

文章编号: 1673-9620(2008)01-0013-04

KPS—SHS 引发丝胶与甲基丙烯酸甲酯 接枝共聚的研究*

宋 艳¹, 魏德卿²

(1 江苏工业学院 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 采用过硫酸钾(KPS)—亚硫酸氢钠(SHS)氧化还原引发体系, 在水介质中, 引发丝胶(SS)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行接枝聚合, 借助 FTIR 对接枝共聚物进行表征, 结果表明 MMA 被成功接枝到 SS 大分子链上。此外, 考察了单体浓度、引发剂浓度、反应温度和时间对接枝聚合反应的影响, 在保持丝胶质量浓度为 10 g/L 不变的情况下, 得到接枝聚合反应的最佳聚合条件如下: [MMA] = 0.4 mol/L; [KPS] = [NaHSO₃] = 6.25 × 10⁻⁴ mol/L; t = 70 °C; t = 60 min, 并提出了可能的接枝聚合机理。

关键词: 氧化还原体系; 丝胶; 甲基丙烯酸甲酯; 接枝共聚

中图分类号: TB 324 **文献标识码:** A

Graft Copolymerization of Silk Sericin and Methyl Methacrylate Initiated by Potassium Persulphate—Sodium Sulfite System

SONG Yan¹, WEI De-qing²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Graft copolymerization of silk sericin (SS) and methyl methacrylate (MMA) were carried out initiated by potassium persulphate—sodium sulfite redox system in aqueous medium. FT-IR of graft copolymers showed that methyl methacrylate was successfully grafted onto silk sericin. The effects of concentrations of MMA and initiator, reaction temperature and time on the grafting parameters of the copolymerization were studied in detail. Taking grafting percentage and grafting efficiency as functions, the optimum reaction conditions were obtained as follows: [MMA] = 0.4 mol/L, [KPS] = [NaHSO₃] = 6.25 × 10⁻⁴ mol/L, t = 70 °C, t = 60 min. Furthermore, a possible initiation mechanism was proposed.

Key words: redox system; silk sericin; methyl methacrylate; graft copolymerization

丝胶与含乙烯基类单体的接枝共聚反应是丝胶化学改性的重要途径之一, 其接枝改性物在可降解口香糖、重金属吸附材料等领域具有广阔的应用前景^[1]。

过硫酸盐及其氧化还原引发体系具有适用单体范围广、反应条件温和、价格便宜等优点, 已被广泛应用于自由基聚合反应。目前, 过硫酸盐及其氧

化还原引发体系用于引发接枝聚合反应的研究也日益活跃。Aggour Y. A.^[2] 以过硫酸铵为引发剂, 在聚乙烯醇大分子上成功地引入了聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸)接枝链。Qudsieh I. Y. M. 等^[3] 以 KPS 作为引发剂合成了甲基丙烯酸甲酯与淀粉的接枝共聚物, 研究结果表明, 在所

* 收稿日期: 2007-06-14

作者简介: 宋艳(1977—), 女, 安徽蚌埠人, 博士, 主要从事天然高分子的改性及其应用研究。

研究的聚合条件范围内, 接枝效率均低于 30%。此外, Hebeish A. 等^[4]采用 KPS-Na₂S₂O₃ 氧化还原引发体系分别在淀粉和预溶胀淀粉大分子上引入聚甲基丙烯酸接枝链, 而刘祥义等^[5]采用同样的氧化还原引发体系合成了马铃薯淀粉与丙烯酸接枝共聚物, 在最佳聚合条件下接枝效率为 71.8%。

本论文以过硫酸钾 (KPS) - 亚硫酸氢钠 (SHS) 作为氧化还原引发体系, 制备了丝胶与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物 (SS-g-PMMA), 借助傅立叶红外光谱 (FT-IR) 对接枝共聚物进行表征。并详细考察了单体浓度、引发剂浓度、反应温度及时间对接枝共聚反应的影响, 从而得出最佳聚合条件; 并提出了接枝共聚反应可能的聚合机理。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

丝胶, 相对分子质量范围是 6 万~8 万, 浙江省湖州澳特斯生物股份有限公司; 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 分析纯, 成都科龙化工厂, 用前经过 10% NaOH 溶液洗涤至水相中红色消失, 然后用去离子水洗至水相呈中性, 接着在有机相中加适量无水氯化钙 (CaCl₂) 进行干燥, 最后减压蒸馏得精制 MMA; 过硫酸钾 (KPS), 分析纯, 成都科龙化工厂; 亚硫酸氢钠 (NaHSO₃), 分析纯, 成都科龙化工厂; 甲醇, 分析级, 成都市化学试剂厂; 丙酮, 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司; 阻聚剂 1, 4-对苯二酚, 分析纯, 重庆东方试剂厂; 实验所用的水均为去离子水。

1.2 接枝共聚物的合成及其纯化

0.5 g 丝胶 (SS) 溶解后加入装有冷凝管、电动搅拌、温度计、N₂ 导入管的四颈瓶中, 接着加入一定量的 MMA, 搅拌, 通 N₂ 30 min; 加热升至设定温度, 依次加入设定量的 KPS (溶于 5 mL 去离子水中)、NaHSO₃ (溶于 5 mL 去离子水中), 反应体系的总体积为 50 mL。保温反应至一定时间, 加入阻聚剂 1, 4-对苯二酚终止反应。整个反应过程均在 N₂ 氛围中进行。将反应产物用甲醇沉淀, 经过滤、洗涤、干燥得到粗产物。

在接枝聚合反应的过程中, 有可能产生甲基丙烯酸甲酯的均聚物 (PMMA)。以丙酮为溶剂, 对粗产物进行抽提 24 h 以去除均聚物, 然后在 50 °C 真空干燥至恒重, 放入干燥器中以待表征。

1.3 表征

1.3.1 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)

SS 和 SS-g-PMMA 的 FT-IR 在 NICO-LET 200SXV Fourier transform infrared (FT-IR) 光谱仪上进行, 采用 KBr 压片法制样, FT-IR 扫描范围为 4 000 cm⁻¹ ~ 400 cm⁻¹。

1.3.2 接枝参数

接枝率 (GP) 和接枝效率 (GE) 是接枝聚合反应重要的两个参数, 它们的计算公式见文献 [6]。

2 结果与讨论

2.1 接枝共聚物的表征

丝胶接枝前后的红外谱图见图 1。在丝胶接枝后的红外谱图 (图 1b) 中明显出现甲基丙烯酸甲酯的羰基 (C=O) 的特征吸收峰 (1 729.6 cm⁻¹) 和甲基 (CH₃) 的伸缩振动峰 (2 998.3 cm⁻¹ 与 2 952.6 cm⁻¹), 而这些特征峰在纯丝胶的红外谱图 (图 1a) 中从未出现。这就直接证明甲基丙烯酸甲酯成功接枝到丝胶大分子链上。此外, 图 1a 中 1 653.3 cm⁻¹ 与 1 532.3 cm⁻¹ 的吸收峰分别对应于丝胶分子中酰胺特征吸收峰的酰胺 (I) 和酰胺 (II), 而在图 1b 中这两个特征吸收峰的位置稍有偏移, 原因可能是 PMMA 接枝链在丝胶分子上的引入对酰胺基周围电子云密度的影响所致。

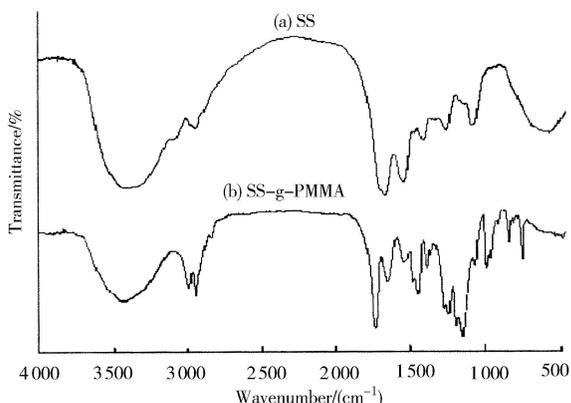


图 1 (a) 和 (b) 的红外谱图

Fig 1 FT-IR spectrum of (a) and (b)

2.2 单体浓度对接枝共聚反应的影响

图 2 给出了 MMA 浓度对接枝共聚反应的影响。随着 MMA 浓度的增加, 丝胶大分子上活性自由基周围的单体数量增多, 使自由基与单体碰撞的几率增大, 从而导致 GP 和 GE 增加。当 MMA 浓度增加到 0.4 mol/L 时, GP 与 GE 均达到最大值; 之后, MMA 浓度的进一步增加将会加快

MMA 均聚的速率, 均聚物的生成量增多, 最终导致 GP 和 GE 降低。有文献 [7] 报道采用芬顿试剂作为引发剂时, 也得到类似结果。

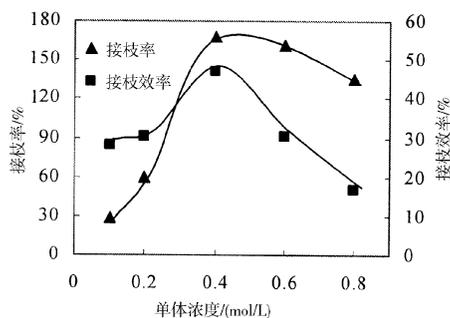


图2 单体浓度对接枝共聚反应的影响

Fig 2 Effect of monomer concentration on the grafting copolymerization

2.3 引发剂浓度对接枝共聚反应的影响

引发剂浓度对接枝共聚反应的影响如图 3 所示。所研究的引发剂浓度范围为 0 到 5.0×10^{-3} mol/L 之间。在该范围内, 随着引发剂浓度的增加, GP 和 GE 先快速增加后趋于平缓。这一结果明显区别于文献报道的其它接枝聚合反应体系^[8]。引发剂浓度的增加, 使丝胶大分子链上活性自由基的数目增加, 与活性自由基碰撞的单体数量相对增多, 从而使 GP 和 GE 明显增加。当引发剂浓度超过 6.25×10^{-4} mol/L 后, GP 和 GE 趋于平缓, 原因可能是 KPS-NaHSO₃ 引发丝胶和 MMA 接枝聚合反应的效率高, 在所研究的引发剂浓度范围内, 丝胶大分子上活性自由基未达到饱和, 引发剂浓度的进一步增加会加快接枝速率, 缩短完成接枝共聚反应所需的时间。此外, 当体系中残留单体的浓度降低至一定值时, 接枝聚合反应就会终止, 这也是随着引发剂浓度的进一步增加, GP 和 GE 趋于平缓的原因之一。

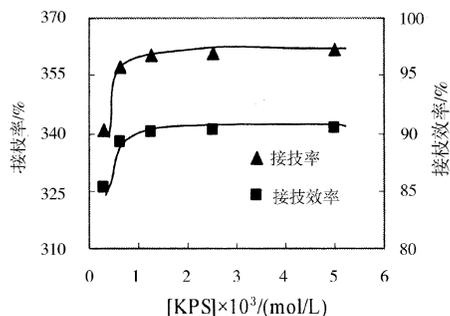


图3 引发剂浓度对接枝共聚反应的影响

Fig 3 Effect of initiator concentration on the grafting copolymerization

2.4 反应温度对接枝共聚反应的影响

图 4 表明反应温度对接枝共聚反应的影响。温度变化范围在 40 ~ 90 °C 之间, GP 和 GE 随温度的升高先增加后降低。温度的升高加快了反应体系中单体分子向丝胶大分子骨架上活性位置的扩散速度, 使活性位置周围单体的浓度相对升高, 增加了链引发、链增长速率, 因而有利于接枝率和接枝效率的提高。温度高于 70 °C, 接枝率和接枝效率降低, 这可能是由于较高的温度会加快单体分子与被接枝的分子链之间的链转移和链终止速率。所以, 70 °C 作为最佳反应温度。

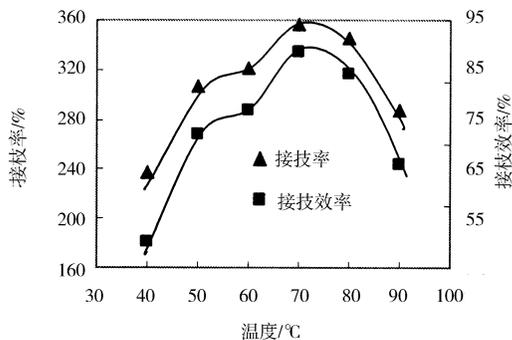


图4 反应温度对接枝共聚反应的影响

Fig 4 Effect of reaction temperature on the grafting copolymerization

2.5 反应时间对接枝共聚反应的影响

图 5 给出了不同时间内接枝共聚反应的结果。在 60 min 之前, 随着反应时间的增加, GP 和 GE 明显增加; 60 min 之后, 时间的进一步增加对接枝率和接枝效率的影响较小。这主要是由于反应的开始阶段随着时间的增加, 丝胶大分子骨架上的活性自由基数目增加, 从而导致接枝率和接枝效率的增加。60 min 之后, 丝胶大分子骨架上的活性自由基的数目趋于稳定, 时间的进一步增加对接枝聚合反应影响较小。60 min 后, 反应基本达到平衡。

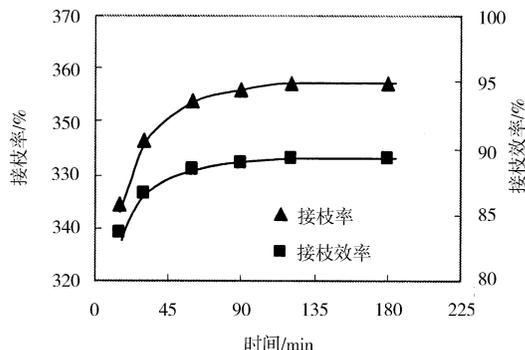
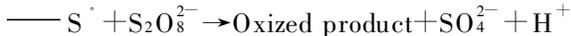
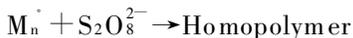
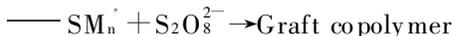
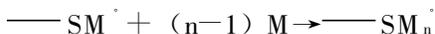


图5 反应时间对接枝共聚反应的影响

Fig 5 Effect of reaction time on the grafting copolymerization

2.6 接枝共聚反应的机理

魏德卿等^[1]在研究丝胶与苯乙烯接枝共聚反应的机理时指出, 引发剂产生的自由基进攻丝胶大分子链上的活泼氢生成丝胶大分子自由基, 大分子自由基进一步引发含乙烯基类单体进行接枝共聚, 从而形成接枝共聚物。本文在上述研究结果的基础上, 提出了 KPS-NaHSO₃ 引发 SS 和 MMA 接枝共聚反应的机理, 如下所示:



式中 ---SH 代表丝胶大分子, H 代表丝胶大分子中的活泼氢原子, R[·] 代表自由基 SO₄^{·-} 和 SO₃^{·-}, X 指 -COOCH₃, M_n[·] 和 M_n[·] 均指 PMMA 链。KPS-NaHSO₃ 在加热条件下产生的自由基 R[·] 直接夺取丝胶大分子链上的活泼氢原子而失去活性, 在丝胶大分子链上生成一个自由基, 进而引发一个 MMA 在丝胶上接枝一个 MMA 链节, 并且自由基转移到相应的 MMA 链节上; 然后丝胶上的活性接枝链快速引发单体进行链增长反应, 最后经过链终止反应得到接枝共聚物。同时, R[·] 也可直接引发 MMA 进行均聚反应得到 PMMA 均聚物。此外, 过量的过硫酸钾能够氧化丝胶大分子自由基, 使大分子自由基失去活性。

3 结论

KPS-NaHSO₃ 氧化还原体系能有效引发丝胶

和甲基丙烯酸甲酯进行接枝共聚, 接枝效率可达 90.4%。通过研究单体浓度、引发剂浓度、反应温度与时间对接枝参数的影响, 得出了接枝聚合反应的最佳聚合条件。此外, 提出了 KPS-NaHSO₃ 引发丝胶和甲基丙烯酸甲酯接枝共聚反应可能的聚合机理。

参考文献:

- [1] 魏德卿, 李光军, 陶家良, 等. 苯乙烯在蚕丝丝胶上接枝共聚的研究 [J]. 高分子学报, 1989, (6): 740-744
- [2] Aggour Y A. Reaction kinetics of graft copolymerization and thermochemical studies of the degradation of poly (vinyl alcohol) graft copolymer [J]. Polymer International, 2001, 50: 347-353
- [3] Qudsieh I Y M, Fakhru-Razi A, Muyibi S A, et al. Preparation and characterization of poly (methyl methacrylate) grafted sago starch using potassium persulfate as redox initiator [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94: 1891-1897
- [4] Hebeish A, Beliakova M K, Bayazeed A. Improved synthesis of poly (MMA) - starch graft copolymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68: 1709-1715
- [5] 刘祥义, 徐晓军. 氧化还原引发淀粉与丙烯酸接枝共聚研究 [J]. 胶体与聚合物, 2005, 23 (2): 13-14
- [6] Athawale V D, Rathi S C. Graft polymerization of N-methylol acrylamide onto starch using Ce⁴⁺ as initiator [J]. Journal of Polymeric Materials, 1996, 13: 335-340
- [7] Rahman L, Silong S, Zin W M, et al. Blend films from chitosan and konjac glucomannan solutions [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76 (4): 509-515
- [8] Fang J M, Fowler P A, Hill C A S. Studies on the grafting of acryloylated potato starch with styrene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 452-459