

壳多糖与丙烯酸丁酯的乳液接枝共聚研究*

魏德卿 罗孝君 邓 萍 陶家良

(中科院成都有机化学研究所 成都 610015)

摘 要 以十二烷基苯磺酸钠为乳化剂,过硫酸钾-亚硫酸氢钠为引发剂,研究了壳多糖与丙烯酸丁酯的乳液共聚,结果表明当 $[K_2S_2O_8] = [NaHSO_3] = 2.57 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[BA] = 0.68 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[Chitosan] = 19.2 \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 在 70°C 下反应 5 小时, 共聚反应的接枝率和接枝效率均较高。用红外光谱,差热分析, X 射线衍射,扫描电镜对接枝共聚物进行了表征,此外测试了共聚物胶乳成膜的机械性能,表明用丙烯酸丁酯对壳多糖进行接枝改性,可提高壳多糖的韧性,扩大其应用范围。

关键词 壳多糖,丙烯酸丁酯,乳液接枝共聚

甲壳质脱去乙酰基后称为壳多糖 (Chitosan), 壳多糖溶解后可成膜, 而且其膜的透气性, 粘结性均好, 着色强度高, 具备了作为皮革涂饰材料的基本要求, 但壳多糖膜的脆性较大, 耐水性不好, 因此须对其改性。接枝共聚就是较好的改性方法, 也是目前的研究热点之一。shigeno 等用 X-ray 照射, 将苯乙烯与壳多糖进行接枝反应^[1], Kojima 等用三丁基硼引发甲基丙烯酸甲酯和壳多糖进行接枝共聚^[2], 这些研究都是以水为介质的沉淀共聚反应。本文探索了壳多糖-丙烯酸丁酯的乳液接枝共聚反应, 研究了引发剂 $K_2S_2O_8/NaHSO_3$ 用量, 壳多糖用量, 丙烯酸丁酯用量, 反应温度, 反应时间对接枝共聚反应的影响。并对接枝共聚物进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂及规格

丙烯酸丁酯为化学纯, 经减压蒸馏后备用; 乙酸, 过硫酸钾, 亚硫酸氢钠, 十二烷基苯磺酸钠为化学纯; 甲醇及丙酮为分析纯; 甲壳素为工业品 (广东海门生物制品厂出品)。

1.2 壳多糖溶液的制备

按文献[3]的方法用氢氧化钠处理制得壳多糖, 将壳多糖溶于 $0.25 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 乙酸溶液中, 溶解后用 Na_2CO_3 溶液调节 pH 为 4.5 左右。

1.3 壳多糖-丙烯酸丁酯接枝共聚物胶乳的制备

将壳多糖溶液加入四颈瓶中, 按比例加入十二烷基苯磺酸钠, 在通氮气条件下, 加入丙烯酸丁酯, 搅拌 20 分钟, 然后加热至设定温度后加入引发剂, 保温至所需时间后降温出料。

1.4 接枝共聚物的分离

接枝共聚物乳液用氢氧化钠调节 pH 为 10 左右。然后用甲醇沉淀产物, 过滤, 滤饼

* 1993-06-14 收稿

用水洗净后放入真空烘箱中干燥,干燥产品用丙酮在索氏抽提器中抽提除去均聚物,剩下产物为接枝共聚物和壳多糖,将此混合物用盐酸浸泡除去壳多糖,过滤得到接枝共聚物。

接枝率 接枝效率 均聚物百分含量按下式计算:

$$\text{接枝率 } G = \frac{\text{接枝共聚物} - \text{壳多糖}}{\text{壳多糖}} \times 100$$

$$\text{接枝效率 } E = \frac{\text{接枝单体 (BA)}}{\text{参加反应单体 (BA)}} \times 100$$

$$\text{均聚物百分含量 } H = \frac{\text{均聚物}}{\text{加入单体 (BA) 总量}} \times 100$$

1.5 接枝共聚物的表征

用 NICOLET MX-IE 红外光谱仪测定了聚合物及壳多糖的结构;热分析用美国 Perkin Elmer 公司的 DSC-T 型差示扫描量热仪;用 AMRAY-1000B 型扫描电镜对样品表面进行了观察;用 D/MaX-rA, 12KW X-ray 衍射仪测试壳多糖接枝前后的结构变化。

2 结果与讨论

2.1 接枝共聚物的表征

2.1.1 红外光谱测定 从图 1 可以看出接枝共聚物在 1700cm^{-1} 处出现明显的 $\text{C}=\text{O}$

吸收峰。图 2 表明随着接枝率的升高, $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰加强。

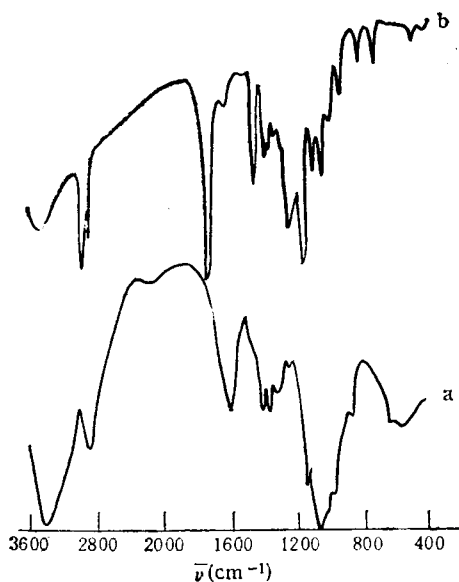


Fig. 1 Infrared spectra of chitosan and graft of copolymer of BA

a. Chitosan; b. Graft copolymer of BA

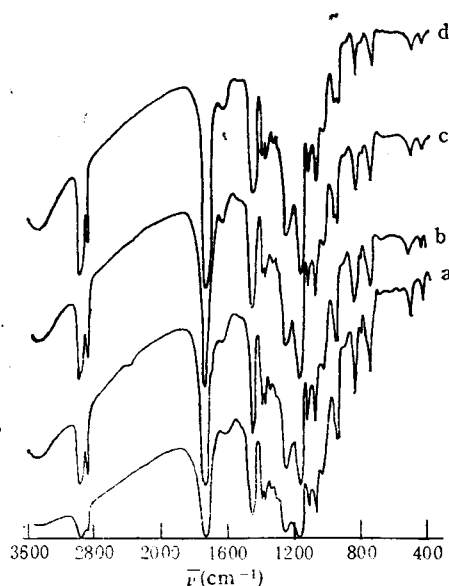


Fig. 2 Infrared spectra of graft copolymer of BA Figures on curves refer to graft ratio (%)

a. 68.1%; b. 147.7%; c. 217.4%; d. 289.7%

2.1.2 热分析结果示于图 3 及图 4, 从图 4 可以看出壳多糖-丙烯酸丁酯的接枝共聚物的 DSC 曲线上出现两个吸热峰, 分别对应于壳多糖骨架及丙烯酸丁酯接枝链段的玻璃化转变温度。这两个温度与壳多糖玻璃化转变温度 ($T_g = 81.6^\circ\text{C}$) 及丙烯酸丁酯玻璃化转变温度 ($T_g = -50^\circ\text{C}$) 相比, 相互靠近, 其结果说明发生了接枝反应。

2.1.3 比较图 5 中的两张照片, 可以看出由于接枝反应使得壳多糖的表面不再呈纤维状, 而是呈凹凸不平的蜂窝状。

2.1.4 从图 6 可以看出由于丙烯酸丁酯与壳多糖发生接枝, 一定程度上破坏了壳多糖的有序结构, 使得接枝共聚物在 X-ray 衍射下出现两个比较平缓的峰。

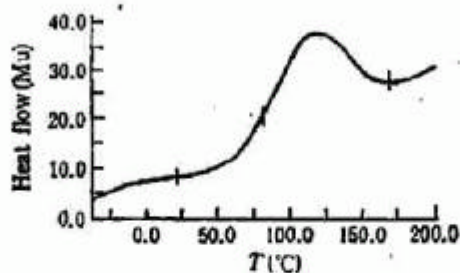


Fig. 3 The DSC curves of Chitosan

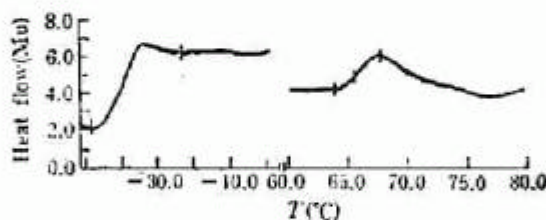


Fig. 4 The DSC curves of Chitosan-g-poly(BA)



Fig. 5 Scanning electron micrograph

a. Chitosan; b. Chitosan-g-BA

综上所述, 可以说明丙烯酸丁酯确实与壳多糖发生接枝反应而形成壳多糖-丙烯酸丁酯接枝共聚物。

2.2 接枝共聚物反应机理

经研究发现, 大多数接枝共聚反应都属于自由基引发反应^[6], 用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$ 引

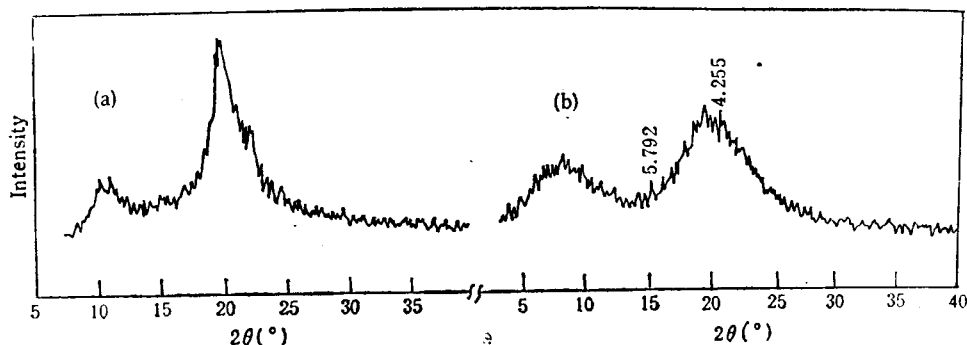
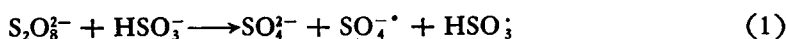
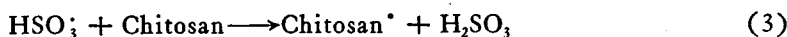


Fig. 6 X-ray photograph
a. Chitosan; b. Chitosan-g-poly(BA)

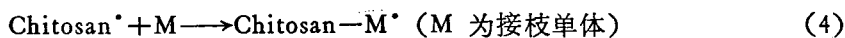
发丙烯酸丁酯与壳多糖接枝共聚反应的机理如下:



具有反应活性的自由基主要为 $\text{HSO}_3^{\cdot}$, 它与壳多糖反应产生大分子自由基, 自由基活性点可能在羟基或氨基上, 因为这二者都有可能被引发:



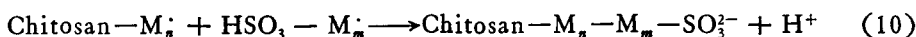
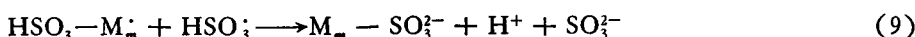
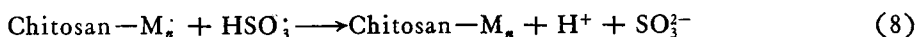
链引发:



链增长:



链终止:



除以上引发反应外, 过硫酸钾还可能与壳多糖上的氨基发生氧化还原反应而产生大分子自由基。

2.3 各种条件对乳液接枝共聚反应的影响

2.3.1 乳液的稳定性 对于壳多糖与丙烯酸丁酯的乳液接枝共聚, 乳液的稳定性, 胶束的溶胀性都极大地影响着单体与壳多糖骨架的接枝率。为了得到稳定的乳液, 壳多糖的处理是重要一环。由于处理方法不同, 其溶解性能有一定差异。本文采用较高温度 (125°C), 较高碱溶液浓度 ($49\% \text{NaOH}$) 处理甲壳素得到的壳多糖骨架, 其溶解性能优良。实验中用 $0.25\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的乙酸水溶液溶解壳多糖, 溶液 pH 值调至 3.5—4.5, 在此种条件下, 能够得到稳定的乳液。

2.3.2 引发剂用量对乳液接枝共聚的影响 在其它条件不变的情况下, 引发剂不同用量对反应影响结果示于图 7, 从图可以看出随着引发剂用量的增加, 反应接枝率, 接枝效率

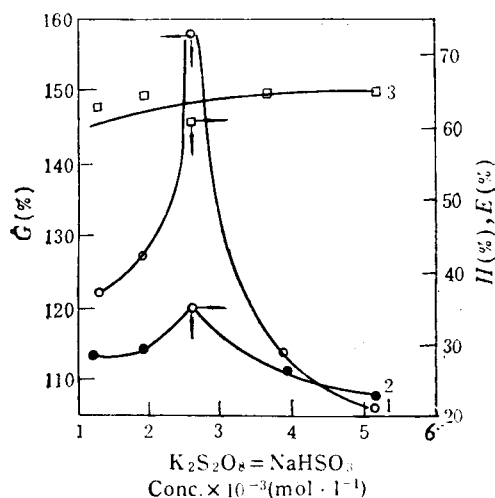


Fig. 7 Effect of initiator concentration
BA 5ml; Chitosan 1.0g; Temp. 60°C; Time 3h;
(1) Percentage of graft; (2) Efficiency of graft;
(3) Percentage of homopolymer

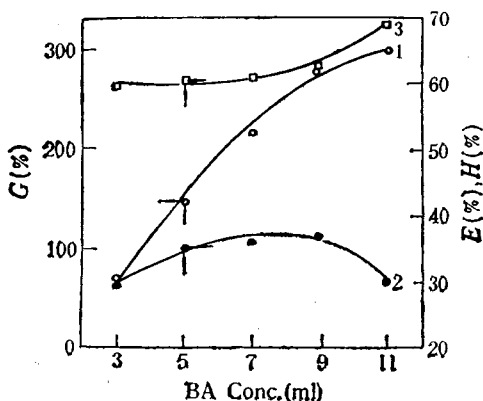


Fig. 8 Effect of BA concentration
Chitosan 1.0g; $[K_2S_2O_8] = [NaHSO_3]$
 $2.57 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Temp. 60; (1) Percentage
of graft; (2) Efficiency of graft; (3) Percentage
of homopolymer

及均聚物百分含量都增加。当引发剂 $K_2S_2O_8/NaHSO_3 = 2.57 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 接枝率和接枝效率达到一极大值。当引发剂用量继续增加时, 接枝率和接枝效率降低, 而均聚物百分含量则仍然增加。这一结果是由于随着引发剂用量的增加, 在壳多糖上形成的活性中心达到最多后, 继续增加的引发剂仅形成单体活性中心, 在单体量不变的情况下, 自然是接枝率和接枝效率下降, 均聚物百分含量增加。

2.3.3 丙烯酸丁酯用量对乳液接枝共聚的影响 丙烯酸丁酯用量对反应的影响结果示于图 8, 从图可知, 当丙烯酸丁酯用量在 9ml 以下时, 随丙烯酸丁酯用量的增加, 接枝率, 接枝效率及均聚物百分含量都增加, 但增加趋势不一样。接枝率增加到一定程度后, 逐渐趋于平缓, 而均聚物百分含量则在丙烯酸丁酯用量大于 9ml 时, 以更快的速度增加。接枝效率在整个过程中达到极大后开始下降。这与丙烯酸丁酯在乳液中的扩散速度和胶束的增溶能力有关。当单体量少时, 单体在胶束内的迁移能力大, 有利于接枝链的增加。随单体量的增加, 接枝链增加到一定程度后其活性降低, 同时体系粘度增加, 单体向接枝链自由基扩散受阻, 从而接枝链增加缓慢, 而均聚物的链增长受以上因素的影响较小, 因此均聚物含量增加, 当均聚物增长快于接枝链增长时, 接枝效率下降。

2.3.4 反应温度对乳液接枝共聚的影响 图 9 表示出反应温度对乳液接枝共聚的影响结果, 当温度在 40°C 以下时, 基本上不发生反应, 随反应温度的升高, 接枝率, 接枝效率及均聚物百分含量都增加。温度为 70°C 左右时, 接枝率, 接枝效率达到一个极大值。当温度高于 70°C 时, 均聚物百分含量仍然增加, 而接枝率, 接枝效率开始下降。这是由于温度的升高, 有利于引发剂的分解, 造成接枝和均聚反应的增加, 当温度更高时, 在接枝和均聚这一对竞争中, 升高温度更有利于均聚反应。

2.3.5 反应时间对乳液接枝共聚的影响 反应时间对乳液接枝共聚的影响结果示于图

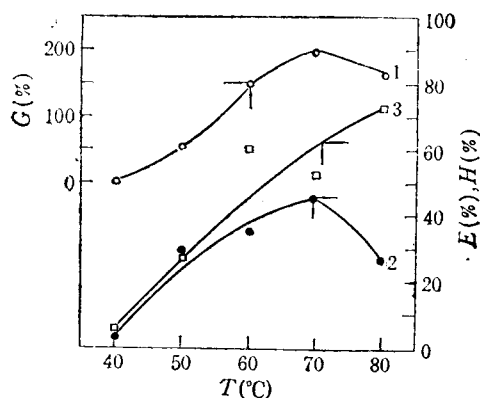


Fig. 9 Effect of reaction temperature
Chitosan 1.0g; $[K_2S_2O_8] = [NaHSO_3] = 2.57 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; BA 5ml; Time 3h; (1) Percentage of graft; (2) Efficiency of graft; (3) Percentage of homopolymer

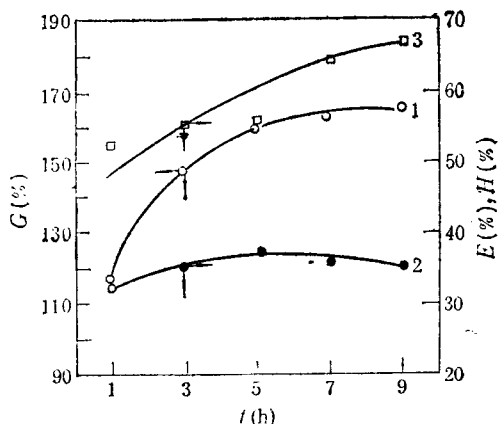


Fig. 10 Effect of reaction time
Chitosan 1.0g; $[K_2S_2O_8] = [NaHSO_3] = 2.57 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Temp. 60°C; (1) Percentage of graft; (2) Efficiency of graft; (3) Percentage of homopolymer

10. 随着时间的增加,接枝率和均聚物百分含量增加,最后趋于平缓,而接枝效率则随着时间的增加而增至极大后又降低,这和一般接枝共聚反应规律相同。

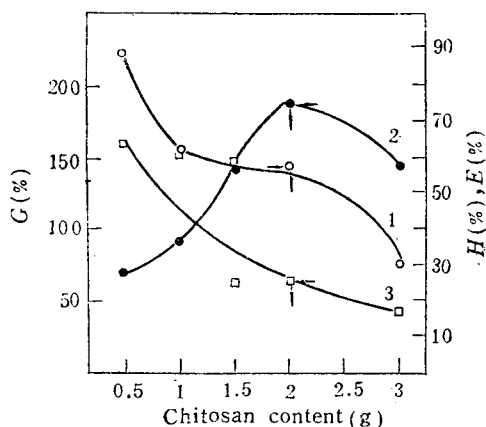


Fig. 11 Effect of chitosan content
BA 5ml; Temp. 60°C; $[K_2S_2O_8] = [NaHSO_3] = 2.57 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Time 3h; (1) Percentage of graft; (2) Efficiency of graft; (3) Percentage of homopolymer

造成接枝率上升。当壳多糖用量增加时,单体向壳多糖扩散受阻,造成接枝率下降。

2.4 接枝共聚物胶膜性能

通过对壳多糖溶液及接枝率为 159% 的壳多糖与丙烯酸丁酯接枝共聚物乳液的胶膜性能测试,发现壳多糖与丙烯酸丁酯接枝反应后,其胶膜的抗张强度从 34.56MPa 下降至 1.25MPa,而断裂伸长率却从 67.2% 上升至 200%,说明通过丙烯酸丁酯与壳多糖的乳液

2.3.6 壳多糖用量对乳液接枝共聚的影响 从图 11 可以看出随着壳多糖用量的增加,接枝率和均聚物百分含量降低,而接枝效率增大到极大后又降低。这是因为随着壳多糖用量的增加,引发剂分解产生的自由基与壳多糖的比例下降,即相对的大分子活性中心数目降低,同时,随着壳多糖用量的增加,体系粘度变大,单体向大分子活性中心的扩散能力降低,致使接枝率下降。虽然随壳多糖用量的增加,相对大分子活性中心数下降,但绝对大分子活性中心数目属增加,造成单体自由基数目减少,使得均聚物含量降低。在壳多糖用量较低时,由于大分子绝对活性中心数多,单体扩散也不太困难,因而接枝的丙烯酸丁酯量大,

接枝聚合反应可对壳多糖进行改性。由于壳多糖上存在的氨基和羟基,其亲水性较强,通过接枝反应接上亲水性较差的丙烯酸丁酯,降低接枝共聚物的亲水性,提高了壳多糖胶膜的耐水性。只要选择适当的条件,适当的接枝单体,定能制造出具有良好的接枝率和抗张强度的壳多糖共聚物胶乳,为壳多糖的应用开辟新的途径。

参 考 文 献

- [1] Kojima K. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, **24**:1587
- [2] Shigeno Y. *J. MACROMOL-CHEM*, 1982, **A17**(4):571
- [3] 谢雅明. *化学世界*, 1983, **4**:118
- [4] 汪艺,杨靖先,丘坤元. *高分子学报*, 1994, (2): 188

STUDY ON THE EMULSION GRAFT COPOLYMERIZATION OF BUTYL ACRYLATE ONTO CHITOSAN

WEI Deqing, LUO Xiaojun, DENG Ping, TAO Jialiang

(*Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu 610041*)

Abstract The emulsion graft copolymerization of butyl acrylate onto chitosan was investigated, using KPS/NaHSO₃ as a redox initiator, sodium dodecyl benzene sulfonate as emulsifier. It was found that the percentage of graft, efficiency of graft and homopolymer depended on chitosan content, KPS/NaHSO₃, BA concentrations, reaction time, reaction temperature. The grafted copolymer¹ was identified by IR, SEM, X-ray diffraction diagrams. The films formed from copolymer emulsion were tested and the results show that the elongation ratio of chitosan film will be increased by emulsion graft copolymerization with butyl acrylate.

Key words Chitosan, Butyl acrylate, Emulsion graft copolymerization