

反应速率和反应进度的辩证关系

——以甲基丙烯酸甲酯自由基聚合为例

靳 涛^{1,2*}, 彭若锦^{2,3}, 张夏雨^{2,3}

(1. 山东农业工程学院 资源与环境工程学院, 济南 250100; 2. 山东科技大学材料院, 青岛 266590;
3. 长江师范学院材料, 涪陵 408100)

摘要: 化学反应速率与化学反应进度是非常相似的概念和知识点, 同时又密切相关。在宏观层面或者说表象层面上看, 都描述了过程变化的程度, 但二者确具有完全不同的性质, 一个是动力学量、一个是热力学量; 一个是微观性质、一个是宏观性质。通过甲基丙烯酸甲酯自由基聚合过程的分析, 深入讨论和揭示反应速率与反应进度的内涵、意义, 明确二者的辩证本质关系, 使学生进一步巩固如何提高聚合物产率、分子量等方面的理论知识, 提高学生的学习能力, 同时也促进在今后工作中的实践能力和创新能力的提高具有重要的意义。

关键词: 反应进度; 反应速率; 甲基丙烯酸甲酯自由基聚合

引言

自由基聚合(free radical polymerization)在高分子化学中有着非常重要的地位, 也是应用最早、理论研究最为透彻的一种高分子合成反应。目前, 60%以上的聚合物可采用自由基聚合, 例如: 聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、氯丁橡胶等^[1]。通过加热、紫外线辐照等方法, 使引发剂受热分解或二组分引发剂的氧化还原分解产生自由基, 进一步引发含不饱和双键的烯类单体, 产生单体自由基, 从而产生聚合。那么如何提高聚合速率和效率是学生在学习和今后工作中都会关注的问题。但学生在学习聚合动力学过程中, 仍不能很好掌握和理解聚合反应速率和转化率(产率)之间的关系, 错误地认为提高反应速率就能提高产率。可见要正确理解和认识反应速率和转化率仍是一个值得注意的问题。反应速率是化学动力学中的一个基本概念, 在化工生产中都有广泛的应用。在热化学中, 反应进度反映一个体系进行过程的变化程度, 而变化过程的反应速率就是单位时间的反应进度。为此, 反应进度这一概念将热力学和动力学联系起来^[2]。如何正确理解、掌握和分辨这两个概念, 是我们教学与学习中的一项重要任务。下面以甲基丙烯酸甲酯(MMA)的自由基聚合为例, 阐述反应速率与反应进度的辩证关系, 便于深刻理解和掌握自由基聚合的理论知识, 为生产相关产品提供更好的正确指导。

1 自由基聚合过程

甲基丙烯酸甲酯的自由基聚合过程可分为四个阶段^[1,3]: 链引发、链增长、链转移和链终止。链引发是形成单体自由基的反应, 引发时, 由下列两步反应串联而成:

(A)链引发

引发剂的分解 $I \xrightarrow{k_d} 2R \cdot$ (I 是引发剂, $R \cdot$ 为引发剂生成的自由基, k_d 为引发剂的分解速率常数)
引发剂自由基与单体的加成:

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.02.016

收稿: 2019-10-04; 修回: 2020-04-11;

基金项目: 山东省名校工程建设项目(10424), 材料学院教改项目(CLJG201704);

作者简介: 靳涛, 副教授, 主要从事理论化学、高分子材料合成、功能涂料等方面的研究;

* 通讯联系人, E-mail: jintaoqiao@163.com.

$R \cdot + M \xrightarrow{k_i} RM \cdot$ (M 是聚合物单体, $RM \cdot$ 为的单体自由基, k_i 为引发单体速率常数)
链引发速率方程: $R_i = 2fk_d[I]$ ($[I]$ 为引发剂浓度, f 是官能度, R_i 为链引发速率)

(B)链增长

链增长反应的速率方程:

$R_p = k_p[M][RM \cdot]$ ($[M]$ 为单体浓度, $[RM \cdot]$ 可简写 $[M \cdot]$ 为单体自由基浓度, R_p 为链增长速率, k_p 为增长速率常数)

(C)链转移

链转移反应: $RM \cdot + X \rightarrow RX \cdot$ (X 为链转移剂包括引发剂、大分子、溶剂和单体等, $RX \cdot$ 为转移后自由基)

链转移反应的速率方程 $R_t = k_{tc}[X][RX \cdot]$ (R_t 为链转移速率, k_{tc} 为转移速率常数)

(D)链终止

链终止速率以自由基消失速率表示,链终止反应及其速率方程可写成下式:

偶合终止 $M_x \cdot + M_y \cdot \rightarrow M_{x+y}$ $R_{tc} = 2k_{tc}[M \cdot]^2$ (k_{tc} 为偶合终止速率常数, R_{tc} 为偶合终止速率)

歧化终止 $M_x \cdot + M_y \cdot \rightarrow M_x + M_y$ $R_{td} = 2k_{td}[M \cdot]^2$ (k_{td} 为歧化终止速率常数, R_{td} 为歧化终止速率)

终止总速率方程:

$$R_t = -\frac{d[M \cdot]}{dt} = 2k_t[M \cdot]^2$$
 (k_t 为链终止速率常数, R_t 为终止总速率)

基于等活性理论和稳态理论的假定^[1,3]:链自由基的活性与链长无关, k_p 和 k_t 与自由基大小无关,同时认为引发反应消耗的单体极少,主要用在链增长上,另外自由基浓度在起始时增大,瞬间达到稳态,可认为引发速率等于终止速率 $R_i = R_t$, 达到动态平衡。由(4)得到:

$$[M \cdot] = \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}}$$

因此,把公式(1)和(5)代入公式(2)中,得:

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M]$$

反应速率见图 1。

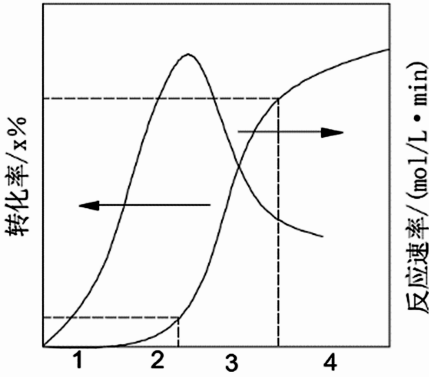


图 1 甲基丙烯酸甲酯聚合转化率-时间、反应速率-时间关系示意图^[1,3]
(1、2、3 和 4 分别表示了诱导、匀速、加速和减速期等四个阶段)

Figure 1 Curves of polymerization conversion rate and reaction rate of methyl methacrylate-time, respectively^[1,3]
(1,2,3 and 4 represents the four stages of induction, uniform speed, acceleration and deceleration period, respectively)

而自由基聚合的转化率(C%)通常可通过用溴滴定未反应的双键来测定;或用红外光谱法、紫外光

谱法、核磁共振波谱法测定单体或聚合物中含双键有关的信号的减弱或增强来进行测定;也可用膨胀计法进行测定:

$$C\% = \frac{\Delta V}{V_0 K}; \text{其中 } K = \frac{V_m - V_p}{V_m} \times 100\% \quad (7)$$

V_0 为原始体积, ΔV 为体积收缩值, V_m 为 100% 转化时的原始体积, V_p 为 100% 转化体积测定值, K 为 100% 转化时系数值。测定不同聚合时间的体积收缩值, 即可计算转化率^[1]。

如图 1 所示, 转化率与时间关系呈现“S”型曲线变化, 反应后期转化率达到稳定, 剩余单体量将逐步减小, 而反应速率通常经过诱导、匀速、加速和减速期等四个阶段, 这说明反应速率与转化率不成正相关性, 速率大不一定转化率就大。虽然二者存在一定的联系, 却是不同的概念, 具有本质的不同。转化率是实验测定值, 衡量的是一个整体反应的程度, 是一个宏观性质, 而反应速率是通过建立模型按照稳态理论得到的(可通过实验测定验证理论正确性), 是涉及多种影响因素, 与微观的自由基活性密切相关。为了更好的理解反应速率和转化率的关系, 有必要澄清反应速率和反应进度的本质含义和相互联系, 因为转化率与反应进度在本质上是是一致的。

2 反应速率和反应进度辩证关系

反应进度:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad (8)$$

单位: mol, ν_B 是 B 物质的化学计量数, dn_B 是反应的物质的量。

反应进度没有时间因素是热力学物理量, 描述体系宏观上的变化程度^[2,3], 在化学热力学中, 对于一个能够自动发生的过程, 如果没有其它副反应, 理论上只要有足够长的时间, 反应进度将按照 1 mol 反应, 即反应物按照化学方程式的计量系数比进行反应, 意味着反应物消耗的数量和产物的生成数量最终达到平衡, 转化率理论将为 100%。所以反应进度理论上只受时间的影响, 即反应进度体现的是最终状态的性质(组成), 是个静态的量^[4], 其数值大于零才有实际意义。从定义式中看出, 反应进度的值与单体物质的量的变化及体系的计量系数有关, 因此需明确某反应体系, 才能讨论反应进度, 且 $d\xi$ 只有一个值。

反应速率: 单位时间内的反应进度,

$$\nu_B = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_B}{\nu_B} \frac{1}{dt} \quad (9)$$

其中, ν_B 体系中任意物质表示的反应速率, 单位: $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。因此也称为平均反应速率, 此时反应速率同反应进度具有一个相同的性质: 一旦体系确定, ν_B 有且只有一个值, 但是为了经济性评价和便于理论模型的建立, 有必要明确反应物的消耗程度和产物的产率状况。将反应速率定义为单位时间单位体积的反应进度^[4]:

$$\nu_B = \frac{d\xi}{V dt} \quad (10)$$

将公式(9)代入(10)得到:

$$\nu_B = \frac{dC_B}{\nu_B} \frac{1}{dt} \quad (11)$$

其中, 单位: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, C_B 是该体系中可表示任意物质的物质质量的浓度, 单位: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

对于 $aA + cC \rightarrow dD + eE$ 这样的反应体系, 利用反应物(A)或产物(D)分别表征反应物消耗速率或产物生成速率:

$$\nu_A = -\frac{dC_A}{dt}; \nu_D = \frac{dC_D}{dt}, \text{称之为瞬时反应速率} \quad (12)$$

C_A 和 C_D 是分别表示该体系中反应物 A 和产物 D 的物质的浓度,单位: $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

可见不同的物质所表示的反应速率不同,这是因为不在考虑该物质的化学计量系数,即不在考虑物质在体系中参与反应时的配比),因此不论反应物还是产物的反应速率(浓度变化率)显然和整个体系的平均反应速率不在相等。该反应速率表现了微观特性,如公式(1)~(6)中考虑了自由基这一微观物质,根据过渡状态理论可知,活化能是影响反应速率常数的重要因素之一^[5,6],而活化能与自由基的特性密切相关,显然微观物质的特性将会影响反应速率,对于特定的反应体系,尽管理论活化能可通过分子运动论和统计热力学理论^[7]计算活化络合物的活化焓得到,而自由基的活性大小和彼此相互作用也会影响活化焓,从而也会影响反应速率。除此以外,还包括温度、浓度等环境条件,公式(6)中反应速率常数包含引发剂分解速率常数和终止反应速率常数,例如:温度升高,就会有更多的分子处于高能量状态^[8],化学键越容易断裂,提高了引发剂的分解效率,产生更多的自由基,加快链引发速率。另外,相关的溶剂^[9,10]、催化剂^[9]、链转移剂、阻聚剂等等因素也会影响反应速率,因此反应速率是各种因素综合作用的结果。

由以上分析可知:反应速率和反应进度不仅具有一定的统一性,还具有矛盾性,其统一性表现为:二者都是描述了一变化过程的变化程度,其数值不能小于零,否则没有实际意义,并且同样受反应条件的制约。而其矛盾性表现为:反应进度是衡量平衡态间转变的幅度大小(公式(8)中 dn_B 表示体系中任意物质的量的变化程度),转化率或产率的概念也都呈现了这一共同性质(见公式(7)),而这一性质正反映了宏观的平衡移动;而反应速率是单位时间的这种平衡移动的程度,且不考虑各物质在体系中的反应配比,仅仅考察某物质自身在某些时刻的浓度变化率,显然这是相对的、独立的。但是在整个体系中,某物质的反应情况还要受其它物质或条件的影响和限制,因此,其结果和转化率存在不一致性,如图 1 所示,反应速率具有一个平衡阶段,随后呈现降低趋势。但转化率仍继续升高,尽管反应速率减小,说明转化的程度减小,但是仍在持续转化,导致转化率这一结果还是增加的。换言之,转化率(反应进度)实质是各种物质的反应速率在时间上的相互累积的结果,或者说反应进度是各种物质的微观反应进度的叠加结果。

总之,反应进度和反应速率其核心内涵是一致的,只是从不同角度上描述某变化过程的变化程度,一个是宏观的并计量各个物质反应配比,一个是时间上微观(单位时间)不计量各个物质间的配比,二者存在共同的制约因素。反应速率更突出了微观特性对其的影响,反应进度则是这些影响的宏观体现。

3 结论

物理化学是一门理论性和实践性都很强的学科,在化学、化工及环境类学科中,奠定专业基础理论的作用^[7]。对于反应进度和反应速率的深入讨论,不仅能使我们更好地理解 and 掌握物理化学中基本原理,更能学会如何思考,锻炼和提高了我们的思维能力,也转变了我们的思维方式,提高了对自然界事物发展变化规律性探究的兴趣。充分而有效的思维锻炼和理论学习同样可应用于实际生产的指导中;如何提高原料的利用率或改变反应条件增大目标物质的产率^[9],以此获得最大的经济效益。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2011, 5: 73.
- [2] 程兰征, 章燕豪. 物理化学, 上海: 上海科技出版社, 2008: 120~133.
- [3] 张丹, 谢凤国, 王宝军, 等. 化工生产与技术, 2008, 15(4): 23~25.
- [4] 靳涛. 广州化工, 2015, 43(14): 189~191.
- [5] 靳涛. 化工高等教育, 2017, 2: 74~77.
- [6] 靳涛, 李惠琪. 山东科技大学学报(自然科学版), 2004, 23(4): 108~110.
- [7] 靳涛, 田健, 孙海清. 化工高等教育, 2019, 2: 89~92.
- [8] 魏贵东, 孔凡梅, 李旭平, 等. 山东科技大学学报(自然科学版), 2020, 39(2): 24~35.
- [9] 孟晓燕, 何敏, 王丽华, 等. 山东科技大学学报(自然科学版), 2019, 38(6): 48~53.
- [10] 何海峰, 寇新秀, 吕海亮, 等. 材料导报(A), 2019, 33(9): 2882~2889.
- [11] Jin T, Kong F M, Wu Z J, Zhao X F. J Mater Edu, 2020, 42(1-2): 119~120.

Dialectical Relationship between Reaction Rate and Reaction Progress

——Methyl Methacrylate Free Radical Polymerization

JIN Tao^{1,2*}, PENG Ruo-jin^{2,3}, ZHANG Xia-yu^{2,3}

(1. *School of Environmental Science and Engineering, Shandong Agriculture and Engineering University, SAEU, Jinan 250100, China*; 2. *College of Material Science and Engineering, SUST, Qingdao 266590, China*; 3. *College of Material Science and Engineering, YNU, Fuling 408100, China*)

Abstract: Chemical reaction rate and chemical reaction progress are very similar concepts and knowledge, and closely related to each other at the same time. They describe the extent of change at a macro level or superficial level, but both have completely different nature, one is dynamic quantity, the other is thermodynamic quantity; one is microscopic property and the other is macroscopic property. By analyzing the free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA), the connotation and significance of reaction rate and reaction progress were discussed, and the dialectically essential relationship between them was revealed too. Therefore, the work will make students further enhance theoretical knowledge on how to improve polymer yield, molecular weight, and promote the improvement of learning ability, moreover, it will be of great significance to improve students' practical ability and innovative ability in future work.

Key words: Reaction rate; Reaction progress; Methyl methacrylate free radical polymerization