

教 学

“高分子化学”课程有关概念和公式研究

王久芬, 徐宏妍

(中北大学化学工程系, 太原 030051)

摘要: 高分子化学是研究聚合反应机理和聚合方法的一门科学, 是高分子科学的基础。基本概念确切, 公式应用的条件明确, 有助于学生对基本概念和基本理论的深入理解, 有助于高分子设计和高分子合成的科学研究。

关键词: 高分子化学; 基本概念; 基本公式

由王久芬教授主编, 哈尔滨工业大学出版社出版的《高分子化学》一书即将与广大同行见面。该书是“国防科工委重点教材建设计划”教材, 同时也是国防科工委“十五”规划教材。该书是作者在多年教学和科学研究的基础上编写而成。作者对教材中某些基本概念和某些公式进行了修改和完善, 现提出来与同行们交流。

1 高分子化合物的几个基本概念及其之间的关系

(1) 平均一个大分子中“结构单元”的数目称为平均聚合度, 记作 X_n 。

(2) 大分子中“重复结构单元”的数目用 n 表示。

(3) 平均聚合度与重复单元数的关系如式(1)和式(2)

$$X_n = 2n \quad (1)$$

$$X_n = n \quad (2)$$

式(1)和式(2)分别用于涤纶一类聚合物和聚氯乙烯一类聚合物。

(4) 由聚合物平均聚合度, 根据式(3)可计算聚合物的数均相对分子质量

$$\overline{M}_n = M_0 \cdot n + M' = \overline{M} \cdot X_n + M' \quad (3)$$

式中, $\overline{M}_n$, M_0 , M' , $\overline{M}$ 分别代表聚合物的数均相对分子质量、重复单元的相对分子质量、聚合物端基的相对分子质量和结构单元的相对分子质量的平均值。

该书在第一章中即对“平均聚合度”给出如此定义, 取消 $\overline{DP}$ 这一概念。一方面可使学生学习高分子化学这门课程时, 一开始就对什么叫聚合物的“平均聚合度”有一个确切的概念, 另一方面可将全书有关平均聚合度的概念统一, 其它章节再出现“平均聚合度”概念时, 不必再进行说明或解释, 也不会将“ $\overline{DP}$ ”与“ X_n ”混淆。

作者简介: 王久芬(1942—), 女, 1967年毕业于清华大学工程化学系, 现在华北工学院任教, 主要从事高分子化学教学工作和高分子合成科学研究工作, 发表研究论文 40 余篇。

2 影响自由基聚合反应速率的因素

大多数《高分子化学》教材中,在讨论影响自由基聚合反应速率的因素时,往往只讨论单体浓度、引发剂浓度和聚合温度对聚合速率的影响。该教材中,在讨论单体浓度、引发剂浓度和聚合温度对聚合速率的影响的基础上,还进一步讨论了引发剂的分解活化能 E_d 对聚合速率 R_p 的影响。

不同的引发剂,其分解活化能有较大差别,而引发剂分解活化能 E_d 在总活化能 $(E_p + 1/2 E_d - 1/2 E_t)$ 中占有重要的地位。为了说明引发剂分解活化能 E_d 对聚合速率 R_p 的影响,选择 E_d 值不同的引发剂,固定反应温度 T ,并与聚合温度对聚合速率的影响进行对比。

在引发剂引发的自由基聚合速率方程式(4)中

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} c(M) c(I)^{1/2} \quad (4)$$

式中, R_p 为增长反应速率, $\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$; k_p 为增长反应速率常数, $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; k_t 为终止反应速率常数, $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; k_d 为引发剂分解反应速率常数, s^{-1} ; f 为引发剂引发效率, %; $c(M)$ 为单体浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(I)$ 为引发剂浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\text{令} \quad k = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \quad (5)$$

根据 Arrhenius 经验公式

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (6)$$

式中, A 为频率因子; E 为活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为绝对温度, K 。

式(5)可改写为

$$k = A_p \left(\frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} e^{-(E_p + 1/2 E_d - 1/2 E_t)/RT} \quad (7)$$

式中, E_p 为增长反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_t 为终止反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_d 为引发剂分解反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

选择 E_d 值不同的引发剂 E_{d1} 和 E_{d2} , 并固定反应温度 T , 对式(7)取对数, 得式(8)和式(9)

$$\ln k_1 = \ln A_p \left(\frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} - \frac{E_p + 1/2 E_{d1} - 1/2 E_t}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (8)$$

$$\ln k_2 = \ln A_p \left(\frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} - \frac{E_p + 1/2 E_{d2} - 1/2 E_t}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

式(9)减式(8)得

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{d1} - E_{d2}}{2RT} \quad (10)$$

若取 $E_{d1} = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $E_{d2} = 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 323 \text{ K}$, 气体常数 $R = 8.31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 则

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(130 - 105) \times 10^3}{2 \times 8.31 \times 323} = 4.657$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 105$$

我们知道自由基聚合体系中,聚合温度每升高 10°C 聚合速率常数将增加到原来的 2.5 倍左右。而从式(11)可以看出,引发剂分解活化能 E_d 下降 $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 聚合速率常数将增加到原来的一百多倍。由此可见,为了提高聚合速率,选择 E_d 较低的引发剂比升高温度的效果显著得多。这正如我们所知道的那样,利用氧化-还原引发剂可以降低分解活化能,从而提高聚合速率。或者说,利用氧化-还原引发剂,在较低的温度下聚合,仍能保持较高的聚合速率。

3 自由基聚合体系中, 聚合物平均聚合度倒数方程

该教材中, 聚合物平均聚合度倒数方程如式(12)所示

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{k''\nu} + C_M + C_S \frac{c(S)}{c(M)} + C_I \frac{c(I)}{c(M)} + C_P \frac{c(P)}{c(M)} \quad (12)$$

$$k'' = \frac{1}{\frac{C}{2} + D} \quad (13)$$

式中, ν 为动力学链长; C_M 、 C_S 、 C_I 和 C_P 分别为向单体、向溶剂、向引发剂和向大分子转移常数; $c(S)$ 、 $c(P)$ 分别为溶剂和大分子的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C 、 D 分别为链自由基偶合终止和歧化终止的百分率, k'' 称为链自由基终止系数, 即平均每一个大分子上所具有的引发剂残基数。

对平均聚合度倒数方程的修正, 可避免因没有考虑链终止方式所造成的错误。用该式表达平均聚合度倒数方程更为完善。

4 “1010 盐”的酸值与尼龙-1010 的相对分子质量的关系

在逐步聚合一章中, 有一作业题: 合成尼龙-1010 时是根据“1010 盐”中过量的癸二酸来控制尼龙-1010 的相对分子质量, 如果要求尼龙-1010 的相对分子质量为 20000。问“1010 盐”的酸值应该是多少?

如能推导出尼龙-1010 的相对分子质量与“1010 盐”的酸值之间的关系式, 则对此题的解答变得非常简单。

合成尼龙-1010 的原料是癸二胺和癸二酸。工业上合成尼龙-1010, 通常是通过二元胺和二元酸中和制备“1010 盐”的方法来达到两官能团等物质的量的目的。

合成尼龙-1010 有关化学反应方程式如下:

(1) 制备“1010 盐”

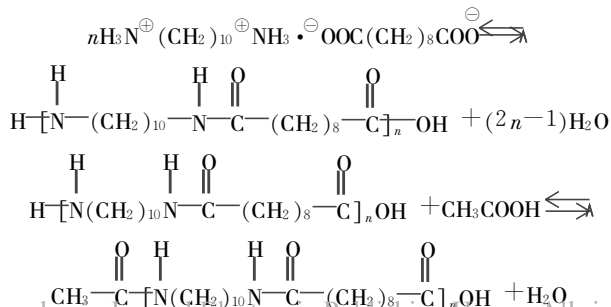


(2) 测定“1010 盐”的酸值

酸值: 用 KOH 标准溶液(醇溶液)滴定“1010 盐”, 每克“1010 盐”所消耗的 KOH 的毫克数, 即为“1010 盐”的酸值, mg KOH/g “1010 盐”。

①“1010 盐”为中性

若“1010 盐”为中性, 意味着 $c(-\text{NH}_2) = c(-\text{COOH})$ 。此时, 则加入单官能团化合物醋酸做相对分子质量稳定剂, 控制尼龙 1010 的相对分子质量。有关的化学反应方程式如下:

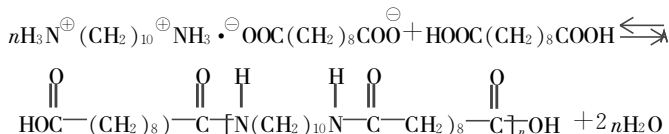


②“1010 盐”为酸性

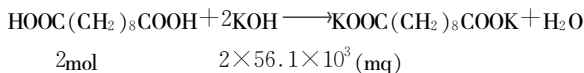
若“1010 盐”为酸性,则利用过量的癸二酸做官能团封锁剂,控制尼龙-1010 的相对分子质量。

取一定质量 $a(\text{g})$ 的“1010 盐”试样,用 KOH 标准溶液(醇溶液)滴定“1010 盐”试样,若所消耗的 KOH 的量为 $m(\text{mg})$,则该“1010 盐”的酸值为 a/m (可由实验测得,为已知数)。

另取一份“1010 盐”试样,假定该份“1010 盐”试样刚好能合成 1 mol 的尼龙-1010。若将此份“1010 盐”合成尼龙-1010,有关的化学反应方程式如下



用 KOH 标准溶液(醇溶液)滴定该份“1010 盐”试样,实际上消耗 KOH 标准溶液的是试样中过量的 1mol 癸二酸。过量的 1mol 癸二酸所消耗 KOH 标准溶液的量是 $2 \times 56.1 \times 10^3 \text{mg}$ 。



该份“1010 盐”试样的酸值,应该与第一份“1010 盐”试样的酸值相等。即有

$$\frac{a}{m} = \frac{2 \times 56.1 \times 10^3}{M_n + 2n\text{H}_2\text{O}} \quad (14)$$

$$M_n = nM_0 + M_2 \quad (15)$$

式中, M_n , M_0 , M_2 分别为尼龙-1010、重复单元、癸二酸的相对分子质量, n 为重复单元数。

式(14)和式(15)联立,可说明:通过测定“1010 盐”的酸值,预测尼龙-1010 的相对分子质量。

$$\text{根据式(15)先计算出 } n, n = \frac{M_n - M_2}{M_0} = \frac{20000 - 202}{338} = 59$$

$$\text{根据式(14)计算出“1010 盐”的酸值} = \frac{2 \times 56.1 \times 10^3}{20000 + 2 \times 59 \times 18} = 5.07$$

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 王槐三, 寇晓康. 高分子化学教程. 北京: 科学出版社, 2002.
- [3] 复旦大学高分子科学系. 高分子化学. 上海: 复旦大学出版社, 1995.
- [4] [日] 天津隆行著. 陈九顺, 方向东译. 高分子合成化学. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1982.
- [5] 王久芬. 高分子化学. 国防科工委“十五”规划教材. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004

Studies on Concepts and Formulae In Polymer Chemistry Course

WANG Jiu-fen, XU Hong-yan

(Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Polymer chemistry is a science of researching on polymerization mechanism and methods, and is a base of polymer science. Accurate concepts and definite conditions of using formulae can help students further understand basic concepts and formulae and resesrch on polymeric design and synthesis.

Key words: Polymer chemistry; Basic concept; Basic formula