

· 研究简报 ·

一种水溶性可聚合敏化剂 N-甲基丙烯酰-N'- 嘧啶哌嗪敏化的丙烯酰胺光聚合*

高青雨 杨更须 张福莲 张举贤

李福绵

(河南大学化学化工系 开封 475001)

(北京大学化学系 北京 100871)

关键词 N-甲基丙烯酰-N'-嘧啶哌嗪, 丙烯酰胺, 水溶性光敏剂, 光聚合

水溶性高聚物是一类被人瞩目的高分子化合物, 由于是以水作溶剂, 无污染, 价廉而安全, 以及高聚物水溶液所表现的某些特殊性能如增稠、絮凝等在各产业部门的使用很受欢迎^[1-2]。特别在油田强化采油方面所应用的超高分子量聚丙烯酰胺更是人所周知^[3]。水溶性高分子常以水溶性单体的水溶液直接聚合来制备。为此, 设计和合成新型水溶性光敏剂的工作, 特别是制备较高分子量水溶性高聚物的引发体系的研究, 还有待探寻。

我们曾报道过含脂肪叔胺的丙烯酰衍生物与过硫酸盐所构成的氧化还原引发体系引发丙烯酰胺的聚合, 可以获得分子量在 10^5 — 10^7 数量级的超高分子量聚丙烯酰胺^[4-7]。我们发现含嘧啶基团丙烯酰衍生物, N-甲基丙烯酰-N'-嘧啶哌嗪(MPMP) 除能和过硫酸钾构成氧化还原引发体系外, 还与我们所报道过的 8-丙烯酰氧喹啉^[8], N-丙烯酰-N'-苯基哌嗪^[9]一样, 能够做为油溶性光敏剂敏化烯类单体的聚合。由于 MPMP 本身及其聚合物皆能溶于水, 它还可以做为水溶性光敏剂以敏化水溶性烯类单体的聚合, 本文研究了以其敏化的丙烯酰胺水溶液光聚合反应。

丙烯酰胺在水中的光聚合动力学测定是以体积约为 3 ml 的膨胀计跟踪, 在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 超级恒温水浴进行的, 以 300 W 高压汞灯通过 K_2CrO_4 溶液过滤的光为光源。聚合前用高纯氮排氧。荧光光谱用日立 850 型荧光分析仪测定。分子量用粘度法以下式计算 $[\eta] = 3.37 \times 10^{-4} M_w^{0.66}$ 。

1 MPMP 的吸收光谱

MPMP 在水中的紫外吸收光谱如图 1 所示, 在 305nm 处有最大吸收峰, 其消光系数 ϵ 为 2×10^3 。为保证聚合体系的低吸收以使体系处于相同的聚合条件, MPMP 浓度需低于 $5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 。

2 MPMP 敏化的丙烯酰胺光聚合

MPMP 和 AQ、APP 一样能引发油溶性烯类单体的聚合。由于 MPMP 又能溶于水, 因而又能敏化丙烯酰胺在水中的光聚合。图 2 是丙烯酰胺水溶液光聚合的转化率对时间关系图, 可以看出, 8h 后的转化率近乎达到 100%。其光聚合动力学是将转化率控制在 5% 以下测定的。

在 30°C 下, 以水作溶剂, 固定 $[\text{AAm}] = 1.0 \text{mol/l}$, 在 0.5 — $2.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 范围内改变 MPMP 浓度, 进行 AAm 聚合, 以 MPMP 浓度的对数对聚合速率 (R_p) 对数作图,

* 1994-05-24 收稿; 国家自然科学基金资助项目

得图3直线1,其斜率为0.36,即 $R_p \propto [\text{MPMP}]^{0.36}$ 。

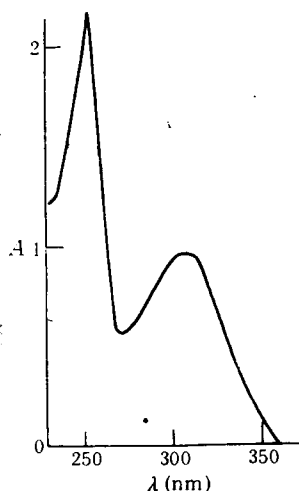


Fig. 1 Absorption spectrum of MPMP in H_2O

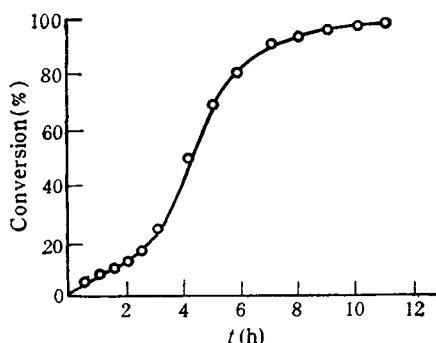


Fig. 2 Time-conversion plot of photopolymerization of AAm in H_2O initiated by MPMP

在 30°C 和 $[\text{MPMP}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 下,于 $0.75\text{--}1.5 \text{ mol/l}$ 范围内改变 AAm 浓度,以 AAm 浓度的对数与 R_p 对数关系为示于图3的直线2,其斜率为0.88,即 $R_p \propto [\text{AAm}]^{0.88}$ 。

由此得到以 MPMP 敏化 AAm 光聚合的动力学关系为:

$$R_p \propto [\text{MPMP}]^{0.36} [\text{AAm}]^{0.88}$$

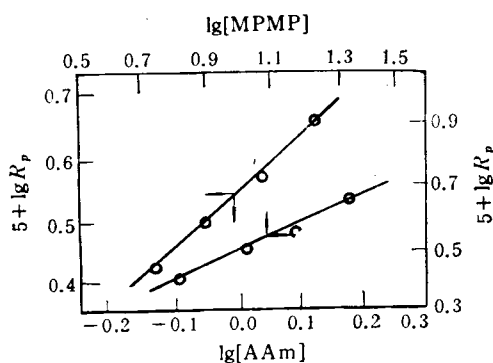


Fig. 3 $\lg R_p$ vs $\lg[\text{MPMP}]$ or $\lg[\text{AAm}]$ plot of photopolymerization of AAm sensitized by MPMP 1: $\lg R_p - 5 + \lg[\text{MPMP}]$; 2: $\lg R_p - \lg[\text{AAm}]$

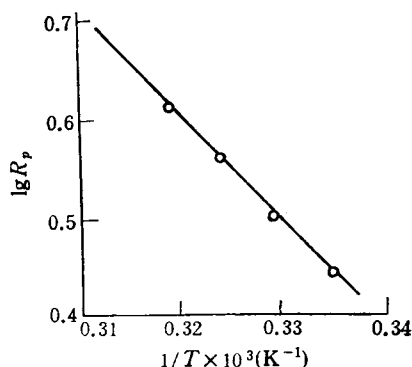


Fig. 4 $\lg R_p$ vs $1/T$ plot of photopolymerization of AAm sensitized by MPMP

固定 $[\text{MPMP}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{AAm}] = 1.0 \text{ mol/l}$, 在 $25\text{--}40^\circ\text{C}$ 温度范围内测得的 R_p 对数与温度倒数关系图如图4,由其斜率据 Arrhenius 公式算出的表现活化能 E_a 为 5.02 Kcal/mol (20.98 KJ/mol),与一般光聚合的 E_a 相当。

3 聚合条件对聚合物 PAAm 分子量的影响

Tab.1 The influence of photopolymerization condition on the molecular weight of obtained polyacryamide

$[\text{MPMP}] \times 10^{-4}$ (mol/l)	$[\text{AAm}]$ (mol/l)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	$M_w \times 10^{-5}$
0.5	1.0	30	4.97
1.0			3.65
1.5			2.84
2.0			2.47
1.0	0.8	30	2.30
	1.0		3.65
	1.5		4.52
	2.0		5.44
1.0	1.0	25	4.89
		30	3.65
		35	2.97
		40	2.66

将 PAAm 水溶液多次用甲醇沉淀、洗涤后,常温下真空干燥,用粘度法测其分子量,

聚合条件与 PAAm 分子量关系如表 1 所示,可以看到,聚合物分子量随光敏剂 MPMP 浓度的增大而减少,但浓度过大则所得高聚物为不溶性。随单体 AAm 浓度的增大而增大,随聚合温度的升高而降低。这与一般自由基聚合规律相符合,所得 PAAm 分子量上百万(10^6)表明可能是这种含有嘧啶残基的单体具体有引发和聚合的双重作用,在其参与聚合时又有轻度交联作用。这种现象可以通过加大 MPMP 用量而能产生凝胶来得到证明。

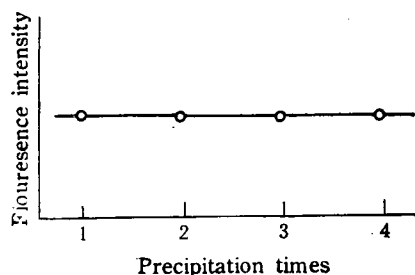


Fig. 5 Precipitation times vs fluorescence intensity

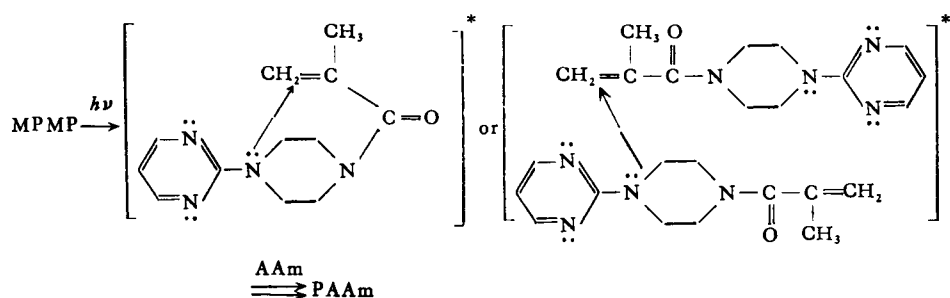
4 MPMP 敏化的 PAAm 的荧光分析

以 MPMP 敏化的 AAm 光聚合所得聚合物 PAAm 用甲醇多次沉淀以除去存在的杂质,然后测其荧光,提纯后的 PAAm 和 P(MPMP) 一样,也在 405nm 处出现荧光,而且其强度不随沉淀次数而改变如图 5 所示,而无 P(MPMP) 残基的 PAAm 则无荧光。

由此可以确定 PAAm 链中含有 P(MPMP) 残基,同时还证明了 MPMP 敏化 AAm 光聚合时,不仅参与 AAm 光聚合的引发反应,而且还参与 AAm 的光聚合反应,而自身也进入 PAAm 链中。

5 关于引发机理探讨

关于 MPMP 的合成、聚合、荧光光谱,我们曾进行了研究,由于 MPMP 是分子中含有缺电子的双键又含有给电子的芳香叔胺生色基团的可聚合芳香叔胺,在紫外光激发后,形成激基合物,鉴于 MPMP 表现有荧光结构自猝灭现象,以及 MPMP 自身能够光聚合的事实^[10],AAm 在 MPMP 作光敏剂下的光聚合引发机理可能是:



即 MPMP 分子内或分子间在紫外光照射下形成激基复合物, 经过质子转移产生自由基进而引发 AAm 的聚合。又由于 MPMP 可以被其它缺电子的烯类单体所猝灭, 所以 MPMP 敏化 AAm 光聚合的主要途径可以认为是 MPMP 和 AAm 所形成激态复合物所产生的初级自由基引发 AAm 及 MPMP 的自身聚合, 而 MPMP 的哌嗪环上碳原子形成的自由基则引起支化反应, 从而得到高分子量的 PAAm。

参 考 文 献

- [1] McCormick CL, Bock T, Schulz DN, *Encyclopedia of polym Sci and Technol*, 1990, 17:730
- [2] Morgan SE, McCormick CL, *Prog Polym Sci*, 1990, 15:103
- [3] Thomas WM, Wang DW, *Encyclopedia of polym Sci and Technol*, 1985, 1:211
- [4] 张贞裕, 周浩然, 李福绵. 高分子学报, 1987, (2): 149
- [5] 张贞裕, 祖春兴, 李福绵. 高分子学报, 1990, (5): 623
- [6] 高青雨, 张举贤, 李福绵. 高分子学报, 1994, (3): 356
- [7] 张贞裕, 于春梅, 李福绵. 高分子学报, 1991, (4): 415
- [8] 张举贤, 高青雨, 李福绵. 高分子学报, 1990, (2): 249
- [9] 陈双基, 李福绵. 高分子学报, 1989, (5): 628
- [10] 高青雨, 张举贤, 李福绵. 高分子学报, 1992, (5): 726

PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE
SENSITIZED BY WATER-SOLUBLE POL-
YMERISABLE PHOTSENSITIZER
N-METHACRYLYL-N'-PYR-
IMIDINOPIPERAZINE

GAO Qingyu, YANG Gengxu, ZHANG Fulian, ZHANG Jiuxian
(*Department of Chemistry and Engineering, Henan University, Kaifeng 475001*)

LI Fumian
(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The photopolymerization of acrylamide (AAM) was studied by using N-methacrylyl-N'-pyrimidinopiperazine (MPMP) as sensitizer under UV irradiation. The photopolymerization rate of AAM in water with MPMP as sensitizer is proportional to 0.36th power of MPMP concentration and 0.88th power of AAM concentration. The overall activation energy for the polymerization is determined to be 5.02 Kcal/mol. A super-high MW (10^7) of PAAm are obtained. The MW is decreased with both the increasing of MPMP concentration and the raising of polymerization temperature, and increased with the increase of AAM concentration. Fluorescent analysis indicates that MPMP not only initiates the photopolymerization of vinyl monomers, but also enters into the polymer chains.

Key words N-methacrylyl-N'-Pyrimidinopiperazine, Acrylamide, Water-soluble Sensitizer, Photopolymerization