

知识介绍

等离子体引发聚合的机理初探^{*}

温贵安 章文贡 林翠英^{**}

(福建师范大学高分子研究所, 福州, 350007)

提要 等离子体引发聚合与常规自由基聚合存在许多不同之处。本文从等离子体引发聚合中的一些现象, 如较强的溶剂效应、极高的单体选择性、生成超高分子量聚合物等方面, 系统介绍了等离子体引发聚合的机理研究成果, 并提出了自己的看法。

关键词 低温等离子体, 等离子体引发聚合, 机理

等离子体引发聚合是近年来出现的一种新型聚合方法。它是指短时间(数秒到数分钟)辉光放电形成的等离子体, 在适当条件下引发烯类单体进行的聚合反应。其产物为线性大分子, 分子量可超过 10^7 , 具有较窄的分子量分布, 故与等离子体聚合在聚合的机理、过程、产物及应用等方面存在很大区别^[1]。等离子体引发聚合因具备许多独特的优点, 近年来已引起人们的极大注意, 认为是一种具有很高实用价值的聚合方法。但是由于低温等离子体组成复杂, 对等离子体引发聚合的研究存在较大困难。许多研究者为弄清其机理, 进行了不少的工作。但至今仍众说纷纭。

从已做的不同工作得到如下几点相同的实验事实:

(1) 等离子体引发聚合产物的立构分布(全同 7%, 间同 66%, 无规 27%)^[2,3]与自由基引发聚合相同;

(2) 等离子体引发聚合中, 共聚物组成与单体的比例关系^[4,5]和自由基共聚相符;

(3) 自由基捕捉剂二苯基-2-二硝基苯肼(DPPH)对等离子体引发聚合同样具有阻聚作用^[2]。

由此许多人认为等离子体引发聚合遵循自由基机理。但是等离子体引发聚合中存在一些特殊现象是自由基机理无法解释的。

1 等离子体引发聚合的特殊现象

1.1 对单体的选择性

等离子体引发聚合对单体有极高的选择性。目前能进行等离子体引发聚合的单体只有 3 种类型: 水溶性烯类化合物、苯乙烯及其衍生物、环状化合物。单体本身的结构和性质对单体能否进行等离子体引发聚合影响极大。如甲基丙烯酸甲酯(MMA)比甲基丙烯酸的其他烷基酯更容易进行本体聚合, 后者一般只在乳液状态下进行聚合^[6]。苯乙烯及其衍生物也较难进行聚合。如苯乙烯经辉光放电 60s 后, 聚合 1080h, 苯乙烯的转化率为 18%, 产物的重均分子量为 3.9×10^7 ^[7]。

1.2 溶剂效应

溶剂对等离子体引发聚合影响极大, 主要表现为



温贵安 福建省上杭县人, 26 岁, 1997 年硕士毕业于福建师范大学高分子研究所高分子化学与物理专业, 并留校任教。现为上海交通大学材料学专业在职博士生, 从事聚合物改性和加工的研究, 已发表论文 3 篇。

^{*} 福建省自然科学基金资助课题;

^{**} 福州大学化学系。

以下几点。

(1) 水溶性烯类单体如丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯在水中聚合极快,生成超高分子量聚合物;但在有机溶剂如二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜、乙醇等中很慢,在氯仿、溴仿、苯、甲苯等有机溶剂中甚至无法聚合。水对水溶性单体的等离子体引发聚合具有明显的加速效应^[8];

(2) 水等离子体无法引发单体聚合,但是一些有机溶剂如 DMF、乙烯基吡啶(VPdn)的等离子体却可引发单体聚合。

(3) 在等离子体中,固态单体很难被引发聚合,但是经等离子体照射后,单体在保存很久(如数月)后仍保持活性,加水后极快地发生聚合,得到超高分子量聚合物。Osada 等^[9]称之为等离子体引发溶剂化聚合(Plasma-initiated solvopolymerization)。这一现象相当新奇。

1.3 超高分子量聚合物的生成

等离子体引发聚合的一大特点,就是可以很简便地生成分子量超过 10^7 的纯净聚合物,而常规自由基引发聚合时很难做到这点。如 MMA 经辉光放电 60s 后,在 25°C 恒温水浴中避光聚合数天,在转化率为 20% 时,可生成分子量为 2.7×10^7 的聚甲基丙烯酸甲酯,且分子量随转化率的升高而不断增大^[10]。

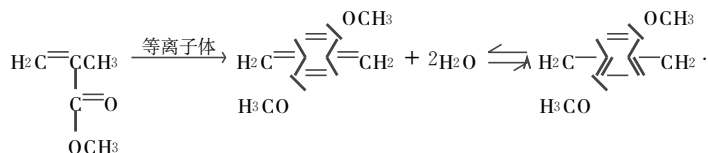
2 等离子体引发聚合的机理

针对等离子体引发聚合中的独特现象,不同研究者对机理进行了大量研究。概括起来,可将机理分为如下几种。

2.1 双自由基机理(Diradical Initiation Mechanism)

该机理认为,当单体蒸气形成等离子体时,在等离子体中生成了可引发液态单体聚合的物质。这些物质不断分解,生成双自由基化合物。若不考虑链转移反应,双自由基引发的聚合反应将不会终止,产物为超高分子量聚合物。

这一机理最先由 Johnson 等^[2]提出。其实验依据是在等离子体反应室中发现有非挥发性油状物生成。该现象与用紫外线和高能电子引发相似。因此他们认为 MMA 经光化学缩合,生成双亚甲基环己二烯,并由该物质分解生成的双自由基引发 MMA 聚合(反应式如下)。



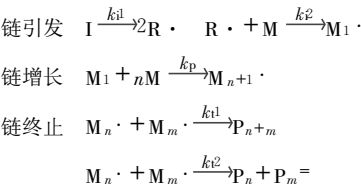
之后, Kuzuya 等^[7]发现 MMA 的等离子体引发聚合与热聚合有许多相似之处,而在热引发聚合过程中就是由双自由基引发的。他们还认为,苯乙烯难以进行等离子体引发聚合,这与苯乙烯被引发生成的是单自由基有关。为了验证该说法, Iriyama 与 Yasuda^[11]用五氟苯乙烯(在热引发聚合中,只能形成双自由基)进行实验,结果确实如此。

受条件所限,该机理未能对猜测中的引发剂结构及性质进行表征,且缺乏足够的实验依据支持,故支持者较少。

2.2 位阻排斥引发机理(Steric-Replulsion-Induced Initiation Mechanism)

Paul 等^[10,12,13,14]根据 Johnson 等的早期工作,收集了沉积在等离子体反应器壁上的非挥发性油状物,并以此为引发剂,研究了引发单体聚合的动力学过程,发现等离子体引发聚合为典型的自

由基引发机理。表示如下：



其中 I 为引发剂, R· 为初级自由基, M 为单体, M_n· 为增长链, P_n 为失去活性的大分子链, P_m[—] 为不饱和端基的大分子。

Paul 等还以多种分析手段研究了油状物的结构、性质及其分解过程。结果表明,非挥发性油状物不是一种化合物,而是分子量不同(从 100~1300)的一系列物质的混合物。这些物质分解后均可引发 MMA 聚合,但是其引发效率存在差别。其中一种物质的原型结构如下图所示。

显然,这种物质因空间位阻造成的分子内排斥力很大,很容易分解生成引发单体聚合的自由基。因此,这种引发机理被称为位阻排斥引发机理。

Paul 等还发现,异丁酸甲酯、乙酸异丙酯等饱和有机物蒸气也可生成在等离子体中生成非挥发性油状物,并引发单体聚合,显然等离子体引发聚合过程中的引发剂并不需要特定的官能团,因此他们推翻了 Johnson 等的观点,认为应是由单自由基,而不是双自由基引发单体的聚合。聚合能不断进行下去的原因不可能是引发剂的持续分解、引发,而是由于聚合反应的链终止速率常数极小,从而生成超高分子量聚合物。

Paul 等的作法是将等离子体反应室中的引发物质收集起来,从而研究该物质的引发活性及引发过程。此法能较清楚地揭示等离子体中引发物质的形成、结构、性质及其引发活性,据此提出的机理较为可信。

2 3 瞬时引发——活性自由基机理(Instant Initiation and Active Free Radical Mchanism)

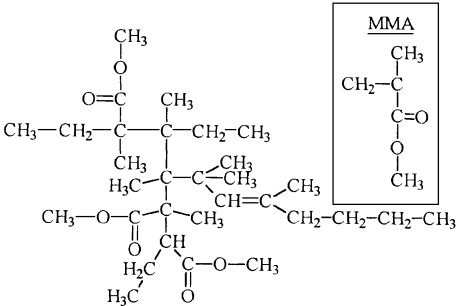
Simionescu 等^[7,15,16,17]则对等离子体引发聚合进行一系列研究后认为^[18],单体的蒸气在辉光放电后,即生成大量的小分子自由基混合物。但绝大多数的自由基相互结合,失去活性,只有极少量的活性自由基可以到达冷冻的单体表面,与单体极快反应生成大分子自由基。由于单体浓度远远大于引发剂浓度,链终止反应很少发生,在室温时链转移反应也不容易发生,在出现自动加速效应的情况下,超高分子量聚合物很快生成。

Yang 等^[19]则发现, MMA 等离子体中的挥发性成分具有与非挥发性物质相同的引发活性,聚合产物的分子量也超过 10⁷。他们认为挥发性成分引发单体聚合的机理符合瞬时引发——活性自由基机理,但不能忽略链转移的影响。因为当聚合时间超过 100h,动力学链长≥10⁵ 时,大分子自由基向单体的链转移反应相当可观,已不可忽略不计。

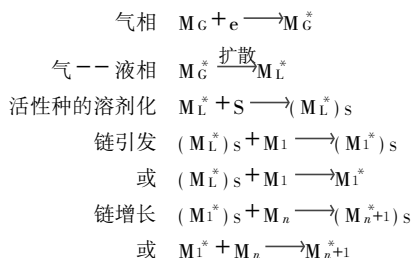
这种机理解释许多现象,如超高分子量聚合物的生成、嵌段共聚物的制备、聚合反应为活性聚合,可持续数周甚至数月等。但该机理无法对单体选择性及溶剂效应等现象作出解释。

2 4 溶剂化活性种引发机理

前面的机理均无法解释等离子体引发聚合的溶剂效应。Osada 等^[20]和 Kuzuya 等^[21]对此进行了研究,发现不同溶剂对等离子体引发聚合的影响并不相同。有机溶剂中只有 DMF 的等离子体可



引发单体如丙烯酰胺、甲基丙烯酸等聚合,也可将 BV^{2+} [二氯化(1,1'-二苯基-4,4'-联吡啶)]还原为 BV 的阳离子自由基^[22], Osada 等据此推断,在等离子体的气相与液态单体的界面处,高能电子与单体发生作用,从而生成了可引发单体聚合的活性种—离子型自由基。由于活性种扩散并与液相单体接触时,可被溶剂化,这影响到活性种的寿命,从而使单体的聚合受溶剂的影响极大。该机理可表示如下:



其中, M_G^* 表示等离子体气相中的高能电子与单体蒸气作用所得的活性种。部分 M_G^* 扩散到液相单体中,与单体反应生成更多活性种 M_L^* ; 溶剂的存在使活性种溶剂化生成 $(M_L^*)_S$, 下标 S 表示溶剂。 M_L^* 在水中的活性远高于在 DMF 中。

该机理介于自由基机理和离子型机理之间,颇为新颖。它把介于离子和自由基之间的中间体作为引发物质,对等离子体引发聚合的诸多现象均有较合理的解释,且较符合低温等离子体的特点,因此不失为一较全面的合理的机理。

Kuzuya 等则发现,辉光放电后,等离子体室的内壁上形成了一层超薄的聚合膜,其上所带的引发活性可释放自由基,从而引发烯类单体聚合。溶剂效应的本质在于,等离子体室内超薄聚合膜在不同溶剂中的溶解性有很大区别。它决定了引发物质能否缓慢释放自由基,以引发单体的聚合。由此看来,等离子体引发聚合只与超薄聚合膜的物理机械性能(在溶剂中的溶胀性或溶解性)有关,而与溶剂的化学性质无关。等离子体引发聚合不仅应选择适合溶剂作为引发的活化剂,而且应考虑何种有机物的等离子体中形成的引发物质。

综上所述,等离子体引发聚合的机理中,链增长过程为自由基历程已取得一致意见,目前争论的焦点在于引发活性种的形成及引发过程上。这是等离子体引发聚合机理研究的关键。目前的原位技术日渐广泛应用,若能应用于此项研究,对等离子体引发聚合的机理研究来说可能是个突破。另外研究的单体多集中于 MMA 上,如此得出的机理是否具有普遍性是值得商榷的。

笔者认为,由于辉光放电后,等离子体中存在的活性种种类繁多,如高能电子、光子、自由基等,都有可能参与聚合的引发反应,因此上述机理均能解释一定的实验现象,但都有其不足的地方。相比之下溶剂化活性种机理更接近于实际的等离子体引发聚合机理。有关等离子体引发聚合的机理还应进一步深入研究,为更好利用等离子体引发聚合这一新型聚合方法提供理论上的指导。

3 参考文献

- 1 温贵安,章文贡·高分子通报,1998,(3):83
- 2 Johnson D R, Osada Y, Bell A T, et al·Macromolecules, 1981, 14:118
- 3 Osada Y, Bell A T, Shen M·J Polym Sci:Polym Lett Ed, 1978, 16, 309
- 4 Osada Y, Bell A T, Shen M·Plasma Polymerization (ACS Symp·Ser·108), 1979:253
- 5 Simionescu C I, Simionescu B C·J Macromol Sci Chem, 1985, A 22(5-7):765

(下转第 99 页)

Radiation Cross-Linking of Ploymers & Its Progress

Luo Yanling, Zhao Zhenxing

(Institute of Lanzhou Chemical Industry Corporation of CNPC, Lanzhou 730060)

Summary The mechanism of polymer radiation cross-linking was simply described. Various kinds of factors affecting radiation cross-linking reaction and its dynamics were dealt with on the literatures. Technical developments in the influence of radiaton cross-linking on properties of polymers and its applications were also reported. The differences between radiation cross-linking and peroxide cross-linking were compared in the present paper.

Key words Radiation cross-linking, Polymer, Technical progress, Application, Chemistry cross-linking

(上接第70页)

6 Kuzuya M, Kamiya K, Kawaguchi T, et al. J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1983, 21: 509
7 Simionescu B C, Loanca M, Ananiescuc, et al. Polym Bull, 1980, 3: 437
8 Akovail G, Orkan B, J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1984, 22: 3351
9 Osada Y, Mizumoto A. Macromolecules, 1985, 18: 302
10 Polu C W, Bell A T, Soong D S. Macromolecules. 1985, 18: 2318
11 Iriyama Y, Yasuda H. Polym Mater Sci Eng, 1990, 62: 162
12 Poul C W, Bell A T, Soong D S. Macromolecules, 1985, 18: 2312
13 Poul C W, Bell A T, Song D S. Macromolecules, 1986, 19: 1431
14 Poul C W, Bell A T, Song D S. Macromolecules, 1986, 19: 1442
15 Simionescu B C, Loanca M, Ioan S, et al. Polym bull, 1981, 4: 415
16 Simionescu C I, Simionescu B C. Polym Bull, 1981, 5: 61
17 Simionescu C I, Petrovan S, Simionescu B C. Eur Polym J, 1983, 19(10~11): 1005
18 Simionescu C I, Simionescu B C. Makromol Chem Macromol Sump, 1992, 54~55: 595
19 Yang Meilin, Ma Yuguang, Shen Jincong. Polymer, 1992, 33(13): 2757
20 Osada Y, Takase M, Iriyama Y. Polym J, 1983, 5(1): 81
21 Kuzuya M, Kawaguchi T, Yanagihara Y, et al. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1986, 24: 707
22 Osada Y, Takase M. J Am Chem Soc, 1982, 104: 2925

Proposal Mechanisms of Plasma-Initiated Polymerization

Wen Guian, Zhang Wengong, Lin Cuiying

(Institute of Polymer Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Summary There are some differences between plasma-initiated polymerization (PIP) and classical radical polymerization. As far as some peculiar phenomena of PIP, such as strong solvent effect, formation of ultra-high molecular weight polymer, high monomer selectivity are concerned, this paper summarizes some proposal mechanisms of PIP on the basis of other's researches.

Key words Low-Temperature plasma, Plasma-Initiated polymerization, Mechanism