

Ce(IV)盐引发丙烯酰胺在聚乙烯醇微球表面接枝聚合的研究*

卢金华 高保娇** 张国海

(中北大学化工系 太原 030051)

摘 要 以硫酸铈铵为引发剂,采用水溶液聚合体系,在酸性介质中实施了丙烯酰胺(AM)在聚乙烯醇交联微球(CPVA)表面的接枝聚合,制备了接枝微粒 CPVA-*g*-PAM,重点研究了各种因素对接枝聚合的影响规律,探讨了铈盐引发接枝聚合的机理.实验结果表明,在 Ce(IV)盐的氧化作用下,在含有大量羟基的 CPVA 微球表面会产生自由基,顺利地实现丙烯酰胺的自由基接枝聚合反应. PAM 的接枝度首先取决于水介质中硫酸的浓度,接枝度随硫酸浓度的增大呈现先增大后减小的变化规律,当 H^+ 离子浓度为 0.36 mol/L 时, PAM 的接枝度最高,酸浓度对接枝度的影响反映了铈盐引发接枝聚合的微观机理.引发剂 Ce^{4+} 盐的浓度过大,将会促进氧化终止过程,降低接枝度,适宜的 Ce^{4+} 盐浓度为 5.98×10^{-3} mol/L.在接枝聚合过程中,单体丙烯酰胺浓度和反应温度也会对接枝聚合产生影响.在本研究所确定的适宜条件下,可制得 PAM 接枝度为 27.13 g/100 g 的接枝微粒 CPVA-*g*-PAM.

关键词 聚乙烯醇, 丙烯酰胺, 硫酸铈铵, 接枝聚合

在对聚合物载体材料进行表面改性的各种方法中,接枝聚合倍受关注,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,赋予基体聚合物各种物理化学性能,如化学活性、亲水性、特殊的亲和吸附性、生物相容性及血液相容性等.接枝聚合的方式有多种,如化学接枝法,紫外光辐射接枝法以及高能辐射技术法^[1~3]等,其中化学接枝法由于方便易行,被广泛采用.化学接枝法又可分为“接枝到”(grafting onto)法与“接出”(grafting from)法^[4,5].前者是通过聚合物的端基官能团与载体材料表面活性基团之间的化学反应,将聚合物偶合接枝到载体表面,故又被称为偶合接枝(coupling graft)法;后者则是通过在载体材料表面引入可以聚合的活性点(或可聚合双键^[6],或引发基团^[7]),使单体从载体表面开始发生聚合,实现接枝聚合.“grafting from”法具有接枝聚合物在载体上接枝度高的优点,故被广泛应用.不过,由于在载体表面引入引发基团比较困难,因此研究者大都采用首先将含有可聚合双键的偶联剂键合在聚合物载体材料表面,然后再实施单体接枝聚合的方法.在此种接枝聚合过程中,由于引发剂存在于溶液介质中,聚合反应在载体表面与溶液内部同时进行,因此单体耗费量大,接枝聚合的整体效率低.

Ce(IV)具有强氧化性,铈盐对多种类型的有

机化合物均可发生氧化作用,故可构成氧化-还原型引发体系.当铈盐与羟基化合物相遇时,会先与羟基形成络合物,然后发生单电子转移,络合物歧化分解产生自由基^[8],人们将此特点应用于含羟基聚合物(如淀粉、纤维素及壳聚糖等)的接枝聚合^[9~11],不仅接枝聚合温度低及速度快,而且由于单体的聚合反应仅以接枝聚合的形式存在,大大提高了接枝聚合的整体效率^[12].

聚乙烯醇(PVA)具有良好的生物相容性^[13,14],在聚乙烯醇交联微球(CPVA)表面接枝聚合不同的单体,会形成具有不同功能的微球材料,在生物医用领域将具有重要的应用前景^[15~17].CPVA微球表面含有大量羟基,铈盐可引发乙烯基单体在其表面发生接枝聚合.在溶液体系中铈盐引发乙烯基单体在线性聚乙烯醇大分子链上的接枝聚合已有研究,而本文则以聚乙烯醇交联微球-丙烯酰胺-铈盐为模型体系,较深入地研究了铈盐引发乙烯基单体在交联微球 CPVA 表面的接枝聚合过程与机理.以 CPVA 为载体,通过接枝聚合可制备生物医用聚合物微球材料,本文的研究结果为之提供了一定的理论参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸乙烯酯(VAc,天津市光复精细化工研究

所),分析纯,使用前经减压蒸馏提纯;二乙烯基苯(DVB,山东淄博嘉龙化工科技有限公司),使用前先用碱洗纯化,以除去阻聚剂;偶氮二异丁腈(AIBN,上海富蔗化工有限公司),化学纯,使用前用乙醇重结晶纯化;分散剂聚乙烯醇(PVA,山西三维化工有限公司),聚合度为2200,试剂级;丙烯酸胺(AM,北京化学试剂公司),分析纯,使用前用丙酮二次重结晶纯化;硫酸铈铵(CAS,天津市博迪化工有限公司),分析纯;其它所用试剂均为市售分析纯试剂。

1700 型傅立叶红外光谱仪(FIR,美国Perkin-Elmer公司),带有测微尺的XSZ-4型双目生物显微镜(太原光学仪器厂)。

1.2 聚乙烯醇交联微球的制备

按文献[18]所述步骤,悬浮聚合-醇解法制备聚乙烯醇交联微球(CPVA, 180 μm),典型的过程是将 1.5 g 分散剂聚乙烯醇(PVA)溶于 100 mL NaCl 溶液(5 wt%)中,构成连续相水相,加入到装有搅拌器、冷凝管、 N_2 入口的四口瓶中;将 10 mL 的醋酸乙烯酯(VAc)和 3 mL 的交联剂二乙烯基苯(DVB)混溶,构成分散相油相,并将 0.1 g 的引发剂 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)溶于其中;将油相加入到水相中,搅拌使两相充分分散,通 N_2 气 30 min;将温度升高到 65 $^{\circ}\text{C}$,在 N_2 气保护下进行悬浮聚合;反应 4 h 后,再升温至 70 $^{\circ}\text{C}$ 继续反应 3 h,制得白色不透明的白球,过滤洗涤,所得微球为醋酸乙烯酯交联微球(CPVAc,微球得率 75%)。称取 5 g 的交联微球 CPVAc,加入到 30 mL 含 4% NaOH 的甲醇溶液中,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 进行醇解反应 15 h,即制得 CPVA 微球(PVAc 的醇解度为 92%),用蒸馏水反复洗涤,真空干燥后备用。采用扫描电镜观察 CPVA 微球的形貌,球形度良好。

1.3 丙烯酸胺的接枝聚合及产物微球的表征

1.3.1 丙烯酸胺的接枝聚合 称取 0.6 g 聚乙烯醇交联微球、1.9 g 丙烯酸胺和 0.2 g 硫酸铈铵,将三者加入到装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口烧瓶中,用 10 mL 蒸馏水浸泡 10 h,再加入 40 mL 蒸馏水和 0.5 mL 的浓硫酸,在 N_2 的保护下搅拌,排空气 30 min,升温至 45 $^{\circ}\text{C}$,在搅拌下进行接枝聚合反应。反应 6 h 后,过滤,得到接枝微球 CPVA-g-PAM。将所制接枝微球用蒸馏水多次浸泡洗涤,以除去物理附着的少量聚丙烯酰胺,然后真空干燥至恒重。

1.3.2 接枝微球的表征 采用溴化钾压片法

分别测定接枝前和接枝后交联微球的红外光谱,对接枝前后产物的化学结构进行表征;采用扫描电镜观察接枝微球 CPVA-g-PAM 的形貌,球形度依然保持良好。采用称重法测定接枝微球 CPVA-g-PAM 表面的聚丙烯酰胺 PAM 接枝量,按公式(1)计算接枝度 GD(%).

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

式中 m_1 为接枝前交联微球 CPVA 的质量; m_2 为接枝后接枝微球 CPVA-g-PAM 的质量。

1.4 考察各种因素对接枝聚合的影响

固定其它反应条件,分别系列地改变接枝聚合体系中硫酸的浓度,系列地改变引发剂硫酸铈铵的浓度,考察硫酸浓度与引发剂浓度对接枝聚合反应的影响,从而探索接枝聚合机理。也在不同温度与不同单体浓度条件下进行了接枝聚合,考察了温度与单体浓度对接枝聚合反应的影响。

2 结果与讨论

2.1 在 CPVA 微球表面铈盐引发 AM 接枝聚合的反应过程

硫酸铈铵中的铈离子 Ce^{4+} 具有强氧化性,在乙烯基单体的聚合反应中常用来构成氧化还原引发体系。聚乙烯醇交联微球表面含有大量的羟基,根据铈盐氧化还原引发机理^[19], Ce^{4+} 会首先与 CPVA 微球表面的羟基发生络合作用,然后发生单电子转移的氧化过程,络合物($[\text{C}]$)歧化分解,产生自由基,从而引发丙烯酸胺在聚乙烯醇交联微球表面发生接枝聚合,最终制得接枝微球 CPVA-g-PAM,接枝聚合的反应过程可如图 1 所示。

2.2 微球 CPVA 的红外光谱

图 2 给出了交联微球 CPVA 与接枝微球 CPVA-g-PAM 的红外光谱。在 CPVA 的谱图中,显示出了聚乙烯醇链节单元与二乙烯基苯单元的特征吸收峰。3444 cm^{-1} 处的峰为羟基的特征吸收;1726 cm^{-1} 与 1219 cm^{-1} 处的峰为醇解后残留的醋酸乙烯酯的酯基特征吸收峰。1601 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 处的峰为二乙烯基苯的苯环骨架振动吸收峰;710 cm^{-1} 和 801 cm^{-1} 处的峰为二取代苯的振动吸收;1362 cm^{-1} 处的峰为主链上亚甲基 CH_2 的弯曲振动吸收峰;2925 cm^{-1} 处的峰则为次甲基 CH 的伸缩振动吸收。

在 CPVA-g-PAM 的红外光谱图中,在 3438

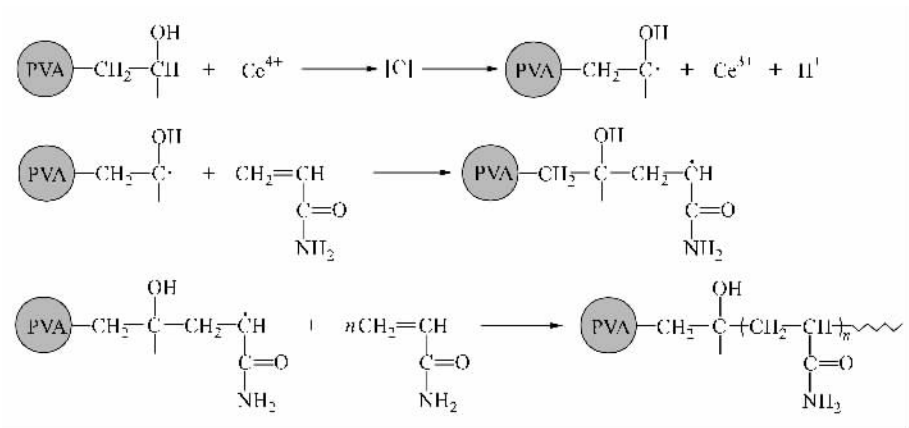


Fig. 1 Reaction process of graft polymerization of AM on CPVA microsphere

cm^{-1} 处出现酰胺基团中 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动吸收(与PVA的羟基吸收峰发生部分重叠),在 1690 cm^{-1} 处出现了酰胺键中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的弯曲振动吸收峰,这些新峰的出现,充分表明在聚乙烯醇交联微球表面上发生了丙烯酰胺的接枝聚合反应,形成了接枝微球CPVA-g-PAM.

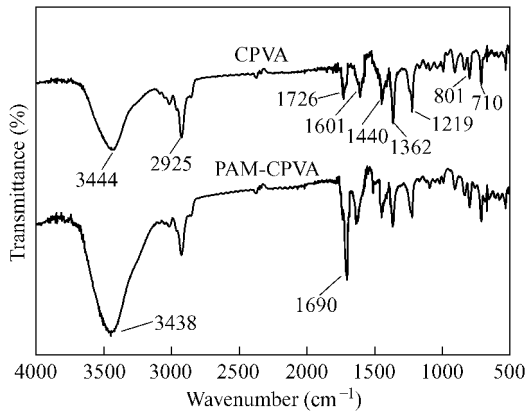


Fig. 2 IR spectra of CPVA and CPVA-g-PAM microspheres

2.3 主要因素对接枝度的影响及接枝聚合机理

2.3.1 硫酸浓度的影响 接枝聚合反应是在酸性介质中进行的.在反应体系中,固定其它反应条件,系列地改变硫酸的浓度,进行了接枝聚合反应,图3给出了接枝微球CPVA-g-PAM表面聚丙烯酰胺(PAM)接枝度与硫酸浓度(表示为 H^+ 离子浓度)的关系曲线.

从图3中可以看出,随着 H^+ 浓度的增加,接枝度呈现先增大后减小的变化规律,当 H^+ 浓度为 0.36 mol/L 时,接枝度出现最大值,这与文献[8]报道的采用铈盐氧化还原体系引发乙烯基单体均聚合所出现的规律相类似. Ce^{4+} 离子具有强水解性(示意式1),因此,为抑制其水解,接枝聚合反应须在酸性介质中进行.在一定的 H^+ 离子

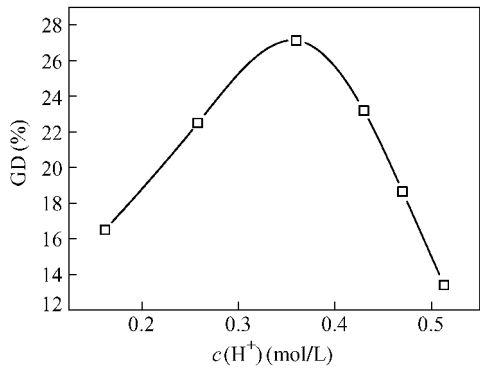
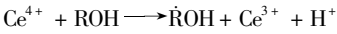


Fig. 3 Grafting degree of PAM on CPVA-g-PAM as a function of H^+ concentration

Cerium salt concentration: $5.98 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$; Reaction time: 6 h; Reaction temperature: 45°C ; AM concentration: 0.535 mol/L

浓度范围内,酸的浓度越大,对水解的抑制性越强,氧化性物种 Ce^{4+} 的浓度就越高,接枝聚合反应将被不断被促进,故接枝度随酸浓度增大而提高;但是,在 Ce^{4+} 与聚乙烯醇链节相互作用产生初级自由基的引发步骤中,会产生 H^+ 离子(示意式1及图1),过大的 H^+ 浓度将会抑制此步骤,从而抑制引发步骤的进行,使初级自由基数目减少,故过大的硫酸浓度对接枝聚合反应是不利的,当 H^+ 浓度超过 0.36 mol/L 后,接枝度反而会随硫酸浓度的继续增大而降低.因此,在铈盐引发的接枝聚合体系中,酸浓度应适当,对于本研究体系,适宜的 H^+ 浓度为 0.36 mol/L .

Formation of primary free radicals in initiation step



Hydrolysis of Ce^{4+} ions

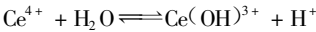
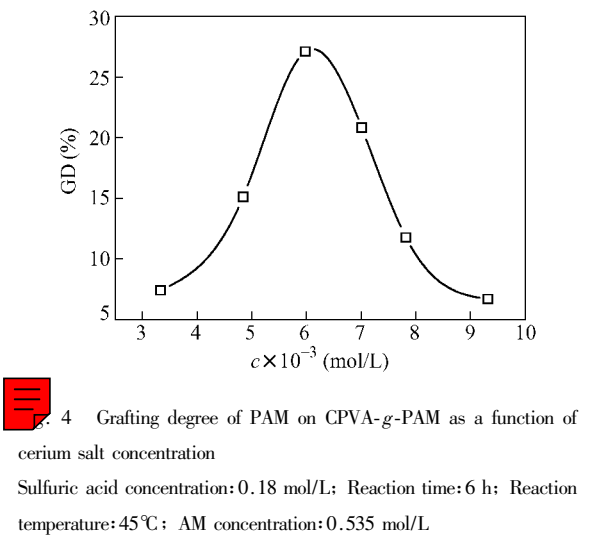


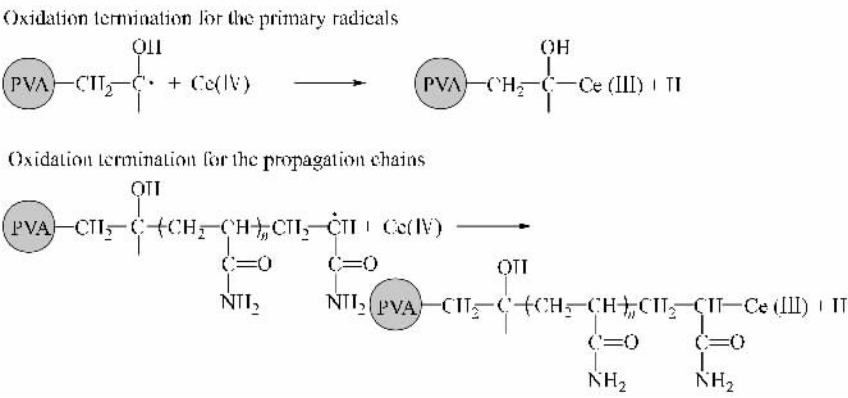
Figure 1 Action of H^+ ion in graft polymerization process initiated by cerium salt

2.3.2 铈盐浓度的影响 固定其它反应条件,改变硫酸铈铵的浓度进行了接枝聚合反应,图 4



显示出了接枝微球 CPVA-g-PAM 的接枝度与引发剂硫酸铈铵浓度的关系曲线.

从图 4 中可以发现,随着硫酸铈铵的浓度的增加,PAM 的接枝度也呈现先增大后减小的变化规律,当硫酸铈铵的浓度为 5.98×10^{-3} mol/L 时,接枝度曲线上达到 27.13 g/100 g 的最大值.对这一实验结果,可以由铈盐引发的自由基聚合机理做出解释.在铈盐引发的自由基聚合反应过程中,链终止的方式除双基终止与歧化终止的方式外,还存在有“氧化终止”的方式^[8,20],如示意式 2 所示.而对于 CPVA 微球表面的接枝聚合而言,“氧化终止”应该是唯一的链终止方式,而且在接枝聚合的体系中,初级自由基也会发生“氧化终止”而失活^[20](示意式 2).



Scheme 2 Two manners of oxidation termination in radical polymerization initiated by cerium salt

当铈盐浓度较小时,随着引发剂浓度的增大,Ce⁴⁺ 离子浓度增大,在 CPVA 微球表面经引发(见图 1)产生的初级自由基数目增多,促进接枝聚合,故 PAM 的接枝度增大;但是,当铈盐浓度过大时,氧化终止加速,尤其是初级自由基的氧化终止加剧(示意式 2),致使 CPVA 微球表面的活性位点数目减少,接枝聚合受阻,PAM 的接枝度将随铈盐浓度的增大而降低.因此,在铈盐引发的接枝聚合体系中,存在有适宜的铈盐浓度,对于本研究体系,适宜的铈盐浓度为 5.98×10^{-3} mol/L.

2.4 其它因素对接枝聚合的影响

2.4.1 反应时间的影响 图 5 为 PAM 接枝度随时间的变化曲线.从图中可以看出,在反应的开始阶段,随着反应的进行,接枝度迅速增高,但是当反应进行到 5 h 后,接枝度的变化趋于缓慢,6 h 后接枝度基本不再变化.此现象符合一般接枝聚合的规律.对于接枝反应进行到一定时间后接枝

率不再继续提高的事实,Bialk 及其他研究者^[21,22]给出了科学合理的解释,一旦接枝聚合物层的密度达到一定数值,由于聚合物链相互缠绕交迭,形成了动力学位垒,使单体难以穿过此接枝聚合物层扩散到活性位点,接枝聚合几乎处于停顿状态,故接枝率不再随时间变化.因此,对于各种接枝聚合体系,总会出现接枝度基本不再变化的时间,应取此时间为适宜的接枝聚合反应时间,显然,本研究体系适宜的反应时间为 6 h.

2.4.2 温度的影响 在不同温度下进行了接枝聚合反应,图 6 为接枝度与温度的关系曲线(反应时间为均为 6 h).从图中看到,在较低温时,接枝度随温度的上升而增大,在 45℃ 时达到最高值,然后随温度的上升接枝度反而下降.升高温度,加快了链引发与链增长的速率,故在较低温范围,接枝度随温度升高增大;但是,随着温度的升高,链转移与链终止反应的速率也在加快^[8],当温

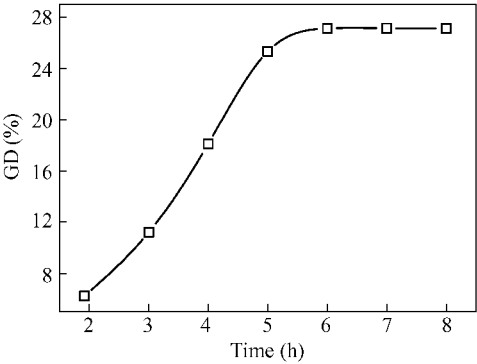


图 5 Relationship curve between PAM grafting degree with reaction time
Sulfuric acid concentration: 0.18 mol/L; Cerium salt concentration: 5.98×10^{-3} mol/L; Reaction temperature: 45℃; AM concentration: 0.535 mol/L

度较高时,很可能链转移与链终止反应的速率太快,致使接枝聚合的总速率随温度升高而减慢,使接枝度降低.当然,这也与前述的“动力学位垒”的形成有关.当反应温度过高时,接枝聚合反应的速率过快,在较短的时间内(< 6 h),载体 CPVA 表面就会形成缠绕交迭的接枝聚合物层,阻碍接枝聚合的进行,导致了在相同的反应时间内(6 h)低的接枝度.显然,在本接枝聚合体系中,45℃为适宜的反应温度.

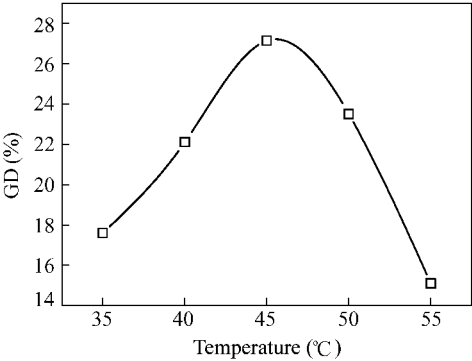


图 6 Effect of reaction temperature on grafting degree of PAM on CPVA-g-PAM
Sulfuric acid concentration: 0.18 mol/L; AM concentration: 0.535 mol/L Cerium salt concentration: 5.98×10^{-3} mol/L; Time: 6 h

2.4.3 单体 AM 浓度的影响 改变单体 AM 的浓度进行了接枝聚合反应,图 7 为接枝度与 AM 浓度的关系曲线(反应时间均为 6 h).从图中可以看出,在 AM 单体浓度较小时,随着 AM 浓度的增大,PAM 的接枝度也随之增大;当丙烯酰胺的浓度增大到 0.535 mol/L 时,接枝度达到 27.13 g/

100 g 的最大值;然后随着丙烯酰胺单体浓度的进一步增大,接枝度反而下降.此实验结果很可能是由于链转移过程所造成的^[20].当单体浓度较小时,增大单体浓度,使链增长步骤的速度加快,接枝聚合的总速率加快,PAM 的接枝度增高;而当单体 AM 的浓度过大时,促进了链自由基向单体的链转移过程;另外,这也与前述的“动力学位垒”的形成有关.当单体 AM 浓度过大时,接枝聚合反应的速率过快,在较短的时间(< 6 h)内,载体 CPVA 表面就会形成缠绕交迭的接枝聚合物层,阻碍接枝聚合的进行,导致了在相同的反应时间内(6 h)低的接枝度.显然,在本接枝聚合体系中,0.535 mol/L 为适宜的 AM 浓度.

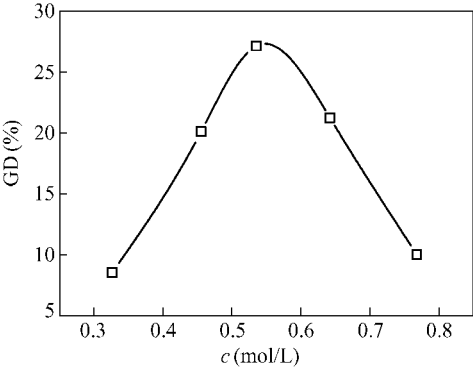


图 7 Effect of monomer concentration on grafting degree of PAM on CPVA-g-PAM
Sulfuric acid concentration: 0.18 mol/L; Temperature: 45℃ Cerium salt concentration: 5.98×10^{-3} mol/L; Time: 6 h

3 结论

本文深入地研究了聚乙烯醇交联微球-丙烯酰胺-铈盐接枝聚合体系的宏观规律与微观机理,得到了有价值的实验结果.聚乙烯醇交联微球表面含有大量羟基,在 $Ce(IV)$ 离子的氧化作用下,可以产生自由基,从而顺利地引发丙烯酰胺的接枝聚合.与一般引发剂引发的接枝聚合相比,铈盐引发的接枝聚合,由于活性位点居于载体表面,聚合反应仅以接枝聚合的形式进行,因此具有高接枝聚合效率的特点.铈盐容易发生水解,故接枝反应须在酸性介质中进行,但是酸的浓度过大时,会抑制接枝聚合,故应选择适宜的酸浓度;引发剂铈盐的浓度过大时,会促进氧化终止过程,降低接枝度,故应选择适宜的铈盐浓度.接枝聚合过程中“动力学位垒”问题也应予以考虑,选择适宜的单体浓度和反应温度,以制得高接枝度的产物.

REFERENCES

- 1 Ruckenstein E, Li Z F. *Adv Colloid Interface Sci*, 2005, 113: 43 ~ 63
- 2 Kato K, Uchida E, Kang E T, Uyama Y, Ikada Y. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 209 ~ 259
- 3 Bhattacharya A, Misra B N. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 767 ~ 814
- 4 Bialk M, Prucker O, R  he J. *Colloids Surf, A*, 2002, 198-200: 543 ~ 549
- 5 Liu T, Jia S, Kowalewski T, Matyjaszewski K. *Langmuir*, 2003, 19: 6342 ~ 6345
- 6 Husseman M, Malmstrom E E, McNamara M. *Macromolecules*, 1999, 32: 1424 ~ 1431
- 7 Tsubokawa N, Hayashi S, Nishimura J. *Prog Org Coat*, 2002, 44: 69 ~ 74
- 8 Yagci C, Yildiz U. *Eur Polym J*, 2005, 41: 177 ~ 184
- 9 Fanta G F, Felker F C, Shogren R L. *Carbohydr Polym*, 2004, 56: 77 ~ 84
- 10 Kubota H, Shiobara N. *React Funct Polym*, 1998, 37: 219 ~ 224
- 11 Shantha K L, Harding D R K. *Carbohydr Polym*, 2002, 48: 247 ~ 253
- 12 Gaffar M A, El-Rafie S M, El-Tahlawy K F. *Carbohydr Polym*, 2004, 56: 387 ~ 396
- 13 Chen K Ch, Wu J Y, Huang C C, Liang Y M, Hwang S C J. *J Biotechnol*, 2003, 101: 241 ~ 252
- 14 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
- 15 Fang H, Wenrong H, Yuezhong L. *Water Res*, 2004, 38: 3596 ~ 3604
- 16 Borovac T, Pelage J P, Kasselouri A, Prognon P, Guiffant G, Laurent A. *J Controlled Release*, 2006, 115: 266 ~ 274
- 17 Semiz-Oysu A, Moustafa T, Cho K J. *European Journal of Radiology Extra*, 2007, 64: 99 ~ 102
- 18 Lu Jinhua(卢金华), Gao baojiao(高保娇). *Journal of Functional Polymer(功能高分子学报)*, 2008, 21: 284 ~ 290
- 19 Arslan H, Hazer B. *Eur Polym J*, 1999, 35: 1451 ~ 1455
- 20 Yagci C, Yildiz U. *Eur Polym J*, 2005, 41: 177 ~ 184
- 21 Bialk M, Prucker O, R  he J. *Colloids Surf, A*, 2002, 198-200: 543 ~ 549
- 22 Tsubokawa N, Hayashi S, Nishimura J. *Prog Org Coat*, 2002, 44: 69 ~ 74

STUDIES ON GRAFT POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE ON CROSSLINKED POLYVINYL ALCOHOL MICROSPHERES BY INITIATING OF CERIUM(Ⅳ) SALT

LU Jinhua, GAO Baojiao, ZHANG Guohai

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

Abstract Graft polymerization of acrylamide (AM) on the surface of crosslinked polyvinyl alcohol (CPVA) microspheres was realized by using ammonium cerium (Ⅳ) sulfate as initiator in an acidic aqueous solution (sulfuric acid), resulting in the grafted microspheres CPVA-*g*-PAM. The effects of various factors on the graft polymerization reaction and the mechanism were emphatically studied. The experimental results show that by the oxidation action of Ce(Ⅳ) ion, free radicals can be produced on the surface of CPVA microspheres, on which there are a great deal of hydroxyl groups, and the radical graft polymerization of acrylamide (AM) can be favorably carried out. The grafting degree of PAM on CPVA-*g*-PAM microspheres is first decided by the acid concentration. The grafting degree initially increases with increasing the acid concentration, and then gradually decreases with the further increase of the acid concentration. As the concentration of H⁺ ion is 0.36 mol/L, the grafting degree has a maximum. The dependence of the grafting degree on the acid concentration reflects the special mechanism of the graft polymerization initiated by cerium salt. As the concentration of the initiator, ammonium cerium sulfate, is too great, the grafting degree will be decreased owing to the accelerating of the oxidation termination step, leading to the decrease of the grafting degree. The optimal concentration of cerium ammonium sulfate is 5.98×10^{-3} mol/L. During the graft polymerization process, the concentration of the monomer AM and the reaction temperature also affect the graft polymerization reaction to a certain extent.

Keywords Polyvinyl alcohol, Acrylamide, Ammonium cerium sulfate, Graft polymerization