

· 研究简报 ·

含胺基功能性单体的聚合研究

XIV. 含二甲氨基丙烯酰类衍生物与过硫酸钾引发 体系引发的丙烯酰胺聚合*

张贞浴 祖春兴 乔丽艳

(黑龙江大学化学系, 哈尔滨)

李 福 绵

(北京大学化学系, 北京)

关键词 N-(N', N'-二甲氨基亚甲基)甲基丙烯酰胺, 甲基丙烯酸 N, N-二甲氨基乙酯、可聚合叔胺、氧化还原引发体系、超高分子量聚丙烯酰胺

我们曾报道了一些含芳香叔胺基功能性单体的聚合及它们与有机过氧化物组成的氧化-还原引发体系^[1-5]。本文研究了 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) 与过硫酸钾体系引发水溶性单体丙烯酰胺的聚合。这种含叔胺基的丙烯酰类单体不仅参与引发反应, 还结合到丙烯酰胺的聚合物链中。以这种引发体系可得到分子量上千万的聚丙烯酰胺。

1. DMAMMA 和 DMAEMA 的合成

DMAMMA 参照文献^[6]方法制备。在装有搅拌器, 温度计, 回流冷凝管的 500ml 三口瓶中, 加入 43g (0.5mole) 甲基丙烯酰胺及 100ml 水。搅拌使之溶解, 加入 42ml 用饱和碳酸钠已调至中性的甲醛溶液后, 再加入 69ml 33% 的二甲胺溶液和 1g 吩噻嗪, 该溶液在 60—70℃ 下反应 1 小时。而后在减压下除水, 最后收集 97—99℃/0.2 mmHg 下的馏份。产物为无色粘稠具有胺味的液体, 单体经红外光谱分析, 谱图与文献^[6]谱图一致。

DMAEMA 参照文献^[7]的方法合成, 最后收集 87—88℃/25 mmHg 下的馏份。

DMAMMA 和 DMAEMA 皆易溶于水和油中, 但油溶性引发剂中的过氧化苯甲酰不解引发它们聚合, 而 AIBN 可以引发它们聚合。

DMAMMA, DMAEMA 与 $K_2S_2O_8$ 构成的引发体系可以引发水溶性单体甲基丙烯酰胺, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酸和丙烯酸的聚合。

2. 聚合反应速率与含叔胺基单体浓度的关系

在 40℃ 下, 固定单体浓度 $[AM] = 1.0M$, $[K_2S_2O_8] = 6 \times 10^{-4}M$, 在 $0.75-6.0 \times 10^{-4}M$ 范围内改变 $[DMAMMA]$ 或 $[DMAEMA]$ 的浓度进行丙烯酰胺的水溶液聚

* 部分结果在第二次中日自由基聚合讨论会(1986, 成都)上宣读; 本刊 1989 年 10 月 7 日收到。

合。由时间—转化率曲线求出反应速率 R_p ，再以 R_p 对 $[\text{DMAMMA}]^{0.5}$ 及 $[\text{DMAEMA}]^{0.5}$ 与聚合反应速率 R_p 作图。

图 1 所示的直线关系表明： $R_p \propto [\text{DMAMMA}]^{0.5}$ ， $R_p \propto [\text{DMAEMA}]^{0.5}$ 。

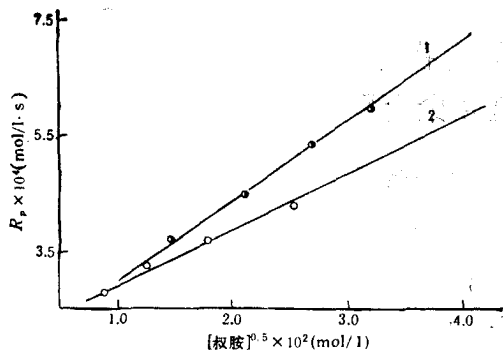


图 1 R_p 对 $[\text{叔胺}]^{0.5}$ 作图

1. DMAEMA 2. DMAMMA

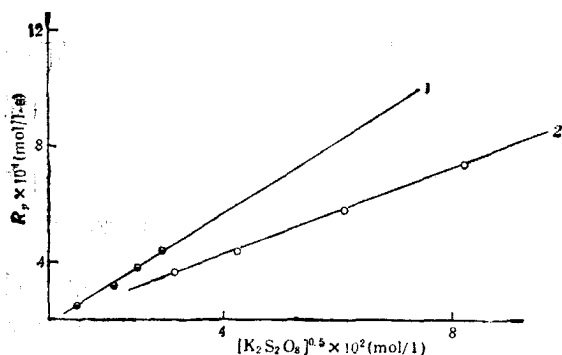


图 2 R_p 对 $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{0.5}$ 作图

1. DMAMMA 2. DMAEMA

3. 聚合反应速率与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的关系

在 40°C 下，固定单体浓度 $[\text{AM}] = 1.0\text{M}$ ， $[\text{DMAMMA}]$ ， $[\text{DMAEMA}]$ 为 $2.0 \times 10^{-4}\text{M}$ ，在 $2.0 - 8.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 范围内改变过硫酸钾的浓度进行丙烯酰胺的水溶液聚合，分别以 $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{0.5}$ 对 R_p 作图得如图 2 所示的直线关系，表明它们的聚合速率皆与 $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{0.5}$ 成比例。

4. 聚合反应速率与单体浓度的关系

在 40°C 下，固定 $[\text{DMAMMA}]$ ， $[\text{DMAEMA}]$ 为 $4 \times 10^{-4}\text{M}$ ， $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4 \times 10^{-4}\text{M}$ ，在 $0.8 - 2.0$ 范围内改变丙烯酰胺的浓度。所得的聚合速率 R_p 和单体浓度的关系如图 3 所示。

直线关系表明，它们的 R_p 都和 $[\text{AM}]$ 成比例，即 $\text{DMAMMA-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 DMAEMA-

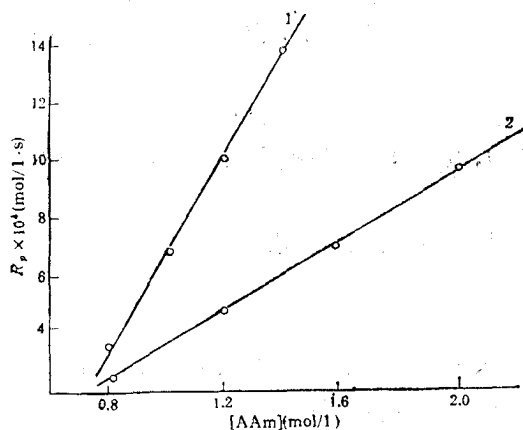


图 3 R_p 对 $[\text{AAM}]$ 作图

1. DMAEMA 2. DMAMMA

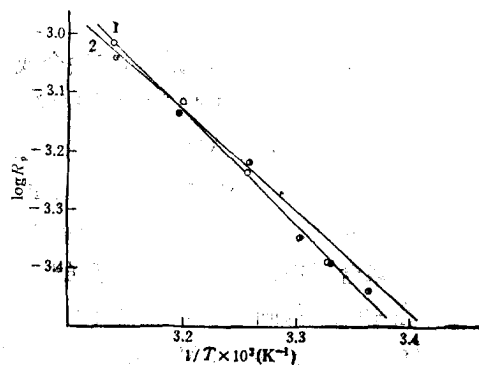


图 4 $\log R_p$ 对 $1/T$ 作图

1. DMAEMA 2. DMAMMA

$K_2S_2O_8$ 两引发体系引发丙烯酰胺聚合的速度方程式为:

$$R_p = K_p [DMAMMA]^{0.5} [K_2S_2O_8]^{0.5} [AM]$$

$$R_p = K_p [DMAEMA]^{0.5} [K_2S_2O_8]^{0.5} [AM]$$

该速度方程与一般胺-过氧化物引发体系引发烯类单体聚合的速度方程一致。^[8]

5. 聚合反应速率与聚合温度的关系

固定 $[AM] = 1.6M$, $[DMAMMA] = 4 \times 10^{-4}M$, $[K_2S_2O_8] = 4 \times 10^{-4}M$, 在 25—45℃ 范围内改变聚合温度, 以 $\log R_p$ 对 $1/T$ 作图, 得到图 4。由图 4 的直线斜率所求得的 $[DMAMMA]-K_2S_2O_8$, $[DMAEMA]-K_2S_2O_8$ 引发体系引发 AM 聚合的表观活化能 E_a 分别为 36.4KJ/mol ($\sim 8.7kcal/mol$), 38.5KJ/mol ($\sim 9.2kcal/mol$)。这一结果和芳香叔胺-过氧化物引发体系的表观活化能相近, 即 $[DMAMMA]-K_2S_2O_8$ 和 $[DMAEMA]-K_2S_2O_8$ 体系引发丙烯酰胺的聚合属于自由基氧化-还原引发历程。

6. 聚合条件对 PAM 分子量的影响

不同条件下聚合得到的聚丙烯酰胺依下式测定其分子量, 结果列于表 1 中。

$$[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M_p^{0.66}$$

表 1 聚合条件对 PAM 分子量的影响

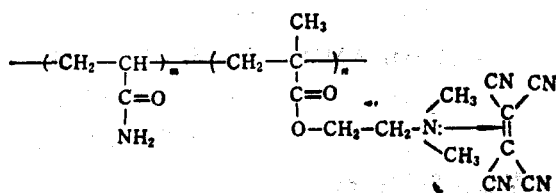
叔胺名称	叔胺浓度 $\times 10^3$ (mole/L)	[AM] (mole/L)	聚合温度(℃)	$MW \times 10^7$	
甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯 (DMAEMA)	0.63	2.5	40	1.81	实验值
	1.25			1.46	
	1.80			0.84	„
	2.50			0.76	
	1.25	1.0	40	0.8	„
		2.0		1.4	
		3.0		1.64	
	0.63	1.0	40	1.68	„
			50	1.20	
			60	0.72	
N,N-四甲基乙二胺 (TMEDA)	0.3	1.0	45	0.268	文献值 ^[10]
N-甲基吗啉 (NMMP)	1.0	1.0	45	0.294	„

由表 1 的数据可以看到聚合物的分子量随引发剂浓度增加而降低, 随单体浓度的增加而增加, 随聚合温度的升高而降低。这一结果符合一般自由基聚合反应的规律。

也可看到该引发体系可得分子量上千万的聚丙烯酰胺, 而一般叔胺只能获得几百万分子量的产物。这可能是由于含叔胺引发剂具有引发和参与聚合的双重功能, 使聚合物链产生较大的支化所致, 提高含叔胺基引发剂浓度便可得到凝胶也证明了这一点。

7. 可聚合叔胺进入丙烯酰胺聚合物链中的证明

为证实可聚合叔胺, DMAEMA 不仅参与引发反应而且还进入丙烯酰胺聚合物链中, 将聚合物在甲醇中沉淀多次, 每次沉淀留样制成如下所示的与四氰乙烯的复合物。



其紫外光谱如图 5 所示, 其吸收强度如图 6 所示。强度不变表明含叔胺基的 DMAEMA 参与丙烯酰胺聚合物链中。

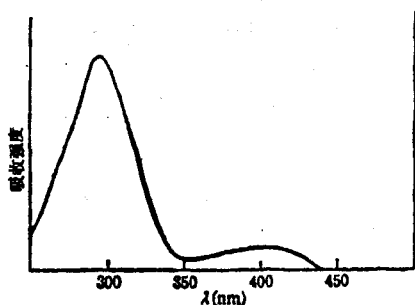


图 5 用可聚合叔胺引发的 PAAm 紫外光谱图

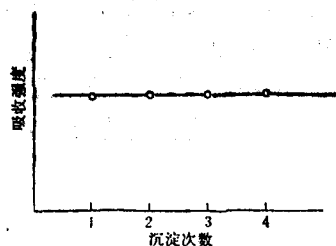
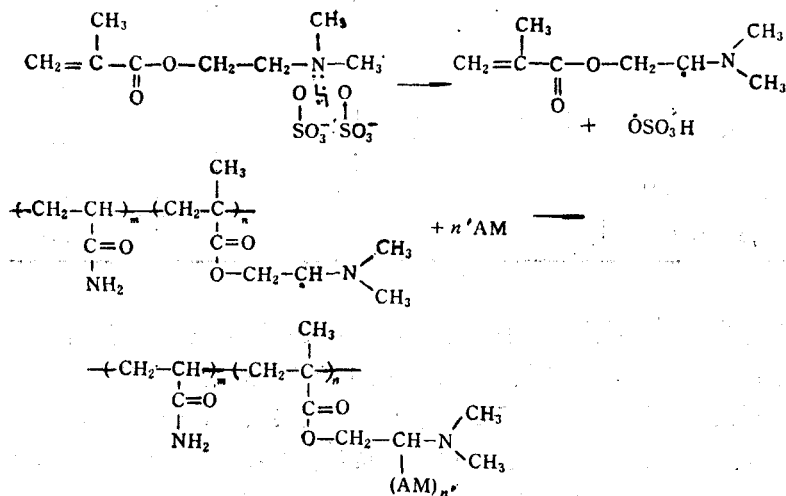


图 6 PAAm 沉淀次数与 UV 吸收强度。

8. 关于引发机理

DMAEMA 等含叔胺基单体与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 所构成的引发体系的引发 AM 聚合机理可能是 DMAEMA 经过下述反应:



产生的初级自由基引发 AM 及 DMAEMA 的自身聚合。而 DMAEMA 的叔胺基碳原子自由基引起支化, 从而易得高分子量的 PAM。

参 考 文 献

- [1] 李福绵, 李燕燕, 申肇明, 冯新德, 高分子通讯, 1981, (6), 454.
- [2] 李福绵, 叶卫平, 冯新德, 高分子通讯, 1982, (5), 397.
- [3] 张贞裕, 周浩然, 李福绵, 高分子学报, 1987, (2), 147.
- [4] 李福绵, 王林, 冯新德, 高分子通讯, 1984, (3), 237.
- [5] 李福绵, 丁一卫, 冯新德, 高分子通讯, 1985, (5), 393.
- [6] Von Z. Miller, *Makromol. Chem.*, 1962, 57, 27.
- [7] Roned, H., Yocan, Eswin. B., "Functional Monomer", Vol 2, p. 693.
- [8] 冯新德, «高分子合成化学», (上), 科学出版社, 1981.
- [9] Narkis, N. Rebhum, M., *Polymer*, 1966(7), 513.
- [10] 丘坤元, 郭新秋, 冯新德, 高分子论文报告预印集, 1985, p.3, 北京.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING TERTIARY AMINO-GROUPS

XIV. Polymerization of Acrylamide Initiated by Acrylic Derivatives Having Dimethylamino-group with Persulfate

ZHANG Zhenyu, ZU Chunxing, QIAO Liyan

(Department of Chemistry, Heilongjiang University, Haerbin)

LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The polymerization of acrylamide (AAm) initiated by the combination of N-(N', N'-dimethylaminomethylene)methacrylamide (DMAMMA) or N, N'-dimethylaminoethyl methacrylate with potassium persulfate were studied kinetically. The rate equation for the AAm polymerization initiated by the above initiation systems were given as

$$R_p = K_p [AAm] [K_2S_2O_8]^{1/2} [DMAMMA]^{1/2} \quad R_p = K_p [AAm] [K_2S_2O_8]^{1/2} [DMAEMA]^{1/2}$$

respectively. The overall activation energies for the above polymerization were determined to be 8.7 Kcal/mol and 9.2 Kcal/mol respectively. The UV analysis for the PAAm initiated by the above initiation systems showed that the polymerizable amines, DMAMMA and DMAEMA not only joined the redox initiation but also incorporated into the AAm polymer chains. The super. high molecule weight, 10^7 of PAAm were obtained by using these initiation systems.

Key words N-(N', N'-Dimethylaminomethylene)methacryl-Amide, N, N'-Dimethylaminoethyl methacrylate, Polymerizable amines, Redox initiation system, Super-high molecule weight polyacrylamide