

教 学

动力学链长与平均聚合度、自由基寿命之间的关系

张子勇

(暨南大学生命科学与技术学院化学系, 广州 510632)

摘要:自由基聚合是《高分子化学》学习的重要内容。其中动力学链长、平均聚合度、自由基寿命是三个重要的学术概念。理清三者之间的定量关系对于自由基聚合的理论学习颇有帮助。本文试图对这一内容进行讨论。

关键词:动力学链长; 平均聚合度; 自由基寿命

在《高分子化学》的学习中,“自由基聚合”一章中占有举足轻重的地位。原因有二:一是自由基的理论研究比较系统深入,甚至进入完善境地,可作为学习其它连锁聚合反应的比较和借鉴;二是自由基聚合方法在高分子的工业生产中应用较广,近80%的热塑性树脂产品都是通过这一聚合方法获得^[1]。

在“自由基聚合”中,聚合速率和聚合物的分子量是学习者应该掌握的重要内容,而聚合机理则是学习理解这些内容的桥梁。在分子量的讨论中,引出一个动力学链长的概念,初学者大多感到抽象,加之又要与平均聚合度和自由基寿命相联系,理清三者之间的定量关系多有困难。笔者根据多年讲授《高分子化学》课程的经验与体会,就这一内容进行探讨。

1 动力学链长概念的理解

动力学链长(kinetic chain length)是为了方便分子量的讨论,而引入的一个学术概念。动力学链长定义为,平均每个活性种从引发到终止所消耗的单体分子数,通常用 v 表示。

根据定义,动力学链长可由链增长速率与链引发速率之比求出:

$$v = \frac{R_p}{R_i} = \frac{\text{单位时间内消失的单体分子数}}{\text{单位时间内产生的活性种数}} = \text{平均每个活性种结合的单体分子数}$$

稳态时,链引发速率等于链终止速率, $R_i = R_t$, 故

$$v = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p[M\cdot][M]}{2k_t[M\cdot]^2} = \frac{k_p[M]}{2k_t[M\cdot]} \quad (1)$$

式中 k_p 、 k_t 分别为链增长速率常数和链终止速率常数; $[M]$ 、 $[M\cdot]$ 分别为单体浓度和自由基浓度。

这是动力学链长的基本关系式。关系式中涉及到自由基的浓度 $[M\cdot]$, 由于体系中自由基浓度很低,难以测定,可采用在聚合速率中类似的处理方法,将其消去。

由聚合速率方程, $R_p = k_p [M \cdot] [M]$, 得 $[M \cdot] = \frac{R_p}{k_p [M]}$, 代入(1)式, 得

$$v = \frac{k_p^2 [M]^2}{2 k_t R_p} \quad (2)$$

这是动力学链长与聚合速率的关系式。本体聚合时, 单体浓度可由一定温度下的密度求出, 若 k_p^2/k_t 和 R_p 已知, 则可求出动力学链长。

由稳态, $R_i = R_t = 2 k_t [M \cdot]^2$, 得 $[M \cdot] = \left(\frac{R_i}{2 k_t} \right)^{1/2}$, 代入(1)式得

$$v = \frac{k_p}{(2 k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{R_i^{1/2}} \quad (3)$$

这是动力学链长与引发速率的关系式。若 $k_p/k_t^{1/2}$ 和 R_i 已知, 同样可求出单体本体聚合的动力学链长。式(3)为动力学链长的普适方程, 适于不同链引发方式。将不同的引发速率方程代入(3)式, 可得到一组不同引发反应的动力学链长表达式。当引发剂引发, 引发剂分解为速率控制反应时, 则为下式。这是涉及单体和引发剂浓度, 以及诸常数的常用表达式。

$$v = \frac{k_p}{2(f k_d k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (4)$$

式中, f 为引发剂效率; k_d 为引发剂分解速率常数; $[I]$ 为引发剂浓度。

2 动力学链长与分子量的关系

聚合物的分子量常用平均聚合度表征。其中, 数均聚合度(number-average degree of polymerization)可用结构单元的数目($\bar{X}_n$)表示也可用重复结构单元的数目($\overline{DP}$)表示。对于烯类单体的连锁聚合反应, 两者的含义相同。链转移反应会影响到分子量, 因此, 考虑动力学链长与数均聚合度的关系时, 分两种情况讨论。

2.1 无链转移时的动力学链长

自由基聚合的终止反应主要为双基终止, 包括双基偶合和双基歧化终止。无链转移时, 动力学链长小于或等于数均聚合度。

双基偶合终止时, 两个动力学链长形成一个大分子, 则

$$v = \frac{1}{2} \bar{X}_n \quad (5)$$

双基歧化终止时, 每个动力学链长形成一个大分子, 则

$$v = \bar{X}_n \quad (6)$$

兼有偶合和歧化终止时, 数均聚合度介于 v 和 $2v$ 之间, 可按两种终止方式的比例计算 $\bar{X}_n$ 。方法如下:

设偶合终止分率为 C , 歧化终止分率则为 $(1-C)$

终止速率 R_t 表示单位时间内链自由基的消失数, 其中, 偶合终止速率为 $C R_t$, 歧化终止速率为 $(1-C) R_t$

偶合终止生成的大分子数为链自由基消失数的一半, 为 $C R_t / 2$

歧化终止生成的大分子数等于链自由基的消失数, 为 $(1-C) R_t$

数均聚合度等于链增长速率与大分子的生成速率之比

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{\frac{CR_t}{2} + (1-C)R_t} = \frac{\text{单位时间内消失的单体分子数}}{\text{单位时间内生成的大分子数}}$$

整理得,

$$\bar{X}_n = \frac{2v}{2-C} \quad (7)$$

即

$$v = \frac{2-C}{2} \bar{X}_n \quad (8)$$

此式可计算无链转移时,偶合和歧化终止方式占不同比例情况下的动力学链长。

2.2 有链转移时的动力学链长

当体系中存在向小分子(单体、引发剂、溶剂)链转移,链转移常数较大,且链转移后生成的自由基的活性足够继续引发单体进行链增长时,则动力学链长有可能大于平均聚合度。

此时,数均聚合度可由链增长速率与所有终止速率和链转移速率之比求出:

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{CR_t/2 + (1-C)R_t + R_{tr,M} + R_{tr,I} + R_{tr,S}} \quad (9)$$

整理,

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2-C}{2} \cdot \frac{1}{v} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (10)$$

式中, C_M 、 C_I 、 C_S 分别为向单体、引发剂、溶剂的链转移常数,是相应的链转移速率常数与链增长速率常数之比。经整理,存在链转移时的动力学链长可表示为

$$v = \frac{\frac{2-C}{2}}{\frac{1}{\bar{X}_n} - C_M - C_I \frac{[I]}{[M]} - C_S \frac{[S]}{[M]}} \quad (11)$$

对于特定的聚合体系,并不一定包括全部的链转移反应。如进行本体聚合,不存在向溶剂的链转移反应;若采用偶氮类引发剂,向引发剂的链转移反应可忽略。此时仅有向单体的链转移反应。则动力学链长可简单的表示为下式:

$$v = \frac{\frac{2-C}{2}}{\frac{1}{\bar{X}_n} - C_M} \quad (12)$$

此式包括经一次以上链转移后,链自由基进行双基偶合和双基歧化终止的情况。

若转移后的链自由基全部偶合终止, $C=1$, 则动力学链长为

$$v = \frac{1}{2 \cdot \left(\frac{1}{\bar{X}_n} - C_M \right)} \quad (13)$$

若转移后的链自由基全部歧化终止, $C=0$, 则动力学链长为

$$v = \left(\frac{1}{\frac{1}{\bar{X}_n} - C_M} \right) \quad (14)$$

事实上, (11)式可作为无论有无链转移反应的动力学链长的普适表达式。当无链转移时, 去掉链转移各项, 则变成(8)式。但必须明确使用该式有两个前提: 一是不考虑链自由基向大分子的链转移反应, 因为向大分子链转移的结果, 使得分子量的处理变得更为复杂。二是即使发生向小分子的链转移反应, 最终链自由基仍然是以双基偶合或双基歧化方式终止, 不存在链转移以外的单基终止反应。

以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯单体为例, 假定聚合物的平均分子量都为 10 万, 根据教材中提供的数据^[2](潘祖仁编《高分子化学》, 表 2-3、2-17), 按照(8)式和(12)式, 计算无链转移和有链转移的动力学链长。结果如表 1。

表 1 几种单体在有、无链转移情况下的动力学链长

单体	$\overline{M}_n$ 假定	温度, °C	C, %	$C_M \times 10^4$	$\overline{X}_n$	v 无链转移	v 有链转移
苯乙烯	100000	60	1	0.85	961	480	532
甲基丙烯酸甲酯	100000	60	0.15	0.18	1000	925	942
醋酸乙烯酯	100000	90	0 ^{a)}	2.80 ^{b)}	1163	1163	1724

(a): 90°C 聚合, 以歧化终止为主;

(b): 60°C 数据, 取自文献[3]。

可看出, 向单体转移常数较小时, 有链转移和无链转移的动力学链长之间变化不大, 且动力学链长小于数均聚合度; 当链转移常数增大时, 动力学链长将大于数均聚合度。

3 动力学链长与自由基寿命

自由基寿命(radical life), 即自由基从生到灭所经历的时间。常用 τ 表示。它可由稳态时的自由基浓度与自由基的消失速率之比求出。

$$\tau = \frac{[M \cdot]_s}{R_t} = \frac{[M \cdot]_s}{2k_t[M \cdot]_s^2} = \frac{1}{2k_t[M \cdot]_s} \quad (15)$$

下述例子可帮助理解这一概念。如: 某校化学系近年来维持本科学生人数在 600 名(相当于稳态自由基浓度), 每年毕业 150 名学生(相当于终止速率), 每年入学的学生人数与毕业人数相等(稳态), 问学生在校学习几年时间?

学生在校学习的时间 = 600(名) ÷ 150(名/年) = 4(年)

联立式(15)和式(1), 即可得到一个联系动力学链长和自由基寿命的重要关系式:

$$v = k_p[M]\tau \quad (16)$$

此式很有用, 动力学链长仅涉及到三个参数。单体浓度可由一定温度下的密度求出, 若 k_p 和 τ 已知, 则可简便地求出动力学链长, 再根据终止方式所占的比例, 可求 $\overline{X}_n$, 反之依然。另一方面, 如终止方式已知, 由实验测得 $\overline{X}_n$ 和 τ , 就可直接算出 k_p 。除了光闸法测得 τ 外, 最新的激光引发/终止法测定 k_p 值, 也采用类似式(16)的关系式。

其实, 根据增长速率方程也可直接导出(16)式。对于增长速率方程 $R_p = k_p[M \cdot][M]$, $k_p[M \cdot][M]$ 可以定义为一种单体每秒钟向 $[M \cdot]$ mol 的链自由基上加成的单体 mol 数, 则每秒钟加成到 1 mol 链自由基上的单体数为 $k_p[M]$ mol, $k_p[M]$ 也就是每秒钟加成到一个链自由基上的单体分子数。当自由基寿命为 τ 时, 加成到这个自由基上的单体分子数 $k_p[M]\tau$ 即为动力学链长。

参考文献:

- [1] 潘祖仁, 于在璋, 自由基聚合, 化学工业出版社, 1983, 北京.
- [2] 潘祖仁主编, 高分子化学(第二版), 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [3] Odian G, Principles of Polymerization(Second Edition), John Wiley & Sons, 1981, New York.

Relationship Among Kinetic Chain Length and Number-average Degree of Polymerization and Radical Life

ZHANG Zi-yong

(Department of Chemistry, Institute of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Radical chain polymerization is an important content to study the course of “Polymer Chemistry”. There are three significant scientific concepts, kinetic chain length and number-average degree of polymerization and radical life, in the chapter of the radical chain polymerization. A clear understanding for the quantitative relationship among them will conduce to study of the radical chain polymerization knowledge. These contents are discussed in this article.

Key words: Kinetic chain length; Number-average degree of polymerization; Radical life

(上接第 31 页)

Studies on the Circularly Polarized Luminescent Polymers

YAN Jia-guo, LIANG Hui, LU Jiang,

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In this paper, the authors reviewed the studies on the circularly polarized luminescent polymers in the recent years. Firstly, two techniques for the investigation of chiroptical properties, circular dichroism (CD) and circular polarization of luminescence (CPL), were introduced. And, three types of circularly polarized luminescent polymers were mainly reviewed, including polythiophenes, polyphenylenevinylenes and polyfluorenes. In the end, the authors proposed three possible ways to obtain highly circularly polarized luminescent polymers.

Key words: Circularly polarized luminescent polymers; Chiroptical properties