

光引发丙烯酰胺在聚醚氨酯膜上的接枝聚合反应*

张中权 金立新 李 瑾

(复旦大学材料科学系, 上海)

摘 要

本文研究了以二苯酮为光敏剂, 在 365nm 光照下丙烯酰胺在聚醚氨酯表面的接枝聚合。研究了光照时间、单体浓度、二苯酮浓度对接枝率的影响。对产物作吸水性测定和扫描电镜观察, 均证实是接枝共聚物。通过模型化合物的研究, 认为激发三线态的二苯酮提取了聚醚氨酯中聚醚软段叔碳原子的氢和氨酯基氮原子上的氢, 使这些部位产生自由基, 引发单体接枝聚合。

关键词 聚醚氨酯、丙烯酰胺、二苯酮、光接枝反应

聚醚氨酯 (PEU) 是一类具有线型多嵌段两相结构的热塑弹性体, 它以良好的机械性能和突出的抗凝血性能引起人们极大的注意, 目前已发展成为一类非常重要的生物医用高分子材料。为了进一步提高 PEU 的抗凝血性, 人们曾用铈盐法^[1]、光氧化法^[2]和辐射引发^[3]等方法将丙烯酰胺 (AAM) 等烯类单体接枝到其表面。

关于 PEU 膜上的光引发接枝聚合, 研究很少。最近冯新德等^[4]报道以 N, N-二甲基对甲苯胺 (DMT) 为光引发剂, 引发 N-乙烯基吡咯烷酮的接枝聚合, 而用二苯酮为光敏剂报道较少。本文研究在紫外光照射下, 以二苯酮为光敏剂, 丙烯酰胺在 PEU 膜上的接枝聚合, 研究了各种反应条件对接枝率的影响及接枝机理, 并对接枝膜的性质进行了初步测定。

实 验 部 分

1. 原料

4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI), 日本进口, 用前减压蒸馏纯化。丙烯酰胺 (AAM), 用丙酮重结晶三次, m.p. 84—85°C。二苯酮 (BP), 乙醇-水重结晶, m.p. 47—48°C。甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 减压蒸馏处理, $n_D^{20} = 1.4142$ 。聚环氧丙烷 (PPG), $\bar{M}_n = 1950$ 。1,4-丁二醇, 乙酰苯胺 (AA), 化学纯试剂, 未处理。

2. PEU 的合成及制膜

PEU 采用二步法溶液聚合, 溶剂为二甲亚砜/甲基异丁基酮 (1:1 重量比) 混合溶液, 将 MDI、PPG 和丁二醇按一定配比及加料方式进行反应, 硬段含量为 40%。反应产物在水中沉淀、剪碎、乙醇浸泡 24 小时, 过滤, 60°C 真空干燥 24 小时。

* 1988 年 9 月 14 日收到, 国家自然科学基金资助课题。

将 PEU 配成 8% 的二甲基甲酰胺溶液,于水平玻板上成膜,60℃ 烘箱中挥发溶剂,60℃ 真空干燥至恒重。膜呈透明,厚约 0.2 毫米。

3. 接枝共聚合条件及后处理

光源为上海亚明灯泡厂产 125 W 直管型高压汞灯,用 CuSO_4 滤光液切除波长低于 365nm 的光^[3]。聚合反应在硬质玻璃膨胀计中进行。将净化过的基膜称重(W_0),约 20—30 毫克,装入含有 BP、AAM 的甲醇/水溶液的膨胀计中,通高纯氮 15 分钟后开始光照聚合。聚合温度 30℃。反应结束后取出膜,先用蒸馏水充分洗涤,再以大量蒸馏水在 80℃ 下浸泡 72 小时,每隔 12 小时换水一次。洗清附着于膜上的 PAAM。50℃ 真空干燥至恒重(W),计算接枝率。

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

4. 吸水性和表面形态测定

将接枝膜(W)浸在 25℃ 蒸馏水中 24 小时,取出后用滤纸吸干表面水分后立即称重(W_s)。

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

膜表面形态观察用 S₄-10 型扫描电镜仪。

结 果 与 讨 论

1. 反应条件对接枝率的影响

(1) 光照时间

用 BP 在暗处不能引发 AAM 在 PEU 上接枝聚合,而在光照下反应以很高的速度进行,比以往文献报道的^[1,4]要快。从图 1 看出,接枝率随光照时间迅速增加,在 10—20 分钟即可达到较高的接枝率。光照时间 2 小时,接枝率可达 300%,这时膜发生变形、膨胀,这是由于 PEU 表面接枝了水溶性 PAAM,使膜的亲水性大大增加而引起的。这种膜干燥后又硬又脆,且不透明。

(2) AAM 的浓度

接枝液中 AAM 浓度与接枝率的关系见图 2。由图可见,单体浓度对接枝率有很大

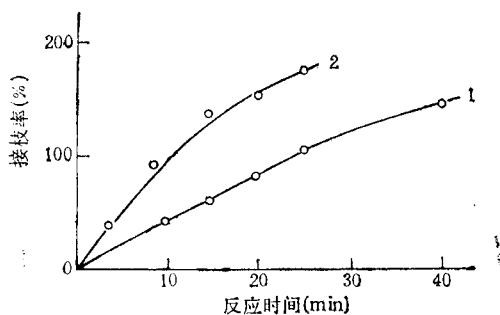


图 1 反应时间与接枝率的关系

([BP] = 10^{-3} mol/l)

(1) [AAM] = 1.0 mol/l (2) [AAM] = 2.0 mol/l

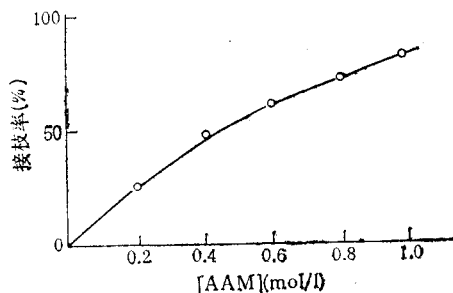


图 2 AAM 浓度与接枝率关系

([BP] = 10^{-3} mol/l, 光照时间 20 分)

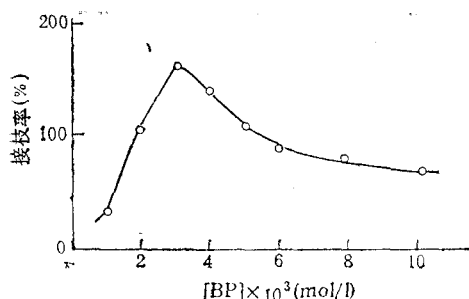


图3 BP 浓度与接枝率的关系
([AAM] = 1mol/l, 光照时间 20 分)

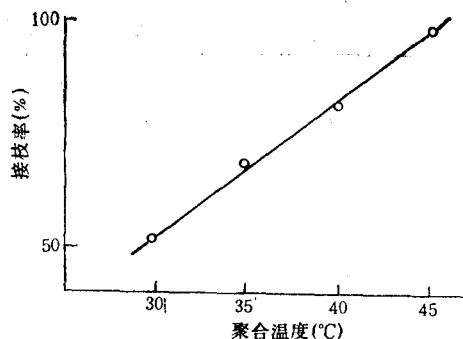
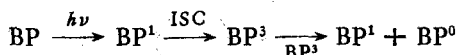


图4 反应温度与接枝率的关系
([BP] = 10⁻³mol/l, 光照时间 20 分)

影响, 接枝率随单体浓度提高而有比例增加。

(3) BP 浓度

图3给出了BP浓度对接枝率的影响。随着BP浓度增加, 接枝率先是增加, 达到一个最大值后又下降。这个现象与BP组成的引发体系引发烯类单体光聚合时观察到的很相似^[6,7]。在BP浓度较高时, 会发生其激发三线态的湮灭:



同时引起笼效应的脱活反应剧增, 发生BP(*T*₁)与其它活性中间体的自淬灭作用。导致聚合速率和接枝率下降。

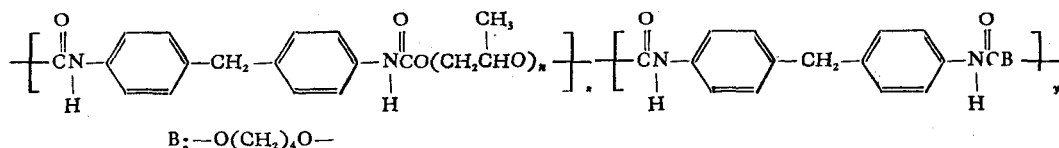
(4) 聚合反应温度

从图4可见, 接枝率随聚合温度上升而增加。即使在室温下, 接枝反应也以很快的速度进行。

2. 接枝聚合反应机理的探讨

在BP敏化的接枝聚合体系加入微量自由基捕捉剂2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基时, 反应不能进行, 表明接枝聚合反应是按自由基机理进行的。另外, O₂也对聚合有明显的阻聚作用。

在我们的实验中, 365nm的光进入反应体系, 这时只有BP吸收光进入激发态。文献报道^[8], BP的激发态可以提取胺、醚、醇等分子中的活泼氢原子, 产生自由基。我们所用的PEU有如下结构:



它既有软段的醚的活泼氢, 又有硬段的氮上的活泼氢。

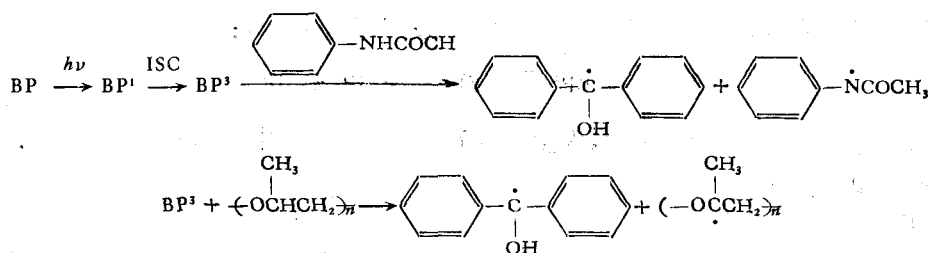
为了研究接枝聚合的机理, 我们采用了BP-MMA-添加物体系, 添加物分别为硬段的模型化合物乙酰苯酚, 软段的模型化合物聚环氧丙烷, 以及聚醚氨酯, 以甲醇为溶剂, 观察光照下聚合情况, 结果列于表1。可以看出, 在无添加物时, 聚合不发生, 而加入聚醚、乙

表 1 BP-添加物引发 MMA 光聚合*

添 加 物	添加物重量 (g/ml)	$R_p(\text{mol/l} \cdot \text{s})$
空白	0	0
乙酰苯胺	0.001	1.50×10^{-4}
	0.005	1.55×10^{-4}
聚环氧丙烷	0.01	1.61×10^{-4}
	0.03	1.82×10^{-4}
PEU 膜	0.02	1.82×10^{-4}
	0.04	2.12×10^{-4}

* $[\text{BP}] = 8.2 \times 10^{-3} \text{mol/l}$, $[\text{MMA}] = 5.0 \text{mol/l}$, 溶剂: 甲醇, 温度 40°C .

酰苯胺、聚醚氨酯后, 聚合都较快地进行。对于 BP/乙酰苯胺、BP/PPG, 认为发生如下反应:



上述反应中生成的半吡喃醇自由基不引发聚合反应^[7], 而乙酰苯胺的氮自由基和聚醚的碳自由基可以引发聚合。在聚醚氨酯/BP 体系, 发生类似于上述的反应, 在其软段上产生碳自由基, 在其硬段上产生氮自由基, 引发接枝聚合。

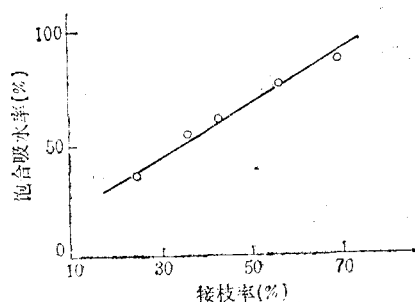


图 5 接枝率与饱和吸水率关系

3. 接枝膜性质的测定

(1) 外观

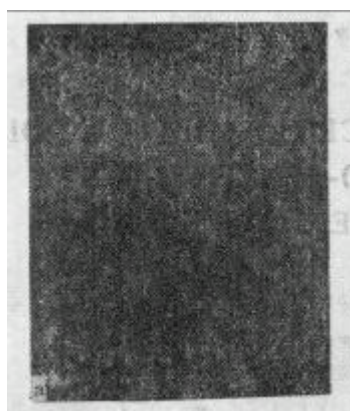
未接枝的 PEU 膜为透明柔软的弹性体, 机械强度好。接枝 PAAM 后, 膜变为半透明或不透明, 弹性大大下降。接枝率 $>100\%$ 后, 膜呈脆性, 接枝膜与水的接触角比基膜小得多。

(2) 吸水性

将不同接枝率的膜测定其饱和吸水率(见图 5), 接枝率越高, 吸水率越大, 两者呈线性关系。这表明增水性的 PEU 基膜表面接枝上亲水的 PAAM 后, 其性质发生明显变化。

(3) 扫描电镜观察

用扫描电镜观察了 PEU 基膜和接枝膜的表面形态, 发现前者光洁、平滑, 后者表面



a. 基膜×3000



b. 接枝膜×1500 接枝率=43%



c. 接枝膜×1500 接枝率=69%

图6 接枝膜扫描电镜图

有明显的凹凸不平图象,认为凸起部分主要是由接枝高分子链堆积而成^[4].

参 考 文 献

- [1] 丘坤元、杨福良、黄祖秀、冯晓军、冯新德,高分子通讯,1982,(2),81.
- [2] 孙燕慧、丘坤元、冯新德,高分子通讯,1983,(2),81.
- [3] Jansen, B. and Elling Korst, G., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 1979, 66, 465.
- [4] 哈鸿飞、刘先勇、吴季兰、杨福良、冯新德,高分子学报,1988,(3),219.
- [5] 李瑾、曹维孝、冯新德,高分子通讯,1983,(4),260.
- [6] 王尔鉴、李妙真、康红、冯新德,高分子通讯,1981,(5),379.
- [7] 李瑾、曹维孝、冯新德,中国科学(B), 1987, (7),685.
- [8] Cohen, S. G., Parola, A. and Parsons, G., *Chem. Rev.*, 1973, 73(2), 141.

GRAFTING POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE ON POLYETHERURETHANE FILM PHOTO-SENSITIZED BY BENZOPHENONE

ZHANG Zhongquan, JIN Lixin and LI Tong

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

Photo-induced grafting polymerization of acrylamide (AAM) onto polyetherurethane (PEU) was studied with benzophenone (BP) as sensitizer under irradiation of 365 nm. The effects of irradiation time, concentrations of monomer and sensitizer on the grafting yield were investigated. The formation of graft copolymer was verified by its water absorption % and the scanning electron microscopy photographs. Some model compounds of PEU soft segment and hard segment were used to clarify the graft reaction mechanism, which was proposed to involve the hydrogen abstraction by excited triplet BP from α -carbon of the polyether segment and from nitrogen of the hard segment. The produced radicals then initiate the graft polymerization.

Key words Polyetherurethane, Acrylamide, Benzophenone, UV-induced grafting