

自由基聚合中扩散效应分析

黄岐善¹, 刘 青¹, 翁志学², 潘祖仁²

(1. 北京燕山石化公司研究院, 北京 102500; 2. 浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027)

摘要:自由基聚合扩散效应包括“笼蔽效应”、凝胶效应和玻璃化效应, 本文以聚合物大分子扩散理论发展为线索, 首先讨论了基于粘度理论、标度理论、链缠结理论、自由体积理论等从宏观尺度描述自由基聚合扩散效应的模型, 然后深入到微观分子尺度, 从初级自由基的扩散行为讨论了“笼蔽效应”, 基于增长自由基的三种扩散行为解释了凝胶效应和玻璃化效应, 最后简单介绍了其他理论模型, 并对理论未来的发展进行了展望。

关键词:自由基聚合; 扩散

自由基本体及溶液聚合过程中, 一些异常现象如“笼蔽效应”、凝胶效应、玻璃化效应等, 影响着聚合反应历程和生产过程控制^[1], 其本质都是体系物理性质变化——扩散所引起的。任何化学反应的发生首先是反应物扩散进入反应区域, 然后发生化学反应, 可见物理扩散和化学反应是一串联过程。扩散效应对链引发反应的影响表现为“笼蔽效应”, 对于链终止反应和链增长反应的影响, 则表现为凝胶效应和玻璃化效应。

“笼蔽效应”的微观机理是: 引发剂分解所生成的初级自由基被周围分子“笼子”所包围, 当其来不及扩散出“笼子”引发单体而自身偶合终止, 则导致引发剂的无谓消耗。在动力学处理上, 引入引发效率 f 来表示引发剂用于引发单体的分率, 其值在 0~1 之间。

凝胶效应(又称 Trommsdorff-Norrish 效应)是指聚合过程中体系粘度增大, 致使表观上出现聚合速率自动加速现象。微观机理则是增长自由基移动扩散受到阻碍使得链终止速率常数迅速下降, 自由基寿命延长, 而此时低分子单体的扩散尚未受影响, 链增长速率常数仅缓慢下降, 聚合速率在两种效应同时作用下出现聚合速率自动加速现象。

聚合后期, 物系玻璃化温度高于聚合温度, 体系粘度继续增加到严重影响单体分子扩散时, 链增长速率常数将逐渐降低, 最终聚合反应停止, 这就是玻璃化效应。

由此可见, 由扩散引起的“笼蔽效应”、凝胶效应和玻璃化效应, 将会影响自由基聚合微观反应历程, 进而影响到生产过程和聚合物产品质量的控制, 因此深入研究扩散的影响意义重大, 本文以扩散理论发展为线索, 对自由基聚合过程中扩散效应进行了理论分析。

1 问题的提出

由于自由基聚合中往往同时存在着单体分子和分子量极大的增长自由基和聚合物, 因此从扩散效应研究的历史来看, 本质问题在于如何表达小分子单体以及大分子的扩散行为。

对小分子溶剂在聚合物溶液中的扩散行为有如下理论描述: (1) Maxwell-Fricke 模型^[2]; (2)

作者简介:黄岐善, 男, 28 岁, 1999 年毕业于浙江大学化学工程系化学工程专业。主要从事聚合反应工程、高分子材料合成与表征研究工程, 已发表论文 10 篇, 现在北京燕山石化公司研究院从事博士后研究工作。

Mackie-Meares^[3]模型;(3)Modified Enskog^[4]模型;(4)自由体积理论^[5]。其中M-F模型认为聚合物微观链段相对于溶剂分子是不可流动的,是悬浮在连续流动的溶剂介质中,因此模型在聚合物浓度较高时出现较大偏差;M-M模型是基于溶剂分子和聚合物链段在立方晶格上具有同一尺度,考虑了由于空间阻碍导致晶格点间路径变长的情况,其基本物理模型存在偏差;M-E模型基于动力学传递理论并且考虑到硬球之间的动量传递,此模型提供了一种可以确定溶剂分子尺寸的手段,但对非球形对称分子,往往会过高估计这些分子间的相互碰撞频率;自由体积理论避开这些矛盾,虽然对聚合反应物系存在一定偏差,但理论适用于整个聚合过程聚合物浓度的变化。

描述大分子的扩散行为理论有:(1)Bueche扩散理论^[6];(2)标度和蛇行理论^[7];(3)自由体积理论^[8]。Bueche扩散理论需要精确的粘度测量数据,因此有较大的局限性;蛇行理论是考虑到高分子的粘弹性,在维象角度建立的长链分子模型基础上,计算应力应变得到自扩散系数;自由体积理论对大分子的扩散行为描述实际上也是不完善的。

从上述关于扩散行为的研究,可以将关于自由基扩散效应的理论研究划分为:(1)粘度模型;(2)标度理论和链缠结理论模型;(3)自由体积理论模型;(4)微观分子级模型;(5)其他模型。基于上述理论,下面分别评述描述自由基聚合过程扩散效应理论。

2 粘度模型

由于自基本体聚合过程中粘度发生显著变化,因此人们首先想以粘度来描述扩散效应,Noyes^[9]最早给出了引发效率 f 和粘度的依赖关系。Hamielec^[10]将反应速率常数和介质宏观粘度关联以描述扩散效应,但真正影响速率常数的是物系微观粘度而非宏观粘度,且两者并不存在线性关系。因此,只有建立微观粘度和速率常数的关系,理论才有较大的价值。

3 标度理论和链缠结理论模型

随着在微观层次分子扩散的研究,人们尝试对“笼蔽效应”进行解释。Arai和Satio^[11]第一个指出本体聚合过程中,扩散现象对引发效率 f 有很大影响。Ito^[12]指出“笼蔽效应”本质上是扩散效应导致的非稳态过程,建立了引发效率 f 的基本理论框架,但其扩散系数的计算基于Stokes-Einstein方程,而S-E方程基本假设是硬球在连续介质中流动,所以在聚合物浓度高时该方程不再适用。

聚合过程中粘度的升高实质上是物系中聚合物浓度的升高,De Gennes^[13]的标度理论在高分子溶液理论上获得成功后,许多科学工作者试图从标度理论来描述凝胶效应和玻璃化效应。Ito^[14],Tulig^[15]应用蛇行和标度理论解释大分子自由基的运动,O'Driscoll^[16]引入大分子多链体系链缠结理论,关联了速率常数和平均链缠结密度建立了模型。标度理论主要结论是,聚合初期粘度源于聚合物和溶剂间相互作用,聚合物系浓度较高时则是聚合物间相互作用的结果。Bueche^[6]和Graessley^[17]发展的链缠结概念基本思想是,大分子的链长大于一定长度时形成缠结链,导致其流动性迅速下降。这两类模型理论上较好地描述了分子的运动,但理论自身的限制(指其建立在重整化理论的统计上)使得在高转化率时模型偏差较大。

4 自由体积理论模型

随着自由体积理论在许多方面应用的成功,Arai和Satio^[11]结合其来描述扩散对引发效率 f 的影响,Soh和Sundberg^[18]将链缠结的概念和自由体积理论结合起来,较成功地描述了自由基聚合扩

散效应,但扩散过程物理意义不明确。模型引入临界转化率以简化速率常数和链长的依赖关系,同时充分考虑了扩散效应对链终止反应速率常数和链增长反应速率常数的影响,

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{k_d} \quad (1)$$

式中, k_0 为本征化学反应速率常数, k_d 为扩散贡献项, Soh 引入自由体积理论描述扩散贡献项

$$k_d = 4\pi R_{ab} D_{m0} \exp \left\{ - \left[\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fm}} \right] \right\} \quad (2)$$

R_{ab} 为单体分子和链增长自由基链末端的相互作用半径, D_{m0} 为单体自扩散系数, V_f 是聚合物系自由体积分数, V_{fm} 是单体自由体积分数。Soh 理论的争议在于扩散贡献项没有明确的物理意义, 仅为经验公式。此后 Stickler^[19] 引入扩散单元所需的临界跃迁自由体积分数, 明确了 Soh 理论的物理意义; 而 Marten 和 Hamielec^[20] 引入聚合物系自由体积和临界自由体积之差来描述扩散需要克服“势垒”。自由体积理论弱点在于只能间接描述扩散过程, 同时缺乏精确的物理模型, 由此导致物理意义不明确, 多为经验公式。

5 微观动力学分析

5.1 “笼蔽效应”

扩散效应对链引发反应的作用是“笼蔽效应”, ESR 实验^[21] 证明引发效率 f 逐渐下降并趋于零, 同时链增长速率常数和链终止速率常数下降。Russell^[22] 从理论上计算了高转化率阶段, 引发剂分解生成的初级自由基在其湮灭之前的扩散距离为 1nm , 这相当于单体分子直径的数量级。这也意味着高转化率阶段, 引发剂分解生成的初级自由基将进行“一级再结合”(Primary Recombination), 即初级自由基来不及从它们形成时所在的“笼子”中逃逸出来就发生偶合反应; 同时存在着“二级再结合”(Secodary Recombination), 即初级自由基已从“笼子”中扩散出来, 但物系粘度之大使其经过很短时间的扩散或链增长后, 重新靠近并发生偶合反应。由此可见, 问题实际转化为相当于溶剂分子大小的初级自由基的扩散行为将如何影响其从“笼子”中逃逸及偶合反应的发生。

沈家骢^[23] 研究了自由基聚合过程中 AIBME 引发效率的变化, 拟合得到引发效率随转化率变化的公式, Peppas^[24] 利用溶剂小分子和聚合物混合物扩散系数的研究, 建立了光引发剂 DPMA 引发效率数学模型。基于上述研究, 本文给出扩散效应导致“笼蔽效应”非稳态过程的理论框架。首先, 引发效率 f 的概率意义即初级自由基不发生偶合反应而从“笼子”中逃逸出来和单体反应的概率,

$$f = F_1 F_2 \quad (3)$$

F_1 和 F_2 分别为初级自由基从“笼子”中逃逸出来和初级自由基发生链增长反应形成单体自由基的概率, 后者近似为 1。设 $\rho(r, t)$ 为单位体积内找到相距为 r 的两个初级自由基的概率, 对“笼子”内外作物料衡算,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_A (\Delta^2 \rho) - k_{d,r,1} \rho \quad (4)$$

D_A 为扩散系数, $k_{d,r,1}$ 为热分解反应的速率常数, 经 Laplace 变换并结合初始条件及边界条件, 引发效率 f 为:

$$f = F_1 = 1 - \frac{ak_{i,1}}{D_A + ak_{i,1} + \alpha(k_{d,r,1} D_A)^{1/2}} \quad (5)$$

其中, $k_{i,1}$ 为偶合反应速率常数, α 为溶剂笼子的半径。

5.2 经典大分子自由基的扩散效应

大分子自由基扩散效应研究最早,当时仅认为链终止速率常数受大分子扩散效应影响,近年研究^[25]表明链增长速率常数也受扩散效应影响,并随转化率逐渐下降。自由基聚合中的链终止反应一般是双分子反应,North^[26]提出链终止反应过程可分为三步:(1)链自由基质心平移扩散进入反应区;(2)链自由基经链段重排使反应活性点接触;(3)活性中心发生化学反应而终止,前两步速率受扩散控制。North 并且指出自由基种类不影响扩散效应,但链柔性可能会影响平移扩散和链段重排过程,并给出平移扩散系数计算公式:

$$D_n = \frac{D_{\text{mon}}}{X_c}, n < X_c; \frac{D_{\text{mon}} X_c}{n^2}, X_c < n \quad (6)$$

式中临界分子量 X_c 即扩散链段; D_{mon} 为单体扩散系数; n 为大分子链长。Mahabadi^[27]发展了 North 的概念,研究了自由基溶液聚合中溶剂对于扩散效应的影响。当两个大分子自由基接近时,其中之一的自由基链末端扩散进入另一自由基反应区域时,扩散速率是聚合物链段尺寸的函数。由于溶剂影响聚合物链在溶剂中的伸展尺寸,于是良溶剂中蜷曲的大分子链会使得链段浓度梯度较高,因此扩散系数将会增大,因此聚合开始时链段扩散系数和链终止速率常数增大,这很好地解释了实验结果。

North^[28]采用软球模型描述链段重排扩散系数,即增长自由基链段位于一假想软球上,软球同时进行质心平移扩散和旋转,当球旋转时,球面上的活性点随之运动,于是当两个软球上的活性点同时进入相交曲面上某较小区域内发生完全非弹性碰撞时,可认为发生了化学反应,由此概念得到链段重排扩散系数:

$$D_{\text{seg}} = P \cdot D_{\text{mon}} \quad (7)$$

P 为长链自由基活性点朝向另一自由基活性点的概率,North 计算出来为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 。

5.3 大分子自由基的反应扩散

Russell^[29]提出自由基的第三种扩散形式,反应扩散(也叫作“residual termination”),即链增长反应导致自由基活性点事实上的扩散,因为真实化学反应中参与反应的是反应活性点而非整个自由基大分子,所以应考查反应活性中心的扩散。当聚合温度低于物系玻璃化温度时,链终止反应过程则是链增长反应导致活性点的扩散、相互靠近而终止。增长自由基活性点的扩散包括两部分:(1)自由基链末端小尺度范围内的布朗运动;(2)链增长反应导致链自由基活性点的移动。由于一般链增长反应相对布朗运动而言较慢,所以是速率控制步骤,如自由基聚合长链近似假设成立,则反应扩散系数与链长无关,相应的计算公式为:

$$D_{\text{rd}} = \frac{1}{6} k_p [M] a^2 \quad (8)$$

k_p 为链增长反应速率常数, $[M]$ 为单体浓度, a 为共价键键长。Anseth^[30]以丙烯酸酯系单体的聚合实验给出反应扩散的证据。

5.4 小结

综上所述,大分子自由基扩散行为包括质心平移扩散、链段重排扩散和反应扩散。链终止反应历程是,两增长自由基经过质心平移扩散和链段重排扩散组成的串行过程,此串行过程和反应扩散组成的并行过程后发生化学反应;而链增长反应则是自由基和单体经过扩散而发生化学反应。一般应用 Smoluchowski^[31]公式描述速率常数

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{k_{\text{diff}}}, k_{\text{diff}} = 4\pi(r_A + r_B)(D_A + D_B)N_A \quad (9)$$

式中, k^0 为本征化学反应速率常数, k_{diff} 为扩散过程的速率常数。 r_A 和 r_B 为反应活性中心捕捉半径, D_A 和 D_B 为反应活性中心扩散系数, N_A 是阿佛伽德罗常数。

6 其他模型

Mahabadi^[32]认为链终止速率常数和自由基链长、微观链段摩擦系数及聚合温度相关

$$k_t(n, m) = F_1(\zeta, T) F_2(n, m) \quad (10)$$

式中 n, m 分别为自由基链长; ζ 为链段间相互作用力; F_1 为微观链段的摩擦系数; T 为温度; F_2 为自由基分子的特征尺寸乘积的某一幂次。显然方程右边的第二项是一种几何近似, 其物理意义值得怀疑。Tobita^[33]应用 Monte Carlo 的方法对于链长依赖性的双分子终止在非稳态条件之下进行了仿真, 模型应用的链长依赖终止速率常数来自 Russell 方程, 因此只具有理论验证意义。同时 Monte Carlo 方法是基于不确定情况的统计实验, 因此在阐述聚合的微观机理时存在一定局限性。

7 展望

从上文可见, 描述自由基聚合中扩散效应的模型是随着人们研究视角从宏观到微观, 随着基础扩散理论的逐渐深化而逐渐深化。对于粘度模型, 由于构造大分子链的微观粘度计算存在相当困难, 所以实际上发展不大。标度理论和链缠结理论模型则在高转化率阶段出现较大偏差, 但是模型关联参数是聚合物浓度和速率常数, 因此模型的检验有有利的一面。自由体积理论由于可直接从类似物理条件下测量得到模型参数, 因此优越性较大, 但是描述微观分子运动比较抽象。微观分子级模型分析大分子运动对反应速率常数的影响, 物理图象清晰, 但其不象聚合物浓度或溶液粘度可直接通过实验验证, 目前来看, 还存在着一些不足。将来比较好的发展是将自由体积理论和微观分子级模型结合起来。

参考文献:

- [1] 潘祖仁, 于在璋·自由基聚合·北京: 化学工业出版社, 1983 年, 89, 140, 273.
- [2] Fricke H·Phys Rev, 1924, 24, 575.
- [3] Muhe A H, Blanshard J M V, Polymer, 1982, 23, 1012.
- [4] MacElroy J M D, Kelly J J·AIChE J, 1985, 31, 35.
- [5] Fujita H, Kishimoto A, Matsumoto K, Trans Faraday Soc, 1960, 56, 424.
- [6] Bueche F, J Chem Phys, 1952, 20, 1959.
- [7] Doi M, Edwards S F·J Chem Eng Sci, 1981, 36, 1401.
- [8] Vrentas J S, Duda J L·Macromolecules, 1976, 9, 785.
- [9] Noyes R M·J Am Chem Soc, 1959, 81, 566.
- [10] Hamielec A E, Hodgins J W·AIChE J, 1967, 13(6), 1087.
- [11] Arai K, Satio S·J Chem Eng Jpn, 1976, 9, 302.
- [12] Ito K·Polym J, 1985, 17, 421.
- [13] De Gennes P G·J Chem Phys, 1971, 55, 572.
- [14] Ito K·Polym J, 1984, 16(10), 761.
- [15] Tulig T J, Tirrell M·Macromolecules, 1982, 15, 459.
- [16] Cardenas J N, O'Driscoll K F, J Polym Sci Polym Chem Ed, 1977, 15, 1883.
- [17] Graessly W W·J Chem Phys, 1967, 41, 344.

- [18] Soh S K, Sundberg D C. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1982, 20, 1331.
- [19] Stickler. Makromol Chem, 1982, 184, 2563.
- [20] Marten. Hamielec A E. Am Chem Soc Symp Ser, 1979, 104, 43.
- [21] Zhu S, Tian Y, Hamielec A E, Eaton D R. Polymer, 1990, 31, 154.
- [22] Russell G T, Napper D H, Gilbert R G. Macromolecules, 1988, 21, 2133.
- [23] 沈家骢. 中国科学, B 辑, 1990, 1046.
- [24] Kurdikar D L, Peppas N A. Macromolecules, 1994, 27, 733.
- [25] Sack R, Schulz G V, Meyerhoff G. Macromolecules, 1988, 21, 3345.
- [26] Jenkins A D, Ledwith A. Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, John Wiley & Sons, 1974.
- [27] Mahabadi H K, O'Driscoll K F. Macromolecules, 1977, 10(1), 55.
- [28] North A M, Reed G A. Trans Faraday Soc, 1961, 57, 859.
- [29] Russell G T, Gilbert R G, Napper D H. Macromolecules, 1993, 26, 3538.
- [30] Anseth K S, Wang C M, Bowman C N. Macromolecules, 1994, 27, 650.
- [31] Smoluchowski M Z. Phys Chem, 1918, 92, 129.
- [32] Mahabadi H K. Macromolecules, 1991, 24, 606.
- [33] Tobita H. Macromolecules, 1996, 29, 3073.

The Effect of Diffusion on Radical Polymerization

HUANG Qi-Shan, LIU Qing, WENG Zhi-xue, PAN Zu-ren

(1. Research Institute of Beijing Yansan Petrochem. Co. Ltd 102500, China;

2. Chemical Engineering & Materials College of Zhejiang University 310027, China)

Abstract: The effect of diffusion on radical polymerization is discussed from the microscopic level to the macroscopic level. Diffusion theory of micromolecule and macromolecules is narrated and is considered as the clue which illuminate the model about diffusion phenomenon in radical polymerization. Viscosity model, Scaling Theory model or Entanglement Theory model, Free Volume model and other models based on the level of microscopic molecule are discussed.

Key words: Radical Polymerization; Diffusion