

自由基聚合反应链终止过程的分析讨论

韩莹

吉林建筑大学材料科学与工程学院

DOI:10.32629/er.v2i10.2117

[摘要] 在《聚合反应工程》课程中,链终止反应过程是课程的一个核心内容,在教材中具有重要地位。不同的聚合反应所对应的链终止反应过程不同,但它们具有很强的关联性。文中以自由基均聚和共聚为主线,对链终止反应过程这样一个重要知识点做分析讨论,包括链终止过程发生的具体的化学反应方程式、基元反应式和反应速率表达式等,指出了不同链终止反应过程之间的相同之处和不同之处。旨在提高学生对于连锁聚合的链终止反应过程能有一个系统的认识和把握。

[关键词] 自由基聚合; 共聚; 链终止; 链终止反应速率

聚合反应按机理分类分为连锁聚合和逐步聚合,其中连锁聚合包括自由基聚合、离子聚合和配位聚合。烯类单体的加聚反应绝大多数属于连锁聚合^[1-3]。在连锁聚合机理中,包括自由基、离子和配位聚合,自由基聚合又分为均聚和共聚,离子聚合又分为阴离子聚合和阳离子聚合,但这些聚合反应都包含一个重要的环节(或者说基元反应)就是链终止过程。链终止过程具有十分重要的意义,没有这一过程就不能生成聚合物。前文^[4-5]已讨论了链引发及链增长过程,但链终止过程还未讨论。本文以自由基均聚和共聚为主线,对其链终止过程进行分析和讨论,包括化学反应方程式、基元反应式、基元反应速率表达式,并进行梳理和总结,希望能够促进学生对聚合反应工程课程、自由基聚合反应机理以及链终止反应过程有更系统、更深刻和更完整的认识和理解。链终止反应速率可以反应物(自由基、阴、阳离子以及活性中心)的消耗速率或生成物(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。下面针对具体的连锁聚合反应机理来讨论链终止反应过程。

自由基聚合包括均聚和共聚两种情况,下面首先讨论自由基均聚反应。

1 自由基均聚

链终止反应,分为歧化终止和偶合终止两种情况。先讨论歧化终止。

1.1 歧化终止

歧化终止的反应速率可以反应物即自由基的消耗速率描述,也可以聚合物的生成速率描述。若以自由基的消耗速率描述,则歧化终止的反应速率为:

$$r_{td} = \frac{1}{2} k_{td} C_P^2 \quad (1)$$

但教材^[6]中给出的歧化终止的反应速率为:

$$r_{td} = k_{td欧} C_P^2 \quad (2)$$

$$\text{或: } r_{td} = 2k_{td美} C_P^2 \quad (3)$$

(2)式教材给出的解释是欧洲习惯用法,(3)式教材给出的解释是美国习惯用法。(1)式的具体推导过程在文献2中已给出,这里不再介绍。所以,从(1)、(2)、(3)式可知,无论是美国的,还是欧洲的终止反应速率表达式都是不正确的。

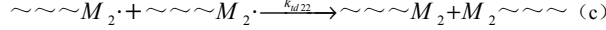
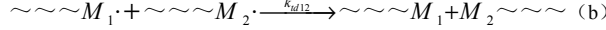
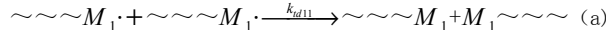
1.2 偶合终止

自由基偶合终止的具体讨论过程与歧化终止过程完全相同。不再介绍。

2 共聚

2.1 歧化终止

(1) 基元反应式



(2) 反应速率

$$r_{td} = k_{td11} C_{M_1}^2 + k_{td12} C_{M_1} C_{M_2} + k_{td22} C_{M_2}^2$$

$$= k_{td11} (\phi_1 C_P)^2 + k_{td12} \phi_1 C_P \phi_2 C_P + k_{td22} (\phi_2 C_P)^2$$

$$= (k_{td11} \phi_1^2 + k_{td12} \phi_1 \phi_2 + k_{td22} \phi_2^2) C_P^2$$

$$= \left[k_{td11} \left(\frac{k_{21} f_1}{k_{21} f_1 + k_{12} f_2} \right)^2 + k_{td12} \frac{k_{21} f_1 k_{12} f_2}{(k_{21} f_1 + k_{12} f_2)^2} + k_{td22} \left(\frac{k_{12} f_2}{k_{21} f_1 + k_{12} f_2} \right)^2 \right] C_P^2$$

$$= (k_{td11} \phi_1^2 + k_{td12} \phi_1 \phi_2 + k_{td22} \phi_2^2) C_P^2$$

$$= \left(\frac{k_{21} f_1}{k_{21} f_1 + k_{12} f_2} \right)^2 \left[k_{td11} k_{21}^2 + k_{td12} k_{21} k_{12} \frac{f_2}{f_1} + k_{td22} k_{12}^2 \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^2 \right] C_P^2 = k_{td} C_P^2 \quad (4)$$

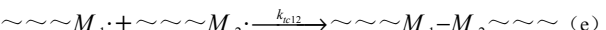
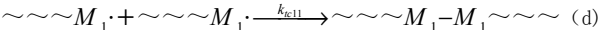
其中^[7] $\phi_1 = \frac{k_{21} f_1}{k_{21} f_1 + k_{12} f_2}$, $\phi_2 = \frac{k_{12} f_2}{k_{21} f_1 + k_{12} f_2}$,

$$k_{td} = \left(\frac{k_{21} f_1}{k_{21} f_1 + k_{12} f_2} \right)^2 \left[k_{td11} k_{21}^2 + k_{td12} k_{21} k_{12} \frac{f_2}{f_1} + k_{td22} k_{12}^2 \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^2 \right]$$

(4)式从形式上看与自由基均聚完全相同,所以,可以用自由基均聚的方法来处理自由基共聚过程。但不同的基元反应的速率常数不同。

2.2 偶合终止

(1) 基元反应式



(2) 反应速率

偶合终止的反应速率求解过程与歧化终止过程完全相同。不再详述。具体如下。

《改造我们的学习》对建设马克思主义学习型政党的启示

邹金雷

哈尔滨工程大学马克思主义学院

DOI:10.32629/er.v2i10.2121

[摘要] 习近平总书记在党的十九大报告中指出:要增强学习本领,在全党营造善于学习、勇于实践的浓厚氛围,建设马克思主义学习型政党,推动建设学习大国。党员干部要勤于学习,善于学习,在学习中提高自己的政治觉悟和政治能力。《改造我们的学习》为在新时代条件下建设马克思主义学习型政党、全面增强党的执政本领提供了宝贵的经验,对于指导广大党员特别是领导干部运用马克思主义的立场、观点和方法去解决当代中国现实问题具有重要的借鉴意义。

[关键词] 马克思主义学习型政党;《改造我们的学习》;新时代;借鉴意义

习近平总书记在主持中共中央政治局第五次集体学习时强调,学习马克思主义基本理论是共产党人的必修课,全党要提高运用马克思主义基本原理解决当代中国实际问题的能力和水平。建设马克思主义学习型政党是党的建设的重要内容,党要“全面增强执政本领”,首先就需要增强学习本领,确保自身素质过硬。延安整风运动时期,毛泽东作了《改造我们的学习》的报告,里面提到的学习态度、方法和作风等对于新时代下建设马克思主义学习型政党仍然具有重要的借鉴意义。

1 不断学习是建设马克思主义学习型政党的重要前提

中国共产党的历史,就是马克思列宁主义的普遍真理与中国革命建设和改革的具体实践相结合的历史。当马克思列宁主义的普遍真理和中国实际相结合时,中国的发展就日新月异,各项事业都稳步前进;当非马克思列宁主义的思想在党内占主导地位时,中国的发展就遇到挫折。中国共产党自成立以来就把马克思主义作为自己的指导思想,用以解决中国的现实问题。然而在各个历史时期,非马克思主义的思想仍不时盛行于党内,不利于党的事业的发展。因此,不断加强马克思主义理论的学习是十分必要的。

延安时期,毛泽东号召全党开展整风运动,对党内的非马克思列宁主义思想作风进行整顿,《改造我们的学习》就是整风运动的代表作。在这篇文章中,毛泽东谈到了党内部分同志身上存在的不足,主要有三点。一是不注重研究现状。当时的中国共产党对于国内和国际的现状的研究不足,甚至“收集的材料还是零碎的^[1]”,而且党内对收集到的材料没有作过深入研究。许多同志在实际工作中夸夸其谈,做一些不切实际的工作。这种严重违背从实际情况出发的基本原则的做法是不可能指导革命成功的。二

是不注重研究历史。许多党员只知道研究国外的历史,对国外的历史了如指掌,对中国历史特别是近百年的历史却是两眼摸黑,知之甚少。三是不注重马克思列宁主义的应用。当时的许多同志似乎只是单纯地为了学习马克思列宁主义而学习,并不是为了满足革命的需要,学了之后不懂得应用到中国革命上来,不利于中国革命的发展。党要想取得革命的胜利就必须不断地学习马克思列宁主义基本理论,并与中国具体实际相结合。

如今中国特色社会主义进入了新时代,全党仍然要增强学习本领,提高执政能力。进入新时代,党和国家面临着更加复杂的矛盾,党面临的“四大考验”依旧长期存在,党面临的“四大危险”仍然十分严峻。同时,世界局势也不稳定,经济全球化的波折加剧了党和国家面临的风险与挑战。党要“团结带领人民进行伟大斗争、推进伟大事业、实现伟大梦想^[2]”,必须深入推进党的建设伟大工程,将党建设的更加坚强有力。要加强马克思主义学习型政党的建设,增强全党的学习本领,发扬继续学习的优良传统,始终保持党的自身优势,确保党在坚持和发展中国特色社会主义的历史进程中始终成为坚强领导核心。

2 有的放矢是建设马克思主义学习型政党的正确态度

打铁必须自身硬。想要学到真本领,正确的学习态度是第一位的。毛泽东在《改造我们的学习》的报告中指出,要想增强学习本领就必须树立正确的学习态度也就是“马克思列宁主义的态度”^[3]。他对此作了进一步的阐释,明确指出“这种态度,就是有的放矢的态度。”“这种态度,就是实事求是的态度。”^[4]中国共产党人就是要用马克思列宁主义之“矢”去射中国革命之“的”,真正解决中国革命的问题。在这种态度下,研究马克思

综上,通过对自由基均聚和共聚的链终止反应过程加以分析和讨论,并进行梳理和总结。希望学生能够以此为线索。从而对不同的连锁聚合反应的链终止过程有更深刻、更完善的认识。

【参考文献】

- [1]王魁三.《高分子化学》[M].1st ed.北京:科学出版社,2007:115.
- [2]潘祖仁.《高分子化学》[M].5th ed.北京:化学工业出版社,2011:7.
- [3]潘祖仁.《高分子化学》[M].3rd ed.北京:化学工业出版社,2003:7.
- [4]赵文杰,张会轩.不同聚合机理的聚合反应速率的串讲[J].高分子材料科学与工程,2013,29(7):187-190.
- [5]赵文杰,张会轩.连锁聚合反应引发过程的分析讨论[J].高分子材料科学与工程,2014,30(06):178-181.
- [6]潘祖仁.《高分子化学》[M].5rd ed.北京:化学工业出版社,2011:87.
- [7]史子瑾.《聚合反应工程基础》[M].1st ed.北京:化学工业出版社,2012:99.

$$r_{ic} = k_{ic} C^2_p \quad (5)$$

3 总结

通过对均聚和共聚反应的链终止反应过程进行分析可知,由于具体的反应过程不同,它们的链终止化学反应方程式、链终止基元反应式以及链终止反应速率表达式的具体表现形式也不尽相同,但分析过程是相近的。

(1)对比自由基均聚和共聚的链终止反应过程看到,二者都包括活性中心消失和聚合物生成这一过程。

(2)对自由基聚合,其链终止是双基终止,由于聚合体系粘度较大,自由基扩散受到抑制,因此,两个自由基很难扩散到一起,双基终止反应很难发生,常出现自动加速现象,因此,常通过加入链转移剂来终止反应。

(3)自由基均聚和共聚的终止反应速率常数的表达式基本相同,但共聚时终止反应速率常数很复杂。