

## 自由基均聚反应工程中的难点选析

韩 莹<sup>1</sup>, 赵文杰<sup>2\*</sup>

(1. 吉林建筑大学材料科学与工程学院, 长春 130118; 2. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012)

**摘要:**聚合反应工程是研究高分子化合物制备的一门理论与实践性极强的科学,而聚合反应工程分析一章又是该课程的核心内容,同时自由基均聚反应又是该章的重要内容。笔者针对自由基均聚反应过程的基元反应在教学中遇到的疑难问题进行了分析与推导。在自由基均聚反应这一知识点中,主要解决了引发剂引发反应过程所遇到的问题,并进行了详尽的分析讨论,另外,对链增长反应自由基总浓度的问题以及链终止反应速率方程中的系数问题也进行了分析讨论。

**关键词:**自由基均聚反应; 基元反应; 难点; 系数; 选析

### 引言

聚合反应工程是高分子材料与工程专业设置的一门重要专业基础课程,是继高分子化学、高分子物理等专业基础理论课程后,从工程角度学习高分子科学知识而开设的一门重要课程<sup>[1]</sup>。它研究的主要内容就是针对不同的聚合反应进行动力学分析,而动力学是从反应速率入手,因此,本文将对自由基均聚反应的基元反应及其反应速率进行分析讨论。目前,高分子材料与工程专业及其相关专业都开设聚合反应工程课程,选用的教材均为浙江大学史子瑾老师编著的《聚合反应工程基础》。这本教材第一版于1990年发行,但以后近40年中一直没有再版,只是多次重复印刷。教材中在自由基均聚反应工程分析一节中,只是简单给出几个公式,相关问题没做深入讨论,重要的公式没给出推导,有些公式有问题,相关的网络与参考资料很少,有的也存在错误,这部分内容使教师处于备课难、讲课难、学生处于理解难、学习难的状态,大多数学校几乎是略过不讲,或只是进行简单分析,这与后面的内容衔接困难,使学生似懂非懂,模棱两可,理解也不透彻,对实际的聚合反应工程进行分析有一定难度,其应用也不强,教学效果不理想<sup>[2,3]</sup>。本文主要对自由基均聚反应工程中的引发、增长及终止等基元反应过程遇到的疑难问题的理解以及它们之间的关系进行分析讨论,以期在教学过程中能深入浅出、删繁就简,给学生留下清晰深刻的印象<sup>[4]</sup>。根据作者的多年的教学经验与理解总结归纳如下,以助于教师的教学处理和学生的学习。

为了便于学生的理解与记忆,将整个引发、增长以及终止反应过程中的基元反应方程式总结归纳如图1所示<sup>[5]</sup>。

### 1 引发反应过程

引发反应有热、光照、辐射以及引发剂引发等多种方式,本文以引发剂引发为例来讨论,从分子结构上看,引发剂含有双键,它是易于发生分解反应生成自由基的一种物质,分子结构上含有一对共用电子对,引发剂引发的链引发反应过程一般包括两个基元反应,如图1(a)和(b)所示。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.03.008

收稿:2019-09-16;修回:2020-12-30;

作者简介:韩莹(1973-),吉林建筑大学材料科学与工程学院副教授,主要从事塑料增韧方面的研究工作,担任《高分子材料》、《聚合反应工程》等本科生教学;

\* 通讯联系人:E-mail:zhaowenjie@ccut.edu.cn.

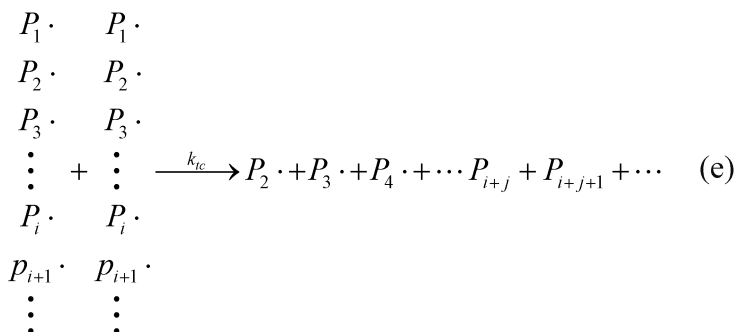


图 1 自由基均聚反应工程中基元反应方程式

Figure 1 Elementary reaction equations in radical homopolymerization engineering

(a)反应式是分解反应,一分子引发剂发生分解反应,生成两分子的初级自由基,该反应是一级反应;

(b)反应式是加成反应,一分子的初级自由基与单体发生加成生成单体自由基,该反应是二级反应。

由反应速率的幂函数表达式可得引发速率方程:

$$r_i = 2fk_d C_I \quad (1)$$

式中,  $f$  为引发效率,  $k_d$  为引发剂分解速率常数,  $C_I$  为引发剂浓度

下面针对链引发反应过程遇到的问题进行分析讨论:

(1)两个基元反应哪个控制链引发反应速率呢?

通过比较上述两个基元反应可知:其中,第一个基元反应是吸热反应,其活化能较高,约  $105 \sim 150 \text{ kJ/mol}$ ,反应速率很慢,其分解反应速率常数约为  $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,因此,反应速率较慢;而第二个基元反应是加成反应,是放热反应,其反应的活化能较低,约为  $20 \sim 34 \text{ kJ/mol}$ ,反应速度极快,与接下来要发生的链增长反应过程基本一致。故第一个基元反应即引发剂分解反应是控制链引发反应速率的一步,而与第二个基元反应无关。

(2)第二个基元反应是可有可无的吗?

答案是肯定的,第二个基元反应是必须要有的。原因是如果生成的  $R^\cdot$  (初级自由基)没有与单体  $M$  发生加成反应,这部分  $R^\cdot$  对后续的链增长反应是没有意义的;换言之,只有  $R^\cdot$  与单体  $M$  发生加成反应生成  $RM^\cdot$  (单体自由基)之后,  $RM^\cdot$  才有可能继续与  $M$  发生加成反应实现链增长(就是如果没有一,则一定没有二的问题),实际上把  $R^\cdot$  与单体  $M$  发生加成反应视为正反应的话,  $R^\cdot$  可能还发生一些副反应,如发生诱导分解反应、双基终止反应以及链转移反应等,另外,还有笼蔽效应。发生副反应的这部分  $R^\cdot$  对链引发反应和链增长反应是没有意义的,故链引发反应包括第二步基元反应,即  $R^\cdot$  与单体  $M$  发生加成这一基元反应。

(3)链引发反应速率是否为常数?

根据反应速率的幂函数表达式可得:

$$-\frac{dC_I}{dt} = fk_d C_I \quad (2)$$

积分可得:

$$C_I = C_{I0} e^{-fk_d t} \quad (3)$$

将  $e^{-fk_d t}$  利用泰勒公式展开得:

$$e^{-fk_d t} = 1 + (-fk_d t) + \frac{1}{2!}(-fk_d t)^2 + \frac{1}{3!}(-fk_d t)^3 + \cdots \frac{1}{n!}(-fk_d t)^n \quad (4)$$

由于  $k_d$  值很小,对  $BPO, k_d = 2 \times 10^{-6} \text{ S}^{-1}$ , 故从第三项以后可忽略不计。所以,

$$e^{-fk_d t} = 1 + (-fk_d t) \quad (5)$$

则,

$$C_I = C_{I_0} e^{-fk_d t} = C_{I_0} [1 + (-fk_d t)] \quad (6)$$

由于  $C_{I_0}$  值很小,约  $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $k_d = 2 \times 10^{-6} \text{ S}^{-1}$ , 则  $fk_d t \approx 0$ 。

故,

$$C_I \approx C_{I_0} \quad (7)$$

说明引发剂消耗的量很少,与其初始浓度相比可忽略不计,所以引发剂浓度可视为不变,即  $C_I = C_{I_0}$ 。

代入(1)式可得:

$$r_i = 2fk_d C_{I_0} \quad (8)$$

式中,  $C_{I_0}$  为引发剂的初始浓度,因为  $f, k_d, C_{I_0}$  均是常数,所以链引发速率可近似地看成常数。

(4)链引发反应速率表达式中的系数“2”的问题?

綜上前面的分析可知:链引发速率只取决于第一步基元反应,即引发剂分解反应,反应速率可用反应物  $I_2$  表示,亦可用生成物  $R\cdot$  表示,下面用反应物  $I_2$  的消耗速率表示链引发速率,  $I_2$  分解反应是一级反应,根据反应速率的幂函数表达式<sup>[4]</sup>可得:

$$r_i = r_{I_2} = k_d C_{I_2} \quad (9)$$

考虑引发剂发生副反应,引入引发效率  $f$ 。则有:

$$r_i = r_{I_2} = fk_d C_{I_2} \quad (10)$$

式中,  $r_{I_2}$  为引发剂  $I_2$  的消耗速率式(10)中未有系数“2”,那么式(1)中的“2”是怎么得到的呢?以图1中(C)反应式为例。

化学反应速率可以用反应物(A、B)来表示,也可以用生成物(R、S)来表示。用不同的组分描述的反应速率之间的关系是:

$$r_A : r_B : r_R : r_S = a : b : r : s \quad (11)$$

由(10)、(11)式和(a)式可得:

$$r_{I_2} : r_{R\cdot} = 1 : 2, r_{R\cdot} = 2r_{I_2} = 2fk_d C_{I_2} \quad (12)$$

式中,  $r_{R\cdot}$  为自由基的生成速率,所以,式(12)中的  $2fk_d C_{I_2}$  实际上是指自由基的生成速率,说明链引发反应速率是用生成物的生成速率来描述的,即如(1)式所示。这也就是系数“2”的来历,教材中对此问题并未做深入讨论。

## 2 链增长反应过程自由基总浓度是否为常数

自由基总浓度的表达式为:

$$C_P \cdot = \left( \frac{2fk_d C_{I_2}}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

式中  $f, k_d, k_t$  为常数,  $C_{I_2}$  为引发剂浓度,随着聚合反应的进行,  $C_{I_2}$  的浓度逐渐下降,因此  $C_P \cdot$  应为变量,而不是常数,但实际是常数。这一问题也使学生很迷惑。这里边的主要原因就是  $C_{I_2} \approx C_{I_0}$ , 因为  $C_{I_0}$  是常数,  $C_{I_2}$  近似地看做常数,所以自由基的总浓度也可近似地看做常数(  $C_{I_2} \approx C_{I_0}$  这一问题在前边引发反应过程中的第三个问题里边已经讨论)。

3 链终止反应过程链终止反应速率方程的系数问题

链终止速率方程为：

$$r_t = 2k_t C_p^2.$$

(14)

这一表达式应该对终止速率常数(  $k_t$  )做适当修正。假设链终止反应为偶合终止(歧化终止反应也一样,因为是从反应物角度考虑的),其基元反应通式如图 1(d)反应式所示。实际的链终止反应过程包含成千上万个基元反应方程式,具体如图 1(e)反应式所示。以反应物来描述链终止反应速率,每个基元反应式都对应其终止反 应速率方程式,并将其加合在一起,则得到最终的偶合终止反应速率表达式,即:

$$\begin{aligned} r_{tc} = & k_{tc} C_{P1} \cdot (C_{P1} \cdot + C_{P2} \cdot + C_{P3} \cdot + \cdots + C_{Pj} \cdot + \cdots) + k_{tc} C_{P2} \cdot (C_{P1} \cdot + C_{P2} \cdot + C_{P3} \cdot + \cdots + \\ & C_{Pj} \cdot + \cdots) + k_{tc} C_{Pi} \cdot (C_{P1} \cdot + C_{P2} \cdot + C_{P3} \cdot + \cdots + C_{Pj} \cdot + \cdots) + \cdots = k_{tc} (C_{P1} \cdot + C_{P2} \cdot + \\ & C_{P3} \cdot + \cdots + C_{Pj} \cdot + \cdots) \times (C_{P1} \cdot + C_{P2} \cdot + C_{P3} \cdot + \cdots + C_{Pj} \cdot + \cdots) = k_{tc} C_p \cdot^2 \end{aligned}$$

(15)

在上述的数学处理时,实际上存在重复加合的过程,例如:当  $i=1, j=2$  与  $i=2, j=1; i=2, j=3$  与  $i=3, j=2; \cdots$  等等,属同一种情况,可在加合的过程中加了两次,所以(14)式应加系数“  $\frac{1}{2}$  ”,即:

$$r_{tc} = \frac{1}{2} k_{tc} C_p \cdot^2$$

(16)

教材中在进行动力学讨论时并未考虑上述情况,这实际上应该给出说明。

参考文献：

[ 1 ] 史子瑾. 聚合反应工程基础. 北京：化学工业出版社, 2016, 78~86.

[ 2 ] 崔维怡. 高分子通报, 2016, 12: 71~74.

[ 3 ] 曹可生, 赵晓军, 高航. 高分子通报, 2014, 7: 112~119.

[ 4 ] 黄美荣. 大学化学, 2001, 16(2): 35~38.

[ 5 ] 黄美荣, 李新贵. 高分子通报, 2004, 2: 96~102.

Analysis on the Some Difficulties in the Process of Radical Homopolymerization

HAN Ying<sup>1</sup>, ZHAO Wen-jie<sup>2\*</sup>

(1. School of materials science and Engineering, Ji Lin Jian zhu University, Changchun 130118, China;  
2. Institute of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

**Abstract:** Polymerization reaction engineering is study that the science of theory and practices of the preparation of polymer, and the polymerization reaction engineering analysis chapter is the core content of the course. Meanwhile, radical homopolymerization is an important part of this chapter. This paper analyzes and deduces some difficult problems in the teaching of radical homopolymerization reaction. In the knowledge of radical homopolymerization, the problems encountered in the initiator initiation process are mainly solved and discussed in detail. In addition, the problem of the total concentration of radical in chain growth reaction and the coefficient in the chain termination reaction rate equation are also analyzed and discussed.

**Key words:** Radical homopolymerization; Elementary reaction; The difficulty; Coefficient; Choose analysis