

《高分子化学》课程教学中关于自由基共聚合的几个难点解析

陈学刚*, 华 静, 胡海青

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042)

摘要: 自由基共聚合是涉及两种或两种以上的单体进行的自由基聚合, 在聚合物改性, 丰富聚合物品种, 研究单体和自由基的相对活性等方面具有重要的理论和实践意义。本文对自由基二元共聚的几个难点内容进行了深入解析, 并对教材部分内容进行补充讨论, 籍此厘清概念, 强化重点, 提高高分子化学教学水平。

关键词: 高分子化学; 自由基共聚合; 难点解析

引言

作为理论最为成熟的聚合机理, 自由基聚合历来是理论教学和实践教学的重点内容。自由基均聚合强调聚合速率和聚合度与单体浓度、引发剂浓度、温度等之间关系的动力学问题。而自由基共聚则重点讨论共聚物的组成与单体组成及单体活性之间的关系。共聚的主要内容涉及二元共聚组成方程的推导, 由于竞聚率的不同而形成的四种聚合类型, 共聚物组成与转化率之间的关系及组成的控制手段, 单体和自由基的相对活性以及 $Q-e$ 概念等核心模块。在作者的教学实践中, 发现学生初次接触这些理论和概念的时候, 往往存在概念模糊、思路不清、理解空洞而导致学习障碍。在教学过程中, 作者反复比对自由基均聚和共聚的联系和区别, 通过突出共聚主线索, 抓住共聚中的核心, 辨析共聚中的难点, 并将课堂教学和实验教学进行有机的相互渗透等一系列方法, 取得了较好的教学效果。本文拟对自由基共聚中的一些重点内容进行总结, 对涉及到的难点内容进行深入剖析, 以巩固自由基共聚的基本概念和基本理论, 提高高分子化学的教学水平。需要指出的是, 浙江大学潘祖仁教授编写的《高分子化学》教材不仅内容设计科学, 难度适中, 而且其内容涵盖面非常适合工科院校使用, 使用范围之广和使用历史之长都堪称高分子化学教材中的经典。作者的教学实践也是以该教材为主讲教材, 因此, 本文的讨论也多以此为展开。

1 共聚是重要的化学改性手段

从分子链结构来看, 共聚有无规共聚、交替共聚、嵌段共聚以及接枝共聚四种类型。从应用角度来说, 共聚是高分子改性的重要手段。在实际生产中, 能够获得的烯类单体的种类并不多, 因此如果仅是均聚物, 那么高聚物的种类将会非常少。例如, 100 种单体如果只能均聚, 那么只能得到 100 种聚合物。如果两两单体之间能够共聚, 将得到 $C_{100}^2 = 4950$ 种聚合物, 当然这还不考虑两两共聚的时候不同分子链结构和不同组成所形成的不同结构的聚合物品种。同样, 三元共聚将得 $C_{100}^3 = 161700$ 种聚合物, 同样不考虑其序列结构、分子链结构及不同组成所形成的聚合物种类。可见, 正因为单体和单体之间可以共聚, 而

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.02.011

收稿: 2015-04-09; 修回: 2015-06-09;

基金项目: 山东省精品课程(群)建设项目, 2014 年度青岛科技大学教学研究改革项目;

作者简介: 陈学刚(1974—), 男, 博士, 主要从事功能高分子的分子设计及合成研究工作, 主讲《高分子化学》、《功能与特种高分子材料》等课程;

* 通讯联系人, E-mail: xgchen@qust.edu.cn.

且不仅可以二元共聚,也可以三元、四元甚至是多元共聚,为化学改性聚合物提供了广阔的空间和无穷的可能性。因而在强调共聚的实践意义的时候,可以从一些经典的例子来说明这一问题。又如,乙烯和丙烯分别均聚的时候,得到的聚乙烯和聚丙烯均为塑料,而乙烯丙烯以适当比例进行共聚合时,却由于分子链变得不规整,破坏了结晶,增加了柔性,可以形成乙丙橡胶。又比如乙烯自由基均聚得到的聚乙烯为一种应用广泛的塑料,而醋酸乙烯酯均聚物往往作为粘合剂(白乳胶)来使用,二者的共聚物可以从树脂(EVA树脂)调整到胶粘剂。再如ABS树脂中,A为丙烯腈,其均聚物一般用作纤维(腈纶),B为丁二烯,其均聚物一般用作橡胶(顺丁橡胶),S为苯乙烯,一般用作硬质塑料。利用丙烯腈的耐腐蚀性、耐热性,丁二烯的韧性、低温延展性,苯乙烯的高强度、良好的加工流动性,三元共聚获得的ABS树脂则是一种兼具耐腐蚀、高强度及抗冲击等综合性能优异的聚合物材料。

2 共聚组成方程的推导

二元共聚物组成方程是共聚理论的核心内容,从理论角度说,二元共聚物方程解释共聚物组成的影响因素及规律,从应用角度来说,二元共聚物方程为特定组成共聚物的获得提供了依据,并为控制组成提供指导。在推导二元共聚物组成方程的时候,仍然要强调一些基本假定。在这些假定中,尤其要注意稳态假定。二元共聚的稳态假定尽管与自由基均聚的动力学方程的推导提到的稳态假定有相同之处。但实际上,要特别强调二者之间存在不同。均聚合动力学方程推导过程中,只涉及一种自由基,因此稳态假定即强调自由基的浓度保持恒定。然而在二元共聚中,体系存在两种自由基,因此,除了自由基总浓度 $[M_1 + M_2]$ 保持恒定外,要特别强调两种自由基的分浓度 $[M_1]$ 和 $[M_2]$ 也要保持恒定。在共聚合自由基链增长过程中,两种自由基 M_1 和 M_2 分别和两种单体 M_1 和 M_2 加成,因此一共有四种链增长方式,即:



注意观察就会发现,这两种自由基加成的过程中,与同种单体加成(式(1)和式(4)),并不会改变自由基的总浓度和该种自由基的分浓度,而与异种单体加成(式(2)和式(3)),不会改变自由基的总浓度,却会导致该种自由基的浓度降低,而导致另外一种自由基的浓度升高。也就是说,与异种单体加成意味着一种自由基向另一种自由基转变,这种互变尽管对自由基的总浓度不会产生影响,却会导致两种自由基的分浓度会变化。在共聚合理论中,稳态假定的第二层含义是两种自由基的分浓度保持恒定。可见,要实现这一假定,则两种自由基 M_1 与 M_2 之间互变的速率要相等。因此上述四个加成方程中,式(2)和式(3)的速率应该相等,即 $k_{12}[M_1][M_2] = k_{21}[M_2][M_1]$ 。此式成立的意义在于可以用一种自由基的浓度表示另外一种自由基的浓度,因此可以在方程推导过程中消去自由基浓度,简化了方程。

在教学过程中,应该指出该二元共聚组成方程推导的基本思路是:在某一时刻单体的消耗速率之比恰好就是那一时刻生成的共聚物中两种结构单元的组成比(见图1),即消耗的单体组成就是该时刻共聚物的组成。这一思路应该贯穿于整个共聚教学的始终,对后续知识点比如组成曲线及组成控制等的理解都是必要的。在推导二元共聚物组成方程的过程中,教材中尽管提到了“两单体消耗速率比等于两单体进入共聚物的摩尔比(m_1/m_2)”,并得出:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \quad (5)$$

但是对于初学者,强调“两单体的消耗速率比即为共聚物中两结构单元的组成比,也即此时二元共聚物的组成”更有必要。即共聚物的瞬时组成(F_1/F_2)就等于单体的消耗速率之比:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{d[M_1]/dt}{d[M_2]/dt} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \quad (6)$$

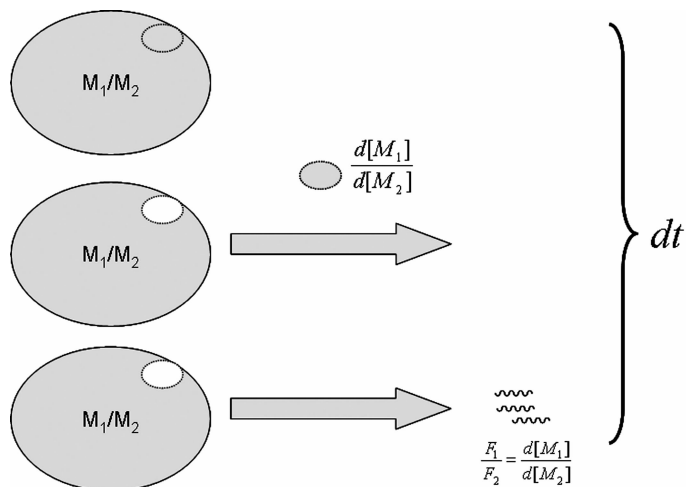


图 1 瞬时单体消耗及共聚物生成瞬间示意图

Figure 1 Schematic diagram of transient monomer consumption and copolymer formation

正是因为这样,下式二元共聚物组成经典方程才得以成立,而且需要特别强调的是,等式左边代表的是共聚物组成,等式右边包含单体组成和单体相对活性两因素。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (7)$$

显然,共聚物的组成不仅仅由单体组成来决定,而是由单体组成和单体的相对活性共同决定,即共聚物组成是单体组成和单体相对活性的函数。对于初学者,往往理解还是有一定难度。如果二元共聚物组成方程写成下式则更好理解。

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (8)$$

该式子明确共聚物组成的表达(F_1/F_2)。实际上,以该式推导以摩尔分率表示的共聚物组成方程[式(9)]也更自然。

$$F_1 = \frac{F_1}{F_1 + F_2} = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (9)$$

3 共聚组成曲线

应该指出的是,二元共聚物组成曲线,描述的是共聚物组成与单体组成之间的关系,而且是瞬时关系,即某一时刻单体组成将决定在该时刻生成的共聚物的组成。曲线的获得实际上就是来源于二元共聚物组成方程[式(9)]。对于一对特定的单体,温度一定的时候,则竞聚率就为常数。因此共聚物组成仅仅和单体组成有关,共聚物组成曲线描述的正是不同单体组成所对应的共聚物组成之间的关系($F_1 \sim f_1$)。而依据不同的单体对,则有不同的竞聚率组合。因此依照不同的竞聚率组合,把共聚合分为理想共聚、交替共聚、非理想共聚和嵌段共聚四种类型。这与前述分类有着截然不同,前述分类依据的是链结构的不同,是一种静态描述,而这里的分类,则针对的是不同聚合行为,是一种动态过程。

另外,教材中提到交替共聚的时候,对于严格的交替共聚($r_1 = 0, r_2 = 0$),共聚物中两种结构单元交替排列,不论单体配比如何,共聚物组成均恒定为:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad (10)$$

然而,从严谨性上来说,要注意其边界条件。实际上,当某种单体的摩尔百分含量为 0(或 1)的时候,由于其不能自聚,因此会得不到聚合物,就谈不上共聚物的组成了。即便对于不严格交替共聚($r_1 \neq 0, r_2 = 0$)

也是如此。因此,交替共聚的组成曲线图其边界点应为空心(见图2)。教学实践证明,这些细节的指出对帮助学生理解竞聚率的概念、单体组成与共聚物组成的关系、共聚曲线所要表述的核心思路等是很有帮助的。

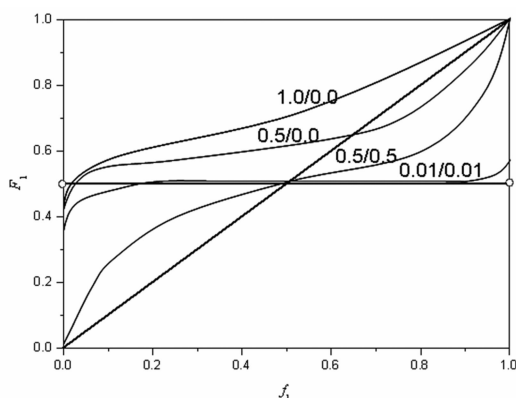


图2 交替共聚与非理想恒比共聚

Figure 2 Alternating polymerization and non-ideal constant copolymerization

应该指出的是,非理想恒比共聚实际上是介于交替共聚和理想恒比共聚之间的一种聚合。从曲线上看也是如此。竞聚率越接近于0,则越接近于交替共聚(0/0),竞聚率越接近于1,则越接近于理想恒比共聚(1/1)。而典型的非理想恒比共聚,其曲线位置也介于交替共聚和理想恒比共聚之间。

尽管从实际意义来说,两个竞聚率非常小(0.01/0.01)的时候,已经可以把其当作交替共聚处理。但是,从理论上讲,如果两竞聚率均不等于0且小于1,则都属于非理想恒比共聚,一定会存在恒比点,比照非理想恒比共聚恒比点的求取方法可以求取其恒比点。但是对于一个竞聚率为0,另外一个单体的竞聚率不为0的情况下,我们可以推导一下其存在恒比点的条件。实际上,恒比点的存在则取决于不为0的竞聚率其值的大小。这里我们假设 $r_1 \neq 0, r_2 = 0$ 。则

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (11)$$

恒比点的意义在于共聚物组成与单体组成相等,因此,如果存在恒比点,则

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (12)$$

因此,恒比点与竞聚率的关系为

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1}{1 - r_1} \quad (13)$$

由此可见,只有当 $0 \leq r_1 < 1$ 的条件下,才具有恒比点,而当 $r_1 \geq 1$ 时则不具恒比点(见图2)。

4 共聚组成与转化率之间的关系

强调二元共聚物组成方程是一种瞬时对应关系,对于理解组成与转化率的关系是非常重要的。应该指出,在前述理想共聚、交替共聚、非理想共聚及嵌段共聚几种共聚类型中,除了理想恒比共聚、交替共聚、非理想恒比共聚在恒比点投料以外,绝大多数情况下,共聚物组成均会随转化率的提高而发生变化。

对于交替共聚,两单体的竞聚率均为0,因此某一自由基只能和异种单体加成,因此,自由基链在增长的过程中总是在自由基 M_1 和和自由基 M_2 之间互变,因此,形成的共聚物其组成总是 $F_1 = 0.5$ 。有意思的是,尽管共聚物组成不会随转化率的提高而发生变化,但是其单体组成却具有不确定性。如果单体组成恰好是 $f_1 = 0.5$,则单体组成不会随转化率的提高而发生变化,如果 $0 < f_1 < 0.5$,则单体组成 f_1 会随转化率的提高而变小,如果 $0.5 < f_1 < 1.0$,则单体组成 f_1 会随着转化率的提高而增大。这一现象往

往往让许多初学者比较困惑。

既然共聚物组成等于瞬时消耗的两单体速率之比,因此,只要明确一点即可判定共聚物组成到底会不会随转化率提高而发生变化,那就是消耗的单体速率之比会不会发生变化。而消耗的单体速率比除了取决于两单体的活性,也取决于瞬时单体的组成。因此,对于一对既定的单体,在一定温度下,竞聚率一定,因此单体消耗速率比则完全只取决于单体的组成。如果单体组成随转化率的提高不发生变化,则共聚物组成就不会随转化率的提高而发生变化。当然这也可以用来判断如果共聚物组成发生变化的时候,其变化的趋势。如图 1 所示,如果消耗的那一小部分单体的组成与原始单体组成不一致,比如消耗的那部分单体组成比原始单体组成 f_1^0 大,则剩余的单体组成 f_1 则会变小,进而共聚物组成 F_1 也变小。而前已述及,一开始消耗的那部分单体组成恰恰为此刻得到的共聚物的组成 F_1^0 。因此,其实问题得以简化,即如果 $F_1^0 > f_1^0$, 则随着转化率的提高,共聚物组成 F_1 会变小。反之,则共聚物组成会变大。由此,不难判断,对于理想非恒比共聚,如果 $r_1 > 1$, 则曲线在对角线上方,因此,总存在 $F_1^0 > f_1^0$, 因此共聚物组成 F_1 会随着转化率的提高而变小,而当 $r_1 < 1$, 则曲线在对角线下方,总存在 $F_1^0 < f_1^0$, 因此共聚物组成 F_1 会随着转化率的提高而增大。同样,对于非理想恒比共聚,在恒比点前段,曲线也在对角线上方,存在 $F_1^0 > f_1^0$, 因此共聚物组成 F_1 会随着转化率的提高而变小,在恒比点后段,曲线在对角线下方,存在 $F_1^0 < f_1^0$, 因此共聚物组成 F_1 会随着转化率的提高而增大。

从应用角度出发,讨论组成随转化率的变化关系是为了对组成进行控制。因为如果共聚物组成会随转化率提高而发生变化,那么聚合早期、中期和后期不同阶段得到的共聚物其组成其实是不一样的,即存在组成的不均一性或存在组成的分布问题。尽管平均组成无异,但是组成均一的共聚物,其性能稳定可控,组成不均一,意味着共聚物将是由不同组成的共聚物组成的共混物,通常会导致共聚物的性能变差或者无法进行有效的性能预测、评估和调控。

对于共聚物组成的控制,教材中说得比较笼统。实际上可以总结为两种方法:(1)当共聚物组成与单体组成相差不大,也即 F_1^0 与 f_1^0 相差不大的时候,可以通过控制转化率的一次投料法。共聚物组成与单体组成相差不大,意味着随转化率的提高,消耗的单体组成与原始单体组成比较接近,因此短期内,体系的组成不会发生太大变化,则共聚物组成也不会发生太大变化,只有在高转化率的时候才会与预计组成有较大偏差。非理想恒比共聚在恒比点附近进行投料可采用此法,对于理想非恒比共聚或者是非理想非恒比共聚,如果在组成曲线与对角线比较靠近的区域投料也可以采用此法(见图 3)。当然,需要指出的是,恒比点附近及共聚物组成与单体相差不大这样的描述是一种比较粗略的概念,要结合实际应用的要求,如果实际组成对共聚物组成的均一度要求较高,那么所容忍的区域就窄一些,如果均一度可以宽一点,则相应的恒比点附近则可以稍远一些,不能绝对化。

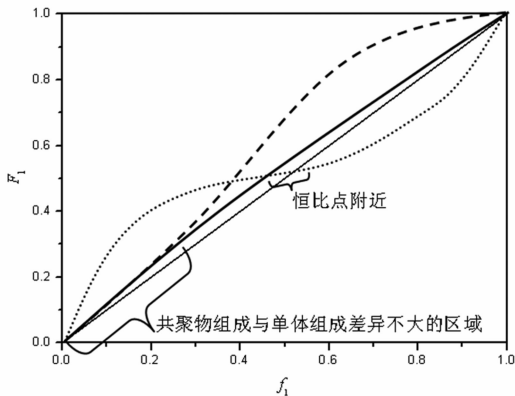


图 3 共聚物组成控制方法“控制转化率一次投料法”

Figure 3 Controlling method for copolymer composition: single feeding monomer with controlling conversion

(2)补加单体法。教材描述为补加活泼单体,有些局限,这一描述适合于 $r_1 > 1, r_2 < 1$ 的情况。实际上,以非理想恒比共聚为例,如果 $r_1 = 0.44, r_2 = 0.1$,可以求出其恒比点为 $F_1 = f_1 = 0.62$ 。如图4所示,如果我们在低于恒比点的前段投料,由于共聚物组成大于单体的原始组成 $F_1^0 > f_1^0$,因此共聚物组成 F_1 会随着转化率的提高而变小,导致其变小的原因是消耗的那部分单体组成大于原始单体组成,导致单体组成 f_1 随转化率的提高而变小。如果要维持组成 f_1 不变以维持 F_1 恒定,则应该补加 M_1 。然而,如果我们在高于恒比点的后段进行投料,则由于共聚物组成小于单体组成 $F_1^0 < f_1^0$,因此共聚物组成 F_1 会随着转化率的提高而增大,原因在于消耗的那部分单体组成小于原始的单体组成,导致单体组成 f_1 随转化率的提高而增大。因此,这种情况下要维持组成不变,其实应该补加单体 M_2 。显然不同的情况下,补加的单体种类是不一样的,不能以补加活泼单体一概而论。

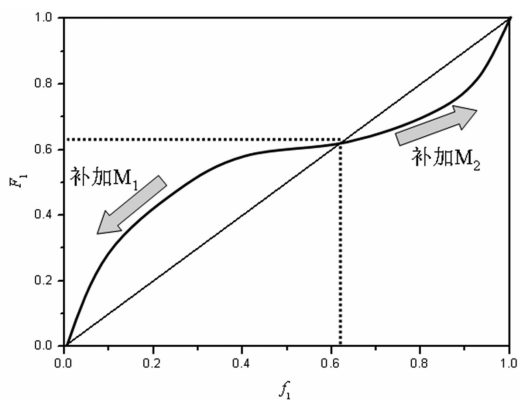


图4 共聚物组成控制方法“补加单体法”

Figure 4 Controlling method for copolymer composition: supplement to monomer

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学(第四版). 北京:化学工业出版社,2007.
- [2] G. Odian. Principles of Polymerization (4th edition). John Wiley & Sons, Inc., 2004.

The Analysis for the Difficulties of Radical Copolymerization in Teaching of *Polymer Chemistry*

CHEN Xue-gang*, HUA Jing, HU Hai-qing

(College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Radical copolymerization is the polymerization involved two or more monomers, which is important for polymer modification, enriching the varieties of the polymers, and study on relative activities of monomers and radicals. In the contribution, some difficulties are analyzed and the partial contents in textbook are discussed to elucidate some concepts, enhance emphases and improve teaching levels of polymer chemistry.

Key words: Polymer chemistry; Radical copolymerization; Difficulties analysis