

· 研究简报 ·

三价锰离子引发烯类单体在聚乙烯醇上
接枝聚合的研究*

陈双基 石济民 李福绵

(北京大学分校化学系, 北京) (北京大学化学系, 北京)

关键词 接枝聚合物、聚乙烯醇、三价锰离子、焦磷酸盐、吸水性树脂

无论是淀粉、纤维素, 还是聚乙烯醇(PVA)的接枝反应, Ce(IV) 被认为是一个十分有效的引发剂, 已有较详尽的研究^[1-7]。与 Ce(IV) 相类似, Mn(III) 也可以和一些高聚物组成氧化还原引发体系, 由此产生自由基, 引发烯类单体在分子主干上进行接枝聚合^[8]。Ranby 等人, 以焦磷酸络合的三价锰离子引发烯类单体在纤维素和淀粉的接枝反应中, 获得了高效的接枝产物^[9-13]。有用这种引发体系在淀粉上接枝丙烯腈获得吸水 276 倍的树脂的专利发表^[14]。本文就丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)等单体, 以焦磷酸络合 Mn(III) 为引发剂在 PVA 上的接枝反应进行了研究, 并着重就 AN 的接枝反应, 考察了引发剂浓度、络合物浓度、单体浓度和反应温度诸因素对接枝参数的影响, 测定了有代表性接枝产物的吸水性能, 并初步讨论了接枝机理。

引发体系是预先配成 0.32mol/l 的 MnSO_4 水溶液, 0.080mol/l 的 KMnO_4 水溶液和 0.15mol/l 的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液(以浓 H_2SO_4 调至 $\text{pH} \approx 6$) , 在反应前将三者按一定比例混合并调至 $\text{pH} \approx 1.7$ 使用。聚合是在氮气保护下进行, 单体、水等总反应体积为 50ml。反应开始约 30 分钟, 悬浮的体系中出现白色混浊现象, 同时引发剂的紫色减退, 以后体系的粘度不断增加。反应三小时后, 以甲醇沉淀产物并洗去未反应的单体及引发剂。产物用水在 80℃ 振荡萃取三次, 每次 24 小时, 除去未反应的 PVA。用 DMF 在 80℃ 时振荡萃取三次, 每次 24 小时, 溶解部分为 PAN 均聚物, 不溶部分为接枝共聚物 PVA-g-PAN。本文所用接枝参数(以 AN 为例)为:

$$\text{总转化率}(\%) = \text{PAN 重} / \text{投料 AN 重} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率}(\%) = \text{接枝部分 PAN 重} / \text{PAN 总量} \times 100\%$$

$$\text{接枝百分比} = \text{接枝的 PAN 重} / \text{共聚物总重} \times 100\%$$

图 1 为从反应产物中用热水及 DMF 充分萃取未反应的 PVA 和均聚物 PAN 后, 分别作的 PAN、PVA 和萃取后产物的 IR 光谱图。可以看到, 萃取后最终产物兼有 3350cm^{-1} 的羟基和 2237cm^{-1} 的腈基特征吸收峰, 从而可以确认它是接枝共聚物 (PVA-g-PAN)。

图 2 为接枝效率、接枝百分比、总转化率与 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 浓度的关系, 其反应条件是: 40℃,

* 1988 年 1 月 22 日收到。

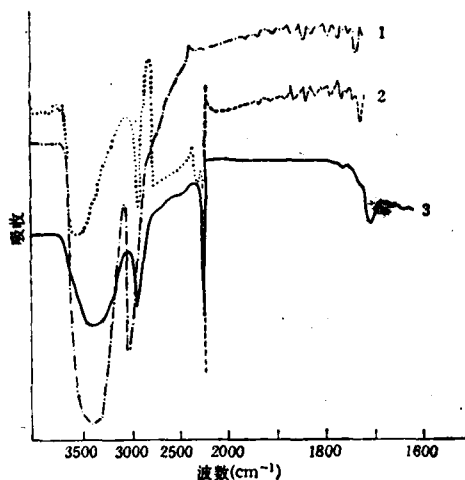


图1 PVA、PAN、PVA-g-PAN 的 IR 图
(1) PVA; (2) PAN; (3) PVA-g-PAN.

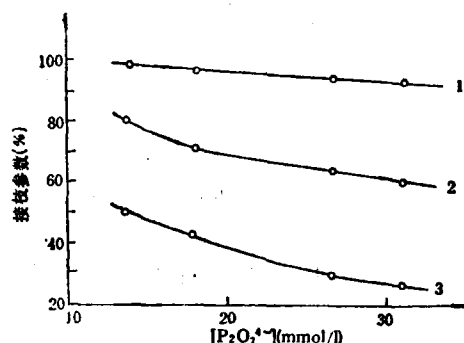


图2 $[P_2O_4]^-$ 对接枝参数的影响 (40°C)
(1) 接枝效率; (2) 接枝百分比; (3) 总转化率.

25ml 8% PVA, 10ml AN, 2.4mmol/l MnSO_4 和 0.6mmol/l KMnO_4 . 从图可以看到它们随着 $P_2O_4^{4-}$ 浓度增加, 即 Mn^{3+} 浓度减少而降低. 在 $Mn(III)$ 与 $P_2O_4^{4-}$ 的摩尔比为 1:3 时, $Mn(III)$ 浓度低于 2.5mmol/l ($3.1\text{mmol/l H}_2\text{O}$) 和高于 12mmol/l ($15\text{mmol/l H}_2\text{O}$) 时, 未见有接枝反应发生. Mn^{3+} 浓度过高反而阻止反应进行, 很可能是高浓度 Mn^{3+} 同时起着链终止剂的作用.

图3是反应温度和接枝效率、接枝百分比、总转化率的关系, 其反应条件是: 25ml 8% 的 PVA, 10ml AN, 7.2mmol/l MnSO_4 , 1.8mmol/l KMnO_4 , $27\text{mmol/l P}_2\text{O}_4^{4-}$. 可以看出在 40—50°C 范围内温度变化对接枝参数影响不大. 但在温度低于 40°C 时, 产率极低. 高于 50°C 时, 虽反应仅有两小时, 整个反应体系呈白色粘稠体, 结块, 给反应的继续进行和后处理带来困难. 因此, 最适宜的反应温度为 40—50°C.

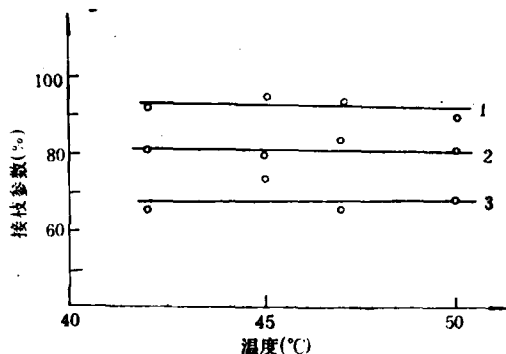


图3 反应温度对接枝参数的影响
(1) 接枝效率; (2) 接枝百分比; (3) 总转化率.

图4是单体浓度与接枝效率、接枝百分比、总转化率的关系, 其反应条件与图3相同. 从图中可以看到, 在 AN/PVA 的重量百分比增到大约 3—5 处, 接枝参数曲线出现一极大

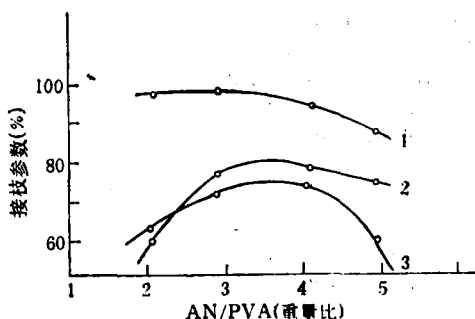


图4 单体浓度对接枝参数的影响

(1) 接枝效率; (2) 接枝百分比; (3) 总转化率。

值。在超过极大值后接枝效率下降, 意味着均聚物增多。接枝百分比随单体增加而迅速升高, 超过极值点后略有下降。总转化率在超过极值后急剧下降, 可能是由于在反应物总体积固定情况下, AN 的增加, 减少了水相的量, 从而使引发剂在水相中浓度变大。过高的 Mn^{3+} 浓度增加了链终止反应。

总之, 在合适的条件下, 如 $45^{\circ}C$, $Mn(III)$ 浓度约为 $11mmol/l$ H_2O , $AN/PVA \approx 3/1$, $PVA/Mn(III) \approx 100/1$, $Mn(III)/P_2O_7^{4-} = 1/3$ (以上均为摩尔比), AN 的转化率超过 70%, 接枝效率大于 95%, 接枝百分比达 80%。接枝产物皂化后的吸水倍率为 200。

此引发剂同样可以很好地引发 MMA、AA 等单体在 PVA 上的接枝聚合, 如和 AN 接枝反应相似的条件下, MMA 的总转化率大于 95%, 接枝百分比大于 75%, 接枝效率比 AN 稍低, 小于 80%, 这可归于 MMA 比 AN 有较高的链转移反应。AA 的接枝产物, 以 NaOH 中和 80% 的羧酸基, 然后用乙醇洗净、烘干, 所得产物吸水倍率为 750。

AN、MMA 的接枝反应是在非均相体系中进行的, 其行为类似乳液聚合。首先在水相中, Mn^{3+} 与 PVA 形成络合物, 然后分解产生 PVA 链上的自由基, 引发溶于水中的单体聚合:



其络合物的分解较之 $Ce^{4+} \sim PVA$ 络合物的分解, 所需能量稍高, 表现为需要稍高的反应温度。在链增长到一定程度时, 疏水支链含量超过其在水相中的溶解度时, 则共聚物沉淀为高分子颗粒, 而后体积不断增大得到最终产物。无 PVA 存在时, 此引发剂单独引发 AN, 其转化率极低, 而 MMA 则不发生聚合反应, 这也证明了接枝共聚的引发体系为 Mn^{3+} 与 PVA 所构成的氧化还原体系。高的接枝效率和接枝百分比, 说明 $Mn(III)$ 是一个与 $Ce(IV)$ 相类似的高效引发剂。至于更详细的反应机理有待进一步研究。

致谢 本文得到北京大学化学系曹维孝副教授有益的讨论, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Fanta G. F., "Synthesis of Graft and Block Copolymers of Starch" in "Block and Graft Copolymerization", Ceresa R. J., 1973.
- [2] Taylor N. W., Fanta G. F., Doane W. M. and Russell C. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22, 1343.

- [3] McDowall D. J., Gupta B. S. and Stannett V., *ACS. Symp. Ser.*, 1982, 187, 45.
- [4] Ogiwara Y. and Uchiyama M., *J. Polym. Sci.*, 1969, A-1, 7, 1479.
- [5] Staszewska D., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 2481.
- [6] Silberman R. and Kohn D. H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23, 327.
- [7] 陈志男、杨政达、郭人凤, 中国化学工程学会会志(台), 1985, 16(4), 363.
- [8] Samal B. K., Sahoo P. K. and Samantaray H. S., *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys.*, 1986, C, 26(1), 81.
- [9] Doba, T., Rodehed C. and Ranby B., *Macromol.* 1984, 17, 2512.
- [10] Ranby B. and Gadda L., *ACS. Symp. Ser.*, 1982, 187, 33.
- [11] Ranby B. and Sundstrom H., *Eur. Polym. J.*, 1983, 19(10/11), 1067.
- [12] Mehrotra R. and Ranby B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1647.
- [13] Ranby B. and Zuchowska D., *Polym. J.*, 1987, 19, 5, 623.
- [14] PCT. Int. Appl. WO., 1984, 04098.

GRAFT COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS ONTO POLYVINYL ALCOHOL INITIATED BY Mn^{3+} SYSTEM

CHEN Shuangji, SHI Jimin

(Department of Chemistry, The Branch College of Peking University, Beijing)

LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The graft copolymerization of vinyl monomers onto polyvinyl alcohol (PVA) using Mn^{3+} ion complexed with pyrophosphate as initiator has been studied. It was found that manganic ion-PVA complex is an efficient redox initiator system for the graft copolymerization. The effect of the temperature, concentration of initiator and monomer (AN) on the reaction were investigated. Under the optimum condition the conversion of AN and the efficiency of graft will exceed 80% and 95% respectively and the graft percent of PAN in copolymer will reach 80%. The initiation mechanism has been proposed tentatively.

Key words Graft, Polyvinyl alcohol, Manganic ion, Pyrophosphate, Absorbent resin