

腐植酸与丙烯腈接枝共聚的研究*

宋 绮 郑 平

(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

研究了低 pH 水溶液中丙烯腈与煤腐植酸的接枝共聚反应。以 $K_2S_2O_8-Fe$ (II) 和 $K_2S_2O_8-AH_2$ (抗坏血酸) 引发体系效果最佳; 各种来源的腐植酸的接枝度差别不大, 均大于 75%, 部分接枝物在强碱下降解。

关键词 腐植酸、丙烯腈、接枝共聚

腐植酸与烯类单体聚合制备土壤结构改良剂和钻井泥浆处理剂曾有系列报道^[1]。前文[2]曾探讨了腐植酸中多官能团及自由基对烯类单体自由基聚合的阻聚及滞聚作用; 文献[3]曾用 H_2O_2 引发丙烯腈与腐植酸接枝共聚, 并研究了 pH 和配比对聚合的影响, 本文讨论了腐植酸与丙烯腈的接枝度及影响因素, 对聚合机理提出了初步看法。

实 验 部 分

1. 原料

丙烯腈 (AN): AR, 北京化学试剂厂产品, 用前重蒸。腐植酸、黄腐酸 (HA、FA) 本实验室提纯及表征^[4,5], 表征数据见表 1。

2. 接枝聚合反应

表 1 腐植酸表征数据

腐植酸名称	元素分析(%)						官能基含量(meq/g)			
	灰分	C	H	O	N	S	总酸	羧基	总羟基	酚羟基
巩县风化煤黄腐酸	1.02	55.23	2.32	38.35	0.75	2.15	9.39	7.73	1.53	1.43
萍乡风化煤腐植酸	0.91	60.21	2.24		0.87	0.56	7.20	5.20	2.00	2.00
灵石风化煤腐植酸	0.84	59.39	2.40		1.05	0.67	7.10	5.20	1.80	1.90
灵石风化煤硝基腐植酸	0.58	60.09	2.37		1.80	0.73	7.00	5.30	2.00	1.70
宁安褐煤腐植酸							6.23	4.70	3.35	1.50
吉林褐煤硝基腐植酸	1.23	53.23	3.78		4.22	0.93	6.90	3.90	3.40	3.00
泉州泥炭腐植酸	0.31	59.84	5.29		1.82	0.97	5.71	3.40	4.26	2.67
延庆泥炭腐植酸	0.95	61.82	3.60		1.07	0.84	5.21	2.90	5.00	1.70

* 中国科学院自然科学基金资助课题, 1987 年 4 月 30 日收到。

装有冷凝管的三口瓶中,将 0.5g HA 溶于 5ml 1N NaOH 中,加入 2N H₂SO₄ 10ml,重新析出 HA (H₂O₂ 体系需置冰水浴中 10 min,滴加 H₂O₂ 1—9 × 10⁻³ mol,再加入 H₂SO₄). 加入引发剂的氧化组份 1—9 × 10⁻³ mol,溶解,在氮气保护下,注入还原组份 1 × 10⁻³ mol 及 AN 2.5ml. 置 50℃ 恒温浴中,电磁搅拌 1.5—3 小时,至聚合反应结束.

反应产物用 5% NaCO₃ 浸泡二天,溶解出的未接枝 HA 用分光光度法(λ = 465 nm) 测定其浓度,计算 HA 的接枝度,固体产物经酸化、水洗,干燥后恒重,计算丙烯腈转化率.

结果与讨论

1. 不同引发体系的接枝聚合

采用 K₂S₂O₈-Fe(II)、K₂S₂O₈-AH₂、H₂O₂-Fe(II) 及 KBrO₃-Fe(II) 等体系引发 HA 与 AN 的接枝聚合反应. 实验结果表明(图 1),氧化剂与还原剂组分的摩尔比 ≥ 5 时,HA 接枝度趋于不变. 因此,以下实验均以此摩尔比来比较各体系的接枝聚合反应.

各体系的接枝聚合结果见表 2. 表明 K₂S₂O₈-Fe(II) 和 K₂S₂O₈-AH₂ 体系具有较好的接枝度与较高的转化率.

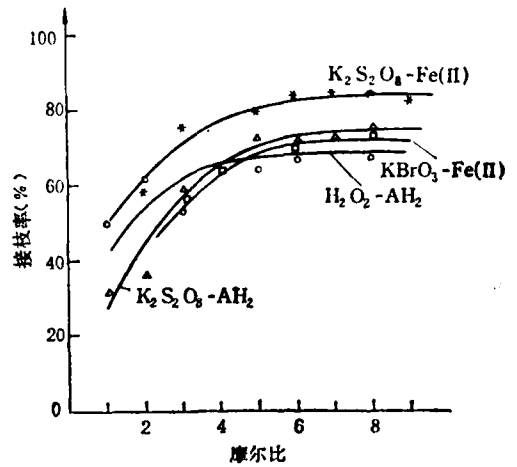


图 1 引发体系的摩尔比及其接枝度曲线
吉林硝基 HA, AN/HA = 4:1; T = 50℃;

表 2 不同引发体系的接枝度及转化率*

	K ₂ S ₂ O ₈ -Fe(II)	K ₂ S ₂ O ₈ -AH ₂	H ₂ O ₂ -Fe(II)	H ₂ O ₂ -NaHSO ₃	KBrO ₃ -Fe(II)
接枝度(%)	79.1	73.1	70.0	68.2	70.8
转化率(%)	94.9	92.9	79.8	86.7	35.7

* 吉林硝基腐植酸; AN/HA = 4:1; 氧化剂/还原剂=5.

2. 不同来源腐植酸的接枝聚合

不同来源的腐植酸与 AN 的接枝共聚见表 3. 结果表明不同来源的 HA, 其接枝度都较高, 且相互间无明显差异, 只有延庆 HA 略高些.

表 3 不同类型腐植酸的接枝聚合*

	萍乡 HA	灵石 HA	灵石 NHA	宁安 HA	吉林 NHA	延庆 HA
接枝率(%)	86.5	84.0	81.5	79.5	79.1	95.3
转化率(%)	73.2	80.3	74.6	82.0	94.9	100

* 引发体系 K₂S₂O₈-Fe(II); AN:HA = 4; T = 50℃.

3. AN 与 HA 配对接枝聚合的影响

AN 与 HA 不同配比实验结果见表 4, 随 AN 量增加, 接枝度增加。可以设想, AN 浓度增加, 聚丙烯腈大分子自由基生成, 进而向 HA 分子进攻, 故提高了接枝度。

表 4 丙烯腈和腐植酸不同配对接枝聚合的影响

HA(g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
AN(ml)	0.63	1	2.5	4	5	7.5
AN:HA(wt比)	1	1.6	4	6.4	8	12
接枝度(%)	21	44	57.0	57.5	66.0	75.0
转化率(%)	>6.3		98.5	96.0	97.5	10.0

4. 接枝共聚物对强碱的稳定性

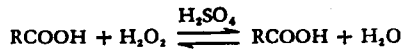
皂化是接枝产物制备土壤改良剂与钻井泥浆处理剂必经过程。因此聚合产物对强碱稳定性具有实际意义。实验发现, 接枝产物经 1N NaOH 处理后, 使 HA 接枝度降低, 即部分接枝物在强碱作用下会断裂(表 5)。如 $K_2S_2O_8-Fe(II)$ 体系, 经 1N NaOH 处理后, 使 HA 接枝度由 95.5% 降到 73.6%, 其他引发体系也有类似结果。即接枝聚合物中有一部分对强碱是不稳定的。

表 5 Na_2CO_3 和 NaOH 处理对接枝度的影响*

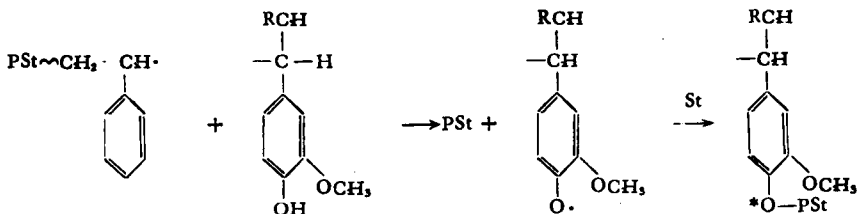
引发剂	$K_2S_2O_8-Fe(II)$	$K_2S_2O_8-AH_2$	$K_2S_2O_8-NaHSO_3$	$H_2O_2-AH_2$
5% Na_2CO_3	95.5	86.8	83.4	52.0
1N NaOH	73.6	57.0	67.5	36.0

* 延庆 HA, AN:HA = 4; $T = 50^\circ C$ 。

从表 3 已知, 不同来源 HA 的接枝度相差不大, 但经强碱处理后, 接枝度存在明显差异(表 6), 表明不同来源 HA 的接枝共聚物的耐碱性不同。尤以巩县 FA 和灵石 HA 接枝产物的耐碱性差。由于腐植酸含有羧基, 羧酸与过氧化物存在下述平衡^[7]:



因此, 在本文实验条件下, 腐植酸的部分羧基转变成过羧基 $HA-COOOH$; 又有文献指出^[8,9], 在还原剂存在下, 过酸会形成羧基自由基 $RCOO\cdot$, 引发的丙烯腈是通过酯基连接的, 故对碱性不稳定。而对强碱较稳定的接枝产物, 由于 HA 与木质素结构的结构有相似之处, 可能存在 Philips^[6] 提出的木质素与烯类似的接枝反应历程



生成酯键与醚键的比例受腐植酸的来源和聚合条件不同而异。

表 6 0.1NNaOH 溶出后不同来源腐植酸的接枝度与转化率*

	巩县 FA	灵石 HA	灵石 NHA	宁安 HA	吉林 NHA	泉州 HA	延庆 HA	萍乡 HA
接枝度(%)	21.3	25.0	60.0	49.0	48.8	71.3	50.0	60.0
转化率(%)	100	100	95.3	94.2	92.9	87.4	98.0	100

* 引发体系 $K_2S_2O_8$ - AH_2 ; $AN:HA = 4:1$; $T = 50^\circ C$.

参 考 文 献

- [1] Сатаев, И. К., Ахмедов, К. С., СССР 504791, С. А., 84 165407;
Фольковни, С. И., Васильев, Е. В., СССР 512746, С. А. 85 32027;
Суворов, Б. В., Ажанлеисов, Р. Д., СССР 876653, С. А. 96 86723;
Сафарова, С. А., Гуминовые Удобр., 1968, 3, 266.
Сатаев, И. К., Мантрова, С. В., Коллоидн. Ж., 1974, 36(5), 987.
Мантрова, С. В., Уэб. Хим. Ж., 1974, 4, 38.
- [2] 宋琦, 郑平, 高分子学报, 1967, (2), 153.
- [3] 侯贵, 周京燕, 郑平, 全国第三次腐植酸化学学术讨论会论文集, p.98.
- [4] 刘康德, 郑平, 燃料化学学报, 1980, 8(1), 1.
- [5] 刘康德, 卢世琳, 李允阔, 杨国仪, 李淑捷, 全国第三次腐植酸化学学术讨论会论文集, p. 310.
- [6] Philips, R. B., J. Appl. Polym. Sci., 1971, 15, 2929.
- [7] Arthur, V. T., Robert, B. M., "Organic Peroxides-Their Chemistry, Decomposition, and Role in Polymerization" pp. 33—37.
- [8] Michael, R. H., James, H. E., J. Am. Chem. Soc., 1976, 98(15), 4463—4469.
- [9] Ashworth, B., Gilbert, B. C., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1978, (9), 951—956.

STUDIES ON THE GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE ONTO HUMIC ACID

SONG Qi and ZHENG Ping

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Graft copolymerization of acrylonitrile onto coal humic acids was studied in aqueous medium at low pH. Several redox initiating systems were tested, among them, $K_2S_2O_8$ - $FeSO_4$ and $K_2S_2O_8$ -ascorbic acid pairs are promising. Degree of grafting of humic acids of different types differs not widely, and usually comes up to more than 75%. A portion of grafted humic acid, 20% in average, splitted down under strong alkaline condition. It is supposed the grafting at the carboxylic group of humic acid is through ester linkage. This fact may be noteworthy for the purpose of preparing drilling mud additives through saponification of such copolymers.

Key words Humic Acid, Acrylonitrile, Graft Copolymerization