

明胶与甲基丙烯酸甲酯 辐射接枝共聚反应的研究

杨密贞 杨宛青 钱孟平

(华东化工学院, 上海)

摘要 本工作采用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照法, 研究了明胶与甲基丙烯酸甲酯在水溶液中接枝共聚反应。实验结果表明: 接枝率和接枝效率起先随着反应时间的增加而增加。但当反应温度和反应时间超过某值时接枝率和接枝效率反而下降。接枝侧链聚甲基丙烯酸甲酯具有较高的分子量 ($\sim 10^5$)。

关键词 辐射接枝共聚反应; 辐照; 明胶; 甲基丙烯酸甲酯

前 言

自 70 年代以来, 出现了不少有关明胶接枝共聚的研究报道^[1-4]。明胶是水溶性的天然高分子化合物, 它的接枝共聚反应多数是在自由基引发剂存在下, 在水溶液中进行。接枝单体以丙烯酸类为主。经接枝改性后的明胶, 其抗张强度、弹性和热稳定性等方面都比纯明胶有所提高。因此, 这项研究工作, 日益引起人们的关注。本工作采用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线共辐照接枝法。在水介质中将甲基丙烯酸甲酯接枝到明胶分子上。我们研究了接枝反应时间, 反应温度以及辐照气氛对接枝共聚反应的影响, 并对反应产物进行了分析鉴定。

实 验 部 分

1. 原料与试剂

(1) 明胶: 照相胶, 上海明胶厂生产。(2) 甲基丙烯酸甲酯: 上海珊瑚化工厂生产, 经减压蒸馏取其中间馏分。(3) 甲醇、丙酮: 试剂级。(4) 氮气纯度 99.99%。(5) 胰蛋白酶, 生化试剂。

2. 辐射源和剂量率

采用 $3.7 \times 10^{14} \text{Bq} (1 \times 10^4 \text{Ci}) ^{60}\text{Co}\gamma$ 射线源, 用硫酸亚铁剂量计测定辐照剂量率。

3. 接枝共聚反应

称取明胶 10 g 溶解在 400 ml 蒸馏水中, 加温溶解, 呈透明溶液。然后倒入 1 l 三口烧瓶中, 三口烧瓶上分别装上带有密封装置的电动搅拌器, 冷凝管和通气管。通氮 20 min 后, 再加入甲基丙烯酸甲酯 20 g。将反应器放置在一定温度的恒温槽内, 移至辐照场中辐照。在反应过程中始终通氮除氧。

在反应过程中, 经不同反应时间, 取出少量反应液, 按下述步骤提纯, 用甲醇将反应液沉淀, 得到沉淀物为粗接枝物, 放入真空干燥箱内烘干, 恒重。然后在索氏萃取器里用丙酮反复萃取其

中均聚物, 烘干, 恒重。再用热水反复萃取其中未反应明胶, 最后得到的是精制接枝共聚物, 烘干, 恒重。按下式求得百分接枝率和接枝效率。

$$\text{百分接枝率}(\%) = \frac{\text{接枝共聚物重量} - \text{反应明胶重量}}{\text{反应明胶重量}} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率} = \frac{\text{接枝聚甲基丙烯酸甲酯重量}}{\text{接枝聚甲基丙烯酸甲酯重量} + \text{均聚物重量}} \times 100\%$$

4. 接枝共聚物的分析

(1) 红外光谱分析: 用 FTIR 20 SX 型红外光谱仪测定接枝共聚物的官能团。

(2) 用酶解的方法, 把接枝侧链从明胶大分子上分解下来。然后测定该接枝侧链的红外光谱及特性粘度 $[\eta]$, 根据^[2]

$$[\eta] = 0.869 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.76} \text{dl g}^{-1} (30^\circ\text{C 苯})$$

求出接枝侧链聚甲基丙烯酸甲酯的分子量。

(3) 氮含量分析: 用克达尔法(kjedahl)测定精制反应物中的氮含量。明胶的含量, 通常是按氮的含量乘以 5.6 倍来计算^[3]。

结果与讨论

1. 接枝共聚反应的影响因素*

(1) 反应时间 反应时间与接枝率和接枝效率的关系如图 1、图 2 所示。

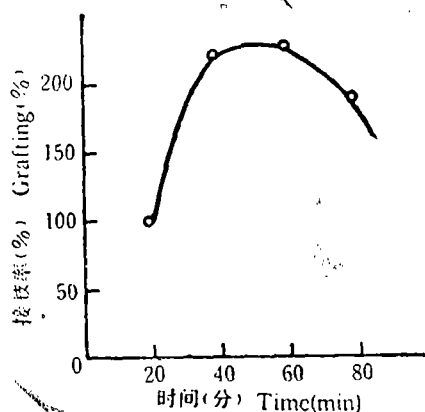


图 1 反应时间与接枝率的关系

剂量率: 0.342 Gy/s 温度: 60°C

Fig. 1 Relation between reaction time and the percentage graft

Dose rate: 0.342 Gy/s Temp.: 60°C

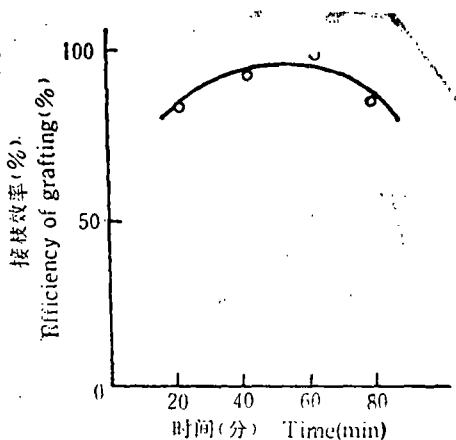


图 2 反应时间与接枝效率的关系

剂量率: 0.342 Gy/s 温度: 60°C

Fig. 2 Relation between reaction time and the efficiency of grafting

Dose rate: 0.342 Gy/s Temp.: 60°C

在辐照剂量率、反应温度、明胶和接枝单体(甲基丙烯酸甲酯)浓度固定条件下, 由于明胶是水溶性的, 单体是非水溶性的, 在反应初期, 当射线作用于反应液时, 明胶分子上的官能团与水辐解产生的初始自由基相互作用产生明胶大分子自由基, 使明胶得以接枝, 同时单体浓度较高,

* 以下实验均在含 10 g 明胶和 20 g 甲基丙烯酸甲酯的 430 g 水溶液中进行

使接枝侧链不断增长。因此接枝率和接枝效率随反应时间增加而增加。反应后期(如反应1小时后),由于辐照剂量大,反应液中初始自由基,明胶大分子自由基以及接枝侧链自由基的数量增多,它们彼此之间相互作用发生链终止反应的几率增加,使接枝侧链还没有增长足够的长度之前就终止了反应。此外,单体浓度也在逐步变小,因此接枝率和接枝效率下降。表1列出了不同反应时间对接枝组分的影响。由表可知,随着反应时间增加,未反应明胶量逐渐减少,均聚物也逐渐减少,而共聚物量却增加。但在反应1小时后,均聚物量增加,共聚物量减少,因此延长反应时间,对接枝反应不利。

表1 反应时间对明胶聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物组分的影响

Table 1 Effect of reaction time on composition of gelatin-poly (MMA) graft copolymers

温度(℃) Temp(℃)	时间(分) Time (min)	吸留均聚物(wt%) Occluded poly(MMA) (wt%)	未反应明胶(wt%) Unreacted gelatin (wt%)	接枝共聚物(wt%) grafted copolymer (wt%)
60	20	7.5%	19.4%	73.1%
60	40	2.9%	18.6%	78.5%
60	60	2.4%	18.1%	79.5%
60	80	8.3%	16.7%	75.0%

辐照剂量率: 0.342 Gy/s Dose rate: 0.342 Gy/s

(2) 反应温度 表2列出了反应温度对接枝率和接枝效率的影响。

表2 反应温度对接枝和接枝效率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on grafting and efficiency of grafting

温度(℃) Temp(℃)	时间(分) Time(min)	接枝率(%) Grafting (%)	接枝效率(%) Efficiency of grafting
50	40	151	83.7
60	40	221	94.0
70	40	78	84.9

辐照剂量率: 0.342 Gy/S Dose rate: 0.342 Gy/s

从表2可知,接枝率和接枝效率随着温度升高,先是升高,然后降低。这是由于在较低的温度范围内,温度升高有利于单体扩散速度的提高,因此接枝率和接枝效率增加。当温度超过某一限度时,由于明胶分子及其接枝物自由基在较高温度下发生絮凝,使接枝侧链不再增长,而单体的自聚作用增加,使均聚物增加,因此,接枝率和接枝效率下降。

表3列出了反应温度对明胶接枝共聚物组分的影响

表3 不同反应温度下,明胶聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物的组分

Table 3. Composition of gelatin-poly(MMA) graft copolymers for various grafting temperature

温度(℃) Temp(℃)	时间(分) Time(min)	含氮量(%) Nitrogen (%)	明胶量(%) Gelatin (%)	接枝 P _{MMA} 量(%) Poly(MMA) (%)	接枝侧链 P _{MMA} 分子量 ($\bar{M}_n \times 10^{-5}$) Molecular weight of grafted poly(MMA) chains ($\bar{M}_n \times 10^5$)
60	40	3.86	21.62	78.38	3.57
70	40	5.53	30.97	69.03	3.11

辐照剂量率: 0.342 Gy/s

Dose rate: 0.342 Gy/s

由表3可知,反应温度70℃时,接枝共聚物中明胶含量比60℃时多,侧链 P_{MMA} 的分子量比较小。这是由于温度升至70℃时,明胶分子及其接枝自由基发生絮凝,使接枝侧链不再增长,因此侧链 P_{MMA} 的分子量变小。此外,由于接枝反应是在水介质中进行,因此,可供实验选择的温度范围较窄,一般反应温度可选在60℃。

(3) 辐照气氛的影响 表4列出了不同辐照气氛对接枝率和接枝效率的影响。由表可知,空气中的氧对接枝反应有阻碍作用,使接枝率和接枝效率降低。为了保证接枝反应的顺利进行,必须防止反应混合物与氧接触。因此,在反应前向溶液通氮气以驱氧,在反应进行过程中也应不断通氮,使反应始终在氮气氛中进行。

表4 辐照气氛对接枝率和接枝效率的影响

Table 4: Effect of atmosphere on grafting efficiency of grafting

气氛 Atmosphere	时间(分) Time(min)	温度(℃) Temp(℃)	接枝率(%) Grafting (%)	接枝效率(%) Efficiency of grafting (%)
氮气	20	60	109	81.7
N_2	40	60	221	94.0
空气	20	60	56.3	34.2
Air	40	60	73.5	43.7

辐照剂量率: 0.342 Gy/s

Dose rate: 0.342 Gy/s

2. 接枝物的鉴定

(1) 红外光谱图 图3为纯明胶的红外光谱图。在 1650 cm^{-1} 有吸收峰,此峰为明胶分子酰胺基特征峰。图4为明胶-聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物(即精制后的反应产物)的红外光谱图。在 1650 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} 有吸收峰。图5为接枝侧链聚甲基丙烯酸甲酯的红外光谱图。(用酶解法将精制产物的接枝侧链分解下来)。在 1730 cm^{-1} 有吸收峰。此峰为聚丙烯酸酯类中的羰基特征峰。

(2) 溶解性能研究: 由于明胶能溶于水,聚甲基丙烯酸甲酯均聚物能溶于丙酮。若反应产物是明胶与甲基丙烯酸甲酯均聚物的机械混合物,那么这个混合物,当用精制反应产物的办法对它进行反复的丙酮萃取和水萃取后,这个混合物将分别溶于丙酮和水之中,不再有任何固体残留物。而本实验所得的反应产物,经精制后尚留有残留物(纯接枝共聚物),它既不溶于水,又不溶于丙酮,并且在它的红外光谱图上(图4),既有明胶的酰胺基的特征峰(1650 cm^{-1}),也有聚甲基丙烯酸甲酯的羰基的特征峰(1730 cm^{-1})。因此就这两点足以证明本实验所得反应产物不是机械混合物,而是接枝共聚物。

结 论

本工作采用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照法,研究明胶与甲基丙烯酸甲酯在水介质中的接枝共聚反应,可得如下结论:(1) 本实验所制备得到的反应产物是明胶-聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物。(2) 在辐照剂量率(0.342 Gy/s)和反应温度(60℃)一定的条件下,百分接枝率和接枝效率随着反应时间的增加,升高到达一个最高点,然后降低。(3) 在辐照剂量率(0.342 Gy/s)和反应时间(40 min)固定的条件下,百分接枝率和接枝效率在低温范围内(50~60℃)随温度升高而增加,但到较高温度

(70℃)时,则均出现下降。(4)接枝侧链聚甲基丙烯酸甲酯的分子量可高达 10^5 。

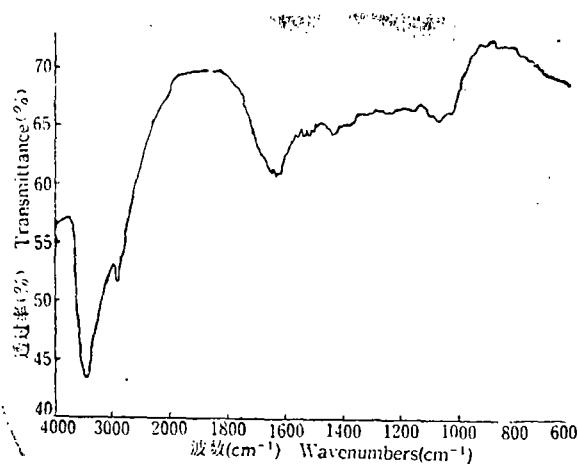


图3 纯明胶的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of pure gelatin

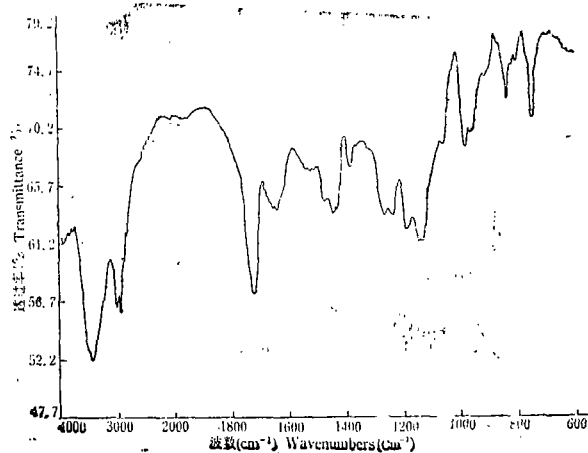


图4 明胶-聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrum of gelatin-poly (MMA) graft copolymer

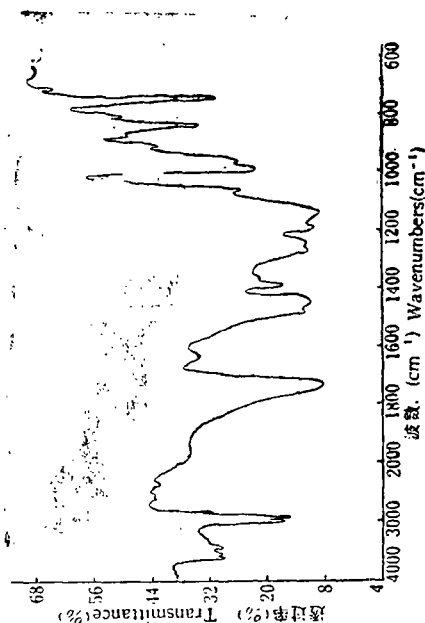


图5 通过酶解从明胶-聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物中分离出来的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectrum of poly(MMA) graft isolated from gelatin-poly (MMA) graft copolymer by trypsin digestion

参 考 文 献

- [1] T. Kuwajima, H. Yoshida, and K. Hayashi, J. Appl. Polym. Sci. 20, 967~974(1976).
- [2] M. D. K. Kumaraswamy, K. P. Rao, and K. T. Joseph, Eur. Polym. J., 16(4), 353~359(1980).
- [3] K. P. Rao, K. T. Joseph, and Y. Nayudamma, Leath. Sci., 14, 73(1967).
- [4] K. P. Rao, K. T. Joseph, and Y. Nayudamma, J. Appl. Polym. Sci. 16, 975(1972).

(稿件收到日期:1986年12月5日)

(下转第21页)

参 考 文 献

- [1] 顾远锡, 放射医学与防护, 3, 29 (1980).
[2] 顾远锡, 军事医学科学院院刊, 2, 153(1981).

(稿件收到日期: 1986 年 10 月 21 日)

DOSE ESTIMATION WITH BIOLOGICAL INDICATOR IN ACUTE RADIATION ACCIDENT

Gu Yuanxi Cui Yufang

(Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Sciences)

ABSTRACT The article reported four acute ^{60}Co radiation accidents involving eleven victims in 1986. The victim of two accidents were evaluated after exposure for 24 hours, while those of other two accidents were determined after exposure for 48 hours. The cytochemical estimation of acid phosphatase and alkaline phosphatase activities in peripheral lymphocyte and granulocyte established in the past were adopted for the estimation of the dose received by the victims. The lowest dose estimated by the acid phosphatase and alkaline phosphatase activities was around 0.10 Gy, but the highest dose evaluated was about 1.90 Gy. The advantages about cytochemical estimation of LAP and ACP activities and the effect of taking radioprotective agent after exposure on the cytochemical estimation of ACP activity were discussed preliminarily.

KEY WORDS Radiation accident; Biological dose; Cytochemistry Acid phosphatase Alkaline phosphatase.

(上接第38页)

THE STUDY ON RADIATION GRAFTING OF METHYL METHACRYLATE ONTO GELATIN

Yang Mizhen Yang Wangqing Qian Mengping

(East China University of Chemical Technology, Shanghai)

ABSTRACT Radiation induced graft copolymerization of methyl methacrylate onto gelatin (by means of γ irradiation) has been investigated. Grafting reaction was carried out in aqueous solution. Results of experiments showed that the grafting percentage and the efficiency of grafting increased with the increase of reaction temperature and reaction time at the first stage. But they dropped when the reaction temperature and reaction time exceeded some certain values. The molecular weight of grafted side chains in obtained copolymers was found to be as high as 10^5 .

KEY WORDS Radiation graft copolymerization; Irradiation; Gelatin; Methyl methacrylate.