

自由基聚合反应理论

X. C. 巴格达薩里揚 著

科学出版社

自由基聚合反应理論

X. C. 巴格达薩里揚 著

胡 亞 东 譯

科 学 出 版 社

1962

Х. С. БАГДАСАРЬЯН
ТЕОРИЯ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Изд. АН СССР

1 9 5 9

內 容 簡 介

本书综述了近代自由基反应理論的現狀，內容分两部分：第一部分敘述聚合反应的动力学及机理，特点是把自由基聚合反应的过程与分段反应的一般問題紧密地联系起来討論；第二部分敘述自由基反应活性的一些問題，特点是深入浅出地从动力学和量子力学的观点探討自由基反应中的重要問題。

为了帮助讀者了解在化学反应活性中量子化学的重要意义，作者在附录中介绍了应用于含共轭鍵分子的分子軌道方法。

自由基聚合反应理論

Х. С. 巴格达薩里揚 著

胡 亚 东 譯

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1962 年 8 月 第 一 版

书号：2542

1962 年 8 月第一次印刷

字数：287,000

精：1—3,490

开本：850×1168 1/32

(京) 平：1—2,320

印张：10 7/8 插頁：3

定价：精装本 2.20 元
平装本 1.80 元

中 譯 本 序

本书的特点是把自由基聚合反应的过程紧密地与分段反应的一般問題相联系起来討論。近代所有关于宏观化学过程的理論都首先与分段反应有关。这些分段反应的总和决定着宏观过程的进行,这就是本书之有这种結構的原因。

自由基反应在分子化学中占有极重要的地位。很多重要的制备聚合物的过程都按自由基机理进行。聚合物的氧化老化和光老化作用、它的热的、机械的和輻射的裂解作用、橡胶的硫化作用和聚合物的很多改性方法都由大分子自由基参加而进行。大分子自由基的分段反应在聚合反应过程中最容易被研究。因此,聚合反应的分段反应的詳細知識对于理解上述分子化学过程是必不可少的。

我非常高兴,在分子化学领域中工作的中国化学家們能通过他們自己祖国的文字来閱讀我的书。

X. C. Багдасарьян

1961年3月24日

原 序

在本书中叙述了近代自由基反应理论的状况，而这个叙述是把自由基反应活性理论与聚合反应相互联系在一起而进行的。

在本书的第一部分中叙述了各分段反应的化学机理和它们的动力学特征，即聚合反应的动力学及在各种条件下生成的聚合体的链长。

本书第二部分涉及到的是关于自由基反应活性的问题，也就是分子的结构(或自由基的结构)与各种类型分段反应的关系。对于聚合反应直接有关的问题在这里虽然很明显，但是并不占主要的地位。大部分的问题是关于自由基反应活性的定量的研究，这些研究工作是近些年来用竞争反应的方法所得到的。叙述了对于这些问题的半实验性的及实验性的结果，譬如，在采用 Polanyi 规则或 Hammett 规则的基础上所得的结果以及用量子化学对自由基反应活性评价的结果。

作者尽可能地在一系列情况下综合了不同研究者所得的实验数据，或批判地讨论了不同研究者所发表的结果，或做出了某些带有理论性的结论。作者同时企图尽可能地全面反映本书所涉及问题的世界各国的文献。

在本书中占很重要地位的是简短地讨论了一系列在极粘的介质中进行聚合反应的现象，这一章是由 A. H. Праведников 编写的。

考虑到在理解化学反应活性问题中量子化学的重要的及日益增长的意义，作者在本书中加了一章附录，在这附录中介绍了应用于含共轭键分子的分子轨道方法。

全书中动力学常数测定的单位除特别指出的地方外一律采用克分子、升和秒。

目 錄

中譯本序	vii
原序	viii

第 一 部 分

聚合反应的动力学及机理

第一章 聚合反应动力学及聚合鏈的平均鏈长	1
1. 各分段反应的一般特性	1
2. 聚合反应动力学的一般特性	5
3. 初期的稳定聚合反应速度	8
4. 大分子鏈的平均鏈长	12
5. 高聚物分子的分布函数	17
6. 由聚合体溶液粘度测定 $\bar{P}_n$	22
第二章 聚合反应的引发作用	28
1. 测定引发反应速度及引发效率的方法	28
2. 初期重結合反应理論	32
3. 在溶液中引发作用的机理	35
4. 过氧化苯甲酰的引发作用	39
5. 偶氮化合物的引发作用	52
6. 氧化还原引发作用	54
7. 过氧化苯甲酰-胺系統的引发作用	55
8. 热引发作用	61
9. 光化学引发作用	64
10. 輻射化学引发作用	70
第三章 鏈增长和鏈終止反应	93
1. 聚合体鏈的微观結構	93
2. 鏈終止的机理	100

3. 測定 $k_p/k_o^{1/2}$ 值的方法	104
4. 測定增長速度常數和終止速度常數絕對值的方法	106
a) 非穩定態初期的動力學	106
b) 間歇照光法測定大分子自由基的生存時間	109
b) 粘度計法	114
r) 用乳液聚合的方法測定鏈增長速度常數	117
5. 某些單體的鏈增長和鏈終止常數	118
第四章 共聚合反應	139
1. 分段反應	139
2. 共聚體組成的方程式	141
3. 分子內部單體環節的分布	144
4. 共聚合反應的動力學	147
第五章 鏈轉移反應及阻聚反應	154
1. 總的分類	154
2. 被阻聚的聚合反應動力學。高效的阻聚劑但存在量極小的情況	156
3. 誘導期的起因	161
4. 被阻聚的聚合反應動力學。有大量低效阻聚劑存在的情況	162
5. 在鏈轉移反應中的聚合體平均鏈長	169
6. 鏈轉移作用及阻聚作用的化學機理	176
第六章 聚合反應高轉化率情況下的聚合反應速度及聚合體鏈長	191
1. 鏈增長及鏈終止反應	191
2. 鏈轉移反應	196
3. ω -聚合反應的動力學及機理	198

第 二 部 分

自由基反應活理論的某些問題

第七章 共軛體系對自由基活性的影響	205
1. 緒論	205
2. 自由基反應活化能的理論探討	206
3. 理想的自由基反應性能理論	212

第八章 鏈增长反应	223
1. 按共聚合反应数据得到的单体反应活性序列	223
2. 单聚合反应的規律	225
3. 大分子自由基的反应活性序列	227
4. 共聚合反应常数与温度的关系	229
5. 鏈增长常数及聚合反应热	231
第九章 氫原子轉移反应	240
1. 自由基与碳氢化合物的反应	240
2. 在聚合反应中的鏈轉移反应	250
第十章 自由基对不飽和鍵及芳香环的加成反应	252
1. 自由基对 $C=C$ 鍵的加成	252
2. 自由基对芳香环的加成	260
3. 自由基对苯醌的加成	268
第十一章 自由基的相对反应活性	273
第十二章 自由基反应中的极性效应	280
1. 一般概念	280
2. Hammett 方程式对自由基反应的应用	288
3. 共聚合反应中的极性效应	295
4. Alfrey 及 Price 的常数 Q 及 e	299
第十三章 定量地评价自由基反应活性的量子化学的方法	305
1. 定域能	305
2. 自由鍵指数	308
3. 未結合分子軌道法	311
4. 共軛系数法	313
5. 微扰法	317
附录 分子軌道法对有共軛鍵分子的应用	322
1. 分子軌道	322
2. 鍵指数	329
3. 共軛能	330
4. 共軛系数	333
譯后記	340

第一部分

聚合反应的动力学及机理

第一章

聚合反应动力学及聚合链的平均链长

1. 各分段反应的一般特性

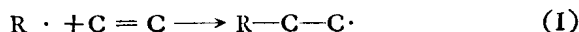
目前已經知道烯类及双烯类化合物的聚合反应是链式反应的一种特殊形式。它的特点表现为伴随着动力学链的发展同时自单体分子增长了分子链。与所有链式反应相同,各个分段反应的总和决定着聚合反应过程。聚合反应理論的任务便是要确定这些分段反应的化学过程,探討它們的动力学特性和相互的关系,即过程的机理。聚合反应的另一个重要任务是探討各个分段反应的动力学特性与参加反应物分子结构之間的关系。

聚合反应过程可用下式表示:

1. $M_1 \rightarrow M_1^*$ 引发反应,自单体分子 M_1 生成活化中心 M_1^* .
2. $M_1^* + M \rightarrow M_2^*$ 通过活化的聚合体发展反应链,同时伴
 $M_2^* + M \rightarrow M_3^*$ 有分子链的增长.
3. $M_n^* \rightarrow P_n$ 反应链的終止,导致生成最后的产物——不活泼的聚合体 P_n .

所有聚合反应的引发作用可以分为两类。

在第一种情况下,引发作用是由各种方法产生的自由基 $R \cdot$ 与单体双键的加成反应:



在这个情况下,活化的聚合体也具有自由基的性质,同时在聚合反应过程中所有分段反应都是自由基型反应。

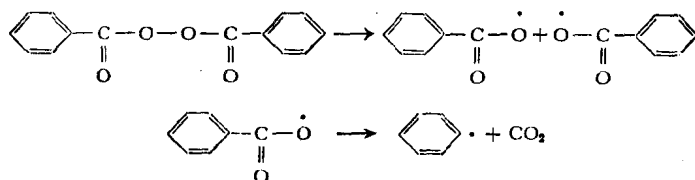
在另一种情况下,引发作用是由于单体分子与 Lewis 酸或碱的分子相互作用而引起的。这种引发方法所得到的活化聚合体也是酸或碱,同时聚合反应过程中所有分段反应都是离子型反应*。

本书只讨论自由基型聚合反应。

先讨论自由基型聚合反应各个基本分段反应的最一般特性。

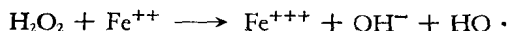
用以引发链式聚合反应的自由基 $R\cdot$ 可以用各种不同的方法发生,主要有下列几种方法:

1. 特殊添加物(引发剂)的热分解,譬如过氧化苯甲酰的热分解:



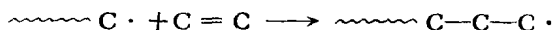
自由基 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{O}\cdot$ 及 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ 即按 (I) 式与单体的双键相结合。

2. 氧化还原反应,譬如(在水介质中);



3. 光辐射或离子辐射对单体、溶剂或其他添加物的作用。

链增长作用是聚合体自由基与单体的双键相互作用的反应,如下式:



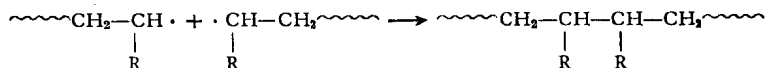
此处波紋綫代表聚合体链。

在两种或多种单体混合时可以发生共聚合反应,生成由两种或两种以上单体组成的聚合物。在两种单体的情况下,至少有四

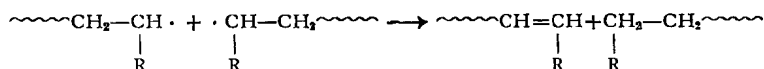
* 此名词之意义与现代有机反应理论中所应用的相同。

种不同的鏈增长反应同时进行，即两种单体与两种类型在端部具有不同单体环节的聚合体鏈之間的反应。

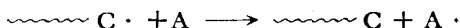
反应鏈的終止作用是由于两个自由基相互作用而发生的。两个聚合体鏈相互作用可能是結合反应：



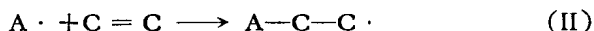
也可能是歧化反应：



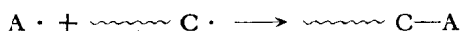
有很大一組反应在聚合反应过程中具有重要的意义，这类反应叫做鏈轉移反应。这类反应可用下式表示之：



在这类反应中聚合体自由基与飽和的分子A相作用生成稳定的聚合体，同时生成新的自由基A·。分子A可能是溶剂、杂质、特殊的添加物、单体或聚合体。鏈轉移反应常导致分子鏈的終止，同时反应鏈或因而繼續发展或即終止。前者由于新生的自由基引发了新的鏈而繼續进行反应

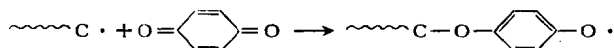


若自由基A·的反应活性不大，則反应(II)进行的可能性很小，此时自由基A·常与聚合体鏈相結合而使反应鏈終止。



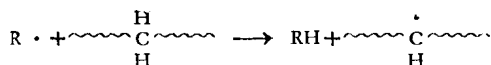
在这种情况下反应速度因有A存在而减小，即A具有聚合反应阻聚剂(慢化剂)的作用。

阻聚作用可能按照結合反应的机理进行。譬如醌的阻聚作用可能按下式进行：

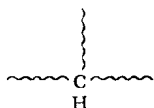


生成了反应活性較小的自由基，同时与聚合体自由基相結合。

当反应体系中聚合体积累渐多时，各种自由基与聚合体分子进行反应的可能性也越多起来。通过聚合体分子的鏈轉移反应，譬如

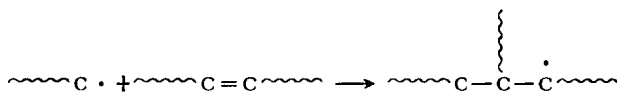


导致稳定聚合体的“活化”。随之,单体分子与重新生成的自由基相结合得到支化的聚合物

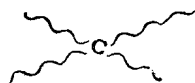


通过这种方法可以生成接枝共聚物;在这种情况下支链的单体环节与主链的单体环节不相同。

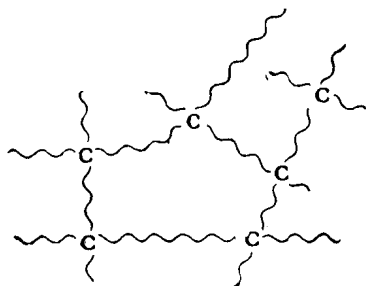
若聚合体具有双键,譬如在双烯类化合物的聚合反应中,则聚合体自由基可能和双键按一般的链增长作用进行反应:



单体分子再与生成的自由基反应,生成交叉的链:



这种反应的多次重复即可生成三相的交联结构:



研究聚合反应机理最重要的方法,与研究其他复杂反应相似,是探讨在各种情况下这个反应过程的动力学。动力学方法的主要价值在于它可以定量地把分段反应与观察到的总的反应相互联系

起来。这个联系是通过由实验得到的动力学规律与理论方程式的比较而实现的，理论的方程式是在综合假设的分段反应的基础上得到的。除此以外，动力学研究还可以测定各分段反应的动力学常数，这就有可能从某个反应中定量地研究分子结构与其反应性能之间的关系。因此测定分段反应的绝对反应速度常数是化学动力学的主要任务之一。

除动力学的测定以外，生成聚合体的平均分子量的测定也有重要意义。分子量的数据直接与聚合体链的平均长度有关，亦即与聚合体分子中单体分子环节的数目有关。因为聚合体链的平均长度被聚合体链的增长反应速度与链终止反应速度的比例所决定，因此测定聚合体分子量的数值就可以从而得到关于分段反应的了解。

研究聚合体的化学结构也具有极其重要的意义。每个分段反应在聚合体分子中都以某种化学结构特性的形式留下了它的“痕迹”。譬如，在共聚合反应中了解共聚体的组成就可以对各种可能的链增长反应的相对可能性做出重要的结论。研究聚合体分子的端基就可以得到关于分子链的引发及终止反应的有价值的结论。

2. 聚合反应动力学的一般特性

C. B. Лебедев 的经典工作是聚合反应过程的物理化学研究工作的开端。Лебедев^[1] 在互相对照情况下研究了很多双烯类及丙烯类化合物的聚合反应动力学，并得到的实验数据，这些数据使他可以首先建立关于单体结构与能否进行聚合反应之间的关系规律。

在了解聚合反应进程的过程中，关于这一反应的链式性质的发现是一个重要的里程碑。在1930年 Taylor 及 Vernon 指出^[2] 醋酸乙烯光聚合的光子收率约为 10^3 ，这直接地证明了这个反应的链式性质。H. H. Семенов^[3] 在他1934出版的“链式反应”一书中把聚合反应看成是链式反应的一个例子。

在确定了聚合反应的鏈式机理以后，发生了研究这个过程各个分段反应的問題。正与研究其他复杂反应一样，反应动力学成为研究聚合反应机理的基本方法之一。

在早期研究聚合反应动力学时常常发现一定程度的誘导期，在这个誘导期間，在开始时反应几乎完全不見进行，或是反应进行极慢，但是漸漸速度加大起来。正常的聚合反应速度或者完全不出現，或者只有在反应进行到一定程度时才出現（即在反应进行10—20%以后）。

直到本世紀三十年代末期才认为誘导期是聚合反应过程特有的性質，同时把它和产生“活化中心”的微小速度相联系起来，或是认为这些活化中心的消失速度很小。这些观点实际就是认为在聚合反应中活化中心的稳定浓度根本达不到，或者只有当参加反应的单体大都反应完毕时才达到。

在三十年代末期在 Schulz^[4] 和 Медведев^[5] 的实验室中进行了关于以前认为聚合反应在某些情况下可以沒有誘导期的实验。但是在这些工作中采用的是封管(安瓿)的方法不能自反应时間为零时开始連續不断地掌握聚合反应的动力学。在这些实验中事实上也不可能很准确地确定时間的零点，因为聚合反应是用純粹的热聚合法或热引发剂法(过氧化苯甲酰)，如此則在把封管放进恆溫槽到反应的真正开始之間有一段不能控制的时間間断。

这个問題的最后解决还是由于采用了容易控制的光引发方法和高精確程度的膨胀計法，这种膨胀計法可以連續不断地自反应的最初一刹那开始以較大的绝对或相对的精确度記錄聚合反应的速度^[6]。经过仔細精制的醋酸乙烯用这种方法在聚合时可以避免誘导期，在1—3分鐘內即可达到稳定的聚合速度。同时指出聚合反应的誘导期是由存在于单体中的阻聚杂质所引起的。

在某几个单体不够純的情况下，聚合反应出現了較长的誘导期，在这个时間內看不到反应的进行。在誘导期过后反应立刻达到稳定速度，从誘导期到稳定速度的过渡常常是很突然的，在动力学曲线上表現为一个轉折^[6,7]。这种动力学曲綫只有在鏈式理論

的基础上才能理解^[8,9]。

氧在很多的情况下是聚合反应的阻聚剂，但是在某些情况下氧与单体生成不稳定的过氧化物，对聚合反应起着引发的作用。在不同的单体或不同的聚合反应条件下，氧起着不同的作用。因此严格地除掉溶解于单体中的空气和除掉存在于反应器中的空气，是得到适于解释聚合反应机的数据和计算分段反应速度常数的必要条件。

很显然，在单体的逐渐消耗下聚合反应速度应该逐渐减小。当单体的聚合反应是在能溶解其聚合体的溶剂中进行时，我们可以得到正常的动力学曲线，但是某些单体在本体聚合或浓溶液中聚合时，在反应达到一定程度后反应速度反而有所增大，只到反应后期速度才下降。若在单体中溶解一定量聚合体时，聚合速度则自反应开始即有增长的趋势^[37]。在图1中可以看出溶液聚合曲线是如何地决定于单体的浓度^[10]。若聚合体不溶解于单体或溶剂中，聚合反应速度自开始起即有上升的趋势，但是在能溶解聚合体的溶液中进行聚合反应，可以避免自反应开始即出现的速度增长的现象，并能得到正常类型的聚合反应动力学曲线。

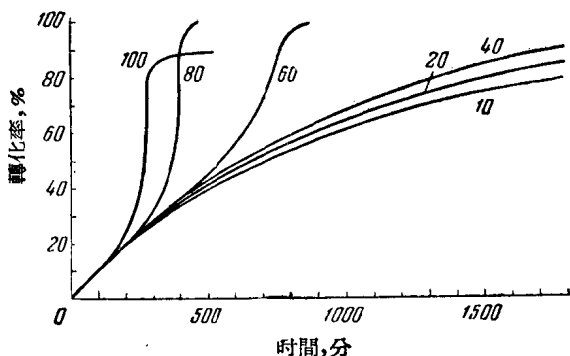


图1. 不同浓度苯乙烯在苯溶液中的聚合曲线^[10]

在 Norrish^[11]，Медведев^[12,13] 及 Trommsdorff^[14] 的工作中对这个现象做了解释。产生这种动力学曲线与正常曲线不同的原因是由于聚合体的生成使反应介质的性质改变了，当聚合反应在

粘度很大的介质中进行时,聚合物自由基的扩散受到限制,甚至完全不能扩散。这就使聚合物链的活化端基相互碰撞的机会减少,也就是减低了聚合链终止的速度,同时即增加了反应速度。以后,这个现象成为很多研究的对象(见第六章)。

对于精确地研究聚合反应机理和测定各个分段反应速度常数来说,聚合反应的最初阶段(在聚合反应低转化率下)是最合适的。在这样的情况下反应产物(聚合物)对反应的进行影响不大,聚合反应可以视为与一般低分子动力学相同。本书各章中除特别指出外,一般的动力学数据都是指在这个阶段中的数据。

3. 初期的稳定聚合反应速度

初期的稳定聚合反应速度的理论表达可以很容易地从下列推论得到。某个链的增长速度,即单体分子对于一个大分子自由基结合的速度等于 $k_p(M)$, (M) 为单体浓度, k_p 为链增长速度常数。在长的反应链情况下聚合反应速度等于全部大分子自由基增长速度之和,此时可以忽略引发反应所消耗的单体

$$-\frac{d(M)}{dt} = V = \sum_1^n k_p(M), \quad (1)$$

此处 n 为在单位容积中大分子自由基的数目,即其浓度。

一般认为单体分子与大分子自由基结合的速度与分子链的长短无关。这个假设可能对于大分子自由基增长的初期不合适。但对于含有 3—4 以上单体环节的自由基来说,上述假设是不必怀疑的。因此可以不必发生错误地认为所有的大分子自由基在动力学的关系上是相等的,与其链长无关。如此则可得到:

$$V = k_p(M)n. \quad (2)$$

假若反应链较短,则在方程式(2)中应加入由于引发反应所消耗单体的项目。

大分子自由基的浓度随时间的变化可用下式表示:

$$\frac{dn}{dt} = V_{\text{ин}} - k_{\text{он}}n^2, \quad (3)$$

此处 $V_{\text{нн}}$ 为引发反应速度, k_0 为由于大分子自由基相互结合或歧化而引起反应链终止生长的速度常数。此处我们仍然与上述链增长反应相似, 假设大分子自由基的活泼程度与其链长无关。

$k_0 n^2$ 为链终止反应速度的一般表示, 与终止方式无关(结合或歧化)。

如此则:

$$k_0 n^2 = (k_{0\text{д}} + k_{0\text{с}}) n^2$$

此处 $k_{0\text{д}}$ 及 $k_{0\text{с}}$ 为大分子自由基分别通过歧化或结合的终止速度常数。

必需对 k_0 值加以适当的解释。很显然, k_0 值与大分子自由基的相互有效碰撞次数相关联着。

以 z 代表在单位时间单位体积内 i 分子与 j 分子(自由基分子)的碰撞次数。假若在单位体积内有 n 个分子, 则 i 分子与其他分子 $(n-1)$ 的碰撞次数为 $z(n-1)$ 。因为 n 的数值很大, 此处 $n-1$ 的 1 可以忽略不计。由此, 在单位体积内单位时间内所有分子的总碰撞数为 $\frac{1}{2} z n^2$ 。系数 $1/2$ 是由于每个分子原来按相互碰撞两次计算, 故需乘 $1/2$ (即 i 分子与 j 分子碰撞, j 分子与 i 分子碰撞)。在自由基的每次有效碰撞过程中消失两个自由键, 因此若 z 代表有效碰撞次数, 则自由基的消失数目等于 $2 \times \frac{1}{2} z n^2$, 在方程式(3)中 $k_0 = z$ 。

应该提出, 某些作者用 $2k_0$ 表示终止常数, 在本书中则用 k_0 表示。

因为我们考虑聚合反应的初期, 即聚合转化率不超过 2—3%, 则 (M) 可认为是个不变数, 与开始时单体浓度相等。在这个情况下引发速度 $V_{\text{нн}}$ 也是常数。

在 $V_{\text{нн}}$ 不变的情况下把方程式(3)积分得:

$$n = n_{\text{ср}} \operatorname{th}(t \sqrt{k_0 V_{\text{нн}}}) \quad (4)$$

在反应开始时大分子自由基的浓度等于零, 以后逐渐增长趋向于