

聚合反应工程中平均分子量及平均聚合度的分析讨论

韩莹¹, 赵文杰^{2*}

(1. 吉林建筑大学材料科学与工程学院, 长春 130118; 2. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012)

摘要:在《聚合反应工程》课程中, 聚合反应工程分析是该课程的重要一章, 平均分子量和平均聚合度又是该章的重点内容。正确理解和掌握其概念及各种数学表达式的内涵与物理意义, 对该知识点的学习乃至整个课程的学习都十分有益。本文首先依据类比法引出数均分子量的表达式, 接下来将数量换成重量则得重均分子量的表达式; 依据平均分子量、单体分子量以及平均聚合度之间的关系, 则又可分别得到数均及重均聚合度的表达式, 并就平均分子量及平均聚合度这一知识点所遇到的问题进行了详尽的分析讨论, 旨在使学生对平均分子量及平均聚合度能有系统、深刻的认识和把握。

关键词:聚合反应工程; 平均分子量; 平均聚合度; 单体; 分析讨论

在分子物理、分子化学以及化学反应工程等基础上, 聚合反应工程才得以发展, 是联接分子化学、高聚物合成工艺学以及化学反应工程的一座桥梁, 也是研究聚合物制造的一门学科^[1,2]。该课程的工程实践性极强, 它从工程实践的角度去分析不同聚合机理的反应在放大过程中所面临的操作、动态以及优化等问题, 是培养分子专业学生综合利用多种专业知识解决遇到的实际工程问题能力的关键课程。目前, 该门课程本身发展迟缓, 也不成熟, 许多理论抽象晦涩, 教材种类极少, 辅导教材极为有限, 致使教学内容短缺, 学生学习兴趣不够浓厚。因此, 学生在学习该课程时面临诸多的困难。聚合反应工程分析一章是在化学反应工程的基础上, 进行聚合反应工程分析, 其中, 平均分子量和平均聚合度是两个最重要的概念, 对于平均分子量及平均聚合度的涵义、公式推导的理解与掌握, 直接影响着以后对实际的聚合反应过程进行工程分析^[3]。而且, 平均分子量及平均聚合度又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能的重要因素之一, 对高分子材料的加工条件的控制也具有重要意义, 在实际上也能为生产控制提供依据^[4]。因此, 对平均分子量和平均聚合度进行分析讨论, 其理论和实际意义重大^[5]。本文以数均分子量为主线, 把重均分子量、数均聚合度及重均聚合度进行梳理与总结, 希望能够促进学生对聚合反应工程课程、聚合反应工程分析一章以及平均分子量及平均聚合度能有更系统、更深刻的理解与掌握^[6]。作者通过授课情况并结合自己的理解对平均分子量及平均聚合度总结归纳如下, 以便于教学交流。

1 平均分子量

对于小分子物质, 都具有确定的分子量, 如食盐的分子量就是 58.5, 但对聚合物来说它没有固定的分子量, 只能用平均分子量来描述, 主要有数均分子量和重均分子量。

1.1 数均分子量 ($\overline{M}_n$)

故名思义, 数均分子量是数量的平均值, 即分子量对分子的数量加权平均, 是从统计角度进行定义的, 依据定义可得其表达式为:

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.06.010

收稿: 2021-02-21; 修回: 2021-08-26;

基金项目: 吉林省教育科学“十三五”规划课题(课题编号 GH20112);

* 通讯联系人: E-mail: zhaowenjie@mail.ccit.edu.cn.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} M_j N_j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} \quad (1)$$

其中, N_j 为 j 聚体的分子数; M_j 为 j 聚体的相对分子质量。

下面对数均分子量进行分析讨论

(1) 如何更好地理解数均分子量及其表达式?

数均分子量, 从字面理解, 首先, 数均说明它的表达式应是分式形式。其中, 分母一定是分子数量; 而分子一定要含有分子量, 又因最终结果是分子量, 而分母是分子数量。所以, 只有分子含有分子数量, 才能与分母的分子数量约掉。具体来说分式的分子就是分子量对分子数量加权。综上所述: 数均分子量就是分子量对分子数量加权平均。所以, 依其名词就可直接写出其表达式。具体如(1)式所示。

(2) 数均分子量的公式是如何得到的?

这一问题在教材和参考书中均未见到, 在聚合物刚刚诞生之初, 人们对聚合物的理解非常肤浅, 所以更谈不上去理解数均分子量。所以, 在教学过程中, 对于刚接触聚合物时的学生很是迷茫, 教师也很困惑。可用类比的方法去解决这一问题, 即通过中学化学里求混合物的平均分子量的方法。例如求空气的平均分子量, 众所周知, 忽略惰性气体, 则空气中含 4 个体积的 N_2 , 1 个体积的 O_2 , 则空气的平均相对分子质量为:

$$\overline{M}_n = \frac{M_{O_2} \times N_{O_2} + M_{N_2} \times N_{N_2}}{N_{O_2} + N_{N_2}} = \frac{32 \times 1 + 28 \times 4}{1 + 4} = 28.8 \quad (2)$$

实际上就是空气的平均分子量等于氧气的分子量乘以氧气的分子数再加上氮气的分子量乘以氮气的分子数, 然后除以氧气和氮气的分子数之和。依据空气的相对分子质量的求法, 回过头来看, 聚合物的数均分子量的表达式就能很好理解了。聚合物实际是由一组同系物组成的混合物, 也就是说由 2 聚体, 3 聚体, 4 聚体, $\dots$, j 聚体, $j+1$ 聚体, $\dots$, 等组成。对应的分子数是 $N_2, N_3, N_4, \dots, N_j, N_{j+1}, \dots$, 对应的分子量是 $M_2, M_3, M_4, \dots, M_j, M_{j+1}, \dots$, 所以, 按求空气的分子量的方法, 即可得求出聚合物的平均分子量, 具体如(1-1)式所示。

$$\overline{M}_n = \frac{M_2 \times N_2 + M_3 \times N_3 + \dots + M_j \times N_j + \dots}{N_2 + N_3 + \dots + N_j + \dots} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} N_j M_j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} \quad (1-1)$$

1.2 重均分子量 ($\overline{M}_w$)

同理, 重均分子量就是重量的平均值, 即分子量对分子重量加权平均, 也是从统计角度进行定义的, 依据定义可得其表达式为:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} M_j W_j}{\sum_{j=2}^{\infty} W_j} \quad (3)$$

其中, W_j 为 j 聚体的质量。

下面对重均分子量进行分析讨论

(1) 如何更好地理解重均分子量及其表达式?

具体的分析过程与数均分子量完全相同, 只是把分子数换成重量即可。

(2) 重均分子量的公式是如何得到的?

可仿照数均分子量的公式, 把数量换成重量, 就可得到重均分子量的公式, 具体的理解过程与数均分子量相同。

2 平均聚合度

根据统计方法的不同,聚合度可有不同的表示方法,在这里只讨论常用的数均聚合度和重均聚合度。

2.1 数均聚合度

数均聚合度是指高聚物中平均一条大分子链所含结构(单体)单元的数量。有累积和瞬时之分。首先讨论累积数均聚合度。

2.1.1 累积数均聚合度($\overline{P}_n$) 依据数均分子量、单体分子量以及数均聚合度之间关系可求累积数均聚合度的表达式,下面从(1)式入手。

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} M_j N_j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j M_1 N_j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} = M_1 \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j N_j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} = M_1 \overline{P}_n \quad (4)$$

从(4)式可得累积数均聚合度的表达式:

$$\overline{P}_n = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j N_j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} \quad (5)$$

对恒容体系,上式的分子分母同时除以体积 V 可得:

$$\overline{P}_n = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j N_j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j N_j / V}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j / V} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j C_{P_j}}{\sum_{j=2}^{\infty} C_{P_j}} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j C_{P_j}}{C_P} \quad (5-1)$$

其中, j 表示 j 聚体中含有单体的个数,实际就是指聚合度, M_1 为单体的分子量, C_{P_j} 为 j 聚体的浓度, C_P 为聚合物的总浓度。

2.1.2 瞬时数均聚合度($\overline{p}_n$) 在进行聚合反应工程分析中,在聚合反应整个过程中为方便从工程角度考察分析单体浓度、聚合物浓度的变化,人们常引入“瞬时值”。在整个聚合反应过程中,在某一瞬间生成的聚合物的数均聚合度则称为瞬时数均聚合度,可由累积数均聚合度的公式求得瞬时数均聚合度($\overline{p}_n$),由(5-1)可得:

$$\overline{P}_n C_P = \sum_{j=2}^{\infty} j C_{P_j} \quad (5-2)$$

对(5-2)式两端进行微分则得瞬时数均聚合度:

$$\overline{p}_n dC_P = \sum_{j=2}^{\infty} j dC_{P_j} \quad (5-3)$$

对(5-3)式两端分别除以微元时间 dt ,变形可得:

$$\overline{p}_n = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j dC_{P_j} / dt}{dC_P / dt} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j r_{P_j}}{r_P} = \frac{r_M}{r_P} = \frac{r_{P1}}{r_P} \quad (6)$$

式中, r_M 为单体的消耗速率, r_{P1} 为链增长反应速率。

下面对数均聚合度进行分析讨论

(1) 如何理解和掌握数均聚合度的公式?

累积数均聚合度是数量的平均值,数均说明它的表达式也应是分式的形式。其中,分母是分子数量;分子应含有聚合度,而最终的结果是聚合度,而分母是分子数量,故分子也应含有分子数量,这使分母的分子数量约掉,具体来说分式的分子就是聚合度是对分子数量加权。综上可知:累积数均聚合度就是聚

合度对分子数量加权平均。因此,依其名词可直接得其表达式。

(5)式也是累积数均聚合度的定义式,也是其最原始最基础的公式。如果从上述的分析过程去理解和掌握累积数均聚合度的公式,就不用去死记硬背公式,或者说根本不用去记公式。只要一提起数均聚合度,就能联想到其表达式。而且,会受益终生。而死记公式一是费时费力,二是容易忘掉,三是由于公式很多而易混淆。

如(5-1)式所示,教材中给出的许多公式均是从基础公式衍生出的公式,这些公式不利于教师的备课和讲解,尤其对青年教师,他们第一次面对这些中间衍生公式,简直无从下手,只能照本宣科。这也是本人刚开始教学时的切身体会。另外,也不利于学生的理解、记忆与学习。

(2)如何理解与掌握瞬时数均聚合度及其公式?

瞬时数均聚合度是指某一瞬间生成的聚合物的平均聚合度,而累积数均聚合度是指一段时间内生成的聚合物的平均聚合度。在自由基聚合过程中,链增长反应所消耗的单体量远远大于链引发与链转移所消耗的单体,所以,单体的消耗速率可近似等于链增长反应速率。聚合物的生成方式有两种,一个是链终止反应,一个是链转移反应。(6)式中的分母 r_p 是聚合物生成的总速率,包括各种链终止和所有链转移反应生成聚合物的速率之和。

2.2 重均聚合度

重均聚合度是指单位重量的聚合物中所含结构(单体)单元的数量。也有累积和瞬时之分。

2.2.1 累积重均聚合度($\overline{P_w}$) 依据重均分子量、单体分子量以及累积重均聚合度之间关系可求累积重均聚合度的表达式,下面从(3)式入手。

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} M_j W_j}{\sum_{j=2}^{\infty} W_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j M_1 W_j}{\sum_{j=2}^{\infty} W_j} = M_1 \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j W_j}{\sum_{j=2}^{\infty} W_j} \quad (3-1)$$

从(3-1)式可得累积重均聚合度的表达式:

$$\overline{P_w} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j W_j}{\sum_{j=2}^{\infty} W_j} \quad (7)$$

教材中给出的累积重均聚合度的公式为:

$$\overline{P_w} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 C_{P_j}}{\sum_{j=2}^{\infty} j C_{P_j}} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 C_{P_j}}{\sum_{j=2}^{\infty} j C_P} \quad (7-1)$$

2.2.2 瞬时重均聚合度($\overline{p_w}$) 瞬时重均聚合度是指在某一瞬间生成的聚合物的重均聚合度,可由累积重均聚合度的公式求得瞬时重均聚合度($\overline{p_w}$),由(7-1)可得:

$$\overline{P_w} \sum_{j=2}^{\infty} j C_{P_j P} = \sum_{j=2}^{\infty} j^2 C_{P_j} \quad (7-2)$$

对(7-2)式两端进行微分则得瞬时重均聚合度:

$$\overline{p_w} \sum_{j=2}^{\infty} j dC_{P_j P} = \sum_{j=2}^{\infty} j^2 dC_{P_j} \quad (7-3)$$

对(7-3)式两端分别除以微元时间 dt ,变形可得:

$$\overline{p_w} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 dC_{P_j} / dt}{j dC_{P_j} / dt} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 r_{P_j}}{\sum_{j=2}^{\infty} j r_{P_j}} \quad (8)$$

教材中直接给出了瞬时重均聚合度的公式,即(8)式,而无重中间的推演过程,学生很难理解。

下面对重均聚合度进行分析讨论

(1)如何理解和掌握重均聚合度的公式?

具体的分析过程与数均聚合度完全相同,只是把数量换成重量即可。

(2)(7-1)式中 j^2 是如何得到的?

从(7-1)式中根本看不到重量的表述。所以,该式即不易理解,又不易记忆,只能死记硬背。而累积重均聚合度的最基础或最原始的公式应为(7)式。从该式出发采用由浅入深的教学法,则可得到许多衍生公式。(7-1)式正是从如下的推导过程得到的,具体过程如下:

$$\begin{aligned} \overline{P_w} &= \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j W_j}{\sum_{j=2}^{\infty} W_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j M_j N_j}{\sum_{j=2}^{\infty} M_j N_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j \times j \times M_1 N_j}{\sum_{j=2}^{\infty} j \times M_1 \times N_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 N_j}{\sum_{j=2}^{\infty} j N_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 N_j / V}{\sum_{j=2}^{\infty} j N_j / V} = \\ &= \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 C_{P_j}}{\sum_{j=2}^{\infty} j C_{P_j}} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 C_{P_j}}{\sum_{j=2}^{\infty} j C_P} \end{aligned} \quad (8-1)$$

3 结语

在平均分子量和平均聚合度这一知识点中,数均分子量是核心,是主线,抓住主线并深刻理解其本质,则依其表达式,将数量换成重量,就能得到重均分子量的表达式;依据平均分子量等于单体分子量乘以平均聚合度,则将平均分子量除以单体的分子量就能依次得到累积数均及累积重均聚合度的表达式;将累积聚合度的公式变形,然后分别对时间求导数,则可得到瞬时数均及瞬时重均聚合度。另外,从基础公式入手还能够得到许多衍生公式;从字面(或定义本身)出发则更容易正确理解和掌握平均分子量和平均聚合度的各种概念及其表达式;教材在这一知识点中只是直接给出衍生的公式,也未做推导,这实际上是不利于教师的备课与讲课,也不利于学生的理解、记忆与学习。

参考文献:

- [1] 史子瑾. 聚合反应工程基础. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 1991: 1~2.
- [2] Huang M R, Tao T, Li X G. Am J Phys, 2007, 9: 839~843.
- [3] 何卫东, 白如科, 潘才元. 高分子通报, 2010, 10: 116~119.
- [4] 龚兴厚, 张高文, 王小涛. 高分子通报, 2012, 10: 86~89.
- [5] 赵文杰. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7): 187~190.
- [6] 赵文杰. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(6): 178~181.

Analysis and Discussion of Average Molecular Weight and Average Degree of Polymerization in Polymerization Reaction Engineering

HAN Ying¹, ZHAO Wen-jie^{2*}

(1. *School of Materials Science and Engineering, Ji Lin Jian Zhu University, Changchun 130118, China;*

2. *Institute of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China*)

Abstract: In the course of polymerization reaction engineering, polymerization reaction engineering analysis is an important chapter of the course, and the average molecular weight and average degree of polymerization are the key contents of the chapter. Correctly understanding and mastering its concept and the connotation and physical meaning of various mathematical expressions to the study of this knowledge point and even the whole course is very beneficial. In this paper, the expression of number-average molecular weight is firstly derived by analogy method, and then the expression of weight average molecular weight is obtained by replacing the number with weight. According to the relationship of average molecular weight and molecular weight of monomer and the average degree of polymerization, and the expressions of the number average weight and the degree of polymerization were got respectively, and the knowledge of the average molecular weight and average polymerization degree were detailed analyzed and discussed, aiming to enable students to understand and grasp the average molecular weight and average polymerization degree systematically and profoundly.

Key words: Polymerization reaction engineering; Average molecular weight; Average degree of polymerization; Monomer; Analyzed and discussed