

•研究简报•

磁场对聚乙烯基萘敏化 AIBN 引发苯乙烯本体光聚合反应的影响*

黄骏康 朱平

(复旦大学材料科学研究所, 上海)

关键词 外磁场、聚乙烯基萘、紫外光、苯乙烯、偶氮二异丁腈、笼子效应。

近年来, Turro 等人发现, 外磁场能提高一些由油溶性酮类化合物(如二苄基酮)为引发剂的乳液聚合体系的分子量^[1], 并且显著地影响所生成聚合物的立体构型^[2], 因而引起了人们的注意。

在对光作用下自由基引发的乙烯类单体本体聚合反应的研究中, 我们观察到当体系中加入引发剂(AIBN 或 BPO)和小分子三重态敏化剂, 如二苯甲酮、安息香乙醚等时, 外磁场($\leq 1.2\text{T}$)对苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等单体的本体聚合反应并不产生影响, 但是当加入一定浓度和一定分子量的高分子三重态敏化剂聚乙烯基萘(PVN)后, 这些单体的本体聚合反应就和外磁场存在着强烈的依赖关系。

1. PVN 的制备

β -乙烯基萘(Aldrich)经苯重结晶后, 用不同量的 BPO 为引发剂, 在 80°C 及无水无氧条件下封管聚合, 产物纯化后(用乙醇、甲苯沉淀、溶解三次), 经测定在不同聚合条件下, PVN 的数均分子量在 $1.7 \times 10^3 - 9.8 \times 10^4$ (用西德 Knauer 公司的 VPO 测得, 三硬脂酸甘油酯为基准物)。

2. 磁场作用下光化学引发的苯乙烯本体聚合

在含 0.003 克 AIBN (用乙醇重结晶)和 5 克新蒸苯乙烯的石英试管中, 分别加入一定量经纯化处理的萘、二苯甲酮、安息香乙醚和 PVN, 经冷冻脱气后放入磁场中。光源为 500W 高压汞灯(上海亚明灯泡厂, GGZ-500), 对萘和 PVN 体系, 用经重铬酸钾水溶液滤光后得到的 320nm 的单色光为辐射源, 对二苯甲酮及安息香乙醚体系, 则用经 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液滤光后得到的 350nm 的单色光为辐射源, 反应温度用 KF-2 型低温浴槽(辽阳恒温仪器厂)控制。反应结束后, 用甲醇为沉淀剂, 产物经过滤和纯化处理后, 在真空干燥器中抽至恒重, 待测。

3. 小分子三重态敏化剂存在下外磁场对聚合体系的影响

当在光作用下 AIBN 引发苯乙烯本体聚合体系中分别加入小分子三重态敏化剂二苯甲酮、安息香乙醚和萘时, 发现外磁场对体系的聚合反应并不产生影响。在相同的外磁场作用下, 当三重态敏化剂的浓度从 $0.2 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ 增加到 $1.09 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ 时, 聚苯乙

* 1988 年 3 月 22 日收到。

烯分子量的变化和未加敏化剂时基本相同,大致都在 $5.2-5.6 \times 10^4$ 范围内。产生这种现象的原因可定性地用下式^[3]表示:

$$\hat{H}_{ST} = \beta H/k[(g^x S_{1x} + g^y S_{2x})] + \left(S_1 \sum_i A_i I_i + S_2 \sum_k A_k I_k \right) - J(y_2 + 2S_1 S_2) \quad (1)$$

式中 $\hat{H}_{ST}$ 表示自由基对由单重态向三重态进行系间跃迁时总自旋的 Hamilton 算符, 第一项表示外磁场和自由基上未成对电子间相互作用的 Zeeman 效应 (β 是玻尔磁子, H 是磁场强度, $k = h/2\pi$, h 为 Planck 常数, x, y 分别表示自由基 $x\cdot$ 和 $y\cdot$, g^x, g^y 分别是自由基 $x\cdot$ 和 $y\cdot$ 的 g 值, S_{1x}, S_{2x} 表示自由基 $x\cdot, y\cdot$ 上未成对电子的自旋在外磁场方向的磁量子数); 第二项表示自由基上未成对电子自旋和核自旋间的超精细相互作用 (A_i, A_k 分别是在自由基 $x\cdot$ 和 $y\cdot$ 中, 由具有核自旋的原子, 如 H、D、 ^{13}C 等和自由基上未成对电子间的相互作用引起的超精细作用常数, I_i, I_k 则分别是这些核的自旋量子数); 第三项则表示组成自由基对的两个自由基上未成对电子自旋和自旋间的相互作用, $|2J|$ 的大小, 相当于三重态和单重态自由基对之间的能差。

众所周知, 常用的偶氮或过氧化物引发剂光解或热分解产生的都是单重态自由基对^[4], 组成该对的两个自由基上未成对电子的自旋相反, 相互作用较强, 因此 $|2J|$ 的值较大, 当三重态敏化剂不存在时, (1) 式的第三项往往大于第一项和第二项之和, 观察不到磁场效应。

当体系中加入小分子三重态敏化剂后, 从理论上讲, 在相应单色光的辐照下, 通过电子转移机理^[5], AIBN 光解产生的应是三重态自由基对, 组成该对的两个自由基上未成对电子的自旋相同, 因此交换积分值 J 很小, 此时在外磁场作用下引起的 Zeeman 效应在决定整个自由基对的自旋状况中就起主导作用。Zeeman 效应使原来能量简并的单重态 (S) 和三重态 (T_-, T_0, T_+) 三个分态发生能量分裂, 只有 $T_0 \longleftrightarrow S$ 仍能进行系间跃迁,

有将近 2/3 的自由基处于三重态, 而长寿命的三重态自由基 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CN})_2\cdot$ 就会显著影响苯

乙烯的聚合度和聚合物的其他物性^[6]。但如上所述, 尽管我们把敏化剂的浓度提高到了 10^{-2}mol/l 以上, 已达到三重态能量转移的临界距离 ($10-15\text{\AA}$)^[7], 该体系的聚合反应仍然未出现磁场效应。这是因为当小分子三重态敏化剂的浓度在 10^{-2}mol/l 以下时, 由于 AIBN 和敏化剂间的距离达不到三重态能量转移的临界值, 因而不能有效地进行能量传递; 当其浓度在 10^{-2}mol/l 以上时, 在光作用下处于激发态的三重态敏化剂分子和基态敏化剂分子间的能量传递以及和 AIBN 间的能量传递同时进行, 当前一过程的能量传递效率大于后一过程时, 小分子敏化剂和 AIBN 间同样不能有效地进行能量传递。

4. PVN 在外磁场影响体系聚合反应中的作用

我们发现, 当在体系中加入分子量大于 1.7×10^3 、浓度在 $1.62-9.12 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ 的 PVN, 且苯乙烯的转化率在 20% 以下时, PS 的分子量随磁场强度的增强而增加, 分子量的分布随磁场强度的增强而变窄。

从图 1 可知, 当不加外磁场时, 和小分子敏化剂时的情况一样, PS 的分子量和 PVN

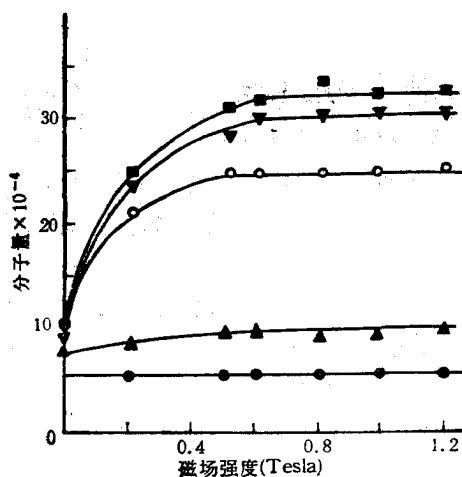


图1 外磁场和PVN浓度的变化对PS分子量的影响
反应温度: 10°C; 反应时间: 1h;
PVN分子量: 1.7×10^3 ; PVN浓度 ($\times 10^{-3} \text{mol/l}$):
● 0.00, ▲ 0.80, ▼ 1.62, ■ 7.89, ○ 9.98

的浓度无关。当体系在外磁场作用下,且PVN的浓度在 $1.62\text{—}9.12 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 、分子量大于 1.7×10^3 时,AIBN引发苯乙烯的本体聚合反应呈现出磁场效应。这是因为一定分子量和一定浓度的PVN大分子链,在苯乙烯本体溶液中由于蜷曲而发生缠结,因而具有一定的缠结密度,其作用等效于一个由PVN大分子组成的笼子。当PVN浓度和分子量合适时,在笼子内AIBN和PVN间的碰撞距离缩短,有效碰撞次数增加,有利于进行三重态能量传递。

当PVN的浓度在 $1.62 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 以下时,可能是因为链的缠结密度太小,故不能为PVN和AIBN间的能量传递提供有效的笼子,如图1所示,此时它的作用和小分子敏化剂相似。当PVN的浓度大于 $9.12 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 后,链的缠结密度可能过大,这样PVN大分子间或大分子内的能量传递也加剧。这两种情况都使PVN和AIBN间的

表1 外磁场和PVN浓度对PS分子量分布的影响*

$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 磁场强度 (Tesla)	PVN 浓度 ($\times 10^{-3} \text{mol/l}$)					
	0.00	0.82	1.62	7.89	9.12	9.98
0.0	2.27	2.24	2.26	2.24	2.23	2.23
0.2	2.26	2.25	1.76	1.72	1.70	1.72
0.5	2.29	2.04	1.70	1.62	1.58	1.63
1.0	2.29	2.22	1.54	1.51	1.49	1.55
1.2	2.28	2.23	1.54	1.50	1.49	1.54

* PVN的分子量为 2.6×10^4 ,反应时间1h,温度10°C的本体粘度还不是太大,还不足以掩盖由于PVN链缠结而产生的笼子效应。

三重态能量传递效率下降。至于 PVN 的分子量大小对光化学引发的苯乙烯本体聚合磁场效应的影响,将另文发表。

当外磁场不存在时,尽管在 PVN 临界分子量以上或在其有效浓度范围以内,可以和 AIBN 进行能量传递,使后者光解成三重态自由基对,但由于 PVN 的系间跃迁效率较低^[8],同时由于外磁场不存在时,三重态自由基对的三个分态和单重态由于超精细相互作用而能量简并,即三重态仍可通过系间跃迁回到单重态,因此,在这种情况下, PVN 的浓度变化,对苯乙烯本体聚合反应影响不大。

由于三重态自由基有较长的寿命,且不易偶合终止,因此在它引发下的 PS 分子量分布比单重态自由基引发时窄,已接近 Poisson 分布的理论值 1.5,表 1 证明了这一点。

至于反应在低转化率下进行的原因是因为此时苯乙烯的本体粘度还不是太大,还不足以掩盖由于 PVN 链缠结而产生的笼子效应。

参 考 文 献

- [1] Turro, N. J., Chow, M. F., Chung, C. J. and Tung, C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1572.
- [2] Turro, N. J., Pierola, I. F. and Chung, C. J., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* **1983**, *21*, 1085.
- [3] 坂口喜生,吉田政幸,樱木宏亲,德丸克己,化学の领域, **1982**, *36*(4), 259.
- [4] Hammond, G. S. and Fox, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1918.
- [5] Turro, N. J., "Modern Molecular Photochemistry", 2nd Ed., Benjamin, Menlo Park, California, 1978, p. 136.
- [6] 黄骏廉、邬青峰,“磁场对紫外光和二苯酮作用下 MMA 在 PVA 水相中的接枝反应的影响”,高分子学报,待发表。
- [7] Rånby, B. and Rabek, S. F., "Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Wiley, London, 1975, p. 29.
- [8] 黄骏廉,“磁场对紫外光和二苯甲酮作用下乙烯类单体自由基聚合反应的影响 V”,化学学报,待发表。

THE EFFECT OF MAGNETIC FIELD ON BULK PHOTO-POLYMERIZATION OF STYRENE INITIATED BY AIBN AND SENSITIZED BY PVN

HUANG Junlian and ZHU Ping

(Institute of Material Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The bulk polymerization of styrene initiated by AIBN which was sensitized by PVN could be effected by magnetic field under irradiation with 320 nm monochromatic light. The molecular weight distribution of polystyrene is dependent on the concentration and molecular weight of PVN. It was confirmed by experiments that the critical molecular weight and concentration of PVN which effected on the polymerization are 1.7×10^3 and 1.62×10^{-3} mol/l respectively. The cause which is responsible for these phenomena was discussed qualitatively.

Key words External magnetic field, Polyvinyl naphthalene, UV light, Styrene, Azobutyronitrile, Cage effect