

教 学

数均聚合度计算的教学方法

郭 霖

(青岛大学纺织服装学院应用化学系, 青岛, 266071)

提要 结合笔者提出的线型缩聚中当量系数的新定义及引入缩聚体系单体平均官能度的新方法, 本文总结出了一套讲授数均聚合度计算问题的简明方法。

关键词 数均聚合度, 计算, 教学方法

1 引言

聚合物的聚合度, 特别是缩聚及自由基聚合中的数均聚合度的计算问题, 以及与之相关的一些计算问题, 是高分子化学课的重要内容, 也是学生在学习过程中不易搞清、容易出错的难点之一。笔者在数年的教学实践中, 先后探索出了可广泛成立的线型缩聚中当量系数的新定义^[1]及导入缩聚体系单体平均官能度的新方法, 并在此基础上探索、总结出了一套讲授数均聚合度计算问题的简明方法, 教学效果良好。

2 方法要点

2.1 针对体系, 讲清概念

2.1.1 对于不同的聚合体系, 计算聚合物的聚合度时, “聚合物”一词的内涵是有所差别的。对于自由基聚合等链式聚合, “聚合物”指的是体系中已聚合的部分, 即未聚合的那部分单体并未包括在内; 而对缩聚体系则不然, 对于缩聚体系, “聚合物”一词指的是某一瞬间(亦即达到某一反应程度 p 时), 体系中包括未聚合的单体及由单体聚合而成的产物在内的各种大小的分子, 即此时“聚合物”成了“反应混合物”的同义词。

2.1.2 在 高 分 子 化 学 课 程 阶 段, 自 由 基 聚 合 等 链 式 聚 合 (其 中 的 活 性 聚 合 除 外) 中 计 算 的 往 往 是 某 一 瞬 间、特 别 是 聚 合 初 期 的 某 一 瞬 间 所 生 成 的 聚 合 物 的 聚 合 度; 而 缩 聚 中 计 算 的 是 当 聚 合 进 行 到 反 应 程 度 p 时, 体 系 中 聚 合 物 (即 反 应 混 合 物) 的 聚 合 度。

2.1.3 缩聚及自由基聚合中, 数均聚合度

(X_n) 皆以结构单元计。当然, 在自由基等链式聚合中这与以重复单元计时结果相同。这样做的目的是为了便于导出并采用通式, 并避免引起混乱。

2.1.4 对于缩聚体系, 在讲单体平均官能度 $\bar{f}$ 时, 摒弃了传统的直接给出其定义(且要分官能团等物质的量及不等物质的量两种情况分别给出)的讲授方法, 而代之以在推导 Carothers 方程

$$X_n = \frac{2}{2 - p\bar{f}} \quad (1)$$

的过程中自然引出的方法, 以利于学生接受。在讲线型缩聚时, 为了使修正的 Carothers 方程

$$X_n = \frac{1 + \gamma}{1 + \gamma - 2\gamma p} \quad (2)$$

(式中 γ —— 当量系数)

能适用于任意配比的线型缩聚体系, 笔者提出了如下的当量系数 γ 的新定义:

$$\gamma = \left(\begin{array}{l} \text{起始时量少的那种官能团的总数} \div \\ \left[\begin{array}{l} \text{起始时量多的那种官能团的总数} \\ + \text{(单官能团物质提供的非活性链端数)} \end{array} \right] \end{array} \right)$$

并将此定义的建立放在方程(2)的推导过程中自然完成, 从而做到了在给出定义的同时给出定义的根据, 使学生既知其然, 又知其所以然。

2.1.5 对于缩聚体系, 还要特别讲清楚反应程度 p 总是以量少的那种官能团计。

2.2 设定体系, 导出通式

在上述讲清概念的基础上, 对于缩聚体系及自由基聚合等链式聚合体系分别在有关假设成立的前提下导出通式, 并用其解决各种与 X_n 相关的计算问题。

2.2.1 缩聚 要求通式适用于官能团等活性并无分子内(成环)反应的所有线型缩聚体系及凝胶点前的体型缩聚体系。但考虑到线型缩聚中估算产物端基的问题,又单独给出了适用于各种配比的线型缩聚体系的通式(2)。

2.2.1.1 线型缩聚 通过在方程(2)的推导过程中引入广泛成立的当量系数 γ 的新定义,使方程(2)成为可适应于任意配比的线型缩聚体系的通式。这里仅以其中一种典型体系为例给出推导过程。设体系由 2 官能度单体 aAa、bBb

及单官能团物质 Cb 各 $\frac{N_a}{2}$ mol、 $\frac{N_b}{2}$ mol 及 N_c mol 组成,其中 aAa 含有官能团 a, bBb 与 Cb 含有相同的官能团 b。则体系中 a 官能团的总数为 N_a mol, b 官能团的总数为 $(N_b + N_c)$ mol。若 $(N_b + N_c) \leq N_a$, 此种情况下反应程度 p 即为 b 官能团的反应程度 p_b , 任意反应程度 p 时有:

$$X_n = \frac{\frac{N_a}{2} + \frac{N_b}{2} + N_c}{\left[\frac{N_a}{2} + \frac{N_b}{2} + N_c \right] - (N_b + N_c)p}$$

分子分母同乘2

$$X_n = \frac{(N_a + N_b) + (N_b + N_c)}{(N_a + N_c) + (N_b + N_c) - 2(N_b + N_c)p}$$

并整理

$$X_n = \frac{1 + \frac{N_b + N_c}{N_a + N_c}}{1 + \frac{N_b + N_c}{N_a + N_c} - 2 \frac{N_b + N_c}{N_a + N_c} p}$$

分子分母同除 $(N_a + N_c)$

$$X_n = \frac{1 + \gamma}{1 + \gamma - 2\gamma p}$$

定义 $\gamma = \frac{N_b + N_c}{N_a + N_c}$

这样在推导方程(2)的过程中自然地引入了当量系数的定义,从而易为学生理解、掌握。

2.2.1.2 线型缩聚及凝胶点前的体型缩聚 设体系由 A_f 、 B_f 、 A_c 3 种单体组成,各为 N_A mol、 N_B mol、 N_C mol, 3 种单体的官能度分别为 f_A 、 f_B 、 f_C , 其中 A_f 、 A_c 两种单体含有相同的官能团 A, B_f 含有另外一种官能团 B。则体系中 A 官能团总数为 $(N_A f_A + N_C f_C)$, B 官能团总数为 $N_B f_B$, 体系中分子总数为 $(N_A + N_B + N_C)$ 。今仅以其中 $(N_A f_A + N_C f_C) \leq$

$N_B f_B$ 的情况为例给出推导过程:

当聚合进行到反应程度为 p 时,聚合物的

$$X_n = \frac{\text{体系中结构单元总数}}{\text{反应程度为 } p \text{ 时体系中的分子总数}}$$

$$= \frac{N_A + N_B + N_C}{(N_A + N_B + N_C) + (N_A f_A + N_C f_C)p}$$

分子分母同乘2并

$$\text{除 } (N_A + N_B + N_C) \quad \frac{2}{2 - 2 \frac{N_A f_A + N_C f_C}{N_A + N_B + N_C} p}$$

定义 $\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C}$

$$\frac{2}{2 - p\bar{f}}$$

这样,以上述简单体系的一种情况为例,在推导方程(1)的过程中自然地引入了缩聚体系中单体平均官能度 $\bar{f}$ 的定义,即:

$$\bar{f} = \frac{\text{非过量的那种官能团之总数的两倍}}{\text{初始时体系中的单体分子总数}}$$

亦即“平均每一单体分子中含有的真正能够参与反应的官能团的数目”。这样,使学生对 $\bar{f}$ 的出现不会感到突兀,对其含义也更易于理解。

2.2.2 自由基聚合 在解决自由基聚合产物 X_n 有关的计算问题时,通过具有普遍意义的典型体系导出了计算 X_n 的通式。考虑“双基终止且等活性、长分子链及稳态假设皆成立”的自由基聚合体系,设其双基终止中偶合、歧化终止的分率分别为 C 、 D , 则有:

某一瞬间生成的聚合物的

$$X_n = \frac{\text{产物中的单体单元数}}{\text{产物中的大分子数}}$$

$$= \frac{R_p}{R_{\text{polymer}}} \cdot \frac{R_p}{R_{\text{polymer, t}} + R_{\text{polymer, tr}}}$$

$$= \left[\frac{1}{2} R_{tc} + R_{td} \right] + \sum R_{tr}$$

$$= \left[\frac{C}{2} + D \right] \frac{R_p}{R_{ti} + (R_{trM} + R_{tri} + R_{us})} \quad (3)$$

式中 R_p ——聚合速率(由于长分子链假设成立,其即为链增长速率);

R_{polymer} ——聚合物的生成速率;

$R_{\text{polymer, t}}$ ——通过双基终止生成聚合物的速率;

$R_{\text{polymer, tr}}$ ——通过双基终止生成聚合物的速率;

$R_{\text{polymer, tr}}$ ——通过链转移生成聚合物的速率;

R_{tc} ——双基偶合终止的速率;

R_{td} ——双基歧化终止的速率;

$\sum R_{\text{tr}}$ ——各种向小分子的链转移反应的总速率;

R_{trM} ——向单体链转移反应的速率;

R_{trI} ——向引发剂链转移反应的速率;

R_{trS} ——向溶剂链转移反应的速率。

将(3)式转换成倒数则得:

$$\frac{1}{X_n} = \left[\frac{C}{2} + D \frac{R_i}{R_p} + \frac{R_{\text{trM}}}{R_p} + \frac{R_{\text{trI}}}{R_p} + \frac{R_{\text{trS}}}{R_p} \right] \quad (4)$$

再将 $R_p = k_p [M^\cdot][M]$ 、 $R_{\text{trM}} = k_{\text{trM}} [M^\cdot][M]$ 、 $R_{\text{trI}} = k_{\text{trI}} [M^\cdot][I]$ 、 $R_{\text{trS}} = k_{\text{trS}} [M^\cdot][S]$ 及 $C_M =$

$$\frac{k_{\text{trM}}}{k_p}, C_I = \frac{k_{\text{trI}}}{k_p}, C_S = \frac{k_{\text{trS}}}{k_p}$$

式中 $[M^\cdot]$ ——自由基浓度;

$[M]$ ——单体浓度;

$[I]$ ——引发剂浓度;

$[S]$ ——溶剂浓度;

k_p ——链增长速率常数;

k_{trM} ——向单体链转移速率常数;

k_{trI} ——向引发剂链转移速率常数;

k_{trS} ——向溶剂链转移速率常数;

C_M ——向单体链转移常数;

C_I ——向引发剂链转移常数;

C_S ——向溶剂链转移常数。

代入(4)式即得:

$$\frac{1}{X_n} = \left[\frac{C}{2} + D \frac{R_i}{R_p} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \right] \quad (5)$$

此即我们所需要的通式。之所以保留其中的 R_i 及 R_p 形式,是为了便于根据具体情况进行计算。通过(5)式我们即可解决各类与自由基聚合初期 X_n 有关的问题,达到事半功倍的效果。

至于正离子聚合,可用相似的方法导出通式,只不过没有了双基终止及有关问题;而对于无终止的负离子聚合,问题则相对较为简单,只不过要注意搞清楚活的大分子的浓度 $[M^-]$ 与活性链端的浓度 $[C]$ 之间的关系,由于问题相对比较简单,这里不再赘述。

3 结语

给出了一套讲授数均聚合度 X_n 计算问题的简明方法,运用此方法进行教学,可以收到事半功倍的效果,学生反映良好。

4 参考文献

- 1 郭霖. 高分子通报, 1996, (4)

A Method of Teaching the Calculation of the Number Average Degree of Polymerization

Guo Lin

(Dept of Appl Chem Qingdao Univ, Qingdao, 266071)

Summary A concise and explicit method of teaching the calculation of the number average degree of polymerization is given in this paper by summing up the author's teaching experience.

Key words Number average degree of polymerization, Calculation, Teaching method