

甲壳胺接枝聚合反应的研究 *

汪 艺 杨靖先 **

(青岛海洋大学化学系, 青岛, 266003)

丘坤元

(北京大学化学系, 北京, 100871)

摘 要

本文是以过硫酸钾为引发剂, 研究甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 与甲壳胺的接枝聚合反应. 通过对不同脱乙酰度(da)甲壳胺(CTS)的接枝聚合反应条件实验, 研究了反应时间、温度、引发剂浓度和单体浓度对接枝聚合反应的影响, 从中得到优选的反应条件. 在相同条件下, 比较不同脱乙酰度甲壳胺及N-取代甲壳胺的接枝聚合反应结果, 表明: 甲壳胺中氨基参与了接枝聚合反应的引发过程.

关键词 甲壳胺、N-甲基甲壳胺、N-苄基甲壳胺、N-呋喃甲基甲壳胺、接枝聚合

目前甲壳胺的应用及基础理论方面的研究较为广泛, 而甲壳胺接枝聚合反应的研究工作却做得较少. 已知过硫酸盐和各种脂肪胺能组成氧化还原体系进行烯类单体的自由基聚合^[1-4]. 甲壳胺链上存在大量氨基, 其氨基对过硫酸盐引发接枝聚合反应的研究不仅具有理论意义, 而且对甲壳胺的接枝改性实际应用亦有重要意义. 本文对五种不同脱乙酰度甲壳胺进行了接枝聚合反应条件的研究, 另外对九种不同脱乙酰度甲壳胺及N-甲基、N-呋喃甲基、N-苄基甲壳胺进行了相同条件下接枝聚合反应的对照实验, 以了解甲壳胺的氨基对接枝聚合反应的影响.

实 验 部 分

1. 材料

甲壳质(Chitin): 山东荣城永红罐头食品厂生产, 经水洗, 去杂质, 干燥, 粉碎, 取60—100目的样品. 甲基丙烯酸甲酯、糠醛等均经减压蒸馏.

2. 样品的制备

不同脱乙酰度甲壳胺的制备, 按文献[5]法用碱水解, 脱乙酰度按文献[6]法测定.

* 1991年12月30日收到; 本课题为国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

N-甲基甲壳胺、N-呋喃甲基甲壳胺、N-苄基甲壳胺均按文献[7]法用甲壳胺分别与甲醛、糠醛、苯甲醛反应, 经 NaBH_4 还原而制备的。

3. 接枝聚合反应

准确称取 0.3g 甲壳胺加入三角瓶中, 加入 5ml 去离子水, 浸泡过夜, 放置恒温容器中, 装冷凝管, 通入 N_2 气, 用电磁搅拌器搅拌。5 分钟后, 再从通 N_2 口加入一定量的过硫酸钾水溶液, 搅拌 20 分钟后, 加入预定量的 MMA, 再加入一定量的水使反应体系的总体积为 10ml。反应一定时间后, 取出三角瓶, 将生成物全部转移到已称重(G_1)的洁净干燥的 50ml 烧杯中, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ / 34600Pa 条件下干燥 24 小时, 恒重, 称量(G_2)。再将生成物全部转入索氏提取器中, 用丙酮提取 48 小时, 重新置于真空干燥器, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ / 34600Pa 条件下干燥 12 小时, 恒重, 称量。

接枝量 (PG)、均聚量 (PH)、接枝效率 (EG)

$$PG(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\%$$

$$PH(\%) = \frac{W_3}{W_4} \times 100\%$$

$$EG(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_4} \times 100\%$$

W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 分别为接枝前甲壳胺重量、接枝后甲壳胺重量、均聚物重量和单体重量。

$G_2 - G_1$ 为接枝物与均聚物的总重量, $G_2 - G_1 - W_2$ 为均聚物的重量。

4. 表征方法

红外光谱: 傅立叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet Co., 型号 10DX。

元素分析: 元素分析仪, Perkin-Elmer Co. 型号 240C, 中国科学院海洋研究所测试中心作。

扫描电镜: 英国剑桥 Co., 型号 S250MKS, 青岛海洋大学测试中心作。

结 果 与 讨 论

1. 不同脱乙酰度甲壳胺反应条件的规律性

(1) 温度的影响 由图 1 可以看出接枝量、接枝效率在 $70 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ 之间有一个最大值。当温度低于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 过硫酸钾与甲壳胺的氨基反应较慢, 产生的自由基很少, 接枝量亦很少。随着温度升高, 产生的自由基增多, 引发单体接枝聚合增大, 当温度上升到一定程度后, 自由基终止和均聚反应成为重要反应, 使接枝量下降。

(2) 单体浓度的影响 从图 2 中看出均聚量一直随单体浓度增加而增加。而当单体浓度为 $1.5 - 2.0\text{mol/L}$ 时, 接枝效率有最大值。这是由于当单体浓度增大到一定程度时, 均聚量提高, 而使接枝效率相应下降。

(3) 引发剂浓度的影响 从图 3 中可以看出, 引发剂在 $0.0018 - 0.0090\text{mol/L}$

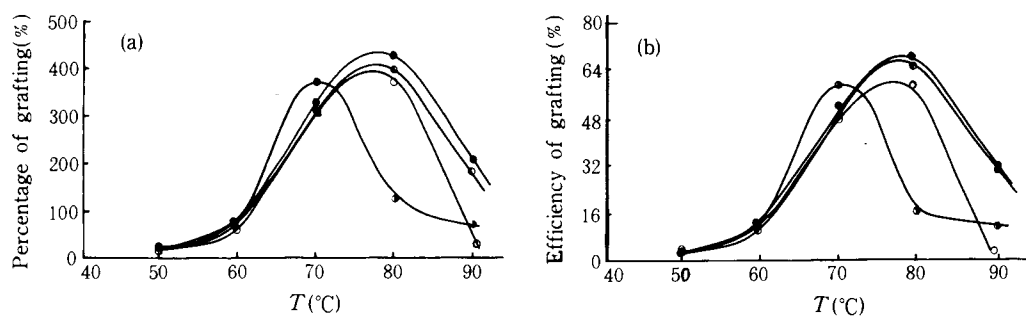


Fig. 1 Effects of reaction temperature on percentage of grafting (a)
and efficiency of grafting (b)

[MMA] = 1.9 mol/l, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ = 0.0036 mol/l, chitosan 0.3g, 1.5h, total vol. 10ml da%:
(○) 24, (●) 46, (◐) 65, (◑) 88

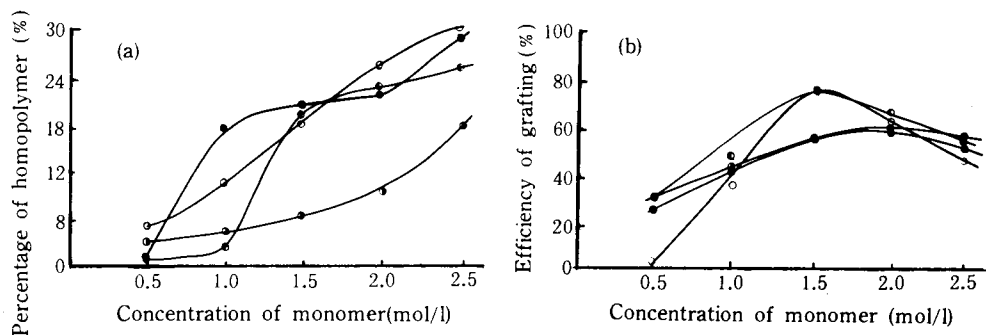


Fig. 2 Effects of monomer concentration on percentage of grafting (a)
and efficiency of grafting (b)

MMA/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (w/w) = 1000:5, chitosan 0.3g, 2h, 70 $^{\circ}\text{C}$, total vol. 10ml da%:
(○) 24, (●) 46, (◐) 65, (◑) 94

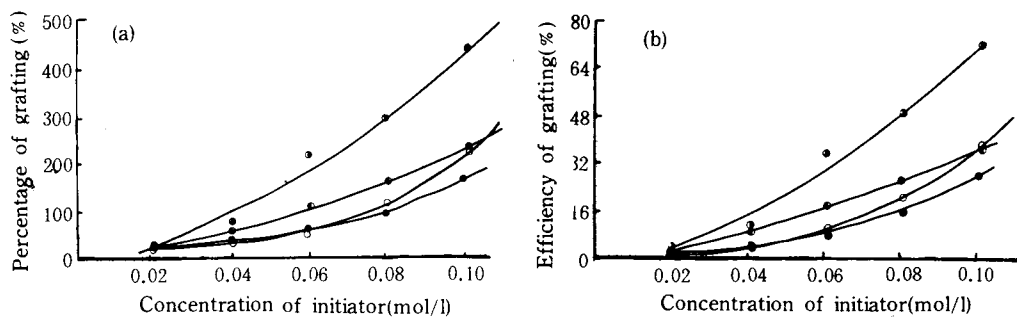


Fig. 3 Effects of initiator concentration on percentage of grafting (a)
and efficiency of grafting (b)

[MMA] = 1.9 mol/l chitosan 0.3g, 2h, 70 $^{\circ}\text{C}$, total vol. 10ml da%:
(○) 24, (●) 46, (◐) 88, (◑) 94

浓度范围内接枝量、接枝效率都在上升, 这是由于引发剂浓度增大, 甲壳胺上产生的自由基增多, 使单体接枝量、接枝效率增加。

(4) 反应时间的影响 从图 4 看出, 随时间增加, 接枝量、接枝效率都在增加, 在 1.5 小时之前, 接枝量增加速率最快, 再延长时间, 反应体系中单体和自由基浓度都相应减少, 接枝量增加减缓。

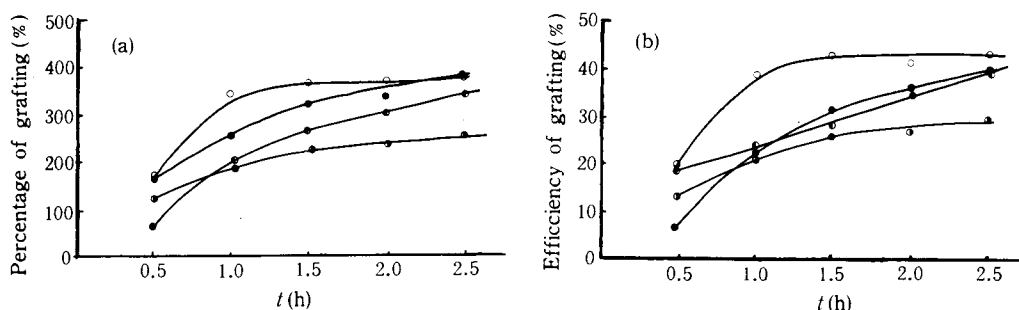


Fig. 4 Effects of reaction time on percentage of grafting (a) and efficiency of grafting (b)

[MMA] = 1.9 mol/l, $[K_2 S_2O_8]$ = 0.0036 mol/l, chitosan 0.3g, 2h, 70 °C

total vol. 10ml, da%: (○) 24, (●) 65, (◐) 88, (◑) 94

从以上结果来看, 不同脱乙酰度甲壳胺的接枝聚合反应条件实验有相似的结果, 但又不相同。这说明: 不同脱乙酰度甲壳胺的氨基有相似的影响, 但影响程度有所不同。

我们从中选择了对不同脱乙酰度的甲壳胺都较合适的反应条件, 即: [MMA] = 1.9 mol/L, $[K_2 S_2O_8]$ = 0.0054 mol/L, 甲壳胺 0.3g, 反应时间 t = 1.5h, 反应温度 T = 70 °C, 总体积 10ml, 作为接枝聚合反应的优选条件。

2. 甲壳胺的脱乙酰度对接枝聚合的影响

从图 5 表明在反应条件一致的情况下, 不同脱乙酰度甲壳胺的接枝量、接枝效率不同。当脱乙酰度由 20% 增到 50% 时, 接枝量和接枝效率都增加, 达到最高值后, 随着脱乙酰度的增加接枝量和接枝效率反而下降。这是因为脱乙酰度越大, 甲壳胺中的氨基越多, 它与过硫酸钾反应生成 $-NH$ 越多, 若全部用来引发单体接枝聚合, 则接枝量、接枝效率应增大, 但实验结果相反, 表明有副反应, 当过硫酸钾与氨基反应生成 $-NH$ 的同时也生成 $\cdot OSO_3H$, 它能引发单体均聚, 另外也能与自由基(如 $-NH$)终止, 降低接枝量和接枝效率。

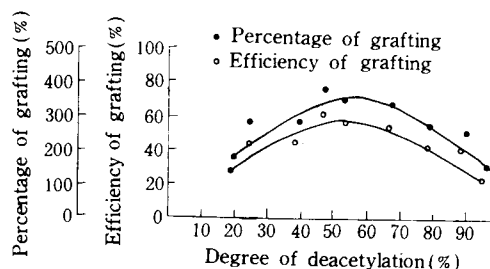
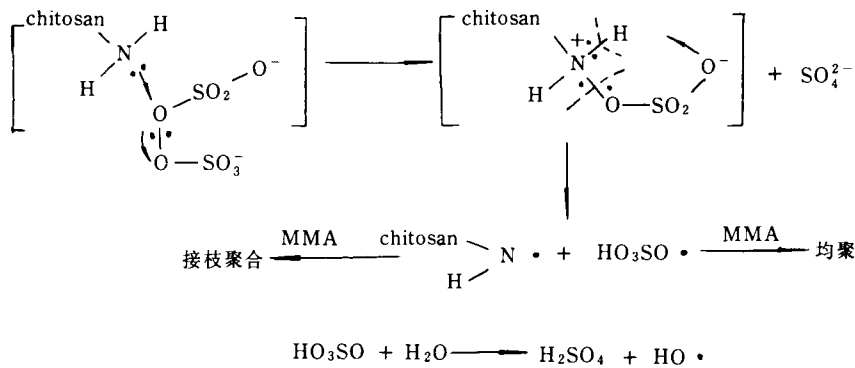


Fig. 5 Effects of different degree of deacetylated chitosan on percentage of grafting and efficiency of grafting

[MMA] = 1.9 mol/l, $[K_2 S_2O_8]$ = 0.005 mol/l, chitosan 0.3g, 1.5h, 70 °C, total vol. 10ml

从过硫酸盐与一级胺反应机理研究^[1],

我们提出甲壳胺的接枝有如下反应机理:



由此产生的 $\text{HO}_3\text{SO} \cdot$ 、及 $\text{>N} \cdot$ 都可以进行引发反应。当脱乙酰度较低，即氨基量少，自由基产生较少，因而接枝量、均聚量较少。当氨基的数目增多，自由基数目随之增加，在达到脱乙酰度为 38% — 46% 时，链增长为主要反应，接枝量与均聚量增大，当脱乙酰度再增大时，自由基数目同时增大，造成自由基终止、链转移速率大于链增长速率，故接枝量及均聚量反而下降。

由九种不同脱乙酰度甲壳胺接枝后的红外光谱看出，在 1730cm^{-1} 处都有吸收峰，示为 PMMA 的吸收峰。

经元素分析接枝前后 C/N 的对照表明，接枝后的 C/N 远比接枝前的 C/N 大，说明 PMMA 已接枝到甲壳胺上，见表 1。

Tab. 1 Elementary analysis

Degree of deacetylated chitosan		19 (%)	24 (%)	38 (%)	46 (%)	52 (%)	65 (%)	77 (%)	88 (%)	94 (%)
Chitosan	C (%)	42.77	41.95	41.85	41.85	40.55	38.29	40.59	39.92	36.83
	H (%)	6.28	6.15	6.40	6.60	6.50	6.30	6.69	6.70	6.42
	N (%)	6.62	6.74	6.80	7.04	6.84	6.76	7.60	7.43	6.94
	C/N	7.53	7.26	7.18	6.94	6.92	6.61	6.23	6.27	6.19
Grafted chitosan	C (%)	54.87	54.26	53.66	54.84	53.60	54.56	53.54	52.73	54.63
	H (%)	7.74	7.62	7.61	7.82	7.71	7.85	7.48	7.71	7.94
	N (%)	2.00	1.94	2.01	1.81	2.31	1.88	2.13	2.52	1.82
	C/N	32.01	32.63	31.15	35.35	33.26	27.07	29.33	24.41	35.02

3. N－取代甲壳胺的接枝反应

N－甲基甲壳胺、N－苄基甲壳胺、N－呋喃甲基甲壳胺的接枝反应结果如表 2、3 所示。N－甲基、N－苄基甲壳胺接枝后的红外光谱在 1730cm^{-1} 处有吸收峰，但 N－呋喃甲基甲壳胺在 1730cm^{-1} 处无吸收峰。

通过 N－甲基甲壳胺的 C/N 比，可以计算出 N－取代基的取代度^[8,9]，C/N 比为 7.5 — 7.7 时，则取代度为 120% 左右。N－甲基、N－苄基甲壳胺接枝后 C/N 比远大于接枝前的 C/N 比。而 N－呋喃甲基甲壳胺接枝前后的 C/N 比则近似相等，系接

枝量很低所致。

Tab. 2 Graft copolymerization of N-Substituted chitosan

Prep. from da 88% Chitosan		N-Me-chitosan ($-\text{NH}_2/\text{CH}_2\text{O}$, mol)		N-Furfurylchitosan ($-\text{NH}_2/\text{CH}_2\text{O}$, mol)			N-benzylchitosan ($-\text{NH}_2/\text{CH}_2\text{O}$, mol)		
Material	Chitosan	1:2	1:3	1:3	1:3.5	1:4	1:3	1:6	1:9
Percentage of grafting (%)	270.0	227.3	259.7	3.7	5.0	0.0	148.1	164.0	227.4
Homopolymer (%)	15.8	10.7	14.8	1.34	1.6	1.5	28.8	34.4	25.6
Efficiency of grafting (%)	42.2	37.1	39.5	0.6	0.8	0.0	23.2	25.1	34.5

[MMA] = 1.9 mol/l, [K₂S₂O₈] = 0.005mol/l, chitosan 0.3g, 70 °C, 1.5h, total vol. 10ml

Tab. 3 Elementary analysis of N-substituted chitosan

		da 88% Chitosan	N-Me-chitosan ($-\text{NH}_2/\text{CH}_2\text{O}$, mol)		N-Furfurylchitosan ($-\text{NH}_2/\text{CH}_2\text{O}$, mol)			N-Benzylchitosan ($-\text{NH}_2/\text{CH}_2\text{O}$, mol)		
			1:2	1:3	1:3	1:3.5	1:4	1:3	1:6	1:9
Ungraft polym.	C (%)	39.92	42.97	45.45	44.21	49.46	49.44	50.77	55.15	53.69
	H (%)	6.70	7.31	7.43	6.04	6.35	6.31	6.41	6.35	6.29
	N (%)	7.43	6.65	6.90	5.29	5.84	5.71	6.18	6.08	5.73
	C/N	6.27	7.54	7.68	9.75	9.88	10.10	9.58	10.58	10.93
Graft polym.	C (%)	52.73	54.45	54.53	47.13	46.91	47.90	52.29		53.68
	H (%)	7.71	7.71	7.56	6.29	6.00	6.71	7.18		7.30
	N (%)	2.52	1.93	1.94	5.63	5.30	5.40	2.66		1.34
	C/N	24.41	32.91	32.79	9.73	10.33	10.35	22.93		46.73

4. 扫描电镜

测定了九种不同脱乙酰度的甲壳胺和八种 N-取代甲壳胺接枝前后的扫描电镜图, 从中可以观察到接枝后表面结构有明显变化, 可看到突起的接枝聚合物的图象, 仅选出其中一组, 见图 6。

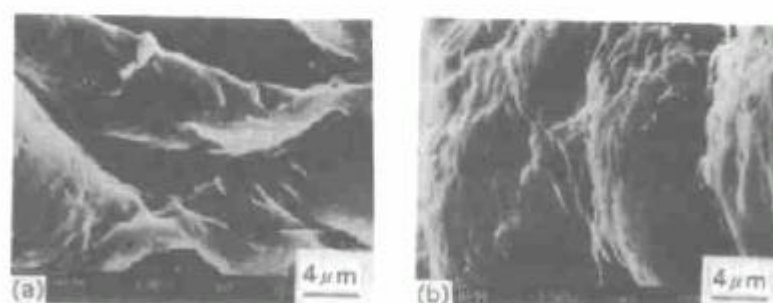


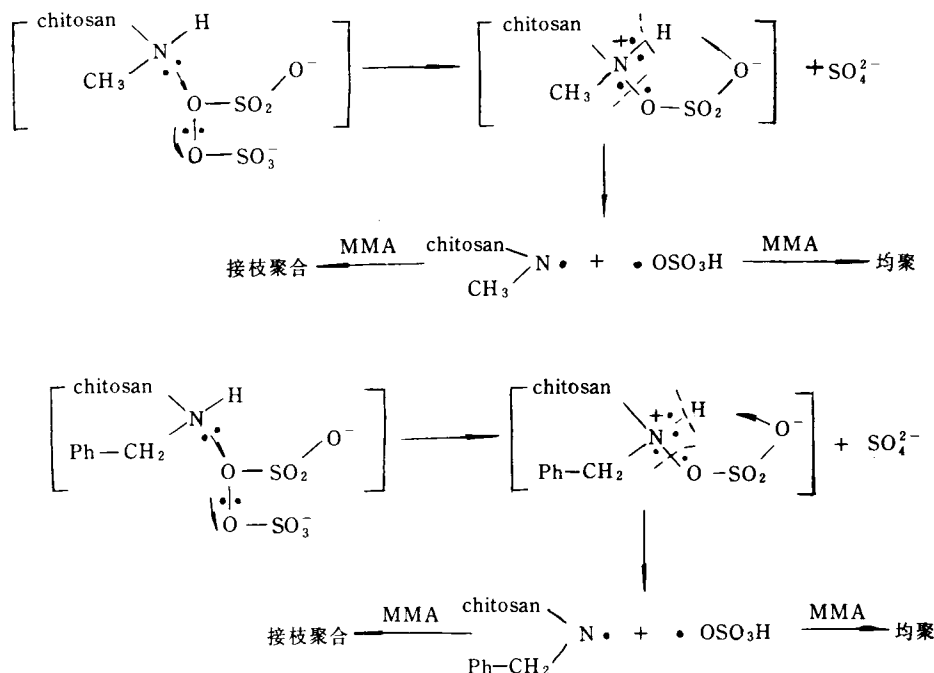
Fig. 6 ESM photographs of N-Me-chitosan (a) and its grafted polymer (b)

(a) — $\text{NH}_2/\text{CH}_2\text{O} = 1:2$ mol N-Me-chitosan

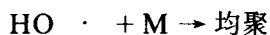
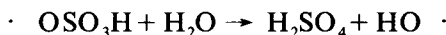
(b) — $\text{NH}_2/\text{CH}_2\text{O} = 1:2$ mol N-Me-chitosan grafted poly. MMA

N-甲基、N-苄基甲壳胺接枝前后 SEM 图片表明, 接枝前后表面结构有明显变化. N-呋喃甲基甲壳胺接枝前后变化不明显, 这与接枝量很小有关.

N-甲基甲壳胺、N-苄基甲壳胺都有二级胺结构, 根据过硫酸盐与二级胺反应机理的研究^[1], 其接枝聚合反应机理可表示如下:



此外也可通过如下的链转移产生的 $\text{HO} \cdot$, 引发单体均聚.



至于 N-呋喃甲基甲壳胺的接枝聚合物及均聚物皆很少的原因, 需进一步研究说明.

通过以上研究结果表明: 甲壳胺氨基能与过硫酸钾反应, 参与链引发产生自由基过程, 因此对接枝聚合反应产生重要影响.

参 考 文 献

- [1] 郭新秋、丘坤元、冯新德, 中国科学, **1986**, 11(B), 1121
- [2] 郭新秋、丘坤元、冯新德, 中国科学, **1989**, 11(B), 1134
- [3] 郭新秋、丘坤元、冯新德, 高等学校化学学报, **1989**, 10(10), 1068
- [4] 冯新德、郭新秋、丘坤元, 高分子学报, **1987**, (5), 327
- [5] Seiichi Mima, Masaru Miya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**, 28, 1909
- [6] 柯火仲、陈庆纲, 化学通报, **1990**, 10, 44
- [7] 白如科, 中国科学院化学研究所博士论文, **1989**, 7
- [8] Yalpani M., Hall L. D., *Macromolecules*, **1984**, 17, 272
- [9] Hirano, S., Ohe, Y., *Carbohydrate Polymers*, **1982**, 4, 15

STUDIES OF GRAFT COPOLYMERIZATION ONTO CHITOSAN

WANG Yi, YANG Jingxian

(Department of chemistry, Ocean university of Qingdao, Qingdao, 266003)

QIU Kunyuan

(Department of Chemistry, Beijing University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

Graft copolymerization of methyl methacrylate (MMA) onto chitosan was carried out by using $K_2S_2O_8$ as an initiator. By means of different degrees of deacetylated chitosan graft copolymerization reaction condition experiments, the effects of reaction time, temperature, concentration of initiator and monomer had been investigated. From these experiments, the optimum condition was chosen. The comparison of the reactional results of different degree of deacetylation chitosan with those of N-substitute chitosan under the same reactional condition has demonstrated that the amino groups of chitosan took part in the initiation process.

Key words Chitosan, N-Methylchitosan, N-Benzylchitosan, N-Furfurylchitosan, Graft copolymerization