

·研究简报·

以壳聚糖为模板的对苯二酚氧化聚合反应表观动力学研究^{*}

贺 剑 关 英 张拥军^{**}

(南开大学化学学院高分子化学研究所 功能高分子材料教育部重点实验室 天津 300071)

摘 要 以壳聚糖为模板在酸性溶液中实现了对苯二酚的氧化聚合. 该反应必须在氧气存在的条件下才能进行. 动力学研究表明该氧化聚合反应是以选取机理进行的模板聚合反应. 当壳聚糖残基与对苯二酚的摩尔比小于 0.8 时, 反应速度与壳聚糖浓度成正比. 当壳聚糖残基与对苯二酚的摩尔比大于 0.8 时, 反应速度不再随壳聚糖浓度提高而提高. 反应对对苯二酚而言是一个一级反应. 反应的活化能为 71.6 kJ/mol.

关键词 模板聚合, 氧化聚合反应, 聚对苯二酚, 壳聚糖

小分子酚类化合物氧化聚合可以得到很有用的高分子聚合物^[1]. 1959 年 GE 公司的 Hay 等发现在 CuCl/pyridine 催化下, 2,6-二甲基酚被氧气氧化聚合形成聚 2,6-二甲基-1,4-苯醚(聚苯醚, PPO)^[2]. PPO 现已发展成为世界五大通用工程塑料之一. 聚对苯二酚是另一种重要的聚酚^[3-6]. 作为一种氧化还原活性聚合物, 聚对苯二酚在很多领域有着重要用途, 例如它可用作抗氧化剂、电化学反应催化剂以及电化学传感器的电极涂层等. 由于能进行二电子氧化还原, 作为氧化还原聚合物聚对苯二酚具有独特的优势. 聚对苯二酚可通过化学或电化学反应制备, 然而这些制备方法反应非常复杂, 而且不可避免生成大量的副产品, 同时难以对产物的结构以及分子量、分子量分布等进行有效的控制. Dordick 等探索通过酶促反应制备聚对苯二酚, 然而到目前为止鲜有可直接催化聚合对苯二酚的酶, 一般均需先制备对苯二酚衍生物, 进行酶促聚合, 然后再转化为聚对苯二酚^[3-5].

我们最近在实验中发现, 暴露在空气中溶有对苯二酚和壳聚糖的酸性溶液最终变成了褐色的凝胶. 我们认为这是对苯二酚以壳聚糖为模板发生了氧化聚合反应的结果. 本文对这一反应的动力学进行了研究. 作为一种新型氧化还原活性水凝胶, 本文制备的聚对苯二酚/壳聚糖将在很多领域, 特别是生物传感器领域找到用途^[7].

1 原料

壳聚糖, 脱乙酰度 $\geq 90.0\%$, 黏度 50.0 ~

800.0 mPa·s, 重金属含量 $\leq 0.0015\%$, 国药集团化学试剂有限公司; 对苯二酚(HQ), 分析纯, 天津化学试剂三厂; 冰乙酸(HAc), 分析纯, 天津市化学试剂三厂; 乙二胺四乙酸(EDTA), 分析纯, 天津化学试剂批发公司. 其他试剂均为分析纯试剂.

2 壳聚糖存在时对苯二酚的聚合反应

典型实验过程是将 0.5 g 壳聚糖溶于 50 mL 的 0.1 mol/L HAc 溶液中, 然后转移到装有回流冷凝管的 100 mL 两口烧瓶中. 加热到 60℃ 后, 加入 1.5 g 对苯二酚, 在 60℃ 下继续搅拌反应, 直至凝胶. 反应过程中整个装置与空气相通. 为监测反应进行, 每隔一定时间取样测定反应混合物的紫外-可见吸收光谱.

3 聚合反应动力学研究

暴露在空气中的对苯二酚和壳聚糖的酸性混合溶液随着时间颜色越来越深, 最后形成深褐色的水凝胶. 我们用紫外光谱监测了这一过程, 如图 1 所示. 可以看到, 在反应开始时体系在可见光区没有吸收, 而随着反应的进行, 可见光区的吸收越来越强. 在反应开始 5 h 后在 400 nm 处出现了一个宽的紫外吸收峰, 随着反应的进行此吸收峰不断向长波方向移动. 这些现象与我们目测的结果一致. 可见光区吸收峰的出现表明体系中生成了具有较大共轭体系的生色团. 产物的颜色与 Dordick 等用酶促反应制备的聚对苯二酚一致^[3]. 结合反应中体系的凝胶化现象, 可以断定体系中生成了聚合物聚对苯二酚, 而不是小分子醌或低

^{*}2008-09-22 收稿, 2008-12-07 修稿; 科技部国际科技合作项目(基金号 2007DFA50760)及教育部博士点基金新教师项目(基金号 20070055079)资助; ^{**} 通讯联系人, E-mail: yongjunzhang@nankai.edu.cn.

聚物.

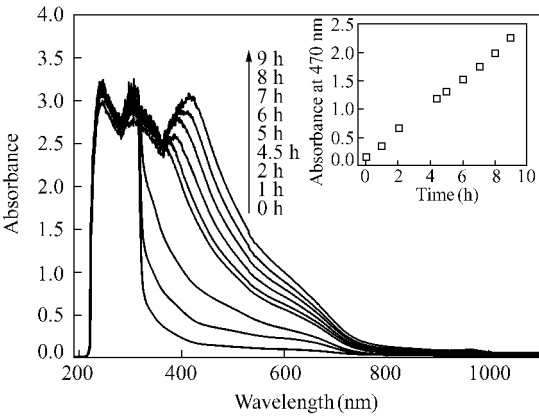


Fig. 1 UV-Vis spectra of HQ/chitosan mixture in 0.1 mol/L HAc. The spectra were measured at 0, 1, 2, 4.5, 5, 6, 7, 8 and 9 h, respectively; $[HQ] = 3.0 \text{ wt\%}$, $[\text{chitosan}] = 1.0 \text{ wt\%}$, $T = 60^\circ\text{C}$; Inset: plot of absorbance at 470 nm versus time

图 1 中的插图显示,体系在 470 nm 处的吸光度与时间呈现非常好的线性关系.这一结果告诉我们,可以用体系在可见光区的吸收方便地监测反应的进行,用体系在 470 nm 处的吸光度随时间的增长速度,即吸光度对时间线性图的斜率可代表反应速度.下文中的反应速度均以吸光度对时间线性图的斜率代表.为了分析各种因素在这一反应中的作用,我们设计了一系列的实验,其结果总结在图 2 中.这里所有实验都是在 0.1 mol/L 醋酸溶液及 60℃ 下进行的.由图 2 可以看到,虽然体系有所不同,但在 470 nm 处的吸光度和时间都有很好的线性关系.

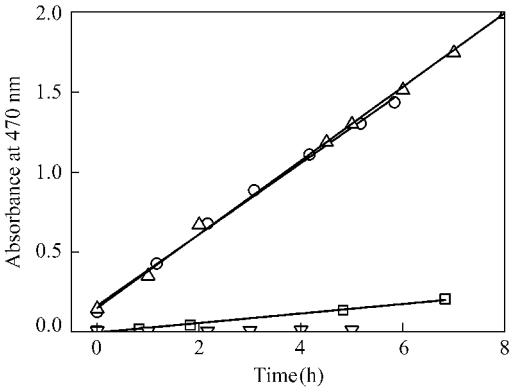
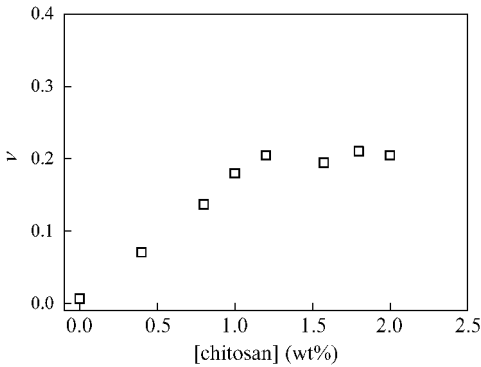


Fig. 2 Plots of absorbance at 470 nm of various systems verse time
○ 1.5 g of HQ and 0.5 g of chitosan in 50 mL of 0.1 mol/L HAc; ▽ 1.5 g of HQ and 0.5 g of chitosan in 50 mL of 0.1 mol/L HAc purged with nitrogen; □ 1.5 g of HQ in 50 mL of 0.1 mol/L HAc; △ 1.5 g of HQ, 0.5 g of chitosan and 0.064 g of EDTA in 50 mL of 0.1 mol/L HAc; $T = 60^\circ\text{C}$

在正常条件下 60℃ 时对苯二酚/壳聚糖体系的反应速度为 0.223.为了考察氧气对反应的影响,我们在 一组实验中向体系连续通入氮气,结果体系在 470 nm 处的吸光度几乎不变,反应速度基本为零.这一结果表明,上述反应必须在氧气存在的条件下才能进行.当体系中不存在壳聚糖时,体系在 470 nm 处的吸光度仍随时间线性增加,但是速度大大降低,测得的反应速度仅为 0.030.有壳聚糖存在时的反应速度为没有壳聚糖存在时的 7 倍多,清楚表明了壳聚糖对反应的促进作用.然而由于通常壳聚糖中含有极少量的重金属杂质,我们还不能断定是壳聚糖本身还是壳聚糖中的重金属杂质促进了这一反应,因此在另一组实验中我们向体系加入了重金属螯合剂 EDTA.结果在 EDTA 存在的条件下,上述反应并没有终止,反应速度几乎不变.这样就排除了壳聚糖中的重金属杂质促进反应的可能.

在上述实验结果的基础上,可以得出这样的基本判断,在壳聚糖存在的条件下,对苯二酚以壳聚糖为模板发生了氧化聚合反应.下面我们对反应的动力学进行进一步的研究.

保持体系中对苯二酚浓度为 1.0 wt%,以及 0.1 mol/L 醋酸溶液和温度 60℃ 等条件不变,改变体系中壳聚糖的浓度,测定在不同壳聚糖浓度下的反应速度,得图 3 所示反应速度与壳聚糖浓度的关系图.



3 Reaction rate v as a function of the concentration of chitosan
 $[HQ] = 1.0 \text{ wt\%}$, $T = 60^\circ\text{C}$; In 0.1 mol/L HAc

从图 3 可以看出,当壳聚糖浓度比较低时反应速度随壳聚糖浓度增加而线性增加.当壳聚糖浓度达到 1.2 wt% 左右时,反应速度不再随壳聚糖浓度的增大而增大,而是基本保持不变.此时壳聚糖重复单元与对苯二酚的摩尔比约为 0.8.

模板聚合常可以分为服从拉链机理 (zip mechanism) 的 I 型或是服从选取机理 (pick-up

mechanism) 的 II 型, 具体机理主要由单体和模板之间相互作用力的强弱决定^[8]. 当单体与模板之间的作用力比较强时常为拉链机理, 而当单体与模板之间的作用力比较弱时, 在反应开始时, 单体处于比较自由的状态, 聚合反应在模板之外引发, 当生长链达到一定长度, 便与模板复合, 链的增长将沿着模板进行, 即所谓选取机理. 从反应动力学上可以区分两种类型的模板聚合. 对于 I 型模板聚合, 反应速度随模板浓度升高而增加, 直到模板/单体摩尔比为 1, 随后反应速度随模板浓度升高而降低. 而对于 II 型模板聚合, 反应速度同样随模板浓度升高而增加, 直到一个临界模板浓度, 随后反应速度将保持恒定. 可以看到, 以壳聚糖为模板的对苯二酚氧化聚合反应非常符合 II 型模板聚合的动力学特点. 按照 II 型模板聚合的选取机理可以推断, 对苯二酚不是预先组装到壳聚糖模板上, 而是先在氧气的作用下形成低聚物, 然后与壳聚糖模板结合并在模板上继续进行链增长. 从作用力的角度分析, 氢键应是壳聚糖与对苯二酚之间唯一可能的相互作用, 而且两者之间的氢键作用并不强, 这是反应采取选取机理的根本原因.

保持体系中壳聚糖浓度为 0.8 wt%, 以及 0.1 mol/L 醋酸溶液和温度 60℃ 等条件不变, 改变体系中对苯二酚的浓度, 测定在不同对苯二酚浓度下的反应速度, 得图 4 所示反应速度与对苯二酚浓度的关系图. 可以看出反应速度随对苯二酚浓度增加而线性增加, 该反应对对苯二酚而言是一个一级反应.

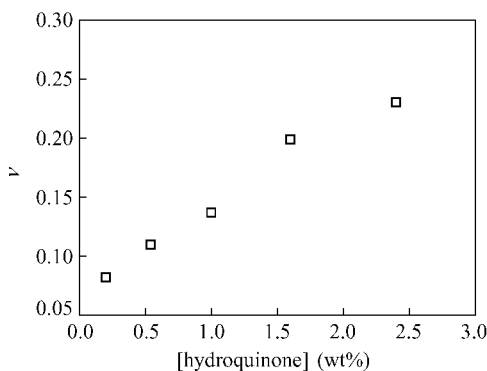


Fig. 4 Reaction rate v as a function of the concentration of hydroquinone

[chitosan] = 0.8 wt%, $T = 60^\circ\text{C}$; In 0.1 mol/L HAc

保持体系中对苯二酚浓度为 1.0 wt%, 壳聚糖浓度为 1.0 wt%, 以及 0.1 mol/L 醋酸溶液等条件不变, 测定在不同温度条件下的反应速度, 得图

5 所示反应速度与温度的关系图. 可以看到, 反应速度随温度的升高而升高, 并且反应速度与温度的关系大致呈指数关系. 以 $\ln v$ 对 $1/RT$ 作图 (图 6), 从斜率可计算反应的活化能为 71.6 kJ/mol.

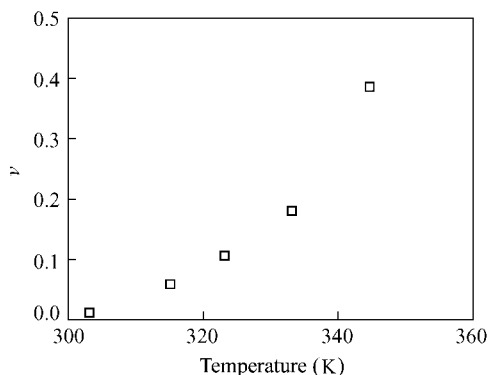


Fig. 5 Reaction rate v as a function of temperature

[chitosan] = 1.0 wt%; [HQ] = 1.0 wt%; In 0.1 mol/L HAc

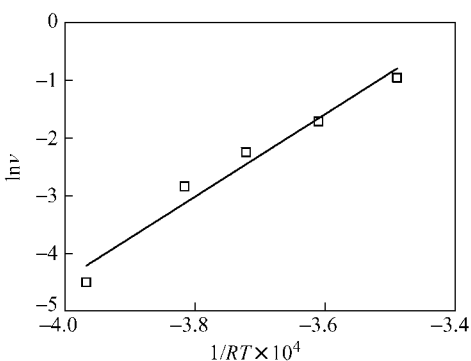


Fig. 6 Plot of $\ln v$ as a function of $1/RT$

[chitosan] = 1.0 wt%, [HQ] = 1.0 wt%; In 0.1 mol/L HAc

4 结论

在壳聚糖模板存在的条件下, 对苯二酚的氧化聚合速率大大提高. 聚合反应对对苯二酚而言是一个一级反应. 当壳聚糖残基与对苯二酚的摩尔比小于 0.8 时, 反应速度与壳聚糖浓度成正比. 当壳聚糖残基与对苯二酚的摩尔比大于 0.8 时, 反应速度不再随壳聚糖浓度提高而提高. 动力学研究结果表明, 这一模板聚合反应是以选取机理进行的. 通常, 模板聚合的模板效应不仅可表现在模板对反应速度的提升上, 还可表现在模板对产物分子量、分子量分布以及产物结构等的控制上. 然而壳聚糖模板的存在使产物的表征比较困难, 目前这一工作正在进行中. 此外, 我们还将表征产物的电化学性能, 并将这一新型氧化还原水凝胶用于新型生物传感器.

REFERENCES

1 Kobayashi S, Higashimura H. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 1015 ~ 1048
2 Hay A S, Blanchard H S, Endres G F, Eustance J W. *J Am Chem Soc*, 1959, 81: 6335 ~ 6336
3 Wang P, Martin B D, Parida S, Rethwisch D G, Dordick J S. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 12885 ~ 12886
4 Tonami H, Uyama H, Kobayashi S, Rettig K, Ritter H. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 1998 ~ 2002
5 Ghan R, Shutava T, Patel A, John V T, Lvov Y. *Macromolecules*, 2004, 37: 4519 ~ 4524
6 Takada K, Gopalan P, Ober C K, Abruna H D. *Chem Mater*, 2001, 13: 2928 ~ 2932
7 Wang P, Amarasinghe S, Leddy J, Arnold M, Dordick J S. *Polymer*, 1998, 39: 123 ~ 127
8 Polowinski S. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 537 ~ 577

AN APPARENT KINETICS STUDY ON THE OXIDATIVE POLYMERIZATION
OF *p*-DIHYDROXYBENZENE USING CHITOSAN AS TEMPLATE

HE Jian, GUAN Ying, ZHANG Yongjun

(*Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry,
College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract The oxidative polymerization of hydroquinone in acidic solutions in the presence of chitosan was studied. The reaction rate was facilely represented by the increase rate of absorption at 470 nm and measured under various conditions. The reaction does not proceed in the absence of oxygen. The presence of chitosan increases the reaction rate significantly, suggesting chitosan works as a template for the oxidative polymerization of hydroquinone. Kinetic studies reveal that the reaction is first-order for hydroquinone, while the reaction rate increases linearly with chitosan concentration when molar ratio of chitosan/hydroquinone is less than 0.8, but keeps constant beyond that point. These results suggest a pick-up mechanism for the template polymerization of hydroquinone. The energy of activation was calculated to be 71.6 kJ/mol. Preliminary results also show that the reaction mixture gellates in certain cases. Further investigation on the structure, molecular weight and its distribution of the resultant poly(hydroquinone) is still on-going. These redox-active hydrogels may find applications in electrochemical biosensor.

Keywords Template polymerization, Oxidative polymerization, Poly(hydroquinone), Chitosan