

甲基丙烯酸甲酯自由基本体聚合的 扩散控制行为

田元 王国斌 沈家骅

(吉林大学化学系, 长春)

郑莹光 袁祖文

(吉林大学测试中心, 长春)

烯类单体的自由基聚合反应动力学及机理已有许多人进行研究, 并已积累了大量的数据。但大多数工作都局限在聚合反应初期转化率很低的范围内, 并且通常只是测定了链增长速率常数 k_p 与链终止速率常数 k_t 的比值 k_p^2/k_t 。近年来, 由于聚合反应工程技术与理论的发展, 高转化率、全程聚合反应动力学的研究受到高度重视, 扩散过程对聚合反应动力学的影响成为热门的课题。但是由于实验上存在很大的困难, 聚合反应全过程的活性自由基浓度实验数据目前尚未测定, 聚合反应体系中的扩散过程亦无法严格表征, 严重影响了这个领域的理论与生产技术的发展。

本工作用 ESR 谱仪跟踪了甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 以过氧化苯甲酰 (BPO) 与 N,N-二甲基苯胺 (DMA) 为引发体系的聚合反应, 首次得到了反应全过程的自由基浓度, 以及链增长速率常数 k_p 、链终止速率常数 k_t 的变化曲线。并讨论了扩散过程对反应行为的影响。

一、实验方法

甲基丙烯酸甲酯, 化学纯, 5A 分子筛干燥, 精馏备用。过氧化苯甲酰, 化学纯, 在氯仿溶剂中重结晶一次。N,N-二甲基苯胺, 化学纯。

MMA 的聚合反应直接在 Bruker ER200D ESR 谱仪的谐振腔中进行。采用 TM110 型谐振腔和直径 2mm 的样品管, 在 16℃ 进行聚合。依次将一定量的 BPO、DMA 加到 MMA 中搅拌均匀。取 0.18ml 反应液转移到样品管中, 插入谐振腔内记录 ESR 谱。为了消除介电常数变化的影响, 在反应过程中跟踪调节谐振腔的耦合度, 使仪器保持最佳工作状态。微波频率为 9.78GHz, 调制频率为 100KHz, 调制幅度 4G, 微波功率 2.05W。实验中用 Bruker 沥青标准样品标定自由基浓度。将甲醇加入反应体系, 得到的沉淀物真空干燥至恒重, 然后计算其转化率。同时还采用膨胀计方法测定转化率。

二、结果与讨论

1. 活性自由基浓度变化规律 聚合反应体系中自由基寿命很短, 且浓度极低 ($\sim 10^{-8}$ mol/l), 一般的方法均不能检测。所以, 自由基聚合反应体系中的自由基浓度一直是个未知数。为了解决这个问题, 发展了旋转光闸方法。但这是一种间接方法, 且必须采用稳态假定并忽略光照前后的自由基浓度变化, 仅能用于聚合反应初期的研究, 以估算 k_p 和 k_t 的数值。

近年来, ESR 方法在仪器精度和实验技术方面均有了很大的发展。Kamachi^[1] 和 Bresler^[2] 等已用于自由基聚合反应的研究, 但局限于反应初期。我们用 ESR 谱仪跟踪了 MMA 聚合

本文 1986 年 12 月 5 日收到。

反应全过程,测定了反应过程中的自由基浓度,如图 1 所示。

在给定的条件下,聚合反应初期自由基浓度 R 缓慢递增,到约 45min 时,突然从 $\sim 10^{-7}$ mol/l 增大到 $\sim 10^{-3}$ mol/l。与此相应, MMA 的转化率 x 大幅度增加,此即自加速效应。

自加速效应在工业生产与理论研究中具有很重要的意义,几十年来已有大量文献发表^[3]。公认的理论是活性大分子自由基在粘性很大的聚合反应体系中难以扩散,双基终止反应不能发生,从而导致体系中自由基浓度猛增,使聚合反应迅速完成。但由于没有自由基浓度实验数据,这一理论只是一个假设。图 1 数据首次提供直接的实验证据,证明了这一理论的正确性。

从图 1 还可以看到,聚合反应后期,体系中的自由基浓度高达 10^{-3} mol/l,而与之对应的聚合反应速度却几乎为零,说明体系中尚存在的约 20% 的 MMA 难以扩散到自由基附近,此时反应的控制步骤为扩散过程。但我们需要进一步了解单体扩散从何时起,在多大程度上控制聚合反应过程。

2. 反应速率常数 反应速率常数 k_p, k_t 将直接反映扩散的影响。链增长速率常数 k_p 可由下式计算:

$$-dM/dt = k_p R M, \quad (1)$$

式中 dM/dt 为 MMA 聚合速率, M 为单体浓度, t 为反应时间。图 2 示出了 k_p 随反应时间变化的曲线。在反应初期 k_p 线性地减小,自加速效应后期减小速度加快,而后缓慢趋于零。

链终止速率常数 k_t 可由下式计算:

$$dR/dt = k_i f [DMA]_0 [BPO] - k_t R^2, \quad (2)$$

式中 k_i 为引发速率常数, f 为引发效率, $[DMA]_0$ 为起始浓度。计算时采用文献^[4]的 k_i 值和 f 值。如图 3 所示, k_t 在反应前期即快速地减小,自加速前期急速减小,而后减小速度变慢。

Hayden 和 Melville^[5] 曾根据反应热计算过反应过程中 k_p 和 k_t 的值。最近 Meyerhoff 等^[6] 用旋转光闸方法,引入后效应假设,亦计算了 k_p 和 k_t 在反应过程中的变化。但他们的工

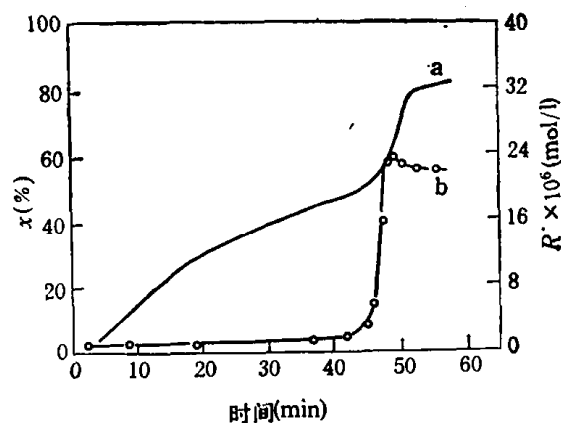


图 1 自由基浓度 R 、MMA 转化率 x 与反应时间的关系

反应条件: $[BPO]_0 = 0.17$ mol/l; $[DMA]_0 = 0.72$ mol/l。

(a) MMA 转化率 x ; (b) 自由基浓度 R

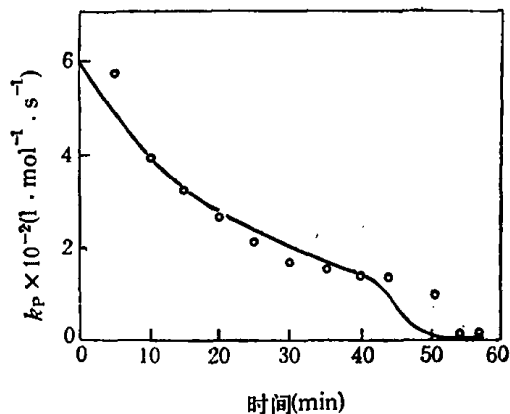


图 2 链增长速率常数与反应时间的关系
反应条件同图 1。实线为(5)式的计算值

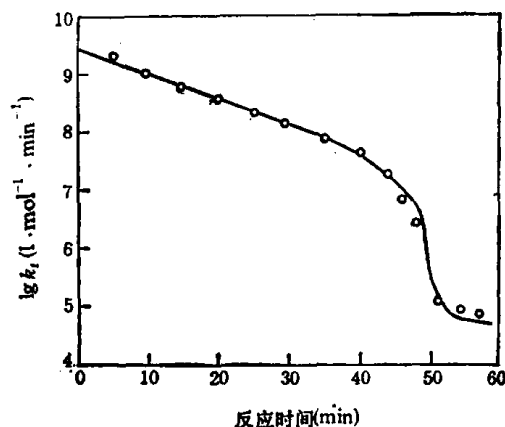


图 3 链终止速率常数与反应时间的关系
反应条件同图 1。实线为(4)式的计算值

作中引入近似太多且误差很大。Chiu 等^[7]在模拟 MMA 自由基聚合动力学时,给出了理论的 k_p 和 k_t 曲线。但他们未考虑聚合反应后期 k_p 和 k_t 的缓慢减小过程。

3. 扩散表征 自由基的 ESR 谱不仅能给出自由基浓度值,而且还灵敏地反映自由基的分子运动行为。图 4 给出了不同反应时间测定的 ESR 谱。反应前期 ESR 谱为 13 线,其内 8 线随反应的进行逐渐变宽并重叠,表明自由基微区的粘度逐渐增大使自由基的分子运动

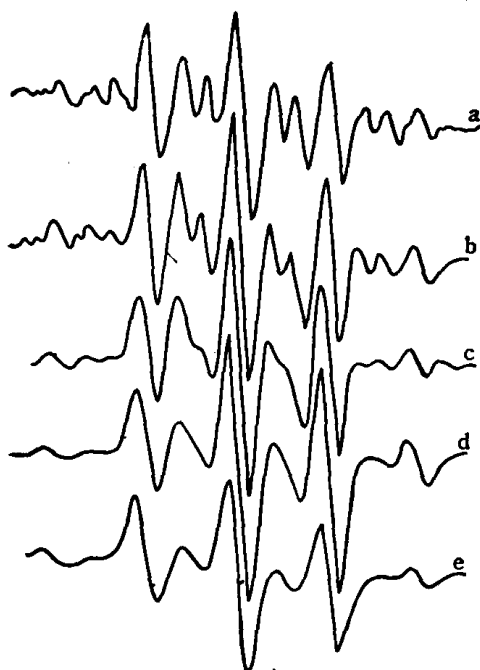


图 4 不同反应时间的 ESR 谱
反应条件同图 1

ESR 条件: SF 9.78GHz; SP 2.05mW; MA4Gpp;
MF 100KHz. Gain: a. 1×10^4 ; b. 1×10^4 ; c. 5×10^3 ;
d. 5×10^4 ; e. 2.5×10^4 . 反应时间(min): a 7; b. 19;
c. 45; d. 48; e. 56

受阻。当自由基微区成为玻璃态时,内 8 线重叠为 4 线,即 ESR 谱由 13 线变成 9 线谱。自由基微区在反应过程中经历了从稀溶液到浓溶液再到玻璃态的极大变化。

k_p 和 k_t 的变化与自由基微区粘度的变化是同步的。自加速过程中,自由基微区急速玻璃化,相应地 k_p 和 k_t 亦急剧减小。聚合反应后期自由基微区变化较小, k_p 和 k_t 亦趋于稳定。这表明链增长反应和链终止反应在聚合反应全过程中都是扩散控制过程。因此可设^[7]

$$4\pi r^2 D \frac{dC}{dr} = K, \quad (3)$$

式中 r 为扩散路径, D 为扩散系数, C 为反应物浓度, K 为化学反应速度。由(3)式可以解出

$$1/k_t = 1/k_t^0 + r_m^2 R/D,$$

式中 k_t^0 为起始链终止速率常数, r_m 为常数。将 Fujita 公式

$$\ln \frac{D}{D_0} = A\phi_m,$$

代入上式得

$$1/k_t = 1/k_t^0 + \theta_t R \exp(-A_t \phi_m). \quad (4)$$

同样有

$$1/k_p = 1/k_p^0 + \theta_p R \exp(-A_p \phi_m), \quad (5)$$

式中 ϕ_m 为 MMA 体积分数, A 、 θ 等为常数。根据实验得到的结果,由 $\ln k_t$ 对 ϕ_m 作图可求得 A_t ,由 $\ln k_p$ 对 ϕ_m 作图可求得 A_p 。 A_t 、 A_p 代入(4)、(5)式中可解得 θ_t 和 θ_p 。结果为

$$\theta_p = 4.3 \times 10^4; \theta_t = 13.0; A_t = 11.7; A_p = 4.1.$$

由(4)式计算得到的 k_t 与实验结果较好地吻合(图 3),由(5)式计算得到的 k_p 在反应前期与实验结果相符(图 2)。由于计算的 k_p 与 R 成反比,故在自加速前期快速减小,而实验值在自加速后期才快速减小。这说明链增长反应与链终止反应的扩散控制规律有所不同,需进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Kamachi, M., Kuwae, Y., Kohno, M., Nozakura, S., *Polym. J.*, 17(1985), 541.
- [2] Bresler, S. E., Kozbekov, E. N., Fomichev, V. N., Shadrin, V. N., *Makromol. Chem.*, 175(1974), 2875.
- [3] Louie, B. M., Carratt, G. M., Soong, D. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 30(1985), 3985.
- [4] Walling, C., Indictor, N., *J. Am. Chem. Soc.*, 80(1958), 5814.
- [5] Hayden, P., Melville, H. W., *J. Polym. Sci.*, 43(1960), 201.
- [6] Meyerhoff, G., Sack, R., Kouloumbis, M., *Polym.*, 26(1985), 1: 293.
- [7] Chiu, W. Y., Carratt, G. W., Soong, D. S., *Macromolecules*, 16(1983), 348.