

用激光喇曼光谱研究甲基丙烯酸甲酯 的预辐射场外聚合

李 郁 王荫庭

(上海科技大学物理系, 上海 201800)

马瑞德 张启龙

(上海科技大学上海射线应用研究所, 上海 201800)

摘要 用激光喇曼光谱作探针, 实时跟踪甲基丙烯酸甲酯的预辐射聚合过程。以 1642 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 的喇曼谱带作为分析线对, 得到聚合的动力学曲线, 单体转化率达 86%。分析表明: 在甲基丙烯酸甲酯的本体自由基聚合过程中, 体系物理状态的变化影响了自由基的反应活性。

关键词 喇曼光谱, 预辐射聚合, 甲基丙烯酸甲酯, 动力学研究

辐射聚合是辐射化学中研究最多的方向之一, 自 70 年代以来有了很大的进展, 开发新的辐射聚合技术和工艺已日益受到重视, 预辐射聚合就是一种具有实际应用价值和发展前途的新聚合手段^[1]。预辐射过氧化物的形成和引发性能, 辐照条件如辐照剂量、温度等对聚合过程的影响, 是重要的研究课题, 常采用汞膨胀计来研究聚合过程^[2]。对预辐射甲基丙烯酸甲酯(MMA)所形成的过氧化物结构及引发活性已有研究^[3], 由于用汞膨胀计法只能从宏观上反映聚合进程, 缺少一个灵敏的探针来实时跟踪辐射场外聚合反应的全过程。本文用激光喇曼光谱方法研究 MMA 预辐射聚合的过程, 选择适当的喇曼谱带作为分析线, 计算得到其聚合的动力学曲线。

1 材 料 和 方 法

1.1 样品辐照和处理

样品 MMA 为上海珊瑚化工厂生产的聚合用单体, 使用时不另行处理。

将单体注入清洗过的玻璃样品管, 通入一定量空气以保证辐照容器内有足够量的氧。为减少单体在辐照过程中的挥发, 样品管上端接有冷凝装置。以恒温水浴控制辐照温度, 辐照温度为 18°C 。

辐射源为 ^{60}Co γ 射线源, 辐照剂量 $2.5 \times 10^4\text{ Gy}$, 剂量率 2.91 Gy/s , 辐照完成后在低温下保存样品。

将辐照过的样品接入真空系统, 用液氮冻结样品后抽真空, 然后解冻, 再冻结后抽真空。重复操作三次, 除去样品中溶解的氧, 在单体冻结情况下封管。

1.2 激光喇曼光谱测量

将辐照和处理过的单体样品置于自制的电加热炉中, 用热电偶监测样品温度, 实验中保持样品温度为 85°C , 定点测量喇曼光谱。

国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 初稿 1993-10-18, 修改稿 1994-03-06

喇曼光谱在 SPEX 1403 激光喇曼光谱仪上测量，配用 DATAMATE 计算机联机控制。采用 90° 方向散射配置。光谱扫描范围 100—1800 cm^{-1} ，步长 2 cm^{-1} ，积分时间 0.5 s。

光源为 Spectra Physics 的 164-08 型氩离子激光器，激光波长 514.5 nm，激光功率 600 mW。

2 结果 和 分 析

2.1 基本原理

在乙烯基单体的自由基聚合过程中，由高能射线作用下产生的初级自由基与氧形成过氧化物而得到保护，抑止了辐射场内聚合的发生。温度升高时，已生成的过氧化物又可分解为初级自由基引发聚合。在辐射场外去氧聚合的过程中，单体分子的双键打开了，同时形成一些新键，大多数键是保持不变的。由于与特定散射物质相联系的分子振动喇曼光谱谱带强度正比于该物质的浓度^[4]，只要通过实验选择合适的化学基团的喇曼谱带作为分析线，就可以实时监测整个聚合反应的过程。

为了考察 MMA 喇曼光谱中人们感兴趣的化学基团的特征谱带在聚合反应中的变化，在表 1 列出单体和聚合物的主要谱带频率及其振动模式，同时给出聚合不同阶段 MMA 的喇曼光谱图。

Tab 1. Frequency and vibrational mode of principal Raman spectra of MMA and PMMA

Frequency/ cm^{-1}		Vibrational mode ^[5]
MMA	PMMA	
600	600	$\nu_1(\text{C}), \nu_8(\text{C}-\text{C}-\text{O})$
832	814	$\nu_9(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1640	1642	$\nu(\text{>C}=\text{C}<)$
1720	1726	$\nu(\text{>C}=\text{O})$

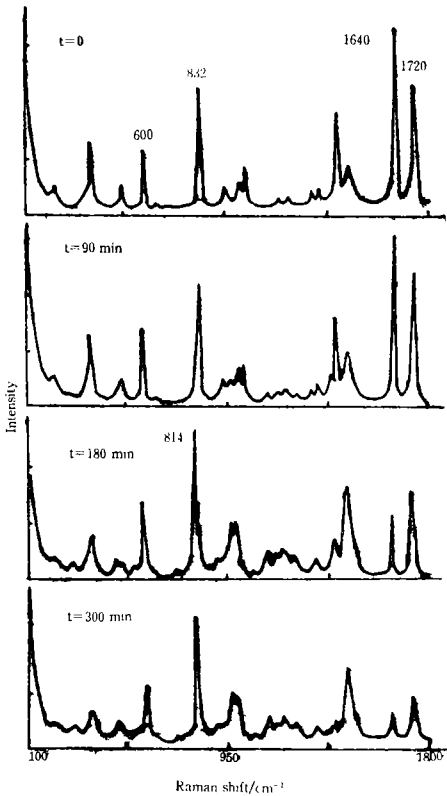


Fig 1. Raman spectra obtained during the course of preirradiation polymerization of MMA $T_P = 85^\circ\text{C}$

2.2 预辐射形成的活性粒子，在辐射场内不引发体系聚合

辐照前后 MMA 的喇曼光谱图中，谱带数量、频率、形状和相对强度没有明显变化。说明在辐射场内，MMA 在高能射线作用下产生的初级自由基未引发聚合，而是形成了过氧化物被保护起来。虽然对辐射产生的过氧化物结构已有研究报道，但因形成交替过氧化物及无规过氧化物共聚体的浓度甚低，在辐照后 MMA 的喇曼谱图中(图 1 中 $t = 0$ 时)，700 cm^{-1} —900 cm^{-1} 范围附近未出现过氧化物的 $\nu_{\text{O}-\text{O}}$

特征谱带。

2.3 MMA 的主要喇曼特征谱带与单体或聚合物浓度的关系

1640 cm⁻¹ 处的谱带归属于 C=C 双键伸缩振动模。在聚合过程中，由于单体双键逐步打开，该谱带强度随之不断下降，所以 C=C 双键谱带的强度可以作为确定存在单体量的探针。

谱图中 1720 cm⁻¹ 谱带归属于 C=O 伸缩振动模。整个聚合过程中，C=O 键不参于反应，其谱带强度应保持不变，Ben Chu^[6]曾选择该谱带作为内标，研究热聚合反应中相关谱带的强度变化。



600 cm⁻¹ 的谱带被指认为 C 基团的振动模。虽然该基团与双键碳相连，但在聚合反应中未出

现谱带频移。考察该谱带的强度变化，发现它与聚合反应进程中体系的总体光谱强度变化相关联，可以作为定量研究的参考谱带。

对聚合过程的实时跟踪，发现光谱的另一显著变化是：单体中被指认为 C—O—C 对称伸缩振动模的 834 cm⁻¹ 谱带，其强度随单体转化率的增大而减小，同时在 814 cm⁻¹ 处出现新谱带，其强度随聚合反应时间的增加而增大。

由于分子中基团的振动不可能是孤立的，它受分子所处化学环境的影响而产生一定的频率位移。所以可从特征喇曼频率及其位移来判断各种基团的存在以及它周围化学环境的变化情况。预辐射 MMA 在场外加热，原先形成的过氧化物开始分解，引发单体聚合，这时 C=C 双键打开，分子链加长，C—O—C 基团所处的作用力场的变化，使其振动频率向低波数方向移动，在 PMMA 中为 814 cm⁻¹。与 MMA 中的 834 cm⁻¹ 相比，有明显的频移，因此，814 cm⁻¹ 处谱带强度也反应了体系中聚合物的含量。

2.4 定量研究谱带的选择

从对 MMA 的主要喇曼谱带的讨论出发，考察聚合过程中喇曼光谱的变化，可以看到随单体转化率的增大，体系整体粘度增大，并伴有一定程度的混浊，使光谱的总体强度有所下降。为此，在表征单体浓度的 1642 cm⁻¹ 谱带和 834 cm⁻¹ 谱带中，选择强度较大且无谱带交迭的 1642 cm⁻¹ 谱带作为分析线，来表示存在的单体量。

为排除激光功率波动及样品混浊对测量的影响，还应选择合适的谱带作参考线。经过实验比较，用 600 cm⁻¹ 谱带作参考线，计算相对强度，所得到的聚合动力学曲线符合反应的实际过程。

2.5 MMA 聚合的动力学曲线

单体的转化率表示为： $P = (\text{已反应单体总量} / \text{单体总量}) \times 100\%$

预辐射单体形成的过氧化物，源于单体，是本体聚合，可以把聚合起始时的转化率设为 0，以此时两谱带强度之比 I_{1642}/I_{600} 作为单体总量，分别计算不同时间的单体转化率。

Tab 2. Relation between conversion and time during the preirradiation polymerization of MMA

Time/min	0	60	90	120	180	210	240	270	300
I_{1642}/I_{600}	3.14	2.64	2.35	1.99	0.83	0.55	0.49	0.46	0.44
Coverison/%	0	16	25	37	74	82	84	85	86

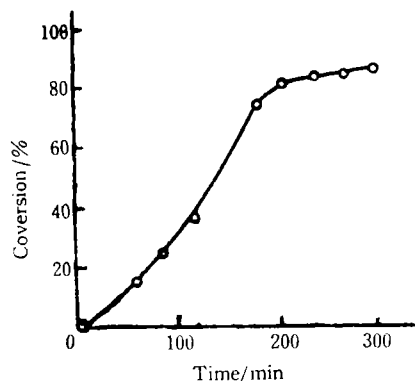


Fig 2. Preirradiation polymerization progress of MMA $T_p = 85^\circ\text{C}$

单体转化率在有限时间内难以达到最大值。

刘钰铭教授生前十分关注本课题进展, 谨以本文表示纪念。

参 考 文 献

- 1 刘钰铭. 化学通报, 1973, (3): 37
- 2 Liu Yuming, Yang Yueqi, Ma Zueteh. Radiat. Phys. Chem., 1987, 30(3): 215
- 3 刘钰铭, 马晓华, 马瑞德. 上海科技大学学报, 1989, 12(1): 66
- 4 Long D A. Raman Spectroscopy Chap. 7, Mc Graw-Hill, New York. 1977
- 5 Willis H A, Zichy V J I, Hendra P J. Polymer, 1969, 10(9): 737
- 6 Chu Ben, Lee Day-chyuan. Macromolecules, 1984, 17(4): 926

INVESTIGATION ON PREIRRADIATION POLYMERIZATION OFF-SOURCE OF MMA BY LASER RAMAN SPECTRA

Li Yu Wang Yingting

(Department of Physics of Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 201800)

Ma Zueteh Zhang Qilong

(Shanghai Institute of Applied Radiation, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 201800)

ABSTRACT The preirradiation polymerization process off-source of methylmethacrylate (MMA) was monitored in real-time by laser Raman probe. The characteristic Raman peaks of 1642 cm^{-1} and 600 cm^{-1} have been used as analytical lines to obtain the polymerization kinetic curve. The conversion of monomer was up to 86%. Analysing the results showed that the change in physical state of the system has effect on the activation of free radicals.

KEYWORDS Raman spectra, Preirradiation polymerization, Methylmethacrylate, Kinetic study