

文章编号 :1009-038X(2001)06-0619-05

固态晶相光聚合新技术

姚伯龙¹, 张小玲²

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036; 2. 国防科学技术大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410003)

摘 要: 研究了一种新型的固态晶相光聚合技术, 谓之“诱导成膜固态光聚合”。应用此技术得到了用一般方法无法获得的晶态聚丙烯酰胺, 利用 UV 光谱、DSC、X-射线衍射、电子衍射、扫描电镜、偏光显微镜等实验手段对此晶态聚合物作了分析表征, 并对其机理作了推断。

关键词: 固态晶相光聚合; 诱导成膜; 聚丙烯酰胺; 晶体; 表征

中图分类号: O 73

文献标识码: A

Study on A New Type of Solid-state Crystalline Photopolymerization

YAO Bo-long¹, ZHANG Xiao-ling²

(1. School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. School of Space and Material Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410003, China)

Abstract: A new technology of solid-state crystalline photopolymerization called Induction-Filming Solid-state Photopolymerization (IFSSP) was studied. Based on the technique, the crystalline polyacrylamide (PAM), which can't be obtained by other methods, was prepared. By means of UV spectra, DSC, WAXD, electron-diffraction, scanning electron microscope (SEM), polarizing microscope, etc, the structures and properties of crystalline PAM were analysed and characterized, and a certain inference of the mechanism of IFSSP was drawn.

Key words: solid-state crystalline photopolymerization; induction-filming; PAM; crystal; characterization

所谓固态晶相光聚合,是指光辐照固态结晶单体引发聚合得到相应的聚合物。自 20 世纪 70 年代初 Wegner 首先以该方法制得了聚双炔类宏观单晶体,并为研究聚合物结构与性能关系提供了理想的一维晶体模型以后,该技术引起了科技界的广泛注意,并因其聚合速度快、纯度高、成本低,以及聚合前后分子结构受局部规整性控制等特点而成为固态化学的重要分支。乙烯类单体的固态晶相聚合,

除一些特例外,不大可能得到高度立体规整的聚合物,所得反应产物是无定形的。自 60 年代以来,有关丙烯酰胺的固态聚合曾有不少报道^[1~5],但无论采取何种固态聚合方法,所得到的聚丙烯酰胺都是无定形的,不能得到晶态聚合物。作者采用新颖独特的“诱导成膜固态光聚合”研究方法首次得到了形态各异的聚丙烯酰胺晶体,并通过一系列实验分析加以表征。该高分子复合膜综合性能优越,在醇

收稿日期: 2001-07-29; 修订日期: 2001-09-21.

作者简介: 姚伯龙(1965-)男,江苏江阴人,工学硕士,工程师,讲师。

万方数据

—水分离、人工皮肤等方面的应用研究也已取得了较好效果。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

丙烯酸胺(AM):化学纯;水溶性聚合物(PG):自制;光敏引发剂苯偶姻异丙醚、1173:市售工业品;稳定剂SD:化学纯;表面活性剂OP系:化学纯。

1.2 诱导成膜制备工艺

将丙烯酸胺(AM)、水溶性聚合物(PG)、表面活性剂OP系,按一定配比制得水溶液,然后添加适量苯偶姻异丙醚/1173乙醇—水溶液光敏引发剂、稳定剂SD,混合均匀,经真空脱泡后在玻璃板或聚酯薄膜上流涎成膜。随着溶剂的挥发,AM在PG层上诱导结晶析出,在表面形成一层单体膜,之后将其置入紫外光固化机中辐照聚合而制得晶态聚合物复合膜。制备工艺流程见图1。

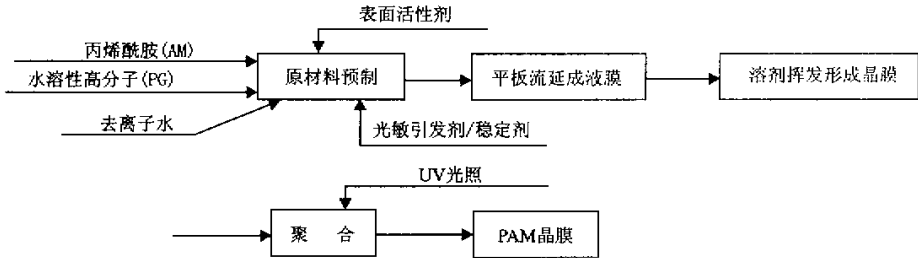


图1 制备工艺流程图
Fig.1 Technological process preparation

1.3 仪器及测试方法

国产TU-1800紫外可见分光光度计:测光方式为Abs,扫描速度为中,采样间隔为1.0 nm;日本Thermoflex Rigaku示差扫描量热仪(DSC):高纯氮保护,升温速率为15℃/min;显微熔点测定仪:升温速度为5℃/min;德SIEMEMS D500 X-射线衍射仪(WAXD):35~40 kV,步长0.040(CuK_{α} = 1.54051),测晶面间距;日本H800电子衍射及透射电镜:将薄膜试样用树脂包裹,作超薄切片,置于铜网上,厚度小于1 000 Å,加速电压为75 kV,用于判断试样是单晶还是多晶体,并观察内部形态;国产TSM-2扫描电镜:观察试样形貌结构,制成3 mm见方试样,镀金;国产HP-7型偏光显微镜:观察晶体形态;国产UV-2型紫外光固化机:80 W/cm高压汞灯。

(PAM)的晶膜外形照片。通常光照前后外形基本不变,但聚合后晶膜色泽变浅,纤维发射式条纹变粗,表面不很规整。聚合晶膜偏光显微镜照片见图4。



图2 AM晶膜照片

Fig.2 Crystalline film picture of AM



图3 PAM晶膜照片

Fig.3 Crystalline film picture of PAM

2 结果与讨论

2.1 晶体膜形态及制备工艺的选择

实验发现,在通常情况下呈鳞片状或粉末状结晶的丙烯酸胺单体,在水溶性聚合物PG层上能诱导成膜,形成一层非常均匀、平整、密实堆砌的AM单体晶膜,并作有规则的排列。随制备工艺及外界条件的不同而显现纤维状、片状、球状等多种晶态。图2为未经UV光照时AM晶膜外形照片,单体晶体围绕晶核生长。图3为经UV光照后聚丙烯酰胺

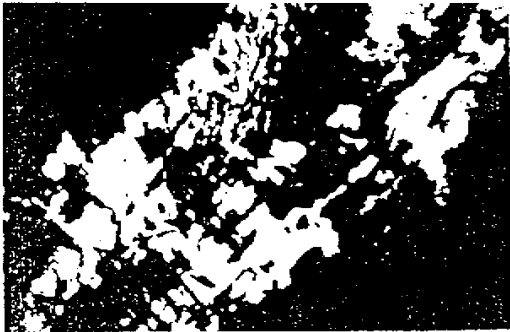


图 4 PAM 晶膜偏光显微镜照片

Fig.4 Polarizing microscope picture of PAM crystalline film

试验表明 ,要得到结晶完善、排列规整紧凑的单体晶膜 ,必须注意其浓度配比及外界环境条件选择 .浓度配比以单体溶液浓度 3%~7% 为宜 .外界环境条件以避免灰尘 ,相对湿度在 60% 以下 ,环境温度在 30℃ 以下较为适宜 .

2.2 固态晶相光聚合及晶态聚合物表征

将预制备的 AM 晶膜在 UV 固化机中照射数十秒至几分钟 ,得到大体外观不变(颜色变浅)的晶膜 .

2.2.1 UV 光谱聚合定量分析

为验证 AM 晶膜经紫外光光照后有否聚合及聚合程度 ,采用 UV 光谱来测定 PAM 聚合膜中游离 AM 单体的质量分数 .具体操作为 :将 PAM 聚合膜试样捣碎 ,称取一定量样品(准确至 0.0002 g)放入装有定量乙醇的容器中进行溶解萃取 2 h ,单体 AM 极易溶于乙醇而聚合物不溶 ,萃取所得游离 AM 质量分数可用 UV 光谱法测定 .AM-乙醇溶液在 UV 光谱图 228 nm 处有主要吸收峰 ,图 5 为根据实验所作的已知 AM 质量分数与吸光度(A)的关系曲线 .

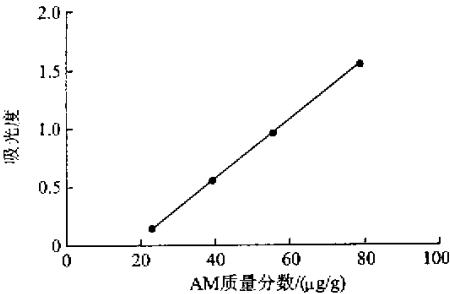


图 5 AM 质量分数与吸光度关系曲线

Fig.5 The curve of AM content and absorptivity

由此可换算求得聚合膜试样中游离 AM 单体的质量分数 .表 1 为相同配方、不同光照时间在

PAM 聚合膜中测得的游离 AM 质量分数 .

表 1 PAM 膜中游离 AM 质量分数

Tab.1 The AM content in PAM

UV 光照时间/min	AM 质量分数/%
3	0.260
5	0.110
7	0.050
10	0.048
13	0.047

由表 1 可知 ,采用上述工艺 ,一般经 UV 光照数分钟后 ,游离 AM 质量分数极低 ,说明有较高的聚合收率 .实验中通常光照 7 min 以上 ,使得 PAM 中 AM 残留量尽可能低(≤0.05%) .PAM 膜均先用乙醇萃取提纯、干燥存放 .

2.2.2 DSC 分析及显微熔点测定 图 6 是 AM 晶膜 UV 光照前后的 DSC 曲线 .在 AM 曲线中可以看到在约 84℃ 处有一强吸热峰 ,这是 AM 的熔点 ,这与在偏光显微熔点测定仪上观察到的 83~84℃ 的熔点相一致 .在 PAM 曲线中 ,在 260℃ 左右的吸热峰表示聚合物晶体的熔融吸热 ,代表晶态 PAM 的熔点 ,在偏光显微熔点测定仪上观察晶体熔程范围为 256~268℃ ,与 DSC 曲线吻合 .另外 ,实验也证实 ,纯水溶性聚合物 PG 为无定形物质 ,这说明 AM 晶膜经固态晶相光聚合得到了晶态 PAM .

2.2.3 电子衍射分析 图 7 是晶态 PAM 膜的电子衍射照片 ,图中有一个圆环 ,依据电子衍射原理 ,说明该聚合物试样为多晶体 .测试时电子加速电压 $U=75\text{ kV}$,电子波长 $\lambda=0.04317\text{ \AA}$,相机长度 $L=800\text{ mm}$,衍射图圆环半径 $R=18.5\text{ mm}$,则晶面间距 $d=\frac{\lambda L}{R}=1.8668\text{ \AA}$.其它面晶数据还可由 X-射线衍射测试得到 ,见表 2 .

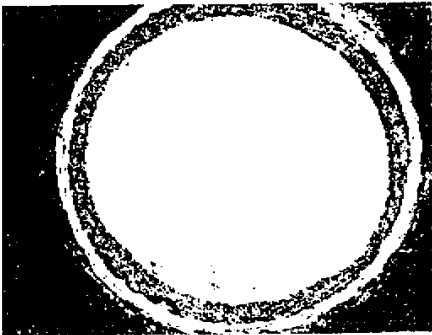


图 7 PAM 晶膜的电子衍射照片

Fig.7 Electron-diffraction picture of PAM crystalline film

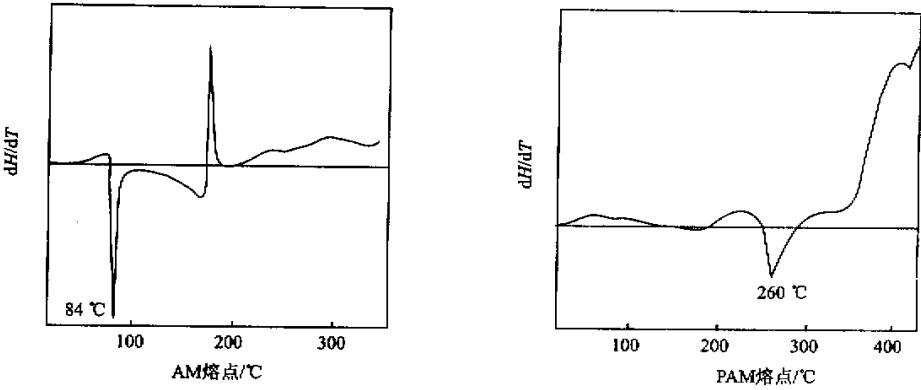


图 6 AM 和 PAM 的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curve of AM and PAM

表 2 AM 与 PAM 的衍射数据比较

Tab.2 Diffraction data comparison between AM and PAM

AM		PAM		$d_{\text{PAM}} - d_{\text{AM}} / \text{\AA}$
$2\theta / ^\circ$	$d / \text{\AA}$	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{\AA}$	
11.895	7.4334	12.009	7.3635	-0.0699
19.347	4.5840	19.388	4.5743	-0.0097
24.508	3.6291	24.042	3.6983	0.0692
28.515	3.1275	28.535	3.1255	-0.0020
30.653	2.9141	30.806	2.9000	-0.0141
32.948	2.7162	33.130	2.7017	-0.0145
34.219	2.6181	34.421	2.6032	-0.0149
36.234	2.4770	36.440	2.4635	-0.0135
48.355	1.8807	48.619	1.8711	-0.0096

2.2.4 X-射线衍射分析 图 8 是 AM 及 PAM 的 X-射线衍射曲线. AM 晶体属单斜晶系, PAM 高聚物晶胞的对称性不高(一般是三斜或单斜晶系),其衍射峰不如单体那样多,而是明显减少,同时还与非晶态的弥散部分混在一起.若将 AM 与 PAM 相应的主要衍射峰位置及面间距 d 作比较(见表 2),其面间距差异极微,说明 AM 晶格光照前后变化极小,它们可能是相似的.表 3 中列出了根据晶态 PAM 的几个主要衍射峰计算而得的微晶粒尺寸 D (取 $K = 0.89$).微晶粒尺寸在几百埃范围内,晶粒较小.

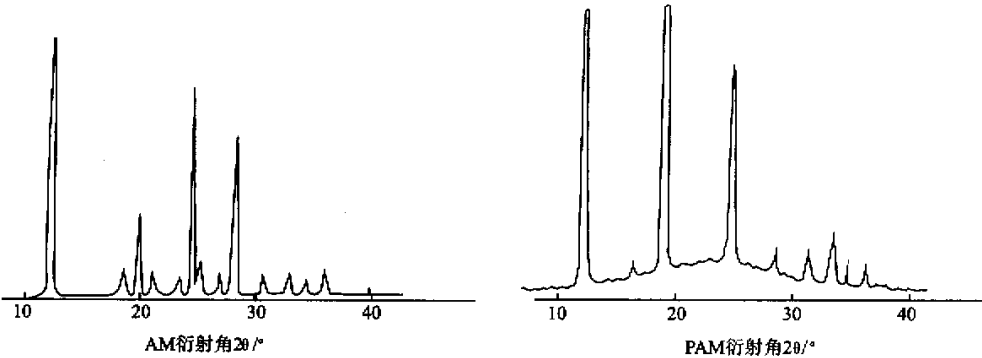


图 8 AM 和 PAM 的 X-射线衍射曲线

Fig.8 WAXD figure of AM and PAM

表 3 PAM 微晶粒尺寸 D

Tab.3 Crystalline grain D value of PAM

$2\theta / ^\circ$	$\beta / \text{弧度}$	$D / \text{\AA}$
12.009	0.00262	526.6
19.388	0.00227	613.0
24.042	0.00349	401.6
33.130衍射数据	0.00349	409.8

2.2.5 扫描电镜分析 图 9 是 PAM 晶膜的扫描电镜照片,可知晶态 PAM 呈纤维状取向分布,显得较密实,与无定形聚合物交织在一起.由上述测试分析可知,晶态 PAM 是多晶体,微晶呈无规分布,尺寸在几百埃范围内.



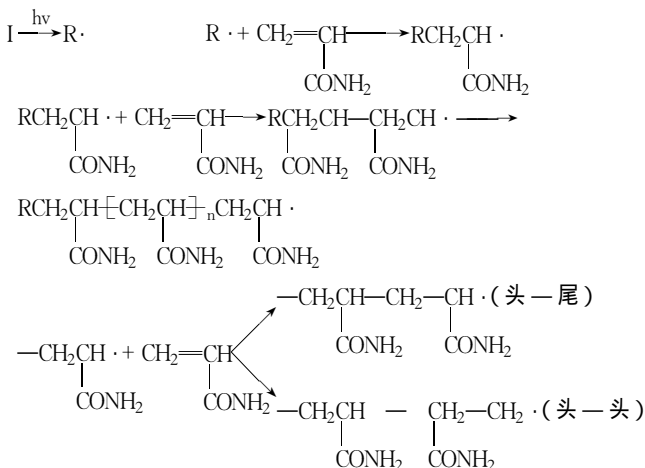
图9 PAM晶膜的扫描电镜照片

Fig. 9 SEM picture of PAM crystalline film

2.3 诱导成膜晶态聚合原理

2.3.1 聚合机理讨论

研究表明,AM聚合属于自由基聚合.其引发及聚合过程可表述如下:



在自由基聚合反应中主要得到头—尾结合排列,其原因是:按此连接,自由基的独电子与取代基构成共轭体系,使生成的自由基较稳定;另外其空间位阻要比头—头(或尾—尾)方式小.对于AM固态聚合反应来说,上述链增长不仅仅是链终止与链增长竞争的结果,晶体边缘、晶格缺陷也可以使链终止.试验发现,AM单体晶膜形态完美的,其聚合物晶体的熔点一般要高一些,说明其晶体规整,相对分子质量高.

2.3.2 诱导成膜技术对晶态PAM制备的作用

高分子聚合物分子间的几何排列方式决定了

其为晶态或非晶态,其分子链的立体规整性对其结晶性起着决定性的作用.作为一种特殊相转变的固态聚合,由于单体分子在晶体中必须移动一定距离才能连结一个增长着的链,分子重心发生变化,晶格受到破坏,因此通过传统的聚合方法,不能得到晶态PAM.

作者将具有强极性基团($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NH}_2$)AM单体与同样具有强极性基团(—COOH 、 —OH 、 —NH_2)的水溶性高分子PG相混溶,然后铺展成膜.由于AM与PG分子的表面张力及相对分子质量的差异,使得PG高聚物优先在下层成膜,AM单体被挤溢在外表层.随着溶剂的挥发,AM在PG层上均匀铺展成晶膜;AM与PG分子极性基团间产生氢键等较强分子间力,由于PG极性分子的诱导作用而使得AM分子在其表面层紧密堆砌,作规则有序排列而被“固定”,分子间距离紧凑,当晶相光照聚合时,分子空间结构只作较小调整就进行链增长,受单体晶格作用,表现在前后晶格变化甚微,这已被上述X-射线衍射测试所证实(见表2);另外反应的聚合热可用来“融化”下一个分子,利于活性官能团的靠近而利于键合.因此PAM分子链在晶格作用下增长,保持了较高的立体规整性,呈晶态之有序排列.目前关于固态聚合尚无较成熟的理论,以上只作了一些分析推测.

3 结 论

1)采用诱导成膜固态晶相聚合方法获得了晶态PAM.其中适宜的制备工艺及分子侧链上具有强极性基团且能成膜的高分子诱导作用是必须的.

2)实验分析测得,晶态PAM属于多晶体;微晶粒尺寸在401.6~613.1 Å之间;熔点范围在256~268 °C.

3)本研究作为一种新型的固态晶相聚合方法对获取新的晶态高聚物及分子设计有指导意义.

参考文献:

- [1] ZURAKOWSKA-ORSZAGH J, GUMULKA A, BARTENIK. Radiation-induced solid state polymerization of N-substituted acrylamides and methacrylamides at reduced temperature[J]. *J Phys Chem*, 1984, 23(4): 385~392.
- [2] BAYSTAL B, ADLER G, BALLANTINE D, et al. Solid state polymerization of acrylamide initiated by Gamma radiation[J]. *Journal of Polymer Science*, 1960(29): 117~127.

根据(5)式能够确定,由 F 传给手控器 RRP 结构各关节的力-力矩,再经过输出驱动电路,便可使从手末端感受的静态力在主手末端(腕关节)得到复现,即实现力反馈。

6 结 论

在实现基本设计目标的基础上,对局部柔顺控

制、共享控制、力反馈控制、视觉引导及基于多传感器的机器人自主规划等多项任务进行了深入的实验研究,充分利用预测仿真技术克服大时延的影响,同时增强了自主功能,从而进一步弥补了基于预测仿真及遥操作控制中存在的不足,安全有效地实现了空间遥操作机器人在地面实验中所要完成的各种复杂的双臂协调遥操作任务。

参考文献：

[1] 孙增圻. 机器人智能控制[M]. 太原:山西教育出版社,1995.
[2] DUBOLISKY S. The control of space manipulators Subject to spacecraft Attitude Control Saturation limits[J]. **Proc NASA Cont on Space Telerobotics**,1989(14):409~418.
[3] 金永南,王敏,黄心汉. 一种新的机械手运动方程求解方法[J]. 机器人,1994,16(5):269~274.
[4] 熊有伦. 机器人学[M]. 北京:机械工业出版社,1993.

(责任编辑:秦和平)

(上接第 623 页)

[3] JOHN WILEY, SONS. The Gamma ray-Induced crosslinking of polyacrylamide in the solid slat[J]. **Journal of Polymer Science**, 1983(21):615~620.
[4] BAYSAL B M, ERTEN H N, RAMELOW U S. Solid-state polymerization of acrylamide and some acrylates initiated by ultra-violet radiation[J]. **Journal of Polymer Science**, 1971(9):581~587.
[5] HANS G B, GERHARD W. New experiments concerning the mechanism of solid-state photopolymerization of 2,5-Distyrylpyrazin[J]. **Makromol Chem**,1983,184:1103~1119.

(责任编辑:李春丽)