

• 研究简报 •

苯乙烯在蚕丝丝胶上接枝共聚的研究*

魏德卿 李光军 陶家良 刘宗惠 张新民

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都)

关键词 蚕丝丝胶、苯乙烯、接枝共聚

蚕丝丝胶 (Silk Sercin 简写 SS) 是由十八种氨基酸缩合而成的天然旦白, 占蚕茧重量的 20—30%, 由于它溶于水, 在缫丝过程中随废水而流失。我们曾对丝胶-金属络合物的制备及其对 DL 和 L-3, 4 二羟基苯丙氨酸氧化催化活性进行了研究^[1,2]。本文研究了苯乙烯 (St) 在丝胶上接枝共聚的机理及规律, 用红外光谱、差示扫描量热法、热重分析、扫描电镜对共聚物进行了表征, 得到的共聚物不溶于水、对重金属离子有一定的吸附作用, 可望用于含金属离子废水的处理。

1. 实验方法

从剪碎、洗净、脱脂后的蚕茧中提取出的丝胶经浓缩后备用。接枝反应于 40—90℃, 在搅拌下通氮、按水、丝胶、苯乙烯、引发剂的加料顺序加入四颈瓶中。反应产物用甲醇沉淀, 经过滤、烘干后用苯抽提至恒重。苯、水不溶物为丝胶-苯乙烯接枝共聚物、接枝率 ($G_p\%$), 接枝效率 ($G_e\%$) 和均聚物含量 ($H_p\%$) 按下式计算

$$G_p\% = \frac{\text{接枝单体重量}}{\text{丝胶重量}}$$

$$G_e\% = \frac{\text{接枝单体重量}}{\text{参加反应单体总重}}$$

$$H_p\% = \frac{\text{均聚物重量}}{\text{所加单体总重}}$$

用美国 Nicolet MX-1E 型光谱仪、溴化钾压片法测定了共聚物的 IR 谱图; 美国 Perkin-Elmer 7 型差示扫描量热仪和热重仪测定了共聚物的 DSC 曲线和 TG 曲线, 用上海 TSM 型扫描电镜观察了丝胶接枝前后的形态变化; 用 WTG-100 光栅摄谱仪, ICP 等离子发射光谱法测定了接枝共聚物对重金属离子的吸附。

2. 接枝共聚反应规律及机理

在相同反应条件下, 比较了过硫酸钾、过硫酸钾-抗坏血酸、过硫酸钾-半胱氨酸、过硫酸钾-亚硫酸氢钠等引发体系的引发效率如表 1 所示, 从中可以看出以过硫酸钾-亚硫酸氢钠体系接枝率、接枝效率最高。

在 50—90℃ 温度范围内接枝共聚反应的结果如图 1 所示, 随着反应温度升高均聚物含量呈线性增加, 接枝效率呈线性降低, 接枝率在 70℃ 附近出现一极大值。这是由于随

* 1988 年 12 月 4 日收到。

表 1 引发体系对接枝共聚反应的影响*

引发体系	$G_p(\%)$	$G_c(\%)$	$H_p(\%)$
过硫酸钾	11.50	28.69	6.40
过硫酸钾-抗坏血酸	2.15	13.27	3.09
过硫酸钾-半胱氨酸	5.40	37.60	1.19
过硫酸钾-亚硫酸氢钠	127.75	94.88	1.52

* 共聚条件: SS 2.0g; H_2O 80—100ml; St 10.0ml 引发剂 0.273g; 60℃; 6 小时

着反应温度升高, 单体向接枝部位扩散的速度增加、链引发、链增长速率增加, 因而有利于接枝率的提高, 但随着反应温度升高, 导致均聚物生成的各种链转移反应发生, 高温还能产生热引发均聚, 当温度在 70℃ 以前接枝反应占优势, 到 70℃ 以后均聚反应占优势, 因而接枝率逐渐下降。

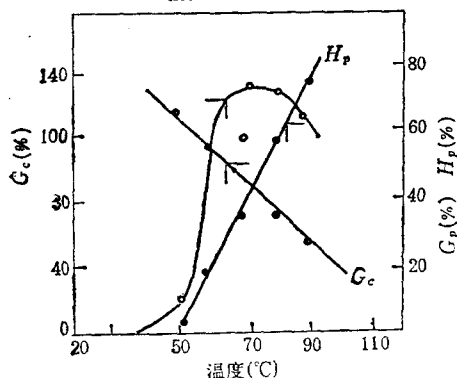


图 1 聚合温度的影响

$[K_2S_2O_8] = 0.273g$; $[NaHSO_3] = 0.105g$

其余条件同表 1

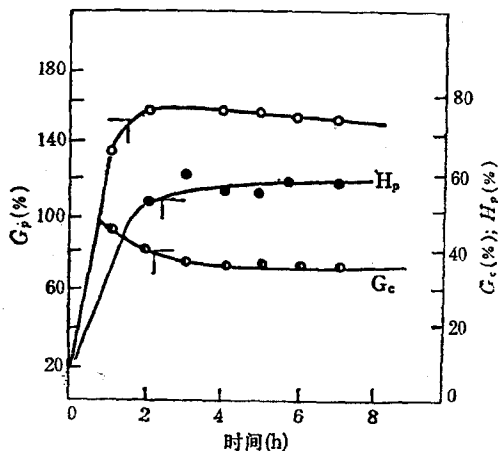


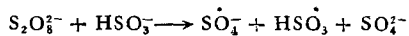
图 2 时间对接枝反应的影响

温度 70℃; 其它条件同图 1

图 2 给出了在不同时间内接枝共聚反应的结果。反应初期接枝率和均聚物含量均随时间延长而以较快的速度增加, 三小时后基本达到平衡。

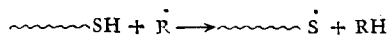
不同引发剂用量下的反应结果如图 3 所示, 接枝率随引发剂用量的增加而增加, 接枝效率则随之下降, 其原因可以用丝胶接枝共聚反应的历程加以解释。

Lenka 等^[3]在研究丝素接枝共聚反应机理时指出, 引发剂产生的自由基进攻丝素主链上的活泼氢生成丝素大分子自由基, 后者使单体引发形成接枝共聚物。丝胶与丝素组成类似, 因此丝胶接枝共聚反应的历程应是:

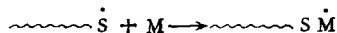


(式中 $\dot{S}O_4^-$, $\dot{HSO}_3$ 以 R 代表)

引发



(1)

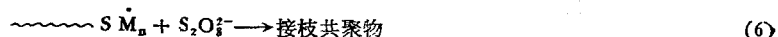
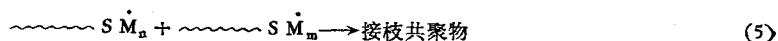


(2)

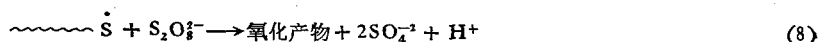
增长



终止



氧化



式中 $\sim\sim\sim SH$ 代表丝胶大分子, M 代表单体。

从上可知, 当 $[S_2O_8^{2-}]$ 、 $[HSO_3^-]$ 增大时无疑对生成 $\dot{R}$ 有利, 因而也有利于丝胶大分子自由基的生成, 故接枝率随引发剂浓度增加而增加, 但当 $[S_2O_8^{2-}]$ 过大时, 反应式 (6)、(7)、(8) 变得更为重要, 因而导致接枝率下降。

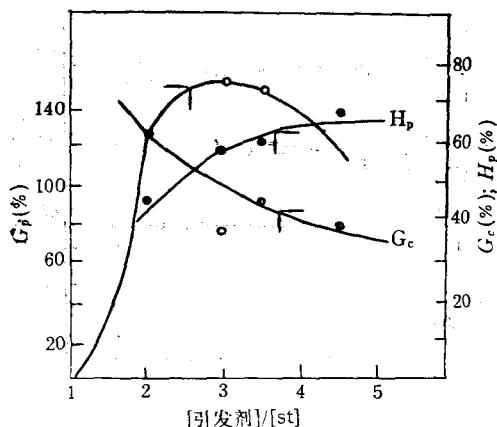


图3 引发剂浓度的影响

$[SS] = 2.0g$; $[St] = 10ml$; $70^\circ C$; 3小时;

$[K_2S_2O_8]/[NaHSO_3]$ 系等克分子比

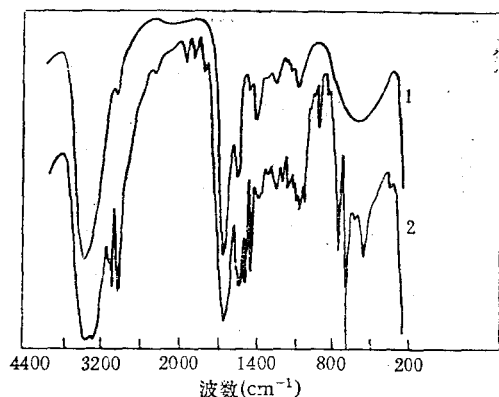


图4 SS(1) 和 SS-St(2) 红外谱图

3. 接枝共聚物的表征

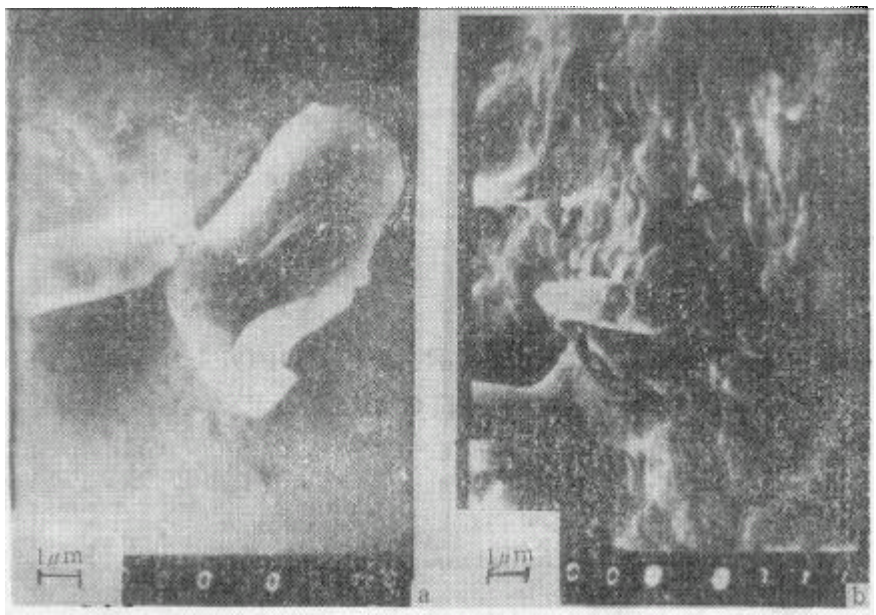
根据 SS、SS-St 及 PS 溶剂性的不同制得了不溶于水、苯的接枝共聚物, 我们对其进行了红外光谱分析, 从图 4 看出 SS 与 SS-St 的 IR 谱图有明显差异, 根据吸收峰的归属, 进一步确证得到的是接枝共聚物。

丝胶和接枝共聚物的扫描电镜照片如图 5 所示。丝胶的表面很光滑, 接枝共聚物表面则凹凸不平, 而且观察到明显的由接枝的 PS 链节所形成的不规则球状体。

对丝胶及其不同接枝率的共聚物的 DSC 曲线进行了测定, 结果如图 6 所示, 这些曲线表明它们在 $200^\circ C$ 以后出现缓慢的吸热现象, 这些曲线有着类同的走向, 但在 $450^\circ C$ 以后, 共聚物出现了吸热峰, 峰面积随接枝率的增加而有规律的增加, 而丝胶则没有吸热峰出现, 我们认为这是接枝在丝胶主链上的 PS 链段热分解所致。

热重分析的结果 (图 7) 更进一步说明 SS 与 SS-St 热行为的差异。

在 $30^\circ C$ 将接枝率为 94.75% 的共聚物分别加到 0.01M 的 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、



A × 2000 B × 2000

图5 SS(A) 及 SS-St(B) 电镜观察

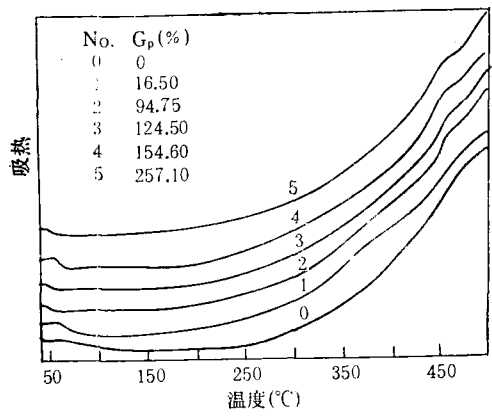


图6 SS 与 SS-St 的 DSC 曲线

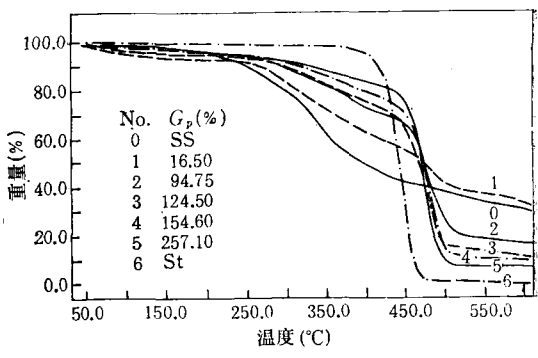


图7 SS 与 SS-St 的 TG 曲线

Ni²⁺、Hg²⁺ 水溶液中,对其吸附能力进行考察,其结果如表 2 所示。

表 2 共聚物对金属离子的吸附容量

离子种类	Cu ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺
吸附容量 (mmol/g)	0.282	0.334	0.145	0.288	0.358	0.076

从表中数据看出,丝胶-苯乙烯接枝共聚物对水溶液中的二价金属离子有一定吸附能力,其顺序为: Ni²⁺ > Co²⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺ > Pb²⁺ > Hg²⁺。

致谢 红外光谱由本所聂福礼同志测定, DSC, TG 由本所康正立、韩丽娜同志测定, 发射光谱由本所陈秀清、应维淑同志测定, 电镜照片是由本所邓正华同志拍摄, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 魏德卿, 刘宗惠, 邵双喜, 李文通, 特殊性能高分子学术报告会预印集, 中国桂林, 1984, p.225.
- [2] 刘宗惠、洪军, 邵双喜, 魏德卿, 高分子学术报告会预印集, 北京, 1985, p.225.
- [3] Lenka, S., Nayak, P. L. and Mishre, M. K., *Angew. Makromol. Chem.*, 1980, 84, 183.

INVESTIGATION OF THE GRAFT COPOLYMERIZATION OF STYRENE ONTO SILK SERICIN

WEI Deqing, LI Guangjun, TAO Jialiang

LIU Zonghui and ZHANG Xinmin

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu)

ABSTRACT

Silk sericin is a natural protein which consists of 18 kinds of aminoacids. The preparation and catalytic activity of silk sericin-Cu, Mn complexes have been studied. The grafting copolymerization of silk sericin is not reported up to now. In this paper, the effects of temperature, time and concentration of initiator on the graft copolymerization of styrene onto silk sericin were investigated in aqueous media. The grafting copolymer was characterized by IR, DSC and TG. It is insoluble in water and possessed of intension. The grafting copolymer was able to absorb metallic ions such as Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} . It is possible to use the grafting copolymer in disposing waste water.

Key words Silk Sericin, Styrene and Graft Copolymerization