

· 研究简报 ·

Ce⁴⁺ - Ce³⁺ 循环体系引发淀粉与丙烯酰胺接枝共聚合 反应动力学研究^{*}

张连生 王玉芹 杨 巍

(黑龙江大学化学系, 哈尔滨, 150080) (黑龙江商学院商管系, 哈尔滨, 150076)

关键词 Ce⁴⁺ - Ce³⁺ 循环引发、Ce⁴⁺ - S₂O₈²⁻ 复合引发、淀粉、丙烯酰胺、接枝共聚合

在淀粉接枝共聚合物合成中 Ce⁴⁺ 盐引发占重要地位^[1,2], 因 Ce⁴⁺ 和 AGU (Anhydrous Glucose Unit) 络合, 并与 AGU 中 —OH 基相连 C 上的 H 间进行单电子转移生成骨架自由基 (Backbone Radical)^[3], 由于自由基遍布骨架结构中, 因此引发烯类聚合得到几乎纯的接枝共聚产物^[4,5]. 然而, 由于 Ce⁴⁺ 盐昂贵, 难以用于工业生产, 近来发展了大量替代引发体系^[6-11], 但 Ce⁴⁺ 引发的高接枝度仍未能代替.

本研究以 Ce⁴⁺ 引发加入十几倍 (mol 比) 的 S₂O₈²⁻, 使 Ce⁴⁺ 引发后生成的 Ce³⁺ 再由 S₂O₈²⁻ 氧化成 Ce⁴⁺, 实现 Ce³⁺ - Ce⁴⁺ 的多次循环使用, 即能保证 Ce⁴⁺ 引发的高接枝度又可减少 Ce⁴⁺ 用量, 可以缓解 Ce⁴⁺ 盐昂贵难以工业化问题.

1. Ce⁴⁺ S₂O₈²⁻ 溶液配制及 S₂O₈²⁻ 氧化 Ce³⁺ 条件选择

(1) 用新煮沸蒸馏水于 40℃ 配制 0.1mol/l Ce(SO₄)₂ 的 1.0mol/l 硝酸溶液, 冷却后滤除析出物. 另行配制 0.1mol/l K₂S₂O₈ 的 1.0mol/l 硫酸溶液. 用 0.2mol/l Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 滴定上述两种溶液. 滴定体系 pH 值 ≤ 1.0、室温、滴定偏差 ≤ 0.3%. 按表 1 混合量配制 Ce⁴⁺ - S₂O₈²⁻ 混合液也用 0.2mol/l 的 Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 进行滴定, 凡有 Ce⁴⁺ 的体系均以 Ce⁴⁺ 黄色作自身指示剂, S₂O₈²⁻ 滴定时用邻菲罗啉亚铁为指示剂. 滴定结果列于表 1.

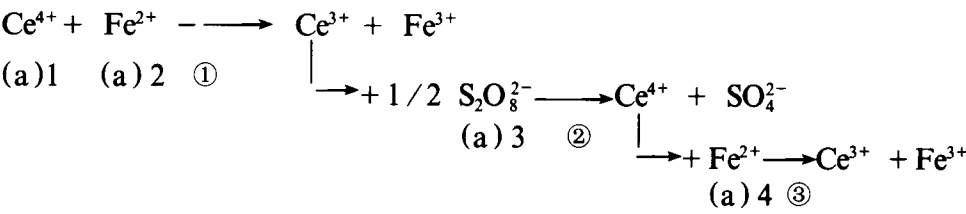
Tab.1 Oxidation value of different mixture of Ce⁴⁺ - S₂O₈²⁻

EXP. No.	Ce ⁴⁺ - S ₂ O ₈ ²⁻ Mixing ratio (mol)	Ce ⁴⁺ - S ₂ O ₈ ²⁻ Mixing quantity (ml)	Quantity of titrate (ml)	Fe ²⁺ Consumption (ml)	No. of Ce ⁴⁺ cycling (times)
I	1:3	10.00 — 30.00	10.00	35.10	6.0
II	1:5	10.00 — 50.00	5.00	27.53	10.0
III	1:7	10.00 — 70.00	3.00	22.55	14.0
IV	1:10	5.00 — 50.00	3.00	31.52	20.0
V	1:15	5.00 — 75.00	3.00	46.50	30.0

滴定结果表明 Ce⁴⁺ - S₂O₈²⁻ 混合液耗 Fe²⁺ 量与 Ce⁴⁺ 及 S₂O₈²⁻ 单独耗量和相等.

^{*} 1992 年 1 月 2 日收到; 1994 年 1 月 28 日改毕

(2) $S_2O_8^{2-}$ 氧化 Ce^{3+} 条件选择



当(a)1、(a)2按理论量,(a)3按计算值加量时,用容量法测定不同温度和酸介质条件(a)4用量,从而确定②式进行的最佳温度和酸介质条件。实验结果如表2:

Tab. 2 The determination of oxidation value

(a) 1 (ml)	(a) 2 (ml)	(a) 3 (ml)	(a) 4		
			20 (℃)	20 (℃)	40 (℃)
2.00	2.00	1.00	1.78(I)*	1.80(II)*	1.87(II)
2.00	2.00	2.00	1.80(I)	1.82(II)	1.92(II)
2.00	2.00	5.00	1.88(I)	1.96(II)	1.98(II)
2.00	2.00	7.00	1.88(I)	1.98(II)	1.98(II)
2.00	2.00	10.00	1.88(I)	1.98(II)	1.98(II)
2.00	2.00	15.00	1.89(I)	1.98(II)	1.98(II)
2.00	2.00	20.00	1.89(I)	1.98(II)	1.98(II)

* I=HNO₃ , II=HNO₃+H₂SO₄

表2数据表明随 $S_2O_8^{2-}$ 用量加大, Ce^{3+} 氧化比率增大,而温度20℃至40℃间变化不大。酸化介质以HNO₃和H₂SO₄混酸为好,因H₂SO₄加入可以降低 $Ce^{4+}+e\rightarrow Ce^{3+}$ 的式量电极电位,同时H₂SO₄又能和 Ce^{4+} 生成络合物,从而增加 Ce^{4+} 的平衡浓度。

2. $Ce^{4+}-S_2O_8^{2-}$ 引发特征及影响因素

聚合反应在改进的体膨胀计中进行,温度 $25\pm0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,溶液聚合体积收缩计算转化率按文献[12]方法。单体AAm二次重结晶纯化,为除去体系中O₂,淀粉糊化时即开始通N₂,在N₂气流下溶入AAm、 $Ce^{4+}-S_2O_8^{2-}$ 引发剂溶液并用H₂SO₄调pH值至1.0。聚合过程中不断振动膨胀计,10分钟读数一次,50分钟后将聚合液倾入无水乙醇中,将析出的聚合物离心分出,继之用95%乙醇洗至中性,再以无水乙醇脱水,最后在40℃下真空干燥至恒重。以相同条件用 Ce^{4+} 、 $S_2O_8^{2-}$ 单独引发与 $Ce^{4+}-S_2O_8^{2-}$ 复合引发作对比试验。同时均在100ml聚合瓶中作膨胀计剩余溶液的平行聚合实验,产物经处理后用作下面研究中。

(1) $S_2O_8^{2-}$ 明显加速 Ce^{4+} 的引发速率: $Ce^{4+}-S_2O_8^{2-}$ 、 Ce^{4+} 与淀粉络合引发AAm接枝聚合转化率曲线如图1及2。

图1和2的结果证明加入相对高浓度的 $S_2O_8^{2-}$ 时,聚合反应明显加快,为明确显示这一结果,将表观聚合反应速率Rp值及Rp间相对值Rr列入表3。

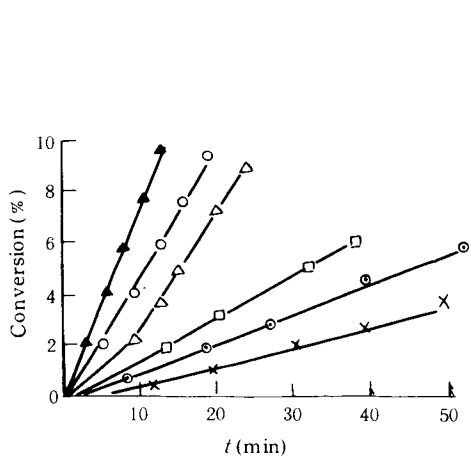


Fig. 1 Time-Conversion
[AAM] = 1.84, [AGU] = 0.033, $T = 25 \pm 0.2^\circ C$
[$S_2O_8^{2-}$] = 3.3×10^{-3} $\blacktriangle$ [Ce^{4+}] = 7.0×10^{-4}
[Ce^{4+}] = 3.5×10^{-4} $\circ$ [Ce^{4+}] = 1.5×10^{-4}
[$S_2O_8^{2-}$] = 0 : $\square$ [Ce^{4+}] = 7.0×10^{-4}
 $\odot$ [Ce^{4+}] = 3.5×10^{-4} , $\times$ [Ce^{4+}] = 1.5×10^{-4}

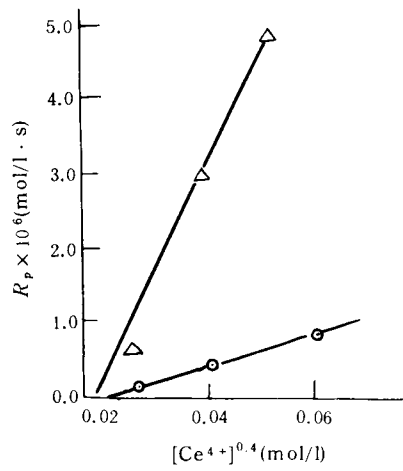


Fig.2 R_p Vs [Ce^{4+}] $^{0.4}$
[AAM] = 1.84, [AGU] = 0.033,
 $T = 25 \pm 0.2^\circ C$
 $\triangle$ [$S_2O_8^{2-}$] = 3.5×10^{-3}
 $\circ$ [$S_2O_8^{2-}$] = 0

Tab. 3 The comparison of the value of R_p

No	[Ce^{4+}] $\times 10^4$ (mol / l)	[$S_2O_8^{2-}$] $\times 10^3$ (mol / l)	$R_p \times 10^6$	R_i
1	1.5	0	0.133	1
2	3.3	0	0.324	2.44
3	7.0	0	0.990	7.44
4	1.5	3.3	1.070	8.05
5	3.3	3.3	2.490	18.72
6	7.0	3.3	4.840	36.36

(2) 没有淀粉存在时 Ce^{4+} 、 $S_2O_8^{2-}$ 单独引发 AAm 聚合：在 $25^\circ C$ 时聚合速率很小，其时间转化率曲线如图 3。

比较图 1、2、3，说明淀粉明显加速 Ce^{4+} 对 AAm 的引发过程。许多文献认为 Ce^{4+} 和 AGU 形成络合物，继而发生单电子转移，生成 BR 自由基引发 AAm， Ce^{4+} 和 $S_2O_8^{2-}$ 在低温下几乎不能单独引发 AAm 聚合，本文研究数据证实了这一点。

(3) [AAM]、[$S_2O_8^{2-}$]、[AGU] 对 R_p 的影响：在实验条件下 [AAM] 与 R_p 之间呈直线关系，结果如图 4； $S_2O_8^{2-}$ 与 R_p 关系如图 5。

当 [$S_2O_8^{2-}$] 小于 1.8×10^{-3} mol / l 时， R_p 与 [$S_2O_8^{2-}$] $^{0.2}$ 呈直线关系。
当 [$S_2O_8^{2-}$] 大于 3.3×10^{-3} mol / l 时， R_p 随 [$S_2O_8^{2-}$] 变化很小，但 R_p 绝对值比

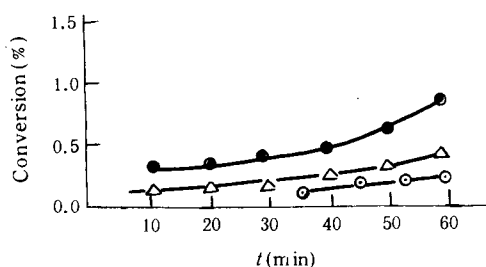


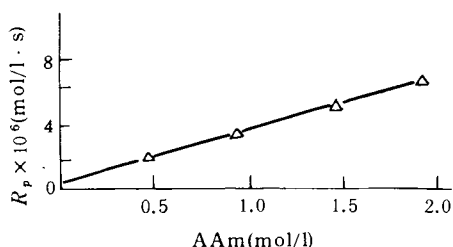
Fig. 3 Time-Conversion

[AAm] = 1.84, [AGU] = 0, $T = 25 \pm 0.2^\circ \text{C}$

○ [Ce^{4+}] = 3.5×10^{-4} ,

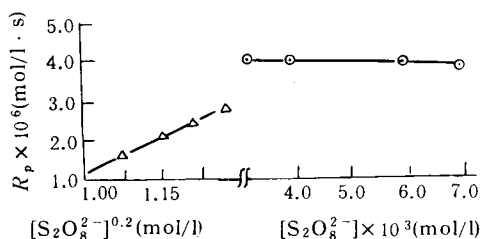
△ [Ce^{4+}] = 7.0×10^{-4} ,

● [$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$] = 3.3×10^{-3}

Fig. 4 Relationship between [AAm] and R_p

[AGU] = 0.033, [Ce^{4+}] = 3.3×10^{-4}

[$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$] = 5.0×10^{-3}

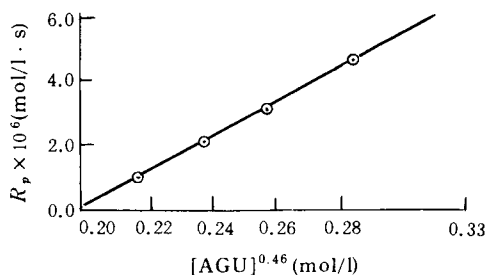
Fig. 5 Relationship between [$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$] and R_p

[AAm] = 1.84 mol/l, [AGU] = 0.33 mol/l,

[Ce^{4+}] = 3.3×10^{-4} mol/l

△ [$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$] less than 3.3×10^{-3} mol/l

○ [$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$] more than 3.3×10^{-3} mol/l

Fig. 6 Relationship between [AGU] and R_p

[AAm] = 1.84 mol/l,

[Ce^{4+}] = 3.3×10^{-4} mol/l,

[$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$] = 5.0×10^{-3} mol/l

[$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$] 小时高出许多, 这说明当 [$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$] 大于 3.3×10^{-3} mol/l 时, 在给定条件下, Ce^{3+} 的氧化反应已趋恒定. 因此使 R_p 与 [$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$] 几乎无关系. 实验得到的 [AGU] 与 R_p 关系如图 6.

表明当 [AGU] 在 $3.3 - 8.8 \times 10^{-2}$ mol/l 范围内, R_p 与 [AGU]^{0.46} 呈直线关系.

参 考 文 献

- [1] Nayak, P. L., Lenka, S., *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem.*, **1980**, C19(1), 83.
- [2] Misra, G. S., Bajpai, U. D. N., *Prog. Polym. Sci.*, **1982**, 8 (1), 61
- [3] Mino, G., Kaizerman, S., *J. Polym. Sci.*, **1958**, 31, 242
- [4] Butler G. B., Hogen-Esch, T. E., *U. S. Pat.*, 4, 400, 496, **1983**
- [5] Hester, R. D., Michell, P. H., *J. Polym. Sci.*, **1980**, C18, 1727 — 1738
- [6] Pledger, H. Jr, et al. *J. Macromol. Sci. - Chem.*, **1985**, A22(4), 415 — 436
- [7] Singh, H., Thampy, R. T., *J. Polym. Sci.*, **1965**, A. 3, 4289
- [8] Patra, S. K. Ghosh, S., Thampy, R. T., *Chem. Soc. (London) Sym.*, **1968**, 233
- [9] Mehrotra, R., Ranby, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 1647
- [10] Mehrotra, R., Ranby, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 3407
- [11] Mehrotra, R., Ranby, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 2991
- [12] 郭新秋、丘坤元、冯新德, *中国科学*, **1986**, B (11), 1121

STUDY ON GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH STARCH INITIATING BY $Ce^{4+} - Ce^{3+} - Ce^{4+}$ CYCLIC SYSTEM

ZHANG Liansheng

(Department of Chemistry, Heilongjiang University, Harbin, 150080)

WANG Yuqin, YANG Wei

(Department of Management, Heilongjiang Commercial College, Harbin, 150076)

ABSTRACT

The cyclic initiating system of $Ce^{4+} - Ce^{3+} - Ce^{4+}$, in which the product of reduced ion Ce^{3+} forming from Ce^{4+} after initiation being oxidized again to the original oxidizing ion Ce^{4+} is examined. The characters of process of the graft copolymerisation using the cyclic initiating system is compared with the ones using ceric and persulphate individually. When using the cyclic system as initiator, it was more effective to graft polymerise acrylamide onto starch and a rather high proportion of graft copolymer was made as opposed to using persulphate individually.

Key Words $Ce^{4+} - Ce^{3+}$ cyclic initiating system, $Ce^{4+} - S_2O_8^{2-}$ complotted initiator, Acrylamide, Starch, Graft copolymerisation