

教 学

对《高分子化学》课程中若干难点的教学体会

王国建

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 针对《高分子化学》课程教学中的一些疑难问题, 如丙烯的聚合能力、自由基聚合终止反应动力学方程中的系数、从聚合度分布函数推导平均聚合度、缩聚反应中“摩尔系数”的定义和可控活性聚合等, 介绍了本人的理解和教学经验。

关键词: 高分子化学; 难点; 教学; 体会

《高分子化学》是理工科类化学、化工和材料类专业的必修课程。对这门课程内容的掌握程度直接关系到后继课程的学习。目前国内大部分院校的高分子化学课程均采用由潘祖仁教授编写, 化工出版社出版的《高分子化学》(第三版)为教材(以下简称潘版《高分子化学》)。该教材以高分子反应动力学为主线, 以连锁聚合和逐步聚合为两大主要板块, 内容详实丰富, 实为一本较为优秀的本科生教材^[1]。

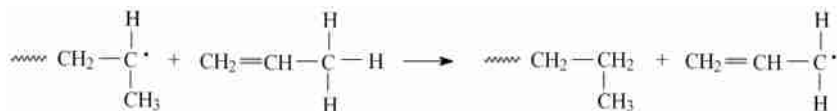
本人多年从事高分子化学的教学工作, 在教授该门课程过程中, 发现学生在学习该教材中部分内容时存在一定困难。现就这些难点根据本人的教学经验和理解总结如下, 供国内同仁们参考。

1 关于丙烯的聚合能力问题

在潘版《高分子化学》的 2.2 节中, 讲到作为供电基团的烷基有利于阳离子聚合。但仅有单取代烷基的单体(如丙烯), 由于单烷基的供电性和超共轭效应均较弱, 因此不能进行阳离子聚合。但没有指出为什么不能进行自由基聚合。因此学生往往会很迷惑, 为什么结构非常对称的乙烯可以进行自由基聚合, 而结构不对称的丙烯反而不能进行自由基聚合呢?

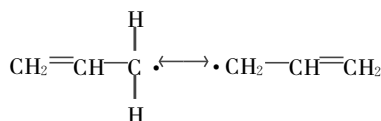
从聚合热来看, 丙烯应该是有较强的聚合能力的, 其聚合热高达 $85.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 仅比乙烯的聚合热低 $9.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。那为什么乙烯可以进行自由基聚合(高温高压下), 而丙烯不行呢? 这要从丙烯的分子结构上来分析。

丙烯是一种烯丙基单体, 通过自由基反应生成的自由基十分活泼, 但连接在双键 α 位置上的 C—H 很弱, 因此容易发生向单体转移。



链转移所形成的烯丙基自由基有高度的共振稳定性, 不能再引发其它丙烯单体聚合, 而是相互偶合或与其它增长自由基发生偶合而终止。因此所得到的产物聚合度不高, 聚合度仅为几至十几, 外观为油状物, 无实际用途。

作者简介: 王国建(1953~), 同济大学材料科学与工程学院教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料的合成与表征研究, 担任《高分子化学》、《功能高分子材料》等本科生教学及《高分子合成新技术》等研究生教学, 著有《特种与功能高分子材料》、《高分子合成新技术》等著作和教材。



因此,在讲授连锁聚合单体的聚合能力时,应该指出丙烯之所以不能进行自由基聚合,并不是由于其单烷基推电子能力太弱的原因,而是由于其分子具有烯丙基结构,有自阻聚作用的原因。至于烯丙基单体的自阻聚原理,则可在后面讲授阻聚剂时再介绍。

2 关于自由基聚合终止反应动力学方程中系数“2”的问题

在讨论自由基聚合微观动力学时,终止速率方程中出现了系数“2”。

$$\text{偶合终止} \quad R_{tc} = 2k_{tc} [M\cdot]^2 \quad (1)$$

$$\text{歧化终止} \quad R_{td} = 2k_{td} [M\cdot]^2 \quad (2)$$

$$\text{终止总速率} \quad R_t = 2k_t [M\cdot]^2 \quad (3)$$

对于这个“2”,潘版《高分子化学》中是这样解释的:系数“2”代表终止反应时消失2个自由基,这是美国的习惯用法,说不出一定的理由。欧洲大陆的习惯并无系数“2”。

在2.6.2节讨论链转移反应时,为方便起见,双基终止部分暂作歧化终止考虑。这样,终止反应动力学方程中仍出现系数2(见潘版《高分子化学》中第45页式2~43、2~44)。实际上,如果双基终止部分作偶合终止考虑时,终止反应动力学方程中将不出现系数“2”。

但在第三章“自由基共聚合”中,讨论共聚物组成方程中,对 $M_1\cdot$ 和 $M_2\cdot$ 分别作稳态假定时,给出的 $M_1\cdot$ 消失速率方程(第75页式3~8a)和 $M_2\cdot$ 消失速率方程(第76页式3~8b)中,同种自由基的终止速率方程中有系数2(式3~8a和3~8b中最后一项),而不同自由基交叉终止速率方程中无系数2(式3~8a和3~8b中倒数第二项)。

由于系数2变化无常,教材中又没有给出明确的解释,学生往往会发出“令人糊涂的系数2”的感叹,不知究竟怎样正确使用这个“2”。

根据本人的教学经验认为,系数“2”实际上是有物理意义的。在上面公式(1)~(3)中,对终止速率常数 k_{tc} 、 k_{td} 和 k_t 是作了限定条件的,即是以每一次终止形成一个大分子为基础计算 k_{tc} 、 k_{td} 和 k_t 的。

我们知道,动力学方程可以以反应物的消失速率来表述,也可以以生成物的增加速率来表述。因此,终止反应速率方程中的“2”加还是不加要看是按反应物的消失还是按生成物的增加来写动力学方程式。具体来说,偶合终止每一次终止反应生成一个大分子,因此系数为1;而当歧化终止时,每一次终止反应生成两个大分子,因此系数为2。而当以反应物的消失速率来写动力学方程式时,由于每一次终止消失两个自由基,因此每次消失自由基的速率为生成大分子速率的两倍,系数为2。

在自由基共聚反应中,在稳态假定情况下,考虑的是自由基的消失。当同种自由基自身终止时,每次终止消失两个自由基,因此系数为2,如教材中第75页式3~8a和p76式3~8b中的最后一项所示。当 M_1 与 M_2 自由基交叉终止时,每次终止只消失一个 M_1 或 M_2 自由基,因此系数为1,如书上第75页式3~8a和第76页式3~8b中的倒数第二项。

从以上的理解可见,系数2并不是没有物理意义的。

3 关于从聚合度分布函数推导平均聚合度的问题

在潘版《高分子化学》第2.9节中,提到从数量分布函数和质量分布函数可推导出数均聚合度和质均聚合度。

$$\text{歧化终止时: } \bar{X}_n = \sum x p^{x-1} (1-p) = \frac{1}{1-p} \quad (4)$$

$$\bar{X}_w = \sum x^2 p^{x-1} (1-p) = \frac{1+p}{1-p} \approx \frac{2}{1-p} \quad (5)$$

$$\text{偶合终止时: } X_n = \sum x^2 p^{x-2} (1-p)^2 \approx \frac{2}{1-p} \quad (6)$$

$$X_w = \frac{1}{2} \sum x^3 p^{x-2} (1-p)^3 \approx \frac{3}{1-p} \quad (7)$$

但教材中没有给出推导过程。许多学生在进行推导时,往往觉得无从下手,存疑者甚多。本人在实际教学过程中总结出一种较为巧妙的推导方法,供大家参考。

根据高等数学知识,已知当 $p < 1$ 时,级数 $\sum p^x$ 收敛。并且,

$$\sum p^x = p(1 + p^2 + p^3 + \dots) = p \cdot \frac{1}{1-p} = \frac{p}{1-p} \quad (8)$$

(1) 岐化终止时数均聚合度和质均聚合度公式的推导

将级数运算和导数运算结合,并结合式(8),有:

$$\sum xp^{x-1} = \sum \frac{dp^x}{dp} = \frac{d}{dp} \sum p^x = \frac{d}{dp} \left(\frac{p}{1-p} \right) = \frac{1}{(1-p)^2} \quad (9)$$

∴ 岐化终止时的数均聚合度公式为,

$$X_n = \sum xp^{x-1} (1-p) = (1-p) \sum xp^{x-1} = (1-p) \frac{1}{(1-p)^2} = \frac{1}{1-p} \quad (10)$$

用上面类似的思路,可进行以下的运算:

$$\sum x^2 p^{x-1} = \sum \frac{d(xp^x)}{dp} = \frac{d}{dp} \sum xp^x = \frac{d}{dp} (p \sum xp^{x-1}) = \frac{d}{dp} \left[\frac{p}{(1-p)^2} \right] = \frac{1+p}{(1-p)^3} \quad (11)$$

∴ 岐化终止时的质均聚合度公式为,

$$X_w = \sum x^2 p^{x-1} (1-p)^2 = (1-p)^2 \sum x^2 p^{x-1} = (1-p)^2 \frac{1+p}{(1-p)^3} = \frac{1+p}{1-p} \quad (12)$$

(2) 偶合终止时数均聚合度和质均聚合度公式的推导

根据式(11),有:

$$\sum x^2 p^{x-2} = \frac{1}{p} \sum x^2 p^{x-1} = \frac{1}{p} \cdot \frac{1+p}{(1-p)^3} \quad (13)$$

∴ 偶合终止时的数均聚合度公式为,

$$X_n = \sum x^2 p^{x-2} (1-p)^2 = (1-p)^2 \sum x^2 p^{x-2} = (1-p)^2 \frac{1}{p} \cdot \frac{1+p}{(1-p)^3} = \frac{1+p}{p(1-p)} \approx \frac{2}{1-p} \quad (14)$$

按同样的思路,并结合式(11),

$$\begin{aligned} \sum x^3 p^{x-2} &= \frac{1}{p} \sum x^3 p^{x-1} = \frac{1}{p} \sum \frac{d(x^2 p^x)}{dp} = \frac{1}{p} \sum \frac{d[p(x^2 p^{x-1})]}{dp} = \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dp} [\sum p(x^2 p^{x-1})] \\ &= \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dp} (p \sum x^2 p^{x-1}) = \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dp} [p \cdot \frac{1+p}{(1-p)^3}] = \frac{1}{p} \cdot \frac{1+4p+p^2}{(1-p)^4} \end{aligned} \quad (15)$$

∴ 偶合终止时的质均聚合度公式为,

$$\begin{aligned} X_w &= \frac{1}{2} \sum x^3 p^{x-2} (1-p)^3 = \frac{1}{2} (1-p)^3 \sum x^3 p^{x-2} = \frac{1}{2} (1-p)^3 \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{1+4p+p^2}{(1-p)^4} \\ &= \frac{1+4p+p^2}{2p(1-p)} \approx \frac{3}{1-p} \end{aligned} \quad (16)$$

因为 p 是非常接近于 1 的数,因此在式(14)和式(16)的推导结果中令 $p \approx 1$ 。但分母括号中的 p 不能为 1。

4 关于缩聚反应中“摩尔系数”的定义问题

在潘版《高分子化学》第 7.5.2 节讨论两种单体的基团数对聚合度的影响时,定义了一个“摩尔系数” r (在第三版中改称“两种单体的基团数比”):

$$r = N_a / N_b \leq 1 \quad (17)$$

式中 N_a 和 N_b 分别为官能团 a 、 b 的起始基团数。

根据上述定义,在 aAa 和 bBb 两种单体等摩尔比,另加微量单官能度物质 Cb 时(基团数为 N_b'), r 的

表达式变为:

$$r = \frac{N_a}{N_b + 2N'_b} \quad (18)$$

对其中的系数2,教材中解释为“分母中的2表示一个分子 C_b 中的1个基团 b 相当于一个过量 bBb 分子双官能团的作用”。

在教学过程中,学生一般对这一解释不易认同。为什么在此 C_b 中的1个基团 b 会相当于一个过量 bBb 分子双官能团的作用?而在 aRb 型单体聚合时, C_b 中的1个基团 b 又只相当于1个官能团的作用,而 r 的表达式中不出现2呢?因此本人也觉得的这一解释过于勉强。

实际上,为了避免这种尴尬,只要对 N_a 和 N_b 的定义作些小小的修改即可。若定义 N_a 和 N_b 分别为单体 aAa 和 bBb 的起始摩尔数,而 r 仍定义为两种官能团的摩尔数之比,则:

$$r = \frac{\frac{N_a}{2}}{\frac{N_b}{2} + N'_b} = \frac{N_a}{N_b + 2N'_b} \quad (19)$$

式(19)与式(18)完全相同,但其中的2是自然形成的,并不需要勉强解释其物理意义。

对于 N_a 和 N_b 的这种定义,同样适合于 aAa 和 bBb 两种单体聚合时 bBb 过量和 aRb 型单体聚合时,添加微量 C_b 的情况。

5 关于活性可控聚合问题

活性可控聚合是近半个世纪以来高分子化学领域中最活跃的研究课题。但从上世纪50年代 *Szwarc* 发现阴离子活性聚合到80年代的三十年间,活性聚合研究进展缓慢。因此,在潘版《高分子化学》第一、第二版中,均认为只有阴离子聚合可进行活性聚合。但从上世纪80年代以来,可控/“活性”研究成果颇丰,包括阳离子聚合、自由基聚合和基团转移聚合等一大批可控/“活性”聚合方法问世,极大地丰富了高分子化学和聚合物合成技术的内容。针对这种情况,潘版《高分子化学》第三版第二章中,增加了2.11节“可控/‘活性’自由基聚合”的内容,这对学生及时了解高分子化学领域的最新研究成果是十分有利的。

但本人在教学过程中,感到还存在以下两个问题:

(1)将“可控/‘活性’自由基聚合”的内容安排在自由基聚合中讲解,学生不容易理解可控/“活性”聚合的精髓。因为此时“活性聚合”的内容尚未学习;

(2)可控/“活性”聚合的内容十分丰富,包括阳离子活性聚合、各种自由基活性聚合、基团转移聚合等^[2]。因此仅介绍可控/“活性”自由基聚合上不能将这一领域的研究成果全面展现在学生面前。

因此建议作者在下一版修订时,将可控/“活性”聚合的内容独立成章,并且安排在第五章“离子聚合”后面。这样,学生在学了阴离子活性聚合后,再进一步了解其它类型的可控/“活性”聚合就很容易理解了。

具体在讲授活性聚合和可控/“活性”聚合时,应该抓住以下几个要点:

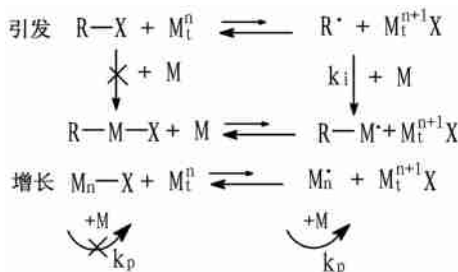
(1)阴离子活性聚合的主要特征是:①引发剂分解速率远远大于增长速率;②不存在链转移和链终止反应。由于这两个特征,使得产物的分子量分布非常窄,而且活性种不会自动消失^[3]。

(2)阳离子聚合中虽然较难发生真正意义上的链终止反应,但却极易发生链转移反应,因此不能进行真正意义上的“活性聚合”。但在用适当的引发体系时,如用 HI/I_2 引发体系引发烷基乙烯基醚聚合、有机叔烃基酯(酸)/ BCl_3 引发体系引发异丁烯聚合等,聚合过程呈现明显的“活性聚合”特征。

在对阳离子活性聚合的深入研究中,人们发现许多所谓的阳离子活性聚合并非真正意义上的活性聚合。聚合过程中的链转移反应和链终止反应并没有完全消除,只是在某种程度上被掩盖了,因此表现为活性聚合的特征。因此,这些聚合过程可称为表观活性聚合和准活性聚合。两者的区别在于前者是指体系中存在一定程度的向单体链转移,后者则是指体系中存在可逆链转移反应和链终止反应的聚合体系^[4,5]。

(3)自由基聚合的特点是慢引发、快增长、速终止。这一特点决定了其无法控制聚合物的微结构,聚

例如,原子转移自由基聚合是可控/“活性”自由基聚合的典型代表,其引发和增长过程中建立如下的平衡:



$\equiv | \quad \text{vi} \xrightarrow{\infty} \quad , Z \text{ v } (5) \quad \text{vi} \quad *, \text{フ} \quad \text{v } (5) \quad \text{ブ(七)(12)} \quad \tau$
 $\text{ブ} \rightarrow \text{K} \text{ ⑤ } \text{vi} \quad \text{M}_i^n \quad \text{M}_i^{n+1} \text{-X} \rightarrow \text{K} \Sigma \searrow \text{テ} \varepsilon \text{ [M}_p\text{]}, \quad \text{R}_i/\text{R}_p(\text{$
 $\rightarrow \searrow), \quad *, \text{フ} \quad - \tau \text{ K} \searrow \text{テ} \varepsilon \quad \tau \text{ ナ } \text{ ⑤ } \quad (\rightarrow \searrow) \text{。} \odot, Z \rightarrow \searrow /$
 $\text{“} \text{” v } (5) \quad \text{バ}, \quad \text{ブ(七)} \quad \text{ブギ} \quad \searrow \text{フ} \rightarrow \text{ ⑤ } \text{vi} - \text{イ} \rightarrow \searrow \text{ [6~7]} \text{。}$
 $(4) Z \quad \text{K} \Sigma \quad \text{バ}, \downarrow \quad \downarrow \text{フ} \quad \text{②} \quad \text{②} \text{ v } \text{フ}, \quad \text{フ} \quad \text{バ}$
 $\text{フ} - \text{バ} \quad \text{v} \quad \sim, \odot - \text{フ} \text{フ} \text{♀} \text{”} \mid \text{ [8]} \text{。}$
 $\equiv | \quad \text{フ} \parallel \rightarrow \text{オ}, \quad \text{K} \Sigma, \quad \tau \quad \text{v } (5) \rightarrow \searrow / \text{“} \text{”} \quad - \text{フ}$
 $\text{♀} \text{”} \mid, \quad \mid \quad (12) \quad \text{フ} \text{フ}, \odot \quad (12) \quad \tau \mid \quad Z \text{ vi } 19. \text{ サ。}$

[1] $\ominus \blacktriangle \rightrightarrows$: τ () : $\rangle \sim$, 2003.
 [2] $\ominus$: τ $\equiv$: $\rangle \sim$, 2004.
 [3] $\ominus$, $\circ$ $\square$ τ $\parallel$ vi 19. : $\times$ (3) $\circ$, 1990.
 [4] $\ominus \text{非}(+)$ XIII, 1998, (6): 8~10, 13.
 [5] $\ominus \nabla$, : , 1999, 20(1): 62~68.
 [6] $\ominus$ Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117(20): 5614~5615.
 [7] $\ominus$, $\square$, $\blacktriangle$ * . , 2000, (3): 10~16.
 [8] $\ominus$ Webster O W, Hertler W R, Soqah D Y, et al. J Am Chem Soc, 1983, 105(17): 5706~5708.

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Key words: Polymer chemistry ; Difficulty ; Teaching ; Realization