

接枝聚合-大分子反应法在交联聚乙烯醇微球 表面接枝聚脒胺脒的研究*

刘苏宇 高保娇** 付红艳

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘要 以硫酸铈铵为引发剂,实施了丙烯腈(AN)在交联聚乙烯醇(CPVA)微球表面的接枝聚合,制备了接枝微球 CPVA-g-PAN,然后以盐酸羟胺为试剂,通过脒胺脒(AO)化转变,将接枝的 PAN 转变为聚脒胺脒(PAO),制得了接枝有聚脒胺脒的功能微球 CPVA-g-PAO,采用红外光谱(FTIR)法、扫描电子显微镜(SEM)及 zeta 电位测定等法,对功能微球 CPVA-g-PAO 的化学结构及物理化学特性进行了表征,重点考察了各主要因素对接枝 PAN 的脒胺脒化转变反应的影响,也以脲酸为模型分子,初探了功能微球 CPVA-g-PAO 对生物分子的吸附性能.实验结果表明,在腈基的脒胺脒转变反应中,介质 pH 与反应温度是两个主要影响因素,对于本研究体系,适宜的反应条件是温度 70℃,介质 pH = 6 ~ 7. 在此条件下,反应 4 h,可使腈基转化率达到 72%. 在较大的 pH 范围内,功能微球 CPVA-g-PAO 的 zeta 电位为数值较大的正值,对内源性代谢毒素分子脲酸具有很强的吸附作用,吸附容量达 95 mg/g.

关键词 聚丙烯腈,脒胺脒,聚乙烯醇微球,接枝聚合, zeta 电位

在对聚合物载体材料进行表面改性的各种方法中,接枝聚合备受关注,这是因为通过接枝聚合,可将具有各种不同功能的大分子共价结合到载体材料表面,赋予基体聚合物以各种新的物理化学性能.尤其在生物医用高分子材料的研究中,通过接枝聚合改变基体材料的亲水性、生物相容性以及血液相容性等性能,备受关注.比如, Müller-Schulten 等将甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯接枝聚合到聚丙烯酰胺载体上,利用其正电荷性,提高聚合物载体材料对 DNA 的结合容量^[1]; Nho 等将丙烯酸与甲基丙烯酸聚乙二醇酯接枝聚合到纤维素表面,提高纤维素透析膜的血液相容性^[2]; Mirzadeh 等将甲基丙烯酸羟乙酯接枝聚合到作为生物材料的乙-丙橡胶表面,降低其对细胞的黏附性^[3]; Fu 等将丙烯酸接枝聚合到多孔壳聚糖微球表面,提高其作为血液灌流吸附剂对低密度脂蛋白(LDL)的吸附能力^[4]; Khorasani 等将甲基丙烯酸羟乙酯接枝到作为组织材料的硅树脂表面,以改善其表面亲水性^[5]等.

聚乙烯醇(PVA)具有良好的生物相容性^[6-8],交联聚乙烯醇(CPVA)微球广泛应用于生物医学科学领域.在交联聚乙烯醇微球表面接枝不同的聚合物,会形成具有不同功能的生物医

用微球材料,在生物大分子的分离、固定化、组织工程、血液净化治疗及智能药物释放等方面都具有广泛的应用^[9-13]. 氨(胺)基是具有多种生化特性的功能基团,含有氨(胺)基的交联聚乙烯醇微球,将基体的生物相容性与氨基的生物功能性结合于一体,是一类重要的生物医用材料.已有研究者采用不同的方式在 CPVA 微球表面引入氨(胺)基,形成生物医用材料^[14-16],本研究则采用接枝聚合-大分子反应法制备了此类材料.

本研究利用 CPVA 微球表面含有的大量羟基,与铈盐构成氧化-还原引发体系,采用“表面接枝”法(“surface-initiated grafting” method),将丙烯腈(AN)接枝聚合于 CPVA 微球表面,形成接枝微球 CPVA-g-PAN,然后通过脒胺脒化转变的大分子反应,将接枝 PAN 大分子链的侧基腈基转变为脒胺脒(amidoxime, AO)基团,形成接枝有聚脒胺脒(PAO)的功能性接枝微球 CPVA-g-PAO,重点考察研究了各种因素对脒胺脒化转变的影响,并以内源性代谢毒素脲酸为模型生物分子,初探了功能微球 CPVA-g-PAO 对生物分子的吸附性能.脒胺脒基团不仅对重金属离子具有强螯合性能^[17,18],而且其中所含胺基同样具有生化特性.初步的研究结果表明,功能微球 CPVA-g-PAO 对

* 2009-08-24 收稿,2009-09-28 修稿;山西省自然科学基金(基金号 2008021013)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: gaobaojiao@126.com

脲酸分子具有优良的吸附性能. 功能微球 CPVA-g-PAO 将基体聚合物 CPVA 的生物相容性与偕胺肟基团的生化特性结合于一体, 期望在血液净化治疗(血液灌流)中能有重要的应用, 本文的研究为此提供了有价值的参考, 类似的研究尚鲜见文献报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇(PVA, 聚合度为 2200, 醇解度为 88%, 山西三维化工有限公司), 试剂级; 戊二醛(50% 水溶液, 天津市百世化工有限公司), 分析纯; 硫酸铈铵(天津市博迪化工有限公司), 分析纯; 丙烯腈(AN, 天津市福晨化学试剂厂), 分析纯, 使用前经减压蒸馏提纯; 盐酸羟胺(HAHC, 天津和成源商贸有限公司), 所使用的其他化学品均为市售分析纯试剂.

1700 型傅立叶红外光谱仪(FTIR, 美国 Perkin-Elmer 公司); 438VP 型扫描电子显微镜(SEM, 英国 LEO 公司); UV-2602 型紫外分光光度计(美国尤尼柯公司); 721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂); THZ-92C 气浴恒温振荡器(上海博迅实业有限公司); Zetasizer Nano-Z 型 zeta 电位分析仪(英国 Malvern Instrument 公司).

1.2 交联聚乙烯醇微球的制备与表征

采用线型 PVA 直接交联成球的方法, 制备交联聚乙烯醇微球 CPVA, 典型步骤如下, 在搅拌下将分散剂 Span 60 溶于 20 mL 液体石蜡中, 构成连续相油相; 将 PVA 溶液和戊二醛水溶液混溶, 构成分散相水相; 然后将水相加入到油相中, 搅拌, 使两相充分分散形成反相悬浮体系加入盐酸催化剂, 将体系温度升高到 65℃, 恒温下进行交联成球反应(缩醛成醚反应), 7 h 后结束反应, 得到半透明的微球 CPVA. 使用扫描电子显微镜(SEM)观察微球的形貌与粒径. 本研究制备了平均粒径为 150 μm 且球形度良好的 CPVA 微球.

1.3 丙烯腈在 CPVA 微球表面的接枝聚合及接枝微球的表征

参照文献[19], 在 CPVA 微球表面接枝聚合丙烯腈(AN), 制备接枝微球称 CPVA-g-PAN, 典型步骤如下, 在四口烧瓶中将交联微球 CPVA 在 DMF 中浸泡 10 h, 依此加入丙烯腈、硫酸铈铵(水溶液)及浓硫酸, 恒温于 45℃, 在搅拌并在 N₂ 保护条件下进行接枝聚合反应. 反应 6 h 后结束反

应, 得到接枝微球 CPVA-g-PAN. 采用溴化钾压片法测定接枝微球 CPVA-g-PAN 的红外光谱, 确认其化学结构; 使用扫描电子显微镜观察接枝微球 CPVA-g-PAN 的形貌变化; 采用称重法测定接枝微球 CPVA-g-PAN 表面聚丙烯腈的接枝量, 按公式(1)计算接枝度 GD (grafting degree, g/100 g). 本研究制备了并使用接枝度为 27 g/100 g 的接枝微球.

$$GD = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中, m_1 为接枝聚合前交联微球 CPVA 的质量; m_2 为接枝聚合后接枝微球 CPVA-g-PAN 的质量.

1.4 接枝微球 CPVA-g-PAN 的偕胺肟化转变及产物微球的表征

将 20 mL 浓度为 1.0 mol/L 的盐酸羟胺溶液与 10 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液混合(混合液 pH 值为 6.5), 将混合溶液加入到四口瓶中, 再加入 1 g 接枝微球 CPVA-g-PAN, 通入 N₂, 将体系加热至 70℃, 于恒温且搅拌条件下进行偕胺肟转变反应, 4 h 结束反应, 过滤得到产物微球, 用蒸馏水反复洗涤, 至洗涤液为中性, 将产物微球真空干燥, 即得接枝有聚偕胺肟(PAO)的功能微球 CPVA-g-PAO.

采用 KBr 压片法测定功能微球 CPVA-g-PAO 的红外光谱, 确认其化学结构; 用电泳法测定接枝微球的 zeta 电位: 将接枝微球研磨, 加入到蒸馏水中, 构成悬浮有细小颗粒的水分散体系, 系列地调整分散体系的 pH, 使用电泳仪测定不同 pH 条件下微球的 zeta 电位, 绘制 zeta 电位-pH 关系曲线, 即接枝微球的 zeta 电位曲线.

采用称重法并根据式(2)计算测定腈基转变为偕胺肟基团的转化率(conversion ratio, CR, mol%)

$$CR = \frac{(m_2 - m_1)/M'}{m_1 \times GD/M \times 100} \times 100 \quad (2)$$

式中, m_1 (g) 为接枝微球的质量; m_2 (g) 为偕胺肟化转变后微球的质量; M' (33.03) 为偕胺肟链节单元与丙烯腈链节单元的摩尔质量之差; GD (g/100g) 为接枝微球 CPVA-g-PAN 的接枝度; M (53.06) 为接枝大分子链中丙烯腈结构单元的摩尔质量.

1.5 功能微球 CPVA-g-PAO 对生物分子脲酸的吸附实验

在 0.1 ~ 3.0 mg/mL 的浓度范围内, 分别配

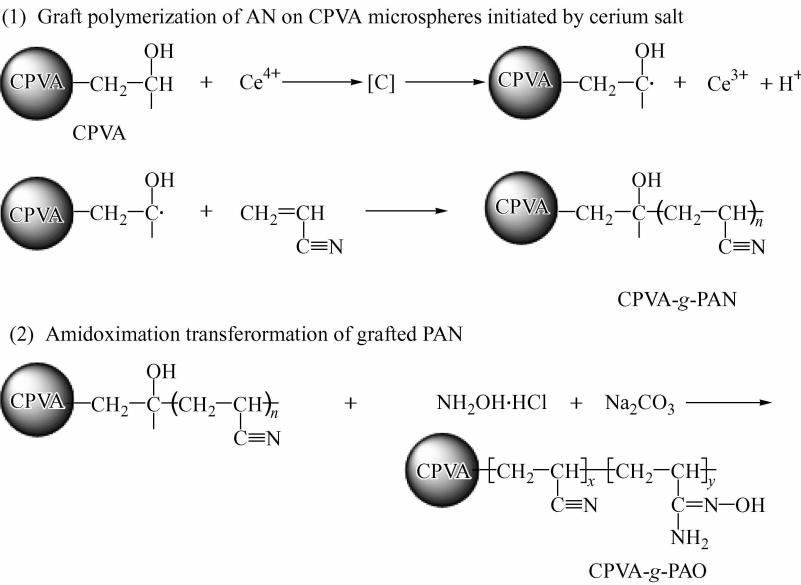
制浓度系列变化的脲酸水溶液,分别使用接枝微球 CPVA-*g*-PAN 与功能微球 CPVA-*g*-PAO 对生物分子脲酸进行等温吸附,用磷钨酸-分光光度法(脲酸与磷钨酸的反应产物钨兰于 680 nm 处有特征吸收)测定上清液中脲酸的平衡浓度,计算平衡吸附量,绘制吸附等温线.

2 结果与讨论

2.1 功能微球 CPVA-*g*-PAO 的制备过程

交联聚乙烯醇微球 CPVA 表面含有大量的羟

基,与铈盐中具有强氧化性的铈离子 Ce^{4+} 可构成氧化还原引发体系,从而使得丙烯腈(AN)在微球 CPVA 表面可以发生“表面引发接枝”,生成了接枝微球 CPVA-*g*-PAN;在羟胺的作用下(碳酸钠与盐酸羟胺作用释放出羟胺),接枝的 PAN 大分子链中的腈基发生偕胺脒(AO)化转变的大分子反应,最后制得了表面接枝有聚偕胺脒(PAO)的功能微球 CPVA-*g*-PAO,整个制备过程如示意图 1 所示.



Scheme 1 Schematic illustration of preparation process of functional microspheres CPVA-*g*-PAO

2.2 功能微球 CPVA-*g*-PAO 的化学结构与物理化学特性

2.2.1 红外光谱 图 1 给出了基质微球 CPVA、接枝微球 CPVA-*g*-PAN 与功能微球 CPVA-*g*-PAO 的红外光谱.

在交联微球 CPVA 的红外光谱中,可以看到聚乙烯醇经戊二醛缩醛成醚交联反应后的诸特征吸收峰.在接枝微球 CPVA-*g*-PAN 的红外光谱中, 3444 cm^{-1} 处的醇羟基特征吸收明显减弱,而且在 2250 cm^{-1} 处出现了腈基的伸缩振动吸收(腈基 $C\equiv N$ 的振动吸收为弱吸收),上述谱峰的变化表明丙烯腈已经在交联微球 CPVA 表面上发生了接枝聚合反应,形成了接枝微球 CPVA-*g*-PAN.在 CPVA-*g*-PAO 的红外光谱图中,于 2250 cm^{-1} 处的腈基振动吸收已消失,在 1660 cm^{-1} 与 960 cm^{-1} 处出现了两个新峰,前者归属于偕胺脒基团中 $C=N$ 键的伸缩振动吸收,后者归属于偕胺脒基团中 $N-O$ 键的伸缩振动吸收;而且在 3300 cm^{-1}

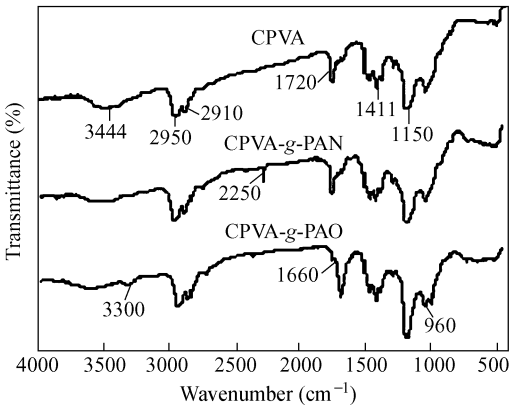


Fig. 1 Infrared spectra of three kinds of polymeric microspheres

处显现出了偕胺脒基团中胺基— NH_2 的伸缩振动吸收.上述谱峰的变化说明接枝的 PAN 已经发生了偕胺脒化转变,制得了接枝有偕胺脒树脂(PAO)的功能微球 CPVA-*g*-PAO.

2.2.2 微球的形貌 图 2 给出了为交联微球

CPVA 与接枝微球的 CPVA-*g*-PAN 的 SEM 照片。可以看出,交联微球 CPVA (a)球形度良好,粒径比较均匀,属于凝胶型聚合物微球;接枝聚合后,接枝微球(b)的球形度依然保持良好,只是微球表面显得较为粗糙,这是由于交联微球 CPVA 表面接枝了 PAN 大分子链所导致的。而经偕胺肟化转变反应后,功能微球 CPVA-*g*-PAO 的形貌与接枝微球 CPVA-*g*-PAN 形貌是相似的。

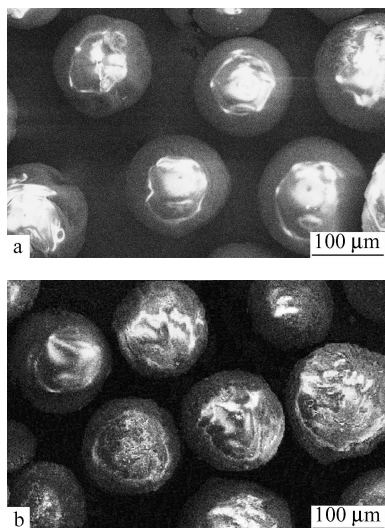


Fig. 2 TEM photographs of grafted microspheres CPVA and functional microspheres CPVA-*g*-PAN
a) CPVA; b) CPVA-*g*-PAN

2.2.3 微球 CPVA-*g*-PAO 的 zeta 电位 为了初探功能微球 CPVA-*g*-PAO 对酸性生物分子尿酸的吸附性能与机理,本研究使用电泳仪分别测定了接枝微球 CPVA-*g*-PAN 与功能微球 CPVA-*g*-PAO 的 zeta 电位,测定结果示于图 3。

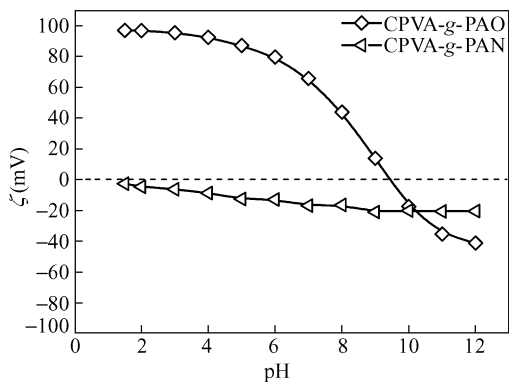


Fig. 3 Variation of zeta potentials of CPVA-*g*-PAN and CPVA-*g*-PAO microspheres with pH value

PAN 的 zeta 电位为数值很小的负值;(2)在接枝的 PAN 发生偕胺肟化转变后,微球 CPVA-*g*-PAO 的 zeta 电位发生了根本性的变化,在很大的 pH 值范围内,zeta 电位变为绝对值很大的正值,意味着接枝微球表面带有高密度的正电荷,这是由于偕胺肟基团中胺基的质子化作用所导致的;(3)随着 pH 的增大,由于偕胺肟基团中氨基的质子化程度的不断减弱,微球 CPVA-*g*-PAO 的 zeta 电位逐渐下降,当 pH > 9 后,由于胺基几乎全部去质子化,且肟羟基电离度不断增大(偕胺肟基团是两性基团^[20]),导致 zeta 电位变成了负值。

2.3 主要因素对聚丙烯腈接枝聚合的影响

考察了铈盐与浓硫酸浓度对丙烯腈在 CPVA 微球表面接枝聚合的影响,与文献[19]所得出的结果类似,铈盐与浓硫酸浓度是影响接枝微球 CPVA-*g*-PAN 接枝度的主要因素。由于铈盐引发的接枝聚合体系中,“氧化终止”是主要的链终止方式^[19],故体系中铈盐浓度需适当,本接枝聚合体系适宜的铈盐浓度为 6.7×10^{-3} mol/L; Ce^{4+} 离子具有强水解性,为抑制其水解,由铈盐引发的聚合反应需在酸性介质中进行,但过大的 H^+ 离子浓度会抑制产生初级自由基的引发步骤^[19],故体系中硫酸的浓度需适当,对于本研究体系,适宜的硫酸的浓度为 0.17 mol/L。

2.4 主要因素对接枝聚丙烯腈偕胺肟转变反应的影响

2.4.1 腈基转化率随时间的变化 图 4 为接枝微球 CPVA-*g*-PAN 在偕胺肟转变反应过程中腈基转化率随时间的变化曲线。从图 4 看出,在开始阶段,腈基转化率随反应时间的变化较为缓慢,这是由于 PAN 的疏水性,使接枝聚合物层难以被溶胀,羟胺分子难以扩散进入聚合物层中,腈基转化速率较慢;当反应进行一段时间后(1 h),由于已有部分腈基转化为偕胺肟基团,接枝聚合物层的溶胀性能变好,羟胺分子易于接近腈基,偕胺肟转变反应速率迅速加快,腈基转化率迅速提高;当反应进行到约 2.5 h,腈基转化率即可达 70%,但此时腈基转化率的变化趋于缓慢;4 h 后腈基转化率(72%)几乎不再随反应时间而变化。此实验结果表明,腈基的偕胺肟转变反应是比较容易进行的,可以获得较高的转化率;但是腈基的转变反应并不能进行彻底,这是聚丙烯腈偕胺肟化转变反应的共同规律^[21],可能的原因是随着偕胺肟转变反应的进行,PAN 大分子链上的腈基不断转化

从图 3 可清楚地看到,(1)接枝微球 CPVA-*g*-

为空间尺寸较大的脒胺基团,产生了较大的空间位阻^[22],到反应后期,该空间位阻严重影响脒胺分子与大分子链上脒基之间的反应,故当转变反应进行到一定程度后,脒基转化率难以继续提高. 显然,对于本研究体系,反应时间为 4 h,脒基转化可达 72% 的最高转化率.

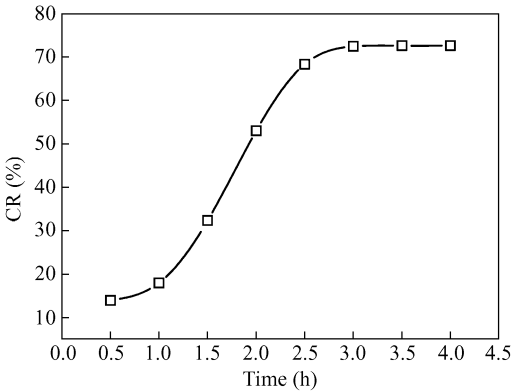
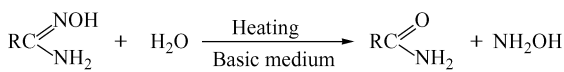


Fig. 4 Variation of conversion ratio of nitrile groups with reaction time
Temperature: 70℃; pH value: 6.5; HAHC concentration: 1.0 mol·L⁻¹

2.4.2 介质 pH 值对脒基转化率的影响 固定其它反应条件,系列地改变反应介质的 pH 值进行接枝 PAN 的脒胺化转变反应,图 5 为脒基转化率与 pH 值的关系曲线. 从图 5 可以发现,随介质 pH 值的增大,脒基转化率呈现先增大后下降的趋势,当 pH 在 6~7 范围时脒基转化率达最高值(72%). 在 PAN 脒胺化转变反应过程中,起作用的物质是脒胺,由于脒胺不稳定,易分解,故固体产品一般以盐酸脒胺的形式存在. 在盐酸脒胺的水溶液(pH = 3)中加入 NaCO₃ 溶液,在中和作用下,游离的脒胺分子被释放出来^[21],随着 pH 值的增大,释放出的脒胺量增多,脒胺化转变反应速率加快,使脒基转化率增高;但是当 pH 值超过 7 后,由于体系中释放出大量的脒胺,部分脒胺会发生分解,更重要的是此时体系显碱性,部分脒胺基团将可能按下式发生水解反应,生成酰胺基团并释放出脒胺^[20]:



故当介质 pH 值大于 7 后,脒基转化率下降. 显然,对于本研究体系,适宜的 pH 值应该控制在 6~7 范围内,可制得脒基转化率为 72% 的功能微

球 CPVA-g-PAO.

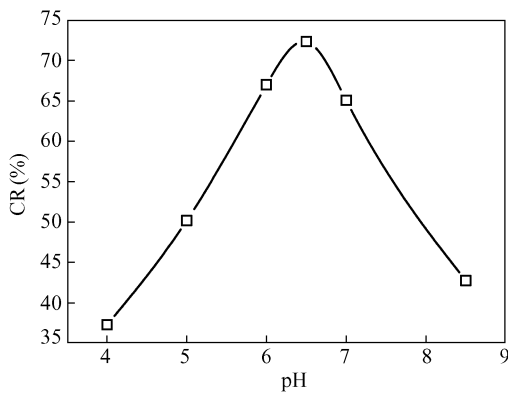


Fig. 5 Conversion ratio of nitrile groups as a function of pH value of medium
Time: 4 h; Temperature: 70℃; HAHC concentration: 1.0 mol·L⁻¹

2.4.3 温度对脒基转化率的影响 固定其它反应条件,系列地改变反应温度进行接枝 PAN 的脒胺化转变反应,图 6 为脒基转化率与温度的关系曲线.

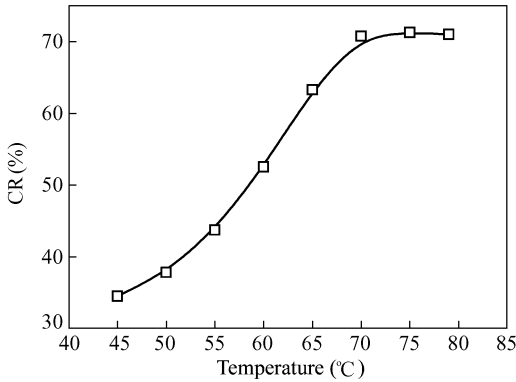


Fig. 6 Conversion ratio of nitrile groups as a function of reaction temperature
Time: 4 h; pH = 6.5; HAHC concentration: 1.0 mol·L⁻¹

从图 6 可以看到,在较低温度(< 50℃)时,脒基的脒胺化转变反应速率很慢,致使 4 h 内的脒基转化率很低;随着温度的升高,反应速率加快,相同反应时间内(4 h)脒基的转化率提高;可是当温度升至 70℃后,(4 h 内)脒基转化率几乎不再变化,而且实验中还发现反应瓶内的微球产生了结块现象. 上述现象可能与聚丙烯脒的物理形态有关. 聚丙烯脒的玻璃化转变温度在 80℃附近^[23],当温度高于 70℃接近玻璃化转变温度时,可能由于聚丙烯脒大分子链聚集形态的变化,影

响了反应的正常进行. 由此可见, 接枝 PAN 的偕胺肟化转变反应温度宜控制在 70℃ 进行.

2.5 功能微球 CPVA-g-PAO 对脲酸分子的吸附性能

在 30℃ 的温度下, 分别使用接枝微球 CPVA-g-PAN 与功能微球 CPVA-g-PAO 对脲酸分子进行了等温吸附, 图 7 给出了等温吸附线.

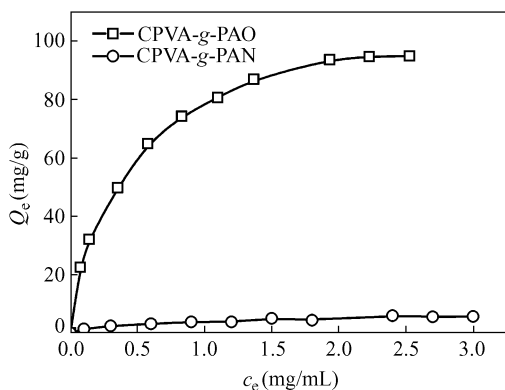


Fig. 7 Adsorption isotherms of two kinds of microspheres for uric acid
 $T = 30^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$

图 7 显示, 接枝微球 CPVA-g-PAN 对脲酸分子几乎不发生吸附, 但经偕胺肟化转变反应后, 功能微球 CPVA-g-PAO 对脲酸分子则显现出很强的吸附能力, 在中性溶液中最高吸附容量可达 95 mg/g. 微球 CPVA-g-PAO 的 zeta 电位曲线 (见

图 3) 为绝对值很大的正值, 即由于偕胺肟基团中的胺基质子化导致微球表面带有高密度的正电荷, 凭借静电相互作用, 对脲酸分子 (互变异构体三羟基嘌呤) 产生了强吸附作用, 充分显示出功能微球 CPVA-g-PAO 对生物分子具有很强的相互作用. 功能微球 CPVA-g-PAO 对内源性代谢毒素脲酸分子具有很强的吸附作用, 其基质材料 CPVA 又具有生物相容性, 可望用作为生物医用吸附材料, 用于血液净化 (血液灌流) 的治疗技术中, 去除血液中的毒素分子, 进一步的研究还需更深入地进行.

3 结论

采用接枝聚合-大分子反应两步反应过程, 在具有生物相容性的交联聚乙烯醇微球表面接枝了聚偕胺肟, 制得了功能微球 CPVA-g-PAO, 对微球的物理化学特性进行了较充分的表征, 并重点考察研究了接枝聚丙烯腈的偕胺肟转变反应. 接枝聚丙烯腈的偕胺肟化转变反应是比较容易进行的, 腈基转化率受介质 pH 与温度的影响很大, 适宜的反应温度为 70℃, 适宜的 pH 值应该调节在 6~7 范围, 在 4 h 内腈基的转化率可达 72%. 功能微球 CPVA-g-PAO 的 zeta 电位为数值很大的正值, 对脲酸分子具有很强的吸附能力.

REFERENCES

- Müller-Schulten D, Hodenius M. Radiat Phys Chem, 2002, 63: 513 ~ 516
- Nho Y C, Kwon O H. Radiat Phys Chem, 2003, 66: 299 ~ 307
- Mirzadeh H, Katbab A A, Khorasani M T, Burford R P, Gorgin E, Golestani A. Biomaterials, 1995, 16: 641 ~ 648
- Fu G Q, Li H Y, Yu H F, Liu L, Yuan Z, He B L. React Funct Polym, 2006, 66: 239 ~ 246
- Khorasani M T, Mirzadeh H, Sammes P G. Radiat Phys Chem, 1999, 55: 685 ~ 689
- Chen K C, Wu J Y, Huang C C, Liang Y M, Hwang S C J. J Biotechnol, 2003, 101: 241 ~ 252
- Srivastava V K, Rastogi A, Goel S C, Chukowry S K. Mater Sci Eng: A, 2007, 448: 335 ~ 339.
- Li H T, Zhang Y M, Chen X F, Shi K Y, Yuan Z, Liu B, Shen B, He B L. React Funct Polym, 2004, 58: 53 ~ 63
- Oster J, Parker J, Brassard L. J Magn Magn Mater, 2001, 225 (1-2): 145 ~ 150
- Dinçer A, Telefoncu A. J Mol Catal B-Enzym, 2007, 45: 10 ~ 14
- Bodugoz-Senturk H, Macias C E, Kung J H, Muratoglu O K. Biomaterials, 2009, 30: 589 ~ 596
- Li H T, Zhang Y M, Chen X F, Shi K Y, Yuan Z, Liu B, Shen B, He B L. React Funct Polym, 2004, 58: 53 ~ 63
- Nho Y C, Park S E, Kim H I, Hwang T S. Nucl Instrum Meth B, 2005, 236: 283 ~ 288
- Petri-Finka A, Chastellain M, Juillerat-Jeanneret L, Ferrara A, Hofmann H. Biomaterials, 2005, 26: 2685 ~ 2694
- Dinçer A, Telefoncu A. J Mol Catal B-Enzym, 2007, 45: 10 ~ 14
- Sokker H H, Ghaffar A M A, Gad Y H, Aly A S. Carbohydr Polym, 2009, 75: 222 ~ 229
- Badawy S M, Sokker H H, Othman S H, Hashem A. Radiat Phys Chem, 2005, 73: 125 ~ 130
- Nilchi A, Babalou A A, Rafiee R, Kalal H S. React Funct Polym, 2008, 68: 1663 ~ 1668
- Lu Jinhua (卢金华), Gao Baojiao (高保娇), Zhang Guohai (张国海). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (6): 540 ~ 545

20 Eloy F, Lenaers R. Chem Rev, 1962, 62 (2): 155 ~ 183
21 Bryant D E, Stewart D I, Kee T P, Barton C S. Environ Sci Technol, 2003, 37: 4011 ~ 4016
22 Sánchez-Chaves M, Arranz F. Polymer, 1996, 37: 4403 ~ 4407
23 Kim B K, Oh Y S, Lee Y M, Yoon L K, Lee S. Polymer, 2000, 41: 385 ~ 390

STUDIES ON GRAFTING POLY(AMIDOXIME) ON CROSSLINKED
POLYVINYL ALCOHOL MICROSPHERES VIA GRAFT
POLYMERIZATION-POLYMER REACTION METHOD

LIU Suyu, GAO Baojiao, FU Hongyan

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract The graft polymerization of acrylonitrile on crosslinked polyvinyl alcohol (CPVA) microspheres was performed by using cerium ammonium sulfate as initiator, and grafted microspheres CPVA-*g*-PAN were prepared. Subsequently, the grafted PAN was converted into poly(amidoxime) (PAO) *via* amidoximation reaction with hydroxylamine hydrochloride as reagent, resulting in the functional microspheres CPVA-*g*-PAO. The chemical structure and physicochemistry characters of CPVA-*g*-PAO microspheres were adequately characterized by infrared spectrum (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and determining zeta potential. The effects of main factors on the amidoximation transform reaction of the grafted PAN were studied with emphasis, and the adsorption property of the functional microspheres CPVA-*g*-PAO for some biomolecules was examined preliminarily with uric acid as a model biomolecule. The experimental results show that in the amidoximation transform reaction of nitrile groups, medium pH and reaction temperature are two main factors. For this system, the adequate pH value and temperature are 6 ~ 7 and 70°C. Under the fitting conditions, the conversion ratio of the nitrile group of the grafted PAN reaches 72% for 4 h. In a wider pH range, the zeta potential of the microspheres CPVA-*g*-PAO is a greater positive value. They exhibit strong adsorption ability for uric acid, a toxic endogenous molecule, and the adsorption capacity can get up to 95 mg/g.

Keywords Polyacrylonitrile, Amidoxime, Polyvinyl alcohol microspher, Graft polymerization, Zeta potential