

教 学

浅谈自由基聚合动力学的教学与学习

杨建国

(安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002)

摘要:自由基聚合动力学是高分子化学教学和学习中的重要内容。本文讨论了建立自由基聚合微观动力学模型的三个简化条件和三个基本假设,三个简化条件和三个基本假设是微观动力学研究聚合速率和聚合度的基础;同时也较为深入地探讨了动力学链长的物理意义、利用动力学链长概念建立起来的平均聚合度计算通用公式以及该公式的使用条件。

关键词:高分子化学;自由基聚合;聚合动力学

高分子化学是研究高分子化合物的合成、改性、结构与性能和应用的一门独立学科,是高分子科学的基础。作为高分子材料专业的基础课,自由基聚合是高分子化学教学和学习的重要内容之一,其中自由基聚合动力学(包含聚合机理、聚合速率方程和聚合度等内容)是学习和教学的重点和难点;这部分内容概念较多,机理、公式繁杂,初学者掌握起来有一定的难度;对这部分内容的理解和掌握程度也关系到对聚合影响因素的学习,如对自动加速现象等概念的理解。作者在进行这部分内容的教学时,采取了由浅入深的教学方法,对部分内容进行了适当延伸,对一些容易引起混淆的问题进行了重点讲述,取得了较好的教学效果。

1 明确自由基聚合微观动力学研究的基本思路与三个简化条件与三个基本假定

1.1 自由基聚合微观动力学研究的基本思路

一个自由基聚合物大分子的生成或者说单体按自由基聚合转化为聚合物大分子要按顺序经历链引发、链增长、链终止三个基元反应以及可能伴有的链转移反应。这里必须明确的是三个基元反应的划分是从一个大分子的生成角度来划分的,而不是对聚合体系的宏观聚合过程的划分;恰恰相反,在整个聚合过程中,每时每刻这些基元反应都是同时在发生的,这些随机进行的基元反应构成了整个聚合过程。典型的自由基聚合一般可分为诱导期、聚合初期、中期、后期等几个阶段,各个时期有不同的动力学特征。聚合微观动力学主要研究单体转化率低于5%~10%的聚合初期阶段聚合速率(以及聚合度)与引发剂、单体浓度和温度等参数的定量关系。自由基聚合反应历程决定了聚合微观动力学研究的基本思路:从三个基元反应的动力学方程入手,根据聚合反应速率与基元反应速率之间的关系,推导出聚合速率与单体和引发剂浓度之间的关系^[1]。

1.2 自由基聚合微观动力学研究的三个简化条件和三个基本假设

从反应历程来看,自由基聚合是一个相当复杂的反应过程,为了研究方便,需要建立一个相对简单的自由基聚合动力学模型,或者说需要对自由基聚合动力学提出研究简化条件,这是科学研究中的常用方法;动力学模型的建立是研究自由基聚合动力学的基础。在讲述动力学方程的推导时,作者首先在“链转移不影响聚合速率”的主要简化条件和“等活性、稳态和大分子长链”三个基本假设的基础上建立动力学

模型,推导出聚合速率的方程: $v_p = k_p(fk_d/k_t)^{1/2}[I]^{1/2}[M]$, 式中 v_p 表示聚合速率, f 表示引发剂效率, $[I]$ 、 $[M]$ 分别表示引发剂和单体的浓度, k_p 、 k_d 、 k_t 分别表示链增长速率常数、引发剂分解速率常数和链终止速率常数。为加深理解,作者进一步引导学生探讨隐含在上述动力学推导过程中的另外两个简化条件: (1) 在链引发阶段单体自由基形成速率对引发速率没有显著影响(链引发包括引发剂分解形成初级自由基和初级自由基与单体加成生成单体自由基两个反应); (2) 链终止阶段所有的活性增长链以双基终止形成大分子(不考虑链自由基单分子链终止、与初级自由基终止,以及与反应器壁碰撞终止等几种终止形式)。也就是说简单动力学模型的建立应该包括三个简化条件和三个基本假设。而三个简化条件,尤其是后两个是教学和学习中容易忽略的地方;对三个简化条件的偏离,会导致对聚合微观动力学基本方程的偏离^[2~4]。作者认为在讲述动力学方程的推导时,除了讲述三个基本假设外,还应强调三个基本简化条件,因为三个简化条件不但是动力学方程应用的基本条件,也是推导动力学链长和平均聚合度关系的前提条件。

2 明确各基元反应速率、聚合反应速率和大分子生成速率的表示方法

为了计算的简便和反映各基元反应特征,在作动力学推导时链引发反应速率以单体自由基的生成速率 $d[M\cdot]/dt$ (此处 $[M\cdot]$ 为单体自由基的浓度) 表示; 链增长速率(等于聚合速率 v_p) 以单体的消耗速率表示: $v_p = -(d[M]/dt)$, 而链终止速率(v_t) 和链转移速率(v_{tr}) 分别以链自由基的消耗速率 $-(d[M\cdot]/dt)$ 表示为(此处 $[M\cdot]$ 为不同长度的链自由基总浓度,下同): $v_t = -(d[M\cdot]/dt)$, $v_{tr} = -(d[M\cdot]/dt)$; 因为双基偶合终止消耗两个链自由基产生一个大分子,而双基歧化终止消耗两个链自由基产生两个大分子,链转移每消耗一个链自由基便产生一个大分子,所以大分子的产生速率表示为: $d[M_n]/dt = v_{tc}/2 + v_{td} + v_{tr,M} + v_{tr,I} + v_{tr,S}$, 式中 v_{tc} 、 v_{td} 分别表示双基偶合、双基歧化终止速率, $v_{tr,M}$ 、 $v_{tr,I}$ 、 $v_{tr,S}$ 分别表示向单体、引发剂、溶剂的链转移速率。只有清楚各基元反应的速率表示方法后,才能进一步明确大分子生成速率和相关基元反应(链终止和链转移)之间的关系,也就为推导聚合度的计算公式打下了基础。在引发剂热分解链引发和增长链的双基终止中,自由基是成对产生和消失的,按照一般惯例,链引发和链终止速率方程分别表示为:

$$\text{链链发速率 } v_i = d[M\cdot]/dt = 2fk_d[I]$$

$$\text{链终止速率 } v_t = -(d[M\cdot]/dt) = 2k_t[M\cdot]^2$$

而引发剂的分解速率以引发剂的消耗来表示时,习惯上是不用 2 这个系数的,表示为 $-d[I]/dt = k_d[I]$, 这一点也常是同学在学习过程中容易混淆的地方。

3 明确动力学链长的计算公式应用条件与物理意义

动力学链长是微观动力学在讨论平均聚合度(或分子量)时引入的一个概念,其定义为“每个活性中心(自由基)从引发阶段到终止阶段所消耗的单体数目”,也就是活性中心从产生到消失的整个增长过程中共消耗的单体数目。根据动力学链长的定义,动力学链长决定于两个因素:单位时间内每一个链自由基消耗的单体数 N^* 和链自由基的平均寿命 τ , 而

$$N^* = \text{链增长速率/链自由基浓度} = v_p/[M\cdot]$$

$$\tau = \text{链自由基总数/链自由基消失速率} = [M\cdot]/v_t$$

$$\text{则动力学链长 } v = N^* \tau = (v_p/[M\cdot]) \times ([M\cdot]/v_t) = v_p/v_t, \text{ 稳态时 } v = v_p/v_t$$

由此可得到动力学链长的三种表达形式^[5]:

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

$$v = (k_p^2[M]^2)/(2k_t v_p)$$

$$v = k_p[M]/\{2(fk_d k_t[I])^{1/2}\} \quad (\text{引发剂热分解引发聚合})$$

从上述推导过程来看动力学链长的计算公式在有无链转移时,其形式都是一致的。

在无链转移时,动力学链长就是每个活性中心从引发到终止所消耗的单体数目,其物理意义就是增

长链自由基在终止前的聚合度;有链转移时,每个活性中心的动力学链长包含两部分:转移前消耗的单体数目加上转移后新生成的自由基继续消耗的单体数目,其物理意义相对于无链转移时不甚明晰,但从其计算公式来看,动力学链长应该是每个增长链自由基在终止(消失)前的平均消耗单体数。链转移虽然不改变链自由基的浓度,但在形式上却是增加了链自由基的引发和终止速率,这部分的增加在计算动力学链长时不能计入链引发速率或链终止速率中,因为这仅仅是转移引发和转移终止,不是真正的引发或终止。

4 明确平均聚合度与动力学链长的关系

平均聚合度($\bar{X}_n$)从静态的观点来看是每个高分子所包含的平均链节数,从动态的观点来看平均聚合度应该等于单体的消耗速率($-d[M]/dt$)与大分子生成速率($d[M_n]/dt$)之比,即: $\bar{X}_n = (-d[M]/dt)/(d[M_n]/dt) = v_p/[(\frac{v_{tc}}{2} + v_{td}) + v_{tr,M} + v_{tr,I} + v_{tr,S}]$ 。

无链转移时,平均聚合度为 $(\bar{X}_n)_0$, $(\bar{X}_n)_0 = v_p/(\frac{v_{tc}}{2} + v_{td})$, $\frac{1}{(\bar{X}_n)_0} = (\frac{v_{tc}}{2} + v_{td})/v_p$, 若以 $v_t = v_{tc} + v_{td}$ 表示

双基终止速率、 $C = v_{tc}/v_t$ 表示双基偶合分率, $D = v_{td}/v_t$ 表示双基歧化分率, 则无链转移时, $\frac{1}{(\bar{X}_n)_0} =$

$\frac{(v_{tc}/2 + v_{td})/v_t}{v_p/v_t} = \frac{C/2 + D}{v}$, v 为动力学链长。在此基础上,引导学生推导出存在链转移反应时平均聚合度 $\bar{X}_n$ 的计算公式:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}, \text{ 即 } \frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{C/2 + D}{v} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]},$$

式中 C_M 、 C_I 、 C_S 分别表示单体、引发剂和溶剂链转移常数,该式综合了真正终止和转移终止对聚合度的贡献,也概括了一般自由基聚合过程中平均聚合度与动力学链长的关系,分别讨论如下^[1]:

仅为双基歧化终止时: $C=0, D=1, \frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{v} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$

仅为双基偶合终止时: $C=1, D=0, \frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{2v} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$

用 AIBN 作引发剂时,无诱导分解: $C_I=0, \frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{C/2 + D}{v} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$

本体聚合时,无溶剂, $[S]=0, \frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{C/2 + D}{v} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$

仅为双基歧化终止的本体聚合 $\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{v} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$

仅为双基偶合终止的本体聚合 $\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{2v} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$

对 PVC, 其大分子的生成方式主要是向单体转移, $\frac{1}{\bar{X}_n} = C_M$

对上述公式的应用,必须明确以下几个问题:(1)上述公式是微观动力学的推导结果,因此微观动力学所做的几个简化条件仍然是这些公式的应用条件;(2)微观动力学是研究低转化率(5%~10%)时的聚合动力学,单体、引发剂等浓度变化不大,所以在应用上述公式进行计算时,可以直接利用单体、引发剂等

参考文献:

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

[1] 王槐三,寇晓康. 高分子化学教程. 第一版. 北京:科学出版社,2002.

[2] 潘祖仁. 高分子化学. 第三版. 北京:化学工业出版社,2003.

- [3] 余学海, 陆云, 高分子化学· 第 1 版· 南京大学出版社, 1994.
- [4] G· 奥迪安, 聚合反应原理· 第一版· 北京: 科学出版社, 1987
- [5] 张子勇· 高分子通报, 2002, (04): 77.

Study and Teaching of Radical Polymerization Kinetics

YANG Jian-guo

(*School of Chemical & Chemistry, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China*)

Abstract: Polymerization kinetics is very important in the study and teaching of radical polymerization. In this presentation, the fundamental condition of radical polymerization kinetics, the expression of the polymerization reaction rate, the physical meaning of kinetic chain length, and the relationship between the number-average degree of polymerization and kinetic chain length is discussed carefully.

Key words: Polymerization chemistry; Polymerization kinetics; Kinetic chain length; Number-average degree of Polymerization

(上接第 75 页)

- [19] Kagami Y, Gong J P, Osada Y. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17, 539.
- [20] Goethal E J, Reyntjens W, Lievens S. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 132, 57.
- [21] Brennan M. *Chem Eng News*, 2001, 79(6): 5.
- [22] Lendlein A. *Chem Unserer Zeit*, 1999, 33, 279.
- [23] Lendlein A, Neuenchwander P, Suter U W. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201, 1067.
- [24] Rousseau I A, Mather P T. *J Am Chem Sci*, 2003, 125, 15300.

Thermostimulative Shape Memory Polymer

ZHENG Yi-quan^{1,2,3}, REN Shao-ping^{1,2,3}, LING You-dao^{1,2,3}, LÜ Man-geng^{1,2}

(1 *Key Laboratory of Polymer Materials for Electronics, Guangdong 510650, China*;

2 *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*;

3 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

Abstract: Thermostimulative Shape Memory Polymer Materials have the advantages of large deformation, light mass, rich variety, good processability, convenient to deform and easy regulate shape memory temperature. This article reviews the progress of TSMP based on the characterization and mechanics of shape memory and highlights mechanism and application of the biodegradable shape memory polymer.

Key words: Functional materials; Thermostimulative; Shape memory polymer