

自由基聚合中平均聚合度的学习

谷亚新

(沈阳建筑大学材料学院, 沈阳 110168)

摘要:自由基聚合是《高分子化学》课程的重要一章, 其中, 平均聚合度是自由基聚合微观动力学的重要研究内容。正确理解其概念, 掌握各种数学表达式的涵义, 对高分子化学的学习十分有益, 本文对不同终止和链转移情况下平均聚合度的表述方法进行了讨论。

关键词:高分子化学; 平均聚合度; 链转移反应; 动力学链长

自由基聚合是《高分子化学》课程的重要内容, 它侧重介绍自由基聚合机理及自由基聚合微观动力学, 聚合速率和分子量则是自由基聚合微观动力学里讲述的重点内容。通常, 用平均聚合度来表征聚合物分子量的大小, 它的大小直接决定了高分子材料的性能。平均聚合度是自由基聚合中一个十分重要的概念, 如何理解平均聚合度的涵义, 如何容易地推导出各种不同情况下平均聚合度的表达式, 是初学者面临的一个困难。本人结合自己的教学情况对此作以讨论。

1 平均聚合度的涵义

在自由基聚合反应中, 由于各种链长不等的活性链的终止几率不同, 所以产物分子量的大小不同, 即分子量是一平均值。通常用平均聚合度表征聚合物平均分子量的大小。常用的平均聚合度主要是数均聚合度。从聚合反应的动态角度看, 数均聚合度的意义可认为每生成一个聚合物分子所消耗的单体分子的平均数, 即

$$\begin{aligned}\text{数均聚合度} &= \frac{\text{单体分子转化数}}{\text{聚合物分子生成数}} \\ &= \frac{\text{单体分子转化数} / \text{时间}}{\text{聚合物分子生成数} / \text{时间}} \\ &= \frac{\text{单体的转化速率}}{\text{聚合物分子生成速率}}\end{aligned}$$

在聚合度很大的假设成立的前提下, 单体的转化速率可用增长阶段的速率表示, 即用 R_p 表示: 聚合物分子的生成反应除了正常链终止反应外(假设链的终止是双基终止过程, 即双基偶合和双基歧化终止), 还有各种链转移反应, 所以聚合物的生成速率应由正常链终止形成聚合物的速率和链转移反应生成聚合物的速率之和表示。

(1) 正常链终止: 双基偶合 $M_n \cdot + M_m \cdot \rightarrow M_{n+m}$

双基歧化 $M_n \cdot + M_m \cdot \rightarrow M_n + M_m$

上述基元反应中, $M_n \cdot$ 和 $M_m \cdot$ 分别代表链长不等的自由基, M_{n+m} 代表双基偶合终止生成的聚

作者简介: 谷亚新(1969—), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事高分子化学的教学及高分子材料的研究工作;
E-mail: gyxin_2000@sohu.com

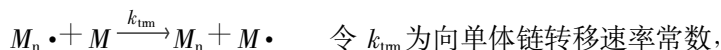
合物链段; M_n 和 M_m 代表双基歧化终止生成的聚合物链段。若用 R_{tc} 、 R_{td} 分别代表链自由基偶合终止和歧化终止的速率, 从链终止基元反应可以看出, 两个链自由基经偶合终止形成一个聚合物分子, 所以偶合终止生成的聚合物的速率可表示成 $R_{tc}/2$, 歧化终止中两个链自由基终止成两个聚合物分子, 所以可用 R_{td} 表示该步反应聚合物的生成速率。可见, 正常链终止, 聚合物的生成速率可表示成 $R_{tc}/2 + R_{td}$ 。

(2) 链转移终止

在自由基聚合中, 链自由基 $M_n \cdot$ 可能存在向某些低分子(如单体 M 、引发剂 I 、溶剂 S) 或大分子的转移反应, 从而生成相应的链段 M_n 和相应的自由基(如单体自由基 $M \cdot$ 、引发剂自由基 $I \cdot$ 、溶剂分子自由基 $S \cdot$)。

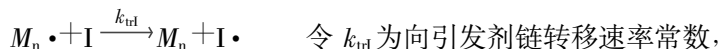
如:

① 向单体转移, 反应如下



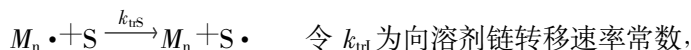
$$\text{则向单体链转移速率 } R_{tm} = k_{tm} [M \cdot] [M] \quad (1)$$

② 向引发剂转移



$$\text{则向引发剂链转移速率 } R_{ti} = k_{ti} [M \cdot] [I] \quad (2)$$

③ 向溶剂转移



$$\text{则向溶剂链转移速率 } R_{ts} = k_{ts} [M \cdot] [S] \quad (3)$$

④ 向大分子转移, 一般不影响分子量, 故暂不考虑。

可见, 若以上各链转移反应都存在, 每个链自由基经转移反应后都形成一个聚合物大分子, 则转移反应形成的聚合物生成速率可表示为 $R_{tm} + R_{ti} + R_{ts}$ 。

综合式(1)、(2), 瞬间的平均聚合度 $\bar{X}_n$ 应定义如下:

$$\bar{X}_n = R_p / (R_{tc}/2 + R_{td} + R_{tm} + R_{ti} + R_{ts}) \quad (4)$$

2 讨论平均聚合度的各种表达形式

2.1 引入 $\bar{X}_{n_0}$ 的平均聚合度的表达形式

$$\text{设 } \bar{X}_{n_0} = R_p / (R_{tc}/2 + R_{td}) \quad (5)$$

则 $\bar{X}_{n_0}$ 为无链转移情况下, 正常的链终止(双基偶合和歧化)生成的聚合物的平均聚合度, 将(4)式取倒数, 整理得:

$$1/\bar{X}_n = 1/\bar{X}_{n_0} + (R_{tm} + R_{ti} + R_{ts})/R_p \quad (6)$$

$$\text{因为链增长速率 } R_p = k_p [M \cdot] [M], \quad (7)$$

式中 k_p 为链增长速率常数, 所以将式(1)、(2)、(3)、(7)代入(4), 整理得:

$$1/\bar{X}_n = 1/\bar{X}_{n_0} + k_{tm}/k_p + k_{ti}[I]/k_p[M] + k_{ts}[S]/k_p[M] \quad (8)$$

令 C 为链转移常数, $C = k_{tr}/k_p$, 则向单体、向引发剂、向溶剂的链转移常数可分别记作 $C_M =$

k_{trM}/k_p , $C_I = k_{trI}/k_p$, $C_S = k_{trS}/k_p$, 所以(8)式可化简成如下形式:

$$1/\bar{X}_n = 1/\bar{x}_{n_0} + C_M + C_I[I]/[M] + C_S[S]/[M] \quad (9)$$

简记作:

$$1/\bar{X}_n = 1/\bar{x}_{n_0} + \sum C_i[i]/[M] \quad (10)$$

式中, i 表示转移的物质, 如单体、引发剂、溶剂或分子量调节剂等。存在向何种物质的转移, 式(10)就相应地取哪些项, 式(10)可作为平均聚合度的一通用表达式, 简单易记。

2.2 引入动力学链长(v)的平均聚合度的表达形式

为了讨论问题的方便, 引入了动力学链长, 它是一个学术概念, 其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, 定义式为 $v = R_p/R_t$, 稳态假设成立下, 又可表示成 $v = R_p/R_t$, 式中 R_i 、 R_t 分别代表链自由基的引发速率和终止速率 ($R_t = R_{tc}/2 + R_{td}$)。

因为 $\bar{x}_{n_0} = R_p/(R_{tc}/2 + R_{td})$,

将分子、分母项同时除以 R_t 得到

$$\bar{x}_{n_0} = v/[(R_{tc}/2 + R_{td})/R_t]$$

令

$$R_{tc}/R_t = C, R_{td}/R_t = D,$$

则

$$\bar{x}_{n_0} = v/(C/2 + D) \quad (11)$$

上式中 C 、 D 分别代表正常链终止中双基偶合和双基歧化的分率。联立式(10)、(11)得到用动力学链长表示的平均聚合度, 即

$$1/\bar{X}_n = (C/2 + D)/v + \sum C_i[i]/[M] \quad (12)$$

式(12)作为平均聚合度的又一通用表达式, 计算中用起来十分方便。

其中, 动力学链长又有以下几种不同的表达方式:

①定义式: $v = R_p/R_t = R_p/R_t$ (稳态假设成立下) (13)

②其它形式: 将 $R_p = k[M\cdot][M]$, $R_t = 2k_t[M\cdot]^2$ 代入 $v = R_p/R_t = R_p/R_t$ 中, 整理得:

$$v = k_p[M]/(2k_t[M\cdot]) \quad (14)$$

式中, k_t 为链终止速率常数; 因长链自由基浓度 $[M\cdot]$ 可以有不同的表示方法, 因此可得到动力学链长的几种不同的表达形式。

方法1: 由 $R_p = k_p[M\cdot][M]$, 得到 $[M\cdot] = R_p/k_p[M]$, 代入式(14), 得

$$\text{形式1: } v = k_p^2[M]^2/(2R_p k_t)$$

方法2: 由 $R_t = R_t = 2k_t[M\cdot]^2$, 得到 $[M\cdot] = (R_t/2k_t)^{1/2}$, 代入式(14), 得

$$\text{形式2: } v = k_p[M]/(2R_t k_t)^{1/2}$$

方法3: 若用引发剂 I 引发, 令 k_d 为引发剂分解速率常数, f 为引发剂效率, 则引发速率 $R_i = 2fk_d[I]$, 代入形式2, 得

$$\text{形式3: } v = k_p[M]/[2(fk_d k_t)^{1/2}]$$

3 平均聚合度的讨论

3.1 无链转移时

无链转移时, 各项转移速率都为零, 即 $R_{trS} = 0$, $R_{trM} = 0$, $R_{trI} = 0$, 代入式(6)、(11), 整理得 $\bar{x}_n = \bar{x}_{n_0} = v/(C/2 + D)$

若仅为双基偶合, $C=100\%$, $D=0$, $\bar{x}_n = \overline{x_{n_0}} = 2v$

若仅为双基歧化, $D=100\%$, $C=0$, $\bar{x}_n = \overline{x_{n_0}} = v$

3.2 有链转移反应时

存在链转移反应时, 最终链的终止仍然是双基偶合或双基歧化, 所以 $\overline{x_{n_0}}$ 项始终保留, 具体存在向某种物质的转移时, 公式中就保留那些转移项, 转移不明显的可略去。

参考文献:

[1] 潘祖仁. 高分子化学(第二版). 北京: 化学工业出版社, 1997

[2] 张子勇. 高分子通报, 2002, (4): 7780

Study of Number-average Degree of Polymerization of Radical Polymerization

GU Ya-xin

(Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: Radical polymerization is all important chapter in studying the course of polymer chemistry, in which number-average degree of polymerization is a significant content. A clear understanding and mastering of the concept is one of keys to study the chapter. In this article, the concept of number-average degree of polymerization was discussed in different styles for various types of termination and chain transfer reactions.

Key words: Polymer chemistry; Number-average degree of polymerization; Chain transfer reaction; Kinetic chain length