

文章编号: 0258-7025(2003)04-0307-04

准分子紫外激光引发丙烯酸聚合反应的初步研究

郭广生, 曾湖烈, 韩冬梅, 杨福明, 郭洪猷

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要 采用 KrF 准分子激光(248 nm)引发了丙烯酸的聚合反应。用 GPC 凝胶色谱对分子量进行了测定,初步探索了紫外激光引发的丙烯酸聚合规律。实验结果表明,加入 H_2O_2 后的聚合反应为自由基聚合反应。在此实验的范围内,聚合得到的聚丙烯酸的分子量随着丙烯酸水溶液浓度的降低、激光辐照时间的减少和单脉冲能量的增加而增加。

关键词 有机光化学;丙烯酸;激光化学;聚合反应

中图分类号 O 644.18 **文献标识码** A

Primary Study on Polymerization of Acrylic Acid Arisen by Excimer Laser

GUO Guang-sheng, ZENG Hu-lie, HAN Dong-mei, YANG Fu-ming, GUO Hong-you

(Key Lab. for Science and Technology of Controllable Reactions, Education Ministry,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract In this paper, polymerization of acrylic acid was induced by excimer laser (248 nm). The molecular weights of polymers of acrylic acid were measured by GPC gelatin chromatogram. The rule of polymerization of acrylic acid was also explored. The results of experiments show that the polymerization is a kind of radical-induced polymerization adding H_2O_2 as photo-initiator. In the experiments, the molecular weights of polyacrylic acid can be increased when the concentration of acrylic acid solution is diluted; the laser irradiating time decrease and the power of each pulse increases.

Key words organic photochemistry; optics chemistry; acrylic acid; laser chemistry; polymerization

1 引言

随着丙烯酸系列聚合物技术的发展,使丙烯酸系聚合物具有广阔的应用前景。但是在一些对聚丙烯酸纯度要求比较高的领域,譬如在医药和食品方面^[1],由于聚合过程中带入了引发剂等杂质而使其应用受到了限制。开发一种能够制备高纯度丙烯酸系聚合物的方法已成为特殊技术发展的必然要求^[2]。因此科技工作者开始研究一种将引发剂完全分解为无害物质,或者不用引发剂,直接用外置光源等进行引发的聚合方法^[3,4]。

本文采用紫外 KrF 准分子激光为光源, H_2O_2 作为引发剂引发了丙烯酸的聚合,并研究了引发剂加入、丙烯酸溶液浓度、激光辐照时间和单脉冲能量对聚合物分子量的影响。初步探讨了紫外激光引发的丙烯酸聚合的规律。

2 实验方法

本实验采用 PLD-III 型 KrF 准分子激光器,激光波长为 248 nm,脉宽为 30 ns,单脉冲最高能量为 1200 mJ,单脉冲能量可以通过能量衰减器进行能量

收稿日期:2002-09-24;收到修改稿日期:2002-11-15

基金项目:国家自然科学基金(批准号:20271006)资助项目。

作者简介:郭广生(1963—),男,北京化工大学理学院教授,研究方向为激光化学和纳米材料的制备和应用。E-mail: guogs@mail.buct.edu.cn

衰减。激光光路通过全反射镜反射进入自行设计的反应器中,穿透反应液体进行反应。在反应过程中较为详细地研究了 H_2O_2 加入后,丙烯酸水溶液的浓度、激光的辐照时间和激光的单脉冲能量等实验参数对丙烯酸聚合的影响。反应的全过程均通入氮气进行保护和搅拌。

反应得到的聚合物用 Waters 公司生产的 GPC 凝胶色谱进行分子量测定。由于得到的产品是水溶液的形式,而 GPC 凝胶色谱必须在四氢呋喃作为溶剂的体系才能进行检测,所以本实验在样品检测之前,对样品进行了处理。即取一定量的水溶液样品于碘量瓶中,再加入一定量的四氢呋喃,然后再放入大量的人造沸石吸走体系中的水分,得到的四氢呋喃溶液再通过一定孔径的过滤膜过滤后注入色谱柱进行分子量检测。

3 实验结果及讨论

实验结果表明 KrF 准分子激光能引发丙烯酸的聚合,聚合反应在常温下即可进行。聚合反应中 H_2O_2 的加入对于丙烯酸聚合的方式有很大影响。 H_2O_2 的加入使聚合反应转变成为自由基聚合反应。具有良好的单点聚合特征。聚合分子量随着丙烯酸水溶液的浓度、激光的辐照时间等条件的变化而变化。本实验分别设计了滴入 H_2O_2 , 丙烯酸水溶液的浓度,激光的辐照时间对聚丙烯酸聚合反应及聚丙烯酸分子量的影响的实验。

3.1 H_2O_2 加入对丙烯酸聚合反应类型的影响

实验中,设计了滴入和不滴入 H_2O_2 的两组对比实验,研究 H_2O_2 的滴入对聚合反应的类型的影响。取 70 ml 丙烯酸水溶液于反应器中,反应中通入 N_2 保护聚合反应并进行搅拌。固定激光的单脉冲能量为 190 mJ,脉宽为 30 ns,脉冲频率为 20 Hz,反应时间为 10 min(相当于 12100 个脉冲)。图 1 是加入 H_2O_2 的丙烯酸溶液聚合后的 GPC 图形对比。其中,曲线 a 为不滴入 H_2O_2 丙烯酸溶液聚合后的 GPC 图;曲线 b 为在反应过程中不断滴入 H_2O_2 参加反应的丙烯酸溶液聚合后的 GPC 图。

从图 1 的(b)可以看出,滴入 H_2O_2 后丙烯酸的聚合物的分子量分布比较均匀。由于 H_2O_2 的紫外光谱在 248 nm 有强烈的吸收(如图 2 所示),正好与 KrF 准分子激光的波长相匹配。因此可认为在聚合过程中首先是 H_2O_2 被激光激发,生成 OH 自由基,从而引发丙烯酸聚合,聚合机理为单点聚合,得到的

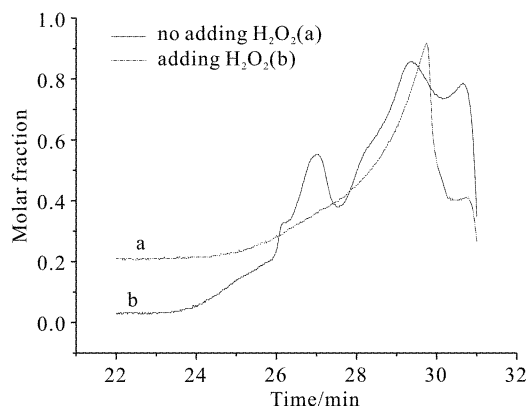


图 1 加入 H_2O_2 作为引发剂对丙烯酸聚合反应的影响

a: 加入 H_2O_2 后丙烯酸水溶液聚合的情况 M_p (最可几分子量) = 2135, M_n (数均分子量) = 2266, 分布指数 = 3.26; b: 没有加入 H_2O_2 丙烯酸水溶液聚合的情况 M_p = 1666, M_n = 2644, 分布指数 = 1.58

Fig. 1 Affection adding H_2O_2 as initiator on the polymerization

a: adding H_2O_2 , M_p = 2135, M_n = 2266, polydispersity = 3.26; b: no adding H_2O_2 , M_p = 1666, M_n = 2644, polydispersity = 1.58

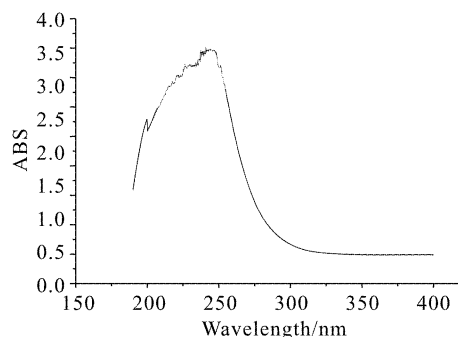


图 2 H_2O_2 的紫外图谱

Fig. 2 Ultraviolet spectrum of H_2O_2

聚丙烯酸分子量分布比较均匀。而没有滴入 H_2O_2 的聚合体系中,可能是激光直接把丙烯酸的不同的分子键激发断裂,形成多种自由基,发生了不同自由基类型的聚合反应,因而产生的丙烯酸聚合物的分子量分布比较宽,成分也比较复杂。

由此可见, H_2O_2 的滴入有利于丙烯酸聚合反应。在以后的条件实验中均滴入了 H_2O_2 ,并在此基础上讨论各种实验条件对聚丙烯酸分子量的影响。

3.2 光辐照时间对聚丙烯酸分子量的影响

在实际应用过程中,人们总是希望把分子量做得很大。本实验中,设计了一组实验,初步讨论了激光辐照时间对聚丙烯酸分子量大小的影响。实验中固定丙烯酸溶液的浓度为 0.02 mol/L,反应中逐步

滴加 H_2O_2 , 并通 N_2 以保护聚合反应。实验中发现随着激光辐照时间(以脉冲数计)的增加, 聚丙烯酸的分子量有逐步下降的趋势(如图 3 所示)。

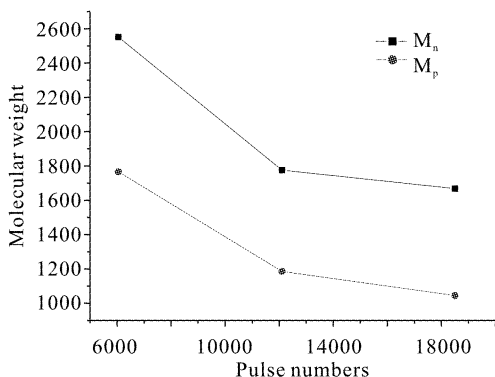


图 3 辐射时间(以脉冲数计)对聚丙烯酸数均分子量的影响

Fig. 3 Affection of irradiating time on molecular weight of polyacrylic acid

对这一反常现象可以作如下解释: 激光把 H_2O_2 引发断裂形成 OH 自由基以后, 即可很容易地引发丙烯酸分子的聚合, 聚合反应在极短的时间内即完成。但是随着辐照时间的增加, 生成的聚丙烯酸分子链重新又被激光激发而产生分子链断裂的现象。

3.3 烯酸溶液浓度对聚丙烯酸分子量的影响

实验中, 为了寻找到生成较高分子量聚丙烯酸的条件, 考查了丙烯酸浓度对所生成的聚丙烯酸分子量的影响。固定激光的辐照时间为 10 min(相当于 12100 个脉冲), 也通以 N_2 保护丙烯酸聚合反

应。如果丙烯酸溶液的浓度加大的话, 在链增长过程中的活性自由基链终止的可能性就越来越大, 在所选择的实验浓度范围内, 随着丙烯酸溶液浓度的增加, 得到了聚丙烯酸的分子量逐步降低的规律(如图 4 所示)。

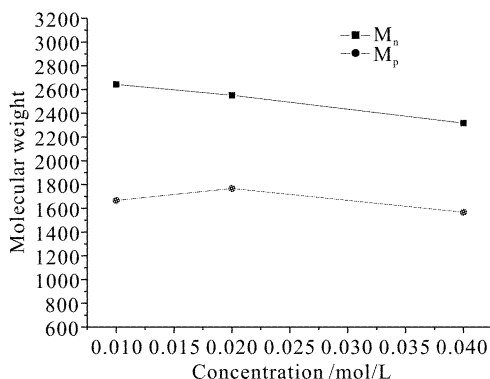


图 4 丙烯酸水溶液的浓度对聚丙烯酸分子量的影响
Fig. 4 Affection of concentration of acrylic acid on molecular weight of polyacrylic acid

从图 4 可以明显地看出, 得到的聚丙烯酸的数均分子量 (M_n) 随着丙烯酸溶液浓度的升高有明显地下降。以上规律也可以用自由基聚合的机理得到圆满的解释。

3.4 单冲能量对聚丙烯酸分子量的影响

本实验还设计了一组实验考查单脉冲能量对丙烯酸聚合分子量的影响。实验中固定丙烯酸溶液的浓度为 0.02 mol/L, 反应时间为 10 min。改变激光的单脉冲能量和激光频率使对比样品获得的激光输出能量相等, 结果如表 1 所示。

表 1 单脉冲能量对聚丙烯酸分子量的影响

Table 1 The affection of every pulse power of laser on molecular weight of polyacrylic acid

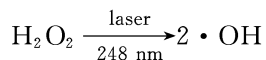
| Sample number | Concentration of the acrylic acid solution/mol/L | Irradiating time of the laser /min | Frequency of the laser /Hz | The power of every pulse /mJ | Output entire power of the laser/J | The molecular weight of the polyacrylic acid (M_n) |
|---------------|--|------------------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------------|--|
| 1 | 0.02 | 10 | 20 | 190 | 2300 | 1776 |
| 2 | 0.02 | 10 | 10 | 400 | 2300 | 558022 |

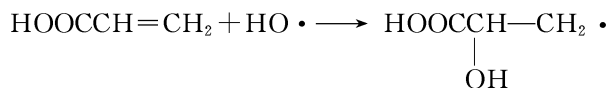
从表 1 中可看出, 单脉冲能量的提高可以大幅度地提高聚丙烯酸的分子量。对于高单脉冲能量下丙烯酸的聚合反应研究还有待下一步的深入研究。

3.5 紫外激光引发丙烯酸聚合机理的初步探讨

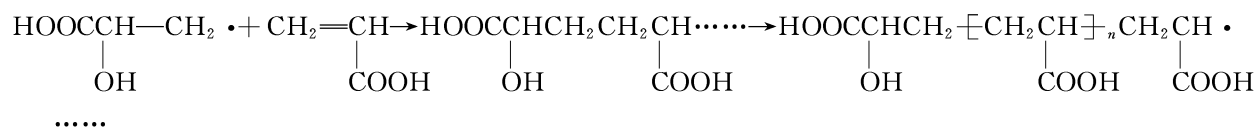
根据上述的结果, 初步推断以紫外准分子激光为光源, 引发的丙烯酸的聚合反应为一种自由基聚合反应。聚合反应的全过程为一般自由基聚合机理。即分为链引发、链增长和链终止三个过程。

链引发:

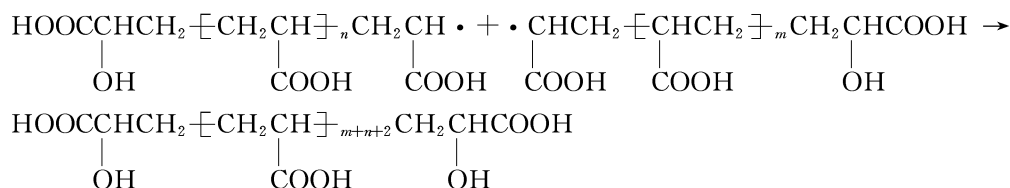




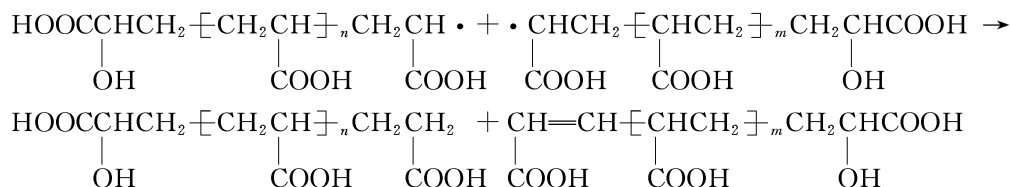
链增长:



链终止:



或



4 结 论

1) 用 KrF 准分子激光(248 nm)作为光源, H₂O₂ 作为引发剂,可方便地制得聚丙烯酸分子。制备得到的聚丙烯酸分子量均匀,成分单一。聚合反应类型为自由基聚合。

2) 比较详细地研究了实验条件对聚丙烯酸分子量的影响。在所选择的实验浓度范围内,随着参加反应的丙烯酸溶液的浓度加大,聚丙烯酸的分子量逐渐减小;随着激光辐照时间的增加,聚丙烯酸的分子量会逐渐地减小;单脉冲能量的增加能够大幅度地提高聚丙烯酸的分子量。

3) 此聚合方法作为制备高纯度聚丙烯酸的方法,具有反应温度低、条件温和、引发剂容易去除的优点。本实验探索了一种丙烯酸聚合的新方法,但聚丙烯酸的分子量还没有达到实用的范围,进一步的工作有待于深入研究。

参 考 文 献

- 1 Wang Hui-zhong, Zhou Yin, Zhen Yilu *et al.*. Synthesis of blood-stanch adhesive [J]. *China Adhesives* (中国粘合剂), 1995, **4**(6):6~8 (in Chinese)
- 2 Zhang Xiu-ju, Chen Ming-cai, Huang Yu-hui. The preparation of high-purity poly(acrylic acid) by means of supercritical extraction technology [J]. *Guangzhou Chemistry* (广州化学), 1999, **1**(1):30~32 (in Chinese)
- 3 Li Hui-ling, Yang Wan-tai. Kinetic study on the photoinitiated polymerization of acrylic acid initiated using isopropylthioxanthone/ethyl-4 (dimethylamino) benzoate pair [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology* (北京化工大学学报), 2001, **28**(1):45~47 (in Chinese)
- 4 Yuichi Shimizu, Shunichi Kawanishi. A new and direct synthesis of lactic acid from acrylic acid using an excimer laser with high intensity [J]. *Chemistry Lett.*, 1996, **299**(11):935~936