

·快报·

铈盐作用下甲基丙烯酸甲酯在壳聚糖 模型化合物上接枝聚合机理研究*

张国栋 冯新德**

(北京大学高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 壳聚糖, 接枝共聚合, 硝酸铈胺, 接枝机理

甲壳素是自然界中产量仅次于纤维素的一种多糖, 而壳聚糖是其 2 位碳上乙酰氨基的乙酰基部分被脱除的产物. 同纤维素相比, 壳聚糖的 2 位碳上不是羟基而是乙酰氨基和氨基(其比例视不同品牌而异), 由此却引发了他们在物理和化学性质上的巨大差异^[1]. 尽管壳聚糖在普通有机溶剂中的不溶性增加了对其应用和基础研究的难度, 却不足以掩盖它的一些优异性质, 例如, 良好的生物相容性, 生物降解性, 可反应的氨基侧基, 所以, 壳聚糖在生物医用材料(手术缝线, 药物投放体系, 透析膜等), 环境保护材料(凝聚剂), 农产品保鲜以及化妆品活性组分等领域的应用引起了极大的关注和投入^[2]. 为了改善它的性能, 已对其进行了各种各样的化学修饰. 其中, 接枝共聚合就是重要手段之一, 文献中报道了如下的一些方法, 通过辐射引发乙烯基单体接枝共聚合^[3]; 形成衍生物(如乙烯基化)后^[4], 在引发剂作用下进行乙烯基单体接枝共聚合; 氨基侧基引发环状单体开环接枝共聚合^[5]; 通过与高价金属离子氧化剂(例如硝酸铈胺^[6])形成氧化还原引发体系引发乙烯基单体接枝共聚合. 对于硝酸铈胺体系的研究, 文献中报道的多是反应条件对接枝聚合的影响^[7], 关于接枝机理, 冯新德^[8]等以小分子醇胺类化合物(如反-2-氨基-环己醇)作为壳聚糖的模型化合物, 进行了深入研究, 指出以稀硝酸溶液(0.1mol/L)为反应介质, 在 40℃ 时, 1 位碳以羰基碳自由基的形式引发乙烯基单体接枝聚合; 在 90℃ 时, 2 位碳在氧化还原反应中生成的亚胺水解为醛基, 进一步也被氧化成引发乙烯基单体聚合的羰基碳自由基. 本论文就是在以上工作的基础上, 选择在结构上更相似于壳聚糖链节的苄基葡氨基糖苷作为模型化合物, 以甲基丙烯酸甲酯作为乙烯基单体的代表, 用紫外光谱, 拉曼光谱, 质谱, 凝胶渗透色谱这些物理手段对文献[8]中的结论进一步求证.

1 模型化合物的合成和表征

1.1 苄基 2-乙酰氨基-2-脱氧- α -吡喃糖苷 向 95mL 苯甲醇(与氧还钙一起蒸馏, b. p. 10 92.5℃)中加入 1mL 乙酰氯, 然后加入 23.5g 2-乙酰氨基-2-脱氧- α -吡喃糖, 加热回流 30min. 冷却后加入约 350mL 乙醚, 从粘稠的沉淀中倾去乙醚. 向体系中再加入少量乙醚, 搅拌后抽滤出浅褐色物质, 乙醚洗涤三次, 乙醇重结晶, 产率 77%, m. p. 182~183℃.

* 1998-04-14 收稿; 1998-05-15 修稿; ** 通讯联系人

1.2 苄基 2-氨基-2-脱氧- α -吡喃糖苷盐酸盐 15.5g 苄基 2-乙酰氨基-2-脱氧- α -吡喃糖苷和 30g 氢氧化钾溶于无水乙醇中,回流 5h.冷却后,用浓盐酸(约 43mL)中和,滤去析出的氯化钾沉淀,滤液蒸干后,得到的白色粉末,用甲醇重结晶,产率 69%, m. p. 234 ~ 236°C. FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3394 (—OH—), 3036 组峰 (芳环—CH—), 2927 (一级氨基—NH—), 1450、1518 (芳环的骨架振动), 1040、1068、1108、1140 (糖环的缩醛组峰); FAB-MS 270 ($\text{M}^+ + \text{H}$); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ = 8.27 (s, 3H, —NH $_3^+$), 7.29 ~ 7.45 (s, 5H, aromH), 5.78, 5.38 (w, 2H, —OH), 5.14 ~ 5.15 (s, 1H, 1C—H), 4.47 ~ 4.50, 4.50 ~ 4.68 (s, 2H, —CH $_2$ Ph), 3.62 ~ 3.66 (s, 2H, 6C—H), 3.01 ~ 3.53 (m, 4H, other H).

2 实验方法

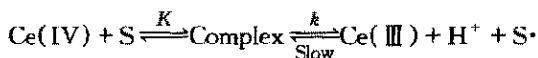
2.1 氧化还原反应速率的测定 为了使反应对模型化合物符合准一级反应,所有的氧化还原动力学测试均采用还原剂大大过量的条件.反应速率是用附带恒温装置的紫外仪检测溶液的吸光度来实现的.在混和两种溶液前均通氮气 10min,并且混和过程是在尽量短的时间内完成.紫外跟踪波长为 400nm.

2.2 氧化还原产物的样品制备 0.05mol/L 模型化合物和 0.01 mol/L 硝酸铈胺的稀硝酸溶液(0.1mol/L),通氮气 5min,在 40°C 水浴反应 10min,冷冻干燥,得到的粉末样品进行拉曼和质谱分析.

2.3 用作 GPC 分析的样品制备 样品 1: 0.04mol/L 模型化合物和 0.01mol/L 硝酸铈胺以及 0.5mol/L 单体 MMA 的稀硝酸溶液(0.1mol/L),通氮气 5min,在 40°C 条件下聚合 20min;样品 2: 同样的投料先在 40°C 条件下反应 10min,移至 90°C 再反应 10min,冷却后加入单体 MMA 移至 40°C 条件下聚合 20min.得到的样品均经多次溶解和沉淀,水洗涤至洗出液中紫外测不出的有机小分子,真空干燥.

3 氧化还原反应的动力学特征

根据 Johnson 等^[9]的工作,如果模型化合物(S)和硝酸铈胺在文中所选条件下的氧化还原反应机理是经过环状络合中间体过程,则可以表示为:



其动力学表达式应为: $1/k' = (1/k) + (1/kK[\text{S}])$

亦即假一级速率常数 k' 对 $[\text{S}]$ 将是非线性的,而 $1/k'$ 对 $1/[\text{S}]$ 将是线性的.式中 K 为络合物形成常数, k 为络合物分裂常数, $[\text{S}]$ 是模型化合物底物浓度.

图 1 和图 2 是模型化合物和硝酸铈胺的氧化还原反应的动力学结果,完全符合上述两条件,证明了该反应是经过环状络合中间体而完成的.

4 氧化还原产物的分析

在糖化学的结构分析中,FAB-MS(快速原子轰击质谱)的应用是相当广泛的,也是最有力的工具之一.当用 FAB-MS 直接分析模型化合物和硝酸铈胺的氧化还原反应冷干产物时,发现了模型化合物 2 位和 3 位断裂后,2 位转化成亚胺而 3 位转化成醛基,所形成的化合物的分子离子峰 268,以体系中大过量未反应的模型化合物为相对标准 100%,其

相对丰度为 5% (图 3). 由于没有发现其他可能的氧化还原产物的分子离子峰, 因此, 认为它是唯一的产物. 在拉曼谱中, 40℃ 反应制得的样品在 1640cm^{-1} 存在明显的亚胺双键伸缩振动峰; 当反应在 90℃ 进行 10min 所得到的产物进行拉曼表征, 发现该峰消失, 文献 [8] 认为是不稳定的亚胺基团水解为醛基之故.

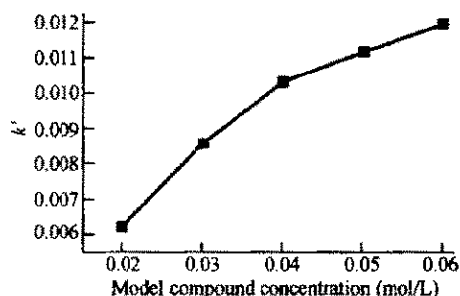


Fig. 1 Effect of model compound concentration on the pseudo-first-order rate constant at 40℃

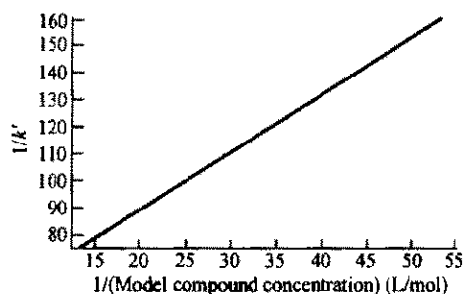


Fig. 2 Reciprocal plot for the reaction of model compound with Ce^{4+} in 0.1 mol/L HNO_3 at 40℃

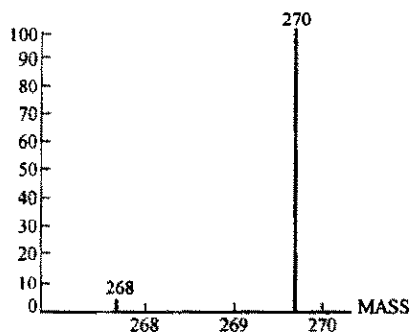


Fig. 3 MS spectra of product from Ce^{4+} oxidation of model compound

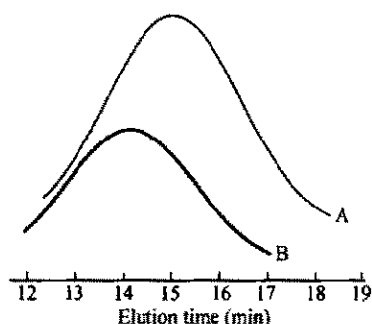
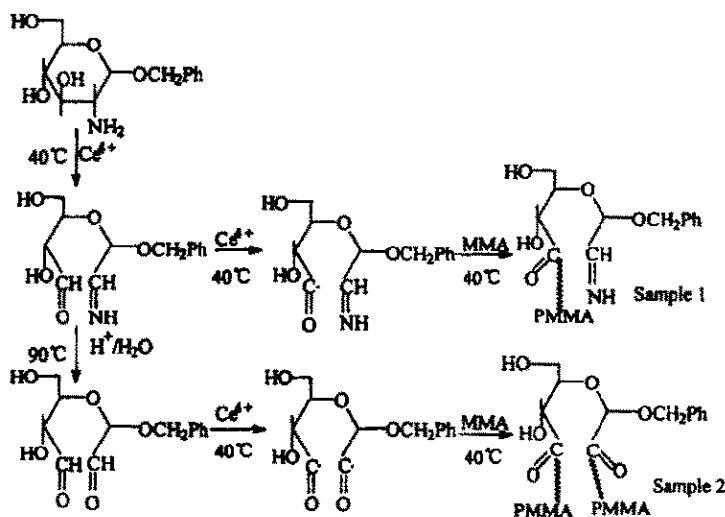


Fig. 4 GPC results of sample 1 (A) and sample 2 (B)



5 GPC 结果分析

图 4 是样品 2 和样品 1(制备见 2.3)的 GPC 测试结果,两者峰顶所对应的流出时间分别为 14.05 和 15.05min,相应的分子量依次是 $2.16E6$ 和 $1.13E6$,基本上是二倍量关系,该结果是文献[8]结论的有力证据.结合氧化还原反应的动力学以及产物的分析,对该结果的解释可以图示如前.本文所选用的实验条件可以排除 Ce^{4+} 单独引发聚合的影响,而且,两者所选用的聚合条件一样,使结果更具有可比性.因此,GPC 结果直接反映着氧化还原体系本身的特性.

REFERENCES

- 1 Kurita K. In Applications of Chitin and Chitosan, Mattheus, F A. Eds, Philadelphia: Technomic Publishing Comp, 1997. 297~305
- 2 Kurita K, Kamiga M, Nishimura S. Carbohydr Polym, 1991, 16: 83~90
- 3 Shigeno Y, Kondo K, Takemoto K. Makromol Chem Rapid Commun, 1981, 182: 709~712
- 4 Berkovich L A, Tsyurupa M P, Davankov. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1983, 21: 1281~1287
- 5 Kurita K, Iwawaki S, Ishii S, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1992, 30: 685~688
- 6 Yang Jingxian(杨靖先), He Daqing(贺大庆). J Shandong College Oceanogr (山东海洋学院学报), 1984, 14(4): 58~63
- 7 Kim K H, Kim K S, Shin J S. Polimo, 1987, 11: 133, Chem Abstr, 1987, 107: 9207h
- 8 Li W, Li Z Y, Liao W S, et al, J Biomater Sci Polymer Ed, 1993, 4(5): 557~566
- 9 Pottenger C R, Johnson D C. J Polym Sci, Part A, 1970, 8: 301~318

MECHANISM OF GRAFT COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE ONTO MODEL COMPOUND FOR CHITOSAN INITIATED BY Ce^{4+} ION

ZHANG Guodong, FENG Xinde

(Department of Polymer Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Mechanism of graft copolymerization of methyl methacrylate onto model compound for chitosan with Ce^{4+} ion was investigated by means of kinetics measurement and oxidation product analysis in addition to polymer molecule weight analysis. The kinetic feature and product structure analysis of Ce^{4+} oxidation of model compound for chitosan showed that chelate complex at adjacent hydroxylamine functional group was involved and then disproportionated to radical. The results from GPC suggested that one adjacent hydroxylamine group formed the sole initial radical at $40^{\circ}C$ or two initial radicals at $90^{\circ}C$.

Key words Model compound, Chitosan, Mechanism, Graft copolymerization