

含磺酸甜菜碱侧基羟乙基纤维素接枝共聚物的合成与表征^{*}

陈丽琼, 张黎明

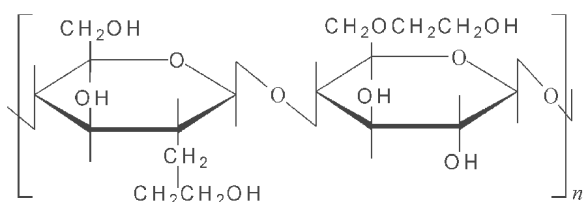
(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 以硝酸铈铵(CAN)/四乙酸乙二胺二钠盐(EDTA)复合引发体系合成了羟乙基纤维素接枝磺酸甜菜碱两性单体共聚物, 研究了反应温度、时间、引发剂浓度、原料 HEC 及单体用量、pH 值对接枝聚合反应的影响, 并用 IR 和 TGA 对接枝共聚物进行了结构表征。

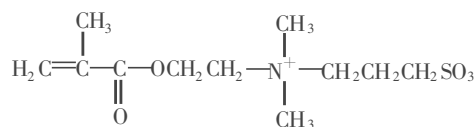
关键词: 羟乙基纤维素; 磺酸甜菜碱两性单体; 接枝共聚

中图分类号: O636.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2002)02-0108-03

带偶极离子结构的磺酸甜菜碱两性单体是目前应用日趋广泛的一类功能性中间体, 由其自聚或其它烯类单体共聚而制得的新型聚电解质及其在纺织、医药、环保、湍流减阻、保护胶体等方面的应用, 已成为当今水溶性聚合物研究领域最热门的课题之一^[1]。目前国内外尚未见该类单体与天然聚多糖或其衍生物接枝改性的研究报导。我们以硝酸铈铵(CAN)/四乙酸乙二胺二钠盐(EDTA)为引发体系, 研究了工业中常用的羟乙基纤维素(HEC, I)与磺酸甜菜碱两性单体(DMAPS, II)的接枝共聚反应规律, 并用 IR 及 TGA 对接枝共聚物进行了结构表征。



(HEC, I)



(DMAPS, II)

1 实验部分

1.1 原料与试剂 HEC, Feinbiochemica GmbH & Co 生产; DMAPS, Aldrich chemical company 生产; EDTA, 二级试剂, 国营上海试剂厂; CAN, 分析纯, 北京化工厂; 丙酮, 分析纯, 广州化学试剂厂; 乙酸, $\varphi=36\%$, 分析纯, 沈阳试剂厂; 乙二醇, 分析纯, 广州化学试剂厂; NaOH, 分析纯, 广州化学试剂厂。

1.2 合成 将一定量的 HEC 溶解在一定量的蒸馏水中, 在 N₂ 气氛下搅拌 30 min, 将温度升至预定温度, 然后以一定顺序分别加入一定浓度的引发剂 CAN/EDTA 溶液和一定量的单体 DMAPS (两者加入的时间间隔为 10 min), 调节体系 pH 值, 反应一定时间后, 停止反应, 用丙酮进行沉淀分离, 干燥至恒质量, 得粗接枝物; 用乙酸/乙二醇混合溶剂(体积比为 60:40)萃取分离 DMAPS 均聚物(PD-MAPS)和未反应的 HEC 单体, 得纯接枝物。有关接枝参数计算如下:

$$G = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

$$T = \frac{m_1 - m_0}{m_2} \times 100\%$$

式中, G 为接枝率; T 为单体接枝转化率; m_0 , m_1 , m_2 分别为 HEC, 纯接枝物和单体 DMAPS 的质量。

1.3 结构分析 用 Bruker 公司 EQUINOX-55 型 FT-IR 仪(KCl 压片)对纯化后的 HEC、纯接枝共聚物和 DMAPS 均聚物进行 IR 分析, 并用德国耐驰 TG209 热重分析仪进行热重分析。

2 结果与讨论

2.1 接枝共聚影响因素 图 1 是反应时间对接枝聚合的影响。反应开始阶段, G 和 T 增加较快; 2 h 后趋于平缓, 在 4~7 h 内 G 仅增加 3%~4%, 因此反应的适宜时间为 4~6 h。

图 2 是反应温度对接枝聚合的影响。当反应温度在 20~50 °C 范围内变化时, 接枝参数 G 和 T 先增大后下降, 其中在 35 °C 左右有最大值, 而在 20 °C 下也有较高值。这说明 CAN 与 EDTA 组成的氧化还原体系能在较低的反应温度下引发 HEC 与单

^{*} 收稿日期: 2001-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29804011); 中科院纤维素化学开放实验室访问学者基金资助项目; 高等学校骨干教师资助项目

作者简介: 陈丽琼(1977-), 女, 硕士研究生; 通讯联系人: 张黎明; E-mail: lemon.clq@263.net

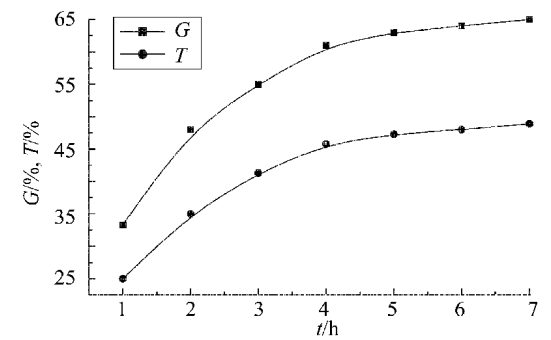


图 1 反应时间对接枝聚合的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on the grafting copolymerization of HEC

$\rho(\text{HEC}) = 3.0 \text{ g/dL}$, $c(\text{CAN}) = c(\text{EDTA}) = 5.0 \text{ mmol/L}$,
 $T = 35^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $c(\text{DMAPS}) = 0.1432 \text{ mol/L}$

体 DMAPS 的接枝反应。温度过高 G 和 T 值下降,其原因可能是 Ce^{+4} 的氧化速率增加的同时其反应的终止速率也增加,从而导致 G 与 T 下降。

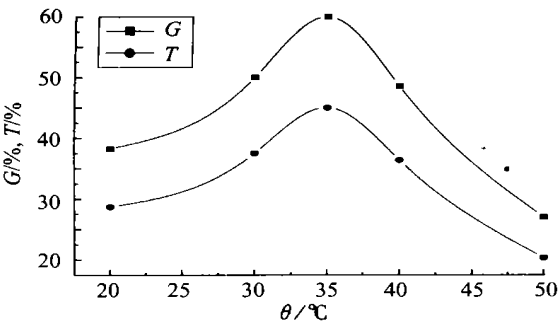


图 2 反应温度对接枝聚合的影响

Fig. 2 Effect of reactional temperature on the grafting copolymerization of HEC

$\rho(\text{HEC}) = 3.0 \text{ g/dL}$, $c(\text{CAN}) = c(\text{EDTA}) = 5.0 \text{ mmol/L}$,
 $t = 4 \text{ h}$, $\text{pH} = 7$, $c(\text{DMAPS}) = 0.1432 \text{ mol/L}$

发现 pH 在中性附近有较高的 G 和 T 值,这是因为中性条件有利于 EDTA 和 CAN 形成络合物^[2],进而产生自由基与 HEC 发生接枝聚合。表 1 是引发体系组分浓度对接枝聚合的影响。

表 1 引发体系组分浓度对接枝聚合的影响

Tab. 1 Effect of initiator concentration on the grafting copolymerization of HEC

$c(\text{CAN})$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	EDTA		CANG	
	$G/\%$	$T/\%$	$G/\%$	$T/\%$
2.5	13.5	13.1	26.7	20.0
5.0	60.0	45.0	60.0	45.0
7.5	36.7	27.5	40.0	30.0
10.0	13.1	9.8	20.0	15.0

$\rho(\text{HEC}) = 3.0 \text{ g/dL}$, $t = 4 \text{ h}$, $\text{pH} = 7$, $\theta = 35^\circ\text{C}$,
 $c(\text{DMAPS}) = 0.1432 \text{ mol/L}$;
固定 $c(\text{EDTA}) = 5.0 \text{ mmol/L}$, 改变 CAN 浓度;
固定 $c(\text{CAN}) = 5.0 \text{ mmol/L}$, 改变 EDTA 浓度

随着两组分浓度的增大,接枝参数 G 和 T 先增大后下降,当 $c(\text{CAN})$ 和 $c(\text{EDTA})$ 均为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, G 和 T 值最大,其中任一组分浓度过高或过低则不利于接枝参数的提高。其原因可能与 CAN 和 EDTA 形成 1:1 型络合物,然后分解产生自由基有关^[2]。

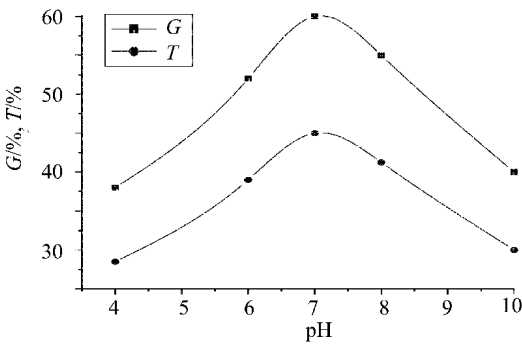


图 3 pH 值对接枝参数的影响

Fig. 3 Effect of pH medium on the grafting copolymerization of HEC

2.2 结构表征 从图 4 中可看出接枝物除了 HEC 在 3421.2 , 1453.0 , 1409.0 , 1359.0 , 1316.0 cm^{-1} 的特征吸收峰外,还具有 PDMAPS 在 1723.0 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰、 1062.7 cm^{-1} 处的磺酸盐振动吸收峰以及 926.0 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{N}$ 振动吸收峰,表明接枝物中含有 DMAPS 链节单元。

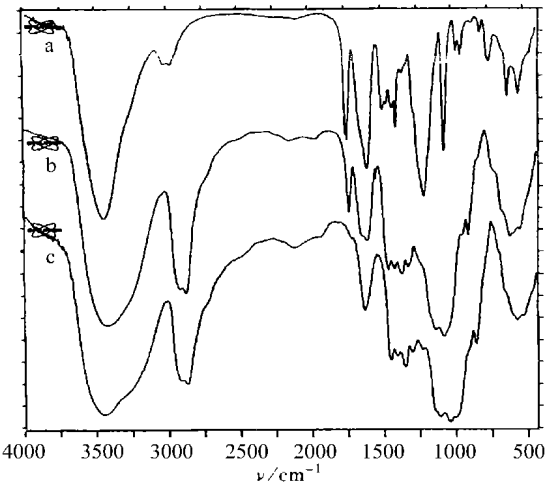


图 4 原料 HEC 及其接枝物 (HEC-g-PDMAPS) 和 PDMAPS 的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of PDMAPS (a), HEC-g-DMAPS (b) and HEC (c)

图 5 是 HEC, HEC-g-DMAPS 及 PDMAPS 在空气氛、升温速度为 20°C 时的热失重曲线。从图 5 中可以看出, HEC 有 2 个失重阶段,峰温分别位于 317.0 和 484.2°C 处;接枝物 HEC-g-DMAPS 也有 2

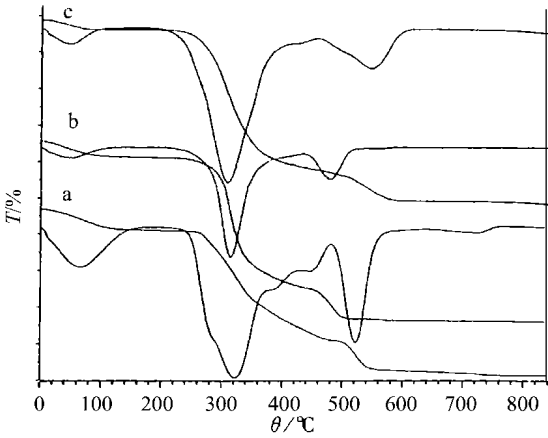


图5 PDMPs, HEC 和
HEC-g-PDMPs 的 TGA 谱图
Fig 5 TGA curves of PDMPs (a),
HEC-g-PDMPs (b) and HEC (c)

个失重峰, 分别在 319.4 和 505.2 °C 处, 虽然二者失重峰均较接近, 但 HEC-g-PDMPs 的 2 个失重峰较 HEC 的 2 个失重峰明显变宽, 说明 HEC-g-PDMPs 除了有 HEC 的分解外, 还有接枝链的分解。

参考文献:

[1] 张黎明. 具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物[J] . 高分子通报, 1998(4): 80.
[2] HAU W C, KUO J F, CHEN C Y. Study on aqueous polymerizations of vinyl monomers initiated by metal oxidant-chelating agent redox initiators[J] . J Polym Sci, Polym Chem, 1993, 31: 3212.

Synthesis and Characterization of Hydroxyethylcel
Lulose Based Graft Copolymers Containing Sulfobetaine Lateral Groups

CHEN Li qiong , ZHANG Li ming

(Institute of Polymer Science, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Novel hydroxyethylcellulose based graft copolymers were synthesized by the graft copolymerization of hydroxy-ethylcellulose (HEC) with [2 - (methacryloyloxy) ethyl] dimethyl (3 sulfopropyl) ammonium hydroxide, innersalt hydrate (DMPs) using ceric ammonium nitrate (CAN) /disodium ethylenediamine tetraacetate (EDTA) as the redox initiator system. The effects of various factors such as temperature, reaction time, initiator concentration, the amounts of HEC and DMPs, as well as pH medium, on the grafting copolymerization of HEC were studied. The graft copolymers were characterized by IR and TGA.

Key words: hydroxyethylcellulose; sulfobetaine monomer; graft copolymerization