

· 研究简报 ·

铈盐—过硫酸盐复合引发淀粉与丙烯酰胺 接枝共聚产物研究^{*}

王 玉 芹

(黑龙江商学院石油系 哈尔滨 150076)

杨 巍 崔 丹

(黑龙江大学化学系 哈尔滨 150080)

关键词 $Ce^{4+}-SO_4^{2-}$ 复合引发, $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ 循环引发, 淀粉与丙烯酰胺接枝共聚, 接枝率, 分子量计算

以 Ce^{4+} 引发加入 $S_2O_8^{2-}$, 使 Ce^{4+} 引发后生成的 Ce^{3+} 再由 $S_2O_8^{2-}$ 氧化成 Ce^{4+} , 实现潜在的 $Ce^{4+}-Ce^{3+}-Ce^{4+}$ 的多次循环使用, 既能保证 Ce^{4+} 引发的高接枝率又可减少 Ce^{4+} 用量, 从而缓解因 Ce^{4+} 盐昂贵而难以用于工业生产的问题, 该引发体系的特征及动力学研究我们于文献[1]中已作报道, 关于这种体系李朝阳等^[2]也有深入研究.

本报道从产物分析角度研究 $Ce^{4+}-S_2O_8^{2-}$ 引发淀粉接枝反应时所得产物的结构特征及接枝率与分子量情况. 结果得到接枝共聚产物的结构符合 McCormick 等人用 Ce^{4+} 单独引发时所得该类接枝产物的表征方法; 接枝反应中高的接枝率得到了保持; 产物分子量可由淀粉与接枝单体的投料比近似计算得出等结论.

1 接枝共聚反应及产物

以 Ce^{4+} 盐, $S_2O_8^{2-}$ 离子, $Ce^{4+}-S_2O_8^{2-}$ 三种引发体系分别引发淀粉 (ST) 与丙烯酰胺 (AAm) 的接枝共聚, 聚合反应在水溶液中进行, 取下列浓度: $[AAm]=1.0\text{mol/l}$, $[ST]=3.3\times 10^{-3}\text{mol/l}$, $[\text{引发剂}]=1.0-3.5\times 10^{-4}\text{mol/l}$. 当 AAm 转化率达到 15% 时将聚合液倾入无水乙醇中终止反应. 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, 最后置 40℃ 下真空干燥至恒重.

2 接枝共聚物与均聚物的分离

将上节得到恒重产品的称量样分散于 DMF (二甲基甲酰胺) 与 FA (甲酰胺) (DMF: FA=9:1 V V) 混合溶剂中, 于 60℃ 下搅拌 10 小时萃取, 为防止 FA 氧化, 萃取过程中通 N_2 , 萃取完成后, 离心分离, 萃余物用 95% 乙醇洗涤三次, 干燥得接枝共聚物 (P_g). 萃出液加入无水乙醇, 析出沉淀用 95% 乙醇洗涤、过滤、干燥得均聚物 (P_h). 分别将 P_g 及 P_h 在 40℃ 下真空干燥至恒重. 为确保 P_h 分出彻底, 事先作条件试验, 条件试验中用 0.5g PAAm 和 0.5g 淀粉混合物代替试样, 以加入过量的季胺盐 ($[C_6H_5-CH_2-N^+(CH_3)_2R]Br^-$ 5% 水溶液, 本试验用上海十一制药厂产品, R 基为 $C_{12}=40\%$ 、 $C_{16}=40\%$ 、 $C_{18}=12\%$ 的混合物) 不生成沉淀, 证明 PAAm 已全部溶出.

3 AGU 水解、分出及接枝率测定

^{*} 1994-07-14 收稿

将 P_g 试样溶于碘量瓶中, 加入 HIO_4 及 NH_4OH . 按文献^[3] 进行 AGU (Anhydrous Glucose Unit) 的分解及分出. 分出 AGU 的 PAAm 侧接枝 (B_{pa}) 用无水乙醇脱水, 洗涤, 置 40 °C 下真空干燥至恒重. 按下式^[4] 计算接枝率 G :

$$G = W_g \cdot C_b / W_a \times 100\% \tag{1}$$

(1) 式中 W_g 为试样重 (克), C_b 为侧枝重量分数, W_a 为单体 AAm 总消耗量 (克), W_a 由起始单体总摩尔数 $[Mo]$ 和体积收缩值 ΔV 及假想 AAm 100% 转化时总体积收缩值 V 按下式

$$W_a = [Mo] \cdot \Delta V / V \times 71.08 \tag{2}$$

计算得出, 式中 71.08 为 AAm 的摩尔质量. 同时引入 E 表示均聚率, 即体系中均聚物的百分含量, 并定义

$$E = W_h / W_a \times 100\% \tag{3}$$

其中 $W_h = W_a - W_g \times C_b$, W_h 值在本文中由实验求出并与计算值比较使用. 以 Ce^{4+} 盐, $S_2O_8^{2-}$ 离子及 $Ce^{4+} - S_2O_8^{2-}$ 复合体系引发所得产物的 G 值的实验结果比较如表 1, 潜在的 $Ce^{4+} - Ce^{3+} - Ce^{4+}$ 循环体系所得产物的 G 值的测定结果如表 2.

Tab.1 The comparison of the grafting ratio with different initiators

EXP. No.	$[Ce^{4+}] \times 10^4$ (mol/ml)	$[S_2O_8^{2-}] \times 10^3$ (mol/ml)	$[AGU] \times 10^2$ (mol/ml)	G (%)	E (%)
1	1.5	0	3.3	98.6	1.6
2	3.5	0	3.3	98.0	2.0
3	7.0	0	3.3	96.0	4.1
4	1.5	3.3	3.3	95.2	4.6
5	3.5	3.3	3.3	94.2	5.6
6	7.0	3.3	3.3	92.6	7.3
7	0	1.5	3.3	56.5	40.0
8	0	3.5	3.3	53.0	46.0
9	0	7.0	3.3	50.0	51.0

Tab.2 The grafting ratio with $Ce^{4+} - Ce^{3+}$ complex initiating system

EXP. No.	$[Ce^{4+}] \times 10^4$ (mol/ml)	$[S_2O_8^{2-}] \times 10^3$ (mol/ml)	$[AGU] \times 10^2$ (mol/ml)	G (%)	E (%)
10	0.6	1.5	3.3	96.5	3.5
11	0.6	3.3	3.3	96.5	3.5
12	0.3	1.5	3.3	96.0	4.1
13	0.3	3.3	3.3	94.5	5.5
14	0.2	3.3	3.3	94.5	5.5

由表 1 数据明显看出 $Ce^{4+} - S_2O_8^{2-}$ 复合体系的接枝率略低于 Ce^{4+} 离子引发体系, 但远

高于 $S_2O_8^{2-}$ 离子引发体系. 表 2 表明 $Ce^{3+}-Ce^{4+}$ 循环过程中使用较低 Ce^{4+} 浓度仍可得到高的接枝率.

4 接枝共聚物分子量特征

McCormick^[9] 等人研究用 Ce^{4+} 引发淀粉与 AAm 接枝共聚物时提出, 接枝共聚物 P_g 平均分子量 (M_g) 可以由接枝骨架平均分子量 (M_b)、每一骨架分子平均接枝数目 (N_g)、每一侧枝数均聚合度 (S_g) 及链节单元重量 (M_o) 计算得出

$$M_g=M_b+N_g\times S_g\times M_o$$
 (4)

(4) 式表明 M_g 值主要取决于 N_g 和 S_g 值, 根据定义, 应有

$$N_g=f[Ce^{4+}]/[AGU]\times No$$
 (5)

$$S_g=[AAm]/f[Ce^{4+}]$$
 (6)

式中 f 是 Ce^{4+} 的引发效率, No 是所用淀粉分子中含 AGU 单元平均数目. 将 (5)、(6) 式代入式 (4) 中得出:

$$M_g=M_b+[AAm]/[AGU]\times No\times M_o$$
 (7)

(7) 式表明用 Ce^{4+} 引发淀粉与 AAm 接枝共聚合产物特征, 即 M_g 值主要取决于单体与骨架的摩尔比, 而与引发剂用量无关. 引发剂用量只决定产物分子形态. 本实验筛选出 6 个产物, 按 (7) 式计算, 得出 $Ce^{4+}-S_2O_8^{2-}$ 复合引发体系产物分子量特征, 与 McCormick 等人确定的计算公式基本相符合, 具有相同的规律.

Tab.3 The comparison of the molecular weight of the grafted copolymers

Samp. No.	[AAm] (mol/l)	[AGU]×10 ² (mol/l)	[Ce ⁴⁺]×10 ⁴ (mol/l)	<i>S_g</i>	<i>M_g</i> ×10 ⁻⁴	[η] (dl/g)	<i>M_g</i> ×10 ⁻⁴
1	0.40	1.0	5.0	800	5.6	3.87	4.7
2	0.60	1.0	3.3	1820	12.7	6.47	8.1
4	0.80	3.3	3.3	2420	16.9	7.68	10.5
11	1.84	2.2	5.0	3675	25.8	11.17	18.5
6	1.20	1.5	3.3	4242	29.7	13.19	26.8
9	1.84	3.3	3.3	5575	39.0	14.00	30.3

计算时 $f=0.5$, 由 $[\eta]$ 值计算分子量时用文献[6]的公式, 按 $[\eta]=3.74\times10^{-4}M^{0.66}$, 其值为数均分子量 (M_g).

5 接枝共聚物结构特征

5.1 红外光谱分析 比较 AGU 骨架、接枝共聚物 P_g 及 B_{pa} 侧枝的红外谱图得出, AGU 结构在 $570cm^{-1}$ 、 $750cm^{-1}$ 及 $850cm^{-1}$ 处均出现特征吸收, 而在 $1650cm^{-1}$ 处不出现特征吸收峰, 这与 B_{pa} 侧枝不同, 它在 $1650cm^{-1}$ 处出现了特征吸收, 特别在 $3100\sim3500cm^{-1}$ 处原来被羟基掩盖的两个酰胺吸收峰由于 AGU 的水解与分出而出现, 但 B_{pa} 侧枝在 $570cm^{-1}$ 、 $750cm^{-1}$ 及 $850cm^{-1}$ 处均不出现特征吸收峰. 接枝共聚物则在 $1650cm^{-1}$ 、 $750cm^{-1}$ 、 $850cm^{-1}$ 处均出现特征吸收峰, 说明具有 AGU 和 PAAm 侧枝 B_{pa} 的双重吸收特征.

5.2 X-射线衍射分析 淀粉及接枝共聚物进行 X-射线衍射分析, 结果如图 1、2 及表 4 所示.

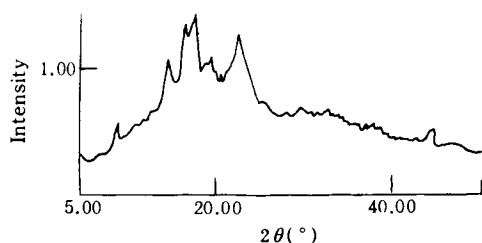


Fig.1 X-Ray diffraction of starch

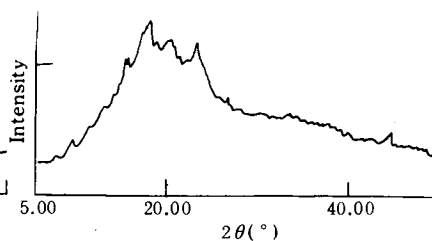


Fig.2 X-Ray diffraction of grafted copolymer

Tab.4 The characteristics of the x-ray diffraction of starch and grafted copolymers

ST-g-PAM			ST		
d-Spacing (nm)	Intensity	2θ (°)	d-Spacing (nm)	Intensity	2θ (°)
0.5137	1323	16.22	0.5122	1310	16.07
0.5115	1362	17.10	0.5103	1367	17.06
0.4910	1381	18.01	0.4870	1394	18.92
0.3763	1100	23.40	0.3675	1121	23.78

从表 4 可以看出两个样品的 X-射线衍射图在 2θ 为 16.57、16.66、20.70、21.35 附近均有较强的吸收峰,即说明它们的晶型均为 A 型。

6 引发机理探讨

G. Mino, S. Kaizerman^[7] 曾以 PVA (聚乙烯醇) 作为含羟基聚合物骨架,研究了 PVA 同 AAm 或 AN (丙烯腈) 在 Ce^{4+} 离子引发下的接枝聚合反应,得出在没有含羟基聚合物骨架存在时,只用 Ce^{4+} 离子几乎不能引发 AAm 或 AN 聚合的结论。由于含羟基聚合物骨架的存在是 Ce^{4+} 离子引发的必要条件,因此他们提出骨架中的羟基先与 Ce^{4+} 络合,形成羟基络合物,而后脱除与羟基相连碳原子上的氢,生成骨架自由基的机理。

张连生等人^[8] 在研究以 CMC (羧甲基纤维素) 为含羟基骨架与 AAm 接枝聚合时提出类似的机理。如果沿用上述引发机理,在 Ce^{4+} 离子引发 ST 与 AAm 接枝聚合时,ST 分子中的 AGU 结构将不破坏,即生成仍为环状结构的 AGU 骨架自由基。

本研究用提纯后的接枝产物同碘 (I_3^- 离子) 反应,显示 AGU 环状结构特有的紫色包结化物生成反应,揭示在骨架自由基生成过程中 AGU 的环状结构并未破坏,说明, Mino 等人的机理适用于 TS 与 AAm 的接枝过程中。

参 考 文 献

- [1] 张连生, 王玉芹, 杨巍. 高分子学报, 1994, (3): 354
- [2] 李朝阳, 丘坤元. 高分子学报, 1994, (6): 753
- [3] McCormick C L, Park L S. *J Polym Chem Ed*, 1984, **22**: 49
- [4] 鹤田祯二著. 习复等译. 高分子合成反应. 第一版, 科学出版社, 北京: 1993, 88
- [5] McCormick C L, Park L S, Hester R D. *J. Polym Sci, Polym Eng. Sci*, 1984, **24**(2): 163
- [6] 田汝川, 韦雨春. 高分子学报, 1990, (2): 129
- [7] Mino G, Kaizerman S. *J Polym Sci*, 1958, **31**, 242
- [8] 张连生, 刘晓华. 精细石油化工, 1987, (1): 3

GRAFT-COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE ONTO STARCH INITIATED BY THE $\text{Ce}^{4+}-\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ BINARY SYSTEM

WANG Yuqin

(Dep. Petroleum Engineering, Heilongjiang Commerical College, Harbin 150076)

YANG Wei, CUI Dan

(Dep. Chemistry, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract Graft-copolymerization of acrylamide onto starch initiated by the $\text{Ce}^{4+}-\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ binary system has been studied. It has been found that Ce^{3+} can be reoxidized to Ce^{4+} by $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ in situ to achieve a $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ reaction cycle that leads to cyclic use of Ce^{4+} ions, and thus significant decrease in the initial concentration of ceric [Ce^{4+}], comparing to the use of ceric initiator alone.

Grafting ratios of graft-copolymerization initiated by the $\text{Ce}^{4+}-\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ binary system have been compared with those using ceric or persulfate initiator respectively. Structures of the grafted copolymers have been determined, and their molecular weights have been calculated.

Key words $\text{Ce}^{4+}-\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ binary initiator system, $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, reaction cycle, acrylamide grafted onto starch, grafting ratio