

自由基聚合中各种动力学参数的关系图解

陆 云

(南京大学化学系, 南京, 210008)

提要 自由基聚合中各实验可测值 (τ , R_p 和 $\bar{P}$) 和各速率常数 (k_i , k_p 和 k_t) 之间的关系可用三角形图解法予以阐明, 这有助于学生更好地理解记忆所授内容。

关键词 自由基聚合、动力学参数

在自由基连锁聚合反应中, 有五种不同类型的速率常数, 即引发、增长、终止、链转移和阻聚, 分别用 k_i 、 k_p 、 k_t 、 k_{tr} 和 k_z 表示之。当采用引发剂引发时, 可视 k_i 为引发剂分解速率常数 k_d ^[1]。在稳态条件下, 利用聚合反应实验数据可单独求出 k_d 值。例如, 固定温度条件, 测定不同时间 t 时的引发剂浓度变化, 以 $\ln \frac{[I]}{[I_0]}$ 对 t 作图, 求出直线

斜率即为 k_d 。然而, 其余四个速率常数 k_p 、 k_t 、 k_{tr} 和 k_z 的绝对值却无法通过一般的稳态假定下的自由基动力学方程或实验来求得。从链转移常数 C 这个角度出发, C 为实验可测值, 它是链转移速率常数与链增长速率常数之比, 即 $C = k_{tr}/k_p$ 。因此, 已知 C , 若再知 k_p , 则 k_{tr} 、 k_z 便可一呼即出了。

那么, 如何求 k_p 、 k_t 呢?

根据聚合速率 R_p 和动力学链长 ν 的求解公式:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\frac{R_i}{2} \right)^{1/2} [M]$$

$$\nu = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{(2R_i)^{1/2}}$$

$[M]$ 为单体浓度

若已实验测得引发速率 R_i 和聚合速率 R_p , 则可求出 $k_p/k_t^{1/2}$:

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = \left(\frac{2}{R_i} \right)^{1/2} \frac{R_p}{[M]}$$

在低转化率下, 单体浓度 $[M]$ 可视作不变; 若为引发剂引发, 从 $R_i = 2fk_d[I]$ 一式, 也可实验测定引发剂效率 f 及 k_d , 从而求出 R_i 。引发剂浓度 $[I]$ 在低转化率下, 也与 $[M]$ 一样, 可视作不变。同理, 若已实验测得 R_i 及平均聚合度 $\bar{P}$, 当链终止方式明确时, 动力学链长 ν 可从实测之 $\bar{P}$ 求出, 则也可进一步得到 $k_p/k_t^{1/2}$:

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

当 R_i 不方便测定时, 则由 R_p 和 ν 的求解公式联立消去 R_i , 通过实测 R_p 和 $\bar{P}$ 来求 $k_p/k_t^{1/2}$:

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

运用此式求解时, 终止方式必须确定。当双基结合终止时, $\bar{P} = 2\nu$; 而当双基歧化终止时, $\bar{P} = \nu$ 。

$k_p/k_t^{1/2}$ 只是一个相对比值, 欲求 k_p 、 k_t 的个别值, 必须借助于自由基寿命 τ 的介入。

自由基寿命 τ 的定义为自由基从产生到“死亡”所经历的时间, 即自由基的生存期。根据定义:

$$\tau = \frac{\text{自由基数目}}{\text{单位时间内自由基消失数目}}$$

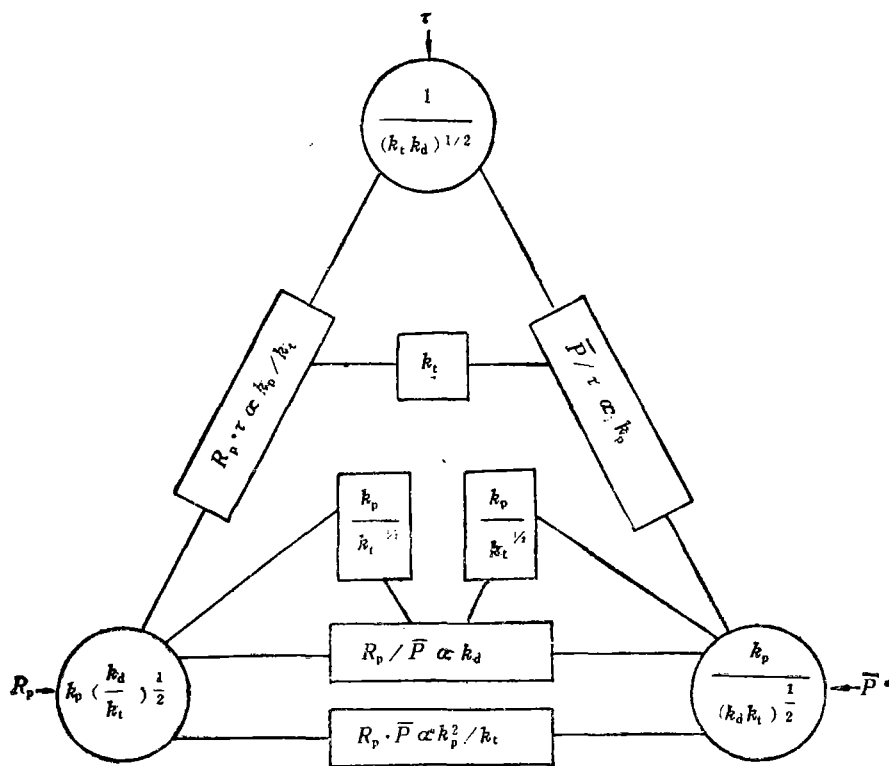
$$= \frac{[M\cdot]}{2k_t[M\cdot]^2} = \frac{1}{2k_t[M\cdot]}$$

稳态时, $[M\cdot] = R_p/k_p[M]$, 所以

$$\tau = \frac{k_p[M]}{2k_t R_p}$$

由此式可知, $k_p/k_t = \frac{2\tau R_p}{[M]}$, 若实验求得 τ 、 R_p , 则可得 k_p/k_t 。将 k_p/k_t 与 k_p^2/k_t (或 $k_p/k_t^{1/2}$) 之值相结合, 便可求出 k_p 、 k_t 的个别值了。

为了更好地理清 τ 、 R_p 、 $\bar{P}$ 及自由基聚合中各步基元反应的速率常数之间的各种关系, 我们可采用 Hiemenz 的图解法^[2]来加深理解。



* 三角形框图中的 $\bar{P}$ 均特指 $\bar{P}_n$ 。

这个大三角形的下端两角的圆圈内, 表明了 R_p 及 $\bar{P}$ 式中的各基元反应速率常数之间的关系, 即左圈内的 $k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2}$ 由 R_p

$= k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} f^{1/2} [I]^{1/2} [M]$ 一式中来。右圈

内的 $k_p / (k_d k_t)^{1/2}$ 由 $\bar{P} = \frac{k_p [M]}{2(f k_d k_t [I])^{1/2}}$ 一式

中来 (此处 $\bar{P} = \bar{P}_n$, 即体系是双基歧化终

止)。将这两个数据源相结合, 我们可以得出 R_p 、 $\bar{P}$ 与速率常数 k_d 或 k_p^2/k_t 的关系:

$$R_p \cdot \bar{P} = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t} \quad \text{即} \quad R_p \cdot \bar{P} \propto k_p^2 / k_t;$$

$$R_p / \bar{P} = 2f k_d [I] \quad \text{即} \quad R_p / \bar{P} \propto k_d$$

同理, 将这两个数据源再分别与 k_d 相结合, 则可各自得出 $k_p/k_t^{1/2}$, 即在引发剂效率 f 已测知, $[I]$ 、 $[M]$ 视作不变的前提下, 将实验所测得的 k_d 代入 R_p 或 $\bar{P}$ 式中, 均可求出

$k_p/k_t^{1/2}$ 值。这一层关系可在大三角内下方两个相邻小三角中得到反映。

在无法求解出 k_p 和 k_t 的个别值时, 我们从三角形顶端引入自由基寿命 τ 。

如何将 τ 直接与 R_p 、 $\bar{P}$ 联系起来呢? 根据链增长速率:

$$R_p = k_p [M \cdot] [M]$$

单体进入聚合物分子的速率可通过增长活性中心自由基的数目 $[M \cdot]$ 与单体加成到每个增长中心自由基上去的速率 $k_p [M]$ 之乘积求得。若 $k_p [M]$ 表示单位时间内加成的单体数目, 那么 $\frac{1}{k_p [M]}$ 则等于每个单体分子加

成到自由基上所需的时间。假如我们将聚合物链中的平均单体数 (即平均聚合度) 乘以每个单体加成到自由基上的时间, 便可得到自由基存活的时间, 即自由基寿命 τ :

$$\tau = \frac{\bar{P}}{k_p [M]}$$

这个式子中所表示的关系即 $\bar{P}/\tau \propto k_p$ ($\bar{P} = \nu$)。

由于 $\tau = \frac{k_p [M]}{2k_t R_p}$, 当引发剂引发时

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2}$$

代入 τ 式, 则

$$\tau = \frac{1}{2(fk_d k_t [I])^{1/2}}, \text{ 即 } \tau \propto \frac{1}{(k_t k_d)^{1/2}}.$$

τ 式中速率常数的关系示于三角形顶端圆圈内, 当它与三角形右下端圆圈内关系相结合, 则可求出 k_p 。

同理, 从 $\tau = \frac{k_p [M]}{2k_t R_p}$, 便知 $k_p/k_t =$

$\frac{2\tau R_p}{[M]}$, 此式将 τ 和 R_p 结合起来, 得 $R_p \tau \propto$

k_p/k_t 。这层关系通过三角形顶端圆圈内关系与三角形左下端圆圈内关系相结合后反映出来。

当 $R_p \tau \propto k_p/k_t$ 与 $\bar{P}/\tau \propto k_p$ 相结合, 则可求得 k_t 的个别值了。反之, 当一体系已知 k_t 时, 也可由 $k_p/k_t^{1/2}$ 与 k_t 的结合而求出 k_p 。

自由基聚合中各种动力学参数通过 Hiemenz 的三角形关系图联系起来, 可对学生在理解及记忆时起到积极的作用。

参 考 文 献

- [1] George Odian, "Principles of Polymerization", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981, 251, 198.
- [2] Paul, C. Hiemenz, "Polymer Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York, 1984, 372.

Schematic Way of Describing the Relationship between Various Kinetic Parameters in Free-Radical Chain Polymerization

Lu Yun

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Summary The relationships between various measurements (τ , R_p , and $\bar{P}$) and the rate constants (k_d , k_p and k_t) in free-radical chain polymerization were described by the triangular schema which plays an active role in helping students understand and remember the said contents.

Key words Free-radical chain polymerization, Kinetic Parameters