

甲壳素和壳聚糖的接枝共聚改性

陈 煜, 陆 铭, 罗运军, 谭惠民^{*}

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:天然高分子甲壳素、壳聚糖由于分子链上大量存在的反应性官能团, 易于通过自由基引发与乙烯基单体接枝共聚, 也可与其它高分子链偶合制得接枝共聚物。通过接枝共聚改性, 可以赋予甲壳素和壳聚糖以某些新的性能, 扩大了其应用范围。本文对甲壳素、壳聚糖的接枝共聚改性反应进展、机理以及产物的性能等进行了介绍。

关键词:甲壳素; 壳聚糖; 接枝共聚; 机理

甲壳素是自然界中仅次于纤维素的第二大生物衍生资源。壳聚糖是甲壳素的脱乙酰化产物, 是自然界中唯一的碱性多糖^[1]。甲壳素和壳聚糖由于侧链含有氨基、羟基等反应性的官能团, 易于进行化学改性, 扩大其应用范围^[2]。接枝共聚是甲壳素和壳聚糖改性的重要方法之一, 它可以通过引入高分子侧链赋予甲壳素和壳聚糖以某些新的优异性能。对甲壳素、壳聚糖进行接枝共聚改性反应主要有两条途径: (1) 在上述高分子的骨架上产生大分子自由基进而引发另一种单体聚合; (2) 通过上述高分子分子链上的反应性官能团与其它的聚合物分子链偶合。本文将对甲壳素、壳聚糖接枝共聚改性反应的研究进展、反应机理以及产物的性能等进行介绍。

1 自由基引发的接枝共聚反应

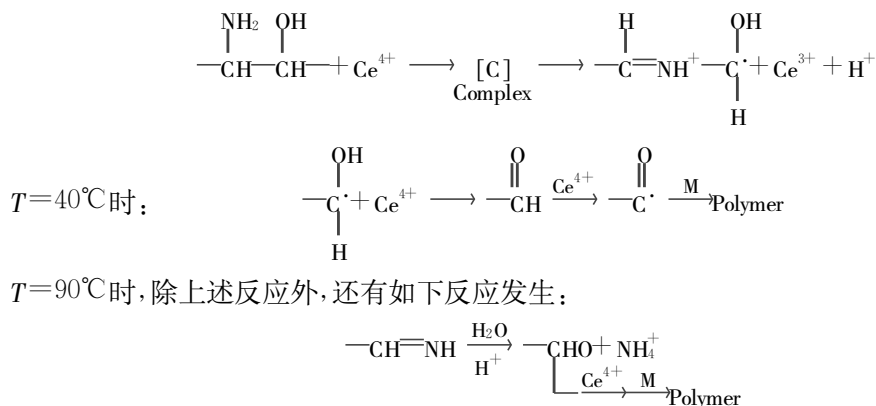
通过引发剂引发、光引发或热引发等方式在壳聚糖和甲壳素的分子链上产生大分子自由基, 可以引发乙烯基单体进行接枝共聚反应。

1.1 Ce^{4+} 引发的接枝共聚

以硝酸铈铵(CAN)等 Ce^{4+} 盐引发甲壳素和壳聚糖与乙烯基单体接枝共聚目前研究较多。Li 等^[3]以小分子醇胺类化合物为壳聚糖模型, 通过动力学研究和聚合物链结构分析, 建立了 Ce^{4+} 引发壳聚糖与乙烯基单体接枝共聚的引发机理(如图 1 所示): Ce^{4+} 先与其分子中的 $\text{C}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{C}_3\text{-OH}$ 形成一个络合的环状中间体, 接着 C_2 和 C_3 之间的键断裂, 在 C_2 处产生自由基; 40°C 时, 所形成的自由基进一步被 Ce^{4+} 氧化形成羰基自由基引发乙烯基单体聚合; 在 90°C 时, 除了上述反应外, C_2 位置的 -CH=NH 被水解生成醛基, 进一步氧化又生成一个羰基自由基从而以同样的方式引发聚合反应。张国栋和冯新德等^[4]以与壳聚糖链节结构更类似的苄胺葡氨糖苷为模型化合物, 甲基丙烯酸甲酯(MMA)为乙烯基单体模型, 通过动力学研究, 快速原子轰击质谱(FAB-MS)和拉曼光谱表征等方法进一步验证了上述机理。

作者简介:陈煜(1979—)男, 甘肃天水市人, 博士研究生, 研究方向为甲壳素、壳聚糖的改性及应用, Email: bityuchen@bit.edu.cn

^{*} 通讯联系人。

图1 Ce^{4+} 引发壳聚糖与乙烯基单体接枝共聚反应机理^[3]Figure 1 Ce^{4+} initiation mechanism of graft copolymerization of vinyl monomer onto chitosan

Ren 等^[5]以 1M 硝酸溶液为介质,以 CAN 引发 MMA 与 α -甲壳素接枝共聚,当接枝率达到 600% 以上时,产物在 DMF 中有很好的溶胀性能,溶胀后变成凝胶状物,产物在甲乙酮、氯仿、丙酮、甲苯和二甲基乙酰胺/氯化锂中也有很好的溶胀性能。在同样的体系中采用 β -甲壳素进行接枝共聚反应^[6]。X 射线衍射的表征表明:在接枝率较低的情况下,接枝共聚主要发生在 β -甲壳素的无定形区和 010 晶面;当接枝率高于 260% 时,010 晶面的衍射峰消失,这表明通过接枝共聚使 β -甲壳素的晶区变成了无定形状态。而对 α -甲壳素,即使接枝率超过 620%,其晶区也没有明显的变化。由于接枝过程中晶区变化的差别, α -甲壳素接枝产物的吸湿性随接枝率的增加而线性增加, β -甲壳素也呈现这种变化趋势,但接枝率在 240%~260% 时由于晶区的破坏吸湿性发生突跃。

Don 等^[7,8]以 CAN 引发醋酸乙烯酯(VAc)在壳聚糖的乙酸溶液中接枝共聚,接枝效率可达 70%~80%。由于在酸性条件下壳聚糖分子链上氨基的质子化,使其在参与反应的同时起到表面活性剂的作用,稳定了分散粒子。粒状产物干燥后,亲水性的壳聚糖分布在粒子的表面,而憎水性的 PVAc 链段则位于核内。接枝共聚物对铜离子有很好的吸附性能。

Shantha 等^[9]以 CAN 引发丙烯酸(AA)和甲基丙烯酸(MAA)与壳聚糖接枝共聚,可获得较高的接枝效率并只有少量均聚物产生。通过聚合物分散技术将接枝共聚产物制成微球,将抗菌剂 salphadiazine 包入微球,微球在模拟的胃液和肠液中对药物有不同程度的缓释效果。该接枝共聚产物可作为缓释药物的载体。Kurita 等^[10]以 Ce^{4+} 引发丙烯酰胺(AM)和 AA 等对脱乙酰度为 10% 的甲壳素进行接枝共聚改性,AM 的最高接枝率可达到 240%,而 AA 也可以达到 200%。接枝共聚产物在二氯乙酸和 0.1mol/L 的氢氧化钠中能发生溶胀,与甲壳素相比,产物吸湿性有很大的改善,而甲壳素-g-PAA 吸湿性能最为优异。

Kim 等^[11]以 Ce^{4+} 引发 *N*-异丙烯酰胺(NIPAAm)与脱乙酰度为 76% 的壳聚糖接枝共聚,在 NIPAAm 的浓度为 0.5M, CAN 浓度为 2×10^{-3} M 时, 25℃ 下反应 2h 可达到最大接枝率 48%。

Jung 等^[12]将单(2-甲基丙烯酰基乙氧基)磷酸酯(MAP)和乙烯基磺酸钠(VSS)两种水溶性阴离子单体通过 Ce^{4+} 引发与脱乙酰度为 70% 和 90% 的壳聚糖接枝共聚,产物具有两性表面活性剂的性质,具有一定的抗菌性能,并在 pH 为 5.75 时达到最优。

Park 和 Kang 等^[13,14]将表氯醇交联的壳聚糖在 CAN 的引发下与 AN 接枝共聚,再通过羟胺与氰基反应,制得偕胺胍化壳聚糖-g-PAN。产物对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 等都有很好的吸附性能,且吸附能力随 pH 值和 PAN 接枝率的变化而变化。随 pH 值的增加,解吸能力逐渐增加。接枝共聚改

性产物可作为吸附剂从海水和废水中提取金属离子。

彭湘红等^[15]以 CAN-EDTA 共引发体系引发壳聚糖与 MAA 接枝共聚,并以接枝共聚物为载体制备了药物非诺落芬钙缓释片剂,该片剂在人工肠液中有一定的缓释效果。

1.2 过硫酸盐引发接枝共聚

过硫酸盐如过硫酸钾(KPS)和过硫酸铵(APS)等是一类常用的过氧类引发剂。Yazdani-Pedram 等^[16]以 KPS 为引发剂,在 2% 的醋酸溶液中使 *N*-2-乙烯基-2-吡咯烷酮与壳聚糖进行均相接枝共聚,最大接枝率可达到 290%,由于聚乙烯基吡咯烷酮链端自由基的偶合终止以及分子中氢键的作用,产物发生部分交联,溶解度降低。共聚物吸附铜离子后,由于络合作用破坏了分子内和分子间强的氢键作用,可以在稀酸溶液中完全溶解。Sun 等^[17]以羧甲基壳聚糖与 MAA 在 APS 的引发下进行均相接枝共聚,由于羧甲基壳聚糖良好的水溶性,在一定条件下产物的最大接枝率可达到 1900%。以 APS 为引发剂,丙烯酰乙酰脒基酰肼与甲壳素粉末可以以 70% 的接枝率接枝共聚,但同时有一定量的均聚物产生^[18]。

目前对反应过程中过氧类引发剂的引发机理还有很多争论。

Hsu 等通过 KPS 引发 MMA 与壳聚糖接枝共聚时溶液粘度显著降低的现象,认为接枝共聚遵循如下引发机理^[19]:首先,在加热情况下 $S_2O_8^{2-}$ 分解成 $SO_4^{\cdot-}$ 并被壳聚糖的氨基阳离子吸引;由于自由基与吡喃环的 C₄ 接近,夺取 C₄ 位置的氢原子并将自由基转移给 C₄,从而导致壳聚糖主链上 C—O—C 键的断裂,壳聚糖分解成为两部分:一部分含有端羰基,而另一部分在断开位置含有自由基,产生的大分子自由基可进一步引发单体聚合。可见,KPS 在反应中不仅作为引发剂,而且可使壳聚糖的分子链降解。在反应过程中壳聚糖不仅是反应物,而且作为表面活性剂来加速反应的进行。但主链断开形成的端羰基部分也可使自由基终止而抑制反应;同时,如果壳聚糖的降解程度较大,带负电荷的 $S_2O_8^{2-}$ 和 $SO_4^{\cdot-}$ 很容易被带正电荷的壳聚糖链段包围,产生“笼蔽效应”,降低了反应速率。对该聚合体系的动力学研究表明^[20]聚合速率满足如下关系:

$$R_p \propto N_p \propto [R_t^*]^{0.83} [CSU]^{0.82}$$

式中 $[R_t^*]$ 为体系中总的自由基的浓度, $[CSU]$ 为壳聚糖重复单元的浓度。通过对产物 ξ 电势的测定、电镜分析、元素分析以及热分析的表征对反应机理进行了进一步的验证^[21]。

Najjar 等^[22]以稀醋酸溶液为反应介质,以 KPS 引发壳聚糖与 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)均相接枝共聚,提出如图 2 所示的引发机理。反应在适当条件下可达到最大接枝率 180%。Kumar 等^[23]以 KPS 引发壳聚糖与 AM 接枝共聚,提出了相同的反应机理,反应的接枝率可超过 100%,用戊二醛交联的接枝共聚物对非甾体抗炎药消炎痛有缓释作用。

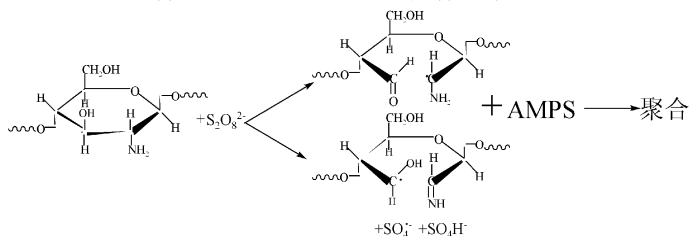
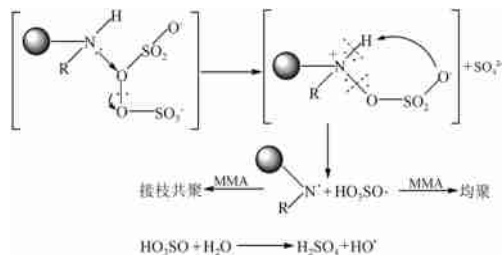


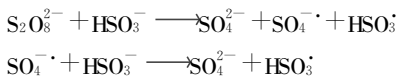
图 2 Najjar 等提出的 KPS 引发 AMPS 与壳聚糖接枝共聚引发机理

Figure 2 The initiation mechanism of the graft copolymerization of AMPS onto chitosan

丘坤元等^[24~26]以 KPS 引发不同脱乙酰度的壳聚糖及 *N*-取代壳聚糖与 MMA 的接枝共聚反应进行了研究,结合一级胺和二级胺与过硫酸盐反应机理的研究,提出如下机理:



魏德卿等^[27]以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 NaHSO_3 为共引发剂,以十二烷基苯磺酸钠为乳化剂,使壳聚糖与丙烯酸丁酯进行乳液接枝共聚,共引发剂的引发机理如下所示:

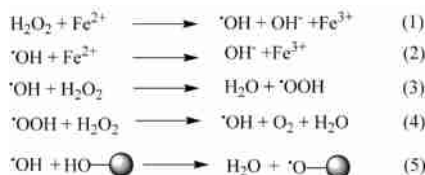


具有反应活性的自由基主要为 $\text{HSO}_3^\bullet$,它可以在壳聚糖的氨基或羟基上进一步产生大分子自由基引发乙烯基单体聚合。



1.3 Fenton 试剂引发接枝共聚

Fenton 试剂($\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$)通过 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的相互作用产生 $\cdot\text{OH}$,进而引发聚合反应,引发机理如下所示^[28,29]:

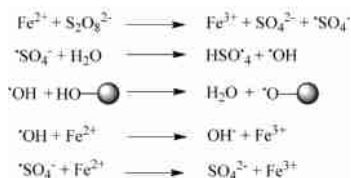


式(5)产生的大分子自由基可引发乙烯基单体聚合。但 $\cdot\text{OH}$ 很容易与 Fe^{2+} 反应而被消耗,降低了引发效率;式(1)产生的 Fe^{3+} 可氧化自由基而终止反应;此外, $[\text{Fe}^{2+}]$ 的增大还可能增加产物中均聚物的含量。通过控制 $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ 可使接枝共聚达到最优结果。Lagos 等^[29]采用 Fenton 试剂引发 MMA 与壳聚糖接枝共聚,当 $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为 6:1000 时达到最大接枝率。

Yazdani-Pedram 等^[30]以 Fenton 试剂引发 MA 与壳聚糖接枝共聚,最大接枝率为 332%。由于反应过程中 PMA 链端自由基的耦合终止反应和接枝产物中氢键的作用,产物发生了一定程度的交联,在稀醋酸溶液、甲醇、丙酮以及乙醇/2% 乙酸 1:1 混合溶液中有一定的溶胀。

Abdel-Mohdy 等^[31]以 $(\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{二氧化硫脲})$ 氧化-还原引发体系引发 VAc 与甲壳素接枝共聚,除上述 Fe^{2+} 与 H_2O_2 引发产生自由基外,二氧化硫脲也能形成自由基,并夺取甲壳素分子羟基上的氢原子形成甲壳素大分子自由基引发聚合。130℃ 时以 48% 的 NaOH 溶液对接枝共聚物进行处理,得到甲壳素-g-聚乙烯醇。产物对重金属离子如 Cu^{2+} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等有很好的吸附效果,可作为离子交换剂,对染料也有较好的吸附效果,可以用于净化染料废水。

Yazdani-Pedram 等^[32]采用 Fe^{2+} 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 组成氧化还原引发体系,引发机理如下所示:



产生的甲壳素和壳聚糖大分子自由基可以进一步引发乙烯基单体聚合。以 $\text{Fe}^{2+}/\text{KPS}$ 引发

MMA 与甲壳素接枝共聚, 引发剂浓度为 1:10 时, 最高接枝率可达 352%^[33]。以 Fe^{2+} /KPS 引发壳聚糖与 AA 接枝共聚, 最大接枝率可达 1800%, 而与 AM 的最大接枝率也可达 400%^[34]。

1.4 光引发接枝共聚

Singh 等^[35~37]以等体积混合的水-甲醇为溶剂, 以 ^{60}Co γ 射线引发羟乙基丙烯酸甲酯(HEMA)与壳聚糖接枝共聚。随接枝率的增加, 共聚产物所成膜的拉伸强度降低, 但热稳定性有所改善。共聚物有较好的血液相容性。共聚物所成膜对葡萄糖有依赖于 pH 值的缓释作用。在 ^{60}Co γ 射线的引发下将壳聚糖与 *N,N*-二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯接枝共聚后, 随着接枝率的提高, 产物的拉伸强度、结晶度和膨胀率降低, 但热稳定性有所改善^[38]。Adbel-Mohdy 等^[31]以 ^{60}Co γ 射线引发 VAc 与甲壳素接枝共聚, 使用稀醋酸溶液为溶剂时, 由于甲壳素的少量溶解, 使反应物的接触面积增大, 接枝效率最高。

Takahashi 等^[39]以 NaIO_4 将甲壳素的羟基氧化为羰基, 在 253nm 低压汞灯的照射下使 MMA 与氧化甲壳素接枝共聚。由于氧化甲壳素中 $\text{C}=\text{O}$ 的增加, 其接枝率比用甲壳素接枝共聚时要高, 最高可超过 150%。但 $\text{C}=\text{O}$ 也容易参与链终止反应, 含量过高时接枝率反而下降。用过氧化氢(H_2O_2)或偶氮二异丁腈(AIBN)为光敏引发剂在同样条件下进行光敏引发接枝共聚反应, H_2O_2 的接枝效率高于 AIBN。两种光引发方法对比, 光引发的转化率和表观接枝链数大于光敏引发法。通过对接枝产物的红外谱图的研究, 认为在光照情况下由于甲壳素 C_2-N 键的断裂产生自由基而引发聚合, 氧化甲壳素中羰基的存在将更有利于加速甲壳素的光解。采用 NO_2 氧化甲壳素后与 MMA 光引发接枝共聚, 产物具有一定的离子交换能力^[40]。

1.5 热引发接枝共聚

Ohya 等^[41,41]以 *N*-邻苯二甲酰壳聚糖与三苯甲基氯反应来保护壳聚糖的 C_6-OH , 用一水合肼脱去邻苯二甲酰基后, 以 4,4'-偶氮-4-氰戊酸(ACVA)与壳聚糖的氨基结合。以 DMF 为溶剂, 在 60℃ 时可通过 ACVA 中的 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂引发苯乙烯进行自由基接枝共聚, 脱除三苯甲基就可得到两亲性的接枝共聚物壳聚糖-*g*-聚苯乙烯。

1.6 其它自由基引发的接枝共聚反应

Kojima 等^[43]以三正丁基硼烷(TBB)引发甲壳素与 MMA 接枝共聚, 并提出水作分散介质时 TBB 引发 MMA 与甲壳素接枝共聚的自由基聚合机理。由于 TBB 不是通用的引发剂, 且反应的接枝率和接枝效率都很低, 因此该体系很少使用。Blair 等^[44]以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂研究了壳聚糖与 AN, MMA, MAA, VAc 等乙烯基单体的接枝共聚反应, 但接枝率都不是很高。Peniche 等^[45]以过氧化苯甲酰/4-二甲胺苯甲酸共引发剂引发 AA 与壳聚糖进行接枝共聚, 接枝率可达到 280%。

在上述引发体系中, Ce^{4+} 的引发效率最高, 对其引发的接枝共聚反应也研究最多; 过硫酸盐、Fenton 试剂引发体系也有较高的引发效率; 而三正丁基硼烷、偶氮二异丁腈等引发体系的引发效率较低, 较少使用; 光引发、热引发的接枝共聚反应则主要在纤维的表面进行。

2 以对甲苯磺酰甲壳素为前体进行接枝共聚反应

对甲苯磺酰甲壳素是一类可提高甲壳素反应活性的前体^[46,47]。由于对甲苯磺酰化过程中大的侧基的引入和甲壳素结晶性能的破坏, 与甲壳素相比, 其溶解性能大大改善, 反应活性大大提高。用易离去的碘原子取代对甲苯磺酰基后^[48], 可与苯乙烯在 Lewis 酸存在的条件下进行阳离子接枝共聚, 在紫外光照射下进行自由基接枝共聚。用巯基取代对甲苯磺酰基后, 巯基可在加热情况下引

发与苯乙烯的接枝共聚^[49]。碘取代和巯基取代的甲壳素都可以与 2-甲基-2-噁唑啉接枝共聚,接枝率分别达到 160%和 180%^[50]。将对甲苯磺酰基用硫代硫酸盐取代后,可在紫外光照射下与 MMA, AN 等单体接枝共聚^[51]。

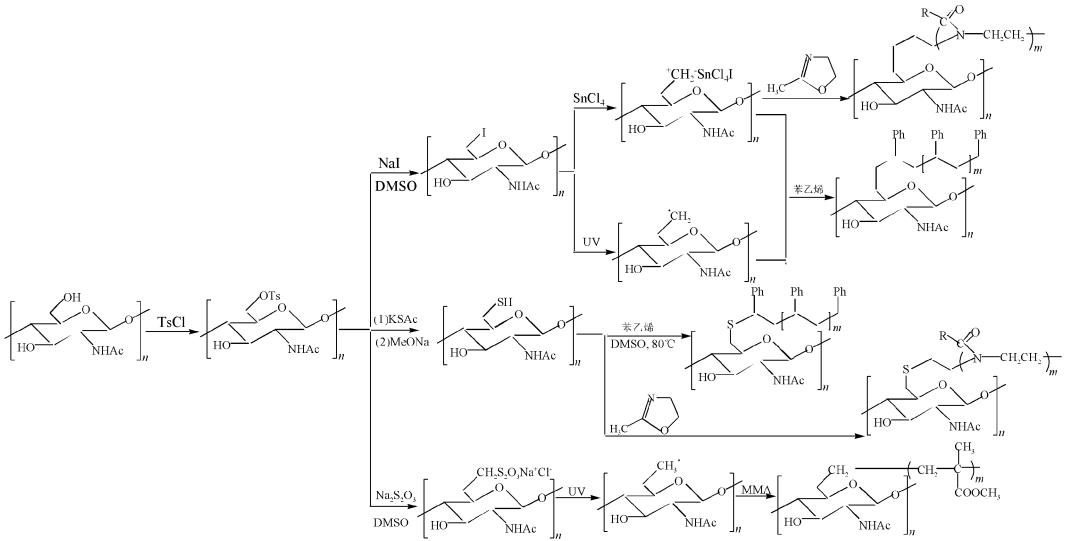


图 3 以对甲苯磺酰甲壳素为前体进行接枝共聚反应

Figure 3 Graft copolymerization modifications of chitin with tosylchitins as precursors

3 甲壳素和壳聚糖与其它聚合物通过偶合接枝共聚

以甲壳素和壳聚糖主链上的氨基和羟基等反应性官能团,采用偶合的方式与其它末端带有反应性官能团的聚合物反应是一种重要的接枝共聚改性途径。

Park 等^[52]采用 *N*-羟基丁二酰胺(NHS)/1-乙基-3-(3-二甲胺丙基)-碳化二亚胺(EDC)法活化端羧基聚乙烯基吡咯烷酮后,使其接枝到半乳糖化壳聚糖的分子链上,产物有很好的蛋白质吸附性能和 DNA 结合强度,可作为肝细胞-靶向 DNA 载体。

聚乙二醇(PEG)是一种能够溶于水 and 多种溶剂中,具有良好的生物相容性和可降解性的聚醚型高分子化合物。将甲壳素和壳聚糖与 PEG 接枝共聚,可以将它们的优异性能有效结合,产物适于用作生物医用材料。Harris 等^[53]通过端醛基聚乙二醇单甲醚与壳聚糖分子链上的氨基进行希夫氏反应后,以 NaBH₃CN 还原制得了壳聚糖-*g*-PEG。Sugimoto 等^[54]对用这种方法制得的各种壳聚糖-*g*-PEG 的水溶性进行了研究,几乎所有的接枝产物在酸性情况下都可溶,甚至有些产物在中性和碱性条件下也可溶解,材料的溶解性能取决于 PEG 的分子量和取代度等,将接枝产物乙酰化后可获得水溶性的产物。Muslim 等^[55]对采用这种方法制得的壳聚糖-*g*-PEG 作为生物材料的活性进行了研究。Aiba 等^[56]采用氰尿酸氯活化的聚乙二醇单甲醚与壳聚糖反应制得了壳聚糖-*g*-PEG。Park 等^[57]用琥珀酸活化聚乙二醇单甲醚,与半乳糖化壳聚糖进行接枝,以改善半乳糖化壳聚糖在水中的稳定性,增强细胞渗透性,该产物是一种安全的肝细胞-靶向 DNA 载体。Ouchi 等^[58]将端羧基聚乙二醇单甲醚与 6-*O*-三苯甲基-壳聚糖进行接枝,由于分子间氢键的相互作用,产物在水中有自发聚集现象,在中性条件下由于自发聚集作用可包裹憎水性的 *N*-苯基-1-萘胺(PNA),而在酸性条件下可释放,接枝共聚物可作为药物释放的载体材料。Hoffman 等^[59]以对-硝基-*O*-苯基碳酸酯活化

PEO-PPO-PEO 三嵌段聚醚与壳聚糖进行接枝,产物可作为缓释药物载体。

Kweno 等^[60,61]将水溶性的聚乙烯醇(PVA)与壳聚糖接枝共聚,产物对抗癌药物泼尼松(Perdnisolone)的释放对 pH 值的依赖程度比壳聚糖小,可通过控制 PVA 的接枝率、热处理和交联等方法对药物的释放进行控制。对维生素 B₂ 的释放行为研究也发现了类似的规律。

Aoi 等^[62]以三氟甲磺酸甲酯引发 2-烷基-2-噻唑啉进行阳离子聚合,用脱乙酰度为 50% 的甲壳素中的氨基终止活性链得到接枝共聚产物。由于聚(2-烷基-2-噻唑啉)链的良好亲水性和相容性,接枝共聚产物在水和有机溶剂中都有很好的溶解性能,与聚氯乙烯(PVC)^[63]和聚乙烯醇(PVA)^[64]等有很好的可溶混性,对冷冻干燥的过氧化氢酶有分散和溶混性能,并可大大提高酶的催化活性^[65]。Yoshikawa 等^[66]以 HCl/ZnCl₂ 引发异丁基乙烯基醚(IBVE)活性聚合,再以壳聚糖的氨基终止活性聚合阳离子得到了壳聚糖-g-聚 IBVE。

Yalpani 等^[67]将端羧基的聚(β -羟基烷基酸酯)接枝到壳聚糖的分子链上。Park 等^[68]将葡聚糖接枝到半乳糖化的壳聚糖上作为肝细胞-靶向 DNA 载体。Kim 等^[69]在紫外光的照射下,使环氧端基聚二甲基硅氧烷与壳聚糖接枝共聚,制得了对 pH 值敏感的水凝胶。

4 其它接枝共聚改性反应

Kurita 等^[70,71]将水溶性壳聚糖与 γ -甲基-L-谷氨酸 NCA 进行开环聚合,制得了聚多糖/多肽复合材料。反应在均相条件下进行,接枝效率较高,多肽链长可控。通过强碱水解将酯基转化为羧基后,产物有较好的水溶性。该材料可作为生物相容材料、色谱吸附剂、膜材料以及生物活性材料的基体。Aiba 等^[72]也以部分脱乙酰化甲壳素为原料,实现了 DL-丙氨酸 NCA 和 γ -苯基-L-谷氨酸 NCA 在非均相条件下接枝共聚。

Norio 等^[73]以 MA 与水溶性壳聚糖的氨基进行迈克尔加成反应后再与乙二胺反应,将不同代数的 PAMAM 树形高分子接枝到了壳聚糖的分子链上。产物的端氨基与一定分子量的亲水性活性聚合物聚(2-烷基-2-噻唑啉)阳离子反应后,其吸湿性大大提高;而与一定分子量的憎水性活性聚合物聚(异丁烯乙烯基醚)阳离子反应后,其吸湿性大大降低。

Jenkins 等^[74]对壳聚糖三氯乙酰化后,以 Mn₂(CO)₁₀ 为引发剂,在 436nm 的光照下与 MA 进行接枝共聚,最大接枝率可超过 600%,只有少量的均聚物产生。在六甲基三乙基四胺(HMTETA)/Cu(II)络合物存在的情况下,三氯乙酰化壳聚糖可与 MMA 发生原子转移自由基聚合(ATRP),最大接枝率可达 900%,而均聚物的含量只有 11%。

5 小结

通过甲壳素和壳聚糖的接枝共聚改性,可以引入新的功能性高分子链,赋予甲壳素和壳聚糖材料以某些新的优异性能,而同时又可以保持甲壳素和壳聚糖所固有的优异性能,从而大大扩大了其应用范围,具有重要的意义。

参考文献:

- [1] Eugene K, Lee Y L. Biomaterials, 2003(24): 2339~2349.
- [2] Majeti N V, Ravi K. Reactive & Functional Polymers, 2000(46): 1~27.
- [3] Li W, Li Z Y, Hao W S, et al. J Biomater Sci Polym Ed, 1993(4): 557~566.
- [4] 张国栋,冯新德.高分子学报,1998(4): 505~508.

- [5] Ren L, Miufa Y, Nishi Y, et al. Carbohydr Polym, 1993(21); 23~27.
- [6] Ren L, Tokura S. Carbohydr Polym, 1994(23); 19~25.
- [7] Don T M, King C F, Chiu W Y. Polym J, 2002(34); 418~425.
- [8] Don T M, King C F, Chiu W Y. J Appl Polym Sci, 2002(86); 3057~3063.
- [9] Shantha K, Bala U, Rao P. Eur Polym J, 1995(31); 377~382.
- [10] Kurita K, Kawata M, Koyama Y, et al. J Appl Polym Sci, 1991(42); 2885~2891.
- [11] Kim S Y, Cho S M, Lee Y M, et al. J Appl Polym Sci, 2000(78); 1381~1391.
- [12] Jung B O, Kim C H, Choi K S, et al. J Appl Polym Sci, 1999(72); 1713~1719.
- [13] Park H J, Kang D W, Yeum K S. Polym (Korea), 1995(19); 27~32.
- [14] Kang D W, Choi H R, Kweon D K. J Appl Polym Sci, 1999(73); 469~476.
- [15] 彭湘红, 杜金平, 王敏娟, 等. 精细化工, 2000(3); 137~139.
- [16] Yazdani-Pedram M, Retuert J. J Appl Polym Sci, 1997(63); 1321~1326.
- [17] Sun T, Xu P X, Liu Q, et al. Eur Polym J, 2003(39); 189~192.
- [18] El-Saied H, Basta A H. J Carbohydr Chem, 1999(18); 585~591.
- [19] Hsu H C, Don T M, Chio W Y. Polym Degrad Stab, 2002(75); 73~83.
- [20] Hsu H C, Don T M, Chio W Y. J Appl Polym Sci, 2002(86); 3047~3056.
- [21] Don T M, Hsu H C, Chiu W Y. Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001(39); 1646~1655.
- [22] Najjar A M K, Yunus W M Z W, Ahmad M B, et al. J Appl Polym Sci, 2000(77); 2314~2318.
- [23] Kumbhar S G, Soppimath K S, Aminabhavi T M. J Appl Polym Sci, 2003(87); 1525~1536.
- [24] 汪艺, 杨靖先, 丘坤元. 高分子学报, 1994(2); 188~194.
- [25] 郭新秋, 丘坤元, 冯新德. 中国科学 B, 1986(11); 1121~1128.
- [26] 郭新秋, 丘坤元, 冯新德. 高等学校化学学报, 1989(10); 1068~1070.
- [27] 魏德卿, 罗孝君, 邓萍, 等. 高分子学报, 1995(4); 427~433.
- [28] Richards G N. J Appl Polym Sci, 1961(5); 539~544.
- [29] Lagos A, Reyes J. J Appl Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1988(26); 985~991.
- [30] Yazdani-Pedram M, Lagos A, Retuert J, et al. J M S-Pure Appl Chem, 1995 A(32); 1037~1047.
- [31] Abdel-Mohdy F A, Waly A, Ibrahim M S, et al. Polym & Polym Compo, 1998(6); 147~154.
- [32] Yazdani-Pedram M, Lagos A, Campos N. Int J Polym Mater, 1992(18); 25~37.
- [33] Yazdani-Pedram M, Retuert J, Quijada R. Makromolekulare Chemie, 2001(201); 923~932.
- [34] Yazdani-Pedram M, Retuert J. Materials Research Society Sytoposium-proceeding, 1999(550); 29~34.
- [35] Singh D K, Ray A R. J Appl Polym Sci, 1994(53); 1115~1121.
- [36] Singh D K, Ray A R. Carbohydr Polym, 1998(36); 251~255.
- [37] Singh D K, Ray A R. J Membrane Sci, 1999(155); 107~112.
- [38] Singh D K, Ray A R. J Appl Polym Sci, 1997(66); 869~877.
- [39] Takahashi A, Sugahara Y, Hirano Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1989(27); 3817~3828.
- [40] Takahashi A, Tarzawa J, Sugahara Y. Kobunshi Ronbunshu, 1989(46); 329~334.
- [41] Ohya Y, Maruhashi S, Shizuno K, et al. J M S-Pure Appl Chem, 1999(36); 339~353.
- [42] Ouchi T, Hirano T, Ohya Y, et al. Polym Preprints, 2000(41); 1548~1549.
- [43] Kojima K, Yoshikuni M, Suzuki T. J Appl Polym Sci, 1979(24); 1587~1593.
- [44] Blair H, Guthrie J, Law T K, et al. J Appl Polym Sci, 1987(33); 641~656.
- [45] Peniche C, Arguelles-Monal W, Davidenko N, et al. Biomaterials, 1999(20); 1869~1878.
- [46] Kurita K, Inoue S, Nishimura S I. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1991(29); 737~739.
- [47] Kurita K, Yoshino H, Yokota K, et al. Macromolecules, 1992(25); 3786~3790.
- [48] Kurita K, Inoue S, Yamamura K, et al. Macromolecules, 1992(25); 3791~3794.
- [49] Kurita K, Hashimoto S, Yoshino H, et al. Macromolecules, 1996(29); 1939~1942.
- [50] Kurita K, Hashimoto S, Ishiji S, et al. Polym J, 1996(28); 686~689.

- [51] Morita Y, Sugahara Y, Iborna M, et al. J Appl Polym Sci, 1999(71), 189~195.
- [52] Park I K, Ihm J E, Park Y H, et al. J Control Rel, 2003(86), 349~359.
- [53] Hartis J M, Srnch E C, Case M G, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1984(22), 341~352.
- [54] Sugimoto M, Morimoto M, Sashiwa H, et al. Carbohydr Polym, 1998(36), 49~59.
- [55] Muslim T, Morimoto M, Saimoto H, et al. Carbohydr Polym, 2001(46), 323~330.
- [56] Aiba S. Makromolekulare Chemie, 1993(194), 65~75.
- [57] Park I K, Kim T H, Park Y H, et al. J Control Rel, 2001(76), 349~362.
- [58] Ouchi T, Nishizawa H, Chya Y. Polym, 1998(39), 5171~5175.
- [59] Hoffman A S, Chen G H, Wu X D, et al. Polym Preprints, 1997(38), 524~525.
- [60] Kwen D K, Kang D W. J Appl Polym Sci, 1999(74), 458~464.
- [61] Kwen D K, Kang D W, Oh S M. Polym, 1998(22), 749~755.
- [62] Aoi K, Takasu A, Okada M. Macromol Chem Phys, 1994(195), 3835~3844.
- [63] Sato K, Tsuge S, Ohtani H, et al. Macromolecules, 1997(30), 4030~4037.
- [64] Aoi K, Takasu A, Okada M. Macromolecules, 2000(33), 357~362.
- [65] Naka K, Yamashita R, Nakamura T, et al. Int J Bio Macromol, 1998(23), 259~262.
- [66] Yoshikawa S, Takayama T, Tsubokawa N. J Appl Polym Sci, 1998(68), 1883~1889.
- [67] Yalpani M, Marchessault R H, Morin F Q, et al. Macromolecules, 1991(24), 6046~6049.
- [68] Park Y K, Park Y H, Shin B A, et al. J Control Rel, 2000(69), 97~108.
- [69] Kim I Y, Kim S J, Shin M S, et al. J Appl Polym Sci, 2002(85), 2661~2666.
- [70] Kurita K, Kanari M, Koyama Y. Polym Bull, 1985(14), 511~514.
- [71] Kurita K, Yoshida A, Koyama Y. Macromolecules, 1988(21), 1579~1583.
- [72] Aiba S Z, Minoura N, Fujiwara Y. Int J Bio Macromol, 1985(7), 120~121.
- [73] Norio T, Takeshi T. Reaction & Functional Polymers, 2000(43), 341~350.
- [74] Jenkins D W. Dissertation, North Carolina State University, 2001.

Graft Copolymerization of Chitin and Chitosan

CHEN Yu LU Ming LUO Yun-jun TAN Hui-min

(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: As the abundant reactive groups on the molecular chain of chitin and chitosan, their graft copolymeric derivant can be gained via reacting of macromolecular free radical initiated on the chain of them with vinyl monomer or by coupling of them with other polymer chain. The excellent additional property can be gained by graft copolymerization of chitin and chitosan and their application fields call be enlarged. In this paper, the progress and mechanism of graft copolymerization of chitin and chitosan and the property of the products are introduced.

Key words: Chitin; Chitosan; Graft copolymerization; Mechanism