

甲基丙烯酸甲酯光引发聚合中的 初级自由基终止效应*

于同隐 王立惠 卜海山 李海晟 赵燕来

(复旦大学化学系)

摘 要

本文研究了甲基丙烯酸甲酯在 30℃ 时的光引发聚合。当光强较强时,聚合速率和光强的平方根不呈线性关系,聚合速率略低于经典动力学关系式所预示的数值。粘均聚合度的倒数和聚合速率也不呈线性关系。在考虑了初级自由基的终止反应后,这些偏离都得到了合理的解释。

比较甲基丙烯酸甲酯在 30℃ 的光引发聚合和在 60℃ 的过氧化苯甲酰引发聚合的数据,可以看出,初级自由基的终止效应在低温时更为重要。

关于乙烯类单体的自由基聚合,当初级自由基的浓度足够大,而单体浓度比较小时,应考虑初级自由基部份地参加终止反应^[1-14]。

甲基丙烯酸甲酯(MMA),无论以化学引发剂引发聚合,或以高能射线辐射引发聚合,都观察到明显的初级自由基终止效应^[9,15]。本文研究了 MMA 光引发聚合中初级自由基终止效应对聚合速率和平均分子量的影响;并和过氧化苯甲酰引发的 MMA 聚合的数据进行比较,讨论了温度对初级自由基终止效应的影响。

初级自由基终止效应

倘若在光照下单体首先打开双键生成双自由基,然后通过某个过程转变为单自由基,再引发聚合反应^[21],可得下列反应历程:

初级自由基生成: $M \xrightarrow{h\nu} R^{\bullet}$ $V_R = K[I]$ ($[I]$ 是光强)

引发: $R^{\bullet} + M \longrightarrow P_1^{\bullet}$ $V_i = K'_p[R^{\bullet}][M]$

增长: $P_n^{\bullet} + M \longrightarrow P_{n+1}^{\bullet}$ $K_p[P^{\bullet}][M]$ ($[P^{\bullet}]$ 是大分子自由基浓度)

终止: $P_n^{\bullet} + P_m^{\bullet} \longrightarrow P(\text{大分子})$ $K_t[P^{\bullet}]^2$

$P_n^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow P(\text{大分子})$ $K'_t[P^{\bullet}][R^{\bullet}]$

$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow Q(\text{惰性物质})$ $K''_t[R^{\bullet}]^2$

此处不考虑自由基向单体、溶剂、引发剂的转移以及转移后形成的自由基参加引发反应和

* 1978年12月13日收到。

终止反应。

Bamford^[3] 基于上述反应历程, 作了终止反应速率常数间的几何平均假定, 即 $K_t' = (K_t \cdot K_t'')^{1/2}$, 及长链近似假定, 推导得到一个考虑了初级自由基终止效应的动力学表式。本文作者之一^[4]保留了他的几何平均假定, 舍弃了长链近似假定, 推导得:

$$[P^*] = \frac{V_R^{1/2}}{K_t'^{1/2} \left(1 + \frac{K_t''^{1/2} [R^*]}{K_t'^{1/2} [P^*]} \right)}$$

$$[R^*]/[P^*] = (K_t'^{1/2}/K_p') (V_R^{1/2}/[M]) \quad (1)$$

因为 $V = K_p' [R^*] [M] + K_p [P^*] [M] \quad (2)$

(1)式代入(2)式, 并令 $\delta = K_t'^{1/2}/K_p$, $\delta' = K_t''^{1/2}/K_p'$ 得:

$$V = \frac{V_R^{1/2}}{\delta} [M] \left(\frac{1 + \delta \frac{V_R^{1/2}}{[M]}}{1 + \delta' \frac{V_R^{1/2}}{[M]}} \right) \quad (3)$$

因 $\delta V_R^{1/2}/[M]$ 、 $\delta' V_R^{1/2}/[M]$ 为小量, 忽略二次幂, 化简得:

$$V = \frac{\delta - \delta'}{\delta} V_R + \frac{V_R^{1/2}}{\delta} [M] \quad (4)$$

$$V^{-1} = \frac{\delta(\delta' - \delta)}{[M]^2} + \frac{\delta}{V_R^{1/2} [M]} \quad (5)$$

由(3)、(4)式可见, 只要 $\delta = \delta'$, 便还原为经典动力学表式:

$$V = K_p (V_R/K_t)^{1/2} [M] \quad (6)$$

如果初级自由基 R^* 的活性和大分子自由基 P^* 的活性一样, 也即: $K_p' = K_p$ 、 $K_t = K_t''$ 便能满足 $\delta = \delta'$ 的条件。这表明: 虽因初级自由基参加终止反应, 只要初级自由基和大分子自由基两者活性一样, 经典动力学表式仍然成立。当然初级自由基和大分子自由基两者的活性通常都是不一样的。(4) 式的结果既考虑了因初级自由基参加终止反应而引起聚合速率的降低, 也考虑了因初级自由基引发反应消耗单体而引起聚合速率的增加。

实 验 部 分

试剂

MMA: 用 10% 的 NaOH 水溶液洗涤二、三次, 至水层无色。再用蒸馏水洗至中性。然后用 CaCl_2 干燥。减压蒸馏, 收取 $30.0^\circ\text{C} - 30.5^\circ\text{C}/54.2$ 毫米汞柱的馏份。 $n_D^{20} = 1.4145$ 。

丙酮: 分析纯试剂, 经 CaCl_2 干燥后蒸馏, 沸程 $56.1^\circ\text{C} - 56.4^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.3563$ 。

光强测定

光源系—400 W 的高压汞灯, 输入电压稳定在 $\pm 1\%$ 以内, 未经滤光。通过改变聚合反应膨胀计与光源的距离 (L) 来改变光强。光强的测定采用 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - \text{UO}_2^{++}$ 法^[5]。将测定光强的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - \text{UO}_2^{++}$ 溶液充满聚合反应应用的石英膨胀计, 在不同的距离 (L), 光照相同的时间

间,其 $C_2O_4^{2-}$ 分解量作为相对光强的度量。

聚合速率的测定

聚合速率用膨胀计测定。膨胀计由透明石英玻璃做成。为使聚合反应体系中的自由基分布均匀,膨胀计的体积较小,约为 5 毫升左右。

将纯化的 MMA 真空除气,再反复冻结—解冻二至三次,除去溶解在 MMA 中全部空气,将 MMA 真空蒸馏至膨胀计中,最后在 10^{-4} 毫米的真空度下于膨胀计上端细口处火封。

聚合温度保持在 $30^\circ\text{C}(\pm 0.05^\circ\text{C})$ 。恒温器对着光源的窗口用透明石英玻璃做成。

粘均聚合度的测定

在丙酮溶液中测定粘度,测定温度 $30^\circ\text{C}(\pm 0.005^\circ\text{C})$ 。由公式^[18] $[\eta] = 0.88 \times 10^2 M^{-0.69}$ 求算粘均聚合度 ($\bar{P}_v$)。

结 果 和 讨 论

光强和聚合速率的关系

在相对光强 (I_{rel}) 0.354—8.75 范围内,测定了聚合速率 V , 结果列于表 1。

表 1

No.	L (公分)	I_{rel}	$V \times 10^3$ (克分子- 升 ⁻¹ -秒 ⁻¹)	$[\eta] \times 10^{-2}$ (毫升-克 ⁻¹)	$\bar{P}_v \times 10^{-4}$
1	38	0.354	4.59	1.90	1.91
2	25	0.757	6.75	1.65	1.55
3	20	1.23	8.44	1.41	1.23
4	17	1.95	10.7	1.26	1.05
5	14	3.35	13.5	1.04	0.804
6	12	5.11	15.8	0.943	0.692
7	10	8.75	18.2	0.812	0.562

以 V 对 $I_{\text{rel}}^{1/2}$ 作图。如图 1 所示,约当 $I_{\text{rel}}^{1/2}$ 大于 1.5 时,实验值偏离经典动力学表式所预示的直线关系而向下弯曲。显然,这是由于初级自由基参加终止反应而引起聚合速率降低的结果。可见,光照下产生的初级自由基的活性和大分子自由基的活性是不同的。关于 MMA 光引发的机理还不清楚。近年来,虽有关于 MMA 光引发聚合的报导^[19,20],但都是在光引发剂存在下进行聚合的,尚未见到有阐明 MMA 光引发机理的报导。至于 MMA 在光照下产生的初级自由基的活性和大分子自由基的活性不同的原因,可能是初级自由基的结构和大分子自由基活性端的结构不甚相同所致。

本文的实验事实与 (4) 式中 $\delta' > \delta$ 的情况相符合,即初级自由基的终止反应速率常数较大,由此引起了聚合速率的降低。L. H. Carlblom 等人^[20]使用 ^{14}C 标记的光引发剂进行 MMA 聚合,也发现当光引发剂浓度较高时,有明显的初级自由基终止效应。他们发现每一个聚合物分子上不止结合一个初级自由基,而是平均为 1.75 个。以 V^{-1} 对 $I_{\text{rel}}^{1/2}$ 作图(图 2)时,正如(5)式所预示的,呈直线关系,截距为正。

由图 2 按最小二乘法得:

$$V^{-1} = 9.43 \times 10^2 + 1.22 \times 10^4 I_{\text{rel}}^{-1/2} \quad (7)$$

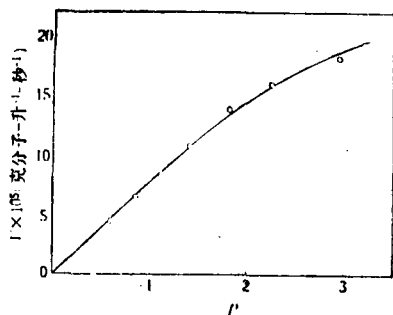


图1 聚合速率和相对光强平方根的关系
——根据(3)式或(4)式计算的理论曲线
○实验值

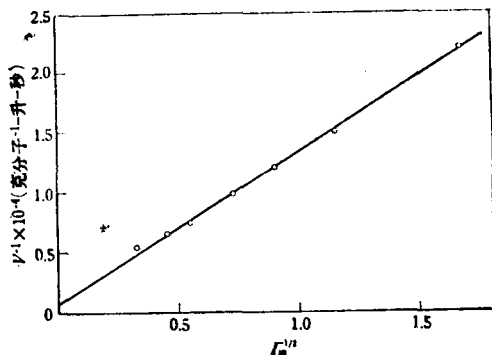


图2 聚合速率倒数和相对光强平方根倒数之间的关系

由(5)式、(7)式以及 $[M] = 9.31$ 克分子-升 $^{-1}$ 、 $\delta = 9.18$ 克分子 $^{1/2}$ -秒 $^{1/2}$ -升 $^{-1/2}$ (见结果和讨论二)可得:

$$\delta' = 8.90 \times 10^3 \text{ 克分子}^{1/2}\text{-秒}^{1/2}\text{-升}^{-1/2}$$

$$K = 6.52 \times 10^{-9} \text{ 克分子-升}^{-1}\text{-秒}^{-1}\text{-[相对光强任意单位]}^{-1}$$

以 δ 、 δ' 、 K 的数值代入(3)式或(4)式, 计算 V 和 $I^{1/2}$ 的关系的理论曲线, 和实验点符合得很好(图1)。

粘均聚合度和聚合速率的关系

30°C 下, 在丙酮溶液中, 测得了各个聚合样品的粘度, 并计算得相应的粘均聚合度, 结果列于表1。以 $\bar{P}_v^{-1}$ 对 V 作图, 得一向上弯曲的曲线(图3)。这是由初级自由基终止效应引起的。初级自由基终止使聚合速率降低; 同时使聚合度降低, 故聚合度倒数偏高。

由图3可见, 当 V 小于 1.2×10^{-4} 克分子-升 $^{-1}$ -秒 $^{-1}$ 时, 呈直线, 按最小二乘法可得:

$$\bar{P}_v^{-1} = 1.78 \times 10^{-5} + 0.728 V \quad (8)$$

岡村誠三^[8]等人曾推导得 $\bar{P}_v^{-1}$ 和 V 的关系式如下:

$$\begin{aligned} \bar{P}_v^{-1} = & \left\{ \left[1 + \frac{\alpha(1-\beta)}{2} \right] \Gamma(2+\alpha) \right\}^{-1/\alpha} \frac{2 + (1+\alpha)(1-\beta)}{2 + \alpha(1-\beta)} \left(\frac{K_{trM}}{K_p} + \frac{K_{trS}}{K_p} \frac{[S]}{[M]} \right) \\ & + \left\{ \left[1 + \frac{\alpha(1-\beta)}{2} \right] \Gamma(2+\alpha) \right\}^{-1/\alpha} \frac{K_t V}{K_p^2 [M]^2} + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

式中 α 表示粘度和分子量关系式中的指数, β 表示歧化终止所占的百分数, K_{trM} 和 K_{trS} 是自由基向单体和溶剂转移的反应速率常数。 α 和 β 分别是 0.69 和 0.575, $[M]$ 为 9.31 克分子-升 $^{-1}$, $[S]$ 等于零。从(8)、(9)式得:

$$\delta = K_t^{1/2}/K_p = 9.18 \text{ 克分子}^{1/2}\text{-秒}^{1/2}\text{-升}^{-1/2}$$

$$K_{trM}/K_p = 2.01 \times 10^{-5}$$

所得的 δ 值稍大于由下式^[21]计算的数值:

$$K_p/K_t^{1/2} = 95 \exp \left(1 - \frac{4500}{RT} \right)$$

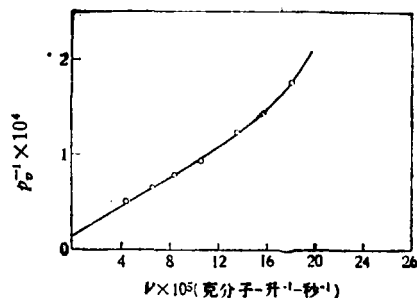


图3 粘均聚合度倒数和聚合速率的关系

K_{trM}/K_p 的数值很小,所以在前面的动力学表式推导中,可以忽略。

引发速率及各终止速率的计算

按下列公式^[9]分别计算引发速率、初级自由基和大分子自由基的终止速率、初级自由基相互间的终止速率。结果列于表 2。

$$K_p'[R^*][M] = \frac{4 + (1 + 2\alpha)(1 - \beta)}{2 + (1 + \alpha)(1 - \beta)} \frac{K_i V^2}{K_p^2 [M]^2} - \left\{ \left[1 + \frac{\alpha(1 - \beta)}{2} \right] \Gamma(2 + \alpha) \right\}^{-1/\alpha} \left\{ \frac{2 + \alpha(1 - \beta)}{2 + (1 + \alpha)(1 - \beta)} \frac{K_i^2 V^3}{K_p^2 [M]^4} \right\} \bar{P}_n + \dots \quad (10)$$

$$K_i'[R^*][P^*] = K_p'[R^*][M] - \frac{K_{trM}}{K_p} V - \frac{K_i V^2}{K_p^2 [M]^2} + \dots \quad (11)$$

$$K_i''[R^*]^2 = V_R - K_i[P^*]^2 - 2K_i'[R^*][P^*] = K[I] - \frac{K_i V^2}{K_p^2 [M]^2} - 2K_i'[R^*][P^*] \quad (12)$$

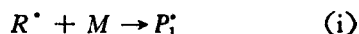
表 2

No.	I_{ph}	$V_R \times 10^3$ (克分子- 升 ⁻¹ -秒 ⁻¹)	$K_p'[R^*][M] \times 10^3$ (克分子- 升 ⁻¹ -秒 ⁻¹)	$K_i[P^*]^2 \times 10^3$ (克分子- 升 ⁻¹ -秒 ⁻¹)	$K_i'[R^*][P^*] \times 10^3$ (克分子- 升 ⁻¹ -秒 ⁻¹)	$K_i''[R^*]^2 \times 10^3$ (克分子- 升 ⁻¹ -秒 ⁻¹)
1	0.354	2.30	2.67	2.05	—	—
2	0.757	4.93	5.33	4.44	—	—
3	1.23	8.02	8.39	6.95	—	—
4	1.95	12.7	12.9	11.2	—	—
5	3.35	21.8	20.9	17.8	0.44	3.2
6	5.11	33.3	28.5	24.4	0.47	8.0
7	8.75	57.0	40.7	33.1	3.32	17.2

由表 2 可见,当相对光强较大时,消耗于终止反应的初级自由基是相当多的。

温度对初级自由基终止效应的影响

以 $\log V$ 对 $\log V_R$ 作图得图 4。曲线 I: MMA 聚合, 聚合温度 30°C, 光引发。曲线 II^[22]: MMA 聚合, 聚合温度 60°C, 过氧化苯甲酰引发。由图 4 可见: 曲线 I 在 V_R 较小的范围内已呈现弯曲, 显示出明显的初级自由基终止效应; 而曲线 II 尚呈直线, 表明尚未观察到初级自由基终止效应。看来这主要是由于温度的影响, 因为初级自由基生成以后, 其命运取决于下列诸反应的竞争:



其中反应(i)需要较大的活化能, 温度升高有利于它的竞争, 使较多的初级自由基用于引发, 而不参加终止反应。曲线 II 是在较高的聚合温度下得到的; 因而初级自由基的终止效应较小。

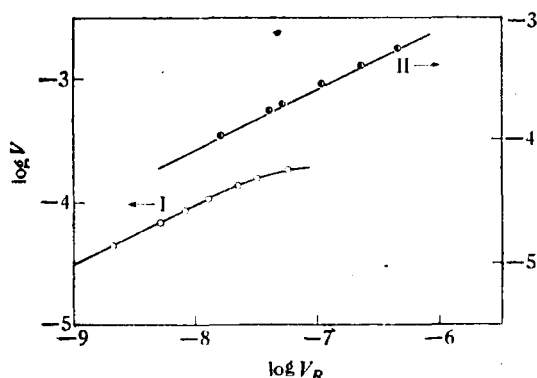


图 4 聚合速率的对数和初级自由基生成速率对数之间的关系

参 考 文 献

- [1] Chapiro, A., et. al., *Bicerca Sci.*, **25A**, 73 (1955).
- [2] Okamura, S., Manabe, T., *Chem. High Polymer* (Tokyo), **15**, 688 (1958).
- [3] Bamford, C. H., Jenkins, A. D., Johnston, R., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1451 (1958).
- [4] Henri-Olive, G., Olive, S., *Makromol. Chem.*, **37**, 71 (1960).
- [5] Allen, J. K., Bevington, J. C., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1762 (1960).
- [6] Allen, P. E. M., Patrick, C. R., *Makromol. Chem.*, **48**, 89 (1961).
- [7] Okamura, S., Manabe, T., *Polymer*, **2**, 83 (1961).
- [8] Manabe, T., Utsumi, T., Okamura, S., *J. Polym. Sci.*, **58**, 121 (1962).
- [9] Baldwin, M. C., *J. Polym. Sci.*, Pt. A, **1**, 3209 (1963).
- [10] Ito, K., *J. Polym. Sci.*, A-1, **7**, 3387 (1969).
- [11] Ito, K., Matsuda, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 311 (1970).
- [12] Ito, K., *Kobunshi Kagaku.*, **29**, 800 (1972).
- [13] Ito, K., *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 1313 (1970).
- [14] Ito, K., *J. Polym. Sci.*, Polym. Chem. Ed., **13**, 401 (1975).
- [15] Chapiro, A., "Radiation Chemistry of Polymer Systems" Interscience Publishers, London, 1962, p. 177
- [16] 于同隐, 全国第四次高分子化学会议报告(成都) (1962).
- [17] Leighton, W. G., Forbes, G. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3139 (1930).
- [18] Cohn-Ginsberg, E., Fox, T. G., Mason, H. F., *Polymer*, **3**, 97 (1962).
- [19] Ghosh, P., Banerjee, A. N., *J. Polym. Sci.*, Polym. Chem. Ed., **15**, 203 (1977).
- [20] Carlblom, L. H., Pappas, S. P., *ibid.*, **15**, 1381 (1977).
- [21] 胡亚东译, "自由基聚合反应理论", 科学出版社, 1962, p. 67; p. 126.
- [22] 于同隐、马瑞申、王荣海, 未发表工作。

THE PRIMARY RADICAL TERMINATION IN THE PHOTOPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

Yu Tongyin*, Wang Lihui, Bu Haishan, Li Haisheng
and Zhao Yanlai

(Department of Chemistry, Fudan University)

ABSTRACT

The bulk photopolymerization of methyl methacrylate at 30°C was studied. In case of stronger light intensity, the rate of polymerization is no longer proportional to the square root of light intensity. And a plot of the reciprocal of viscosity-average degree of polymerization against rate of polymerization is an upward curve rather than a straight line. These results are discussed in terms of primary radical termination reactions.

By comparing the data of the photopolymerization of methyl methacrylate at 30°C with those of benzoyl peroxide initiated polymerization at 60°C, it clearly shows that primary radical termination is more important at lower temperature than at higher temperature.

* Yu Tung-yin