

解析烯烃单体聚合热力学

陈丽娟*, 陈 新, 张甲甲

(皖西学院 材料与化工学院, 六安 237012)

摘要: 高分子化学是继四大基础化学课程后开设的综合性较强的一门专业课程, 在 高分子化学理论课教学中, 烯烃单体的聚合是重要知识点, 其聚合产物也是使用最为普遍的聚合物材料。烯烃单体能否成功聚合需要从化学反应热力学和动力学两个方面来探讨, 化学反应热力学的相关判据及热力学参数能够为聚合反应提供方向性和聚合极限的重要信息, 本文主要探讨烯烃单体的聚合热力学问题。

关键词: 高分子化学; 烯烃单体; 聚合热力学

烯烃单体是通过石油化工和有机合成路线得到的主要单体类型, 例如: 乙烯、丙烯、苯乙烯、氯乙烯等, 烯烃单体的聚合产物是用途最为广泛的聚合物材料。《高分子化学》理论课教学中有关于烯烃单体聚合问题的探讨, 首先从有机化学的角度分析了结构对聚合机理的选择性问题, 然后从热力学角度深入分析了聚合方向性及聚合极限问题^[1]。本文主要从烯烃单体的聚合热力学探讨反应的方向性及聚合极限问题, 希望可以帮助读者更好地理解烯烃单体的聚合, 如有不当之处还望批评指正。

1 聚合的方向性问题

烯烃单体能否聚合可以通过热力学第二定律中的吉布斯函数判据进行判定^[2]。吉布斯判据是指在恒温, 恒压, 非体积功为 0 的条件下, 计算聚合物 G_p 与单体 G_m 的吉布斯自由能的差值 ΔG ($\Delta G = G_p - G_m$), 若 $\Delta G < 0$, 则反应可自发进行, 朝着正方向进行, 即从单体到聚合物的方向, 说明单体可以聚合; 若 $\Delta G > 0$, 则反应朝着逆方向进行, 即从聚合物到单体的方向, 也就是解聚的反应; 若 $\Delta G = 0$, 则反应达到了平衡态, 也就是聚合-解聚的速率相等, 也就是达到了聚合极限的状态。吉布斯自由能是一个极其抽象的概念, 无法直接测得这个数据, 但是, ΔG 的数据可以通过聚合热 (ΔH) 和聚合熵 (ΔS) 进行计算, 即 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。聚合热可以通过量热法等实验测定, 烯烃单体的聚合熵也是近似定值, 主要归于单体分子的平移熵 ($\Delta S \approx -100 \sim 120 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 这里必须解释一下 ΔS 为何为负值, 烯类单体的聚合如果从体系混乱度的角度来看的话, 它是由无序的单体分子到较为有序的聚合物链的过程, 系统混乱度是减小的, 所以 ΔS 为负值。也就是说一个单体能否聚合, 我们通过计算 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 的数值就可以判断了, 若 $\Delta G < 0$, 则反应正向进行, 单体可以聚合。因 ΔS 近似定值, 所以在一般的聚合温度下 ($50 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$) 的 $-T\Delta S$ 值可以计算出来, 约 $30 \sim 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 也就是说只要聚合热的绝对值大于这个数值就可以满足 $\Delta G < 0$, 因此, 烯烃单体的聚合热大小对其聚合可能性的影响很大。

2 烯烃单体的聚合热

单烯烃的聚合是典型的放热反应, 如果从化学键的转变角度来看, 它是一个碳碳双键 (键能 $608.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2022. 11. 012

收稿: 2021-11-03; 修回: 2022-02-17;

基金项目: 安徽省课程教学改革示范项目 (2020mooc537), 皖西学院高层次人才启动资金项目 (WGKQ201702002), 皖西学院课程教学改革示范项目 (wxxy2020174);

* 通讯联系人: 陈丽娟 (1985-), 女, 博士, 副教授, 主要从事《高分子化学》的理论课教学以及功能高分子材料的合成研究。
E-mail: lijuanche@mail. uste. edu. cn.

变成 2 个 σ 键(键能 $352 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的过程,对应释放出 $95.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的聚合热,实际测定的 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 标准状态下乙烯的聚合热为 $95.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [1]。乙烯是烯烃单体中结构最简单的单体,更多的是乙烯的衍生物,不同取代基的引入使得乙烯衍生物的聚合热发生较大的变化。取代基对乙烯基单体聚合热的影响主要来自其共轭效应、位阻效应、氢键及溶剂化效应以及取代基的强电负性的影响,为了形象具体的说清楚这个问题,利用单体和聚合物反应前后的能级变化图更能说明问题。根据热力学第一定律我们知道,恒压条件下 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$,乙烯基单体的聚合是在恒压下进行的,并且是一个体积收缩的过程,但是体积变化不是很大,故忽略等式右边第二项,有 $\Delta H = \Delta U$,也就是说聚合焓变本质上是由聚合前后体系内能的变化决定的。不同取代基对单体和聚合物内能的影响是不一样的,所以相对于乙烯而言,乙烯衍生物及其聚合产物的内能发生了相应改变,故而,表现为聚合热的不同。如图 1(a) 所示,乙烯由基态经活化至激发态,而后又回到聚合物基态,乙烯的聚合是放热反应,所以聚合物分子的平均能量 E_p 小于单体分子的平均能量 E_m ,即 $E_p < E_m$, $\Delta H = \Delta U = E_p - E_m < 0$ 。对于乙烯衍生物来说,如果取代基与碳碳双键存在共轭效应,无论是 σ - π 超共轭效应或者 π - π 共轭效应都会使得单体的能量降低至 E'_m ,聚合后因碳碳双键已转化为单键,共轭效应消失,因此对聚合物的能量影响不大 E'_p ,其差值变小 $|\Delta H'| < |\Delta H|$,所以取代基的共轭效应使得聚合热下降。以此类推,如图 1(b) 所示,取代基的位阻效应会使得分子的内能增大,位阻效应引起的聚合物的空间张力比小分子单体的空间张力大很多,所以其能级差变小,表现为空间位阻效应引起聚合热下降。氢键及溶剂化作用会使得分子内能降低,氢键作用对单体的影响大于对聚合物的影响,其能级差变小,聚合热下降,如图 1(c) 所示。强电负性取代基会使得单体的能级升高,而聚合使强电负性基团非键合电子斥力减小,使得聚合物稳定性增强,能级差变大,聚合热上升,如图 1(d) 所示。综上所述,通过能级图的变化可以非常直观地帮助同学们更好地理解乙烯基单体的聚合热的差异性问题。

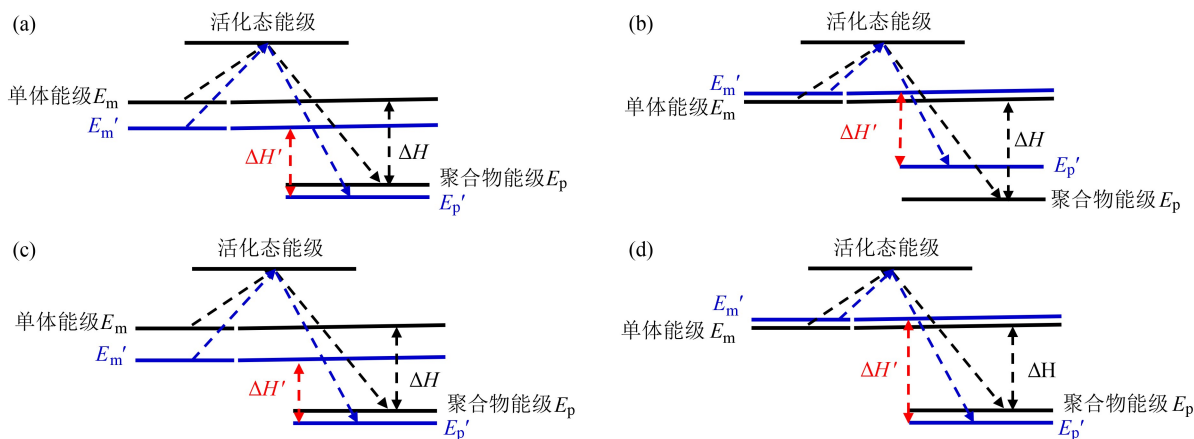


图 1 烯烃单体反应前后能级图:(a)共轭效应的影响;(b)位阻效应的影响;(c)氢键及溶剂化效应的影响;
(d)强电负性取代基的影响。

Figure 1 Energy level diagram of olefin monomer before and after reaction: (a) conjugated effect; (b) steric effect;
(c) hydrogen bonding and solvation effects; (d) strongly electronegative substituents.

3 聚合反应极限问题

烯烃单体的聚合达到聚合-解聚平衡时的状态即达到了聚合反应极限,当聚合达到平衡态,平衡单体浓度 $[M]_e$ 与平衡温度 T_e 之间符合关系式 $T_e = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus + R \ln[M]_e}$ 。当平衡单体浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的平衡温度定义为聚合上限温度 T_c , $T_c = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus}$,因聚合焓变近乎于定值,所以聚合上限温度是与聚合焓变

密切相关的,也就是说一个单体如果其聚合热比较小,对应的其聚合上限温度也就比较低。以 α -甲基苯乙烯为例,它在常压 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可以聚合,但是温度升高到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反而不能聚合,这就涉及到了聚合上限温度的问题。 α -甲基苯乙烯是一个典型的1'1-双取代的单烯烃,甲基和苯基的存在使得空间位阻较大,取代基的位阻效应导致聚合热下降,另一方面甲基和苯基与碳碳双键的超共轭及共轭效应也使得聚合热下降,所以该单体的聚合热比较小,约为 $35.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,相比较于乙烯的 $95.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,明显下降了很多。那么,对应的该单体的聚合上限温度也就比较小,约为 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$,也就是说当聚合温度低于 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$,能够满足 $\Delta G < 0$,反应正向进行,聚合温度为 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta G = 0$,聚合-解聚达到平衡即达到了聚合反应的极限条件,如果再升高聚合温度,反应则会朝着解聚的方向进行,表现为单体不可聚合。这也就很容易理解为什么 α -甲基苯乙烯在常压 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可以聚合, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不能聚合的问题了。另外,单体的聚合上限温度与其聚合物的热稳定性密切相关。 α -甲基苯乙烯在 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上常压下无法聚合,其聚合物聚(α -甲基苯乙烯)在 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上因解聚中心相对难以生成,较为“稳定”,但这也仅仅是一种“假稳定平衡”,适当条件下仍会解聚。

不得不提的是,聚合的上限温度也不是不变的。前面我们提到聚合过程是一个体积收缩的过程,如果对聚合体系加压将有助于缩短单体分子间的距离,有利于聚合反应。从热力学角度来看,聚合的上限温度与压力的关系符合克拉佩龙-克劳修斯方程,即 $d(\ln T_c)/dp = \Delta V/\Delta H$,聚合是体积收缩的过程 $\Delta V < 0$,聚合又是一个放热反应 $\Delta H < 0$,所以等式的右边是正值,意味着聚合的上限温度与压力正相关,加压有利于提高聚合上限温度。基于以上乙烯基单体聚合热力学问题的探讨,对于一个新单体来说,开始摸索其聚合条件,显然低温高压是比较合适的。

4 结束语

《高分子化学》的学习与物理化学的关系非常密切,教学内容中会涉及到大量的反应热力学和动力学的知识点,由于学生前期的物理化学相关知识点掌握情况的差异性,在教学中必须带领同学们一起回顾物化的相应内容。本文通过深入解析乙烯基单体的聚合热力学,强调知识网络的构建,以加强学生知识内化能力和运用能力的培养,帮助他们更好地理解 and 掌握相关知识。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学(第五版). 北京: 化学工业出版社, 2011.
[2] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(第五版). 北京: 高等教育出版社, 2014.

Thermodynamics Analysis of Olefin Monomer Polymerization

CHEN Li-juan*, CHEN Xin, ZHANG Jia-jia

(College of Materials and Chemical Engineering, West Anhui University, Lu'an 237012, China)

Abstract: *Polymer Chemistry* is a comprehensive professional course following the four basic chemistry courses, and in the theoretical teaching of *Polymer Chemistry*, the polymerization of olefin monomer is one of the important knowledge points, and its polymerisate is also the most commonly used polymer material. Whether olefin monomer could be polymerized needs to be discussed from two aspects of chemical reaction thermodynamics and kinetics. The relevant criteria and thermodynamic parameters of chemical reaction thermodynamics could provide important information of reaction direction and polymerization limit for polymerization reaction. This paper mainly discusses the polymerization thermodynamics of olefin monomer.

Key words: Polymer chemistry; Olefin monomer; Polymerization thermodynamics