

聚合反应中非等活性初级自由基的终止问题*

童伟达 杨玉良 孙 猛 于同隐

(复旦大学材料科学系, 上海, 200433)

摘 要

许多光(热)引发剂能分解成二个非等活性自由基。根据非等活性初级自由基终止的概念,可导出以下方程:

$$\ln \frac{R_p^2}{[I][M]} = \ln \frac{2fk_d k_p^2}{k_t} - \left[\frac{\alpha \bar{R}_{pri}}{k_i k_p} + \frac{1}{2fk_d k_t} \right. \\ \times \left(\frac{\sqrt{k_{i1} k_{pri2}} - \sqrt{k_{i2} k_{pri1}}}{\sqrt{k_{pri}}} \right) \\ \left. \times \left(1 + \frac{\bar{k}_{pri}}{k_i k_p} \frac{R_p}{[M]^2} \right)^{-2} \right] \frac{R_p}{[M]^2}$$

以 $\ln(R_p^2/[I][M])$ 对 $R_p/[M]^2$ 作图,发现在很大的引发剂浓度范围内都较好地反映出非等活性初级自由基终止对聚合反应的贡献。对于安息香和 O-酰基- α -酮肟类光引发剂,当它们的浓度大于 $1.0 \times 10^{-2}(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$ 时,聚合反应体系中明显存在非等活性初级自由基终止反应。随着反应体系的温度增加,终止反应程度相对减少,说明 $\bar{E}_{pri} - \bar{E}_i - E_p < 0$ 。对于 O-酰基酮肟和双(O-酰基)- α, β -二肟-三乙胺光引发体系,在引发剂浓度很低时,也存在初级自由基终止反应。自由基越稳定,初级自由基终止反应影响越明显。

关键词 初级自由基终止、非等活性自由基、光聚合反应

对于一般的自由基聚合反应,聚合速度与引发剂浓度、单体浓度呈以下关系:

$$R_p = (k_p/k_t^{1/2})(2fk_d)^{1/2}[I]^{0.5}[M]^{1.0} \quad (1)$$

引发剂指数为 0.5, 单体指数 1。然而,在许多聚合反应体系中都存在初级自由基终止反应,这时引发剂指数偏低,而单体指数偏高。

Schulz 和 Huseman^[1] 等在 1938 年就注意到当引发剂浓度过高或单体浓度太低时,单体指数偏高; Bexandale 等^[2]认为这是由于聚合反应体系中存在初级自由基终止等反应;而后 Bamford 等人^[3]对这一问题进行了理论处理。Deb 和 Mayerhoff^[4]也对初级自由基终止问题进行了详细讨论,并和实验结果进行了比较,发现(2)式能较好地反映出初级自由基终止对聚合反应的贡献:

* 1989年5月4日收到。

$$\ln \frac{R_p^2}{[I][M]^2} = \ln \frac{2fk_d k_p^2}{k_t} - \frac{2k_{pri}}{k_i k_p} \frac{R_p}{[M]^2} \quad (2)$$

(1)、(2)式中 k_d 、 k_i 、 k_p 和 k_p 分别为引发剂分解、引发、增长和终止速率常数; f 是引发效率; k_{pri} 为初级自由基终止速率常数。

迄今为止, 对初级自由基终止问题的讨论一般都认为引发剂分解成二个等活性自由基。然而有许多不对称引发剂, 特别是光引发剂, 它们分解成二个非等活性自由基, 比如安息香、安息乙醚、O-酰基- α -酮肟和二苯酮——三乙胺等光引发体系, 这时初级自由基终止问题就比较复杂, 本文将对这一情况进行讨论。

实 验 部 分

丙烯腈 (AN)、 α -甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 均经分子筛干燥后蒸馏或减压蒸馏处理; 安息香经 95% 乙醇重结晶后使用。O-(α -甲基丙烯酰基)- α -苯偶酰酮肟(1)、O-苯甲酰基- α -苯偶酰酮肟(2)、O-苯甲酰基二苯甲酮肟(3)、双 [O-(α -甲基丙烯酰基)]- α 、 β -苯偶酰二肟(4)、双 (O-乙酰基)- α 、 β -苯偶酰二肟(5)按文献[5]方法合成; 三乙胺经氢氧化钾干燥后减压蒸馏处理。

所有聚合反应都是本体聚合, 因此可以认为单体浓度不变。聚合方法同文献[6]。

结 果 和 讨 论

1. 动力学方程的推导

存在二个非等活性引发自由基的聚合反应过程可表述如下(不考虑链转移过程):

	反应速度	反应过程
$I \xrightarrow{k_d} R_1 \cdot + R_2 \cdot$	$2fk_d[I]$	非等活性自由基的产生
$R_1 \cdot + M \xrightarrow{k_{i1}} P_1 \cdot$	$k_{i1}[R_1 \cdot][M]$	链自由基的产生
$R_2 \cdot + M \xrightarrow{k_{i2}} P_1 \cdot$		
$P_1 \cdot + M \xrightarrow{k_p} P_2 \cdot$	$k_p[P \cdot][M]$	链增长
$P_i \cdot + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1} \cdot$		
$P_m \cdot + P_n \cdot \xrightarrow{k_t} P_{m+n} \text{ 或 } P_m + P_n$	$k_t[P \cdot]^2$	双链自由基终止
$P_m \cdot + R_1 \cdot \xrightarrow{k_{pri1}} \text{聚合物}$	$k_{pri1}[R_1 \cdot][P \cdot]$	初级自由基终止
$P_m \cdot + R_2 \cdot \xrightarrow{k_{pri2}} \text{聚合物}$		
$R_i \cdot + R_j \cdot \xrightarrow{k_{ij}} \text{惰性物质 } (i, j = 1, 2)$	$\sum_{i,j=1}^{n=2} k_{ij}[R_i \cdot][R_j \cdot]$	初级自由基失活

根据链自由基稳态假定、初级自由基稳态假定和二非等活性初级自由基分别稳态假定, 可得方程(3—5):

$$\sum_{\nu=1}^{n=2} k_{i\nu}[R_{\nu}\cdot][M] = k_t[P\cdot]^2 + \sum_{\nu=1}^{n=2} k_{pri\nu}[R_{\nu}\cdot][P\cdot] \quad (3)$$

$$2fk_d[I] = \sum_{\nu=1}^{n=2} (k_{i\nu}[R_{\nu}\cdot][M] + k_{pri\nu}[R_{\nu}\cdot][P\cdot]) + \sum_{i,j=1}^{n=2} k_{ij}[R_i\cdot][R_j\cdot] \quad (4)$$

$$k_{11}[R_1\cdot]^2 + k_{11}[R_1\cdot][M] + k_{pri_1}[R_1\cdot][P\cdot] = k_{22}[R_2\cdot]^2 + k_{i_2}[R_2\cdot][M] + k_{pri_2}[R_2\cdot][P\cdot] \quad (5)$$

可以假定^[4]:

$$\sum_{\nu=1}^{n=2} (k_{i\nu}[R_{\nu}\cdot][M] + k_{pri\nu}[R_{\nu}\cdot][P\cdot]) \gg \sum_{i,j=1}^{n=2} k_{ij}[R_i\cdot][R_j\cdot] \quad (6)$$

$$k_{i\nu}[R_{\nu}\cdot][M] + k_{pri\nu}[R_{\nu}\cdot][P\cdot] \gg k_{\nu\nu}[R_{\nu\nu}\cdot]^2 \quad (\nu = 1 \text{ or } 2) \quad (7)$$

根据 6、7 式, 求解方程组(3—5), 得:

$$k_{pri_1}k_{pri_2}k_t[P\cdot]^4 + (k_{i_2}k_{pri_1} + k_{i_1}k_{pri_2})k_t[M][P\cdot]^3 + (k_{pri_1}k_{pri_2} \cdot 2fk_d[I] + k_{i_1}k_{i_2}k_t[M]^2)[P\cdot]^2 - 2fk_dk_{i_1}k_{i_2}[I][M]^2 = 0 \quad (8)$$

已知总聚合速度 R_p 为:

$$R_p = \sum_{\nu=1}^{n=2} k_{i\nu}[R_{\nu}\cdot][M] + k_p[P\cdot][M] \quad (9)$$

对长链聚合

$$k_p[P\cdot][M] \gg \sum_{\nu=1}^{n=2} k_{i\nu}[R_{\nu}\cdot][M],$$

因此

$$R_p \doteq k_p[P\cdot][M] \text{ 或 } [P\cdot] = R_p/k_p[M] \quad (10)$$

将(10)式代入(8)式, 并令

$$\bar{k}_{pri} = \sqrt{k_{pri_1}k_{pri_2}} \text{ 和 } \bar{k}_i = \sqrt{k_{i_1}k_{i_2}},$$

经因式分解, 并取对数可得:

$$\ln \frac{k_p^2}{[I][M]^2} = \ln \frac{2fk_d k_p^2}{k_t} - \ln \left(\frac{1+\alpha x}{1-\alpha x} \right) - \ln(1+K) \quad (11)$$

其中 $\alpha = \bar{k}_{pri}/\bar{k}_i k_p$; $x = R_p/[M]^2$;

$$K = \frac{\alpha x}{(1+\alpha x)^2} \cdot \frac{1}{2fk_d k_t} \left(\frac{\sqrt{k_{i_1}k_{pri_2}} - \sqrt{k_{i_2}k_{pri_1}}}{\sqrt{\bar{k}_{pri}}} \right)^2 \quad (12)$$

已知^[4] $\alpha x < 1$, 因此 $K < 1$, 对式(11)的最后二项进行展开:

$$\ln \left(\frac{1+\alpha x}{1-\alpha x} \right) = 2 \left(\alpha x + \frac{\alpha^3 x^3}{3} + \frac{\alpha^5 x^5}{5} + \dots \right) \quad (13)$$

$$\ln(1+K) = K - \frac{1}{2}K^2 + \frac{1}{4}K^3 - \dots \quad (14)$$

忽略(13)、(14)式的高次项,代入式(11)得:

$$\begin{aligned} \ln \frac{R_p^2}{[I][M]^2} = \ln \frac{2fk_d k_p^2}{k_t} - \left[\frac{2\bar{k}_{prt}}{\bar{k}_i k_p} + \frac{1}{2fk_d k_t} \left(\frac{\sqrt{k_{i_1} k_{prt_2}} - \sqrt{k_{i_2} k_{prt_1}}}{\sqrt{\bar{k}_{prt}}} \right)^2 \right. \\ \left. \times \left(1 + \frac{\bar{k}_{prt}}{\bar{k}_i k_p} \frac{R_p}{[M]^2} \right)^{-2} \right] \frac{R_p}{[M]^2} \end{aligned} \quad (15)$$

式(15)是描述非等活性初级自由基终止一般的情况,下面分几个特例进行讨论:

(1) 当引发剂浓度较低或单体浓度较高时,一般认为反应体系中不存在初级自由基终止反应,即 $k_{prt_1} = k_{prt_2} = \bar{k}_{prt} = 0$ 。式(15)将简化为(1)式,符合一般自由基聚合动力学过程。

(2) 如果引发剂分解成二个等活性初级自由基 ($R_1 \cdot = R_2 \cdot$), 此时 $k_{prt_1} = k_{prt_2} = \bar{k}_{prt}$, $k_{i_1} = k_{i_2} = \bar{k}_i$, 式(15)退化成 Dab-Mayerhoff 公式^[4] [式(2)], 以 $\ln(R_p^2/[I][M]^2)$ 对 $R_p/[M]^2$ 作图,得一斜率为负值的直线。

(3) 当二个非等活性初级自由基链引发速率和终止速率比值的值比较接近时,即 $k_{i_1}/k_{prt_1} \approx k_{i_2}/k_{prt_2}$, 或 $\sqrt{k_{i_1} k_{prt_2}} - \sqrt{k_{i_2} k_{prt_1}} \approx 0$, 式(15)仍退化为 Deb-Mayerhoff 公式:

$$\ln \frac{R_p^2}{[I][M]^2} = \ln \frac{2fk_d k_p^2}{k_t} - \frac{2\bar{k}_{prt}}{\bar{k}_i k_p} \frac{R_p}{[M]^2} \quad (16)$$

但是 $\bar{k}_{prt}$ 和 $\bar{k}_i$ 分别为二个非等活性初级自由基终止速率的几何平均和链引发速率的几何平均。

(4) 如果二个非等活性初级自由基链引发速率和终止速率的比值的值相差很大,即二个自由基的活性相差很大,这时以 $\ln(k_p/[I][M]^2)$ 对 $R_p/[M]^2$ 作图,为一条曲线。

以上讨论的几种情况,可以用图 1 来概括。

2. 实验结果的讨论

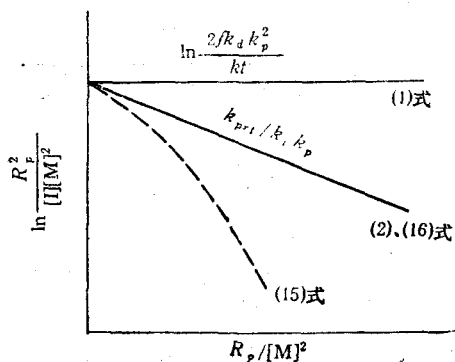


图 1 $\ln(R_p^2/[I][M]^2)$ 对 $R_p/[M]^2$ 的理论示意图

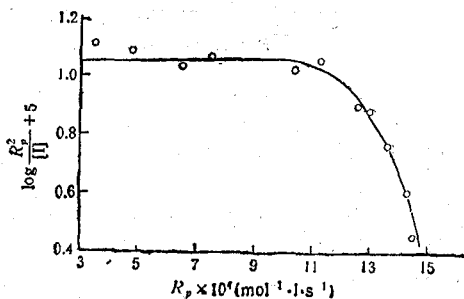
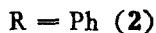
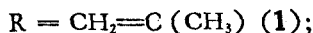
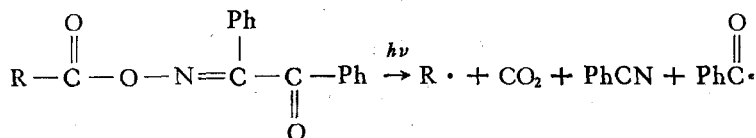


图 2 安息香引发 MMA 光聚合 (25°C)

已知安息香在光辐照下分解成二个非等活性自由基 ($\text{PhCO}\cdot$) 和 $[\text{PhC}(\text{OH})\cdot]^{[7]}$. 从图 2 看出, 在很大浓度范围内 ($0-1.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), 聚合反应中不存在初级自由基终止反应. 但是当安息香的浓度大于 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 初级自由基终止反应很明显. 以 $\log R_p^2/[I]$ 对 R_p 作图得一曲线, 说明 $\text{PhCO}\cdot$ 自由基与 $\text{PhC}(\text{OH})\cdot$ 自由基活性相差较大, 并且对初级自由基终止反应的贡献也很大.

1 和 **2** 在紫外光辐照下也分解成二个非等活性自由基^[8]:



根据 (15) 式, 以 $\log R_p^2/[I]$ 对 R_p 作图, 发现当引发剂浓度大于 $4 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$ 时, 就不符合 (1) 式 (图 3, 线 1). 当用 **1, 2** 引发 AN 光聚合时也发现这种现象^[6], 认为是由于吸光度效应的影响, 根据下式对吸光度进行校正:

$$I_a = 1 - \exp(-\epsilon_{365} \cdot l \cdot [I]) \quad (17)$$

其中 ϵ_{365} 为引发剂在 365nm 波长处的摩尔消光系数^[6]; l 为膨胀计的内径 (0.8cm). 从图 3 (线 2) 仍可以看出, 当引发剂浓度大于 $1.0 \times 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 时, 仍偏离直线. 说明当 **1, 2** 的浓度比较大时, 聚合体系中除了存在吸光度效应外还存在初级自由基终止反应. 由于 **1** 和 **2** 的自由基 ($\text{R}\cdot$) 活性比较相近, 因此二者对光引发反应和初级自由基终止反应的贡献也相同.

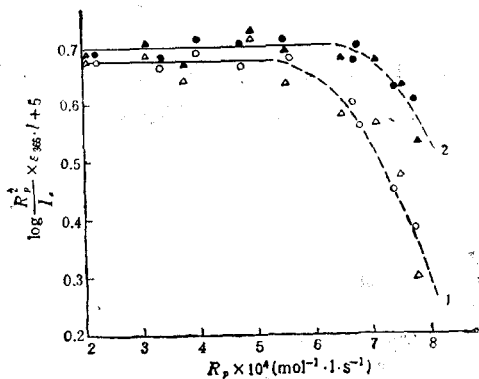


图 3 **1**(○)、**2**(△) 引发 MMA 光聚合的 $\log(R_p^2 \cdot \epsilon_{365} \cdot l / I_a)$ 对 R_p 图
1. $I_a = \epsilon_{365} \cdot l [I]$; 2. $I_a = [1 - \exp(-\epsilon_{365} l [I])]$

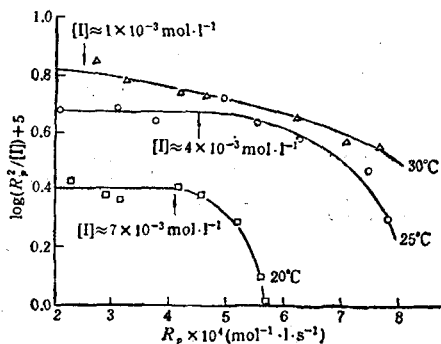


图 4 聚合温度对 **2** 引发 MMA 光聚合的影响

反应温度对聚合体系中初级自由基终止反应有很大影响. 从图 4 可以看出, 随着反应温度从 20°C 增加到 30°C, 聚合体系中开始存在初级自由基终止反应的引发剂临界浓度也从约 $7 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 减小到 $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. 这显然是由于温度的增加, 初级自由基和链自由基的反应活性也增加, 这样发生初级自由基终止反应的概率也增加. 但是, 聚合体系中初级自由基终止反应程度的大小, 则主要取决于 (15) 式的 $R_p/[M]^2$ 的系

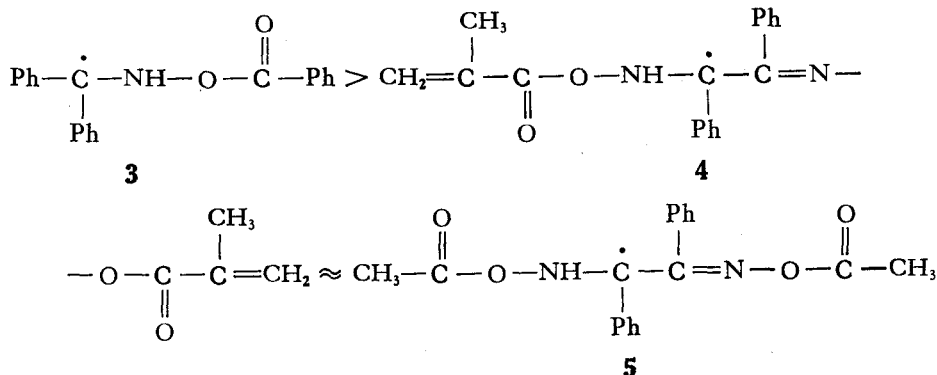
数项, 该系数项越小, 初级自由基终止程度也越小。如果仅考虑 $R_p/[M]^2$ 系数项的第一项, 该项写成阿累尼乌斯公式形式为:

$$\frac{\bar{k}_{prt}}{\bar{k}_i k_p} = \frac{\bar{A}_{prt}}{\bar{A}_i \cdot A_p} \exp[(\bar{E}_i + E_p - \bar{E}_{prt})/RT] \quad (18)$$

其中 $\bar{E}_{prt}$ 、 $\bar{E}_i$ 分别为二个非等活性的初级自由基终止和链引发平均活化能; E_p 为链增长活化能。显然体系温度对 $\bar{k}_{prt}/\bar{k}_i k_p$ 的影响取决于 $\bar{E}_i + E_p - \bar{E}_{prt}$ 的正负。一般来说, $\bar{k}_{prt} \approx \sqrt{k_t \cdot \bar{k}_{ii}^{[9]}}$ 即 $\bar{E}_{prt} \approx \frac{E_t + \bar{E}_{ii}}{2}$ (E_t 为双链自由基终止活化能; $\bar{E}_{ii}$ 为初级自由基失活平均活化能)。由于 $E_t > \bar{E}_{ii}$, 因此 $E_t > \bar{E}_{prt}$ 。已知 PMMA 的 E_t 和 E_p 分别为 2.8 和 6.3(Kcal/mol)^[10,11]。因此 $\bar{E}_i + E_p - \bar{E}_{prt} > 0$, 也即体系温度增加, $\bar{k}_{prt}/\bar{k}_i k_p$ 应该减小。从图 4 的实验结果也可以发现, 随着聚合温度的增加, 体系中非等活性初级自由基终止程度相对减小。

电荷转移引发聚合越来越受人注目^[12]。典型例子是二苯甲酮-三乙胺 (TEA) 体系。该体系在紫外光辐照下产生两个非等活性自由基: 半片呐醇自由基 $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\cdot]$ 和三乙胺自由基 $[\text{Et}_3\text{NCH}(\text{CH}_3)\cdot]$ 。我们曾用荧光光谱分析、ESR 等方法对 3、4 和 5-TEA 体系进行了研究^[13], 发现与二苯甲酮-TEA 体系相类似, 其引发机理也是经激基复合物过程, 产生二个非等活性初级自由基: TEA 自由基和 A 自由基 (A 为 3、4 或 5)。

如果以 $\log(R_p^2/[A][\text{TEA}])$ 对 R_p 作图, 发现为一斜率为负值的直线 (图 5)。说明该类型引发体系中, 即使引发剂浓度很低时, 也存在初级自由基终止反应, 并且 $k_{i1}/k_{prt1} \approx k_{i2}/k_{prt2}$ 。从图 5 直线斜率可分别求出 5、4 和 3 的 $\bar{k}_{prt}/\bar{k}_i k_p$ 值为 1.9×10^6 、 2.1×10^6 和 $1.6 \times 10^7 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec})$ 。显然, 3-TEA 体系的初级自由基终止程度比 4 或 5-AS 体系大许多。这与它们的初级自由基稳定性有关。由于该体系生成的二个非等活性自由基中, 一个均是 TEA 自由基。因此决定 $\bar{k}_{prt}/\bar{k}_i k_p$ 大小主要是 3、4 和 5 的自由基稳定性。这三个自由基的稳定性为:



与 $\bar{k}_{prt}/\bar{k}_i k_p$ 值的次序一致。

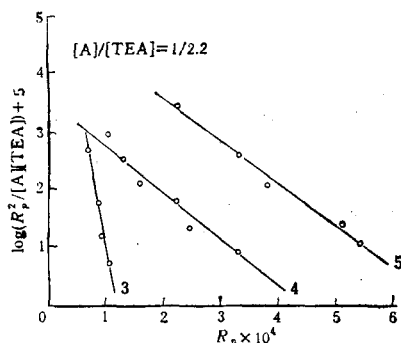


图 5 3、4 和 5-TEA 体系引发 AN 光聚合

参 考 文 献

- [1] Schulz, G. V. and Husemann, E. Z., *Phys. Chem.*, **1938**, B39, 246.
 [2] Baxendale, J. H. Evans M. G. and Park, G. S., *Trans. Faraday Soc.*, **1946**, 42, 155.
 [3] Bamford, C. H., Jenkins, A. D. and Johnston, R., *Trans. Faraday Soc.*, **1959**, 55, 1451.
 [4] Deb, P. C. and Mayerhoff, G., *Eur. Polym. J.*, **1974**, 10, 709.
 [5] 童伟达、杨玉良、孙猛、于同隐, 化学学报, **1989**, 47, 250.
 [6] 李檀、孙猛、童伟达、于同隐, 高等学校化学学报, **1988**, 9(1), 73.
 [7] Raifey, C. G., *Photopolymerization of Surface Coatings*, John Wiley & Sons Ltd., **1982**.
 [8] Delzenne, G. A., Laridon, U. and Peeters, H., *Eur. Polym. J.*, **1970**, 6, 933.
 [9] 潘祖仁、于在璋, 自由基聚合, 化学工业出版社, **1983**.
 [10] Odian, G., *Principles of Polymerization*, McGraw-Hill, Inc., **1971**.
 [11] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, **1953**.
 [12] a. Ghosh, P. G. and Ghosh, R., *Eur. Polym. J.*, **1981**, 17, 545. b. 李檀、曹维孝、冯新德, 高分子通讯, **1983**, 2, 127.

UN-EQUALLY REACTIVE PRIMARY RADICAL TERMINATION IN POLYMERIZATION

TONG Weida, YANG Yuliang, SUN Meng and YU Tongyin

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

It is well known that some initiators can be decomposed to two radicals with different reactivities. Based on this fact, an equation of polymerization

$$\ln \frac{R_p^2}{[I][M]^2} = \ln \frac{2fk_d k_p^2}{k_t} - \left[\frac{2\bar{k}_{prt}}{k_i k_p} + \frac{1}{2fk_d k_i} \left(\frac{\sqrt{k_{ii} k_{prt2}} - \sqrt{k_{iz} k_{prt1}}}{\sqrt{\bar{k}_{prt}}} \right)^2 \right. \\ \left. \times \left(1 + \frac{\bar{k}_{prt}}{k_i k_p} \frac{R_p}{[M]^2} \right)^{-2} \right] \frac{R_p}{[M]^2}$$

is proposed. Semi-log plots of $R_p^2/[I][M]^2$ vs $R_p/[M]^2$ clearly show the effect of un-equally reactive primary radical termination on polymerization in a wide range of concentration of initiator. For example when the concentrations of the initiator like benzoin and O-acyl- α -oximinoketones are greater than 1.0×10^{-2} (M), polymerization is clearly effected by un-equally reactive primary radicals termination, and this effect will decrease as the temperature of polymerization is increased, which means $E_{prt} - E_i - E_p < 0$. Primary radical termination is always existing in the polymerization initiated with O-acyloximers or bis (O-acyl)- α , β -dioximes-triethylamine systems, although the concentration of initiators is very low. The more stable these radicals are, the more efficient the primary radical termination will be.

Key words Primary radical termination, Un-equally reactive radical, Photopolymerization