

文章编号 1000-5013(2005)02-0138-03

海藻酸钙水凝胶与 VAc 的接枝共聚反应

方艳红 萧聪明 吴 宏 林松柏

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 研究海藻酸钙水凝胶与乙酸乙烯酯(VAc)的接枝共聚反应的影响因素,探讨引发体系和引发剂的用量、分散剂和单体的用量、反应温度和反应时间对接枝率的影响.当 5 g 的海藻酸钙水凝胶加入 4 mL 质量分数为 0.03 的聚乙烯醇,在 0.28 g 过硫酸铵引发下,与 7 mL 的醋酸乙烯酯单体在 50 ℃ 下反应 3 h,接枝率最大可达 1 927 %.最后,用红外光谱对其结构进行表征.

关键词 海藻酸钙水凝胶, 接枝共聚, 乙酸乙烯酯, 过硫酸铵

中图分类号 TQ 316.6; O 627.22; TQ 225.24⁺²

文献标识码 A

海藻酸钙水凝胶小球,广泛应用于药学、食品及生物技术领域,作为食品添加剂、药物载体及活细胞和酶的固定物^[1~3].但海藻酸钙水凝胶在碱性水溶液中可溶胀,其强度与韧性都不理想.因此,海藻酸钙水凝胶的应用受到了一定程度的限制,必须对其进行改性.我们曾以过硫酸钾为引发剂,用醋酸乙烯酯和丙烯腈对海藻酸钙小球进行接枝共聚改性^[4~5].本文重点考察不同引发体系对海藻酸钙水凝胶与乙酸乙烯酯接枝共聚反应的引发效果,探讨引发剂用量、分散剂用量和单体用量的影响,为优化海藻酸钙水凝胶与乙烯基单体接枝共聚的反应条件提供依据.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

海藻酸钠(SA,温州市化学用料厂),乙酸乙烯酯(VAc,CP级,启东精细化工二厂,蒸馏提纯后使用),过氧化氢(AR级,上海桃浦化工厂),过硫酸钾(KSP,CP级,广州化学试剂厂),过硫酸铵(APS,AR级,上海爱健试剂厂),硫脲(TU,AR级,汕头市西陇化工厂),尿素(U,AR级,汕头市光华化工厂),亚硫酸氢钠(SB,AR级,汕头市西陇化工厂),抗坏血酸(ASA,AR级,汕头市西陇化工厂),聚乙烯醇(PVA,CP级,广州医药站化学试剂公司),无水氯化钙(AR级,兰溪市化工试剂厂).

1.2 制备海藻酸钙水凝胶

称取 0.2 g SA,加入 50 mL 蒸馏水配制成溶液.将其滴入质量分数为 0.03 的氯化钙溶液中,即可制得海藻酸钙水凝胶.凝胶在蒸馏水中浸泡 1 d,备用.

1.3 接枝共聚反应

称取一定量的水凝胶,加入三颈烧瓶内,再加入引发剂和聚乙烯醇水溶液,将反应瓶置于恒温水浴锅中,控制适宜的温度,搅拌下引发一定时间.然后,边搅拌边滴加乙酸乙烯酯单体,滴加完毕后,继续反应至指定时间.将反应产物减压过滤,并用蒸馏水洗涤多次,室温下晾干,于 50 ℃ 下烘干至质量恒定.将产品置于索氏提取器中,以乙酸乙酯为溶剂,连续提取 48 h,于 50 ℃ 下烘干至质量恒定.按下式计算单体接枝率 GP,即

$$GP = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100 \%$$

上式中, m_1 为反应前水凝胶的质量, m_2 为产品提取后的质量.

收稿日期 2004-09-08

作者简介 方艳红(1971-),女,讲师,主要从事聚合物改性的研究. E-mail: wyyhfwgr@hqu.edu.cn

基金项目 华侨大学科研基金资助项目(03 HZR6)

1.4 FTIR 分析

将少量纯海藻酸钙及提取后的接枝共聚物,分别与 KBr 一起研磨成粉末、压片,用 Nexus 470 FT-IR 仪测其红外吸收光谱.均聚物聚乙酸乙烯酯(PVAc)则用乙酸乙酯溶解,涂膜测定.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

对比海藻酸钙、PVAc,以及提取过反应产物的 FTIR 谱图,如图 1 所示.从图可以看出,除去均聚物后的产品,在 $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 处出现了海藻酸钙所没有的强羰基吸收峰.这说明 VAc 与海藻酸钙水凝胶发生反应,生成了接枝共聚物.

2.2 引发体系对接枝共聚反应的影响

2.2.1 不同的引发体系对接枝率的影响 在其它条件(5 g 海藻酸钙水凝胶、4 mL 质量分数为 0.03 的 PVA、7 mL 醋酸乙烯酯单体、50 、反应时间为 3 h)不变的情况下,改变引发体系,进行接枝共聚反应,如表 1 所示.由表可见,采用 APS 为引发剂,海藻酸钙水凝胶与乙酸乙烯酯接枝共聚反应能获得较为满意的结果.

表 1 不同引发剂对接枝共聚反应的影响		
引发体系	GP/(%)	备注
过硫酸钾	1 000	-
过硫酸钾-尿素	1 100	反应条件不好控制
过硫酸钾-硫脲	500	吸附淡黄色有刺激性气味的物质
过硫酸钾-亚硫酸氢钠	600	-
过硫酸铵	1 927	-
过硫酸铵-尿素	1 100	反应条件不好控制
过硫酸铵-硫脲	550	吸附淡黄色有刺激性气味的物质
过硫酸铵-亚硫酸氢钠	800	-
过氧化氢-抗坏血酸	400	反应时引发体系容易分解而失效

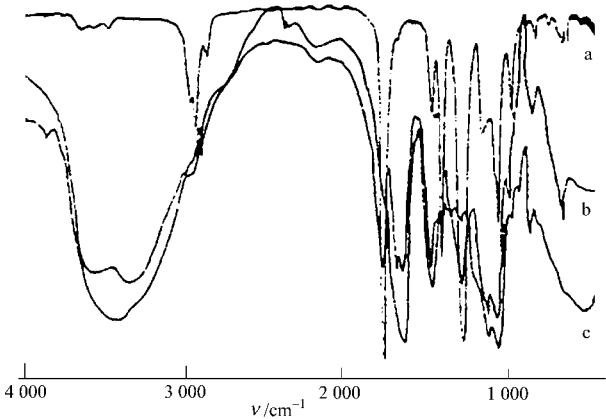


图 1 接枝前后的海藻酸钙和聚乙酸乙烯酯的 FTIR 谱图
(a) PVAc; (b) 接枝共聚产物; (c) 海藻酸钙

2.2.2 引发剂 APS 的用量对接枝率的影响 保持其它条件,改变引发剂 APS 用量(m),研究其对接枝率的影响,如图 2 所示.由图可见,随着引发剂 APS 用量的增加,接枝率 GP 也相应地增加.当引发剂 APS 用量为 0.28 g 时,GP 达到最大值.此后,再增加引发剂用量,接枝率 GP 反而减小.这可能是由于初级自由基的数目随着引发剂 APS 用量的增加而增多,与海藻酸钙大分子碰撞的几率也不断增大.因此,GP 随之增大.但当引发剂 APS 用量超过一定值后,引发剂 APS 浓度过高,生成的初级自由基数目过多,有利于 VAc 单体自身的均聚,反而导致 GP 下降.

2.3 单体的用量对接枝率的影响

保持其它条件不变,改变单体(V_1)的用量,研究其对接枝率的影响,如图 2 所示.由图可见,接枝率 GP 随着 VAc 用量的增加而增加.当 VAc 的用量为 7 mL 时,达到最大值.其后,可能是由于较高的单体浓度使单体本身均聚反应的几率增大,接枝率 GP 呈下降趋势.

2.4 分散剂的用量对接枝率的影响

保持其它条件不变,改变分散剂(V_2)的用量,研究其对接枝率的影响,如图 3 所示.由图可见,PVA 用量增加,有利于单体与海藻酸钙大分子活性中心的接触而发生接枝共聚,接枝率 GP 随之增大;但当

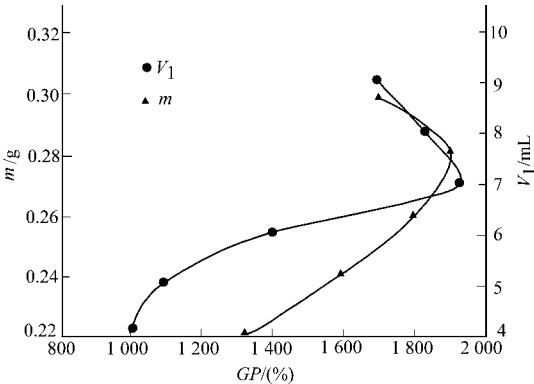


图 2 引发剂和单体用量对接枝共聚反应的影响

PVA 用量超过 4 mL 后,单体浓度降低,导致接枝率 GP 下降.

2.5 反应温度对接枝率的影响

保持其它条件不变,改变反应温度(θ),研究其对接枝率的影响,如图 4 所示.由图可见,接枝率 GP 随着反应温度的增加而增加.当反应温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 时,达最大值;其后,可能是较高的反应温度致,使单体本身均聚反应的几率增大,接枝率 GP 呈下降趋势.

2.6 反应时间对接枝率的影响

保持其它条件不变,改变反应时间(t),研究其对接枝率的影响,如图 4 所示.由图可见,延长反应时

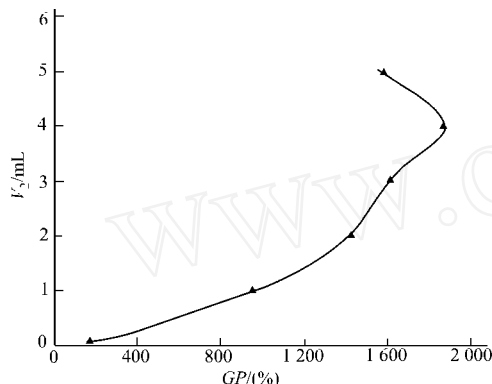


图 3 分散剂用量对接枝共聚反应的影响

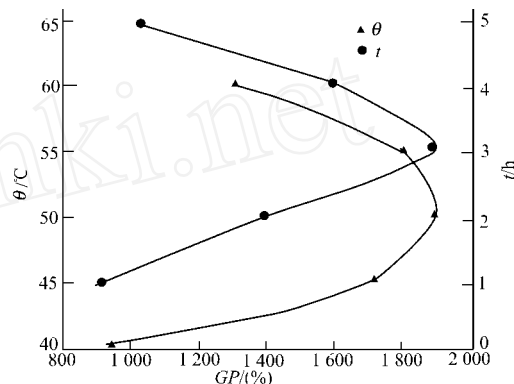


图 4 反应温度和反应时间对接枝共聚反应的影响

间,有利于单体与海藻酸钙大分子活性中心的接触而发生接枝共聚,接枝率 GP 随之增大;但当反应时间超过 4 h 后,海藻酸钙大分子活性中心减少,导致接枝率 GP 下降.

3 结束语

实验表明,不同引发体系引发 VAc 单体与海藻酸钙水凝胶进行接枝共聚反应,接枝效果不同.当用 0.28 g APS 引发时,4 mL PVA 作为分散介质,7 mL VAc 单体与海藻酸钙水凝胶在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 3 h,接枝率 GP 可达 1 927 %.

参 考 文 献

- 曹永梅. 海藻酸钙固定化细胞及其在食品工业中的应用[J]. 中国乳品工业, 2001, 29(6): 34~37
- 吴雪梅,邓意辉,李焕秋等. 阿霉素海藻酸钙凝胶微丸的释放性[J]. 沈阳药科大学学报. 1998, 15(4): 235~236
- Kikuchi A, Kawabuchi M, Watanabe A, et al. Effect of Ca^{2+} -alginate gel dissolution on release of dextran with different molecular weights[J]. Journal of Controlled Release, 1999, 58: 21~28
- Zhou Lichun, Xiao Congming. Chemical modification on the surface of calcium alginate gel bead[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2004, 22(2): 183~186
- 萧聪明,何月英,吴宏. 海藻酸钙水凝胶小球与丙烯腈的接枝共聚改性[J]. 应用化学, 2004, 21(5): 535~537

Graft Copolymerization of Vinyl Acetate onto Calcium Alginate Aquagel

Fang Yanhong Xiao Congming Wu Hong Lin Songbai

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract Regarding the graft copolymerization of vinyl acetate onto calcium alginate aquagel, the authors dealt with the influencing factors. An inquiry was made into the effects of various factors on grafting percentage, these factors include initiation system and dosage of initiator, dosage of dispersing agent and monomer, reaction temperature and reaction time. A maximum grafting percentage up to 1 927 % had been attained when 5 g calcium alginate aquagel was added in 4 mL of 3 % polyvinyl alcohol and was reacted with 7 mL of vinyl acetate monomer at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 3 hrs under the initiation of 0.28 g ammonium persulfate.

Keywords calcium alginate aquagel, graft copolymerization, vinyl acetate