

自由基聚合与缩聚反应过程的聚合反应速率分析讨论

韩莹¹, 赵文杰^{2*}

(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:在《聚合反应工程》课程中, 聚合反应速率直接影响聚合产物的平均聚合度, 是课程的一个核心内容, 在教材中具有重要地位。不同聚合反应机理所对应的聚合反应速率不同, 但它们具有很强的关联性。文中以自由基聚合及缩聚的聚合机理为主线, 对两种情况的聚合反应速率进行了对比分析, 指出了二者之间的相同之处和不同之处。并就聚合反应速率这一知识点所遇到的问题进行了详尽的分析讨论, 旨在使学生对聚合反应速率能有一个系统的深刻的认识和把握。

关键词:自由基聚合; 缩聚; 聚合机理; 聚合反应速率; 分析讨论

聚合反应按照聚合机理主要分为连锁聚合和逐步聚合, 其中, 连锁聚合是指烯烃的 π 键在活性种(引发剂)的作用下打开, 而发生加聚反应。依活性种(自由基、阴离子、阳离子)的不同连锁聚合又分为自由基聚合、离子聚合。而配位聚合也属于离子聚合, 自由基聚合又分为均聚和共聚; 逐步聚合是指低分子转变成高分子是缓慢逐步进行的, 每步反应的速率和活化能大致相同, 主要包括逐步缩合聚合(即缩聚)和逐步加成聚合(即逐步加聚)。作为理论最为成熟的自由基均聚和缩聚反应一直是理论教学和实践教学的重点内容。二者的主要研究内容包括聚合反应速率、平均分子量(平均聚合度)及其分布^[1]。在实际的教学过程中, 发现学生刚接触这些理论与概念时, 有时存在概念模糊、思路不清、理解空洞等现象, 尤其是聚合反应速率, 因此影响学习。在教学时, 多次比较与总结自由基均聚和缩聚的反应速率的联系和区别, 通过突出反应速率的主线, 抓住反应速率的核心, 辨析反应速率的难点, 并将理论教学和实验教学进行有机结合及相互渗透, 通过上述一系列方法, 使教学效果得以提升。本文拟对自由基均聚和缩聚的反应速率中一些重点内容进行归纳与总结, 并对涉及到的难点问题进行深入剖析与讨论, 希望能够促进学生对聚合反应工程课程、聚合反应机理以及聚合反应速率能有更系统、更深刻的理解与掌握, 从而提高聚合反应工程的教学水平^[2]。另外, 对聚合反应速率的研究, 从理论上可探明聚合反应机理, 从实际上也能为生产控制提供依据, 因此, 理论和实际意义重大^[3]。

聚合反应速率可以反应物(单体)消耗速率或生成物(聚合物)的生成速率描述以及一些中间产物的生成或消耗速率描述。首先讨论自由基均聚的反应速率。

1 自由基均聚

如果打开烯烃 π 键的活性种是自由基, 那么这种聚合反应就是自由基聚合, 属连锁聚合的一种, 所以, 也包括链引发、链增长、链转移以及链终止等基元反应, 假设无链转移, 故只讨论链引发、链增长以及链终止等基元反应速率。

1.1 链引发反应速率

链引发反应速率已有文^[4]专门讨论, 在此将不再赘述。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.05.013

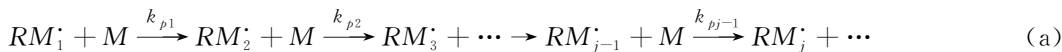
收稿: 2019-10-17; 修回: 2020-10-24;

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, 硕士生导师, 主要从事塑料增韧方面的教学与研究, 担任《高分子材料学》、《聚合反应工程》等本科生教学;

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

1.2 链增长反应速率

链增长反应的基元方程式为:



则依其基元反应式则可得链增长反应速率式:

$$r_P = k_{p1} C_M C_{RM1}^\cdot + k_{p2} C_M C_{RM2}^\cdot + \cdots + k_{pj-1} C_M C_{RMj-1}^\cdot + \cdots \quad (1)$$

根据等活性原理得:

$$k_{p1} = k_{p2} = \cdots = k_p \quad (2)$$

则(1)式变为:

$$r_P = k_p C_M (C_{RM1}^\cdot + C_{RM2}^\cdot + \cdots + C_{RMj-1}^\cdot + \cdots) = k_p C_M C_P^\cdot \quad (3)$$

式中, $C_P^\cdot$ 为自由基总浓度, k_p 为链增长反应速率常数;

在链引发、链增长、链转移(假设有转移)和链终止四种基元反应中,其中链引发、链增长和链转移三种基元反应均消耗单体,但是由于链增长反应消耗单体数远远大于链引发和链终止反应,故这两种基元反应消耗的单体数可忽略不计。即:

$$r_M = r_i + r_{fm} + r_P \approx r_P \quad (4)$$

式中, r_P 为链增长反应速率, r_i 为链引发速率, r_{fm} 为向单体链转移速率, r_M 为聚合反应速率;

(4)式说明单体的消耗速率可用链增长反应速率描述。

1.3 链终止反应速率

链终止包括歧化终止和偶合终止两种情况。教材中很多问题讨论不充分、交代不清楚,而且存在错误。在这里进行分析讨论,仅供大家参考。

1.3.1 歧化终止 歧化终止的基元反应通式为:



依据(b)式,以反应物描述链终止反应速率,则得 $P_j^\cdot$ 的消耗速率为:

$$r_{P_j^\cdot} = k_{td} C_{Pj}^\cdot \sum_{i=1}^{\infty} C_{Pi}^\cdot = k_{td} C_{Pj}^\cdot C_P^\cdot \quad (5)$$

则自由基消耗的总速率为:

$$r_P = \sum_{j=2}^{\infty} r_{P_j^\cdot} = k_{td} C_P^\cdot \sum_{j=2}^{\infty} C_{Pj}^\cdot = k_{td} C_P^{\cdot 2} \quad (6)$$

也可从另外的角度考虑自由基消耗的总速率,即:

$$r_P = k_{td} \sum_{j=2}^{\infty} C_{Pi}^\cdot \sum_{j=2}^{\infty} C_{Pj}^\cdot = k_{td} C_P^{\cdot 2} \quad (7)$$

下面讨论生成物的生成速率,以如下反应为例:



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:

$$r_A : r_B : r_R : r_S = a : b : r : s \quad (8)$$

依据(5)式和(8)式,则有:

$$r_{P_j^\cdot} : r_{P_j} = 1 : 1 \quad (9)$$

从而 j 聚物的生成速率式为:

$$r_{P_j} = k_{td} C_{Pj}^\cdot C_P^\cdot \quad (10)$$

则聚合物总的生成速率为:

$$r_P = \sum_{j=2}^{\infty} r_{P_j} = k_{td} C_P^\cdot \sum_{j=2}^{\infty} C_{Pj}^\cdot = k_{td} C_P^{\cdot 2} \quad (11)$$

1.3.2 偶合终止 偶合终止的基元反应通式为:



依据(d)式,以反应物描述链终止反应速率,则链终止反应速率表达式与歧化终止完全相同。

偶合终止时生成 j 聚物的基元反应式为:



依据(e)式可写出 j 聚物的生成速率式,即:

$$r_{P_j} = k_{tc} \sum_{i=1}^{j-1} C_{P_i}^\cdot C_{P_{j-i}}^\cdot \quad (12)$$

依据 $C_{P_j}^\cdot = \frac{1}{1+v} \left(\frac{v}{1+v} \right)^{j-1} C_P^{\cdot [5]}$, 则(12)式可变为:

$$r_{P_j} = k_{tc} \sum_{i=1}^{j-1} \frac{1}{1+v} \left(\frac{v}{1+v} \right)^{i-1} C_P^\cdot \frac{1}{1+v} \left(\frac{v}{1+v} \right)^{j-i-1} C_P^\cdot = \frac{1}{2} k_{tc} (j-1) \left(\frac{1}{1+v} \right)^2 \left(\frac{v}{1+v} \right)^{j-2} C_P^{\cdot 2} \quad (13)$$

则聚合物总的生成速

$$r_P = \sum_{j=2}^{\infty} r_{P_j} = \sum_{j=2}^{\infty} k_{tc} (j-1) \left(\frac{1}{1+v} \right)^2 \left(\frac{v}{1+v} \right)^{j-2} C_P^{\cdot 2} = \frac{1}{2} k_{tc} \left(\frac{1}{1+v} \right)^2 C_P^{\cdot 2} \sum_{j=2}^{\infty} (j-1) \left(\frac{v}{1+v} \right)^{j-2} \quad (14)$$

令

$$S = \sum_{j=2}^{\infty} (j-1) \left(\frac{v}{1+v} \right)^{j-2} = 1 + 2 \left(\frac{v}{1+v} \right) + 3 \left(\frac{v}{1+v} \right)^2 + \dots \quad (15)$$

由(15)式解得:

$$S = (1+v)^2 \quad (16)$$

把(16)式代入(14)式可得:

$$r_P = k_{tc} C_P^{\cdot 2} \quad (17)$$

下面针对自由基均聚反应过程遇到的问题进行分析讨论:

I. 增长反应速率表达式中, C_M (单体的瞬时浓度)是常数吗?

随着聚合反应的进行,单体的浓度逐渐减少, C_M 一定是变量,但(3)式在做数学处理时,很明显,是把 C_M 作为常数来处理,这到底对不对呢? 答案是肯定的,“(3)式做的数学处理是没问题的”。原因是数学处理的前提是仅限于聚合反应的初期(转化率 $<5\%$),在这种情况下,因单体的初始浓度较高(高初始浓度是为了提高聚合反应速率),而初期单体消耗又很少,所以单体的浓度可近似的看成没变化,即 C_M 是常数。

II. 链终止反应速率表达式,即(7)式是否应加系数“ $\frac{1}{2}$ ”

实际的歧化终止反应自由基的总的消耗速率应为 $\frac{1}{2} k_{td} C_P^{\cdot 2}$, 也就是说(7)式应加系数“ $\frac{1}{2}$ ”,依据是 $i=1, 2, 3, \dots, j=1, 2, 3, \dots$, 实际上当 $i=1, j=2$ 与 $i=2, j=1$, 当 $i=1, j=3$ 与 $i=3, j=1$, 当 $i=2, j=3$ 与 $i=3, j=2, \dots$, 是一种情况,但在加合的过程中加了两遍, $\dots$ 。故在加合过程中存在重复,教材中没有考虑到这一点。

III. 偶合终止时, j 聚物的生成速率表达式中的系数“1”是否正确?

(17)式中的系数“1”是不正确的,正确的系数应该是“ $\frac{1}{2}$ ”。但“ $\frac{1}{2}$ ”是如何得到的呢? 因为(e)式中 $i=1, i=2, \dots, i=j-1$, 均能生成 j 聚物,实际(e)化学反应方程式中是含有 $j-1$ 个化学反应式,但正数第一个和倒数第一个是同一个化学反应式,正数第二个和倒数第二个是同一个化学反应式,依次正数第三个和倒数第三个, $\dots$, 正数第 $j-1$ 个和倒数第一个等均属于同一个化学反应方程式,但在加合的过程

中加了两遍,所以(17)式中应加系数“ $\frac{1}{2}$ ”。

2 缩聚的反应速率

逐步聚合是指低分子转变成高分子是缓慢逐步进行的,每步反应的速率和活化能大致相同,缩聚反应是逐步聚合的一种,是缩合聚合的简称,是官能团单体多次缩合成聚合物的反应,除生成缩聚物外,还有水等低分子副产物产生。与单体一个个依次快速的加到聚合物大分子链上的反应机理完全不同,所以,聚合反应速率的求取与链锁聚合也不一样。下面,以 AB 型双官能团分子如 (HO-R-COOH) 间进行线性缩聚反应为例进行分析讨论,生成聚合物的化学反应通式如下:



缩聚反应可以在间歇式反应器中进行,亦可在连续式反应器中进行,主要讨论在间歇反应器的情况。与自由基相同的是缩聚反应速率同样可用单体的消耗速率和聚合物的生成速率以及中间产物的生成速率描述。首先,讨论单体的消耗速率,然后讨论 j 聚物的生成速率,最后讨论体系中全部分子的变化速率。

2.1 单体的消耗速率

单体的消耗速率教材中讨论较详细,此处不再介绍。

2.2 聚合物的生成速率

首先看 j 聚物的生成速率。生成 j 聚物的反应通式为:



j 聚物的生成速率是一个净速率,在生成 j 聚物的同时,j 聚物的还要和 i 聚物发生反应消耗一部分,这一过程和可逆反应的过程相类似。(g)和(h)两个化学反应式均为二级反应,由反应速率的幂函数表达式可得 j 聚物的生成速率为:

$$r_{Pj} = \frac{1}{2} k_p \sum_{i=1}^{j-1} C_{Mi} C_{M_{j-i}} - k_p C_{Mj} C_{Mt} \quad (18)$$

由《聚合反应工程基础》^[6],可知: $\phi_j = \frac{C_{Mj}}{C_{M10}}, Y = \frac{C_{Mt}}{C_{M10}}$ 及 $\phi_j = Y^2 (1-Y)^{j-1}$

则(18)式变为:

$$\begin{aligned} r_{Pj} &= \frac{1}{2} k_p \sum_{i=1}^{j-1} C_{M10} Y^2 (1-Y)^{i-1} C_{M10} Y^2 (1-Y)^{j-i-1} - k_p C_{Mj} C_{Mt} \\ C_{Mt} &= \frac{1}{2} k_p C_{M10}^2 Y^4 (j-1) (1-Y)^{j-2} - k_p C_{Mj} C_{Mt} \end{aligned} \quad (19)$$

则聚合物总的生成速率为:

$$\begin{aligned} r_P &= \sum_{j=2}^{\infty} r_{Pj} = \sum_{j=2}^{\infty} \frac{1}{2} k_p C_{M10}^2 Y^4 (j-1) (1-Y)^{j-2} - \sum_{j=2}^{\infty} k_p C_{Mj} C_{Mt} \\ C_{Mt} &= \frac{1}{2} k_p C_{M10}^2 Y^4 \sum_{j=2}^{\infty} (j-1) (1-Y)^{j-2} - \sum_{j=2}^{\infty} k_p C_{Mj} C_{Mt} \end{aligned} \quad (20)$$

令

$$S = \sum_{j=2}^{\infty} (j-1) (1-Y)^{j-2} = 1 + 2(1-Y) + 3(1-Y)^2 + \dots \quad (21)$$

由(20)式解得:

$$S = \frac{1}{Y^2} \quad (22)$$

把(22)式代入(20)式可得:

$$r_P = \frac{1}{2}k_P C_{M10}^2 Y^2 - k_P C_{Mt}^2 = \frac{1}{2}k_P C_{M10}^2 \left(\frac{C_{Mt}}{C_{M10}}\right)^2 - k_P C_{Mt}^2 = -\frac{1}{2}k_P C_{Mt}^2 \quad (23)$$

2.3 体系中全部分子的消耗速率

由(f)化学反应式可得:

$$r_{Mt} = -\frac{dC_{Mt}}{dt} = k_P \sum_1^{\infty} C_{Mi} \sum_1^{\infty} C_{Mj} = k_P C_{Mt}^2 \quad (24)$$

下面针对缩聚反应过程遇到的问题进行分析讨论:

I 体系中全部分子的消耗速率表达式的系数,即(24)式中的系数“1”是否正确?

(23)式中的系数“1”是不正确的,正确的系数应该是“ $\frac{1}{2}$ ”。系数“ $\frac{1}{2}$ ”又是如何得到的呢?教材中确

实给出了系数“ $\frac{1}{2}$ ”,但只是直接给出了结果,没有说明原因,具体的原因与自由基聚合偶合终止时讨论的情况一致。

II 缩聚物的生成速率是负值,对吗?(即(23式)是否正确)

众所周知,反应速率不能为负数,所以缩聚物的生成速率,其值应为正值。那么,这里的负值是否正确呢?答案是肯定的,“正确”,原因是由缩聚反应的机理决定的,在缩聚体系中,任意的一个缩聚物都充当“反应物”和“生成物”的双重角色。缩聚反应过程实际是消耗两个缩聚物才能生成一个缩聚物,总体上,聚合体系中,缩聚物的数量是一直在减少,所以(22)式为负值。这是从物理意义上说明缩聚物的生成速率为负值;另外,从《聚合反应工程基础》^[6]教材中亦可得到验证:体系中全部分子的消耗速率为:

$$r_{Mt} = -\frac{dC_{Mt}}{dt} = \frac{1}{2}k_P C_{Mt}^2 \quad (25)$$

这是从反应物的角度考虑,从生成物角度来看。由(25)式可得:

$$\frac{dC_{Mt}}{dt} = -\frac{1}{2}k_P C_{Mt}^2 = r_{Mt} \quad (26)$$

而 $\frac{dC_{Mt}}{dt}$ 是缩聚物的生成速率,所以 r_{Mt} 恰恰又是缩聚物的生成速率。这是从数学上说明缩聚物的生成速率为负值。而且,(22)式为负值是经数学上严密推导得出的结论,也是经得住推敲的。

3 结语

(1)自由基均聚的链终止反应速率,若用反应物(自由基)的消耗速率描述,则无论对歧化终止,还是对偶合终止,两种情况的表达式完全相同,说明链终止反应速率相同。并且与缩聚反应过程的体系中全部分子的消耗速率表达式在意义上完全相同。

(2)自由基均聚的链终止反应速率,若用生成物(聚合物)的生成速率描述,则无论对歧化终止,还是对偶合终止,二者都是不相同的,歧化终止时的聚合物生成速率是偶合终止时的二倍。也与缩聚反应过程的缩聚物的生成速率表达式完全不同。

(3)通过上述对自由基均聚的链终止反应速率的分析可知,对歧化终止和偶合终止来说,两种情况得到的反应速率的具体表现形式用反应物表示是相同的,用生成物表示是不同的,但两种情况的分析过程是相近的。

(4)对比自由基均聚和缩聚反应过程看到,尽管二者的聚合机理完全不同,但因二者的反应机理在大

类上是相同的,同属聚合反应机理,因此,二者还是有相同点,即二者的反应物消耗速率的表达式完全相同;另外,在偶合终止时, j 聚物的生成速率式和缩聚反应的 j 聚物生成速率式(不是指净的生成速率式)二者完全相同,二者的化学反应方程式也完全相同;但二者的生成物的总生成速率完全不同,缩聚物的生成速率为负值。

(5)同样,几乎所有教材及参考书对(17)及(24)式都只是给出结果,而未做任何推导与说明,学生在学习时,存疑甚多,本人在实际教学过程中总结出了上述方法。在这里仅供大家参考。

(6)把自由基均聚和缩聚的反应速率加以推导和比较,并对相关问题进行了分析讨论,希望学生能够以此为线索,从而对两种聚合反应速率有更深刻、更完善的认识与理解。

参考文献:

[1] 陈学刚,华静,胡海青. 高分子通报,2016,229(2):94~99.
[2] 赵文杰. 高分子材料科学与工程,2013,29(7):187~190.
[3] 赵文杰. 高分子材料科学与工程,2014,30(6):178~181.
[4] 赵文杰. 高分子通报,2016,录用编修中.
[5] 陈甘棠.《聚合反应工程基础》(第一版). 北京:化学工业出版社,1981:103~104.
[6] 史子瑾.《聚合反应工程基础》(第一版). 北京:化学工业出版社,2012:103~104.

Understanding Reaction Rate of Radical Polymerization and Condensation Polymerization

HAN Ying¹, ZHAO Wen-jie^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Ji Lin Jianzhu University, Changchun 130118, China;
2. Institute of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: In the course of polymerization reaction engineering, polymerization reaction rate directly affects the average polymerization degree of polymer, which is a core content of the course, and plays an important role in the textbook. Different polymerization mechanisms correspond to different polymerization rates, but they have a strong correlation. Taking the polymerization mechanism of free radical polymerization and condensation polymerization as the main line, the polymerization reaction rates of the two cases were compared and analyzed, and the similarities and differences between them were pointed out. Based on the polymerization rate, these issues are discussed in detail so that students understand and grasp the meaning of the polymerization rate.

Key words: Radical polymerization; Polycondensatio; Polymerization mechanism; Polymerization reaction rate; Analyzed and discussed