

辐射法合成聚 N-羟甲基丙 烯酰胺-间苯二酚气凝胶

吴志超 张曼维 张志成 储高升

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥 230026)

摘要 采用辐射法合成了聚 N-羟甲基丙烯酰胺-间苯二酚气凝胶, 通过对吸收剂量、交联温度、原料比和溶液酸度影响的研究, 获得了这种气凝胶的最佳合成条件。SEM 和 BET 结果证实气凝胶是均匀微孔和胶粒子所组成。

关键词 辐射聚合, 气凝胶, N-羟甲基丙烯酰胺, 间苯二酚

气凝胶作为一种特殊材料很早就引起一些科学家的关注^[1,2]。根据气凝胶的组成, 可将其分为无机气凝胶和有机气凝胶。无机气凝胶容易制备, 早期无机气凝胶的制备主要是在水溶液中水解无机金属盐, 然后通过转换为适当的有机溶剂进行超临界干燥^[1]。Nicolaon 等采用金属醇盐和非金属酯在非水溶剂中进行水解, 然后直接在相应的溶剂中进行超临界干燥^[3], 这样大大缩短了气凝胶的制备周期, 因此无机气凝胶合成和结构研究得到很多科学家的重视^[4,5]。

Pekala 等^[6,7]报道以甲醛和间苯二酚、甲醛和三聚氰胺在以水为溶剂介质的条件下合成了两种有机气凝胶。由于有机气凝胶制备同早期无机气凝胶制备相类似, 寻找适宜合成气凝胶的原料不容易, 合成时间很长, 因此有关有机气凝胶的合成报道很少。本文报道以 N-羟甲基丙烯酰胺和间苯二酚为原料合成的一种新型有机气凝胶的方法。

1 实 验

1.1 药品及仪器设备

间苯二酚, 分析纯, 直接使用。N-羟甲基丙烯酰胺(NA), 工业产品, 经丙酮重结晶。浓硫酸, 分析纯, 用蒸馏水稀释至体积比 1:1 使用。液体二氧化碳, 合肥酒厂提供, 纯度 99%。氮气由江淮仪表厂提供, 纯度 99%。

辐照用钴源 2.6×10^{15} Bq, 固定点照射, 剂量率为 20 Gy/min; 高压热解釜由本实验室设计定做, 设计耐压 35 MPa, 耐高温 120℃。扫描电子显微镜的型号为 X-05。

1.2 液体凝胶的制备

溶解一定量间苯二酚与 NA 于蒸馏水中, 通氮除氧 10 min 后, 立即用体积比 1:1 的硫酸溶液调节到适当酸度, 然后送入 ^{60}Co 源, 在室温条件下辐照 1200~1800 Gy, 持续大约 80 min 左右。溶液相应成为凝胶状, 将凝胶升温至 60℃反应 16 h 以上, 最终得到高强度液体凝胶。

1.3 气凝胶的制备

收稿日期: 1995-04-24, 修改稿 1995-06-30

将液体凝胶放入蒸馏水中浸泡 24 h 以后, 依次用体积比为 50:50, 75:25 的丙酮和水混合液与之交换, 最后多次用纯丙酮溶剂浸泡以便把凝胶中的水全部置换。

充满丙酮的液体凝胶放入热压釜中, 通入液体二氧化碳使丙酮不断从凝胶中被交换出来, 直到最后确认丙酮被彻底交换出来之后, 封闭热压釜进出口, 用水浴将热压釜从 20℃ 缓缓升至 70℃, 同时压力也从 5 MPa 上升至 10 MPa 以上, 升温大约持续 20 h, 为了防止压力过高, 在升温过程中应经常将压力减至 10 MPa 左右, 在此温度和压力下保持 4 h, 将压力逐步降至大气压力和热压釜温度降至室温以后, 样品即成为气凝胶。为防气凝胶吸水, 样品应立即放入干燥器中保存。

1.4 扫描电镜观测

用于扫描电镜观测的气凝胶样品首先在液氮中脆断, 然后在新脆断表面低温溅射一层起导电作用的金属——金, 为了使样品的表面在溅射过程中尽量减少变化的可能性, 应选用较低的溅射速度。

1.5 比表面积与密度的测定

气凝胶在测定前在 80℃ 下进行真空干燥 24 h。以氢气为载气, 以氮气为吸附气体, 液在氮温度下用 B.E.T. 方法测定气凝胶的比表面积。密度以大块气凝胶切成规则形状, 然后测其质量与体积, 最终求得密度。

2 结果和讨论

2.1 NA 和间苯二酚采用辐射聚合的优点

对于一般情况而言, 采用辐射聚合可获得较高分子量, 这是因为辐射引发自由基聚合通常是在室温下进行的。由于单体分子较小, 温度对其扩散速率的影响较小, 自由基的链增长反应速度受温度的影响不大, 而高分子自由基链通常远远大于聚合单体, 在进行双基终止时, 需要两个自由基通过扩散相互接近, 不同温度下高分子链自由基的扩散能力差别很大, 低温下扩散慢, 自由基终止困难, 有利于形成高分子量聚合物; 相反, 高温下扩散快, 自由基终止容易, 不利于形成高分子量聚合物。

除室温辐射聚合有利于形成高分子量 NA 聚合物之外, 由于 NA 容易与间苯二酚缩合, 形成不溶于水的缩合物, 因此在酸性条件下若想获得透明的高分子聚合物溶液, 间苯二酚和 NA 混合溶液不能在 40℃ 以上的温度条件下聚合。在室温下 NA 和间苯二酚缩合反应进行很慢, NA 聚合物又是水溶性的, 因而室温下辐射聚合后的溶液能保持透明。

辐射引发聚合主要是通过对水的辐解产生的 OH 和 H 自由基引发单体聚合。在溶液中, 考虑到存在大量的间苯二酚, 它对溶液聚合存在阻聚效应。特别在碱性条件下, 阻聚现象明显, 在酸性条件下, 阻聚效应相对减弱。在本文实验条件下, 发现混合溶液在辐照 3~5 min 后聚合即开始, 这说明在酸性条件下, 间苯二酚的阻聚效应较小。

2.2 凝胶形成所需辐射吸收剂量

图 1 是不同聚合吸收剂量和单体浓度下与最终气凝胶密度之间关系。对于 NA 与间苯二酚的比例为 4:1 时, NA 的浓度为 3.7% (总单体含量 5%) 时, 所需辐照剂量为 1200 Gy; 7.5% (总单体含量 10%) 时为 1400 Gy。当照射剂量超过 1800 Gy 时, 由于 NA 聚合后, 聚合物水溶液由于粘度很大失去了流动性, 同时 NA 是辐射交联型聚合物单体, 一旦聚合完全以后, 若进一步辐照聚合物溶液, 聚合物之间交联反应开始发生, 溶液向凝胶状转变。这时, 由于水的辐解作用

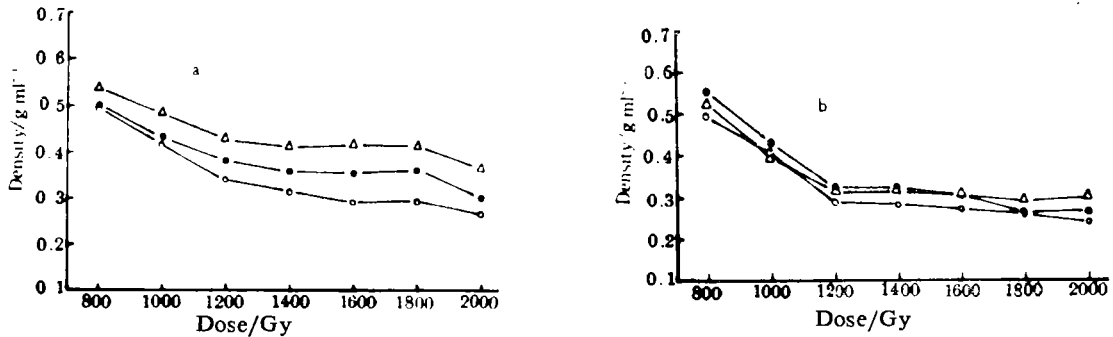


Fig 1. The influence of absorption dose to the density of the aerogels. Acidity of the solution is $0.147 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Contents of the solution are a, 10%, b, 5%. The ratios of NA to resorcinol: (○)2:1 (●)3:1 (△)4:1

产生的气泡就很难从溶液中逸出, 因而影响气凝胶的密度测定和最终外观。

辐射吸收剂量低于 1200 Gy 时, 还不能肯定聚合没有进行完全, 在溶液仅含 NA 时, 聚合完全的剂量在所研究的范围内小于 1200 Gy。显然间苯二酚在这种条件下存在阻聚作用, 溶液吸收剂量只有在超过 1200 Gy 后, 继续辐照使因阻聚产生的低聚物与高聚物相连接。因此, 有利于形成更为完善的凝胶网络, 最终降低气凝胶的密度。

2.3 酸度对凝胶生成速率的影响

实验中发现, 提高溶液浓度, 明显有利于降低气凝胶的密度。这是由于聚合物和间苯二酚混合溶液在酸度提高时, 它们之间缩合速度加快。这时形成完整凝胶网络的时间减少, 聚合物溶液中高分子链段在一定范围内活动受到限制, 凝胶形成过程中的收缩效应就相应减轻。凝胶过程收缩效应的减轻可通过温度效应进一步说明。

虽然增加酸度可降低其密度, 但是, 溶液的酸度不宜太高, 这是因为在高酸度条件下, 即使在室温下溶液中 NA 和间苯二酚缩合反应也明显地进行, 因为在室温下放置一段时间后溶液会变浑浊。由于缩合物水溶性较差, 因此, 在高酸度下溶液聚合后得不到透明溶液, 最终气凝胶密度虽然仍可保持较低, 但其强度、比表面积和透明性方面的性能明显降低。这种综合性能下降与气凝胶原始组成相关: 在高单体含量的情况下, 溶液酸度要求低; 在低单体含量的情况下, 允许溶液酸度高一些; 在 NA 对间苯二酚摩尔比高条件下, 酸度可以比相同单体含量的低摩尔比溶液高。为了便于比较其它的影响因素和了解气凝胶的结构性能, 选择溶液的酸度是 $0.147 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 。在这种酸度条件下, 10% 溶液单体含量和 NA 对间苯二酚摩尔比在 3.0 以上, 气凝胶一般是透明的。

2.4 交联温度对凝胶化的影响

通过对不同交联温度下气凝胶密度分析, 发现气凝胶的密度在较高温度下(如 60°C)密度相对致小, 在较低温度下气凝胶的密度较大。这是因为液体凝胶在凝胶化速度方面有所不同。我们知道, 温度升高, 交联凝胶化速度增加。在交联程度增加的同时, 凝胶中间苯二酚和聚合物中的羟甲基缩合反应后产物的水溶性要变差, 在凝胶网络尚不完善的情况下, 这些亲水性差又有一定活动自由度的高分子链段就会由于疏水作用而相互收缩。造成在凝胶程度不断提高的同时, 凝胶体积也在不断收缩。直到完善的凝胶网络形成为止。图 5 的结果表明温度对凝胶交联速率的影响要大于对高分子链段收缩的影响, 升高温度总的的影响是凝胶中的高分子链段收缩减弱, 相应气凝胶的密度下降。

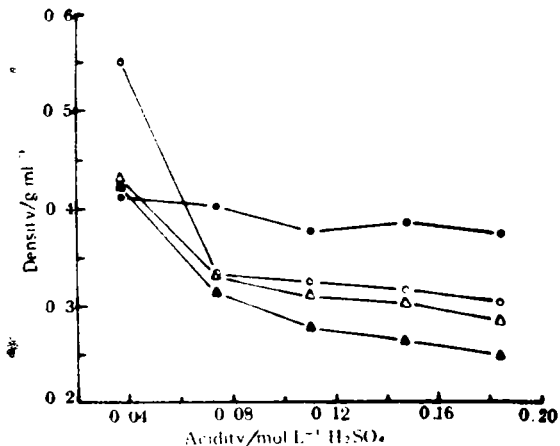


Fig 2. Curves of acidity of the solution and the density of the aerogels. The absorption dose of the solution is 1500 ± 50 Gy. Temperature of crosslinking is 60°C . The ratios of NA to resorcinol and contents of solution: (\blacktriangle) 2:1, 5% (\circ) 4:1, 5% (\triangle) 2:1, 10% (\bullet) 4:1 10%

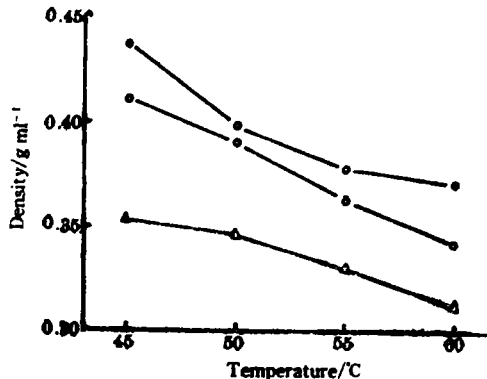


Fig 3. Curves of temperature of crosslinking and the density of the aerogels. Contents of the solution are 10%. Absorption dose is 1560 ± 50 Gy. Acidity of the solution is $0.147 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Ratios of NA to resorcinol: (\circ) 4:1 (\bullet) 3:1 (\triangle) 2:1

凝胶化过程中收缩效应在 Pekala 合成间苯二酚-甲醛气凝胶中也存在相类似的现象^[6], 他们发现当缩合溶液的催化剂浓度提高时, 气凝胶的密度降低, 比表面积升高。据认为这是在高浓度催化剂——碱存在下, 溶液中缩合产物亲水性提高。这实质是缩合产物亲水性提高后, 溶液中胶粒子不易相互粘接, 即收缩效应减弱。在本研究的体系中, 催化剂对凝胶粒子亲水性影响很小, 凝胶收缩效应的强弱主要取决于亲水性较差的高分子链段停留在自由活动阶段的时间。提高凝胶交联温度, 增加溶液酸度都有利于缩短形成完整凝胶网络的时间, 因此有利于提高气凝胶比表面积和降低密度。

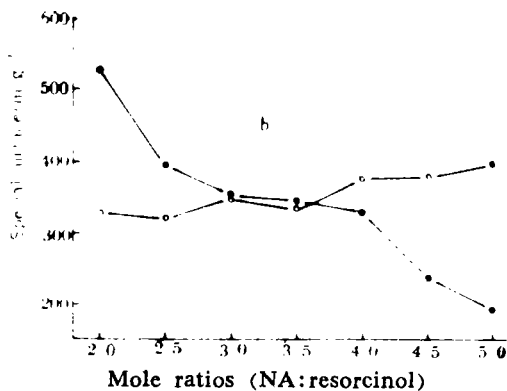
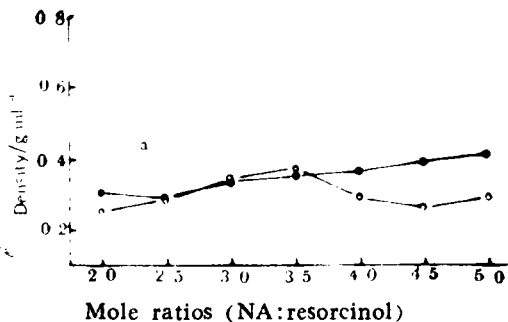


Fig 4. Curves of the special surface and density of aerogels with the mole ratios of NA to resorcinol. Absorption dose of the solution is 1560 ± 50 Gy. Crosslinking temperature of the gel is 60°C . Acidity of the solution is $0.147 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Contents of solution: (\bullet) 10% (\circ) 5%

交联温度高于 60℃ 时气凝胶外观开始受温度影响, 这时液体凝胶在加热的后期常常发生开裂, 得不到完整的气凝胶块, 这可能是与液体凝胶在较高交联温度下, 开始交联速度很快, 由于温度不均匀而使交联不均匀和聚合时由于辐射存在方向性而使聚合物辐射交联不均匀, 在凝胶内部产生应力所致。综合各种因素, 合适的交联温度为 60℃。

2.5 气凝胶相对组成对其合成条件的影响

图 4 结果表明: 当溶液总单体含量在 5% 时, 气凝胶的密度开始随摩尔比增大而增大, 当摩尔比达到 3.5 以后, 密度又开始下降。而溶液总单体含量为 10% 时, 摩尔比越大, 气凝胶的密度越大。其原因是在低单体含量时, 同时溶液中摩尔比又低, 则聚合时溶液中 NA 单体含量特别低。如单体含量 5%, 摩尔比 2.0, 溶液中的 NA 含量只有 3.24%, NA 形成的聚合物分子量较小。在形成凝胶过程中, 必然需要较长时间才能形成完整网络结构, 这又导致亲水性差的高分子链段部分的收缩效应明显。所以低单体含量和低摩尔比时气凝胶密度增大, 反映在气凝胶的比表面积上也是相对较小。在低单体含量时, 溶液中摩尔比增加时, NA 浓度也相对增加, 有利于形成较高分子量聚合物, 因此当单体含量进一步提高时, 气凝胶密度下降和比表面积提高。根据比表面积数据推测胶粒子的粒径在 $(1\sim 2) \times 10^{-4} \text{m}$ (有关结果另外报道)。

在溶液单体含量高时, 摩尔比越大, 气凝胶的密度越大, 比表面积越小。虽然低摩尔比有利

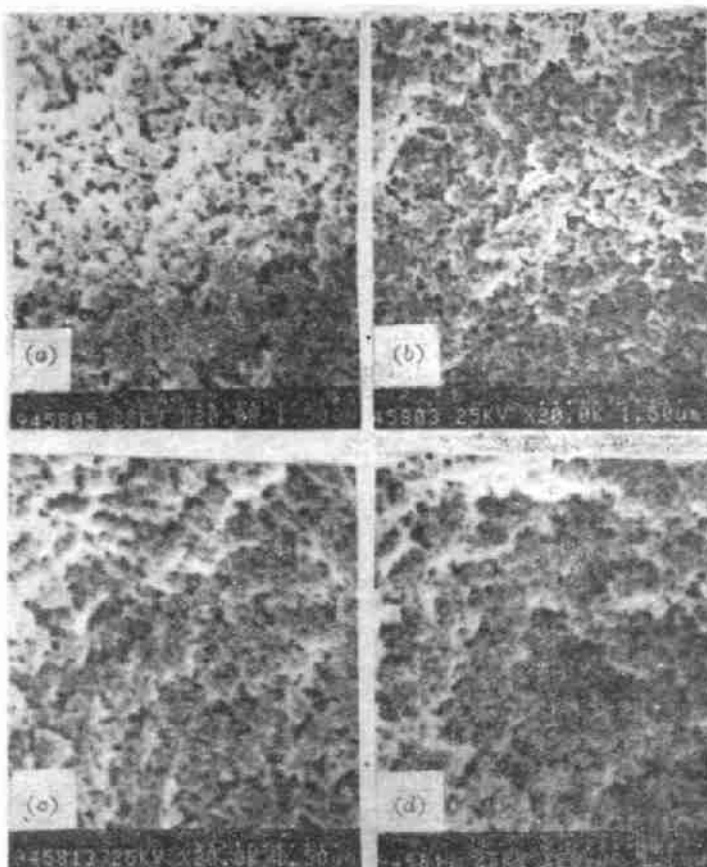


Fig 5. Scanning electron micrograph of the aerogels. Magnification is 20000. The mole ratios of NA to resorcinol and contents of solution are (1) 4:1, 10% (2) 5:1, 10% (3) 4:1, 5% (4) 5:1, 5% respectively

于形成密度变小、比表面积增大的气凝胶,但同时气凝胶的透明性也相应变差。这是由于较小摩尔比时,间苯二酚的浓度相对提高,易于同NA发生缩合反应,缩合产物水溶性比较差,形成不溶于水的聚合物,得不到透明聚合物溶液。另一种原因是在低摩尔比情况下,间苯二酚相对含量提高,间苯二酚与NA之间仅存在单一连接的可能性增加,这些无效交联仅增加凝胶粒子的粒径,降低凝胶的透明性。从气凝胶的综合性能考虑,在高单体含量时应避免低摩尔比。

扫描电镜显示当NA对间苯二酚的比例不同时,气凝胶中大微孔的大小具有一定规律性。当间苯二酚的相对含量高时,微孔的孔径大,相对含量低时,孔径小;初始聚合溶液的总含量高时,微孔较小,含量低时,微孔较大。实际上,在其它条件不变情况下,高单体含量气凝胶的透明度高于低单体含量气凝胶,这说明在高单体含量情况下,凝胶网络结构比较完善。扫描电镜照片表明气凝胶的微孔在 $(1\sim 2)\times 10^{-7}\text{m}$ 之间。

3 结 论

采用辐射法合成聚NA-间苯二酚气凝胶是可行的。NA和间苯二酚的酸性混合溶液在室温下,采用 γ 射线辐照法,可获得透明聚合物溶液,此聚合物溶液在 $45\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下经 $16\sim 30\text{ h}$ 反应交联,形成透明凝胶。凝胶分别与丙酮和液体二氧化碳交换,在二氧化碳临界条件下进行凝胶干燥,获得新型气凝胶。其微孔大小 $(1\sim 2)\times 10^{-7}\text{m}$,胶粒子的粒径在 $1\sim 2\times 10^{-8}\text{m}$ 。

实验结果显示气凝胶性能与相对组成和合成条件有关:NA与间苯二酚摩尔比在3:1至4:1之间,溶液酸度为 $0.15\text{ mol L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$,辐射吸收剂量在 $1200\sim 1800\text{ Gy}$ 之间,交联反应温度在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,气凝胶有较低的密度和较高的比表面积。

参 考 文 献

- 1 Kistler S S. J. Phys. Chem., 1932, 34, 52
- 2 Kistler S S. J. Chem., 1935, 79.
- 3 Nicolaon G A, Teichner S J. (a) Bull. Sol. Chim. Fr., 1968, 906. (b) US Pat. 3672833, 1972
- 4 Pajonk G M. Rev. Phys. Appl., 1989, 24, C4-13
- 5 Binker C J, Schaefer D W, Ashley C S. J. Non-Cryst. solids, 1982, 48, 47
- 6 Pekala R W. J. Mater. Sci., 1989, 24, 3221
- 7 Pekala R W, Alviso C T. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1990, 180, 791

POLY(N-HYDROXYMETHYL)ACRYLAMIDE-RESORCINOL AEROGEL MADE BY γ -RAY RADIATION

Wu Zhichao Zhang Manwei Zhang Zhicheng Chu Gaosheng

(*Dept. of Appl. Chem., University of Science and Technoloy of China, Hefei 230026*)

ABSTRACT A new organic aerogel made by γ -ray radiation is reported. The influence of absorption dose, crosslinking temperature, acidity of the solution and ratios of (N-hydroxymethyl)acrylamide to resorcinol has been studied. SEM and BET experimental revealed that there are $10\sim 100\text{ nm}$ particles and microhole in the structure of the aerogel.

KEYWORDS Radiation, Aerogel, (N-hydroxymethyl)acrylamide, Resorcinol