

УДК 541.64:546.56

ПРИВИВКА 4-ВИНИЛПИРИДИНА НА ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ, ИНИЦИИРУЕМАЯ КАЛИЙПЕРИОДКУПРАТОМ(III)

© 2006 г. Liu Yinghai, Zhang Jianping, Zhang Rongyue, Zhou Weiqi, Li Shengxian

College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University

Baoding, 071002, P.R. China

Поступила в редакцию 06.12.2005 г.

Принята в печать 31.01.2006 г.

Прививка 4-винилпиридина на ПВС осуществлена в щелочной среде с использованием в качестве инициатора калийпериодкупрата(III). Предложен механизм прививки, предполагающий восстановление $\text{Cu(III)} \rightarrow \text{Cu(II)}$ под действием групп OH и образование иницирующих пероксидных радикалов на макромолекулах ПВС. Найдены оптимальные условия (концентрация инициатора, соотношение мономер: ПВС, pH, температура и продолжительность реакции), позволяющие достигнуть высокой степени прививки.

ПВС находит широкое применение в различных областях, в том числе и для иммобилизации биологически активных веществ. Поэтому модификация ПВС химической или радиационной прививкой может привести к созданию улучшенных полимерных материалов. С использованием данного подхода путем фото- [1] или химического модифицирования [2], или метода перемораживания [3] были получены различные биосенсоры. Однако указанные методы приводят к частичной дезактивации прививаемых энзимов, а также не обеспечивают достаточной адгезии ПВА к поверхности электродов. В работе [4] было установлено дополнительное водородное связывание ПВС и поливинилпиридина (ПВП) в смесевых мембранах. Однако ПВП сильно сорбируется на поверхности графитового электрода [5].

Ранее была осуществлена прививка 4-винилпиридина (ВП) на ПВС в присутствии церийаммоний нитрата $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ [6–9]. Ионы Ce(IV) являются наиболее эффективными, обеспечивая наиболее высокую степень прививки ВП на ПВС. Однако значительная стоимость и необходимость проведения процесса в кислых средах ограничивает применение солей церия для указанных целей.

В последние годы нам удалось получить положительные результаты при использовании в прививке виниловых мономеров на ПВС солей свёрхвалент-

ных переходных металлов, таких как калий дипериодкупрат(III) (КПК), калийдипериодаргенат(III) и калийдипериодникелат(IV) [10–12].

Было показано, что КПК является эффективным инициатором прививки метилакрилата или метилметакрилата на ПВС. В настоящей работе приведены результаты синтеза привитого сополимера ПВС–привитой ПВП под влиянием окислительно-восстановительной системы КПК–ПВС в щелочной среде. В использованной системе окислителем является КПК, а восстановителем ПВС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПВС – продукт производства “Beijug Chemical Reagent Stocking” имел степень полимеризации 1750 ± 50 , степень омыления 99%; его использовали без дополнительной очистки. ВП – аналитический реагент фирмы “Fucher Chemical Plant” (Tian Jin) перегоняли над KOH и затем над CaH_2 в токе азота. КПК синтезировали и характеризовали в соответствии с методикой [13]. Другие исходные вещества были аналитическими реагентами; их применяли без дополнительной очистки.

Прививочная сополимеризация

Навеску ПВС (W_1 , г), необходимое количество ВП ($W_{\text{ВП}}$) растворяли в воде, продували азотом и термостатировали при 35°C . После добавления

E-mail: yhliu2004@163.com (Liu Yinghai).

определенного количества КПК и проведения процесса в течение необходимого времени реакционную массу нейтрализовали водным раствором уксусной кислоты и осаждали продукт метанолом. Осадок промывали и высушивали в вакууме при 60°C до постоянной массы, получая $W_2(\text{г})$ смеси привитого сополимера и ПВП. Последний удаляли экстракцией смеси ацетоном в аппарате Сокслета в течение 48 ч. Остаток высушивали в вакууме при 60°C, получая $W_3(\text{г})$ привитого сополимера. Конверсию мономера

$$\text{KM} = [(W_2 - W_1)/W_{\text{вп}}] \times 100,$$

эффективность прививки

$$\text{ЭП} = [(W_3 - W_1)/(W_2 - W_1)] \times 100$$

и степень прививки

$$\text{СП} = [(W_3 - W_1)/W_1] \times 100$$

определяли для различных концентраций инициатора, соотношений ПВС:ВП, рН среды, температур и продолжительности реакции.

Методы исследования

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре "FTS Bio Rad Co" (США), используя образцы в виде таблеток с КВг. Рентгенограммы образцов привитого сополимера снимали на приборе "Dundong Ray Apparatus Corp.", Китай), используя CuK_α -излучение, Ni-фильтр, 30 кВ, 20 мА.

Термический анализ осуществляли на приборе "Pyris-6-TGA" ("Perkin-Elmer") при нагревании в атмосфере азота со скоростью 20 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1а увеличение количества ВП по отношению к ПВС вначале повышает как конверсию мономера, так и степень прививки и мало влияет на эффективность последней. При увеличении массового отношения ВП:ПВС > 4, при росте конверсии мономера эффективность прививки не изменяется, что свидетельствует об увеличении доли процесса гомополимеризации ВП.

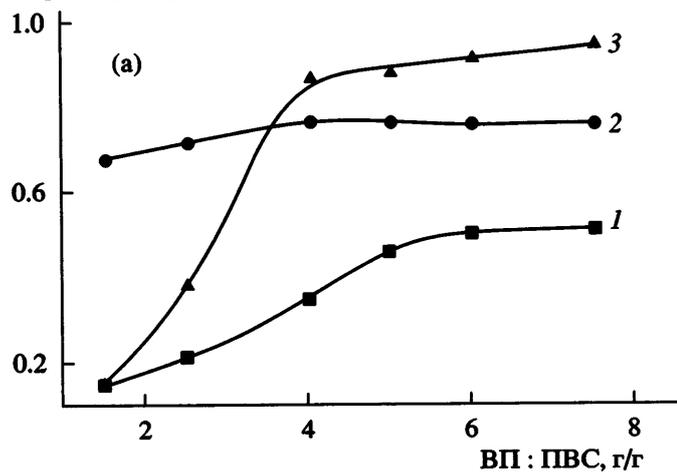
Оптимальным для осуществления прививочной полимеризации является массовое соотношение ВП:ПВС = 4. Из приведенных на рис. 1б температурных зависимостей параметров прививки четко проявляется плавное и незначительное понижение эффективности прививки с ростом температуры и экстремальная зависимость степени прививки. Последнее может быть связано с ускорением реакций обрыва и передачи цепи. Мы полагаем оптимальной температурой проведения изучаемой реакции 35°C. С повышением концентрации инициатора КПК сначала наблюдается рост всех параметров прививки (рис. 1в), однако выше ее оптимального значения 2.0×10^{-3} моль/л степень и эффективность прививки начинают уменьшаться. Причиной этого могут быть как возрастающая доля взаимодействия КПК с растущими радикалами, так и увеличение доли реакций передачи цепи и образования гомополимера ВП. Менее значительно проявляется при прививочной полимеризации ВП на ПВС влияние значений рН в пределах 12.6–13.2 (рис. 1г). Незначительное повышение параметров прививки с ростом рН от 12.6 до 12.9 может быть связано с соотношением концентраций активных форм КПК ($\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ и $\text{H}_3\text{IO}_6^{3-}$), имеющих различную иницирующую активность. При всех выше отмеченных оптимальных условиях процесса максимальные значения параметров прививки достигаются за время реакции 90 мин (рис. 1д).

Сопоставление ИК-Фурье спектров исходного ПВС и привитого сополимера показывает наличие в ИК-спектре последнего полос поглощения 833, 760 и 618 см^{-1} , характерных для звеньев ВП (рис. 2а). Эти полосы отсутствуют в ИК-спектре ПВС и указывают на протекание процесса прививки.

Рентгенограмма исходного ПВС содержит широкий рефлекс в области угла $2\theta = 14.8$ град (рис. 2б); на рентгенограмме привитого сополимера данный рефлекс становится более узким и появляются дополнительные резкие рефлексы при $2\theta = 23.1^\circ$, 24.7° и 25.8° , свидетельствующие о высокой упорядоченности сополимера.

По данным динамического ТГА (рис. 2в), потеря массы исходного ПВС происходит в три этапа: в интервале 50–150°C удаляется ~ 8% адсорбцион-

Параметры прививки



Параметры прививки

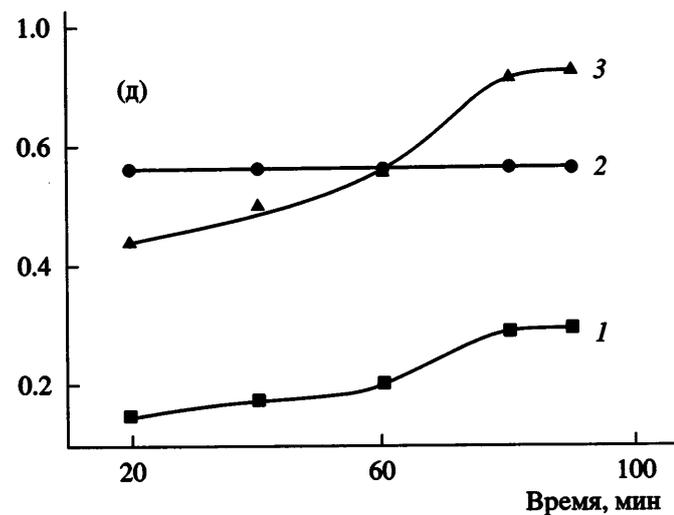
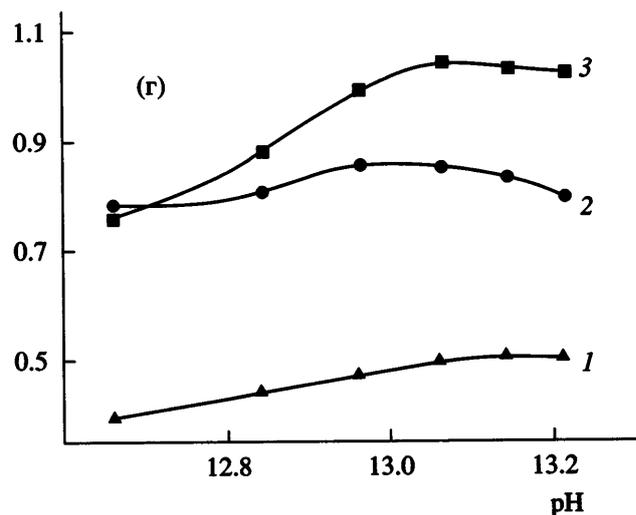
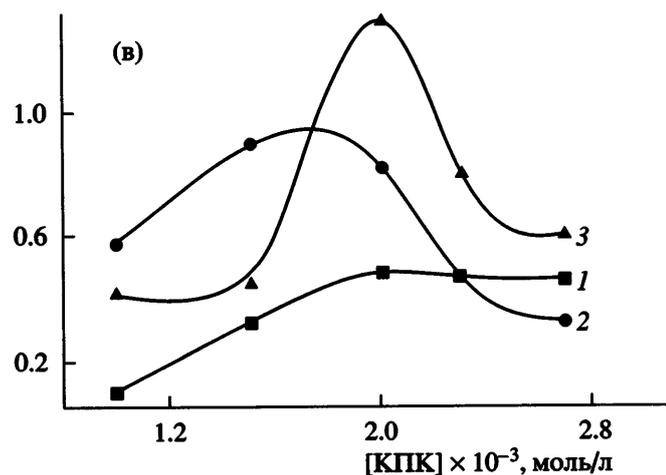
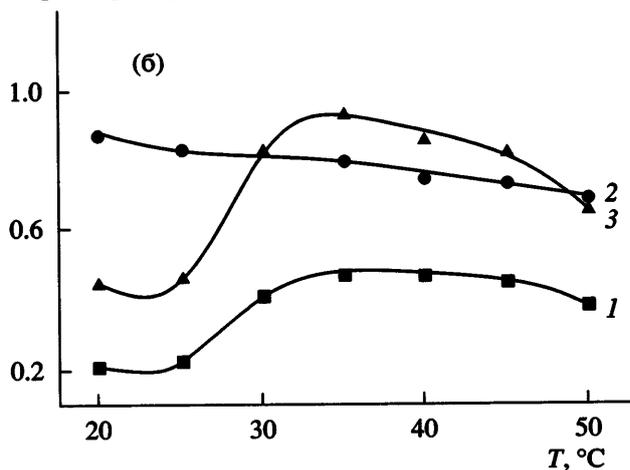


Рис. 1. Влияние на параметры прививки соотношения ВП : ПВС (а), температуры (б), концентрации КПК (в), рН (г) и продолжительности реакции (д): 1 – конверсия ВП, 2 – эффективность прививки, 3 – степень прививки. [КПК] = 2.0×10^{-3} моль/л (а, б, г, д), температура 35 °С (а, в, г, д), продолжительность реакции 90 мин (а–г), рН 12.9 (а, б, в, д), массовое соотношение ВП : ПВС = 2.5 (б–д).

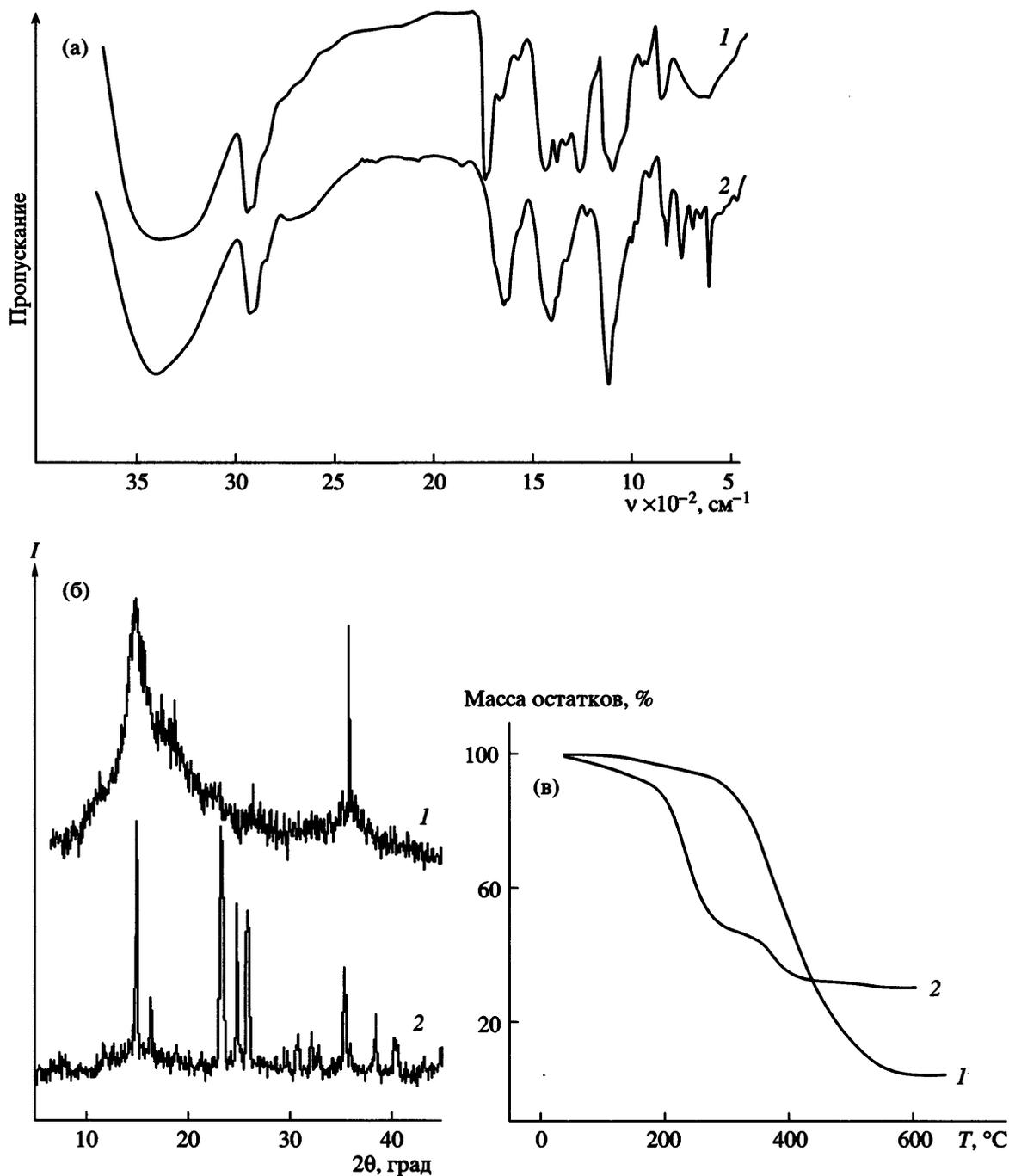
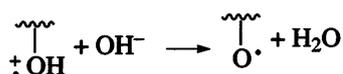
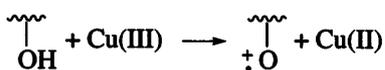


Рис. 2. ИК-спектры (а), рентгенограммы (б) и кривые ТГА (в) ПВС (1) и привитого сополимера ПВС-ВП (2).

ной и связанной воды; 72% массы ПВС теряет в диапазоне 250–495°C за счет деструкции основных цепей и выше 495°C – вследствие карбонизации. Более сложный вид имеет кривая ТГА привитого сополимера, на которой кроме указанных выше процессов проявляется еще и деструкция привитых цепей ПВП в интервале 150–270°C

(~40% потери массы). Однако при 600°C потеря массы привитого сополимера составляет всего 70% по сравнению с 96% исходного ПВС.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют предложить следующую схему процесса прививки ВП на ПВС:



Изложенное выше дает основание считать предложенный нами метод окислительно-восстановительного иницирования прививки ПВП на ПВС несомненно перспективным вследствие таких преимуществ: низкая температура полимеризации, возможность ее проведения в щелочной среде, высокая эффективность прививки и низкая доля образующегося гомополимера.

Авторы благодарят National Foundation of Hebei Province за финансовую поддержку настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leca B., Morelis R.M., Coulet P.R. // *Anal. Lett.* 1996. V. 29. P. 661.
2. Moore T.J., Nam G.G., Pipes L.C., Coury L.A. // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. P. 3158.
3. Deng Q., Guo Y., Dong S. // *Anal. Chem. Acta.* 1996. V. 319. P. 71.
4. Cesteros L.C., Isasi J.R., Katime I. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. P. 7256.
5. Pishko M.V., Katakis I., Lindquist S.E., Ye L., Gregg A., Heller A. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990. V. 29. P. 82.
6. Ishizu K., Amemiya M. // *J. Membr. Sci.* 1990. V. 64. P. 75.
7. Ishizu K., Amemiya M. // *J. Membr. Sci.* 1992. V. 66. P. 129.
8. Li B., Kou W., Dong S. *Chin. pat.* CN 96123527.6. 1996.
9. Li B., Niu I., Kou W., Deng Q., Dong S. // *Anal. Biochem.* 1998. V. 256. P. 130.
10. Liu Y.H., Liu X.H., Deng K.L., Liu Z.J., Yang L.Y. // *J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.* 2003. V. 40. № 3. P. 211.
11. Liu Y.H., Liu X.H., Deng K.L., Liu Z.J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 87. № 3. P. 529.
12. Liu Y.H., Liu X.H., Liu Y.W., Zhang J.S. // *Polym. Int.* 2004. V. 53. P. 1611.
13. Jaiswal P.K., Yadava K.L. // *Indian J. Chem.* 1973. V. 11. P. 837.
14. Shan J.H., Wang L., Wei H.Y., Shan S.G., Sun H.W. // *Chinese J. Inorg. Chem.* 2002. V. 2. P. 143.

Grafting of 4-Vinyl Pyridine onto Poly(vinyl Alcohol) Initiated by Potassium Diperoiodocuprate(III)

Y. Liu, J. Zhang, R. Zhang, W. Zhou, and S. Li

College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding, 071002, China

Abstract—In this article, the graft copolymerization of 4-vinyl pyridine onto poly(vinyl alcohol) via the potassium diperoiodocuprate(III)–poly(vinyl alcohol) redox system as an initiator was investigated in an alkaline medium. The graft copolymer was characterized with Fourier-transform infrared spectra analysis. A mechanism is proposed to explain the generation of radicals and the initiation. The effects of reaction variables, such as the initiator concentration, the ratio of monomer to poly(vinyl alcohol), pH, and reaction temperature and time, are investigated, and the grafting conditions are optimized. Graft copolymers with high grafting efficiency are obtained, thus indicating that potassium diperoiodocuprate(III)–PVA redox system is an efficient initiator for this graft copolymerization.