

丙醛的等离子体聚合以及聚合物的结构与性质初探*

姚耀广 刘学恕 刘应文 朱育芬

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 510650)

摘 要

应用外部电容耦合式等离子体聚合方法, 制得了丙醛聚合物, 研究了不同的等离子体条件对丙醛的聚合行为的影响。通过元素分析、红外光谱分析、色谱-质谱联合分析、X-射线衍射、润湿性测定等手段研究发现, 聚合物为无定形交联结构, 表面能为 41—45 达因/厘米。

关键词 等离子体聚合、聚丙烯醛、聚合物结构

由于醛类物质带有极性双键, 它们大多数可以进行离子型聚合反应, 但是在众多的醛类化合物中, 除甲醛外其它醛类化合物尚未能用这种方法制得具有实用价值的高分子聚合物^[1]。利用有机物蒸汽在等离子状态下的聚合行为以制取具有特殊性能的高分子薄膜, 近年来已引起了人们的极大兴趣, 但有关醛类等离子体聚合的文献尚极少见报道。本文研究了丙醛在等离子体状态下的聚合行为, 并利用元素分析, 红外光谱分析, 色谱-质谱联合分析、X-射线衍射、润湿性分析等手段研究了聚合物的结构与性质。

实 验 部 分

实验装置如图 1 所示, 发生器为农安广播局电子厂生产的, 型号为 GP-300 型高频电

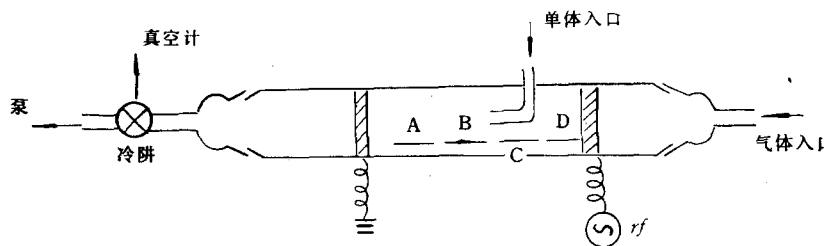


图 1 聚合装置示意图

源, 输出频率 13.56MHz, 采用电容耦合式产生等离子体, 聚合物淀积在四块 2.5×3.75 cm 的玻璃基片上, 聚合速率通过测定聚合前后基片重量的变化来计算; 聚合物薄膜沿反应管轴向的均匀性通过计算图 1 中 A、B、C、D 四块基片的淀积量的相对标准偏差 ($\sigma_{n-1}/$

* 1989 年 7 月 19 日收到; 国家自然科学基金资助的课题。

$\bar{X}$)来表征;红外光谱分析是直接把聚合物淀积在 NaCl 晶片上,在美国 Analect RFX-65 FTIR 红外光谱仪上测定,元素分析和 X-射线分析是先在基片上刮下聚合物,然后分别在西德 Hereaus CHN-O-Rapid 元素分析仪上和东德 TURM-62 型 X-射线衍射仪上进行;色-质分析在日本 JEOL-D300-JMA-200 型色-质联用仪上进行;接触角分析在日本产 Erma G-I 型接触角测定仪上进行。

聚合用的丙醛是上海试剂一厂生产的化学纯试剂,聚合前用液氮反复冷冻真空脱气,除去空气及部分易挥发杂质。

实验用的气体均为广州气体厂生产,纯度 99.99%。

结 果 与 讨 论

1. 丙醛在等离子态的聚合行为

在等离子体聚合中,聚合物的淀积速率及其分布受到多方面因素的影响,本文在电极

形式和单体流型固定的情况下,探讨其它因素对丙醛的聚合行为的影响,以求获得较理想的聚合速率及薄膜均匀性。图 2、图 3 是在不同的聚合条件下丙醛的聚合速率分布图,从图中可见,聚合物主要淀积在单体出口附近的区域,而在这个主要聚合区域里,聚合速率的分布均匀性较差,从图中还可发现,单体压力和放电功率对丙醛的聚合行为均有明显影响,为了能更系统地观察聚合条件对薄膜聚合速率及均匀性

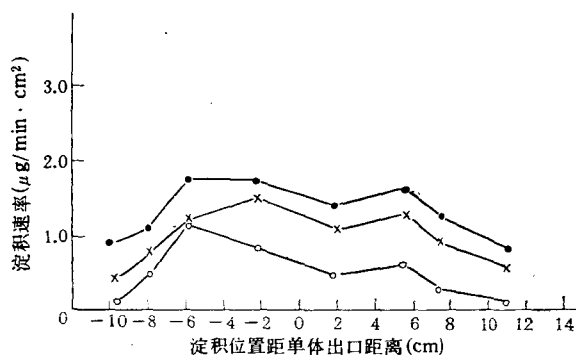


图 2 不同单体压力下的丙醛淀积分布图
(功率 60 瓦, 单体压力: ○ 8.0×10^{-2} 托; ● 4.0×10^{-2} 托; × 2.0×10^{-2} 托)

的影响,在单体出口前后各 8 厘米这个主要聚合物生成区域内分成四个区取样,以四个小区域的平均淀积速率为聚合速率,以四个小区域淀积量的相对标准偏差表征聚合薄膜的均匀性,则不同的单体压力和放电功率对丙醛聚合物的淀积速率及均匀性的影响示于图 4、图 5,从图 4 中可见,当丙醛压力低于 4×10^{-2} 托时,随着单体压力的增加,聚合物淀积速率增加,压力上升到 4×10^{-2} 托时,淀积速率出现最大值,随着单体压力的进一步增加,淀积速率迅速下降,这是因为聚合速率的大小受到反应区内单体浓度以及粒子(主要是自由电子)能量的双重制约,当压力太小时(单体浓度低),反应物在辉光区内的停留时间长,粒子通过电磁场作用所获得的能量高,因此单体转化率高,但由于反应物浓度太低,聚合速率低,这时增加单体压力能迅速地提高聚合速率,但当单体压力太大(超过 4×10^{-2} 托)

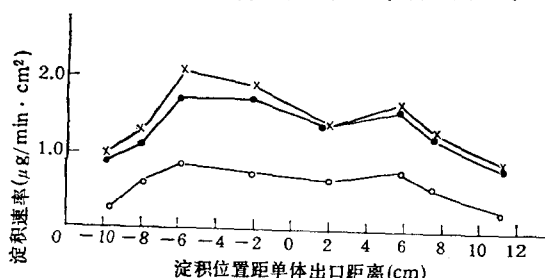


图 3 不同放电功率下的丙醛淀积分布图
(单体压力 4×10^{-2} 托, 功率: ○ 20 瓦; ● 60 瓦; × 100 瓦)

时,因为流速高,单体在辉光区中的停留时间短,粒子的能量低,产生的活性中心少,因此聚合速率反而降低。从图 4 中还可以看到,单体压力对聚合薄膜的均匀性有明显影响,当压力为 4×10^{-2} 托时,薄膜均匀性最好,压力提高或降低均使薄膜均匀性下降。

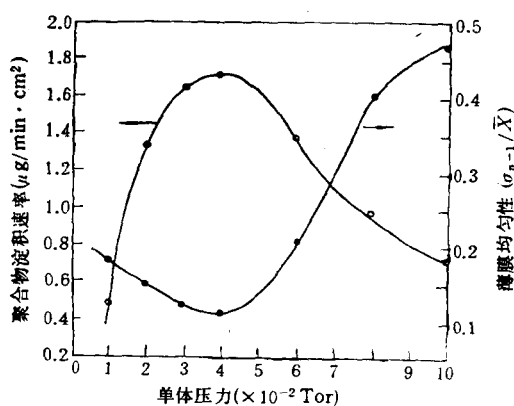


图 4 单体压力对聚合速率及其均匀性的影响
(放电功率 60 瓦,聚合时间 1 小时)

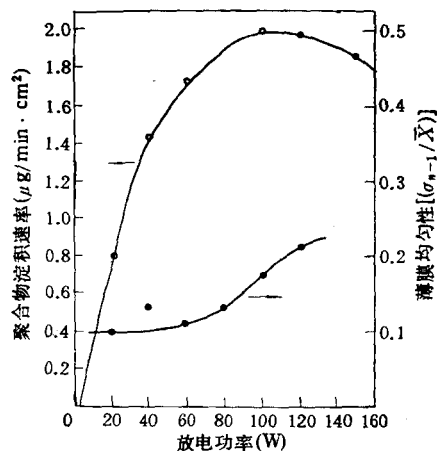


图 5 放电功率对聚合速率及其均匀性的影响
(单体压力 4×10^{-2} 托,聚合时间 1 小时)

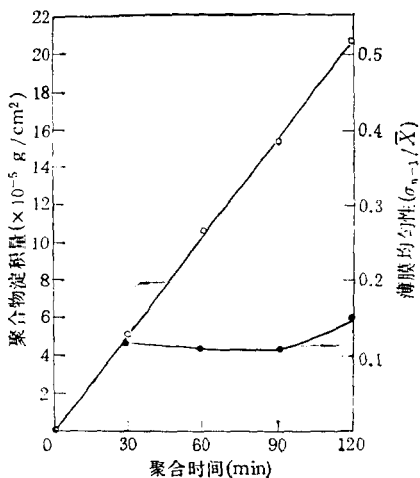


图 6 淀积量及薄膜均匀性与聚合时间的关系
(单体压力 4×10^{-2} 托,功率 60 瓦)

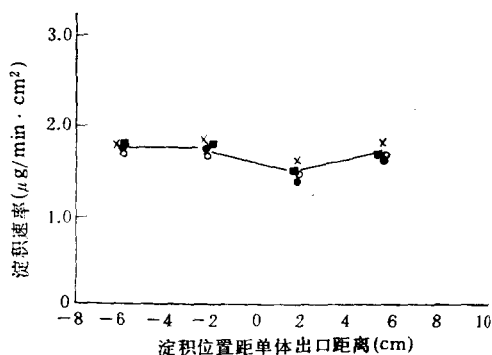


图 7 加入各种载气对丙醛聚合速率及其分布的影响
(丙醛分压 4×10^{-2} 托,丙醛压力/载气压力=1,功率 60 瓦,参与放电气体: ●—无载气;—○— H_2 ;—■— N_2 ;—×—Ar.)

从图 5 中可见,随着放电功率的提高,聚合物淀积速率迅速提高,但当输入功率超过 100 瓦后,淀积速率反而有所下降,这可能是由于在高功率下加剧了单体分子以及聚合物的裂解反应所致。放电功率对薄膜均匀性也有影响,随放电功率的增大薄膜均匀性有所下降,估计这是因为提高功率时加剧了靠近电极处的聚合物降解,从而使聚合物的均匀性下降。

图 6 为聚合物淀积量和聚合膜均匀性随聚合反应持续时间的变化情况,从图中可见,

聚合物淀积速率不受聚合反应时间的影响,薄膜的均匀性在聚合持续时间较长时有所下降,可能是因为放电时间延长导致的温度升高加剧了电极附近区域的降解速率所致。

在保持单体压力为 4×10^{-2} 托的同时,分别加入单体/气体 = 1/1 的氮气,氩气和氢气参与放电,结果示于图7,从图中可见,这三种气体的加入对丙醛的聚合速度及其分布均无明显影响。

2. 丙醛等离子体聚合物的结构与性质

本实验所制得的聚丙烯醛为无色或浅黄色透明薄膜,对基片有很强的粘附力,薄膜的红外光谱如图8所示,谱线中只出现了 CH_2 , CH_3 的振动吸收峰 (2956cm^{-1} , 2860cm^{-1} , 1456cm^{-1} , 1375cm^{-1}) 和羰基的振动吸收峰 (1710cm^{-1}), 没有醇、醚、酯等基团的特征吸收峰,

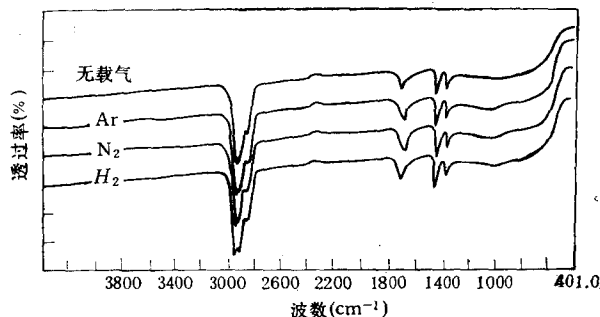


图8 丙醛等离子体聚合物的红外光谱图
(单体压力 4×10^{-2} 托, 功率 100 瓦, 聚合时间 2 小时.)

对聚合过程中产生的气相成份用液氮冷冻收集后,进行色谱-质谱联合分析的结果也表明,尽管反应区存在近二十种化合物,但其中不含醚类或醇类物质,以上结果说明了易于进行离子型加成反应的丙醛在等离子体中并没有发生加成反应,聚合是直接在碳原子上进行的,这一事实间接地证明了我们提出的丙醛的等离子体聚合以自由基反应机理占主导地位的结论^[2]。

从图8中还可看到,加入 H_2 , N_2 , Ar 参与放电反应,对丙醛聚合物的红外光谱并无影响,也就是说,在聚合过程中这些气体的存在并不改变聚合物的结构。

聚合物的元素分析结果表明,聚合物中的 H/C 和 O/C 分别从单体的 2/1 和 0.33/1 下降到 1.57/1 和 0.10/1,即聚合物的化学式为 $\text{CH}_{1.57}\text{O}_{0.10}$,这说明在聚合过程中有大量的氢和氧脱去,从氢和氧的下降比例还可以注意到,聚合物中氧的残留率只有氢的 30%,这说明在聚合过程中氧更容易从分子上脱出,这一事实支持了 Yasuda 等人提出的含氧基团在等离子体作用下趋向于分解的结论^[3]。

由于红外光谱分析结果表明聚合物中并没有明显的碳-碳不饱和结构,因此,从元素分析结果得出的如此高的碳含量说明聚合物为高度交联结构,初步的溶解试验发现聚合物不溶于任何溶剂。这一结果也证明了上述结论。

聚合物的 X-射线衍射分析没有发现结晶物质的存在。

以上分析结果说明,丙醛在等离子态中的聚合物为无定形交联结构,不存在长的重复结构单元,羰基本身不发生加成聚合反应,但由于等离子体聚合是一个非常复杂的分子破坏和重组过程,其聚合物的化学结构中不存在传统聚合物中的“重复单元”,因此,目前仍未能清楚地刻画出丙醛等离子体聚合物的化学结构。

通过接触角测定分析了聚合物的润湿性,聚合物膜与水和二碘甲烷的接触角数据列于表1,从表中可见,聚合物的接触角基本不受聚合条件的影响,薄膜与水的接触角接近 90° ,呈疏水性,采用 S. Wu 推导的调和平均方程^[4],利用表1中的接触角数据计算出聚

表1 聚合物的接触角

单体压力(托)*	接触角(度)		放电功率 (瓦)**	接触角(度)		聚合时间 (小时)***	接触角(度)	
	H ₂ O	CH ₂ I ₂		H ₂ O	CH ₂ I ₂		H ₂ O	CH ₂ I ₂
1×10^{-2}	64	32	20	85	42	0.5	87	42
2×10^{-2}	83	43	40	86	42	1.0	84	42
3×10^{-2}	87	42	60	84	42	1.5	87	43
4×10^{-2}	84	43	100	86	43	2.0	86	43
6×10^{-2}	86	42	120	87	42			
8×10^{-2}	82	41	150	86	41			

* 放电功率 60 瓦, 聚合时间 1 小时; ** 单体压力 4×10^{-2} 托, 聚合时间 1 小时; *** 单体压力 4×10^{-2} 托, 放电功率 60 瓦。

合物的表面能为 41—45 达因/厘米, 其中极性分量为 10.5—15.5 达因/厘米, 色散分量为 29—31 达因/厘米, 可见, 等离子体聚丙醛属于较高表面能的聚合物, 且具有一定的极性。

参 考 文 献

- [1] Mark, H. F., ed., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, New York, 1985, 1, 623—643.
- [2] 朱育芬、刘学恕、林良宏、姚耀广、谢曼丹, 高分子学术论文报告会预印集, 成都, 1989, 154.
- [3] Yasuda, J. and Lamaze, C. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 1533, 17.
- [4] Wu, S., *J. Polym. Sci.*, 1971, C34, 19.

PLASMA POLYMERIZATION OF PROPYLALDEHYDE AND THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE POLYMER

YAO Yaoguang, LIU Xueshu, LIU Yingwen and ZHU Yufen

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou, 510650)

ABSTRACT

Polypropylaldehyde has been obtained by plasma polymerization in a capacitively coupled rf glow discharge. The influences of various plasma conditions on the polymerization behaviour of propylaldehyde were examined. The structure and properties of the polypropylaldehyde formed in plasma were studied by means of IR spectra, elementary analysis, GC-MS analysis, X-ray diffraction and surface wettability measurements.

Key words Plasma polymerization, Polypropylaldehyde, Polymer structure