

激光作用产生离子引发的苯乙烯聚合

邹友思 林国良 黄荣彬 刘朝阳 郑兰荪

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 361005)

近年来, 以高能量密度的脉冲激光束在高真空中溅射固体样品, 已成为产生原子簇正负离子的一种有效手段。1993年, 美国化学家 El-Shall M S. 等报道了激光作用于难熔金属 Ti、Zr、Zn, 产生金属正离子引发异丁烯的阳离子聚合^[1]。作为一种新的引发聚合方式, 立即引起了高分子合成和激光化学等领域的关注, 被誉为“打开了通向新聚合技术的门”^[2]。这一新技术的特点在于利用激光高强度、大能量、方向性及单色性好的特点, 使难熔金属离子化, 产生高能量的金属自由离子引发液态单体进行阳离子聚合。由于排除了反离子的干扰, 极有利于聚合机理的研究, 并能合成金属微粒嵌入的高分子, 导致一系列具有独特性能如导电性或磁性高分子材料的合成。

我们已用脉冲激光真空溅射的方式, 产生了多种金属和非金属的原子簇离子^[3~4], 并用脉冲激光离子源飞行时间质谱仪^[5]进行了检测和表征。最近, 我们用脉冲激光作用于金属 Cu, 产生金属离子引发液态苯乙烯聚合, 得

到了单分散的聚合产物。并将这一方法扩展到阴离子聚合领域, 以石墨作为碳负离子源, 得到了分子量为 3×10^4 , 分散性指数 D 为 1.05 的单分散聚苯乙烯。

1 实验部分

聚合在如图 1 所示的玻璃装置中进行。用 Nd: YAG 激光器的倍频输出, 波长 532nm, 脉宽 7ns, 作用在固体靶上的激光功率约 10^8w/cm^2 , 激光作用下产生的等离子体为实心钢板及三层筛网所组成的电场所加速, 加速电压为 200 ~ 1500V。通过改变外加电场方向使正或负离子溅入液态单体中。实验过程中整个系统的真空度维持在 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{Pa}$ 。以液氮或异丙醇/液氮作为致冷剂。单体苯乙烯经严格除水, N_2 保护下蒸出。聚合后倒入 10 倍量的甲醇中沉淀出聚合物。测定仪器及条件: Varian 500 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标。SDX-FTIR 红外仪, KBr 压片。UV-240 型紫外光谱仪, 苯乙烯为参比。

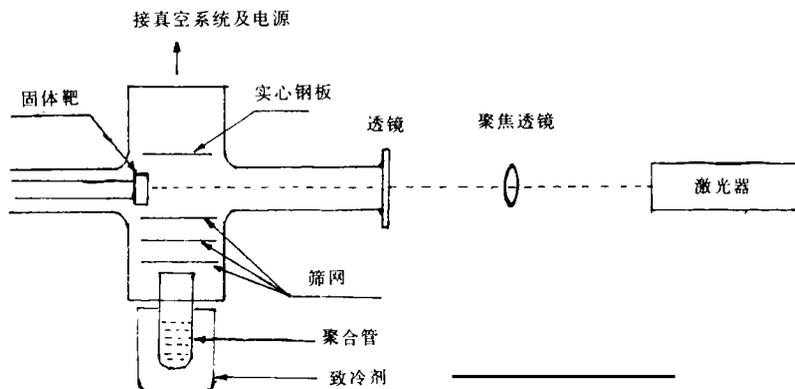


图 1 聚合装置示意图

1995-05-20 收稿, 1995-11-20 修回
国家教委跨世纪人才基金资助项目

Varian 5000 液相色谱仪, PS 为标样, THF 为溶剂。

2 结果与讨论

聚合产物经 ¹H NMR 和 IR 测定, 并和聚苯乙烯的标准谱图对照, 确证为 PS, 产物的 GPC 谱图对称性良好, 分子量分布均在 1.1 以下, 证明为离子型聚合产物。铜和石墨离子引发的聚苯乙烯 GPC 测定结果见表 1。

表 1 GPC 测定结果

样品号	离子源	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	D
1	Cu	3.05	3.21	1.05
2	Cu	2.68	2.84	1.06
3	石墨	3.48	3.62	1.04
4	石墨	1.65	1.78	1.08

将沉淀前的粘性聚合物溶液直接测定紫外光谱, 以单体苯乙烯作参比, 可以得到聚合产物的特殊峰形。图 2 为扣去苯乙烯谱线后的聚苯乙烯紫外光谱。

300 nm 后的拖尾谱线预示了金属离子嵌入高聚物或其它活性链末端的存在。离子源为铜。

体系的真空度对聚合的影响很大。在较低的真空度下, 样品离子易与背景气体发生碰撞而失活。用液氮将单体冻成固体后, 体系真空度可达 10^{-3} 到 10^{-4} Pa, 但由于离子在固态单体表面的溅跳, 未能得到聚合产物。因此, 用异丙醇/液氮致冷剂小心地调节单体的温度, 使之处于固液两相的平衡点, 可得到较好的聚合效果。

(上接第 57 页)

参 考 文 献

- 1 Yamada K. et al. Application of N-alkylethylenediamine to Ion Flotation. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1977, (4): 578
- 2 Limanov V E et al. Synthesis of Higher Aliphatic Alkylpolyamines. *Khim-Farm Zh.*, 1981, 15(3): 84
- 3 史真, 王东权, 范乃丽. 咪唑啉还原开环反应及其在有机合成中的应用研究. *西北大学学报(专辑)*, 1994,

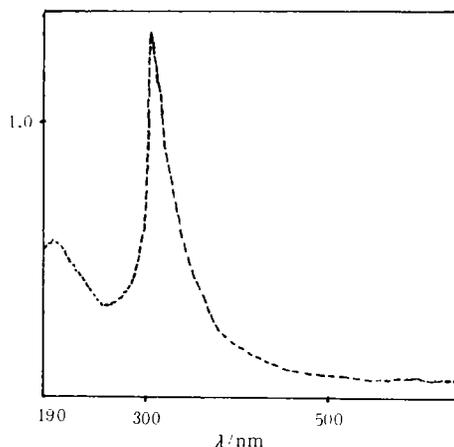


图 2 聚合产物的紫外谱图

目前, 这一新聚合方法所面临的问题是转化率较低 ($\leq 10\%$)。产生链中止的原因, 激光作用在样品上光斑的大小, 激光功率和作用时间, 单体液面与样品靶的距离, 电场电压的大小, 筛网的层数及层间距离等, 均有待深入研究。

参 考 文 献

- 1 Vann W, El-Shall M S. Novel Approach to Cationic Polymerization Using Pulsed-Laser Vaporization/Ionization of Metals. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 4385
- 2 Dagani R. Vaporized Metal Cations Trigger Polymerization. *Chemical & Engineering News*, 1993, (5)24: 31
- 3 黄荣彬, 郑兰荪. 原子簇离子的激光溅射产生. *化学通报*, 1993, (12): 48
- 4 黄荣彬, 郑兰荪. 铝、磷、硫原子正负离子的激光产生与质谱研究. *结构化学*, 1993, 12(3): 180
- 5 黄荣彬, 郑兰荪. 脉冲激光离子源飞行时间质谱计的研制. *分析仪器*, 1992, (2): 12

24(5): 15.

- 4 史真, 杨卫国. 季铵盐型表面活性剂的合成及物化性能测定. *高等学校化学学报*, 1994, 15(7): 1013
- 5 Aspinall S R. Ethylenediamine. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63: 852
- 6 Levesque G et al. 4: 5-Dihydroimidazoles from Dithiocarboxylic Esters, Thiocarboxamides, or Nitriles. *Synthesis*, 1981 (12): 963