

教 学

不同聚合机理的“聚合度”公式的讨论

王 峰^{*}, 任 琳, 童 彬

(安徽建筑工业学院材料与化学工程学院, 合肥 230022)

摘要: 从聚合反应的机理的角度, 聚合反应分为逐步聚合和连锁聚合两类。连锁聚合按照引发“活性种”的差异又分为自由基聚合和离子聚合。离子聚合分为阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合。这些是所有《高分子化学》教材编排的重要线索。本文以自由基聚合、离子聚合、逐步聚合和配位聚合的机理为线索, 进一步说明对《高分子化学》教材中关于聚合度公式的综合理解和融会, 旨在提高学生对于《高分子化学》重点内容和意义的认识 and 把握。

关键词: 高分子化学; 聚合度公式; 聚合机理

《高分子化学》是高分子相关专业的基础课程, 是高分子专业学生进入专业学习的第一门专业基础课程, 因此, 《高分子化学》的学习直接影响学生对“高分子”的特征认识的一个关键环节。聚合度是聚合物(高分子)的一个重要结构参数。聚合度的控制是贯穿《高分子化学》这门课程“教”、“学”一个重要的线索^[1]。聚合度的控制不仅仅是分子量大小的控制, 还包括对聚合度分布的控制。因此, 对不同聚合机理的聚合度控制方法的系统掌握对《高分子化学》学习具有很强的指导意义。在教《高分子化学》过程中需要不断明确: 聚合动力学, 包括聚合度, 建立在聚合机理探讨之上; 反过来, 动力学确定以后, 可用来验证机理。“机理与动力学”密切相关。

从聚合反应的机理的角度, 聚合反应分为逐步聚合和连锁聚合两类。连锁聚合按照引发“活性种”的差异又分为自由基聚合和离子聚合。离子聚合分为阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合。这些是所有《高分子化学》编排的线索。本文以机理为线索, 把不同聚合机理的聚合度计算和控制方法加以总结。

1 自由基聚合的聚合度

自由基聚合的特点是“慢引发、快增长、速终止、有转移”。这是推导其聚合度计算式一个重要基础。在自由基聚合的聚合度(X_n)的讨论中首先定义了一个动力学链长“ ν ”, 且

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

公式(1)的建立是的一个基础是“稳态”。“稳态”假设是其成立的一个重要前提。

$$X_n = \frac{R_p}{\frac{R_{tc}}{2} + R_{td}} = \frac{\nu}{\frac{C}{2} + D} \quad (2)$$

公式(2)中“ C ”和“ D ”分别表示偶合终止或歧化终止的分率。公式(2)也暗含一个假设, 就是“无转移”, 这点在学习中常常容易被忽视。这个公式是在聚合过程中无转移(或转移终止反应同正常终止反应相比可忽略)的聚合度计算公式。

基金项目: 安徽高等学校省级自然科学研究项目(KJ2009A148);

作者简介: 王峰(1969—), 男, 副教授, 从事高分子化学和高分子物理教学与研究, Email: wangfeng@aia.edu.cn, Tel:

13637052067.

$$\frac{1}{X_n} = \frac{R_i}{R_p} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,I}}{k_p} \frac{[I]}{[M]} + \frac{k_{tr,S}}{k_p} \frac{[I]}{[M]} \quad (3)$$

公式(3)是考虑了自由基转移反应对聚合度的一个影响。这里必须清醒的意识到,任何形式的“转移”都是对聚合度提高的“有害”因素,它们对聚合度的增加是“负”贡献。因为公式(3)左边是 X_n 的倒数。这个公式同时揭示了自由基聚合过程中存在的“竞争”反应,增长反应同终止反应的竞争,同转移(包括单体、引发剂和溶剂)反应的竞争。

自由基聚合的聚合度(X_n)的控制(或影响因素)是基于上述公式(3)展开的,但公式(3)所包含的假设和具体内涵则是在“教”和“学”必须反复强调的。公式(3)揭示自由基聚合的聚合度(X_n)控制(或影响因素)因素包括单体类型(浓度)、温度、引发剂类型(浓度)和溶剂类型(浓度)。

教材中一般也会提及向“大分子”转移。向“大分子”转移会影响聚合度,更重要的是导致分子链支化程度提高。

王久分教授曾经导出一个更完整的公式(4),这个公式完整的理解参见文献[2]。

$$\frac{1}{X_n} = \frac{1}{K'v} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,I}}{k_p} \frac{[I]}{[M]} + \frac{k_{tr,S}}{k_p} \frac{[S]}{[M]} \quad \text{式中: } K' = \frac{1}{\frac{C}{2} + D} \quad (4)$$

这里还需要说明一个问题,在自由基乳液聚合中,可以同时提高聚合速率和聚合度。聚合速率的高是由于其和乳胶粒浓度正相关,乳胶粒浓度高导致自由基浓度高,聚合反应就高;聚合度高是由于乳液聚合中引发的分子链自由基寿命长的缘故。

2 离子聚合度控制机理

离子聚合包括阴离子聚合和阳离子聚合。由于机理的不同,它们的聚合度控制方式不一样。

2.1 阴离子聚合的聚合度

活性阴离子聚合的“快引发、慢增长、无终止、无转移”。对于阴离子聚合,一个有价值的关于聚合度公式是:

$$X_n = \frac{[M]}{[M^-]/n} = \frac{n[M]}{[C]} \quad (5)$$

公式(5)成立的前提是所有的单体都参与聚合反应(也就是彻底反应结束时,聚合消耗所有的单体),所以数均聚合度就是单体总数除以分子链数。在潘祖仁教授主编的《高分子化学》第三版教材中给出的公式(6)。

$$X_n = \frac{n[M]_0 - [M]}{[C]} \quad (6)$$

公式(5)中的单体浓度 $[M]$ 是时间 t 的函数。在聚合反应中,单体浓度 $[M]$ 的衰减满足

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [C] t \longrightarrow \ln [M] = \ln [M]_0 - k_p [C] t \quad (7)$$

联立公式(6)和公式(7),可以知道聚合度也是“时间”的函数。在自由基聚合中,时间这个因素是忽略的,讨论的是在聚合很彻底的情况,也就是单体消耗完的情况。当然在自由基聚合过程中,聚合度也是时间的函数,而且单体浓度 $[M]$ 的衰减满足也是时间的一次函数。我们其实也可以联想自由基聚合的动力学链长“ $\bar{\nu}$ ”。由于不存在双基终止,阴离子聚合度(X_n)和动力学链长“ $\bar{\nu}$ ”的关系是 X_n 比“ $\bar{\nu}$ ”大1,而且阴离子聚合度得不出和自由基聚合度计算公式相似的结构也是由于不存在终止,“稳态”假设更无法建立。

2.2 阳离子聚合的聚合度

阳离子聚合的特征是“快引发、快增长、难终止、易转移”。阳离子聚合的聚合度的公式是:

$$\frac{1}{X_n} = \frac{k_t}{k_p[M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (8)$$

这个公式的理解和自由基聚合的聚合度计算公式可以进行关联,因为两个公式的结构相类似。公式结构的类似,意味着其机理具有共同的特点:阳离子聚合和自由基聚合都是连锁聚合;活性中心运用稳态处理;单体的消耗主要源于增长所耗而引发所耗单体忽略等。在阳离子聚合中没有向引发剂的转移,向单体和溶剂的转移是导致聚合度下降的主要因素;阳离子聚合中不存在自由基聚合双基终止,因此在公式(8)中的第一项和自由基聚合聚合度计算公式的第一项有区别。

3 逐步聚合的聚合度

逐步聚合的聚合度分两种情况,分别是反应的两种官能团相等和不相等的情况。

3.1 官能团相等

$$X_n = \frac{1}{1-P} \quad (9)$$

P (官能团反应程度)来表示聚合深度。 P 是官能团反应程度, $1-P$ 就是官能团的剩余程度,在自由基聚合中, P 是链增长的概率。公式(9)说明了聚合度 X_n 随反应程度增加而增加,同时也说明逐步聚合获得高聚合度的聚合物必须达到一定的反应程度,同时也说明官能团剩余很少。如聚合度要求达到100以上,官能团反应程度必须大于99.99%以上。公式(9)是个在逐步聚合的聚合度计算中普遍适用,在逐步聚合后面特定的条件的聚合度讨论中,聚合度总是通过公式(8)推导的。这里有个问题需要说明, P 在某个特定的聚合反应中是时间的函数;在可逆平衡聚合反应中也受限于聚合反应的平衡常数 K 。

$$X_n = \frac{1}{1-P} = \sqrt{K} + 1 \quad (10)$$

公式(10)是描述封闭反应体系可逆反应平衡时候的最大聚合度。采用高真空排除小分子可逆反应平衡时候的聚合度计算运用公式(11)。

$$X_n = \frac{1}{1-P} = \sqrt{\frac{K}{PN_w}} \approx \sqrt{\frac{K}{N_w}} \quad (11)$$

3.2 官能团不相等

$$X_n = \frac{(N_a + N_b) \frac{1}{2}}{[N_a + N_b - 2N_a P] \frac{1}{2}} = \frac{1+r}{1+r-2rP} = \frac{q+2}{q+2(1-P)} \quad (12)$$

公式(12)说明官能团不相等情况下,目标聚合物的聚合度控制需要考虑两个方面的因素 r 和 P 。参数 r 和 P 是两个独立的因素,参数 r 和 q 是两个关联的因素。这里在实际配方设计时候,首先考虑两官能团的比例,如果需要获得高聚合度的缩聚物,官能团的比例 r 必须接近1(也就是接近等官能团),在此基础上充分提高反应程度 P 。当然如果是制备聚合度不高的预聚物, r 可以通过需要的聚合度进行配比。

4 配位聚合

目前没有教材给出配位聚合聚合度的计算公式,本文不做讨论。

5 总结

按照聚合机理的线索,本文详细给出各种聚合机理的聚合度的计算公式。需要强调的是,这些聚合度计算公式的更大意义不是在于通过这些公式来计算获得聚合物的聚合度,而是这些公式给予我们在聚合工艺设计时的“参考”意义,在聚合度控制过程中具有方向性的指导。获得聚合物的聚合度需要实际测量,聚合度的控制工艺设计获得需要大量实验参数来确定,而不是根据上面的计算公式确定。

参考文献:

- [1] 陈雪萍, 李伯耿, 高分子通报, 2008, 6: 60~63.
[2] 王久芬, 徐宏妍, 高分子通报, 2004, 6: 83~86.

On the Equations of (X_n) “Polymerization Degree” of Different Mechanisms

WANG Feng, REN Lin, TONG Bin

(Department of Materials Science and Engineering, Anhui Institute of Architecture & Industry, Hefei 230022, China)

Abstract: Polymerization reaction can be classified to step-polymerization and chain-polymerization according to the polymerization mechanism. For difference of the active center, chain-polymerization is divided into free-radical polymerization and ion polymerization. Ion polymerization is including cationic polymerization、anionic polymerization and coordination complex polymerization. In this paper, equations of “polymerization degree” (X_n) in the course of “polymer chemistry” have been discussed detailed based on the clue of different mechanisms of of free radical polymerization、ionic polymerization、coordination polymerization and step polymerization. It aims at to improve students understand of key points of the course “polymer chemistry” and of the signficance of these equations of the (X_n).

Key words: Polymer chemistry; Equations of polymerization degree; Polymerization mechanisms