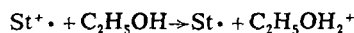


乙醇敏化苯乙烯辐射聚合的研究

张旭家 哈鸿飞 吴季兰

(北京大学技术物理系, 北京)

摘要 本文研究了乙醇对苯乙烯辐射聚合的影响, 发现乙醇对苯乙烯的辐射聚合有敏化作用, 经 WAS 方程计算, 求得在 γ 射线照射下, 苯乙烯的 $G_{Fi} = 0.1$, $G_{gi} = 4.0$; 讨论了敏化机理, 认为是质子转移过程,



产生了苯乙烯自由基, 敏化了苯乙烯的聚合。

关键词: 苯乙烯, 辐射聚合, 质子转移

引 言

苯乙烯的辐射聚合研究得较早, 也较成熟^[1]。S. Okamura 等人研究了水对苯乙烯辐射聚合的影响^[2], 发现当苯乙烯中含水量超过 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 苯乙烯以自由基机制聚合, 但是对聚合机理仍不清楚。由于水在苯乙烯中的溶解度很小, 因此选用与水分子类似的乙醇, 研究不同乙醇浓度对苯乙烯辐射聚合的影响, 以探索苯乙烯在极性添加剂存在下, γ 射线辐照苯乙烯的自由基聚合机理。

本工作用重量法测定了苯乙烯辐射聚合速率(R_p), 凝胶渗透色谱法(GPC)测定了聚苯乙烯的数均分子量, 并求得自由基产额 G 值。结果表明, 乙醇对苯乙烯辐射聚合有敏化作用, 由于质子转移反应生成了苯乙烯自由基, 被清除的苯乙烯离子产额与乙醇浓度的依赖关系服从 WAS 经验方程。

实 验 部 分

1. 试剂

苯乙烯(St): 分析纯。用 10% NaOH 溶液洗涤苯乙烯三次, 再用蒸馏水洗之至中性, 干燥 24 h 后, 减压蒸馏, 在 133.3 Pa 条件下收集 22—23℃ 馏份。

无水乙醇(Et): 优级纯。用无水 Na_2SO_4 干燥, 常压蒸馏, 取中间馏份, 沸程 78—79℃。

2. 辐照条件

辐照源为 $6.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$ 的 ^{60}Co γ 源, 吸收剂量用亚铁剂量法测定, 取 $G_{Fe^{3+}} = 15.5$ 。

把刚蒸馏出的苯乙烯装入辐照管内, 样品在一定高度内, 通高纯氮(99.999%) 25 min, 在不断通氮气条件下, 用煤气灯封口, 使体系无氧。立刻辐照。吸收剂量 $D = 31 \text{ kGy}$, 控制转化率在 8% 以下, 以避免粘度效应。

3. 测定方法

(1) 辐射聚合反应速率(R_p) 采用重量法测量苯乙烯转化为聚苯乙烯的反应速率

$$R_p = \frac{W_p / M_{st} \cdot V}{t} = \frac{W_p}{M_{st} \cdot V \cdot t} \quad (\text{mol/l} \cdot \text{s})$$

式中, M_{st} 为苯乙烯的分子量, V 为辐照管内苯乙烯的体积(l), t 为辐照时间(s), W_p 为聚苯乙烯的重量(g)。(辐照后的苯乙烯在冷甲醇中(1:20)沉淀出聚苯乙烯, 经过真空干燥($\sim 50^\circ\text{C}$)恒重后称得 $W_p(\text{g})$)。

(2) 数均分子量的测定 本实验用凝胶渗透色谱法测定聚苯乙烯数均分子量($\overline{M}_n$), 所用仪器为 Varivan 公司 401 型高压液相色谱仪。凝胶柱为美国 Varivan 公司的产品, 标准聚苯乙烯由吉林大学化学系提供。四氢呋喃为淋洗液, 流速为 1.0 ml/min, 紫外检测器检测。

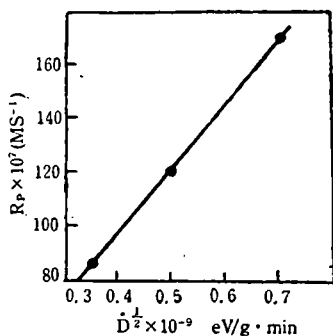


Fig 1. The rate of polymerization of styrene varies with the square root of dose rate.

$C_{Et} = 0.1 \text{ mol/l}$

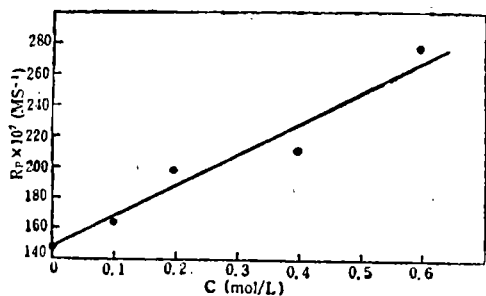


Fig 2. The effect of ethanol on the rate of polymerization of styrene.

$\dot{D} = 5.0 \times 10^{17} \text{ eV/g} \cdot \text{min}$ $\dot{D} = 2.1 \times 10^{20} \text{ eV/g}$
Room temperature $22 \pm 2^\circ\text{C}$

结果与讨论

1. 乙醇对苯乙烯聚合机理的影响

在本工作中, 苯乙烯样品未经绝对脱水处理, 在室温下辐照聚合, 体系为自由基聚合机制。在苯乙烯中加入乙醇时, 作 $R_p \sim \dot{D}^{1/2}$ 曲线, 其中 $\dot{D}$ 为苯乙烯吸收剂量率, 可以看到 R_p 和 $\dot{D}^{1/2}$ 成正比(图1), 说明加入乙醇后, 体系仍为自由基聚合^[1]。

2. 乙醇浓度对苯乙烯聚合速率(R_p)影响

从图2中可以看出乙醇对苯乙烯的辐射聚合有明显的敏化作用, 说明在苯乙烯的辐射聚合过程中, 由于乙醇的存在而使引发苯乙烯聚合的自由基增加。

3. 乙醇对辐射聚合生成的聚苯乙烯数均分子量($\overline{M}_n$)的影响

苯乙烯体系中加入乙醇后, 由于乙醇的链转移作用及引发聚合的自由基增加, 从而导致数均分子量下降。

4. 引发聚合的自由基 G 值对乙醇浓度依赖关系

由于本工作中, 苯乙烯以自由基机制聚合, 根据自由基 G 值的定义, 可以求得用于引发自由基聚合的初始自由基产额

$$G = \frac{2 N_0 \times R_p \times 100}{\overline{M}_n / M_{st} \times \dot{D} \times 1000 \rho_{st}}$$

式中, R_p 为聚合反应速率($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), $\overline{M}_n$ 为高聚物的数均分子量, M_{st} 为苯乙烯分子量, $\dot{D}$ 为苯乙烯吸收剂量率 $\text{eV} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, N_0 为阿佛加德罗常数, ρ_{st} 为苯乙烯密度。

把已知数据代入上式, 得 $G = 1.65 \times 10^9 \times R_p / \overline{M}_n$

Tab 1. Dependence of molecular weight of polystyrene on the mole concentrations of ethanol ($D = 5.0 \times 10^{17} \text{ eV/g} \cdot \text{min}$, $D = 2.1 \times 10^{20} \text{ eV/g}$, Room temperature $22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Conc. of Et(mol/l)	0	0.1	0.2	0.4	0.6
M. W. of polystyrene ($\times 10^4$)	4.6	4.4	4.3	3.5	3.4

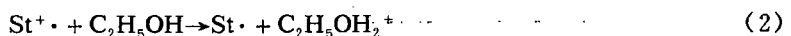
Tab 2. Dependence of G values of initial radical on the mole concentration of ethanol

Conc. of Et(mol/l)	0	0.1	0.2	0.4	0.6
G	0.54	0.63	0.77	0.99	1.27

从表2中可以看出,随着乙醇浓度的增加,引发苯乙烯聚合的自由基产额也随之增加,这一结果再次说明体系中发生了有利于苯乙烯聚合的敏化作用。

5. 乙醇对苯乙烯聚合的敏化机制探讨

对于乙醇对苯乙烯聚合的敏化作用,从电离电位上分析, $I_{\text{Et}}^{[3]} = 10.85 \text{ eV}$, $I_{\text{st}}^{[3]} = 8.47 \text{ eV}$, $I_{\text{st}} < I_{\text{Et}}$, 所以 $\text{St} \sim \text{Et}$ 体系不可能发生从 St^+ 到 Et 的电荷转移,但质子转移仍可能发生^[4],



其中 St^+ 为引发自由基。

此外,根据乙醇的辐解机理研究,乙醇体系中没有检测出单重态激发分子^[6],并且在乙醇浓度 $\text{C}_{\text{Et}} = 1.0 \text{ mol/L}$ 时,测得 $\text{G}_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 0$,由于 CH_3CHO 为乙醇辐解时乙醇正离子在刺迹中分解的产物,其 G 值为零时,表明苯乙烯与乙醇辐解产生的原初粒子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^+$ 在刺迹中发生了电荷转移,抑制了乙醇的分解



对反应(2)进行 WAS 方程计算时,由于所用乙醇浓度远大于体系中水的浓度,故水的作用在计算中可以忽略。考虑到反应(4)的发生,在进行 WAS 方程计算时,要把表2中总的引发自由基 G 值减去反应(4)对反应(2)的贡献,可得表3数值。表3中的 G 值按体系中苯乙烯吸收剂量计算。

Tab 3. Dependence of G values of St^+ scavenged by ethanol in reaction (2) on the mole concentrations of ethanol

Conc. of Et	0	0.1	0.2	0.4	0.6
G	0.54	0.61	0.72	0.88	1.1

把表3的数据代入 WAS 方程^[6]

$$G = G_{\text{fi}} + G_{\text{gi}} \frac{\sqrt{\alpha S}}{1 + \sqrt{\alpha S}}$$

即

$$\frac{1}{G - G_{\text{fi}}} = \frac{1}{G_{\text{gi}}} + \frac{1}{G_{\text{gi}} \sqrt{\alpha}} S^{-1/2}$$

式中, G 为反应(2)中被乙醇清除的 St^+ 的 G 值, G_{fi} 为苯乙烯自由基离子 G 值, G_{gi} 为苯乙烯偕离子对的 G 值, α 是一个与俘获剂对离子俘获能力有关的参数, S 为添加剂浓度。

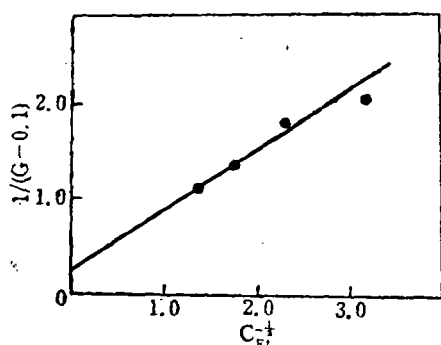


Fig 3. Variation of $1/(G-0.1)$ with $C_{Et}^{-1.2}$

若取 $G_{fi} = 0.1$ [7], 作 $\frac{1}{G-0.1} \sim S^{-1/2}$ 曲

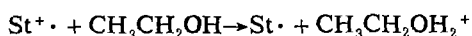
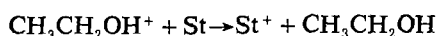
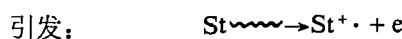
线, 得到图 3。

在图 3 中, 截距为 0.25, 得 $G_{gi} = 4.0$,

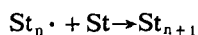
斜率为 0.59, 即 $\frac{1}{G_{gi}\sqrt{\alpha}} = 0.59$, 得 $\alpha = 0.18$ 。

经过以上的计算和分析, 说明乙醇对苯乙烯辐射聚合的敏化作用是由于 St^+ 和乙醇发生了质子转移反应, 形成了引发自由基 $St^{\cdot}$ 。

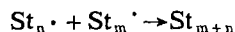
乙醇对苯乙烯辐射聚合的敏化机制为:



链增长:

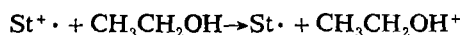


链终止:



结 论

乙醇对苯乙烯辐射聚合具有敏化作用, 敏化机制是发生了质子转移反应, 形成 $St^{\cdot}$ 自由基引发中心。



以 WAS 方程进行计算, 求得 $G_{fi} = 0.1$, $G_{gi} = 4.0$, $\alpha = 0.14$ 。

参 考 文 献

- [1] A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, John Wiley and Sons, Inc. P. 285, 1962.
- [2] K. Ueno, K. Hayashi and S. Okamura, Polymer, 7, 431(1966).
- [3] J. W. Robinson, CRC Handbook of Spectroscopy, 1, 401(1974).
- [4] J. W. Buchanan and F. Williams, J. Chem. Phys., 44, 4377(1966).
- [5] (a) WU Jilan et al., Advanced Studies on the Radiation Chemistry of Ethanol, Invited paper on the 4th Japan-China Bilateral Symposium, April 10-15, Kyoto, Japan. 1989.
(b) O. Allen, NSRDS-NBS 57, NBS Reports, (1976).
- [6] J. W. Warman, K. D. Asmus and R. H. Schuler, J. Phys. Chem., 73, 931(1969).
- [7] J. M. Warman, NATO Adv. Study Inst. Series, Series C, 86, 476(1981).

(稿件收到日期: 1988 年 9 月 16 日)

THE EFFECT OF ETHANOL ON THE γ RADIATION INDUCED POLYMERIZATION OF STYRENE

Zhang Xujia, Ha Hongfei and Wu Jilan

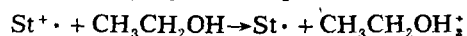
(Department of Technical Physics of Beijing University, Beijing)

ABSTRACT The γ radiation induced polymerization of styrene in the presence of ethanol was studied at dose rate of 5×10^{17} eV/ml min. The result showed that the radiation induced polymerization of styrene was sensitized by ethanol. The experimental results were in agreement with the theoretical calculation of WAS equation

$$G = G_{fi} + G_{si} \frac{\sqrt{\alpha s}}{1 + \sqrt{\alpha s}}$$

gotten $G_{fi} = 0.1$, $G_{si} = 4.0$, $\alpha = 0.18$

The mechanism of sensitization is proposed as proton transfer reaction:



$\text{St} \cdot$ is the initial center for radical polymerization of styrene.

KEY WORDS Styrene, Polymerization, Proton transfer