中 国 科 学
1989 年 7 月　　B 辑　　第 7 期

等离子体挥发性产物引发甲基丙烯酸甲酯聚合反应动力学*

杨梅林　马於光　郑莹光　沈家骢
（吉林大学化学系，长春）

摘　要

本文发现甲基丙烯酸甲酯等离子体挥发性产物能够有效地引发单体聚合，获得超高分子量聚合物．其聚合过程属于瞬时引发、向单体链转移的活性自由基聚合机理．

关键词：等离子体引发聚合，聚甲基丙烯酸甲酯，聚合反应动力学，自由基聚合

等离子体引发聚合(简称 PIP) 是 70 年代末出现的一种新型聚合反应[1]．由于 PIP 具有特殊的动力学行为，如聚合反应可以延续数周甚至数月[2-4]，其产物具有超高分子量并有许多特殊用途[5,6]，因此引起了人们极大的兴趣．一般 PIP 是将单体冻结后，对其气相部分进行低压辉光放电，然后熔化单体，溶下放电产物进行的聚合反应．Johnson 等[2]认为甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 经辉光放电附着在等离子区器壁上的不挥发性油状产物 (NVPP) 是引发 MMA 聚合的活性种，而同时产生的挥发性产物 (VPP) 没有引发活性．Paul[7] 等专门收集 NVPP 作为引发剂加入 MMA 中引发聚合，证明聚合过程是 NVPP 不断分解产生初级自由基引发聚合，并存在双基终止的常规自由基聚合机理．这些结果支持了 Johnson 等[2]关于 NVPP 的观点．但是其关于 VPP 没有引发活性的结论仍然值得怀疑．

本文收集了 MMA 等离子体挥发性产物 VPP，发现其引发 MMA 聚合的活性比 NVPP 高得多．动力学研究和小角激光光散射(LALLS)测定产物分子量结果表明 VPP 引发 MMA 聚合反应可以用瞬间引发，向单体链转移的活性自由基聚合机理来描述．

一、实　验

甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯 (St)，化学纯，经碱洗、水洗、干燥、减压蒸馏备用．苯、甲苯、异丁酸甲酯 (MIB)、醋酸乙烯酯 (VAc) 均为分析纯，经重新蒸馏后再使用．

引发剂 VPP 的合成装置与 Paul[7] 合成 NVPP 的装置完全相同．GP-300-6 型射频发生器外接两块铜板作为电极置于等离子区玻璃管两侧．MMA，MIB 和 VAc 的 VPP 产物

本文 1988 年 10 月 4 日收到．
* 国家自然科学基金资助项目．

合成均在射频 13.56MHz，输出功率 40—60W，真空 1.3—13Pa 条件下进行. 反应时在等离子区管下端的瓶中收集 NVPP，同时 VPP 被收集于真空泵前液氮冷冻的冷阱内. 10ml VPP 需收集1—2天. 收集到的 VPP 充氮后密封，—2℃ 以下保存备用. MMA 和 VAc 的 VPP 呈很淡的黄色；MIB 的 VPP 无色. VPP 的分析表征将另文报道[1].

VPP 引发 MMA 聚合反应在膨胀计中进行. 膨胀计球部容积 5—10ml；毛细管由 0.5ml 移液管制成，内径 2mm. 将计量好的 VPP/MMA/苯溶液在真空线上反复冷冻脱气，然后在氮气保护下移入膨胀计，毛细管上端用甘油作液封，置于恒温水浴中进行反应. 除用膨胀计测定转化率外，同时还用若干安瓿做平行实验，定时用甲醇终止一支安瓿内的反应并沉淀产物，真空干燥至恒重，计算转化率. 两种方法的结果是一致的.

MMA 的 VPP 引发 MMA 本体聚合反应过程的 ESR 谱用 TM_{110} 谐振腔和 ϕ2mm 样品管[8]在 Bruker ER200D 型 ESR 谱仪上进行. 测试方法和条件与文献 [9,10] 相同.

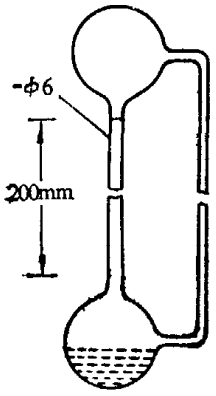


图 1 聚合体系相对粘度测量装置

聚合体系相对粘度用图1的装置测定. 反应开始时和反应过程中某时刻反应液垂直流经毛细管的时间分别记为 t_0 和 t，则相对粘度 $\eta_c = t/t_0$. 另外用 AIBN 引发聚合的 PMMA 配制不同浓度的 PMMA/MMA 溶液各 10ml，做同样测试.

聚合物重均分子量 $\bar{M}_w$ 用 KMX-6 型小角激光散射光度计测定. 氦氖激光光源波长 $\lambda = 6328$ Å，散射角环 6—7°，视场光阑 0.2mm，在室温下测试. 用甲苯作溶剂，其 Rayleigh 因子 $R_\theta = 1.402 \times 10^{-5}\text{cm}^{-1}$[9]，折光指数 $n = 1.4921 - 5.8 \times 10^{-4}[T(℃) - 23]$，密度 $\rho = 0.8848 - 8.98 \times 10^{-4}T(℃)$. 用 KMX-16 型折光指数仪测得样品的甲苯溶液的折光指数增量 $dn/dc = 0.0067\text{ml/g}$.

VPP 引发 MMA/St 共聚反应是在 VPP 引发 MMA/苯溶液聚合反应 50h 后再加入 St 单体继续反应 50h 以上，用甲醇终止反应并沉淀产物，真空烘干至恒重. 产物的 $DCCl_3$ 溶液的 ^{1}H-NMR 谱用 Varian FT-80 型 NMR 谱仪测定，场强 100MHz.

二、结果和讨论

1. 关于 VPP 的引发活性

Jonhson 等[2]对 MMA 封闭体系进行辉光放电，然后待体系熔化后进行蒸馏，认为馏出物中包含 MMA 单体和等离子体挥发性产物 VPP，升温后馏出物未能发生聚合反应，因而断言 VPP 没有引发活性.

我们把收集到的 MMA 的 VPP 加入大量 MMA 单体中，然后进行蒸馏. 馏出液在 60℃ 放置 20h，其单体转化率不超过 4%，与热聚合结果一致. 而向蒸馏残液中加入单体，60℃ 放置 20h，其单体转化率高达26.2%. 此结果表明由于 VPP 具有很高的引发活性，与单体迅速反应生成聚合物，因而馏出物根本不含 VPP. 馏出液未聚合不能证明 VPP 无引发活性. 相反，蒸馏残液聚合的结果再次证明 VPP 具有相当高的引发活性，并能保持很长时间.

1) 马於光等，待发表论文.

2. VPP 引发 MMA 聚合的动力学行为

收集到的 VPP 中大部分是未反应的单体. MMA 和 VAc 的 VPP 在室温下放置就会显著地变粘. MMA 的 VPP 引发 MMA 聚合的单体转化率-时间曲线 (图 2) 表明聚合反应无诱导期,反应初期聚合速率与时间无关,全程聚合速率为指数衰减型，无自加速现象. 聚合反应初速率 R_p^0 与 VPP 浓度 [VPP] 的双对数作图是斜率为 1.09 的直线(图 3). 当 I_0 较低时 R_p^0 随 [VPP] 增加而迅速增加;当 [VPP] 足够高时，R_p^0 与 [VPP] 无关. 上述动力学行为与 MMA 的 NVPP 引发聚合和常规自由基聚合截然不同，而具有瞬时引发的活性聚合特征.

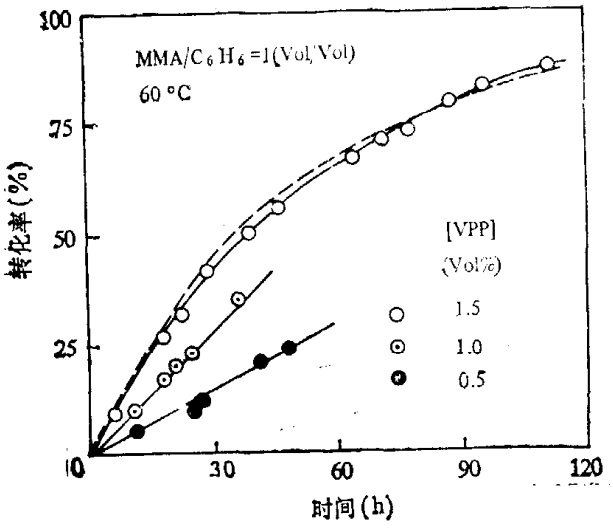


图 2　MMA 的 VPP 引发 MMA 聚合反应单体转化率时间曲线

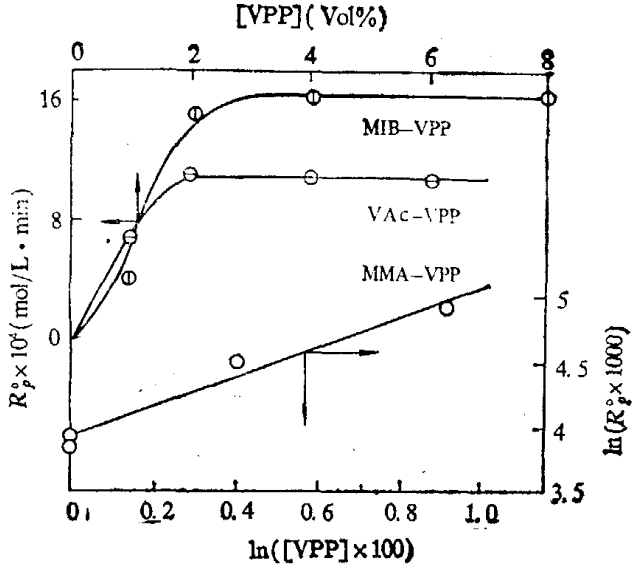


图 3　聚合反应初速率 R_p^0 与 VPP 浓度的关系

3. 聚合反应机理的讨论

我们发现 MMA 的 VPP 的 ESR 谱(见图 4) 是典型的 PMMA 自由基 13 线谱. 这说明 VPP 是活性自由基与单体的混合物. 等离子反应过程中产生的大量电子[10,11]的保护作用可能是自由基稳定存活的原因. 在室温下，VPP 自由基直接与单体发生反应的速率很快,而且 VPP/MMA 聚合体系不存在通常自由基聚合中控制引发过程的引发剂分解反应.所以引发过程是瞬间完成的,图 4 中 ESR 谱峰高无增加,聚合过程中也无自加速.

自由基聚合的特征就是双基终止. 由图 4 中 ESR 主峰高度随反应时间的变化曲线可见: 反应开始时体系的自由基浓度最高，经过很短时间(约 1h，对于一百多小时的反应而言，是很短的)衰减,自由基浓度不再变化,直至反应终了. 这表明终止反应只存在于反应开始时，整个聚合过程可看作是无终止反应的活性聚合反应. 这不难理解. 首先是因为反应体系自由基浓度很低，$\sim 10^{-9}$mol/L. 而一般自由基聚合自由基浓度在 10^{-8}—10^{-6}mol/L. 故 VPP 引发聚合体系的终止速率比常规自由基聚合至少慢 2—6 个数量级. 同时由于终止反应是扩散扩制过程，而 VPP 引发聚合体系的粘度增加比常规自由基聚合体系快得多(见图 5). 其结果使链终止速率进一步降低,终止反应实际上不能进行. 应当指出,图 4 的 ESR 峰高曲线是用 MMA 的 VPP 本体([VPP] = 100%) 测定的. 如果 VPP 浓度足够低,则反应开始时也不会有终止反应. 图 3 中当 [VPP] 较低时，终止反应没有贡献，R_p^0 随 [VPP] 增加而增

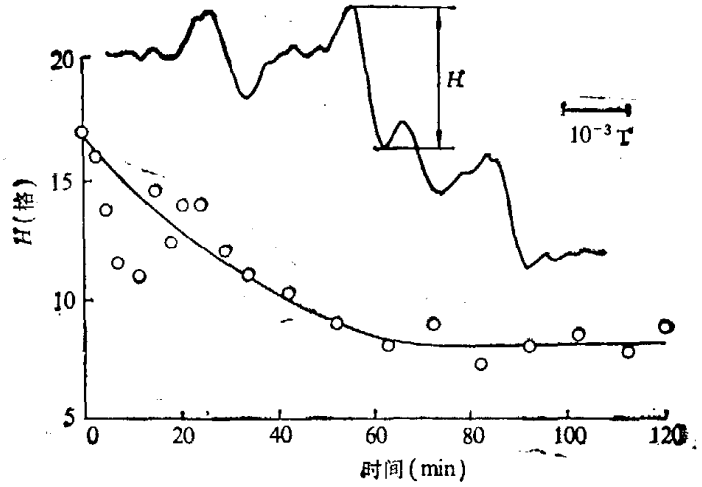


图 4 MMA 的 VPP 的 ESR 谱及聚合过程中的谱强-时间关系

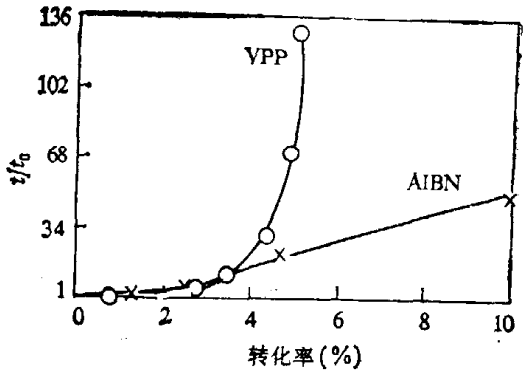


图 5 不同引发剂 MMA 聚合体系相对粘度与转化率的关系

加. 当 [VPP] 较高,体系中自由基浓度高于一定值时, 终止反应虽不容忽视,但其使自由基浓度迅速降低至终止反应贡献趋于零的水平,从而在宏观上表现为 R_p^0 与 [VPP] 无关. 因此,聚合反应总是呈现活性聚合特征.

VPP 引发 MMA 聚合反应 2 天后再加入 St 继续反应,其产物的 ^{1}H NMR 谱(图 6)在 $\delta = 0$—4ppm 之间是 PMMA 的质子谱, $\delta = 7.14$ 和 7.3ppm 处是苯环上质子的化学位移. 这证明产物确实是 MMA 与 St 的共聚物,从而证明反应体系中的增长链自由基一直保持着聚合活性.

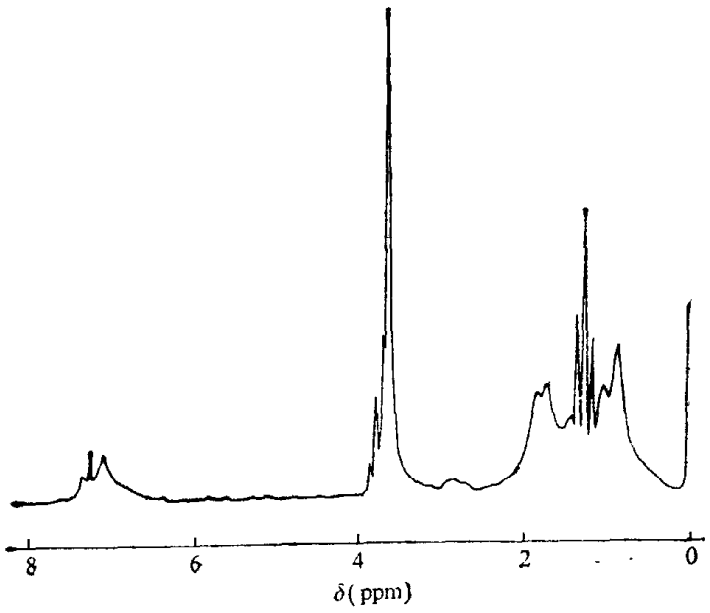


图 6 VPP引发 MMA/St 程序加料共聚产物的 ^{1}H NMR 谱图

4. 理论计算

如上所述, VPP 引发 MMA 聚合反应机理可假定为:

$$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1},\ n = 0,1,2,\cdots. \quad (1)$$

此处 R_n 和 M 分别为 n-聚体自由基和单体及其相应浓度, k_p 是链增长速率常数. 容易推得单体转化率公式为:

$$y = 1 - \exp\left(-k_p \sum_n R_n t\right), \quad (2)$$

相应的重量转化率为:

$$y_w = (1 - e^{-k_p \sum_n R_n t})/(1 + a\varepsilon e^{-k_p \sum_n R_n t}), \quad (3)$$

重均聚合度[12]为:

$$\langle X \rangle_w = 1 + \alpha + \frac{\alpha}{1+\alpha}, \quad (4)$$

$$\alpha = M_0 y / \sum_n R_n, \tag{5}$$

其中 M_0 是单体起始浓度，t 为反应时间，$\sum_n R_n$ 即体系中自由基总浓度，α 和 ε 分别是单体体积分数和体系膨胀系数. 对 $M_0 = 5\text{mol/L}$，$\sum_n R_n = 6.9\times10^{-9}\text{mol/L}$，60℃ 下取 $k_p = 700\text{L/mol}\cdot\text{s}$[8]，$\varepsilon = -0.2212$[13]，按(3)式计算的转化率曲线(图 2 中的虚线)与实验曲线很好地吻合. 但按 (4) 式计算的重均分子量 $\bar{M}_w \approx 10^{11}\text{g/mol}$，远大于实验结果 10^7g/mol(见表 1). 这说明瞬间引发、活性聚合机理虽然基本合理，但还需考虑导致聚合度降低的过程.

聚合体系链自由基的浓度虽然很低，MMA 的链转移常数也较小，但对于上百小时的活性聚合而言，自由基动力学链长$>10^5$，单体链转移是不容忽视的. 链转移常数 $C_M = k_{tr}/k_p$，则对动力学链长为 α 的链自由基，其向单体链转移的几率可由下式计算：

$$p_{tr} = 1 - (1 - C_M)^\alpha, \tag{6}$$

当 $\alpha = 10^5$ 时 p_{tr} 值接近于 1. 因此，聚合反应机理应当是瞬间引发、向单体链转移的活性自由基聚合反应：

$$\begin{aligned} &R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}, \\ &R_n + M \xrightarrow{k_{tr}} P_n + R_1, \end{aligned} \tag{7}$$

这里 P_n 是终止 n 聚物. 体系的转化率公式仍为(2)和(3)式，重均聚合度公式[14]则为：

$$\langle X\rangle_w = \frac{1 + (C_M + 3 + 2/C_M)\alpha - \dfrac{2}{C_M^2}(1 - e^{-C_M\alpha})}{1 + (1 + C_M)\alpha}, \tag{8}$$

取 $C_M = 10^{-5}$[13]，由(8)式计算的 $\bar{M}_w$ 值与实验结果很好地相符(见表 1). 由此表明瞬间引发、向单体链转移的活性聚合机理是基本合理的.

表 1　MMA的 VPP 引发 MMA 聚合产物的重均分子量

Y_w(%)	$\bar{M}_w\times10^{-7}$	
	实 验 值	理论值(由(8)式)
10.9	1.814	1.997
15.6	1.799	1.998
21.9	1.987	1.999

以上，我们只是根据宏观动力学现象与现有的聚合反应动力学知识比较来讨论 VPP 引发 MMA 聚合反应机理的. 由于 VPP 是等离子反应多种产物的混合物[1)]，尽管浓度都不很高，然而这些不同的物质必然对聚合反应过程起着微妙的作用. 准确测定 VPP 的组成和结构、研究各组份对聚合反应的影响，才能深入了解 VPP 引发聚合反应以及 PIP 的微观机制，这将是我们进一步工作的目标.

作者对北京化工研究院王克强同志协助测定 PMMA 的 dn/dc 值表示衷心感谢.

1) 见 674 页脚注.

参 考 文 献

[1] Osoda, Y., Bell, A. T. & Shen, M., in *Plasma Polymerization* (Eds. Shen, M. & Bell, A. T.), Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1979; *ACS Symp. Ser.*, No. 108; *Polym. Prepr.*, 19(1978), 639.

[2] Johnson, D. R. et al., *Macromolecules*, 14(1981), 118.

[3] Simionescu, B. C. et al., *Polym. Bull. (Berlin)*, 3(1980), 437.

[4] Simionescu, B. C. et al., *ibid.*, 4(1981), 415.

[5] Gavens, L. M. et al., *J. Vac. Sci. Technuol.*, B1(1983), 481.

[6] Osada Y., Iino, Y. & Iriyama, Y., *Chem. Lett.*, 1982, 171.

[7] Paul, C. W., Bell, A. T. & Soong, D. S., *Macromolecules*, 18(1985), 2312, 2318.

[8] Shen, J. et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 8(1987), 615.

[9] Kaye, W. & McDanial, J. B., *Appl. Opt.*, 13(1974), 8: 1934.

[10] Oskam, H. J.. *Plasma Precessing of Materials*, Park Ridge, Noyes Pub., 1984.

[11] 周坤遴,化学通报,1988,1: 51.

[12] 唐敖庆、沈家骢等,高分子反应统计理论,第三章,科学出版社,北京,1985.

[13] Brandrup, J. & Immergut, E. H. (Eds.), *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 1975.

[14] 沈家骢、杨梅林,吉林大学自然科学学报,1981,3: 72.