

# 壳聚糖接枝尼龙 64及其增容性

董炎明\* 谢永元 赵雅青 毛 微 毕丹霞 杨柳林

(厦门大学材料科学与工程系 厦门 361005)

**摘 要** 通过马来酸酐酰化改性制取水溶性壳聚糖,利用沉淀缩聚方法将尼龙接枝于该水溶性壳聚糖上。通过改变原料的配比得到不同接枝率和溶解性的产物,较合适的原料投料比为  $n$ (马来酰化壳聚糖(MACS)):

$n$ (己二胺): $n$ (丁二酰氯) = 1:10.7.5。采用 FTIR 和  $^1\text{H}$  NMR 测试技术表征了壳聚糖接枝尼龙的结构。初步研究表明,壳聚糖接枝尼龙在尼龙和壳聚糖的共混中能起到一定的增容作用。

**关键词** 壳聚糖,尼龙,接枝,共混,增容剂

中图分类号: O 636.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)02-0126-05

壳聚糖是氨基多糖,分子结构单元中的 C2 位  $-\text{NH}_2$ , 以及 C3、C6 上的  $-\text{OH}$  使其容易形成强的分子间和分子内氢键,内聚能密度大,结晶度高,溶解性差;但也由于  $-\text{NH}_2$  基的存在,可以方便地引入各种不同性质的官能基团,对其进行化学修饰,以改善壳聚糖的溶解性和其它物理性质;其中尤以对壳聚糖进行接枝改性的研究最为活跃。采用乙烯类单体,如醋酸乙烯酯<sup>[1]</sup>、丙烯酸丁酯<sup>[2]</sup>和乙烯基吡咯烷酮<sup>[3]</sup>进行接枝共聚;或者将大分子单体,如聚乙烯乙二醇<sup>[4]</sup>和树枝状大分子<sup>[5]</sup>等接枝于壳聚糖上。这些接枝共聚反应机理主要为自由基引发或离子引发的连锁反应;而通过缩聚反应接枝的报道,目前,只见到将尼龙接枝于纤维素<sup>[6]</sup>和羊毛<sup>[7,8]</sup>。本文尝试采用沉淀缩聚的方法将尼龙接枝于壳聚糖,并对产物在尼龙和壳聚糖共混中的增容作用作初步探讨。

## 1 实验部分

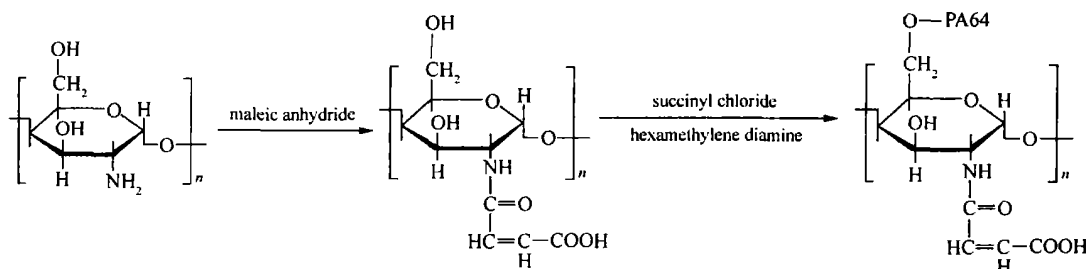
### 1.1 试剂和仪器

壳聚糖(CS),酸碱滴定法测得脱乙酰度为 91%,粒度 0.147 mm,粘均分子量  $4.5 \times 10^5$ ;己二胺为分析纯试剂;丁二酰氯为化学纯试剂,其它试剂均为分析纯或化学纯。

Olympus BH2型偏光电子显微镜(日本);Netzsch DSC204型差示扫描量热仪(德国),升温速率为  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ;样品均为 10 mg Varian Unity 500MHz  $^1\text{H}$  NMR 共振仪(美国),马来酰化壳聚糖用  $\text{D}_2\text{O}$  作溶剂,壳聚糖接枝尼龙 64 用  $\text{CF}_3\text{COOH}$  和  $\text{D}_2\text{O}$  作溶剂;Nicolet Avator 360 型傅立叶红外光谱仪(美国),KBr 压片。

### 1.2 接枝聚合反应

产物的合成如下式所示:



1.2.1 马来酰化壳聚糖(MACS)按文献[9]方法制取 取 2~3 g壳聚糖溶于体积分数为 2%的醋酸水溶液,电磁搅拌 1 h形成均相溶液,按  $n$ (马来酸酐): $n$ (丙酮) = 1:1 倒入壳聚糖溶液中,继续搅拌约

2005-05-06收稿,2005-07-07 修回

国家自然科学基金(20374041),福建省重点科技项目(2004 D06)和福建省自然科学基金(E0310002)资助项目

通讯联系人:董炎明,男,1947年生,教授,博士生导师;E-mail: ymdong@xmu.edu.cn 研究方向:液晶高分子,甲壳素

15 h, 倒入丙酮中沉淀。抽滤, 置于真空冷冻干燥机中冻干。

1.2.2 沉淀缩聚法制备壳聚糖接枝尼龙 64 (CS-g-nylon) 将 0.264 g (1 mmol) MACS 溶于水, 用氨水调节 pH 值, 氨水量取决于己二胺和丁二酰氯的用量, 确保反应完成后体系 pH 值 > 8, 再按预定量称取己二胺加入混溶。按预定的配比取丁二酰氯, 溶于四氯化碳, 在搅拌下滴入 MACS 水溶液中。反应完成后过滤得到产物。经实验发现苯酚/四氯化碳能够溶解尼龙 64 而不能溶解壳聚糖, 所以依次用 V(苯酚):V(四氯化碳) = 3:2 的混合液、水和乙醇洗涤产物, 以除去尼龙 64 均聚物, 最后于 50 °C 干燥。按下式计算接枝率:

$$G(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

式中,  $m_1$ 、 $m_2$  分别为反应前马来酰化壳聚糖和提纯后产物的质量 (g)。

### 1.3 接枝物用作共混增容剂的实验步骤

按预定的比例称取尼龙、壳聚糖和 CS-g-nylon, 共溶于甲酸中。静置 3 d 后滴加到 NaOH 溶液中, 析出共混物沉淀, 水洗至中性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成方法和条件

水溶性壳聚糖 (MACS) 的 FTIR 谱图如图 1 谱线 b 所示。图中可见, 2 500~3 500  $\text{cm}^{-1}$  处的峰显著变宽, 这是羧酸存在的典型特征。1 638  $\text{cm}^{-1}$  处为共轭烯烃的  $\nu_{C=C}$  振动峰, 1 709  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\alpha$ - $\beta$  不饱和羧酸因共轭作用的  $\nu_{C=O}$  振动峰, 证明产物中存在马来氨基。对比 CS 谱线 (图 1 谱线 a), 1 576  $\text{cm}^{-1}$  处仲酰胺的  $\delta_{NH}$  振动峰和 1 358  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\nu_{C-N}$  伸缩振动峰在 MACS 中明显加强, 证明反应主要发生在氨基上<sup>[9]</sup>。

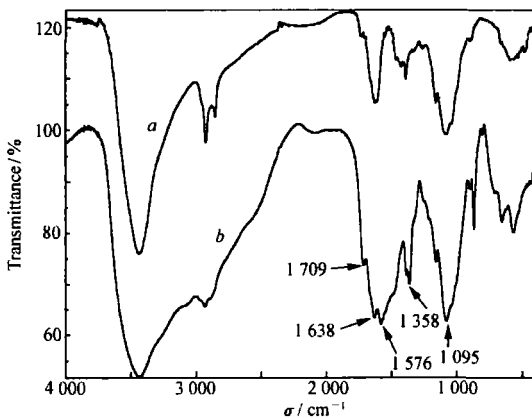


图 1 CS(a) 和 MACS(b) 的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of (a) CS and (b) MACS

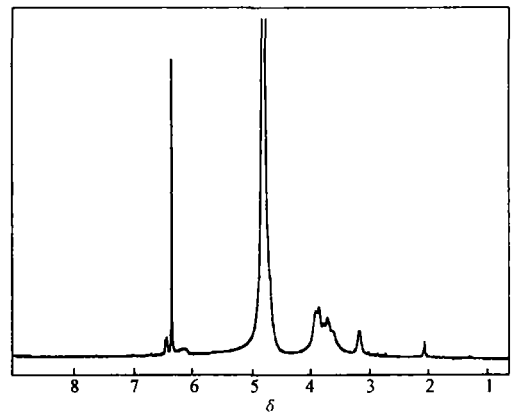


图 2 MACS 的核磁共振图

Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectrum of MACS

图 2 为马来酰化壳聚糖的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。从图中可以看出,  $\delta$  6.4 左右以及  $\delta$  3.2 处的峰分别归属于乙烯基上的 2 个质子和壳聚糖上 C2 上的质子。通过其比例计算出 N-酰化取代度为 58%。

由于是沉淀缩聚反应, 无需考虑反应的时间和引发剂用量。因此仅考虑单体丁二酰氯、己二胺和壳聚糖的配比和产物接枝率的关系, 其结果如图 3 所示。其中图 3a 为 MACS 为 1 mmol 的前提下, 改变  $n$ (丁二酰氯)/ $n$ (己二胺) 比值; 图 3b 为在  $n$ (丁二酰氯): $n$ (己二胺) = 1:1 的前提下, 改变  $n$ (丁二酰氯)/ $n$ (MACS) 比值。

图中可见, 随着己二胺或丁二酰氯的用量增加, 接枝率增大, 但逐渐趋于平缓。这是由于沉淀缩聚接枝反应到一定程度, 大部分壳聚糖已经沉淀, 可能包埋了部分未反应的壳聚糖, 因此接枝率增加缓慢。如果丁二酰氯过多还会导致交联以及接枝效率的降低, 因交联产物坚硬且不溶于任何溶剂, 从产物形态和溶解性可以得到证明 (见表 1)。

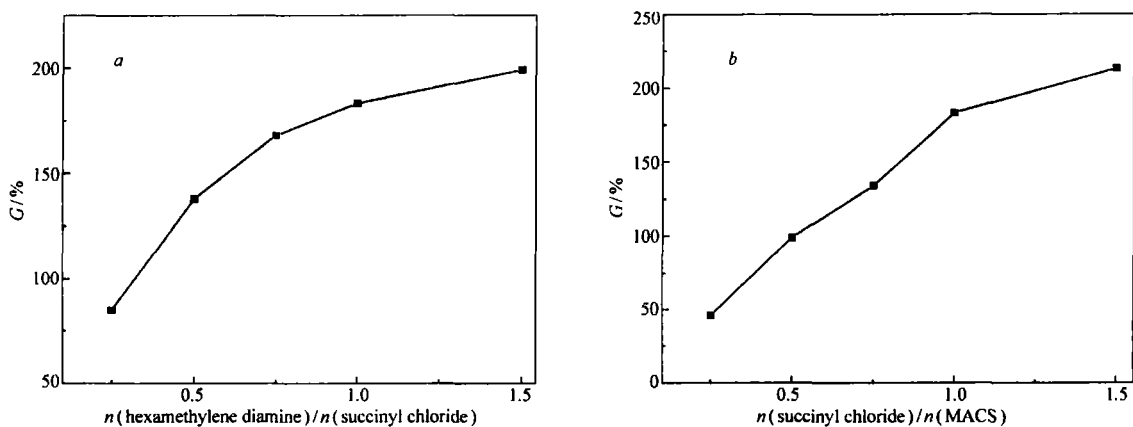


图 3 接枝率和原料比的关系图

Fig. 3 The curves of the graft percentage vs the feed ratio

表 1 接枝产物的接枝率、外观和溶解性

Table 1 The graft percentage, appearance and solubility of the grafted products

$n(\text{MACS}):n(\text{hexamethylene diamine}):n(\text{succinyl chloride})$	Appearance	Formic acid	$V(\text{phenol}):V(\text{CCl}_4) = 1:1$	G/%
nylon 64 (for contrast)	yellow, bese	soluble	soluble	-
1:10:5	pale yellow, bese	soluble	insoluble	138
1:10:7.5	pale yellow, bese	partly soluble	insoluble	168
1:10:10	tight	soluble	insoluble	183
1:10:15	very hard	soluble	insoluble	199

## 2.2 产物的结构表征

2.2.1 红外光谱 图 4 为经过了反复清洗、彻底清除未接枝的壳聚糖和均聚物尼龙的 CS-g-nylon 的红外谱图,从图 4 和图 1 谱线 b 的对比分析可以看到,CS-g-nylon 保留了 MACS 所有的特征峰,其中尤以  $1095\text{ cm}^{-1}$  的 C—O 和  $1355\text{ cm}^{-1}$  左右的 C—N 振动峰最为明显,同时谱图中还存在很强的酰胺特征峰 ( $1638\text{ cm}^{-1}$  的酰胺谱带、 $1550\text{ cm}^{-1}$  的酰胺谱带、 $3310\text{ cm}^{-1}$  的 N—H 伸缩振动及  $1550\text{ cm}^{-1}$  的倍频  $3080\text{ cm}^{-1}$ ),说明有大量的尼龙存在,证实壳聚糖接枝了尼龙。

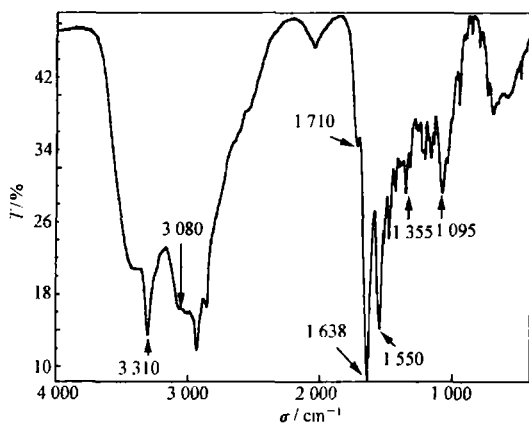


图 4 CS-g-nylon 红外谱图

Fig. 4 IR spectrum of CS-g-nylon

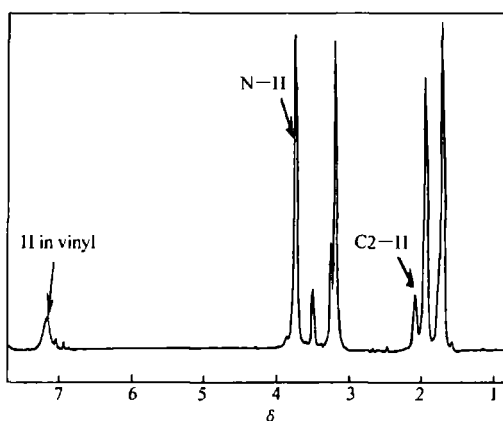


图 5 CS-g-nylon 的氢核磁共振谱图

Fig. 5  $^1\text{H}$  NMR spectrum of CS-g-nylon

$n(\text{MACS}):n(\text{hexamethylene diamine}):n(\text{succinyl chloride}) = 1:10:7.5$

2.2.2 核磁分析 由于壳聚糖中氮上大部分已是马来酸基和残存的乙酰氨基,因此尼龙主要接枝在 C6 上,产物的结构可示意如下:

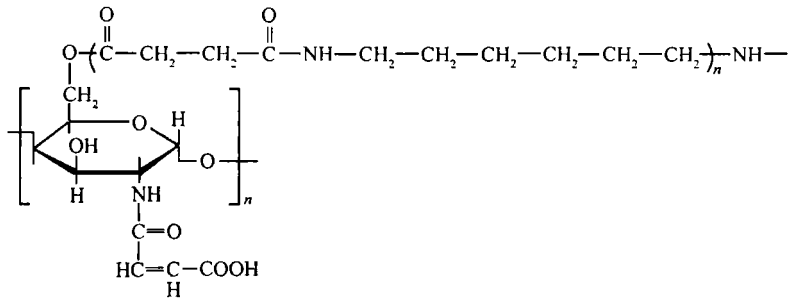


图 5 是 CS-g-nybn 的核磁共振图。虽然尼龙与壳聚糖主链上质子峰均出现在  $\delta$  1.5 到 4.0 相互有重叠, 但仍有 2 个峰单独可辨, 即  $\delta$  2.1 处峰归属于壳聚糖 C2 质子,  $\delta$  3.7 处峰归属于尼龙的 N-H<sup>[10]</sup>。 $\delta$  7.1 处峰归属于马来酸基上乙烯基的质子。因此, 样品的平均接枝长度可分别由以下 2 式计算:

$$\text{平均接枝长度} = \frac{0.5 \times A_{N-H}}{0.5 \times A_{\text{vinyl}} / 0.58} = 2.4 (\text{个尼龙重复单元}) \tag{1}$$

$$\text{平均接枝长度} = \frac{0.5 \times A_{N-H}}{A_{C2}} = 2.5 (\text{个尼龙重复单元}) \tag{2}$$

式中,  $A_{N-H}$ 、 $A_{\text{vinyl}}$ 、 $A_{C2}$  分别为尼龙的 N-H、马来酸基上乙烯基的质子和壳聚糖 C2 质子的核磁峰面积。  
(1)、(2) 式计算结果一致说明接枝时氮上的马来酸基并未脱落。

2.3 壳聚糖-g-尼龙的增容性

图 6 为组成相似的壳聚糖 / 尼龙 6 共混物的偏光显微镜照片。图 6a 为未添加 CS-g-nybn 的照片,

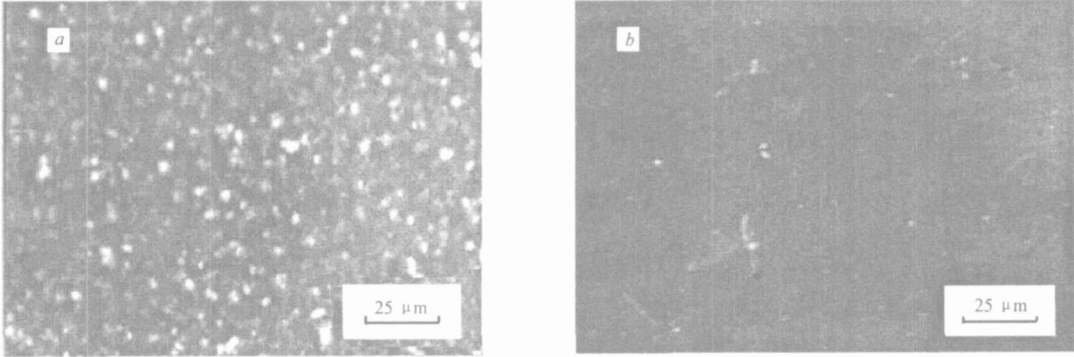


图 6 CS/PA6 共混物和添加 CS-g-nybn 的 CS/PA6 共混物的偏光显微镜照片  
Fig 6 POM images of CS/PA6 and CS/PA6 with CS-g-nylon doped

图 6b 为添加有质量分数为 2% 的 CS-g-nylon 的照片。从图中可以看到, 在未加 CS-g-nybn 的共混物薄膜中, 尼龙和壳聚糖出现明显的亮区, 是相分离的结晶微区结构; 而在加入 CS-g-nylon 的样品中无明显的亮区。

由 CS/PA6 共混物的 DSC 图 (图 7) 可见, 纯尼龙 6 具有良好的结晶性能, 结晶度高, 只有 220 °C 左右的熔融吸热峰。当加入质量分数为 20% 的壳聚糖与之共混时, 样品的结晶度较低, 在约 210 °C 出现冷结晶放热峰 (峰面积为 -2.175 J/g)。当加入少量 CS-g-nybn 后, 样品冷结晶温度降低 (200 °C), 冷结晶峰更大 (-16.51 J/g), 壳聚糖和尼龙 6 的相容性变好。加入的 CS-g-nylon 越多, 冷结晶峰越大, 壳聚糖和尼龙相容性越好。

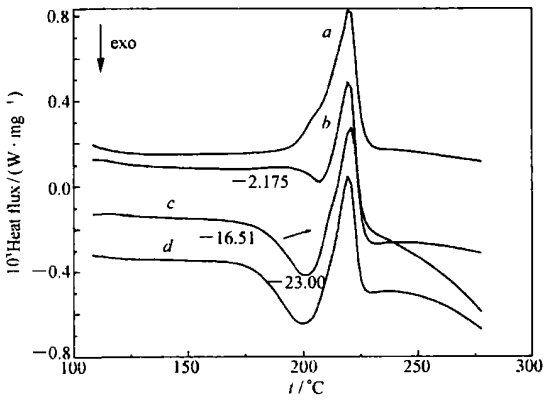


图 7 共混物的 DSC 谱图  
Fig 7 DSC curves of nylon and the blends  
m (CS):m (CS-g-nylon):m (PA6): a. 0:0:100;  
b. 20:0:80; c. 20:2:80; d. 20:4:80

## 参 考 文 献

- 1 Najjar A M K, Yunus W M Z W, Ahmad M B *et al* *J Appl Polym Sci*[ J], 2000, **77**: 2 314
- 2 Yazdanipedram M, Retuert J Quijada R. *Macromol Chem Phys*[ J], 2000, **201**: 923
- 3 Retuert J Yazdan+Pedram M. *Polym Bull*[ J], 1993, **31**: 559
- 4 Silva S S Menezes S M C, Garcia R B. *Eur Polym J*[ J], 2003, **39**: 1 515
- 5 Rogers M E, Long T E. *Synthetic Methods in Step-growth Polymers* Hoboken: John Wiley & Sons Inc 2003: 27
- 6 HU Run-Jie(胡润洁). *Modification and Application of Natural Polymer Materials(天然高分子材料改性与应用)* [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003: 81
- 7 Whittle R E, Miller L A, Wasley W L. *Textile Res J*[ J], 1961, **31**: 704
- 8 Whittle R E, Miller L A, Wasley W L. *Textile Res J*[ J], 1963, **33**: 1 029
- 9 WANG Zhou-Yu(王周玉), JIANG Zhen-Ju(蒋珍菊). *Chin J Appl Chem(应用化学)* [ J], 2002, **19**(10): 1 002
- 10 Ю. С. Липатов YAN Ji-Bin(阎家宾), ZHANG Yu-Kun(张玉昆) Trans(译). *Handbook of Polymeric Physics Chemistry(聚合物物理化学手册)* [M], Vol 3(第 3 卷). Beijing(北京): Chinese Petrochemistry Press(中国石化出版社), 1995: 445

## Synthesis of Chitosan-Graft-Nylon64 and Its Compatibilizing Effect

DONG Yan-Ming<sup>\*</sup>, XIE Yong-Yuan, ZHAO Ya-Qing, MAO Wei, BIDAN-Xia, YANG Li-Lin  
(*Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005*)

**Abstract** Water-soluble chitosan was prepared by modification of chitosan with maleic anhydride and then nylon 64 was grafted onto it by condensation polymerization. Products of different graft percentage and solubility were obtained by altering reagent feed ratio and the optimum reagent feed ratio was determined to be  $n(\text{MACS}) : n(\text{hexamethylene diamine}) : n(\text{butanedioic acid chloride}) = 1 : 10 : 7.5$ . The structure of the chitosan-graft-nylon was characterized by FTIR and  $^1\text{H NMR}$ . The preliminary results show that chitosan-graft-nylon can be used as a compatibilizer in the blends of chitosan and PA64.

**Keywords** chitosan, nylon graft, blend, condensation polymerization, compatibilizer