

光引发 N-乙基吡咯烷酮在嵌段聚醚聚氨酯酯膜上接枝聚合的研究*

哈鸿飞 刘先勇 吴季兰

(北京大学技术物理系)

杨福良 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

本文研究了在碱性介质中,氮气氛围下 N-乙基吡咯烷酮 (N-VP) 在嵌段聚醚聚氨酯 (SPEU) 膜上的接枝聚合。测定了接枝率与接枝液中 N-VP 单体浓度、光照时间、催化剂浓度等条件的关系。测定了接枝后 SPEU 膜的吸水性,并用扫描电镜对膜表面进行了观察,对碱性介质中的接枝机理进行了初步探讨。

关键词 嵌段聚醚聚氨酯、N-乙基吡咯烷酮,光接枝反应、接枝共聚

嵌段聚醚聚氨酯 (SPEU) 是一种良好的医用高分子材料。人们曾用化学引发^[1]、光引发^[2]和 γ 射线辐射引发^[3]等方法将丙烯酰胺一类亲水性单体接枝到 SPEU 膜上,不同程度地改善了 SPEU 的生物相容性。

我们曾用予溶胀 γ 辐射接枝的方法将亲水性单体 N-乙基吡咯烷酮 (N-VP) 成功地接枝在 SPEU 膜上^[4]。值得注意的是,在上述接枝体系所需吸收剂量较高 ($\sim 2 \times 10^7$ 拉德),而且只有在碱性介质中才能得到满意的结果。其他骨架结构的聚合物如聚乙烯、聚丙烯等辐射接枝的效率却为酸性介质所促进^[5,6]。

为进一步研究 SPEU 膜上接枝时酸碱性的影响,本文研究了光引发 N-VP 在 SPEU 膜上的接枝聚合。初步讨论了介质酸碱度对辐射和光引发接枝的影响及光敏化机理。

实 验 部 分

1. 基膜和试剂

嵌段聚醚聚氨酯的合成,膜的制备及预处理见文献[3、7]。N-乙基吡咯烷酮,进口分装,减压蒸馏纯化。其他试剂皆分析纯,未经纯化处理。

2. 光源、光接枝条件及接枝膜后处理

紫外灯: 25 瓦低压汞灯,上海科艺仪器厂。日光灯: 40 瓦日光灯。将净化过的基膜称重 (W_0) 约 20 毫克放入盛有 10ml 接枝液的玻璃试管中,通高纯氮 15 分钟后封管。在距灯源 1 厘米处, 25℃ 下照射一定时间后,开管取膜,先用蒸馏水充分洗涤,再用蒸馏水煮沸 30 分钟。冷却后取出膜, 50℃ 真空干燥至恒重 (W_d)。用下式计算接枝率。

$$\text{接枝率}(\%) = [(W_d - W_0)/W_0] \times 100$$

* 1985 年 12 月 31 日收到。

3. 接枝膜性质的测定

1. 吸水性 将接枝膜浸在恒温 25℃ 蒸馏水中, 不同时间后取出, 用擦镜纸吸去表层水份后称重 (W_s)。当吸水饱和时可算出饱和吸水率。

$$\text{吸水率}(\%) = [(W_s - W_d)/W_d] \times 100$$

2. 膜表面接枝物形状的观察用 S₄-10 型扫描电镜仪(北京大学电镜实验室)。

结 果 与 讨 论

1. 接枝条件的选择

1. 介质酸碱度和氧的影响 接枝液中单体 N-VP 的浓度为 30%, 光敏引发剂 N, N-二甲基对甲苯胺 (DMT) 浓度为 5×10^{-2} mol。体系酸碱度用加入 NaOH 或 H₂SO₄ 水溶液加以调节, 碱性溶液中 NaOH 浓度一般为 5×10^{-2} mol。N-VP 在 SPEU 膜上光引发接枝时介质酸碱度, 光敏引发剂与氧的影响见表 1。

表 1 光敏引发剂、介质酸碱性与氧对接枝共聚的影响

光敏引发剂	酸碱度	管内气体	照射时间 (h)	接枝率(%)
无	pH > 10	高纯氮	2	0.0
有	pH ~ 4	高纯氮	4	0.0
有	pH ~ 7	高纯氮	2	40.0
有	pH > 10	高纯氮	2	116.0
有	pH > 10	空气	4	0.0

从表 1 看出 N-VP 在 SPEU 膜上的光引发接枝必须有光敏引发剂 DMT 存在, 氧有明显的阻聚作用, 酸性介质中接枝聚合基本上不发生, 中性介质接枝率较低, 只有在碱性介质中才能得到较好的接枝效果。日光灯作光源与紫外灯有相似的结果, 只是接枝率更低些。下面的实验结果未经注明者都以紫外灯做光源。

芳香叔胺通常被认为是烯类聚合的缓聚剂, 但它又是典型的电子给体, 在有电子受体单体时, 可以通过光引发激发态电荷转移络合物催化聚合反应^[9]。本实验中, DMT 是光敏引发剂。可设想它是通过激发态电荷转移络合物而引发光接枝聚合, 因此, 只是在碱性介质中才有效, 而在酸性介质中由于 DMT 以盐的形式存在而失去光敏引发作用。

2. 接枝液中 DMT 浓度对接枝率的影响 图 1 给出了 DMT 浓度与接枝率的关系 (实验条件同上)。它与一般的光引发聚合反应十分相像: 通过一个峰值后, 光敏引发剂浓度再增加, 接枝率反而下降, 这主要是由于光聚合转化率与吸光强度成正比, 而吸光强度又与光敏引发剂浓度和光程 (体系厚度) 有关。通常只有在很低的光敏引发剂浓度时转化率才正比于光敏引发剂浓度的 0.5 次方; 而较高浓度时, 由于笼效应和激发态自淬灭增加而使聚合速度下降, 光敏引发剂指数下降为负值。

3. 光照时间对接枝率的影响 在上述实验条件下, 将接枝体系置于暗处, 24 小时内未观察到接枝现象。放在距 40 瓦日光灯 1 厘米处, 两小时照射可得到 15% 的接枝率, 而以紫外灯为光源则很容易得到较高的接枝率, 接枝率随照射时间而增加 (见图 2)。当接枝率大于 300% 时, 膜变得很脆, 机械强度下降。本实验中一般照射时间选用 2 小时, 接枝

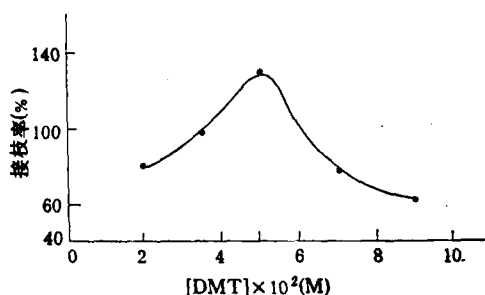


图1 DMT 浓度与接枝率的关系

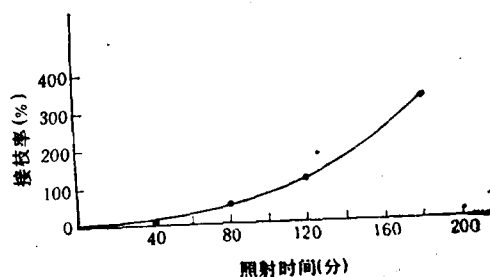


图2 照射时间与接枝率曲线

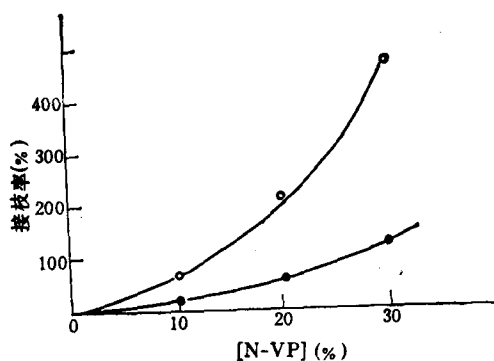
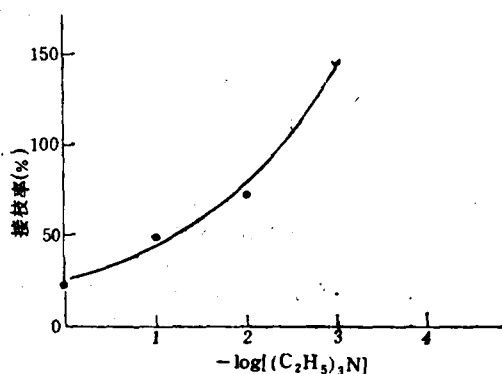
图3 接枝率与接枝液中 N-VP 浓度的关系
○ 光照 4h; ● 光照 2h

图4 三乙胺浓度与接枝率的关系

率在 110% 左右,这时接枝膜仍能保持弹性。

4. 接枝液中 N-VP 浓度对接枝率的影响 接枝液中 N-VP 浓度与接枝率的关系见图 3。从图 3 可看出接枝率随接枝液中单体 N-VP 浓度的增加而迅速增加。

5. 有机碱三乙胺对接枝率的影响 以有机碱三乙胺代替 NaOH 调节接枝液碱性, 结果如图 4, 表明三乙胺可以代替 NaOH, 但浓度宜控制在 $1 \times 10^{-2} \text{mol}$ 以内。

2. 接枝膜性质的测定

1. 吸水性 测定了不同接枝率膜与饱和吸水率的关系(图 5), 结果表明, 不同接枝率的膜在水中只需 5 分钟即可吸附饱和, 而吸水率与接枝率增加有近似的直线关系

2. 接枝膜表面形态 用扫描电镜观察了接枝膜的表面结构(图 6), 接枝膜有粗糙、凸起的表面, 而基则很平滑。

接枝膜的吸水性与扫描电镜照片表明, N-VP 在 SPEU 膜上引发接枝是成功的, 但接枝的均匀性需做一些技术改进。

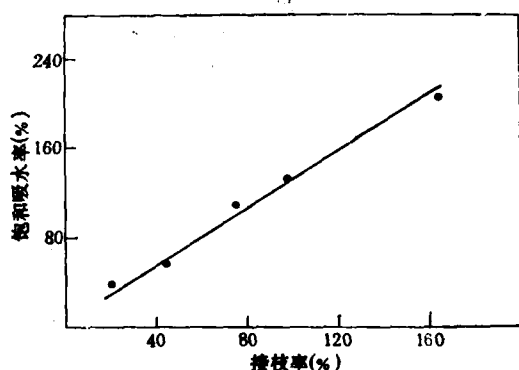
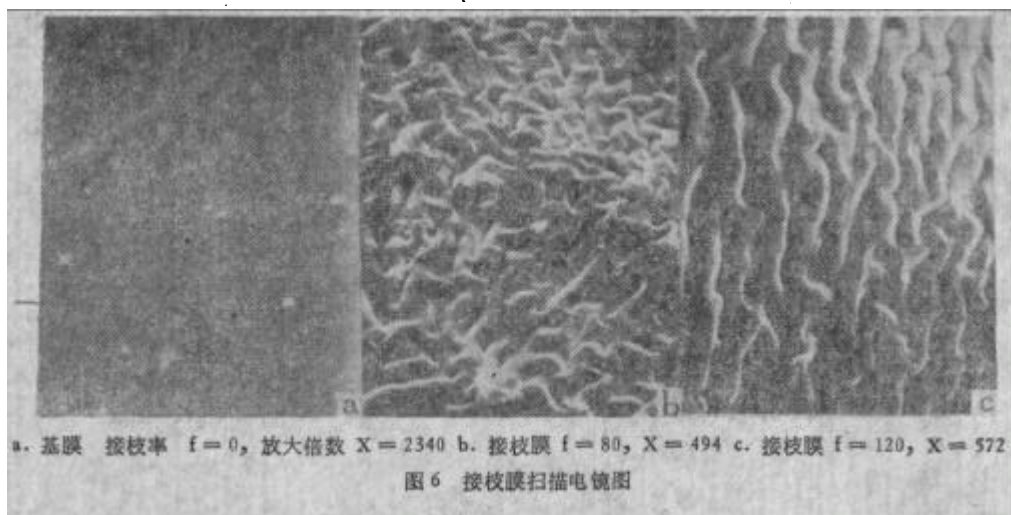


图5 接枝率与饱和吸水率的关系



参 考 文 献

- [1] 孙燕慧、丘坤元、冯新德, 高分子通讯, 1983, (2), 81.
- [2] 黄祖秀、田小全、何斌、冯新德, 科学通报, 1983, (21), 1308.
- [3] 杨福良、张立、王新民、冯新德, 分子科学与化学研究, 1984, (1), 27.
- [4] Ha Hongfei, Yang Fuliang et al., *Radiat. Phys. Chem.*, 1985, 25(4-6), 501.
- [5] Garnett, J. L. and Yen, N. T., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1974, 12, 225.
- [6] Chappas, W. J. and Silverman, J., *Radiat. Phys. Chem.*, 1979, 14, 847.
- [7] 杨福良、冯新德, 高分子通讯, 1982, (4), 302.
- [8] 曹维孝、冯新德, 高分子通讯, 1982, (2), 96.

THE PHOTO-INDUCED GRAFTING COPOLYMERIZATION OF N-VINYL-2-PYRROLIDONE TO SEGMENTED POLYETHERURETHANE IN ALKALINE MEDIUM

HA Hongfei, LIU Xianyong, WU Jilan

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing)

YANG Fuliang and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The photo-induced grafting copolymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) to segmented polyetherurethane (SPEU) was studied. The experiments in this work were performed at nitrogen atmosphere and room temperature by using UV light.

The effects of concentration of N-VP and light sensitive agent DMT in the grafting solutions and irradiation time on the grafting yield in acid and basic mediums were investigated. The swelling behavior of modified films in water was followed and the surface structure of the films was observed by scanning electron microscope.

All the results showed that this kind of photo-induced grafting occurred successfully in alkaline medium. The reason of the alkaline effect was discussed briefly.

Key words Segmented Polyetherurethane, N-vinyl-2-pyrrolidone, UV-induced grafting, Grafting Copolymerization