

# ·研究简报· 甲基丙烯酸己磺酸钠的等离子体引发聚合与嵌段共聚合\*

郭海清

陈慧英 冯新德

(河北轻化工学院化工系, 石家庄)

(北京大学化学系, 北京)

**关键词** 等离子体引发聚合、活性聚合、嵌段共聚物, 甲基丙烯酸己磺酸钠

等离子体引发聚合是七十年代发展起来新的聚合方法<sup>[1]</sup>。其特点是获得超高分子量的聚合物, 且在许多情况下是活性聚合, 因此, 可用于合成嵌段共聚物<sup>[2,3]</sup>和接枝共聚物<sup>[4]</sup>以及一些特殊性能的高聚物材料, 如絮凝剂<sup>[5]</sup>、固定化酶等<sup>[6]</sup>。但并不是所有的单体都能进行等离子体引发聚合, 因此, 对于此种聚合的活性和反应机理的研究引起了极大的兴趣<sup>[7,8]</sup>。前文报道了甲基丙烯酸己磺酸钠 (SSHMA) 水溶液等离子体引发聚合动力学条件以及所得聚合物的结晶形态<sup>[9,10]</sup>。本文对在 SSHMA 固相单体中加入少量水时等离子体引发聚合的活性以及反应机理进行了研究。

单体合成及等离子体引发聚合装置和操作过程同前文报道<sup>[9,10]</sup>; PSSHMA 分子量测定见文献<sup>[11]</sup>; 红外光谱仪为日本的岛津 IR-408; 热分析谱仪为日本的岛津 DT-30; ESR 谱仪为西德的 Bruker ER 200D-SRC。

## 1. SSHMA 固相单体中如有少量水时的等离子体引发聚合

由图1可看出, SSHMA 水溶液不是理想的活性聚合, 而 SSHMA 固相本身等离子体引发聚合活性很低。关于什么样的单体在何种条件下能进行等离子体引发活性聚合, 目前仍无定论。Simionescu 等认为这种活性聚合具有粘度依赖性<sup>[12]</sup>。我们在 SSHMA

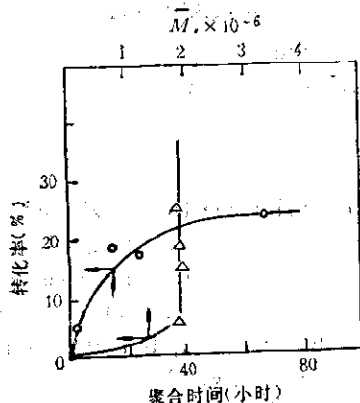


图1 SSHMA 水溶液等离子体引发聚合转化率~时间以及分子量~转化率的关系  
36.7%(W) 浓度, 放电功率 40W, 放电时间 2 min, 避光, 15℃下后聚合。

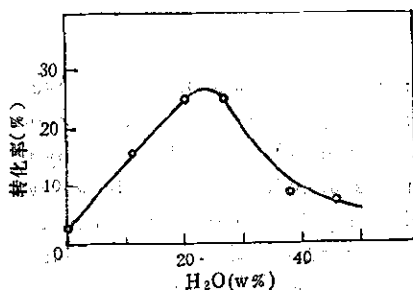


图2 SSHMA 等离子体引发聚合转化率~含水量关系  
放电功率 40W, 放电时间 130'S, 避光, 18℃下后聚合 45' 小时。  
含水量超过 35%(W) 时, 体系呈均相。

\* 1988年6月16日收到; 国家自然科学基金资助项目。



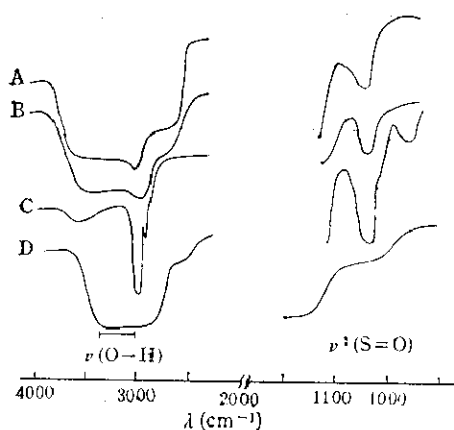


图4 红外光谱图

(A) 含 PSSHMA-b-PAA (I); (B) PSSHMA 与 PAP 混合物 (1:1); (C) PSSHMA 均聚物; (D) PAA 均聚物。

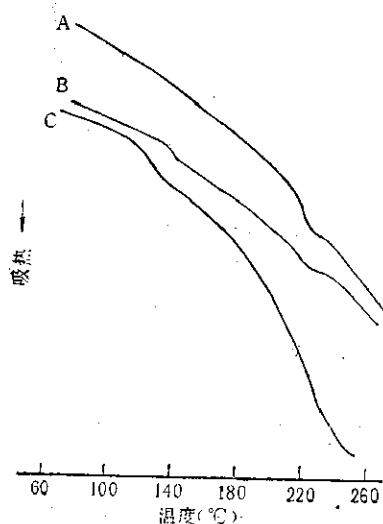


图5 DSC 谱

(A) PSSHMA; (B) (I); (C) PAA.

的  $T_g$  值, 认为是嵌段共聚物中第 2 段中含有 PSSHMA, 因在加入 AA 时, 体系中仍会有少量 SSHMA 单体, 见图 5。

从上面结果可初步说明 AA 接枝在 PSSHMA 上, 体系确是活性聚合, 但嵌段共聚物的结构特征以及其表现出的不同性能有待于深入研究。

### 3. 关于 SSHMA 等离子体引发聚合的机理

上面实验表明: SSHMA “准固相”等离子体引发聚合是活性聚合, 那么聚合过程是自由基过程还是离子过程? 我们用 ESR 技术直接证明了 SSHMA 等离子体引发聚合过程中有自由基的存在, 如图 6 所示, 这种五重峰认为是  $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COO}-$  生长链自由基<sup>[12]</sup>。

SSHMA 在“准固相”下的等离子体引发聚合是活性聚合, 这可能与这种状态的粘而不能流动的特性有关, 使得自由基不易终止。但同样条件下的 SSHMA “准固相”光引发和自由基引发聚合却不具有后聚合活性, 见表 1 和表 2。这可能是光引发和自由基引发聚合时, 产生的自由基是成对的, 相距较近, 使得容易终止, 而在等离子体引发聚合时, 首先在气相中产生活性种, 然后扩散到凝相表面, 进而被大量单体包围, 使得不易终止, 正象乳液聚合时那样, 但等离子体引发之后就不再继续产生活性种, 使得进一步的终止困难。也

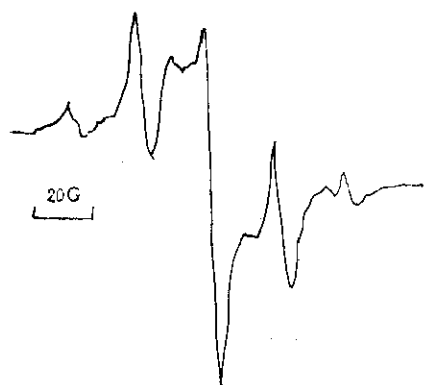


图6 ESR 谱(室温)

$-\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$

聚合条件: 含水 10%(W), 功率 40W, 放电 60 秒, 25°C 下聚合 25 小时。

可能是还有离子过程存在<sup>[7]</sup>, 有待深入研究。

表 1 紫外光引发 SSHMA “准固相”聚合数据

|           |     |     |     |     |     |     |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 后聚合时间(小时) | 0   | 23  | 45  | 93  | 138 | 237 |
| 转化率(%)    | 5.9 | 6.9 | 6.3 | 5.4 | 6.0 | 6.2 |

含水 26.5%(W), 脱气封管后在 500W 汞灯下, 40 厘米处照射 10 分钟然后避光在室温下聚合。

表 2 自由基引发 SSHMA “准固相”聚合情况

|           |      |      |      |      |      |
|-----------|------|------|------|------|------|
| 后聚合时间(小时) | 3.5  | 7.0  | 11.5 | 21.0 | 22.0 |
| 转化率(%)    | 24.0 | 28.4 | 21.2 | 23.2 | 24.4 |

聚合条件:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  为单体的二分之一摩尔, 含水量 26.5%(W), 脱气封管后在 70℃下引发 35 分, 然后在 23℃下聚合。

致谢 ESR 由本校郭新秋博士协助; DSC 图由卢英先同志协助, 谨致谢忱。

## 参 考 文 献

- [1] Osada, Y., Bell, A. T. and Shen, M., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1978**, 16, 309.
- [2] 长田义仁, 应用物理, **1981**, 50(11), 1205.
- [3] Simionescu, C. I., Simionescu, B., Leancă, M. and Ananiescu, C., *Polym. Bull.*, **1981**, 5, 61.
- [4] 长田义仁, 入山裕, 太田克, 日本化学会志, **1983**, 6, 831.
- [5] 长田义仁, 高瀬三男, 同上, **1983**, 3, 439.
- [6] Osada, Y., Iino, Y. and Iriyama, Y., *Chemistry Letters*, **1982**, 171.
- [7] Osada, Y., Takase, M. and Iriyama, Y., *Polym. J.*, **1983**, 15(1), 81.
- [8] Simionescu, B. C., Natunsohn, A. and Simionescu, C. I., *Polym. Bull.*, **1980**, 2(12), 809.
- [9] Chen, W. Y., Sun, D. H., Chang, G. L., Feng, X. D. and Chang, G. B., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1983**, 21, 335.
- [10] 陈慧英, 孙丹虹, 高剑萍, 张广利, 冯新德, 张国炳, 科学通报, **1984**, 8, 466.
- [11] 陈竹生, 陈慧英, 郭海清, 朴昌浩, 高分子通讯, **1983**, 6, 463.
- [12] Iwasaki, M. and Sakai, Y., *J. Polym. Sci., Part A-1*, **1969**, 7, 1537.

## PLASMA-INITIATED POLYMERIZATION AND BLOCK COPOLYMERIZATION OF SODIUM SULFOHEXYL METHACRYLATE

GUO Haiqing, CHEN Huiying and FENG Xinde

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing*)

### ABSTRACT

Very thick slurry of sodium sulfohexyl methacrylate (SSHMA) with little amount of water was plasma-initiated and polymerized. The mechanism and kinetics of plasma-initiated polymerization of SSHMA were preliminarily studied. The existence of macromolecular "living" chains were ascertained by experiments. Thus, SSHMA-acrylic acid block copolymers were obtained by adding acrylic acid to living SSHMA segments. The ESR results suggest that propagating radicals  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$  might be present in the SSHMA system initiated by plasma. It was found that no "living" chains were present in the SSHMA system initiated by either UV light or radical initiators under the same conditions.

**Key words** Plasma-initiated polymerization, "Living" polymerization, Block copolymer, Sodium sulfohexyl methacrylate