

双官能度引发剂引发苯乙烯聚合微观动力学*

盛维琛 单国荣 黄志明 翁志学**

(化学工程联合国家重点实验室聚合反应工程实验室 浙江大学化学工程与生物工程学院系 杭州 310027)

摘要 采用2,5-二甲基-2,5-二己酰基过氧化己烷(DMDEHPH)为引发剂,在55~80℃下引发苯乙烯聚合.通过研究影响聚合速率的各种因素,得出了聚合速率对单体浓度和引发剂浓度的级数分别为1.0和0.5次、聚合活化能为92.0 kJ/mol、引发效率为 0.55 ± 0.03 .温度一定,引发效率随引发剂浓度的增加而减小.求得60和70℃下DMDEHPH向引发剂的链转移常数分别为0.037和0.048、向单体的链转移常数分别为 0.59×10^{-4} 和 0.75×10^{-4} .

关键词 双官能度引发剂,引发效率,苯乙烯,聚合动力学

与传统单官能度引发剂相比,多官能度引发剂含有多个活性基团,在相同的引发剂浓度下,其聚合速率快;且多官能度引发剂具有从多端引发乙烯基单体聚合的能力,在相同的活性基团浓度下,其聚合物分子量大.因此,多官能度引发剂可以同时提高聚合速率和产物的分子量^[1,2]. Wittmer^[3]和O'Driscoll^[4]从理论上推导和分析了双官能度引发剂对聚合度的影响,认为双官能度引发剂会加宽聚合产物的分子量分布. Choi^[5]和 Benbachir^[6]等对双官能度过氧化物引发剂引发苯乙烯聚合的宏观动力学进行了研究,但缺乏对其引发机理和聚合微观动力学的研究.

作为引发剂,分解速率常数 k_d 、引发效率 f 和向引发剂的链转移常数 C_1 等是基本参数,对聚合过程有重要影响.尽管双官能度引发剂引发苯乙烯聚合已有文章发表,但仍缺乏上述基本参数.

本文对DMDEHPH引发苯乙烯的机理、聚合微观动力学及影响因素等进行研究.

1 实验部分

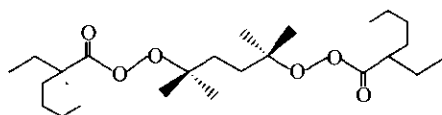
1.1 试剂和原料

引发剂DMDEHPH(I)由天津阿克苏诺贝尔

过氧化物有限公司提供.苯乙烯使用前经减压精馏;苯、四氢呋喃和乙醇均为分析纯.

1.2 苯乙烯聚合和产物结构表征

将计量的苯乙烯和引发剂混合,装入膨胀计中,充氮除氧,置于恒温槽内,测定转化率.

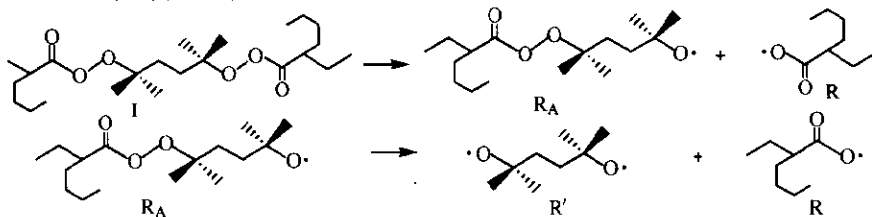


Structure of DMDEHPH (I)

产物经多次溶解-沉淀,真空干燥后配成约0.25 wt%的四氢呋喃溶液,以Waters 150C型凝胶渗透色谱(GPC)测定聚合物的分子量及分布. GPC测定条件为 10^3 、 10^4 、 10^5 3根柱串联,6个窄分子量分布PS标样进行校正,流动相为四氢呋喃,测试温度25℃.

2 DMDEHPH引发苯乙烯聚合机理

双官能度过氧化物DMDEHPH的分解机理如下所示:



* 2004-04-21 收稿,2004-06-08 修改稿; ** 通讯联系人

DMDEHPH 有两个活性相同的不稳定基团, 具有相同的分解速率常数^[7], 引发单体聚合生成具有过氧键的大分子链, 在聚合过程中大分子过氧化物参与进一步的引发、增长、转移和终止反应. DMDEHPH 双官能度引发体系与单官能度引发体系的聚合基元反应如表 1.

Table 1 Elementary reactions of styrene polymerization initiated by mono- and difunctional initiators

Initiated by mono-functional peroxide	Initiated by bi-functional peroxide
Peroxide decomposition: $I \xrightarrow{k_d} 2R$	Peroxide decomposition: $I \xrightarrow{2k_d} R + R_A$
Initiation: $R + M \xrightarrow{k_i} P_1$	$R_A \xrightarrow{k_d} R + R'$
Propagation: for $n = 1$ to N $P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$	$Q_n \xrightarrow{k_d} S_n + R (n \geq 2)$
Chain transfer: for $n = 1$ to $N + 1$ $P_n + M \xrightarrow{k_{tm}} D_n + P_1$	$T_n \xrightarrow{2k_d} Q_n + R (n \geq 2)$
Termination: for $n, m = 1$ to $N + 1$ $P_n + P_m \xrightarrow{k_t} D_{n+m}$	$Z_n \xrightarrow{k_d} P_n + R (n \geq 1)$
	Initiation: $R + M \xrightarrow{k_i} P_1$
	$R_A + M \xrightarrow{k_i} Q_1$
	$R' + M \xrightarrow{2k_i} S_1$
	Propagation: for $n = 1$ to N $P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$
	$Q_n + M \xrightarrow{k_p} Q_{n+1}$
	$S_n + M \xrightarrow{2k_p} S_{n+1}$
	Chain transfer: for $n = 1$ to $N + 1$ $P_n + M \xrightarrow{k_{tm}} D_n + P_1$
	$Q_n + M \xrightarrow{k_{tm}} Z_n + P_1$
	$S_n + M \xrightarrow{2k_{tm}} P_n + P_1$
	Termination: for $n, m = 1$ to $N + 1$ $P_n + P_m \xrightarrow{k_t} D_{n+m}$
	$P_n + Q_m \xrightarrow{k_t} Z_{n+m}$
	$P_n + S_m \xrightarrow{2k_t} P_{n+m}$
	$Q_n + Q_m \xrightarrow{k_t} T_{n+m}$
	$Q_n + S_m \xrightarrow{2k_t} Q_{n+m}$
	$S_n + S_m \xrightarrow{4k_t} S_{n+m}$
	P_n • —]
	Q_n • — CO—OOR ₁
	S_n • — •
	T_n R ₁ —OO—CO—CO—OOR ₁
	Z_n [— CO—OOR ₁
	D_n [—]
	M Monomer
	• Free radical
	—] Polymer chain with inactive chain end

由等活性、拟稳态和长链 3 个假定, 可得聚合速率:

$$R_p = - \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_p = \sum k_p [M] [R^*]_i = k_p [M] (P + Q + 2S) \quad (1)$$

由于聚合体系中活性链寿命 τ 极短, 自由基浓度很低 ($10^{-9} \sim 10^{-7}$ mol/L), 而引发剂浓度相对较大 ($10^{-3} \sim 10^{-1}$ mol/L), 并且在自由基平均寿命时间内, 引发剂浓度变化很小, 因此单自由基和由此单自由基生成的双自由基之比可用 $[k_d I - k_d Q_n] / k_d Q_n$ 表示, 其量级为 $10^4 \sim 10^8$, 因此双自由基相对单自由基浓度很小, 绝大部分在长链自由基终止之后分解, 即含有 S_n 的项对聚合速率的贡献可以忽略, 处于增长自由基链中的过氧键浓度相比于 DMDEHPH 分子和无活性聚合物中的浓度也可忽略.

分别对自由基 P 和 Q 进行稳态衡算可得:

$$\frac{dP}{dt} = 2k_d I + 2k_d T + 2k_d Z -$$

$$k_t P^2 - k_i P Q = 0 \quad (2)$$

$$\frac{dQ}{dt} = 2k_d I + 2k_d T - k_t Q^2 - k_i P Q = 0 \quad (3)$$

对过氧键进行物料衡算, 得:

$$2I + 2T + Z = [O-O] \quad (4)$$

式(2)、(3)和(4)联立, 并且假定所有自由基具有相同的引发效率, 可得:

$$k_i (P + Q)^2 = 2fk_d [O-O] \quad (5)$$

因此, 聚合速率:

$$R_p = k_p [M] (P + Q) = k_p [M] \sqrt{\frac{2fk_d [O-O]}{k_i}} = k_p \left(\frac{2fk_d}{k_i} \right)^{1/2} ([O-O])^{1/2} [M] \quad (6)$$

可见, 由于双官能度引发剂分解的特殊性, 双

官能度引发剂体系聚合动力学与引发剂的活性基团浓度的0.5次方成正比(而非引发剂浓度),与单体浓度的1.0次方成正比。

3 结果讨论

3.1 热引发的消除

苯乙烯容易热引发,研究引发剂引发苯乙烯聚合动力学须消除热引发的影响,利用三分子热引发($3M \xrightarrow{K_h} 2R'$)模型^[8,9],预测热引发聚合对转化率的影响。

热引发速率 $R_i = 2K_h[M]^3$, 聚合速率为:

$$\begin{aligned} R_p &= \frac{d[M]}{dt} = [M]_0 \frac{dx}{dt} = k_p[R'] [M] \\ &= k_p \left(\frac{2K_h}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{3/2} [M] \\ &= k_p \left(\frac{2K_h}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{5/2} \end{aligned} \quad (7)$$

则:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{[M]_0} k_p \left(\frac{2K_h}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{5/2} \quad (8)$$

其中 $K_h = 2.190 \times 10^5 \exp(-13810/T) l^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_p/k_t^{1/2} = 2.967 \times 10^2 \exp(-3135/T) (l^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$ ^[8,9]。

在50、70和90℃下进行苯乙烯热聚合,测定转化率,在低转化率范围(<10%)将实验点与计算线比较,实验结果与理论计算值吻合(图1)。在本实验引发剂引发聚合的温度范围(50~80℃),均用以上方法扣除热引发对转化率的贡献,得到纯化学引发的聚合转化率。

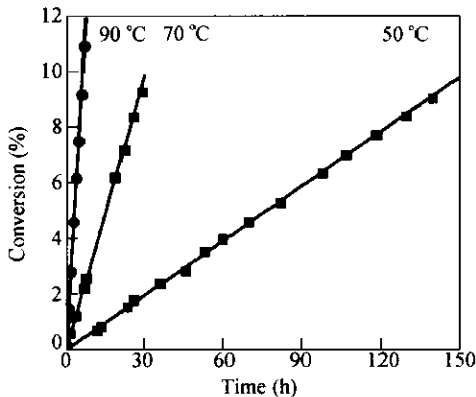


Fig. 1 Conversion versus time for bulk thermal polymerization of styrene at various temperatures

3.2 微观聚合动力学

3.2.1 引发剂浓度的影响 图2和3为60和

70℃下, DMDEHPH浓度对苯乙烯本体聚合纯化学引发(消除热引发)转化率与时间关系的影响。由图2和3转化率与时间曲线的斜率可求得聚合速率 R_p , 以 $\ln R_p \sim \ln [O-O]_0$ 作图(图4)成线性关系, 60℃时斜率为0.497, 证实 R_p 确与 $[O-O]^{1/2}$ 成正比, 并且终止方式为双基终止。

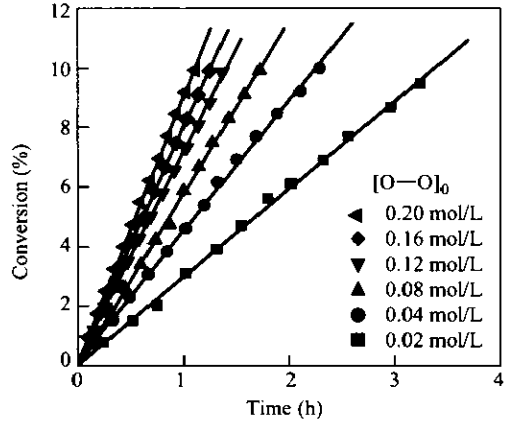


Fig. 2 Conversion versus time for bulk polymerization of styrene at various DMDEHPH concentrations at 60°C

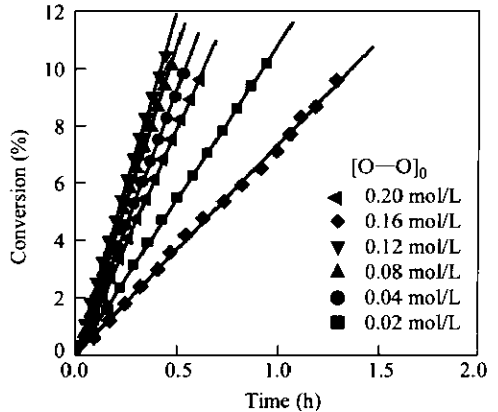


Fig. 3 Conversion versus time for bulk polymerization of styrene at various DMDEHPH concentrations at 70°C

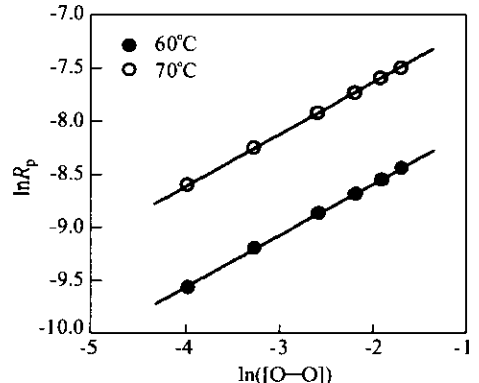


Fig. 4 Dependence of $\ln R_p$ on $\ln [O-O]_0$ for styrene polymerization

3.2.2 单体浓度的影响 从单体浓度对转化率的影可以得相应的聚合速率 R_p , 以 R_p 对 $[M][O-O]^{1/2}$ 作图(图 5)得一直线, 即聚合速率正比于单体浓度的 1 次方, 表达式为:

$$R_p = K[M][O-O]^{1/2} \quad (9)$$

其中: $K = k_p(fk_d/k_t)^{1/2}$ 为表观速率常数. 从图 5 求的斜率 K 值为 2.248×10^{-4} .

3.2.3 温度的影响 DMDEHPH 过氧键浓度为 0.08 mol/L 时, 由不同温度下转化率与时间的关系得到相应的聚合速率 R_p 列于表 2. 由聚合速率和单体及引发剂的浓度可以求得不同温度下的 K 值, 以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图(图 6), 由斜率和截距可以计算出聚合总活化能为 $E = 92.0$ kJ/mol, 表观速率常数与温度关系式:

$$K = 2.309 \times 10^{10} \exp(-92000/RT)$$

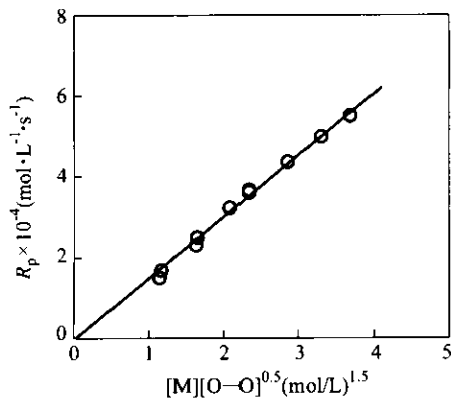


Fig. 5 Plot of R_p versus $[M][O-O]^{1/2}$ according to for styrene polymerization at 70°C initiated by DMDEHPH

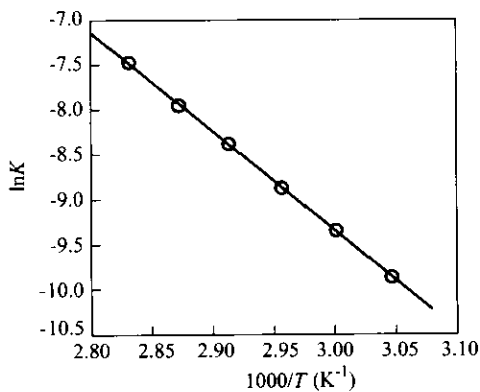


Fig. 6 $\ln K$ versus $1/T$ for styrene polymerization initiated by DMDEHPH, $[O-O]_0 = 0.08$ mol/L

3.3 引发剂引发效率

通常认为 f 、 k_p 和 k_t 在聚合初期基本不

变^[10], 则利用式(6)可以算得引发剂的引发效率(其中 $k_d = 1.137 \times 10^{15} \exp(-129350/RT)^{[6]}$), 结果列于表 2 和 3. 发现相同温度下, 引发效率随引发剂浓度的增加而减小, 在实验范围内, 引发效率为 0.55 ± 0.03 .

Table 2 Effect of reaction temperature on R_p and initiator efficient ($[O-O]_0 = 0.08$ mol/L)

T	$R_p \times 10^5$	$K \times 10^5$	f
328.15	8.482	5.185	0.530
333.15	14.11	8.694	0.548
338.15	22.48	13.96	0.537
343.15	36.55	22.89	0.563
348.15	56.72	35.12	0.552
353.15	89.70	57.08	0.578

Table 3 Effect of DMDEHPH concentration on R_p and initiator efficient

$[I]_0$ mol/L	$R_p \times 10^5$ (60°C)	f (60°C)	$R_p \times 10^5$ (70°C)	f (70°C)
0.02	7.107	0.560	18.37	0.572
0.04	10.12	0.558	26.11	0.568
0.08	14.11	0.548	36.39	0.558
0.12	16.93	0.532	43.76	0.544
0.16	19.35	0.526	50.25	0.543
0.20	21.45	0.522	55.40	0.532

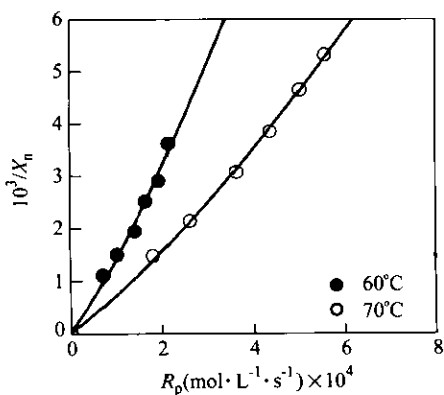


Fig. 7 Plot of reciprocal number average degree of polymerization versus rate of polymerization for styrene

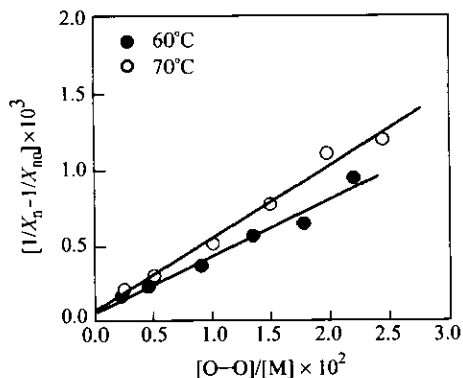


Fig. 8 Plot of $[1/X_n - 1/X_{n0}]$ versus $[O-O]/[M]$ of styrene polymerization with DMDEHPH

3.4 链转移常数

双官能度引发体系的聚合度表达式如下^[3]:

$$\bar{X}_n = (\bar{X}_n)_0 \frac{2}{2-q} \quad (10)$$

其中 \bar{X}_n 为聚合物的数均聚合度, 下标 0 表示初始时刻时的值, q 为双官能度引发剂过氧基团已分解量与初始总量的比率。

考虑向单体和引发剂的链转移, 则低转化率下 t 时刻上式聚合度表示为:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} \frac{2-q}{2} + C_M + C_I \frac{[O-O]}{[M]}$$

$$= \frac{1}{\bar{X}_\infty} + C_M + C_I \frac{[O-O]}{[M]} \quad (11)$$

$$\text{其中 } q = 1 - \frac{[O-O]}{[O-O]_0} = 1 - \exp(-k_d t)$$

图 7 为苯乙烯在 60 和 70℃ 下用 DMDEHPH 引发时聚合度与反应速率的关系, 以 $[1/\bar{X}_n - 1/\bar{X}_\infty]$ 对 $[O-O]/[M]$ 作图(图 8), 得 60 和 70℃ 下的 C_I 值分别为 0.037 和 0.048, C_M 值分别为 0.59×10^{-4} 和 0.75×10^{-4} 。

REFERENCES

- 1 Fukumura T. US patent, C08F, 5254650. 1993-10-19
- 2 Mehmet D. Polym Perp, 1996, 37(2): 531 ~ 532
- 3 Wittmer P. Die Angew Makrom Chem, 1989, 170: 1 ~ 28
- 4 O' Driscoll K F, Bevington J C. Eur Polym J, 1985, 21(12): 1039 ~ 1043
- 5 Choi K Y, Liang W R, Lei G D. J Appl Polym Sci, 1988, 35(6): 1547 ~ 1562
- 6 Benbachir M, Benjelloun D. Polymer, 2001, 42(18): 7727 ~ 7738
- 7 Sheng Weichen(盛维琛), Shan Guorong(单国荣), Wu Jianyi(吴建一), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Chem React Eng Tech (化学反应工程与工艺), 2004, 20(4): 294 ~ 298
- 8 Hui A W, Hamielec A E. J Appl Polym Sci, 1972, 16(3): 749 ~ 769
- 9 Husain A, Hamielec A E. J Appl Polym Sci, 1978, 22(5): 1207 ~ 1223
- 10 Zetterlund P B, Yamazoe H, Yamada B. Macromol Theo Sim, 2003, 12(6): 379 ~ 385

KINETICS OF STYRENE POLYMERIZATION INITIATED BY DIFUNCTIONAL INITIATOR

SHENG Weichen, SHAN Guorong, HUANG Zhiming, WENG Zhixue

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Polymer Reaction Engineering Division, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Compared with the conventional monofunctional initiators, the multifunctional initiators can increase the polymerization rate and polymer molecular weight simultaneously. As a novel initiator, the decomposition rate constant, initiator efficiency and chain transfer constant to the initiator are its basic parameters. However, these basic parameters have rarely been determined, and the mechanism and the kinetics have not been studied. In the present paper, a new kind radical initiator, 2, 5-dimethyl-2, 5-di(2-ethylhexanoylperoxy) hexane (DMDEHPH), has been utilized to initiate styrene polymerization in the temperature range of 55 ~ 80℃ and DMDEHPH concentration range of 0.01 ~ 0.10 mol/L. The effects of initiator concentration, monomer concentration and reaction temperature on the polymerization rate were investigated in details. The increase of monomer concentration, initiator concentration and reaction temperature all can increase the polymerization rate. The relationship of polymerization rate and the corresponding concentration shows that the orders of polymerization rate to active group of initiator concentration and monomer concentration are 0.5 and 1.0, respectively, which validates the correctness of kinetic model presented from the mechanism of polymerization. The activity energy obtained from the polymerization rate constants at various temperatures is 92.0 kJ/mol. The initiator efficiency is in the range of 0.55 ± 0.03 under the experiment conditions, and the initiator efficiency decreases with the increase of initiator concentration. Considering the decomposition degree of O—O bonds during the polymerization, the chain transfer constants to DMDEHPH and monomer are 0.037 and 0.59×10^{-4} at 60℃, and 0.048 and 0.75×10^{-4} at 70℃, respectively.

Key words Difunctional initiator, Initiator efficiency, Styrene, Polymerization kinetics