只能作为参考。

参考文献:

- [1] 董炎明,何旭敏. 高分子化学与物理习题汇编,北京:科学出版社,2013.
- [2] 潘祖仁. 高分子化学(第五版),北京:化学工业出版社,2003.
- [3] 王建国. 高分子通报,2006, 8:98~90.
- [4] 贾红兵. 高分子化学(第五版)导读与题解,北京:化学工业出版社,2013.

Discussion on Polymerization Degree Distribution for Radical Polymerization

CHEN Jian-bing, JIN Qi

(College of materials and engineering, Chizhou university, Chizhou, 247000, China)

Abstract: Radical polymerization is the important content to study the course of polymer chemistry. Polymerization rate, polymerization degree distribution and degree of polymerization are important goals of learning, and then disproportionation termination, coupling termination and chain transfer will contribute to different distribution of polymerization degree and the related documents and materials have less analyzed the influence for the polymerization degree distribution under the condition of chain transfer. Based on the method of free radical polymerization degree, the paper discusses the radical polymerization involving polymerization degree distribution of termination in different ways and chain transfer. This article focused on the two kinds of calculation of analysis in detail and compared with the experimental results, under the presence of chain transfer, then showed the characteristics of two kinds of calculation, the cause of deviation and the detailed theoretical results, in order to help beginners better understand and study the part of the related content.

Key words: Distribution of degree of polymerization; Coupling termination; Disproportionation termination; Chain transfer