

聚合反应工程中平均聚合度的学习探讨

崔维怡

(吉林化工学院, 化工清洁生产技术吉林省高校重点实验室, 吉林 132022)

摘要:聚合反应工程分析是《聚合反应工程》课程中重要一章, 平均聚合度是这一章节的重要内容, 正确理解其概念, 掌握各种数学表达式的内涵与物理意义, 对聚合反应工程分析的学习十分有益, 有助于学生对此类公式更深入地理解。本文依据平均分子量、单体分子量以及平均聚合度之间的关系, 通过数均分子量的推导, 进而推导出数均聚合度公式, 再按照此方法推导出重均聚合度公式, 并从聚合反应工程的角度对瞬时数均聚合度和瞬时重均聚合度进行了推导分析。

关键词:聚合反应工程; 数均聚合度; 重均聚合度

聚合反应工程课程是学生在学习了高分子化学、高分子物理等专业基础课程后, 循序渐进学习的一门从高分子科学理论研究到高分子工业生产衔接的重要课程。由于聚合反应机理多样性、动力学关系复杂性和聚合装置传递过程的多变性等特点, 聚合反应工程发展较慢, 目前国内仅有史子瑾教授主编的《聚合反应工程》教材^[1], 因此学生在学习该课程时面临一定的困难。聚合反应工程分析章节是在化学反应工程的基础上, 进行聚合反应工程分析, 其中, 平均聚合度是一个最重要的概念, 对于平均聚合度涵义、公式推导的理解掌握, 直接影响着以后从工程分析的角度学习自由基聚合反应、均相自由基共聚和缩聚反应等内容。作者通过授课情况并结合自己的理解总结归纳如下, 以便于教学交流。

1 平均聚合度的涵义

聚合反应与低分子反应相比, 其重要区别是所生成的产物包括长短不同的各种分子。对于某一聚合物, 其中包含数条各种长短不一的聚合物链, 组成一条聚合物链的单体分子数, 即链中所含重复结构单元的数目, 就称为聚合度。以自由基聚合反应为例^[2,3], 在聚合反应过程中, 由于停留时间分布、物料浓度、混合尺寸等因素的影响, 聚合物当中各种链长不等的活性链寿命不同, 终止几率不同, 最终反应器出口处聚合物中的各条聚合物链长是不同的, 因此, 最终聚合产物分子量的大小是不同的, 每一条聚合物链中所含的重复单元数也是不同的。在这里所说的分子量和聚合度都是指平均值。

2 平均聚合度的各种表达形式

根据统计方法的不同, 聚合度可有不同的表示方法, 在这里只讨论常用的数均聚合度、重均聚合度、瞬时数均聚合度和瞬时重均聚合度。

2.1 数均聚合度

常用的平均聚合度主要是指数均聚合度。数均聚合度是指聚合物中平均每个大分子所含结构单元的个数, 或者说单体单元的链节个数。众所周知, 高分子聚合物是由一组同系物组成的混合物, 例如在逐步聚合反应早期, 反应器中的聚合物由 2 聚体、3 聚体、4 聚体…j 聚体、j+1 聚体……等组成的混合物, 而每一聚体对应的物质的量是 N_2 、 N_3 、 N_4 、… N_j 、 N_{j+1} ……等。反应继续进行, 这些不同的聚体继续反应, 最终形成各种聚体混合的产物。对于这个混合产物, 如何来得到它的数均聚合度呢? 首先, 从聚合物的数

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.08.015

收稿:2014-10-24;修回:2015-01-26;

作者简介:崔维怡(1977—),女,吉林白山人,硕士,讲师,从事高分子材料方面的教学与研究。E-mail:cuiweiyi0119@163.com.

均分子量 $\overline{M}_n$ 入手。在《高分子化学》中,数均分子量的定义是按聚合物中含有的分子数目统计平均的分子量。实际上,就是采用数学当中的加权平均法来计算。采用加权平均法计算该混合物的分子量,则数均分子量等式中的分子就是:2 聚体分子量乘以 2 聚体的个数,加上 3 聚体分子量乘以 3 聚体的个数,一直加 N 聚体分子量乘以 N 聚体的个数,再加……,而分母就是 2 聚体的个数,加上 3 聚体的个数,再加……,就是不同聚体个数的累积和。在聚合物中,不同聚体的分子量又可以表示为,重复单元分子量 M 乘以所含重复单元个数 j,表达式如下:

$$\overline{M}_n = \sum_{j=2}^{\infty} \left[\frac{N_j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} \cdot M_j \right] = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} N_j M_j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} W_j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} N_j M_{mj}}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} \quad (1)$$

式中: j 为重复单元数; M_j 为 j 聚体的分子量; N_j 为 j 聚体的个数; M_m 为重复单元分子量; W_j 为所有聚体的分子量总和。

平均聚合度乘以单体分子量可以得到各种平均分子量。由此可以推导出数均聚合度 P_n :

$$\overline{P}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_m} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} N_j M_{mj}}{M_m \sum_{j=2}^{\infty} N_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} N_j j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j} \quad (2)$$

在聚合反应工程恒容体系中:

$$\frac{\sum_{j=2}^{\infty} \frac{N_j}{V} j}{\sum_{j=2}^{\infty} \frac{N_j}{V}} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j [P_j]}{\sum_{j=2}^{\infty} [P_j]} = \frac{[M_0] - [M]}{[P]} \quad (3)$$

式中: $[P_j]$ 为单体链节数为 j 的聚合物分子浓度; $[P]$ 为聚合物分子的总浓度。

在这里,由数均分子量的公式推导出数均聚合度的公式,最终得到一个与单体浓度和聚合物总浓度有关的聚合度公式,也就是教材中直接给出的公式,就好理解了。

2.2 瞬时数均聚合度

从推导出的(3)式聚合度公式看出,表达式与单体浓度 $[M]$ 有关。在研究聚合微观动力学时,在反应初期链引发阶段,认为 $[M]$ 是不变的, $[I]$ 、 k_p 、 k_f 不随反应进行改变,当作常数,所以没有引入“瞬时值”的概念。但在进行聚合反应工程分析中,从工程角度为便于考察分析聚合反应整个过程中单体浓度、聚合物浓度的变化,从而引入“瞬时值”。在整个聚合反应过程中,对于任何已知的单体浓度下其瞬时值是唯一的,它是反应系统的状态函数,因此出现了与反应速率有关的瞬时数均聚合度 $\overline{p}_n$ 。反应速率,即 $r_i = \pm$

$\frac{dC_i}{dt}$ (恒容体系时),由此对式 $\sum_{j=2}^{\infty} j [P_j]$ 中的 $[P_j]$ 对时间进行求导以反应速率来表示,即得到 r_{pj} ,进而得到公式(4):

$$\overline{p}_n = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j r_{pj}}{\sum_{j=2}^{\infty} r_{pj}} = \frac{r_M}{r_P} = \frac{r_p}{r_P} \quad (4)$$

式中, r_M 为总聚合速率; r_P 为聚合物生成速率; r_p 为增长反应速率。

在自由基聚合过程中,与增长反应消耗的单体相比,引发与转移所消耗的单体可以忽略不计,因此,总聚合速率 r_M 可近似等于增长反应速率 r_p 。聚合物的生成反应除了正常链终止反应外,即双基偶合和双基歧化终止,还有单基终止、溶剂终止等,各种向单体转移,向溶剂或调节剂转移,向聚合物转移等转移反应。在这里,聚合物的生成速率 r_P 应是正常链终止和各种转移反应生成聚合物的速率之和来表示^[4]。

2.3 重均聚合度

$$\bar{P}_w = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 [P_j]}{\sum_{j=2}^{\infty} j [P_j]} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 [P_j]}{[M]_0 - [M]} \quad (5)$$

公式(5)是教材中直接给出的公式,下面从重均分子量入手来推导这一公式。重均分子量是指各种不同聚合度分子的分子量与其重量分数乘积之总和。

$$\bar{M}_w = \sum_{j=2}^{\infty} \left(\frac{W_j}{\sum_{j=2}^{\infty} W_j} \cdot M_j \right) = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} W_j M_j}{\sum_{j=2}^{\infty} W_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} N_j M_j \cdot M_j}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j M_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} N_j M_j^2}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j M_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} N_j (j M_m)^2}{\sum_{j=2}^{\infty} N_j (j M_m)} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 N_j M_m}{\sum_{j=2}^{\infty} j N_j} \quad (6)$$

重均聚合度是指重均分子量与单体单元分子量之比,由公式(6)代入继续推导:

$$\bar{P}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_m} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 N_j M_m}{M_m \sum_{j=2}^{\infty} j N_j} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 N_j}{\sum_{j=2}^{\infty} j N_j} \quad (7)$$

在聚合反应工程恒容体系中:

$$\frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 \frac{N_j}{V}}{\sum_{j=2}^{\infty} j \frac{N_j}{V}} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 (P_j)}{\sum_{j=2}^{\infty} j (P_j)} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 (P_j)}{[M]_0 - [M]} \quad (8)$$

2.4 瞬时重均聚合度

对重均聚合度引入瞬时概念,由此对式 $\sum_{j=2}^{\infty} j^2 (P_j)$ 中的 $[P_j]$ 对时间进行求导以反应速率来表示,即得到 r_{pj} , 进而

$$\bar{p}_w = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 r_{pj}}{\sum_{j=2}^{\infty} j r_{pj}} = \frac{\sum_{j=2}^{\infty} j^2 r_{pj}}{r_M} \quad (9)$$

3 结论

通过对平均分子量公式的延伸推导,进而推导出数均聚合度和重均聚合度的公式,有助于学生对上述公式更深入的理解;从聚合反应工程的角度引入瞬时数均聚合度和瞬时重均聚合度,引导学生从工程分析的角度更好地掌握理论概念。

参考文献:

- [1] 赵文杰,张会轩. 高分子材料科学与工程,2013,29(5):184~186.
- [2] 谷亚新. 高分子通报,2004(6):87~89.
- [3] 张子勇. 高分子通报,2002(4):77~79.
- [4] 潘祖仁. 高分子化学.(第四版). 北京:化学工业出版社,2007:99~103.

Discussion on the Average Degree of Polymerization in the Course Study of Polymerization Reaction Engineering

CUI Wei-yi

(The Key Laboratory of Chemical Cleaner Production Technology of Jilin Province, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: Polymerization reaction engineering analysis is an important chapter in the course of “Polymer Reaction Engineering”, the average degree of polymerization constitutes an important part of this chapter, the correct understanding of the involved concepts, essential meaning and physical significance of mathematical expressions is of very importance for learning polymer reaction engineering analysis which can help students to have a better understanding of such formulae. By extending the derivation of the number average molecular weight, the number average degree of polymerization have been deduced according to relationship of the average molecular weight, molecular weight of monomer and average degree polymerization. The Weight average degree of polymerization formula can be imitated. Furthermore, the instantaneous number average degree of polymerization and the instantaneous weight average polymerization degree have also been deduced and analyzed from the perspective of polymerization reaction engineering.

Key words: Polymerization reaction engineering; Number average degree of polymerization; Weight average degree of polymerization