

自由基聚合动力学常数关系新图解*

潘祖仁

(浙江大学聚合反应工程实验室, 杭州, 310027)

提要 由自由基聚合速率常数(k_p 、 k_t 、 k_d)与可测参数(R_p 、 $\bar{X}_n$ 、 τ 、 $[M^*]$)间的关系提出新图解, 以加深学习时的理解。

关键词 自由基聚合、动力学参数、自由基寿命

1 引言

Hiemenz^[1]就自由基聚合动力学参数(k_p 、 k_t 、 k_d)与可测3参数(R_p 、 $\bar{X}_n$ 、 τ)间的关系曾提出三角形图解(下称3参数图解), 陆云^[2]对该图解作了介绍, 这对教学过程中加深理解颇有帮助。

近10多年来, 顺磁共振仪ESR的测量精度不断提高, 含量极微的自由基浓度 $[M^*]$ ($10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)也能定量测定出来。这样, 链增长和终止速率常数 k_p 、 k_t 就不必通过自由基寿命 τ (s)来间接求解, 而可以通过自由基浓度 $[M^*]$ 直接求解。因此, 本文作者在研究生的教学过程中, 提出了4参数图解, 即 k_p 、 k_t 、 k_d 与 R_p 、 $\bar{X}_n$ 、 τ 、 $[M^*]$ 间的新图解。

2 自由基聚合动力学

自由基聚合历程主要由链引发、增长、终止、转移等基元反应组成。引发剂引发时, 首先有引发剂分解反应。为简化起见, 暂不考虑链转移反应。则各基元反应的动力学方程可写为:

$$\text{引发剂分解} \quad -\frac{d[I]}{dt} = k_d[I]$$

$$\text{或} \quad \ln \frac{[I]}{[I]_0} = -k_d t \quad (1a)$$

$$R_d \equiv \frac{[R^*]}{dt} = 2k_d[I] \quad (1b)$$

$$\text{链引发} \quad R_i \equiv \frac{[M^*]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (2)$$

$$\text{链增长} \quad R_p \equiv -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M^*][M] \quad (3)$$

$$\text{链终止} \quad R_t \equiv -\frac{d[M^*]}{dt} = 2k_t[M^*]^2 \quad (4)$$

其中引发剂分解速率常数 k_d 可以按照式(1a)的积分式, 在一定温度下测定引发剂残留浓度随时间的变化关系来求得。不同温度下测得的 k_d , 可以建立 Arrhenius 方程, 从而可以求取引发剂分解活化能。

在长达半个世纪的时间里, ESR的测量精度不高, 在自由基聚合中, 只能用来作自由基的定性检出, 无法用来定量测量。因此式(3)



潘祖仁 教授, 博士生导师。
1926年生, 1947年毕业于浙江大学化工系。曾任燃料化工和
高分子化工教研室主任、化工
系主任、《合成橡胶工业》副主
编。现任高分子科学与工程研
究所所长、《化工学报》编委。

著有《高分子化学》教材和《自由基聚合》专著, 发表论文100余篇, 获部委级奖6项。长期从事高分子教学科研工作, 善于将高分子科学与化学工程综合起来, 是我国聚合反应工程分支学科奠基人之一, 聚合反应工程国家重点实验室负责人。

* 国家自然科学基金资助项目。

无法用来求解 k_p , 不得不采用稳态的假定, 即令链引发速率 R_i 和链终止速率 R_t 相等, 先解出 $[M^*]$

$$[M^*] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (5)$$

再代入式(3), 得

$$\begin{aligned} R_p &= \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\frac{R_i}{2} \right)^{1/2} [M] \\ &= \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (fk_d[I])^{1/2} [M] \end{aligned} \quad (6)$$

歧化终止时, 数均聚合度 $\bar{X}_n$ 与动力学链长 ν 相等, 根据 ν 的定义, 则

$$\begin{aligned} \bar{X}_n = \nu &= \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \frac{[M]}{(2R_i)^{1/2}} = \frac{1}{2} \frac{k_p^2}{k_t} \frac{[M]^2}{R_p} \\ &= \frac{1}{2} \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \frac{[M]}{(fk_d[I])^{1/2}} \end{aligned} \quad (7)$$

表面上看来, k_p 、 k_t 似乎可由式(6)和(7)联立求解。但这两方程并非独立, 只能将 $k_p/k_t^{1/2}$ 综合在一起, 称做综合速率常数, 从式(6)或式(7)中解出

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = \frac{R_p}{[M]} \left(\frac{2}{R_i} \right)^{1/2} = \frac{R_p}{[M]} \frac{1}{(fk_d[I])^{1/2}} \quad (8)$$

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = \frac{\nu}{[M]} (2R_i)^{1/2} = \frac{\nu}{[M]} (2fk_d[I])^{1/2} \quad (9)$$

如联立式(6)和(7), 消去 R_i , 则得

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = \frac{(2R_p\nu)^{1/2}}{[M]}$$

3 k_p 的测定方法

目前自由基聚合链增长速率常数有4种测定方法。

3.1 旋转光闸法

这是40年代发展起来而且延用很久的方法, 文献[3]有详细的介绍, 欲求 k_p 、 k_t , 先用该法求出自由基寿命 τ 。

自由基寿命的定义是自由基从产生到终止所经历的时间, 可由自由基浓度除以终止速率

求得, 代入式(4), 则得

$$\tau = \frac{[M^*]}{R_t} = \frac{1}{2k_t[M^*]} \quad (11)$$

式(11)和(3)联立, 消去 $[M^*]$, 可解出

$$\frac{k_p}{k_t} = \frac{2\tau R_p}{[M]} \quad (12)$$

由旋转光闸法测得 τ 及 R_p , $[M]$ 已知, 根据上式就可解出 k_p/k_t 值。然后与式(8)联立, 解出 k_p 、 k_t 值。

根据动力学链长的定义, $\nu = R_p/R_i$, 联立式(3)、(4)和(11), 得

$$\frac{\nu}{\tau} = k_p[M] \quad (13)$$

从式(13), 由 $\bar{X}_n$ 、 τ 、 $[M]$ 也可直接解得 k_p 。

3.2 ESR法^[4]

近10年来, ESR的测量精度不断提高, 可以定量地测定聚合体系中的自由基浓度, 因此可由式(3)直接解出 k_p 。

$$k_p = \frac{R_p}{[M^*][M]} \quad (14)$$

k_p 并非常数, 将随聚合转化率或体系粘度而变。ESR可以跟踪聚合全过程来不断测量自由基浓度的变化, 从而求得 k_p 随转化率的关系。

3.3 乳液聚合法

在难溶于水的单体经典乳液聚合中, 每一乳胶粒中的平均自由基数为0.5。乳液聚合体系的自由基浓度为

$$[M^*] = \frac{10^3 N}{2N_A} \quad (15)$$

式中, N 为每毫升中乳胶粒数; N_A 为Avogadro常数; 10^3 为升与毫升间的转换系数。将式(15)代入式(3), 则得

$$R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2N_A} \quad (16)$$

根据式(16), 通过聚合速率 R_p 和体系乳胶粒数 N 的测定, 就可解出 k_p 。

3.4 激光引发/终止法(略)

4 自由基聚合动力学参数关系新图解

自由基浓度能够直接测定以后,求解 k_p 、 k_t 更加方便。在3参数图解的基础上,特提出参数新图解。

R_p 、 $\bar{X}_n$ 、 τ 、 $[M^*]$ 是可以直接测定的参数,前3参数处于三角形顶点, $[M^*]$ 居中。 k_p 、 k_t 是需要求解的目标函数。4参数中两两相

乘或相除,可求得 k_p 、 k_t 或综合常数 $k_p/k_t^{1/2}$ 、 k_p/k_t ,由后两个综合常数也可解出 k_p 、 k_t 。

使用新图解时,两箭头集中一长方块的,关系自明。三或四箭头集中一长方块的,则适当选其二,构成关系。但不能任意搭配,如 $R_p/[M^*]$ 或 $\bar{X}_n\tau$ 就没有意义,只能 $R_p\tau$ 、 $R_p/[M^*]$ 或 $\bar{X}_n/\tau$ 、 $\bar{X}_n/[M^*]$ 。根据式(1)~式(13)和图1中箭头所示,读者不难找出彼此间的关系。

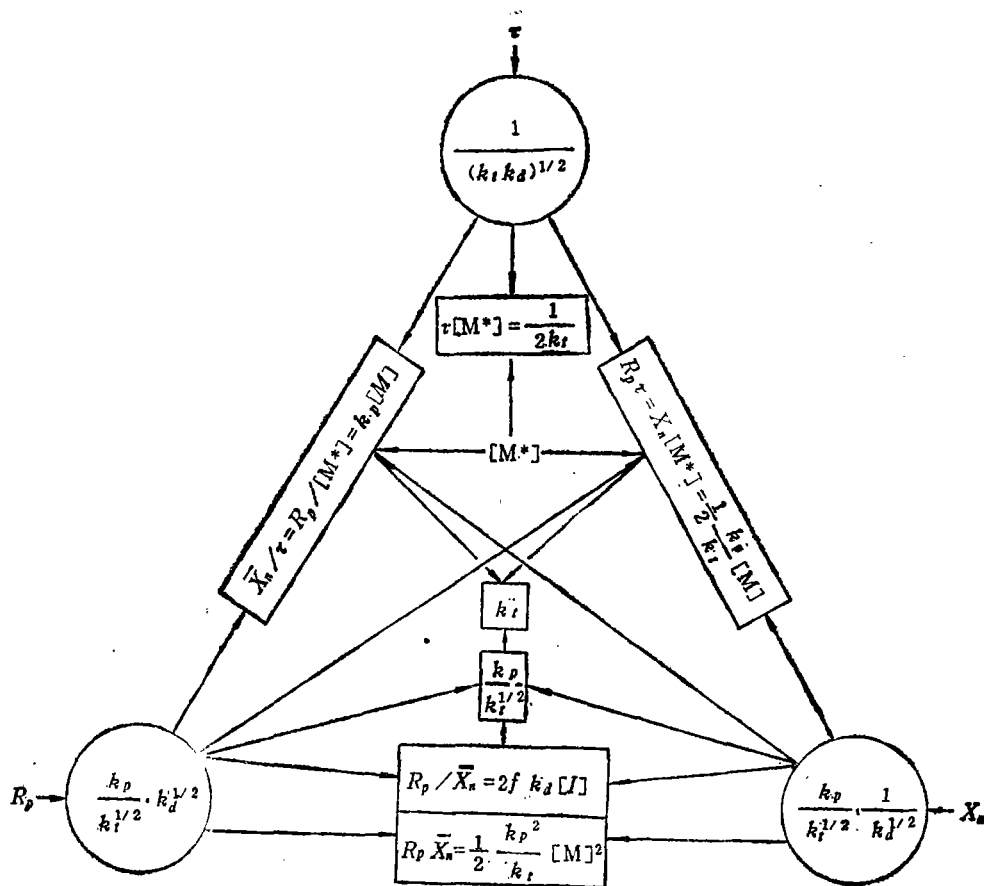


图 1 自由基聚合动力学参数关系新图解

5 参考文献

- 1 Hiemenz P C. Polymer Chemistry. Marcel Dekker Inc, 1984; 372
- 2 陈云. 自由基聚合中各种动力学参数的关系图解, 高分子通报, 1991, (3), 187~189

- 3 潘祖仁, 于在璋. 自由基聚合. 北京: 化工出版社, 1983. 177~201
- 4 Ballard M J, Gilbert R G, Napper D H, et al. Macromolecular, 1986, 19: 1303
- 5 Gilbert R G, Napper D H. J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys, 1983, C23: 127

(下转第146页)

62 Padron A J C, J. Photochem. Photobio, 1989
(49):1

63 Chmela S, Polym. Degrad, Stab, 1985, 11(3):
233; 1990, 27(1):159

Hindered Amine Light Stabilizer

Pan Jiangqing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary The structure, synthesis, effectiveness and stabilizing mechanism of Hindered Amine Light Stabilizer have been reviewed with more than 50-Literatures; The future of HALS has also been described. This review is useful for research and production of polymer industry, synthesis of additives and studying degradation and stabilization of polymers.

Key words Hindered Amine, Light stabilizer, Piperidine, Degradation, Stabilization of polymers

~~~~~  
(上接第192页)

## A New Diagram Relating Kinetic Parameters of Free-Radical Polymerization

Pan Zuren

(Polymerization Reaction Engineering Lab, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Summary** In the past decade the lower concentration of free radical in the polymerization systems may be measured precisely by ESR and other methods. Thus, a new diagram relating four measurable variables ( $P_p$ ,  $\bar{X}_n$ ,  $\tau$ ,  $[M^*]$ ) and kinetic parameters ( $k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_d$ ) is extended and developed from Hiemenz's three-parameter diagram.

**Key words** Free-radical polymerization, Kinetic parameters, life-time of free radical

~~~~~  
除臭涂料和发香涂料 除臭涂料利用酶的吸附分解机能来消除室内的气味、异味和臭味,它对人体无害,有效期长,对狐臭、烟味和粪便臭味等均有吸附分解功能。住房、办公室、会客室、旅馆、饭店和医院涂了这种涂料之后,烟味、药味和其它异味、臭味几乎全部消除。

发香涂料加有香料,把它涂在室内墙上或家具上,涂膜会发出香味,例如杜鹃花香味、玫瑰花香味和桂花香味等,使室内芬芳宜人,可用于卧室、旅馆、办公室、教室、俱乐部、阅览室和展览厅的涂装。有一种长效放香防虫涂料,涂在建筑物上具有持久的香味,并同时具有防虫的功能。

随光线变色涂料 该涂料和颜色能随光线的明暗而变化,光线暗时,其颜色变白,例如自行车涂上这种涂料之后,在阴天和黑夜,其颜色会由黑变白,看得比较清楚,不会被汽车撞上,故可防止交通事故的发生。