

· 研究简报 ·

N-甲基丙烯酰-N'-嘧啶哌嗪与过硫酸钾 引发体系引发的丙烯酰胺聚合*

高青雨 张福莲 杨更须 张举贤

(河南大学化学化工系, 开封, 475001)

李 福 绵

(北京大学化学系, 北京, 100871)

关键词 N-甲基丙烯酰-N'-嘧啶哌嗪、可聚合芳香叔胺、氧化还原引发体系、超高分子量聚丙烯酰胺

由于石油工业、造纸工业以及工业污水处理的需要, 寻求制备超高分子量水溶性聚丙烯酰胺及其衍生物等的工作甚被关注^[1]. 制备超高分子量聚合物的方法很多, 通过选择适当的引发体系以制备超高分子量水溶性高聚物是简便可行的途径. 张贞浴等^[2-4]曾用一些水溶性的可聚合脂肪族叔胺, 如N-(N', N'-二甲氨基亚甲基)甲基丙烯酰胺 (DMAMMA)、甲基丙烯酸 N, N-二甲氨基乙酯 (DMAEMA)、甲基丙烯酸-2-N-吗啉乙酯 (MPEMA)、甲基丙烯酸-2-N-吗啉异丙酯 (MPIPMA) 等一系列含叔胺基功能性单体与过硫酸盐体系引发丙烯酰胺的聚合, 得到分子量高达上千万的水溶性聚丙烯酰胺. 李旺金等用 DMAEMA 与过硫酸盐构成的引发体系引发含有吡咯烷酮残基丙烯酸酯, 得到分子量高达数百万的聚合物^[5]. 我们曾合成了含有嘧啶杂环残基的丙烯酰衍生物 N-甲基丙烯酰-N'-嘧啶哌嗪 (MPMP), 报道了这种含有生色基团的可聚合芳香叔胺的荧光性质和敏化丙烯腈光聚合的光化学行为^[6, 7], MPMP 既溶于普通有机溶剂, 亦溶于水. 本文主要报道了 MPMP 与过硫酸钾构成的氧化还原体系引发丙烯酰胺在水溶液中的聚合.

丙烯酰胺的水溶液聚合反应是以体积约为 3ml 的膨胀计跟踪, 在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温槽中进行的. 聚丙烯酰胺的分子量是用粘度法以水作溶剂测定按下式计算的:

$$[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M^{0.66} (\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})^{[8]}$$

1. 聚合反应速率与过硫酸盐浓度关系

在 40°C 下, 固定单体浓度 $[\text{AAm}] = 1.0 \text{ mol/L}$, $[\text{MPMP}] = 2.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 在 $1.47 - 7.35 \times 10^{-4}$ 范围内改变过硫酸钾浓度进行丙烯酰胺的水溶液聚合, 由聚合转化率与时间作图, 直线的斜率得到反应速率 R_p , 以 $\lg R_p$ 对 $\lg [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 作图得如图 1 直线 1 所示的直线关系, 其斜率为 0.49 即 $R_p \propto [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{0.49}$

* 1992 年 12 月 18 日收到; 河南省自然科学基金资助课题

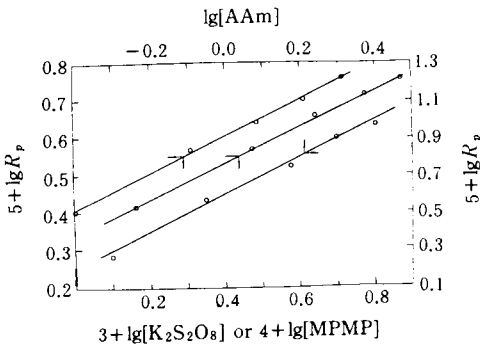


Fig.1 $\log R_p$ versus $\log [K_2S_2O_8]$, $\log [MPMP]$ and $\log [AAm]$ Plot

1: $\log [K_2S_2O_8]$; 2: $\log [MPMP]$; 3: $\log [AAm]$

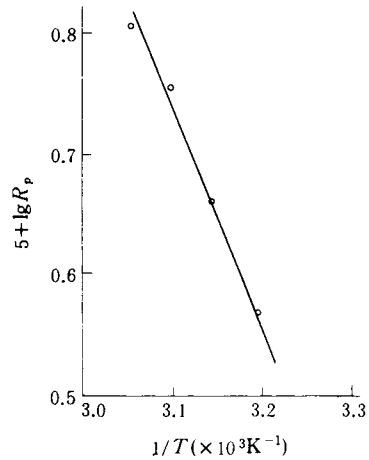


Fig.2 $\log R_p$ versus $1/T$ Plot

2. 聚合反应速率与 MPMP 浓度关系

固定 $[K_2S_2O_8] = 2.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[AAm] = 1.0 \text{ mol/l}$, 在 $1.02 - 5.10 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 范围内改变 MPMP 浓度, 测定 40°C 下不同 MPMP 浓度下的 AAm 聚合转化率对时间的关系. 从由此得到的 R_p 对数对 $[MPMP]$ 对数作图, 测得图 1 直线 2 所示的关系, 其斜率为 0.47, 表明 $R_p \propto [MPMP]^{0.47}$

3. 聚合反应速率与丙烯酰胺浓度关系

在 40°C 下, 固定 $[K_2S_2O_8] = 2.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[MPMP] = 2.04 \text{ mol/l}$, 在 $0.5 - 2.50 \text{ mol/l}$ 浓度范围内, 改变 $[AAm]$ 进行 AAm 聚合, 所得的聚合速率 R_p 对数和单体浓度 $[AAm]$ 对数呈如图 1 直线 3 所示的关系, 其斜率为 0.97 表明 $R_p \propto [AAm]^{0.97}$

由此得到 MPMP - $K_2S_2O_8$ 所构成的引发体系引发的丙烯酰胺聚合速度方程近似地可用下式表示:

$$R_p \propto [K_2S_2O_8]^{0.49} [MPMP]^{0.47} [AAm]^{0.97}$$

这与一般叔胺 - 过氧化物引发体系引发烯类单体聚合的速度方程相仿.

4. 聚合反应速率与聚合温度的关系

固定 $[AAm] = 2.0 \text{ mol/l}$, $[K_2S_2O_8] = 2.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[MPMP] = 2.04 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, 在 $40 - 55^\circ\text{C}$ 范围内改变反应温度, 测得在不同温度下的聚合速率 R_p , 以其对数对温度倒数作图, 则得图 2 所示的直线, 由其斜率和阿尔尼乌斯公式计算出的丙烯酰胺聚合表观活化能 E_a 为 5.6 kJ/mol (10.9 kcal/mol). 这与我们先前所报道的可聚合脂肪叔胺 - 过氧化物引发体系的 E_a 相近. 鉴于较低的聚合表观活化能及符合一般的氧化还原聚合动力学公式, 以 MPMP - $S_2O_8^{2-}$ 引发 AAm 的水溶液聚合属于自由基氧化还原引发历程^[9].

5. 聚合条件对聚丙烯酰胺分子量的影响

和其它可聚合叔胺相似, 以 MPMP 与 $K_2S_2O_8$ 体系引发的丙烯酰胺水溶液聚合,

Tab.1 E_a of AAm polymerization initiated by polymerizable aliphic tertiary amines and persulfate systems

Polymerizable amines	Chemical formula	E_a (kcal/mol)	Ref.
DMAEMA	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	8.7	[2]
DMAMMA	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	9.2	[2]
MPIPMA	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \diagup & \diagdown \\ & \text{O} \end{matrix}$	11.1	[3]
MPEMA	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \diagup & \diagdown \\ & \text{O} \end{matrix}$	13.6	[4]
MMMA	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \diagup & \diagdown \\ & \text{O} \end{matrix}$	13.4*	[4]
MPMP	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{N}\begin{matrix} \diagup & \diagdown \\ & \text{N} \end{matrix}-\text{N}\begin{matrix} \diagup & \diagdown \\ & \text{N} \end{matrix}$	10.9	Found

* Combined with Lpo

可得到分子量高达上千万的超高分子量聚合物，表 2 为聚合条件与分子量的关系

Tab.2 The mfluence of polymerization condition on the molecular weight for PAAm

[MPMP] × 10 ⁴ (mol/l)	[AAm] (mol/l)	Temperature (℃)	[K ₂ S ₂ O ₈] × 10 ³ (mol/l)	[AA] (mol/l)	$\overline{M}_w \times 10^{-7}$	[η] (dl/g)
2.8	1.0	40	1.0	0	1.26	18.11
4.8					1.14	16.95
7.2					0.73	12.62
9.6					0.55	10.69
4.8	0.5	40	1.0	0	0.92	14.71
	1.0				1.14	16.95
	2.0				1.43	19.69
4.8	1.0	30	1.0	0	1.21	17.63
		40			1.14	16.95
		50			0.74	12.75
4.8	1.0	40	1.0	0.73		15.85
				1.46		14.18
				2.19		11.58

由表 2 可以看出, 聚合条件对聚合物的分子量影响甚大, PAAm 分子量随 [MPMP] 的增大而降低, 随 [AAm] 增大而增大, 随温度的升高而降低, 这符合一般自由基规律. 所得 PAAm 的分子量达上千万表明可能是这种含有嘧啶残基的单体具有引发和参与聚合的双重作用, 在其参与聚合后又有如下所示的轻度交联所致. 这种现象可以通过加大 MPMP 用量而能产生凝胶来得到证明. 与丙烯酸共聚, 也得到 $[\eta]$ 很大的共聚物.

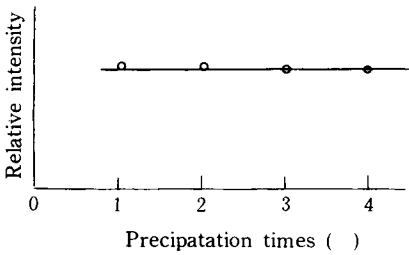


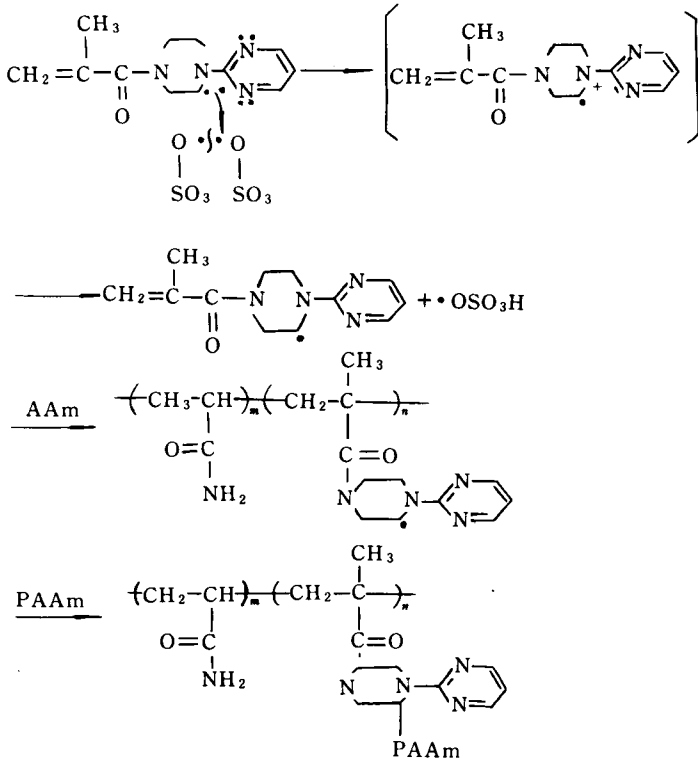
Fig.3 Fluore scence intensity versus precipitation times

6. 聚合物的荧光分析

将聚合物水溶液用甲醇沉淀多次, 每次留样真空干燥, 然后溶解测其荧光, 发现 PAAm 和 MPMP 一样, 也在 405nm 处出现荧光峰, 而且强度不随沉淀次数而改变, 如图 3 所示. 而只用 $K_2S_2O_8$ 引发得到的聚合物则无此现象, 这说明 PAAm 链中含有 MPMP 残基, 即说明 MPMP 不仅参与引发反应, 而且还参与聚合反应而自身进入聚合物链中.

7. 引发机理

因 MPMP 是可聚合芳香叔胺, 它与 $K_2S_2O_8$ 所构成的氧化还原引发体系引发机理应与 DMAEMA- $K_2S_2O_8$ 引发机理相似^[4-5].



产生的初级自由基引发 AAm 及 MPMP 的自身聚合, 而 MPMP 的芳叔胺基碳原

子自由基引起支化,从而得到高分子量的 PAAm.

参 考 文 献

- [1] Morgan, S. E., McCormick, C. L., *Progress in polymer Sci.*, **1990**, 15, 103
- [2] 张贞浴、周浩然、汪爱蓉、李福绵, 高分子学报, **1987**, (2)149
- [3] 张贞浴、祖春兴、乔丽艳、李福绵, 高分子学报, **1990**, (5) 623
- [4] 张贞浴、于春梅、张 勇、李福绵, 高分子学报, **1991**, (4) 415
- [5] 李旺金、黄 兰、李福绵, 高分子学报, **1993**, (1)
- [6] 高青雨、张举贤、李福绵, 高分子学报, **1992**, (5) 628
- [7] 高青雨、张举贤、李福绵, 高分子学报, **1992**, (6) 726
- [8] 冯新德, 《高分子合成化学》, (上), 科学出版社, **1981**
- [9] Mark, H. F., Gaylord, N. G., Bikales, N. M., ed., "Encyclopedia of Polymer Science & Technology" 5th. Ed., (2), 213

POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE BY USING INITIATION SYSTEM CONSISTING OF N-METHACRYLOYL-N'-PYRIMIDINOPIPERAZINE AND PERSULFATE

GAO Qingyu, ZHANG Fulian, YANG Gengxu, ZHANG Juxian

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, 475001)

LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

Aqueous solution polymerization of acrylamide (AAm) was demonstrated by using initiation system consisting of N-methacryloyl-N'-pyrimidinopiperazine (MPMP) and persulfate (KPS). The polymerization rate equation was obtained to be

$$R_p = K_p [\text{MPMP}]^{1/2} [\text{KPS}]^{1/2} [\text{AAm}]^{1.0}$$

The overall activation energy for the polymerization was calculated by Arrhenius equation to be $E_a = 5.6 \text{ KJ/mol}$. The redox nature for the polymerization was clarified. A super high molecular weight up to 10^7 of PAAm was obtained by using this initiation system. From the fluorescent analysis, it was confirmed that MPMP not only acted as a component of the redox system, but also entered into the acrylamide polymer chains.

Key words N-Methacryloyl-N'-pyrimidinopiperazine, Polymerization, Redox initiation system, Acrylamide, Super high molecular weight polyacrylamide