

度增加,接枝率增加。当单体浓度相同时,AAM 比 DMAA 的接枝率高,说明 AAM 比 DMAA 的接枝能力大。

(2) 光照时间 由图 2 可见,AAM与 DMAA 的接枝率均是随时间的延长而增加,

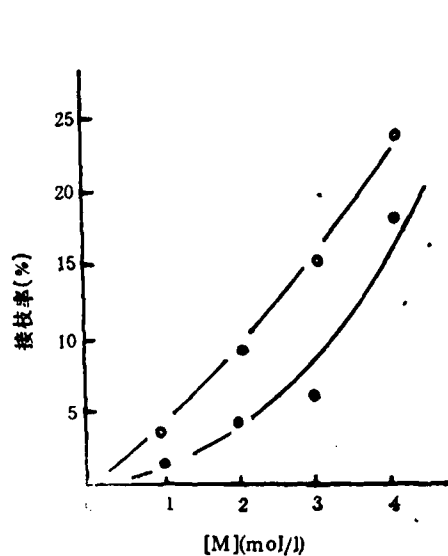


图 1 单体浓度-接枝率关系曲线
反应温度: 30℃; 反应时间: 20min;
-○- AAM; -●- DMAA

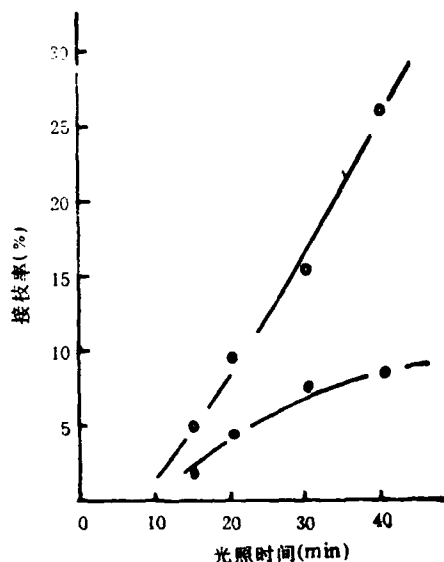


图 2 光照时间-接枝率关系曲线
反应温度: 30℃;
-○-[AAM]2.0mol/l;
-●-[DMAA]2.0mol/l



图 3 SPEU 接枝膜的扫描电镜图
3a. SPEU-g-AAM($\times 426$) 3b. SPEU-g-DMAA($\times 424$)

表 1 氧气对接枝率的影响

单 体	反应体系中气体	光照时间 (min)	接枝率(%)
[AAM]4.0(mol/l)	空气	40	0
	氮气	40	11.5
	真空	20	23.8
[DMAA]4.0(mol/l)	空气	40	0
	真空	20	18.8

但 AAM 的接枝率增加的速率较大, DMAA 的接枝率在一段时间后, 缓慢增加。从该图上两条曲线的比较, 也说明 AAM 的接枝能力较大。

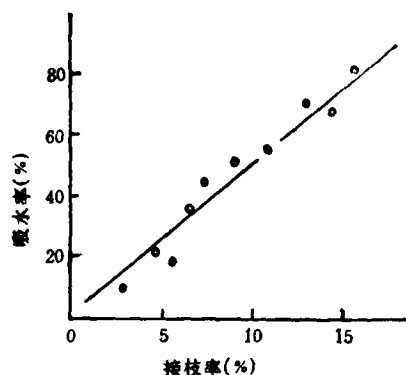


图4 接枝膜的接枝率与吸水率关系
-○-AAM 接枝膜; -●-DMAA 接枝膜

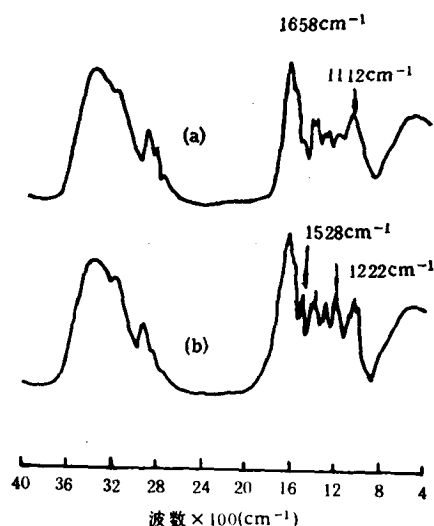


图5 AAM 光接枝产物的红外谱图
5a. PTMG-g-AAM; 5b. PU-g-AAM

(3) 氧气 本实验中氧气有明显的阻聚现象(见表1)。可能是因光接枝反应是按自由基机理进行的, 而氧与引发初级自由基反应, 因而有氧气存在时, 接枝聚合被延缓或不能发生。

(4) 单体结构 从图1与图2可见, DMAA 比 AAM 接枝速率低。可能是由于 AAM 分子中氮原子上两个氢被甲基取代后, 位阻增大, 以及甲基的给电子效应, 使得 DMAA 比 AAM 的光聚合速率要小; 已有文献测定^[6], N-戊基丙烯酰胺比 AAM 的光聚合速率小。另外, 在接枝聚合中, 似乎 AAM 分子能渗透于 SPEU 膜内, DMAA 的渗透能力小, 故总的效果是 DMAA 比 AAM 的接枝能力弱。

3. SPEU 接枝膜表面形态与吸水性能

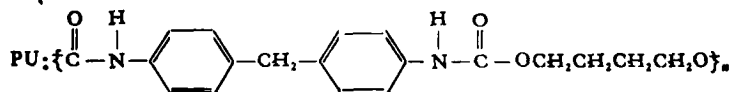
未接枝的 SPEU 膜为透明、表面光滑、柔软的弹性体, 可溶于 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)或(四氢呋喃)(THF)中。接枝后膜的透明度下降, 成为雾状膜, 表面粗糙, 不溶于 THF 或 DMF。高接枝率 AAM 接枝膜的表面积可比接枝前扩大数倍, 烘干后变硬无弹性。DMAA 的接枝膜大部柔软, 有较好的弹性, 这些现象也说明 AAM 比 DMAA 渗入膜内的能力大。一些接枝膜的扫描电镜图示于图3, 从图中可以观察到膜表面上有接枝物存在。

吸水性 接枝膜的吸水能力大于基膜, 而且随接枝率增加, 吸水率基本上呈线性增加。AAM 与 DMAA 接枝膜的接枝率-吸水率关系示于图4, 两条直线几乎重合, 说明二聚合物的亲水性是相近的。吸水率的测定见文献[7]。

4. 接枝部位

无光敏剂条件下, 经紫外光照射, 可以引发 AAM 或 DMAA 接枝于 SPEU 膜上, 说明 SPEU 起了光引发剂的作用。SPEU 分子是由含醚键的软段与含氨基甲酸酯结构的硬

段所组成,为弄清这两部分在接枝反应中的作用,对单体与 SPEU 的软段或硬段模型化合物在光照下的反应进行了研究。以 PTMG($\bar{M}_n = 1100$) 为软段模型化合物,以等克分子 MDI 与 BD 的反应产物 (PU) 为硬段模型化合物。结构式分别为:



(1) AAM 与 PTMG 或 PU 在光照下的反应:

0.5gPTMG 与 10mlAAM 水溶液(浓度为 3mol/l)放入试管中,通氮 15min, 35℃ 下光照 45min。照毕,反应液先用四氯化碳洗 5 次,去除未反应的 PTMG,水层倒入大量甲醇中,产生沉淀,用沸水洗涤多次,再在索氏提取器中用四氯化碳抽提 12h,真空烘干。得到的沉淀用“S”表示。

以 PU 代替 PTMG 按上述条件进行反应。照毕,将 PU 从反应液中取出,表面附有少许粘稠物,先用蒸馏水充分洗涤,再于沸水中煮 12h,每隔 2h 换水,洗净后真空干燥,再将沉淀用 DMF 浸泡三次,每次 24 h,使其中包含的 PU 溶解,剩下的不溶物过滤、真空烘干,该沉淀以“H”表示。

图 5a 与 5b 分别为产物“S”与“H”的红外谱图。图 5a 中不仅有酰胺的 N—H (3434、3420 cm^{-1})、C=O(1658 cm^{-1}) 的特征吸收峰,还有醚键 C—O—C(1112 cm^{-1}) 以及次甲基中 C—H(2939、2855 cm^{-1}) 的拉伸振动吸收峰,说明“S”中同时含有 AAM 与 PTMG,又经元素分析,“S”中含氮量为 14.23%,比 AAM 含氮量 19.72% 要低得

表 2 不同添加物引发 DMAA 光聚合

[DMAA] (mol/l)	添 加 物		诱导期 (min)	R_p (mol/l · min)
	名 称	浓度 (mol/l)*		
2.0	无	0	184	0
2.0	PTMG	0.28	83	8.15×10^{-3}
2.0	PTMG	0.42	67	9.55×10^{-3}
2.0	PTMG	0.56	55	1.15×10^{-2}
2.0	PTMG	0.83	44	1.46×10^{-2}
2.0	PTMG	1.11	10	1.48×10^{-2}
4.0	无	0	120	0
4.0	PU	0.12	118	1.29×10^{-2}
4.0	PU	0.15	102	1.44×10^{-2}
4.0	PU	0.18	107	1.58×10^{-2}

* 添加物的浓度分别为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 与 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-$

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 的链节克分子浓度;聚合温度: 35℃

多,也说明“S”不是纯的 AAM;从处理过程分析,“S”不会是 AAM 与 PTMG 的混合物,因为 PTMG 易溶于四氯化碳与甲醇,经这些溶剂多次洗涤与抽提,仍未除去而留在“S”中,只能是因 PTMG 与 AAM 形成接枝物的缘故。图 5b 中也有酰胺的 N—H 与

C=O 特征吸收峰,没有醚键吸收峰,而是增加了苯环骨架拉伸振动 (1528cm^{-1}) 与酯基 C—O 键拉伸振动 (1222cm^{-1}) 吸收峰。说明“H”中同时含有 AAM 与 PU。经元素分析,含氮量为 15.59%。在 AAM (含氮 19.72%) 与 PU (含氮 8.24%) 含氮量之间。与红外谱图结果相符,从处理过程分析,“H”也不会是 AAM 与 PU 的混合物,而是 AAM 与 PU 的接枝共聚物。

从“S”与“H”均为接枝共聚物,可以推论在紫外光照射下,单体在 SPEU 膜上进行的接枝反应中,SPEU 的软段与硬段部位,均可发生接枝共聚。

(2) 膨胀计法测定 DMAA 的光聚合速率 R_p :

不同体系(单纯 DMAA 水溶液、添加 PTMG 或 PU)测得的 R_p 列于表 2。

从表 2 可见,不添加 PTMG 或 PU, DMAA 不易聚合,加入 PTMG 或 PU 后,聚合速率明显加快,并且随着添加物浓度的增加, DMAA 的聚合速率也有增加,这些现象说明 PTMG 与 PU 均有光引发作用,该结果与上述 AAM 可在 PTMG 或 PU 上进行光接枝反应是一致的。

致谢 文中红外光谱与电镜图分别由北京大学分析中心与电镜室协助拍摄,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Bruck, S. D., *Chem. Tech.*, 1979, (7), 240
- [2] Jansen, B., Ellingerst, G., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1984, (18), 655
- [3] Kronick, P. L., Annual Repor (PB 265748), Contract No. NOT-HV-1-2017, January, 1977
- [4] 黄祖秀、冯新德,科学通报,1983,28(5),632 (英文版)
- [5] Buter, K., Thomas, P. R., *J. Polym. Sci.*, 1960, (48), 357
- [6] 曹维孝、张矩、冯新德,高分子通讯,1983,(3),191
- [7] 黄祖秀、田小全、何斌、冯新德,科学通报,1983,(21),1308

STUDIES ON PHOTO-INDUCED GRAFTING POLYMERIZATION OF HYDROPHILIC MONOMERS ONTO SEGMENTED POLYETHER-URETHANE FILM WITHOUT PHOTSENSITIZER

HUANG Zuxiu, HU Yi

(Department of Chemistry, Peking University Beijing, Post code: 100871)

ABSTRACT

Under UV-irradiation, Acrylamide (AAM) and N, N-dimethyl acrylamide (DMAA) were grafted onto segmented polyether-urethane (SPEC) films without any sensitizer. The formation of grafted polymer was verified by its solubility, water sorption and the scanning electron microscopy photograp. The effect of the reaction conditions and the structure of monomers on the grafting yield was investigated.

Some model compounds of soft and hard segment of SPEU were used to clarify the graft site. The experimental results showed that the grafting polymerization could be initiated by SPEU soft segment containing ether linkages and hard segment containing amino groups.

Key words Photo-induced grafting polymerization, Segmented polyether-urethane, Acrylamide, N, N-dimethylacrylamide