

淀粉乙酸酯的阴离子接枝己内酯聚合研究*

何立红 赵京波** 杨万泰

(北京化工大学材料与工程学院 教育部可控化学反应科学与技术基础重点实验室 北京 100029)

摘 要 将淀粉在二甲基甲酰胺、吡啶存在下,以乙酸酐进行部分乙酰化,制备取代度为0.7~1.9的淀粉乙酸酯(St-Ac).以萘钠与淀粉乙酸酯中残余的羟基反应,将羟基转化为醇盐(—ONa),引发己内酯进行阴离子开环接枝聚合,合成了淀粉-聚己内酯接枝共聚物(St-g-PCL).采用凝胶渗透色谱法(GPC)研究了接枝前后聚合物分子量的变化情况,并以接枝率、单体转化率对接枝反应进行了表征.研究了接枝条件如温度、溶剂、引发剂和单体的用量对接枝率及单体转化率的影响.研究发现随着反应温度升高,接枝率、单体转化率呈S曲线变化,单体浓度、引发剂浓度的增大有利于接枝反应的进行.

关键词 淀粉乙酸酯,接枝聚合,己内酯,淀粉接枝聚己内酯

聚己内酯(PCL)由于其独特的性能如生物降解性、生物相容性及渗透性,因此可以用做生物材料和低分子量药物的缓释剂^[1],具有较强的应用价值.此外,PCL与其它高聚物进行共混后,可以改善原有高聚物的性能如着色性、粘附性和光泽性.对于己内酯的开环聚合,已进行了大量的研究,早期采用阴离子型引发剂如丁基锂^[2],近几年来较为普遍的是采用烷氧基金属^[3,4]引发剂,并且对其聚合机理及影响因素均有详尽的研究.淀粉是一种廉价的天然可再生聚合物,具有很好的生物降解性,但存在加工困难、亲水、力学性能差等不足,因此需要对其进行改性,才能用作材料使用.接枝聚合作为淀粉改性的一种手段,已经有了许多研究.已有的接枝改性主要是采用烯类单体进行接枝如与丙烯酰胺、丙烯酸^[5]等,也有文献报道淀粉与两种单体如与醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯^[6]进行接枝,近年来对于淀粉接枝聚己内酯这种可生物降解材料的研究引起人们的关注,国外^[7]曾以烷氧基铝、烷基铝或辛酸亚锡为引发剂进行了内酯开环聚合,将脂肪族聚酯链接枝到淀粉上对其进行改性.将淀粉通过接枝引入一定量的脂肪族聚酯链,可以改善淀粉原有的脆性,赋予其一定的强度;同时接枝产物由于接枝链的可降解性,为完全生物降解材料.有望在农用地膜、种子包衣及缓释农药,以及包装、快餐盒等方面得到应用.本研究中,我们以萘钠(NS)将部分酯化的淀粉中的羟基转化成醇盐(—ONa),进行己内酯

的阴离子开环接枝聚合.

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

可溶性淀粉,分析纯,使用前经充分干燥; ϵ -己内酯 Fluka Chemika AG CH-9471 Buchs,使用前以无水硫酸钠干燥;乙酸酐、金属钠为化学纯,萘为分析纯,直接使用;吡啶、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为分析纯,使用前经无水硫酸钠干燥;四氢呋喃(THF)、石油醚、乙二醇二甲醚为分析纯,使用前以金属钠回流干燥.

将一定量的萘和金属钠在四氢呋喃中,于室温和氮气保护下反应12 h,得一定浓度的萘钠溶液.经标定,浓度为0.83 mol/L.

1.2 淀粉乙酸酯的制备

在500 mL的三口瓶中加入50 g可溶性淀粉、150 mL DMF,搅拌的条件下升温到130℃,保持4 h,降温到100℃,滴加132 mL乙酸酐及120 mL吡啶,滴加完后继续在100℃下反应5 h.冷却,倾入冷水中沉淀,过滤、洗涤至中性,干燥,为白色粉末状物质.按文献[8]方法进行取代度的标定,取代度为1.9.

1.3 淀粉乙酸酯的接枝聚合

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管和通氮装置的反应器中,加入30 mL乙二醇二甲醚和3 g淀粉乙酸酯,升温到100℃使其溶解充分,然后降至室温,在氮气保护下加入萘钠溶液,反应约

* 2001-09-21 收稿,2002-01-09 修稿;国家杰出青年基金资助项目(基金号 20025415);** 通讯联系人

15 min后,加入己内酯,在一定温度下反应 10 h.产物以石油醚进行沉淀后,再以四氢呋喃溶解、石油醚沉淀二次.产物干燥后为白色固体物.

单体转化率及接枝率采用下式计算:

单体转化率 = $\frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\%$

接枝率 = $\frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$

式中, m_2 为淀粉接枝共聚物的质量; m_1 为淀粉乙酸酯的质量; m 为单体己内酯的质量.

1.4 测定方法

聚合物的分子量采用美国 Water 公司 150-C 型凝胶渗透色谱仪测定,流动相为四氢呋喃,室温测定,以聚苯乙烯为基准物.

2 结果与讨论

2.1 淀粉的乙酰化反应

未经过改性的淀粉,由于存在着较强的分子内和分子间氢键,使得淀粉很难进行化学反应,包括接枝聚合反应.研究中,采用乙酸酐在吡啶的存在下进行部分乙酰化,得到淀粉乙酸酯(St-Ac),以破坏淀粉原有的氢键和结晶性,提高残余羟基的反应活性,进而进行接枝聚合反应.由此得到的淀粉乙酸酯的取代度(DS)在 0.70 ~ 1.9 之间.酯化过程中加入 DMF 主要是为了溶胀淀粉,使其更容易进行反应.表 1 列出了 DMF 溶剂化时间对 St-Ac 取代度的影响情况.

Table 1 The effect of the solvating time on the substituting degree of starch acetate^a

Sample	Solvating time (h)	DS
1	0.0	0.57
2	2.0	0.77
3	2.5	0.81
4	4.0	0.90

^aStarch: 50 g; DMF: 150 mL; Pyridine: 120 mL; Temperature: 130℃; Acetic anhydride: 45 mL

由表 1 看出,随着溶剂化时间的延长,产物的取代度略有提高,说明延长溶剂化时间,有利于淀粉分子的酯化反应,这主要是因为 DMF 具有很强的极性,它可以与淀粉中的羟基作用,破坏原有的氢键和结晶性,使得羟基的反应活性增强,有利于酯化反应的进行.适当延长溶剂化时间,使得淀粉中的氢键破坏程度更高,从而提高 St-Ac 的取代度.

乙酸酐的用量对 St-Ac 取代度也有一定的影

响.表 2 列出了 St-Ac 取代度随乙酸酐用量的变化情况.由表 2 可以看出,随着乙酸酐用量的增加,St-Ac 的取代度相应增加,乙酸酐的大大过量有利于获得高取代度淀粉乙酸酯.

Table 2 The effect of the quantity of acetic anhydride on the DS of the St-Ac^a

Sample	Acetic anhydride (mL)	Yield (g)	DS	M_n	M_w	M_w/M_n
1 ^b	45	42.1	0.9	2 500	9700	3.88
2 ^c	80	80.5	1.0	36400	71000	1.95
3 ^c	94	77.5	1.2	38 900	168900	4.34
4 ^c	132	81.1	1.9	25900	163100	6.30

^aStarch: 50 g; DMF: 150 mL; Pyridine: 120 mL; Temperature: 130℃; Solvating time: 4 h

^b Pyridine and DMF were used directly without drying.

^c Pyridine and DMF were dried by anhydrous sodium sulfate before used.

由表 2 可以看出,当吡啶、DMF 未经干燥直接使用时,所得 St-Ac 的分子量低,其中数均分子量为 2500,重均分子量为 9700;而溶剂经过干燥后,St-Ac 的分子量大大提高,其中数均分子量在 25900 至 38900 间,重均分子量有时可超过 16×10^4 .说明原料中水分的存在对酯化反应有很大影响.吡啶、DMF 均为易溶于水的溶剂,它们在存放过程中容易吸收空气中的水蒸气,使得含水量增加;另外由于淀粉是由葡萄糖残基经半缩醛结构连接而成,这种结构容易在酸性介质中水解,引起淀粉分子量的降低.溶剂中水的存在使得淀粉在最初的酯化反应过程中,由于较高的反应温度及酸性介质的存在(由最初滴加的酸酐水解而成),引起降解,导致最终 St-Ac 分子量的降低.因此为了得到具有高分子量的 St-Ac,需将所用的溶剂经过适当的干燥,如以无水硫酸钠进行干燥,以保证溶剂无水.由于淀粉的乙酰化反应在最初阶段为非均相反应,随着反应的进行,才逐渐变为均相,因此 2 ~ 4 号样的分子量及分子量分布的差别可能是这种非均相反应特点引起的.

2.2 淀粉乙酸酯的接枝聚合反应

淀粉经过部分乙酰化后,形成中等取代度的淀粉乙酸酯,其 DS 在 0.7 ~ 1.9 之间,其溶解性也发生了很大的变化.乙酰化后的 St-Ac 可溶于极性较强的溶剂,如 DMF、THF、二乙二醇二甲醚等,但在非极性溶剂如甲苯、二甲苯、石油醚中却难于溶解.同时乙酰化淀粉中残留的羟基的反应活性

也大大增加,能够进行多种反应,包括接枝聚合反应.本研究中就是利用这些残留的羟基作为接枝点,以萘钠将羟基转化为醇盐,再引发 ϵ -CL 进行开环聚合,得到淀粉-聚己内酯接枝共聚物(St-*g*-PCL).研究发现,采用二乙二醇二甲醚为溶剂,能够很好地进行接枝聚合;而采用甲苯、二甲苯等非极性溶剂效果较差,主要是因为 St-Ac 在这些溶剂中溶解性差,无法均匀地进行接枝聚合.将淀粉乙酸酯溶解于二乙二醇二甲醚后形成均相透明溶液,当加入萘钠后,立即有絮状沉淀析出,同时萘钠的绿色迅速退去,羟基已转化为醇盐;加入单体 ϵ -CL 后,随着接枝聚合反应的进行,醇盐逐渐溶解,最后形成均相溶液.

2.2.1 接枝前后聚合物分子量的变化情况

由于淀粉乙酸酯及 St-*g*-PCL 均溶于二乙二醇二甲醚,接枝前后均是均相溶液,因此该聚合反应相当于均相接枝聚合.均相接枝聚合可以通过接枝前后聚合物分子量的变化进行表征.表 3 为采用 GPC 法分析得到的不同单体浓度下获得 St-*g*-PCL 的总体分子量及分子量分布情况.

Table 3 The effect of monomer concentration on the molecular weight of St-*g*-PCL^a

Sample	ϵ -CL (mol/L)	M_n^b	M_w^b	M_w/M_n^b	Grafting percentage (%)	Monomer conversion (%)
1	2.04	33 400	264 900	7.93	28	17.0
2	2.51	37 700	232 200	6.16	37	20.1
3	3.14	47 200	121 100	2.57	51	28.9
4	4.07	54 800	83 500	1.52	—	—

^aStarch acetate (DS = 1.0), amount of —OH: 0.029 mol, M_n = 36400, M_w = 71000; Concentration of NS: 0.83 mol/L, amount of NS: 0.006 mol; Reaction temperature: 90℃

^bIn sample 1 and 2, the M_n , M_w and M_w/M_n correspond to their overall average molecular weight and the distribution

由表 3 可见,随着单体浓度的增加,接枝率增加,接枝共聚物 St-*g*-PCL 的数均分子量上升,由 33400 上升至 54800;而重均分子量下降,由 264900 下降至 83500;分子量分布指数同时下降,由 7.93 下降至 1.52.之所以出现这样的现象是因为当单体的浓度低于 2.51 mol/L 时,接枝聚合进行的很不均匀,其中有些 St-Ac 基本未发生接枝聚合,而另一部分能够发生接枝聚合,接枝后使其溶解性增强,更有利于接枝反应的进行,因此接枝量增加,所得 St-*g*-PCL 的分子量更大,表现为重均分

子量很高,同时分子量分布变宽.单体浓度高于 2.51 mol/L 时,接枝聚合进行的比较均匀,数均分子量和重均分子量同时提高,只是此时重均分子量增加的程度低些,这是因为此时单体的浓度较高,使得几乎所有由 St-Ac 形成的醇盐接枝点接枝聚合的几率相近,因此数均分子量与重均分子量相差较小,分子量分布变窄.表 3 中 St-*g*-PCL 分子量分布指数随着单体浓度增加由大到小的变化趋势,反映出上述接枝聚合反应均匀性的变化.图 1 为 St-*g*-PCL 的数均、重均分子量随聚合过程中单体浓度的变化情况.随着单体浓度的增加,数均分子量增加,重均分子量下降.

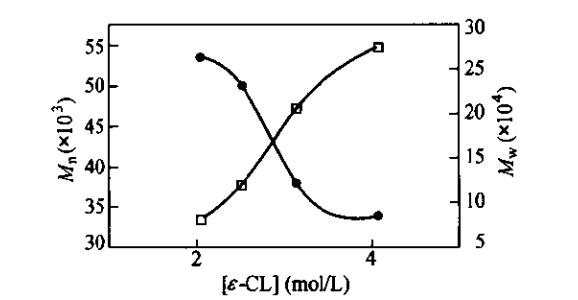


Fig. 1 The effect of the monomer concentration on the overall average molecular weight of St-*g*-PCL

在接枝聚合反应中,当单体浓度低于 2.51 mol/L 时,此时得到的 St-*g*-PCL 的 GPC 谱图(图 2)中会出现两个峰,其中一个为低分子量组分峰(Peak II),另一个为高分子量组分峰(Peak I).表 4 为低浓度下所获得 St-*g*-PCL 的分子量及分布情况.由表 4 可见,当单体浓度在 1.57、2.04、2.51 mol/L 时,GPC 图上均出现双峰.其中高分子量峰(Peak I)的数均分子量在 $99.8 \times 10^4 \sim 161.8 \times 10^4$ 之间,重均分子量在 $108.9 \times 10^4 \sim 168.4 \times 10^4$ 之间,大大高于原料 St-Ac 的数均分子量及重均分子量,说明接枝很显著,且分布很窄,反映出活性接枝聚合的特征;而低分子量峰(Peak II)的数均分子量较 St-Ac 的低但接近,而重均分子量比 St-Ac 的明显增加,分子量分布变宽,说明这部分也有接枝聚合发生,只是接枝的不均匀.无论是高分子量峰的数均、重均分子量,还是低分子量峰的数均重均分子量,都随着单体浓度的上升,分子量增大.图 3 为高分子量峰(Peak I)的数均分子量及重均分子量随单体浓度的变化情况.随着单体浓度的增加,数均、重均分子量均增加,反映这种趋势更加明显.

Table 4 The molecular weight and its distribution of St-*g*-PCL in low monomer concentration^a

Sample	Monomer (mol/L)	Peak II			Peak I		
		M_n	M_w	M_w/M_n	M_n	M_w	M_w/M_n
1	1.57	31600	122200	3.87	998000	1088600	1.09
2	2.04	30200	133700	4.43	1373100	1487600	1.08
3	2.51	32700	157800	4.83	1618600	1683900	1.04

^aStarch acetate:3 g, $DS = 1.0$, amount of $-OH$:0.029 mol, $M_n = 36\,400$, $M_w = 71\,000$; Concentration of NS:0.83 mol/L, amount of NS:0.006 mol; Reaction temperature:90℃

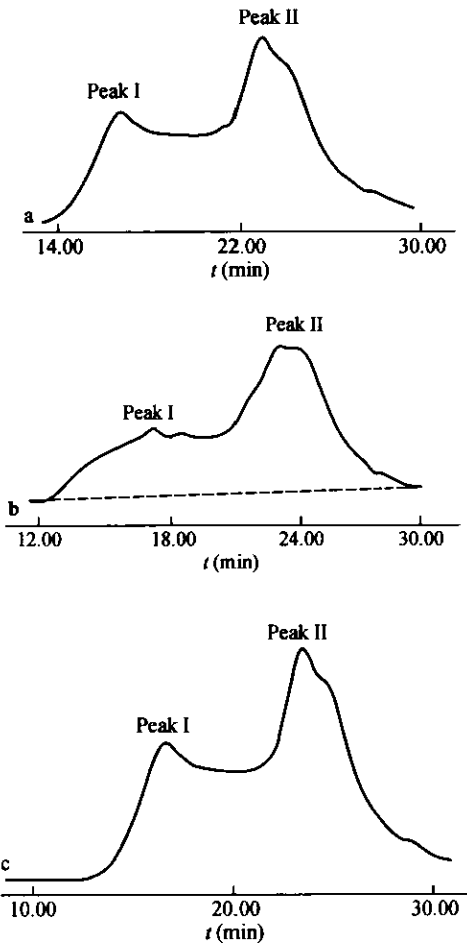


Fig. 2 The GPC spectrum of St-*g*-PCL in low monomer concentration

a) CL = 1.57 mol/L; b) CL = 2.04 mol/L; c) CL = 2.51 mol/L

研究中,对相同条件下的 ϵ -CL 均聚也进行了研究.即以正丁醇作为羟基的供体,其用量与 St-Ac 中残留的羟基等摩尔,所用的萘钠浓度与上述接枝聚合相同,溶剂相同.由此获得的聚己内酯(PCL)的数均分子量为 1030,重均分子量为1290,分子量分布为 1.25,分子量较低,这是因为此聚合为阴离子聚合, ϵ -CL 在进行阴离子聚合时会发

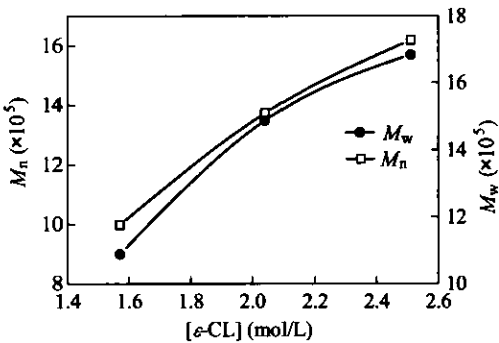
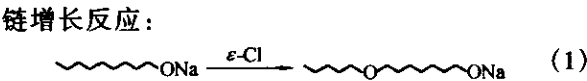


Fig. 3 Effect of the monomer concentration on M_n and M_w of Peak I in GPC spectrum of St-*g*-PCL in low monomer concentration

生增长链的回咬、增长链向过量的醇转移等副反应,使得分子量较低.类似地,在上述接枝聚合反应中,由于羟基同样过量,也会存在上述的副反应,由此推断接枝过程中形成的接枝链不会太长,接枝量的提高主要是通过接枝链的增加而获得的,而不是通过接枝链的增长而获得的.低单体浓度时之所以能够出现分子量超过百万的接枝聚合物,主要是通过接枝点的多次转移,形成大量的接枝链的结果.

2.2.2 温度对接枝反应的影响 在其它条件不变的情况下,改变反应的温度,也会影响接枝反应的进行.表 5 及图 4 为不同温度下接枝反应中单体转化率和接枝率的变化情况.由表 5 及图 4 可看出,单体转化率和接枝率随温度的升高呈 S 型曲线变化.在 50 ~ 90℃ 的范围内,单体转化率及接枝率随温度的升高而下降;之后在 90 ~ 130℃ 范围内,随温度的升高而上升;再后又出现下降趋势.其原因有待于进一步研究.我们初步认为接枝链在增长过程中,由于增长链的阴离子性质,因而会存在许多副反应,具体过程如下:



STUDY ON THE ANIONIC GRAFT POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE ONTO STARCH ACETATE

HE Lihong, ZHAO Jingbo, YANG Wantai

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions,

Ministry of Education, College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Starch was partially acetylated by acetic anhydride in the presence of pyridine and *N,N*-dimethylformide (DMF), which was used as an activator, and starch acetate (St-Ac) with substituting degree (*DS*) about 0.7 ~ 1.9 was obtained. The effect of the solvating time by DMF and quantity of acetic anhydride on *DS* was studied. Graft polymerization of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) onto starch acetate was carried out through anionic ring-opening polymerization of ϵ -CL in diethylene glycol dimethyl ether solution. The graft polymerization was initiated by —ONa groups which were formed through the reaction of the remained —OH groups in St-Ac with naphthalene sodium (NS). The grafting reaction was characterized by grafting percentage, monomer conversion, as well as gel permeation chromatography (GPC) through comparison of the M_n , M_w and M_w/M_n of St-Ac with that of the grafted copolymer, starch grafted polycaprolactone (St-*g*-PCL). The influence of the reaction temperature, monomer and NS concentrations on the grafting percentage and the monomer conversion was discussed. The results showed that the grafting percentage and the monomer conversion vary in a way of S curves as grafting temperature increased from 50°C to 150°C, but increase with the increasing of the monomer concentration and NS concentration.

Key words Starch acetate, Graft polymerization, ϵ -Caprolactone, Starch grafted polycaprolactone