

过硫酸铵-尿素引发丙烯酸甲酯与明胶接枝共聚

陈友强

(青岛大学理工学院化学系 青岛 266071)

关键词 丙烯酸甲酯, 明胶, 接枝共聚反应

中图分类号: O636

化学改性已被广泛用来改性生物高分子, 以期获得更多新的特性, 其中高分子接枝共聚改性在此方面占有重要地位. 一些天然高分子如淀粉^[1]经过化学改性可提高其物理和机械性能, 与之相比, 高分子接枝共聚改性明胶^[2]的研究相对较少. 明胶是一种特殊蛋白质, 明胶共聚改性应能产生更好的生物功能材料.

本文采用过硫酸铵-尿素 (APS-U) 氧化还原体系^[3], 研究了丙烯酸甲酯 (MA) 与明胶接枝共聚物的反应条件, 测定了接枝支链分子量. 由于 PMA 支链本身的柔顺性及良好的透明性, 有可能获得兼具 PMA 均聚物及明胶性能的共聚产物, 此方面工作尚未见报道.

MA, AR, 上海化学试剂厂, 经碱洗, CaCl₂ 干燥后减压蒸馏; (NH₄)₂S₂O₈, AR, 上海化学试剂厂; CO(NH₂)₂, AR, 上海化学试剂厂; 明胶, 青岛明胶厂.

配制质量分数为 5% 的明胶新鲜液以避免细菌繁殖, 移入定量明胶液于反应器中, 通 N₂ 气, 在 60℃ 下定量加入单体及引发剂使之发生聚合反应. 反应液经冷冻倾入冰冻的乙醇中终止聚合. 过滤, 离心分离, 在 50℃ 下真空干燥.

将干燥处理后的样品用丙酮在索氏提取器中抽提 24 h, 除去 PMA. 接枝物的接枝率 G (%), 接枝效率 E (%) 及反应总转化率 Y (%) 按下列各式计算:

$$G(\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%, \quad E(\%) = \frac{m_1}{m_2 + m_3} \times 100\%, \quad Y(\%) = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_2 + m_4} \times 100\%$$

式中 m_1 , m_2 , m_3 , m_4 分别为接枝 PMA 接枝骨架, 均聚 PMA 和单体的质量.

将共聚物样品在 6 mol/L HCl 溶液中加热回流, 除去接枝明胶骨架. 裂解后的产物经丙酮溶解, 甲醇反复沉淀 3 次后, 供粘度测试用.

将接枝共聚物经研磨制成 NaCl 盐片, 在日立 270-30 红外仪上测其红外吸收. 配制 PMA 的 0.1% 丙酮溶液, 采用乌氏粘度计, 于 20℃ ± 0.01℃ 测定其特性粘度. PMA 分子量按 Mark-Houwink 方程 $[\eta] = KM^\tau$ 计算, 这里 $K = 7.4 \times 10^{-5}$ dL/g, $\tau = 0.76$ ^[4].

结果与讨论

Kuwajima^[5]曾在明胶上接枝烯类单体, 并证明接枝物的生成.

在接枝聚合反应中, 温度是一重要参数, 从图 1 中可以看到, 首先, G , E , Y 随温度的增加而增加, 但超过 60℃ 时, 这些数值呈下降趋势, 这可能是以下一种或几种情况的综合结果: 高温下聚合物的降解; 高温下 APS-U 氧化还原体系分解产生 O₂; 与羊毛接枝共聚的报道^[6]相类似. 低温有利于高分子量侧链的产生, 温度升高后, 引发剂分解速率加快, 从而产生较多活性自由基中心, 导致聚合物分子链自由基终止机率增加, 故产生低分子量的 PMA 侧链.

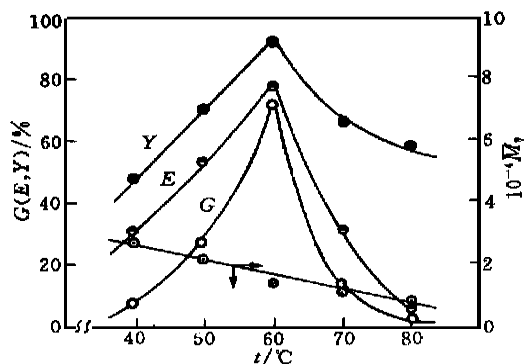


Fig. 1 Plots of reaction temperature vs grafting percentage(G), grafting efficiency(E), total yield(Y) and $\bar{M}_z$ of PM A branch

$[M] = 0.223 \text{ mol/L}$, $[APS] = [U] = 1.052 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,
 $[\text{gelatin}] = 20.08 \text{ g/L}$, time 2 h

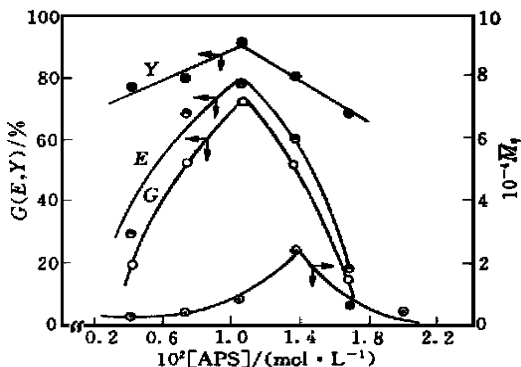


Fig. 2 Plots of initiator concentration vs $G(E, Y)$ and $\bar{M}_z$ of PM A branch

$[M] = 0.223 \text{ mol/L}$, $[\text{gelatin}] = 20.08 \text{ g/L}$,
 temperature 60°C , time 2 h

在本研究中, APS-U 氧化还原体系被发现是一种高效催化剂, 由于明胶、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_4)_2$ 均为水溶性物质, 从而使得明胶主链易于与催化剂作用产生活性反应中心, 所以表现出较高的接枝效率. 当 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 为 $1.052 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, G 、 E 、 Y 分别有一最大值, 当其值为 $1.368 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, $\bar{M}_z$ 有一最大值 (图 2). 催化剂浓度较高时, 产生较多初生自由基、主链自由基、大分子侧链自由基, 它们间的相互终止反应造成 G 、 E 、 Y 、 $\bar{M}_z$ 降低, 催化剂浓度较低时则相反. 但当 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] < 1.368 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, PM A 侧链的变长可认为是: 接枝分子链自由基与均聚 PM A 自由基间偶合终止几率随引发剂浓度降低而增加, 故接枝侧链加长, 这与文献 [3] 中的结果一致.

随着单体浓度增加, G 、 E 值增加, Y 值略有降低. 这是由于在催化剂用量一定时单体用量的增加会使其转化率下降, 即 Y 值下降. 此外, 单体用量增多造成聚合介质粘度加大, 产生凝胶化, 使得增长接枝分子链受包埋, 扩散能力变小, 自由基终止反应也减少, 导致接枝 PM A 分子链变长, 而 $\bar{M}_z$ 的增加又表现为 G 、 E 的增加.

由图 3 可以看出, 主链浓度 $[C] = 20.08 \text{ g/L}$ 时, E 值最大. 开始时, E 的增长可能是由于主链浓度增加而造成主链反应活性点数目增多所致, 但当 $[C] = 20.08 \text{ g/L}$ 时, 主链自由基及其与初生自由基间的终止碰撞的增加, 使 E 值下降, 这与淀粉接枝聚丙烯腈的共聚规律相符^[1]. 从实验结果还发现: Y 随 $[C]$ 值提高最终趋于一常数, 而 G 则一直呈下降趋势. 这是因为单体、明胶摩尔比不断减少所致. 接枝 PM A 分子量本应随主链活性点数的增加而下降, 但由于催化剂浓度为—常

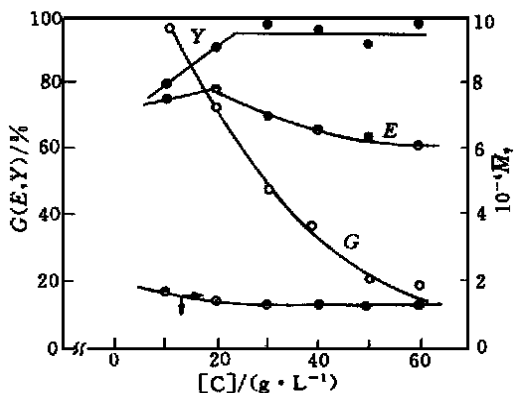


Fig. 3 Plot of gelatin concentration(C) vs $G(E, Y)$ and $\bar{M}_z$ of PM A branch

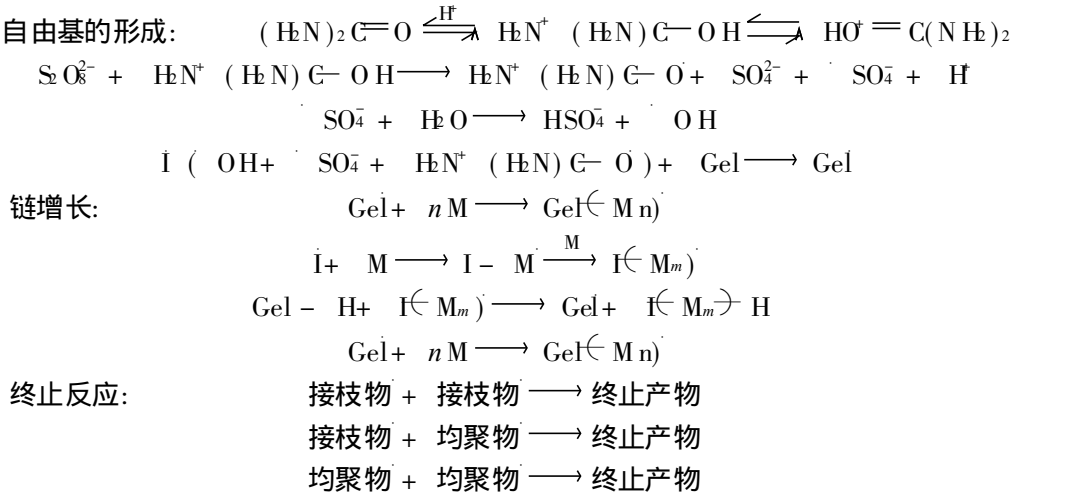
$[M] = 0.223 \text{ mol/L}$,
 $[APS] = [U] = 1.052 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,
 temperature 60°C ; time 2 h

数,即由其分解产生的初生自由基数是一定的,所以,接枝物 $\overline{M}_z$ 最终趋于一常数.

聚合时间对接枝聚合的影响与文献 [3] 的报道一致. 反应前期, $G E Y$ 随聚合时间加长而升高,后期则趋于一常数. 研究还表明,聚合时间对接枝 PM A 的 $\overline{M}_z$ 值无影响,这正反映了自由基聚合的特点.

共聚物 IR 谱显示, 1550, 1660 cm^{-1} 处有明胶酰胺基的特征吸收, 1738 cm^{-1} 处强吸收峰则为 MA 单元的羰基特征红外吸收,从而证明了 PM A 与明胶接枝的存在.

接枝共聚机理可能以下述方式进行^[3]:



有关机理方面的其它一些问题还在深入研究中.

参 考 文 献

1 Rakesh M, Bengt R. *J Appl Polym Sci*, 1997, **24** 3407

2 陈友强 (CHEN You-Qiang). 感光材料 (*Ganguang Cailiao*), 1991 1

3 陈友强 (CHEN You-Qiang). 吉林大学自然科学学报 (*Jilin Daxue Ziran Kexue Xuebao*), 1993, **1** 92

4 Ronald J D, Rodney J B, Thomas P A. *J Appl Polym Sci*, 1978, **22** 460

5 Kuwajima T, Yoshida H, Hayashi K. *J Appl Polym Sci*, 1976, **20** 967

6 Misra B N, Ramesh D. *J Macromol Sci Chem A*, 1978, **12**(10): 1513

Graft Copolymerization of Methylacrylate onto Gelatin

CHEN You-Qiang

(Department of Chemistry, Qingdao University, Qingdao 266071)

Abstract The graft copolymerization of methylacrylate onto gelatin initiated by persulfate-urea redox system was studied. The effects of reaction parameters such as copolymerization temperature, copolymerization time, concentrations of initiator, monomer and gelatin on the grafting percentage(G), grafting efficiency(E) and total yield(Y) were investigated. The molecular weight of PM A branch and its intrinsic viscosity were determined.

Keywords methylacrylate, gelatin, graft copolymerization