

壳聚糖接枝甲基丙烯酸甲酯的动力学研究^{*}

杜秀英 张维邦 许家瑞 陆 耘 曾汉民

(中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

摘 要 用动力学的方法研究了影响铈盐引发壳聚糖与甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝共聚反应的一些因素.发现壳聚糖能与 MMA 发生接枝反应,在稳态下,接枝速率与单体的量无关,与壳聚糖的浓度成正比.并得到稳态下接枝共聚反应动力学方程.

关键词 壳聚糖,接枝动力学,甲基丙烯酸甲酯

分类号 O 636.11, O 643.1

壳聚糖是甲壳素部分脱乙酰后的产物.由于它具有易进行化学反应的基团而得到各种衍生物,因此在许多反方面,特别是在医药方面得到了应用.

近几年,将乙烯基单体接枝到生物高分子的工作引起了人们的兴趣.这种天然高分子与合成高分子的结合有可能达到所需的性能,获得新的材料;如絮凝剂,离子交换剂,生物降解塑料等^[1,2].目前,对甲壳素接枝乙烯基单体的研究多集中在引发方式,如 γ 射线引发,氧化还原引发等^[3,4]以及接枝共聚反应的影响方面.而用动力学的方法来研究影响共聚反应的因素还很少.本工作就是用动力学的方法,研究了浓度,溶剂,接枝百分比对壳聚糖, MMA 接枝体系的影响,以期对这一体系有较为深入的认识.

1 实 验

1.1 试 剂

壳聚糖,广东东莞先驰化工公司产品,含乙酰基 73%.甲基丙烯酸甲酯(MMA),CP,经减压蒸馏.硫酸铈铵,CP.

1.2 接枝共聚反应

将壳聚糖溶于 10% 的乙酸水溶液中,置于所需温度的水浴中,通 N_2 ,加入 MMA,电磁搅拌,搅拌速度控制不使 MMA 发生分离,随后加入硫酸铈铵水溶液进行接枝共聚反应.反应结束后,过滤,用温水洗至中性,所得共聚物用丙酮抽提 12 h,以分离 MMA 的均聚物.接枝后产物干燥至恒重.计算接枝百分比 G

$$G = (w_2 - w_1) / w_1$$

^{*} 国家教委开放研究实验室资助项目

收稿日期: 1996-04-29 杜秀英,女,31岁,讲师

式中, w_1 为壳聚糖重量, w_2 为抽提后接枝产物重量.

2 结果与讨论

2.1 接枝共聚的证明及活性中心的形成

壳聚糖接枝 MMA 后, 重量的增加, 在 IR 上出现了 1728 cm^{-1} , 750 cm^{-1} 两个新的吸收谱带, 它们分别是接枝的 PMMA 链上酯基的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩吸收及 $-\text{CH}_2-$ 的振动. 这证实了接枝共聚物的形成.

对于壳聚糖接枝乙烯基单体的机理, 现还未明确. 当用光引发接枝 MMA 到 OXY-CHITIN 时, 游离基在甲壳质骨架上通过 C_2-N 链断裂而成, 这是因为 C_2-N 键能在甲壳质的所有化学键中最低^[5]. 以 $\text{Ce}(\text{IV})$ 为氧化剂, 认为游离基是在 C_2 上形成^[4], 这是乙酰胺基的存在使得形成的游离基相对稳定的缘故. Ce 盐引发壳聚糖接枝丙烯腈时, 认为游离基是在 C_3 上形成的, C_2 与 NH_2 形成亚胺基. 从 IR 谱中可以看到在 3000 cm^{-1} 处, 接枝 MMA 后的壳聚糖出现一个 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 拉伸振动峰, 且无 CHO 特征峰. 因此结合文献 [6] 的工作, 认为壳聚糖与 MMA 的接枝共聚反应机理可能为图 1 所示.

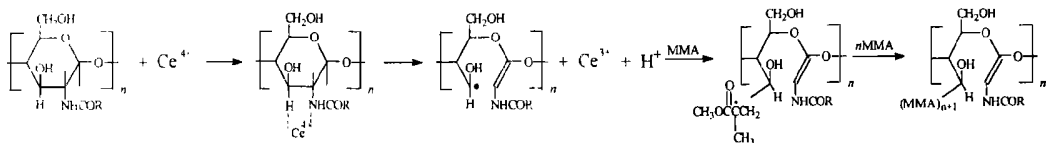


图 1 壳聚糖与 MMA 的接枝共聚反应机理

Fig. 1 Graft copolymerization mechanism of MMA onto chitosan

2.2 接枝共聚反应体系剖析

接枝共聚体系是由 MMA 液相和壳聚糖溶于 10% HAc 水溶液相组成. 这两个相是不相溶的, 接枝共聚反应即为异相接枝共聚反应. 反应是在两相界面上进行. 由于 MMA 的分子量远远小于壳聚糖, 更容易扩散, 因此可认为接枝共聚反应是在壳聚糖溶液相界面这边进行的. 因此, MMA 的扩散速率将影响接枝共聚反应的接枝速率.

在接枝共聚反应过程中, 游离基通过 Ce 离子氧化壳聚糖而成, 参见文献 [7] 可得游离基稳态下接枝速率方程:

$$R_p = K_p K_i [\text{ch}] [\text{M}] / K_t = K [\text{ch}] [\text{M}] \quad (1)$$

式中, R_p 接枝速率, K 为速率常数, $[\text{M}]$ 为两相界面单体的浓度, 它与扩散速率 V_a 的关系

$$[\text{M}] \propto V_a = C^\circ S^\circ C_m \quad (2)$$

C 为扩散速率常数, S 为两相界面面积, C_m 为 MMA 的密度.

在温度和 S 一定时, V_a 为常数, 故式 (1) 可写为

$$R_p = \text{常数} \times [\text{ch}] \quad (3)$$

即接枝速率与 $[\text{ch}]$ 成正比, 与单体的用量无关. 如图 2 所示, R_p 与 $[\text{ch}]$ 具有较好的线性关系.

2.3 接枝共聚反应时间 t 对 G 的影响

接枝共聚反应的接枝速率在本体系可用单位时间, 单位时间, 单位重量接枝物所增加的重量来表示, 即:

$$R_p = dG/dt = K_i [\text{ch}]$$

在稳态下,反应初期 $[ch]$ 的变化很小,可视为不变

$$dG/dt = \text{常数} = K_2$$

积分得 $G = K_2 t$

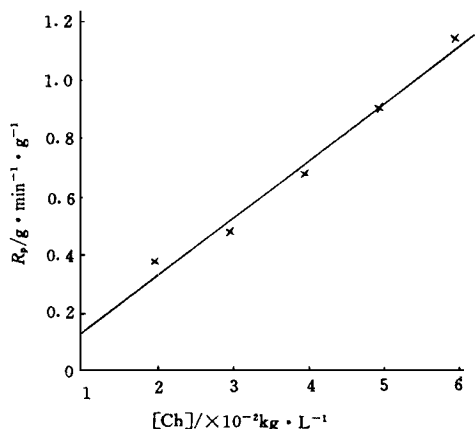


图 2 接枝速率 R_p 与壳聚糖浓度 $[ch]$ 关系

Fig. 2 R_p vs $[ch]$ relationship curve

反应温度为 70°C ; $[Ce(IV)] = 7.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
水:乙酸 = 10:1

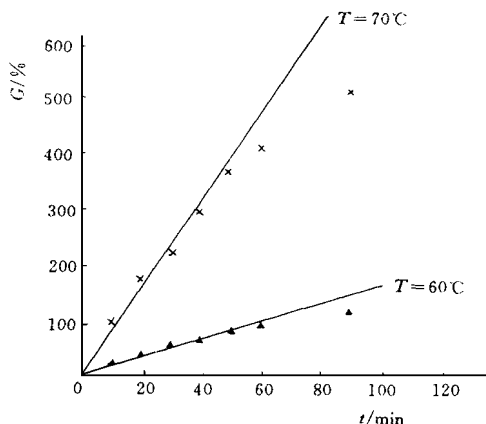


图 3 接枝百分比与反应时间关系

Fig. 3 Dependence of graft percent on reaction time

$[Ce(IV)] = 7.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 水:乙酸 = 10:1

用 G 对 t 作图见图 3,共聚接枝反应进行到 50 min 后, G 开始偏离直线,表明此时,游离基稳态这一假设已不适合.

2.4 单体的量与 G 的关系

图 4 为单体用量与 G 的关系曲线, G 不随单体的量增加而增大,说明接枝共聚反应是扩散控制反应.

2.5 溶剂对 R_p 的影响

在接枝共聚反应过程中,随着 G 的增加,溶剂将影响 R_p . 在本体系,由于水是 PMMA 的不良溶剂,所以随 PMMA 链的增长,在水作用下,PMMA 链游离基发生卷曲,游离基被包夹起来,不利于链增长反应. 对于被接枝物,溶剂也有影响,如果是良溶剂,被接枝物在溶剂中链段是伸展的,就有利于 $Ce(IV)$ 与它进行氧化还原反应. 不良溶剂,链段是卷曲的,不利于 $Ce(IV)$ 进行氧化还原反应. 壳聚糖接枝上 MMA 后,在水溶液中的溶解性受到很大影响,因此 G 的增加势必影响接枝速率. 按文献 [8] 的方法,设表观常数 K' 为 G 的函数.

$$K' = K G^x$$

代入 (5) $R_p = dG/dt = K' [ch] [M] = K G^x [ch] [M]$

积分后取对数得 $(1-x) \lg [G] = \lg (1-x) ([ch] [M]) + \lg t$

作关系 $\lg G - \lg t$ 曲线,斜率为 $1/(1-x)$,截距 $\lg (1-x) ([ch] [M] K) / (1-x)$.

测定了壳聚糖在 10% 乙酸水溶液中和在 1:10 (丁酮:10% 乙酸) 水溶液中的接枝共聚反应,以研究溶剂对接枝共聚反应的影响

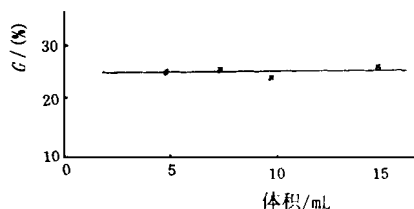


图 4 接枝百分比与单体用量的关系

Fig. 4 Dependence of G on monomer amount $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$

图 5 为这两个体系 $\lg G - \lg t$ 关系, 可以看出接枝共聚反应在 90 min 前, $\lg G - \lg t$ 具有良好的线性关系. 90 min 后才发生偏离. 并求得:

在乙酸水溶液中 $x = -0.21$,

$$[ch]_1 [M]_1 = 0.055$$

在丁酮乙酸水溶液中 $x = -0.27$,

$$[ch]_2 [M]_2 = 0.014$$

$$R_{p1} / R_{p2} = G^x [ch]_1 [M]_1 K / G^x [ch]_2 [M]_2 K \approx 4$$

表明在丁酮存在下, 壳聚糖的接枝速率降了 4 倍. 在反应初期, $[ch]$ 的浓度变化很小, 可视为不变, 因此, $R_{p1} / R_{p2} = G^x [M]_1 / G^x [M]_2$

从 x 值可以看到在乙酸水溶液中和在丁酮乙酸水溶液中, 接枝百分比对接枝速率的影响近似相同, 因此, 接枝速率在两种溶剂的差异主要是由于溶剂的作用, 使得界面上的浓度不同所致.

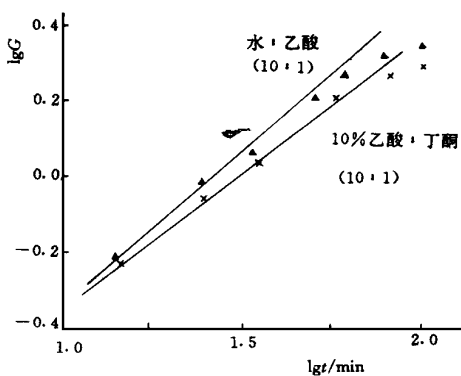


图 5 接枝百分比与时间的关系

Fig. 5 Dependence of G on reaction time, $T = 70^\circ\text{C}$

参 考 文 献

- 1 Yang J, He D, Wu J, et al. Graft polymerization of methyl methacrylate on chitin film initiated by ceric salt. *Shandong Haiyang Xueyan Xuebao*, 1984, 14(4): 58
- 2 Kurita K, Mawata Koyama Y, Nishimura S I. Graft copolymerization of vinyl monomers onto chitin with cerium(IV). *J Appl Polym Sci*, 1991, 42: 2885
- 3 Shijeno Y, Kondo K, Takemoto K. Functional monomers and polymers. 90, radiation-induced graft polymerization of styrene onto chitin and chitosan. *J Macromol Sci Chem*, 1982, 17A(4): 571
- 4 Lagos A, Yazdani-Pedram M. Ceric ion-initiated grafting of poly(methyl acrylate) onto chitin. *Pure Appl Chem*, 1992, 29A(11): 1007~ 1015
- 5 Takahash A, Sufahara Y, Hirano Y. Studies on graft copolymerization ontocellulose derivatives X IX. *J Polym Sci*, 1989, 27A: 3817
- 6 郑良华, 杨建平. 壳聚糖接枝丙烯酸制备高吸水性树脂. *石油化工*, 1991, 20(10): 687~ 690
- 7 George Odian. *Principle of Polymerization*. McGRAW-HILL Book Company, 1970. 192
- 8 梁兆熙, 陈用烈. 甲基丙烯酸 β 羟乙酯的感光聚合动力学研究. *高等学校化学学报*, 1982, 3(3): 409

Kinetic Study on Graft Copolymerization of MMA onto Chitosan

Du Xiuying* Zhang Weibang Xu Jiarui Lun Yun Zeng Hanmin

Abstract Graft copolymerization of MMA onto chitosan in an acetic acid solutions was studied. The results show that at radical steady state, the rate of graft copolymerization is independent of MMA amount, and directly proportional to chitosan concentration.

Keywords chitosan, graft copolymerization kinetic, poly(methylmethacrylate)

* Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275