

# CO<sub>2</sub>激光引发甲基丙烯酸甲酯聚合的研究

岳传龙 徐祥铭

(上海交通大学应用化学系, 200030)

徐新华

(苏州市质检所,)

**摘要:** 本文叙述甲基丙烯酸甲酯单体在 CO<sub>2</sub> 激光辐照下的聚合行为, 并用红外光谱仪和高压液相色谱仪对聚合产物进行了分析, 结果表明, 不同的 CO<sub>2</sub> 激光辐照频率, 甲基丙烯酸甲酯能按自由基型或阴离子型机理进行聚合。

**关键词:** CO<sub>2</sub> 激光, MMA, 阴离子型聚合, 自由基型聚合

## A study of infrared laser-initiated polymerization of methyl methacrylate

*Yue Chuanlong, Xu Xiangming*

(Polymetric Materials Research Institute, Shanghai Jiaotong University, Shanghai)

*Xu Shenghua*

(Office for Quality Testing, Suzhou)

**Abstract:** The polymerization behaviours of methyl methacrylate monomers is described under the irradiation of CO<sub>2</sub> laser light, and the polymer products are analysed with infrared spectrograph and high pressure liquid phase chromatograph. The results show that MMA can be polymerized based on free-radical type or anionic type mechanisms at different irradiation durations.

**Key words:** CO<sub>2</sub> laser, MMA, anionic polymerization, free-radical polymerization

激光不仅在同位素分离、浓缩铀等方面取得了长足的进步, 并开始用不同的激光光源对多种单体进行了聚合研究, 并已有多篇文献报道<sup>[1, 2]</sup>, 其聚合反应有自由基型, 也有离子型, 但一种光源只能使某种单体以一种聚合反应类型进行聚合。岳传龙等人曾报道了甲基丙烯酸甲酯单体在 CO<sub>2</sub> 激光辐照下的阴离子型聚合, 本文的进一步研究表明, 随着 CO<sub>2</sub> 激光辐照频率的变化, MMA(甲基丙烯酸甲酯)单体可以进行阴离子聚合, 也可以进行自由基聚合, 由此获得的两种聚合物的分子量均呈双峰型, 但其峰的大小却不同。

## 实 验 方 法

(1) 将精制的 MMA 单体 20 ml 置于 50 ml 容量瓶中;

(2) 将精制的 St 单体 20 ml 置于 50 ml 容量瓶中, (1)、(2)号样品均在冰浴和氮气保护下, 用能量密度为 80 W/cm<sup>2</sup>, 波长为 10.6 μm 的连续单模 CO<sub>2</sub> 激光按辐照 15 s、间隔 15 s 的频率照射 16 次, 然后用甲醇作沉淀剂分离聚合物;

(3) 将精制的 MMA 单体 20 ml 置于 50 ml 容量瓶中;

(4) 将精制的 MMA 单体 10 ml, St 单体 10.8 ml 置于 50 ml 容量瓶中;

(5) 将精制的 St 单体 20 ml 置于 50 ml 容量瓶中, 样品 (3)、(4)、(5) 分别在冰浴和氮气保护下, 以能量密度为 80 W/cm<sup>2</sup>, 波长为 10.6 μm 的连续单模 CO<sub>2</sub> 激光, 按辐照 0.04 s 间隔 0.36 s 的频率辐照 3 小时, 然后用甲醇作沉淀剂分离聚合物;

(6) 将精制的 MMA 单体 10 ml, St 单体 10.8 ml 置于 50 ml 容量瓶中, 加入占单体量 0.1% 的过氧化苯甲酰, 在 75°C 下聚合 30 min, 然后以甲醇作沉淀剂分离聚合物;

(7) 将上述产物经 5DXFT-IR 型波谱仪进行波谱分析, 并用 Varian-5060 型高压液相色谱仪分析实验 (1)、(3), 获得了聚合物的分子量分布。

图 1 是实验装置示意图。

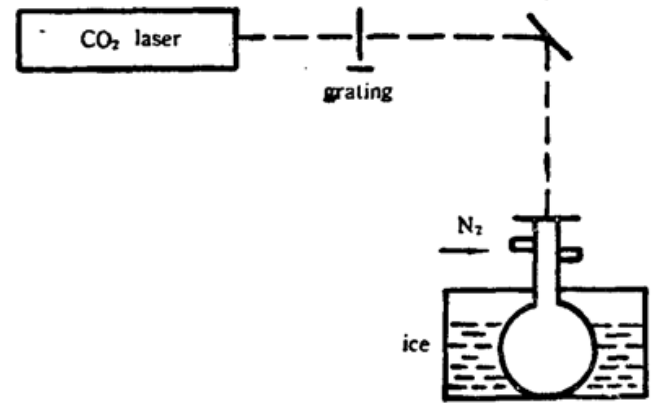


Fig. 1 Experimental set-up

## 实验结果与分析

从光谱学的研究可知, 一定的化学键能吸收某一特定波长的能量, 在红外激光引发的聚合反应中, 当激光光源的频率与单体中某一键的吸收频率相近时, 该键就能吸收激光中的能量, 从而产生共振, 最终导致断裂。我们所使用的连续单模 CO<sub>2</sub> 激光, 其激光波长为 10.6 μm, 亦即 943.4 cm<sup>-1</sup>, 甲基丙烯酸甲酯的 CH<sub>2</sub>= 基团中碳氢键的面外振动为 945 cm<sup>-1</sup>, 理应在 CO<sub>2</sub> 激光辐照下会产生键的断裂。实验 (1)、(2) 经分离后从实验 (1) 的试样中能分离出一些白色的聚合物, 而实验 (2) 却不能分离出任何聚合物, 我们曾证明<sup>[3]</sup>, 在这一辐照条件下, CH<sub>2</sub>= 基团上的碳氢键能断裂而进行阴离子型聚合, 而它所吸收的热能不足以产生热聚合。苯乙烯因在 943 cm<sup>-1</sup> 近旁没有吸收峰, 在此激光光源的辐照下不会产生键的断裂, 也不足以产生热聚合。实验 (3)、(4)、(5) 经分离后, 从实验 (3)、(4) 中能获得少量白色聚合物, 而实验 (5) 却没有任何聚合物, 仍然是苯乙烯单体。鉴于实验 (1) 的辐照时间比实验 (3)、(4) 长, 实验 (1) 不会产生热聚合, 实验 (3)、(4) 也不会产生热聚合。

甲基丙烯酸甲酯单体可以按自由基型或阴离子型聚合机理进行聚合。苯乙烯单体能以自由基型或离子型聚合机理进行聚合。当苯乙烯单体与甲基丙烯酸甲酯单体以 1:1 (摩尔比) 配合, 并分别进行自由基型、阴离子型和阳离子型聚合时, 其组成分布曲线如图 2 所示<sup>[4]</sup>。

由图可知, 当聚合类型属于自由基型时, 聚合物中苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的组成比近于 1:1; 当聚合类型属于阴离子型且聚合转化率较低时, 聚合物几乎全部为聚甲基丙烯酸甲酯; 当聚合类型属于阳离子型且聚合转化率较低时, 聚合物几乎全部为聚苯乙烯。产生这一结果的

原因是:在自由基型聚合时,因甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的极性效应,使两者总是产生交替共

聚合;在阴离子型聚合时,苯乙烯负离子能引发甲基丙烯酸甲酯单体聚合,而甲基丙烯酸甲酯负离子却没有能力引发苯乙烯单体聚合,所以在每个大分子中,充其量只有1~2个苯乙烯链节;在阳离子型聚合时,因甲基丙烯酸甲酯不能稳定其α碳上的正电荷,不能进行阳离子聚合,聚合物必然为聚苯乙烯<sup>[5]</sup>。根据三者的红外光谱很容易区分这三种反应类型。图3是实验(1)、(2)、(3)、(5)所获聚合物的红外光谱图。前文<sup>[3]</sup>亦已证明,甲基丙烯酸甲酯单体在实验(1)的辐照条件下,按阴离子型机理聚合,反应属阴离子型。而(c)、(d)两谱图几乎完全一致,它们在1600cm<sup>-1</sup>及700cm<sup>-1</sup>处有两个苯环的特征峰,这表明聚合物中存在着大量的苯乙烯链节。由此可以断言,因苯乙烯在这一辐照条件下不会产生断键,也不会热解生成自由基,故导致聚合的原因必定是甲基丙烯酸甲酯分子中CH<sub>2</sub>=基团上碳氢键的均裂,它属于自由基型,因此实验(3)的反

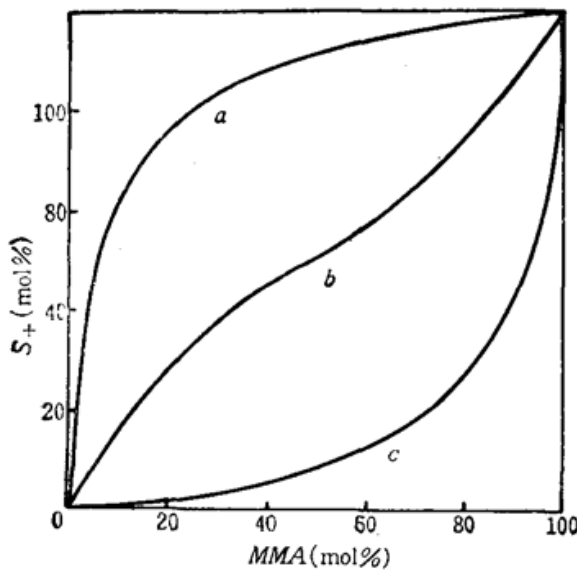


Fig. 2 The composition function of St-MMA copolymer

a—Ionic polymerization; b—Free radical polymerization; c—Anionic polymerization

定是甲基丙烯酸甲酯分子中CH<sub>2</sub>=基团上碳氢键的均裂,它属于自由基型,因此实验(3)的反

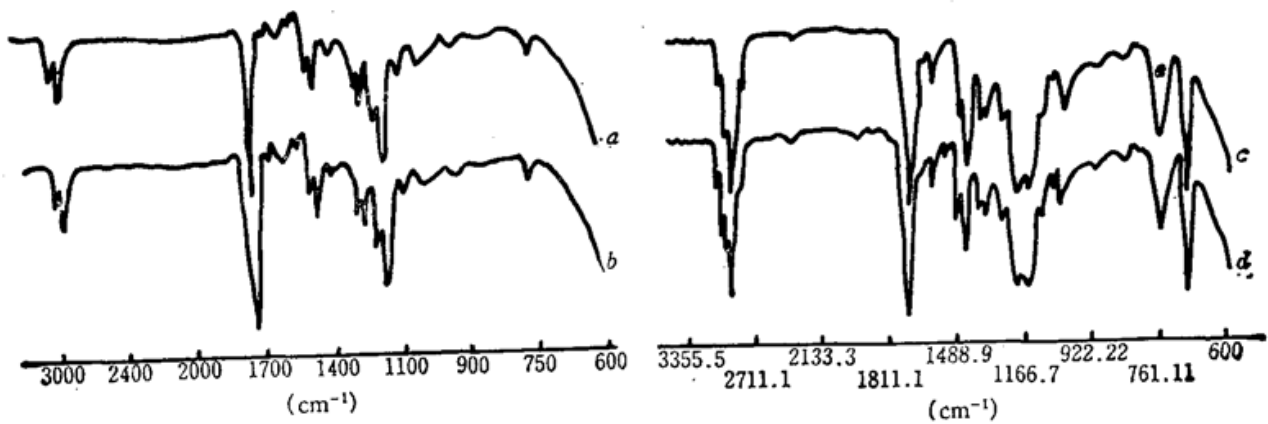


Fig. 3 IR spectrum of products obtained from Exp. (1), (2), (3), (5)

a—Exp. (1); b—Exp. (2); c—Exp. (3); d—Exp. (5)



Fig. 4 Distribution of molecular weight of products obtained from Exp. (1)(a) and Exp. (3)(b)

$$\nu_{nmq} = \frac{c}{2\pi n_1 a} \left\{ \left[ (q \cdot 2\pi - \Delta\phi_{nm}) \frac{a}{2L} \right]^2 + u_{nm}^2 \right\}^{1/2} \quad (11)$$

其中  $u_{nm}$  表示 HE 模的第  $n$  阶模的特征方程(1)的第  $m$  个根,  $c$  为真空中光速,  $\nu_{nmq}$  为激光的谐振频率。式(11)表明了谐振频率与光纤参数及模参数  $n$ 、 $m$ 、 $q$  之间的关系。

在低阶模激光振荡下,  $u_{nm}$  值比较小

$$\nu_{nmq} \approx \frac{c}{2\pi n_1 a} (q \cdot 2\pi - \Delta\phi_{nm}) a / 2L = q \cdot \frac{c}{2n_1 L} - \frac{\Delta\phi_{nm}}{2\pi} \cdot \frac{c}{2n_1 L} \quad (12)$$

由上式可以看出, 附加相移导致的频移为

$$\Delta\nu_{nm} = -\frac{\Delta\phi_{nm}}{2\pi} \cdot \frac{c}{2n_1 L} \quad (13)$$

它与通常激光的平面波理论中得到的  $\nu = q \cdot c / 2n_1 L$  之和为光纤激光器中的谐振频率, 两个纵模之间的间隔仍可表示为  $\Delta\nu_q = c / 2n_1 L$ 。

可以认为在光纤激光器中, 附加相移导致的附加频移实际上是由于横向的光纤波导的约束而产生的。由于  $\Delta\phi_{nm}$  一般只在几度到几十度的数量级, 例如在前述的  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  光纤激光器中  $\Delta\nu_{11} \approx 6 \times 10^8 \text{ Hz}$ ,  $\Delta\nu_{21} \approx 10^8 \text{ Hz}$ 。可见利用普通的  $\nu = q \cdot c / 2n_1 L$  来估算谐振频率也足够准确。一般晶体光纤激光器腔长较短, 由(13)可以看出, 这一附加频移将比激光器腔长较长的玻璃光纤激光器的附加频移要大得多。

### 参 考 文 献

- 1 J. Stone, *Fiber and Integrated Optics*, **2** (1), 19 (1979)
- 2 I. P. Alcock *et al.*, *Elect. Lett.*, **22** (2), 84 (1986)
- 3 M. Dignon *et al.*, *IEEE Lightwave Technology*, **LT-4**, **4**, 454 (1986)
- 4 J. L. Nightingale *et al.*, *Opt. Lett.*, **11** (7), 437 (1986)
- 5 A. Yariv, *Quantum Electronics*, John Wiley & Sons, Inc., 1975, 175~183
- 6 N. S. Kapany, J. J. Burke, *Optical Waveguides*, Academic Press, 1972, 90~158

(收稿日期: 1989年2月13日)

.....  
(上接第 376 页)

应应按自由基型机理聚合, 属于自由基型。

至此, 我们可以得知: 由波长为  $10.6 \mu\text{m}$  连续单模  $\text{CO}_2$  激光引发甲基丙烯酸甲酯聚合时, 根据不同的辐照条件, 甲基丙烯酸甲酯单体可以按自由基型或阴离子型聚合机理进行聚合, 当用短脉冲激光照射时, 聚合过程为自由基型, 当用长脉冲激光照射时, 聚合过程为阴离子型。

高压液相色谱仪对实验(1)、(3)所获聚合物的测定结果分别如图 4(a)、(b)所示, 由图可知, 其峰型均为双峰, 所不同的是分子量分布存在着明显的差异。在阴离子型聚合所得产物的双峰图谱中, 前者峰形大, 后者峰形小; 而在自由基型聚合所得产物的双峰图谱中, 前者峰形小, 后者较大。这表明无论在那一种形式的聚合中, 其分子量分布均存在着双峰型。

### 参 考 文 献

- 1 R. K. Sadhir *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1315 (1983)
- 2 R. K. Sadhir *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 411 (1985)
- 3 岳传龙 *et al.*, *高分子材料科学与工程*, 1987.10.27
- 4 潘祖仁, 孙经武, *高分子化学*, p. 154
- 5 A. D. Jenkins, A. Ledwith, *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*, 1974, p. 156