

ITX/ EDAB 光引发丙烯酸溶液聚合动力学

李会玲 杨万泰*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 以异丙基硫杂蒽酮 (ITX) / 对-(二甲基氨基) 苯甲酸乙酯 (EDAB) 为复配引发剂, 研究了光引发丙烯酸溶液聚合动力学。结果表明, R_p 与单体浓度呈一次关系, 引发剂反应级数在低浓度 ($< 0.2 \text{ mmol/L}$) 下为 0.205 7, 高浓度 ($> 0.8 \text{ mmol/L}$) 下为 -0.1; 反应速率存在最大值, 此时引发剂浓度为 0.8 mmol/L ; 聚合反应表观活化能为 9.53 kJ/mol 。

关键词: 光聚合反应; 动力学; 丙烯酸; 异丙基硫杂蒽酮

中图分类号: O 644.12

有关丙烯酸聚合动力学的研究主要集中在热引发或氧化-还原引发聚合方面, 对紫外光引发聚合的动力学研究报道较少^[1]。异丙基硫杂蒽酮 (ITX) 和对-(二甲基氨基) 苯甲酸乙酯 (EDAB) 是近几年在市场上出现的新复配引发剂, 其对长波有强吸收, 在光固化领域已得到广泛应用^[2], 但用它来引发均聚反应的不多。该复配引发剂在丙烯酸的水溶液中具有一定溶解性, 又由于这种光引发剂的主要感度范围在长波段, 引发聚合时不受水等溶剂对短波吸收的影响, 因此预料用该引发体系可加大丙烯酸水溶液连续聚合的厚度。本文初步探讨了 ITX/EDAB 复配体系光引发丙烯酸聚合的基本规律。

1 实验部分

1.1 实验药品

丙烯酸 (AA), 分析纯, 天津化学试剂厂, 用前经减压蒸馏除去阻聚剂, 冷藏备用; 异丙基硫杂蒽酮 (ITX), 对-(二甲基氨基) 苯甲酸乙酯 (EDAB), 均为化学纯, 美国第一化学公司。

1.2 实验方法

将一定比例的 ITX/EDAB、AA、混合溶剂 (丙酮与水的体积比为 70/30) 组成的反应液放入自制反应瓶 (内径 5 cm 的圆柱形瓶) 中, 用双层聚丙烯膜封闭瓶口, 向瓶中通入 N_2 15 min 以除去溶液中的氧

气; 然后用 120 W 直管型高压汞灯照射 (反应液表面的入射光强为 4 W/m^2), 反应装置如图 1 所示。除另外说明外, 聚合温度均控制在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。聚合反应转化率 X 由重量法测定: 即反应进行到一定时间后, 取出反应瓶, 真空 40 min 干燥至恒重。计算公式为:

$$X = \frac{G_1 - G_0}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, G_0 为空反应瓶质量, g; G_1 为聚合物质量与空反应瓶质量之和, g; m 为加入单体质量, g。

反应速率 R_p 由转化率-时间曲线中转化率在 10% ~ 60% 部分的斜率得到。

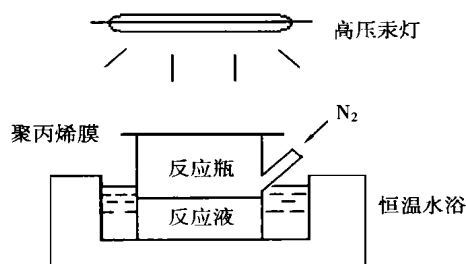


图 1 反应装置示意图

Fig. 1 Apparatus of polymerization

2 结果与讨论

2.1 理论公式推导

光引发聚合是由于光引发剂对紫外光的吸收及反应介质的散射效应, 光强沿辐射路径下降, 使得体系光激发产生的活性中心浓度在各介质层的分布不均匀, 形成浓度梯度, 各部分聚合速率不同, 故有关光聚合动力学方程较热引发聚合复杂, 既有经验公

收稿日期: 2000-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29874004)

第一作者: 女, 1976 年生, 硕士生

* 通讯联系人

式^[3],也有积分平均式^[4]。

在光引发聚合体系中,光引发速率 R_i 与体系吸收的光强度 I_a 成正比:

$$R_i = 2\phi I_a \quad (2)$$

式中, ϕ 为光引发效率。

由于引发剂对紫外光有吸收,使得反应液中由液面到内部各液层所吸收的光强度逐渐降低,根据 Lambert-Beer 定律,液面下 x 处的入射光强为:

$$I_x = I_0 10^{-cx} \quad (3)$$

式中, c 为引发剂的摩尔消光系数(此处 $c = 6900 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$)^[5], c 为引发剂浓度 (mol/L), 根据微分定义,在液面下 x 处厚度为 dx 的液层里,体系吸收的光强度为:

$$dI = I_0 10^{-cx} c \ln 10 dx \quad (4)$$

则引发速率:

$$dR_{ix} = 2\phi dI \quad (5)$$

忽略链自由基在液层间的扩散,由普适反应速率方程可得到此液层的反应速率:

$$dR_{px} = k_p [M] \left[\frac{R_i}{2k_t} \right]^{1/2} = k_p [M] \left[\frac{2\phi dI}{2k_t} \right]^{1/2} \quad (6)$$

式中, k_p 为增长反应速率常数, k_t 为终止反应速率常数。从 0 到 l (l 为反应液厚度) 对 R_p 积分,得反应体系的平均速率:

$$\begin{aligned} \bar{R} &= \frac{1}{l} \int_0^l R_p dx = \frac{1}{l} \int_0^l \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \phi^{1/2} [M] \cdot \\ & I_0^{1/2} (\ln 10)^{1/2} (c)^{1/2} 10^{-\frac{cx}{2}} dx = \\ & \frac{\phi^{1/2} I_0^{1/2} k_p}{k_t^{1/2} l^{1/2}} (\ln 10)^{-1/2} [M] \frac{1 - 10^{-\frac{cl}{2}}}{(cl)^{1/2}} \end{aligned} \quad (7)$$

公式(7)表明 \bar{R} 与引发剂浓度 c 、反应液厚度 l 成复杂的指数关系,对其进行数学处理:

$$\begin{aligned} \text{令 } \frac{\phi^{1/2} I_0^{1/2} k_p}{k_t^{1/2} l^{1/2}} (\ln 10)^{-1/2} [M] &= K, \text{ 则} \\ \bar{R} &= K \frac{1 - 10^{-\frac{cl}{2}}}{c^{1/2} l} \end{aligned} \quad (8)$$

式(8)为聚合平均速率与引发剂浓度和反应液厚度的关系。

2.2 反应转化率

聚合反应转化率与时间的关系曲线如图 2 所示。聚合初期,体系消耗阻聚杂质,反应速度较慢,曲线变化缓慢;聚合中期,引发剂分解生成的自由基主要用于引发聚合,反应速率较快;聚合后期,单体浓度下降,反应速率逐渐变慢,曲线平缓。本文选取

转化率与时间曲线中聚合中期接近直线的部分(转化率 10% ~ 60%)进行研究,得到动力学方程。

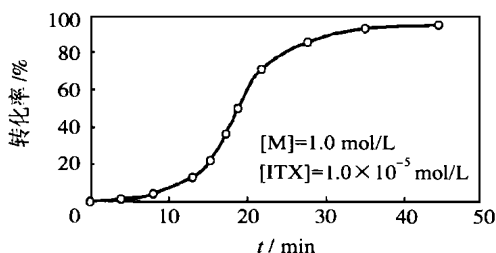


图 2 丙烯酸聚合体系转化率与时间的关系(25 °C)

Fig. 2 The relations between yield and reaction time of acrylic acid polymerization (25 °C)

2.3 单体浓度

固定 ITX 浓度(ITX 与 EDAB 质量比恒为 100:1)和反应液厚度(0.5 cm),测定不同 AA 浓度下聚合速率 R_p ,作 $\ln R_p \sim \ln [M]$ 图(见图 3),由直线斜率求得单体的反应级数为 0.97,即约为 1,与式(8)相符。表明引发反应与单体浓度无关或引发过程中单体自由基形成的速度很快,对引发速率无影响。

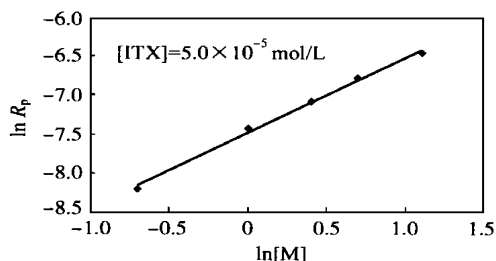


图 3 $\ln R_p$ 与 $\ln [M]$ 关系曲线(25 °C)

Fig. 3 The relations between $\ln R_p$ and $\ln [M]$ (25 °C)

2.4 引发剂浓度

固定单体浓度,测定不同引发剂浓度下聚合速率 R_p ,作 $\ln R_p \sim \ln [ITX]$ 图(见图 4),可见聚合速率随引发剂浓度的变化有三个区域,与公式(8)所体现的趋势相符^[3]。这种具“浓度梯度”的聚合体系得到了实验验证。

第一部分, $[ITX] = 1.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ ($\ln [ITX] = -11.5 \sim -8.5$),反应速率随引发剂浓度增大而增大,斜率为 0.2057,即引发剂反应级数为 0.2057,表明体系中存在着吸光度效应使反应级数偏离 0.5。

第二部分, $[ITX] = 2.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ ($\ln [ITX] = -8.5 \sim -7.1$),随引发剂浓度增大,反应速率变化不大。引发剂反应级数近似为 0。

第 部分, $[ITX] = 8.0 \times 10^{-4} \sim 3.2 \times 10^{-3}$ mol/L ($\ln[ITX] = -7.1 \sim -5.8$), 体系反应速率随引发剂浓度增大而下降, 反应级数为 -0.1 。

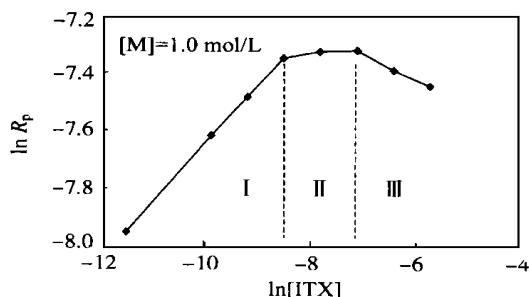


图 4 $\ln R_p$ 与 $\ln[ITX]$ 关系曲线 (25 °C)

Fig. 4 The relations between $\ln R_p$ and $\ln[ITX]$ (25 °C)

2.5 表观活化能

分别在 30、35、45 °C 条件下测定体系聚合速率, 结果见图 5。由直线斜率, 根据 Arrhenius 公式得聚合反应表观活化能 $E_a = 9.53$ kJ/mol (2.28 kcal/mol), 与文献值相比, AA 光引发聚合较其它聚合方法的聚合活化能低 (如热引发聚合 9.2 kcal/mol^[6], 氧化-还原聚合 6.68 kcal/mol^[7]), 可在较低温度或室温下进行, 体现了光引发聚合的特点。

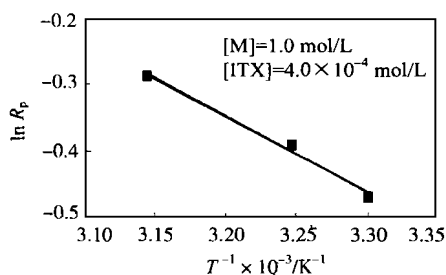


图 5 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 关系曲线

Fig. 5 The relations between $\ln R_p$ and $1/T$

3 结 论

(1) ITX/EDAB 光引发丙烯酸溶液聚合动力学方程中, 单体反应级数为 1。

(2) 引发剂反应级数较复杂, 反应速率与引发剂浓度关系曲线与理论公式表达一致, 即反应速率随引发剂浓度先增大, 到达最大值后再呈下降趋势。

(3) 聚合反应表观活化能为 9.53 kJ/mol, 低于其它乙烯基单体光引发聚合或 AA 其它聚合方法的表观活化能。

参 考 文 献

- [1] Anseth K S, Scott R A, Peppas N A. Kinetics of UV Polymerization of Acrylic Acid. *Polym Mater Sci Eng*, 1996, 74(1): 196 ~ 197
- [2] 顾江楠, 李红茹, 余尚先. 含硫光引发剂的进展. *感光材料*, 1998(1): 8
- [3] Odian G. *Principles of Polymerization* (Second Ed). New York: John Wiley & Sons, 1981. 227
- [4] Lissi E A. Photoinitiated Polymerization: Effect of the Initiator Absorbance. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1983, 21(10): 2197
- [5] Amizadeh G. On the Photoinitiation of Free Radical Polymerization—Laser Photolysis Investigations on Thioxanthone Derivatives. *Makromol Chem*, 1981, 182: 2821
- [6] Cuti é S S, Smith P B, Henton D E, et al. Acrylic Acid Polymerization Kinetics. *J Polym Sci: Part B*, 1997, 35(13): 2029
- [7] Liu Z F, Brooks B W. Kinetic Studies of Aqueous Polymerization of Acrylic Acid Initiated Using Potassium Bromate/ Sodium Metabisulphite Redox Pair. *Polym Int*, 1998, 45: 217

Kinetic study on the photoinitiated polymerization of acrylic acid initiated using isopropylthioxanthone/ ethyl-4(dimethylamino) benzoate pair

LI Hui-ling YANG Wan-tai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A kinetic study on the photo-induced polymerization of acrylic acid with ITX/EDAB as photo-initiator was carried out. The propagation reaction rate of acrylic acid was linear with monomer concentration. It was also found that the order of photo-initiator changed from 0.2057 at low concentration (< 0.2 mmol/L) to -0.1 at high concentration (> 0.8 mmol/L). The maximum rate was obtained when the concentration of the initiator was 0.8 mmol/L. The apparent activation energy of polymerization was 9.53 kJ/mol.

Key words: photopolymerization; kinetic; acrylic acid; isopropylthioxanthone