

·研究简报·

高直链淀粉乙酸酯的均相合成及其静电纺丝*

周巧萍^{1,2} 武 进² 张 军^{2**} 何嘉松² 孙志杰¹ 张佐光¹

(¹ 北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

(² 中国科学院化学研究所高分子科学与材料联合实验室工程塑料重点实验室 北京 100080)

摘 要 离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(amimCl)可以有效地溶解高直链淀粉.以 amimCl 为均相反应介质,在无外加催化剂的存在下一步合成了取代度范围较宽的高直链淀粉乙酸酯.考察了反应时间和酰化试剂用量对酰化程度的影响.不同取代度的酰化淀粉在水、丙酮和 DMAc 等溶剂中表现出不同的溶解性.进一步对高直链淀粉乙酸酯溶液进行静电纺丝,制备出了由直径在数十至数百纳米、表面光滑、连续的纳米纤维组成的超细纤维多孔膜.

关键词 高直链淀粉乙酸酯, 室温离子液体, 均相合成, 超细纤维

直径在亚微米或纳米级的聚合物超细纤维具有独特的性能,在生物医用、过滤阻隔和超级传感器材料等方面具有广阔的应用前景.静电纺丝技术作为制备聚合物超细纤维的一种简单易行的方法,近年来发展迅速.人们已对众多聚合物的静电纺丝进行了广泛研究,制备出相应的超细纤维^[1,2].由于良好的生物相容性、生物降解性和人体亲和性,天然高分子的静电纺丝尤为引人注目.人们通过静电纺丝技术已经制备了纤维素、壳聚糖、胶原蛋白、丝素、明胶和海藻酸钠等天然高分子的超细纤维,并探索了其在不同领域的应用^[3].至今以淀粉或其衍生物为原料的静电纺丝研究尚鲜见报道.

淀粉作为自然界中的一大类天然高聚物,资源十分丰富.但原淀粉的加工性能很差,既不能熔融,也难以溶解在大多数溶剂(如水,乙醇、丙酮等)中,淀粉本身难以作为材料使用.为了改善淀粉的亲水性和热塑性,通常需要对其进行化学改性.其中,淀粉的酰化是较常采用的方法,如通过乙酰化制备淀粉乙酸酯.相对于低取代度的淀粉乙酸酯而言,高取代度淀粉乙酸酯制备要困难得多.高取代度淀粉乙酸酯有广泛的用途,如作为药物赋形剂^[4]和热塑性塑料^[5]等.目前已经报道的高取代度淀粉乙酸酯制备方法主要包括非均相法和均相法.非均相法通常是以氢氧化钠溶液、吡啶或无机酸等做催化剂,将活化后的淀粉和乙酸酐

混合进行酯化反应^[6].非均相法的缺点是反应通常会消耗大量酯化试剂,产生大量的副产物,并且产物取代度难以控制,产物性能的均一性也不好.已经报道的均相反应中淀粉的溶剂主要是二甲基亚砜(DMSO)和 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)/LiCl 体系^[6].淀粉在这些溶剂中溶解后,与加入的酯化剂如乙酸酐反应.然而,上述溶剂存在的毒性、挥发性以及不易回收等缺点,限制了这些均相酯化反应的进一步发展.因此研究新型环境友好的淀粉均相酯化介质依然是人们努力的目标.

室温离子液体作为一类性能独特的物质,近年来被广泛用于有机反应和聚合反应介质的研究,并取得了很多令人鼓舞的结果^[7].我们曾报道将离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(amimCl)用于纤维素的溶解以及均相乙酰化反应介质^[8-10].最近 Biswas 等^[11]报道淀粉以离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(bmimCl)为介质,以乙酸酐为酯化试剂,在吡啶催化下,可以一步合成出高取代度的淀粉乙酸酯.本文发现未经任何活化处理的原淀粉在离子液体 amimCl 表现出较好的溶解性,在没有任何催化剂的条件下,淀粉在 amimCl 中能以较高的反应速度与乙酸酐发生均相乙酰化反应.进一步通过静电纺丝的方法制备出淀粉乙酸酯的纳米纤维.本文报道了该研究的初步结果.

1 原料与仪器

高直链淀粉(Hylon VII, 直链淀粉的质量百分

* 2006-12-06 收稿, 2007-02-09 修稿. 中国科学院化学研究所分子科学中心创新项目资助(项目号 CMS-CX200503);** 通讯联系人, E-mail: jzhang@iccas.ac.cn

数为 70%,美国 National Starch Corporation 提供); 离子液体 amimCl,按文献[9]合成;乙酸酐,分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;丙酮和 DMAc 均为分析纯,购自北京化工厂.

样品的 IR 测试使用 Perkin-Elmer 公司 FTIR System2000 红外光谱仪,采用溴化钾压片法,扫描次数 10 次.样品的热性能分别用 Perkin-Elmer 公司的 DSC-7 和 PE TGA-7 表征,升温速率均为 20 K/min,N₂ 氛围.

样品的 ¹H-NMR 测试使用 BRUKER 公司的 DMX300.将 5 mg 的样品溶于约 0.5 mL 的氘代 DMSO 溶剂中,室温下扫描 16 次,得到淀粉乙酸酯的¹H-NMR 谱图.由淀粉乙酸酯的¹H-NMR 谱图还可以进一步计算产物的取代度.取代度的计算方法是利用酯基上的质子氢信号峰($\delta = 1.8 \sim 2.2$)的积分面积 A_a ,葡萄糖单元上的氢信号峰($\delta = 3.9 \sim 5.5$)的积分面积 A_s ,取代度(DS) = ($A_a/3$)/($A_s/7$).

样品溶解性能的测试是将约 0.02 g 样品加到 2 mL 溶剂中,室温下静置数小时,肉眼观察溶解情况.

2 淀粉乙酸酯的合成

将 1 g 高直链淀粉和 20 g amimCl 分别加到圆底烧瓶中,在室温下磁力搅拌 5 min,然后加热到 85℃,继续搅拌 1 h,至淀粉完全溶解,得到透明的淀粉/离子液体溶液.取适量的乙酸酐加到淀粉/离子液体溶液中,在 85℃下反应规定的时间.将反应混合物倒入到过量的乙醇中沉淀、过滤.沉淀物再用乙醇充分洗涤、过滤.所得样品在 50℃真空烘箱中干燥 24 h 至恒重.

3 淀粉乙酸酯的静电纺丝

将取代度为 1.9 和 2.1 的两个高直链淀粉乙酸酯样品分别溶解于丙酮/DMAc 混和溶剂(2:1, V/V)中,配制成 0.13 g/mL 的溶液.将溶液加入到静电纺丝仪的注射器中,在注射器和接收装置间加上固定电压为 15 kV 的高压电场,接受距离为 9.5 cm.从注射器针孔喷出的喷射流受高压电场的作用,在向接收装置(铝箔)行进的过程中,不断细化,溶剂迅速挥发,纤维固化并落在铝箔上,得到类似于无纺布的纤维膜.将该纤维膜经喷金处理后,使用扫描电子显微镜(SEM)(JEOL, JSM-6700F)对其形貌进行观察.

4 淀粉的均相酯化

在加热条件下,高直链淀粉在离子液体

amimCl 中表现出较好的溶解性,可以在较短的时间内得到淀粉/离子液体溶液.以乙酸酐为酰化试剂,在无外加催化剂的条件下,可一步得到不同取代度的淀粉乙酸酯.具体实验结果见表 1.从表中可以看出,延长反应时间和增加乙酸酐/淀粉的摩尔比均有利于酰化产物取代度的提高.而文献[7]报道,淀粉在离子液体 bmimCl 中的均相乙酰化反应必须在吡啶的催化下才能进行.

Table 1 Conditions and results of homogeneous acetylation of starch in amimCl at 85℃

No.	Time (h)	Acetic anhydride/AGU (molar ratio)	DS	Solubility ^a			
				Water	Acetone	DMAc	Acetone/DMAc ^b
1	0.5	3:1	0.6	+	-	+	-
2	1	3:1	1.1	+	-	+	-
3	4	3:1	1.5	-	-	+	-
4	4	5:1	1.9	-	+	+	+
5	4	8:1	2.1	-	+	+	+

^aSolubility was determined at room temperature; ^bAcetone/DMAc (V/V) = 2:1;“-”: Insoluble;“+”: Soluble (able to dissolve no less than 0.01 g/mL)

5 淀粉乙酸酯的表征

原淀粉和酰化后的淀粉乙酸酯的 FTIR 谱图如图 1 所示.FTIR 谱图中 3400~3500 cm⁻¹的吸收峰对应的是羟基的伸缩振动,2930 cm⁻¹和 1649 cm⁻¹附近分别是 C—H 的伸缩振动和 O—H 的弯曲振动.从图中可以看出,原淀粉在 3400~3500 cm⁻¹处有宽而强的羟基吸收峰,而酯化后的淀粉乙酸酯的羟基吸收峰变窄,强度明显减弱,说明羟基数目大量减少.而淀粉乙酸酯在 1740 cm⁻¹处出现了原淀粉所没有的酯基吸收峰,表明淀粉分子链中脱水葡萄糖单元上的部分羟基被酯基取代了.1375 cm⁻¹和 1240 cm⁻¹对应的是乙酸酯的特征峰.FTIR 结果说明确实发生了淀粉的乙酰化反应,在淀粉大分子链上引入了乙酸酯基团.

图 2 为高直链淀粉乙酸酯的¹H-NMR 谱图. δ 在 3.9~5.5 之间的信号峰对应的是淀粉葡萄糖单元上的氢原子.出现在 1.9~2.2 之间的多重峰对应的是乙酸酯基上的氢原子.从¹H-NMR 谱图也可以判断反应产物是淀粉乙酸酯.由淀粉乙酸酯的¹H-NMR 谱图还可以进一步计算产物的取代度.

对所用原淀粉和乙酰化产物的热性能进行了表征,原淀粉的 DSC 曲线上未观察到明显的玻璃化转变和结晶熔融峰.而取代度为 2.1 的高直链

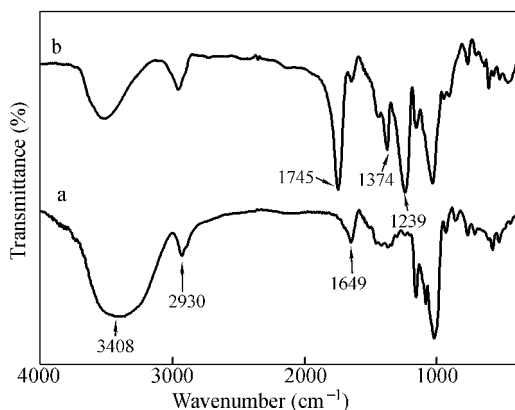


Fig. 1 FTIR spectra of (a) starch and (b) starch acetate

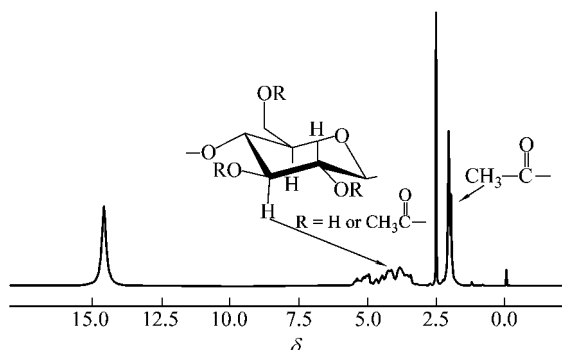


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of starch acetate

淀粉乙酸酯样品的 DSC 曲线上出现了明显的玻璃化转变,其 T_g 约为 166°C 。干燥后的原淀粉热失重起始降解温度为 326°C ,乙酰化后产物的起始降解温度有所提高,当取代度为 2.1 时,起始降解温度为 363°C 。

6 淀粉乙酸酯的溶解性

和原淀粉相比,酰化淀粉在不同溶剂中的溶解行为发生了明显的变化。不同取代度的高直链淀粉乙酸酯在水、丙酮、DMAc 3 种溶剂以及在丙酮和 DMAc 的混合溶剂(体积比为 2:1)中的溶解行为也列于表 1 中。可以看出,取代度为 0.6 和 1.1 的高直链淀粉乙酸酯均可在室温下溶解于水中,而取代度大于 1.5 的在水中不溶。有趣的是,取代度大于 1.9 的淀粉乙酸酯在丙酮中表现出良好的溶解性。取代度在 0.6~2.1 范围的高直链淀粉乙酸酯均可溶于 DMAc 中。溶解性的改善为淀粉乙酸酯的加工提供了可能性。

7 淀粉乙酸酯的超细纤维

本文初步考察了高直链淀粉乙酸酯的静电纺丝行为。将取代度为 1.9 和 2.1 的两个高直链淀粉乙酸酯样品分别溶解在丙酮/DMAc 的混合溶剂中,进行静电纺丝实验。在合适的静电纺丝条件下,得到了由表面光滑、尺寸均匀的高直链淀粉乙酸酯超细纤维组成的纤维膜。纤维的直径在几十至数百纳米之间。在 SEM 下观察到的高直链淀粉乙酸酯超细纤维形貌见图 3。

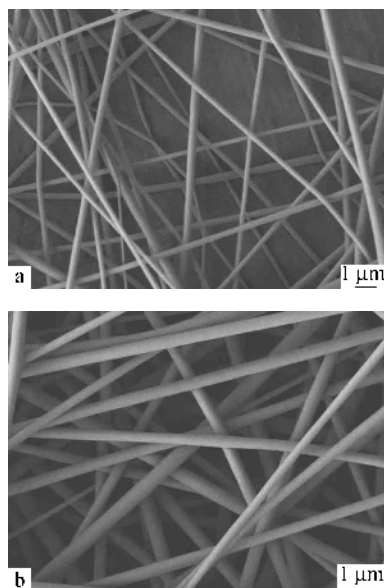


Fig. 3 SEM micrographs of electro-spun fibers of starch acetate with DS of 1.9 (a) and 2.1 (b)

这种淀粉基超细纤维保持了淀粉本身生物相容性好的优点,同时又具有比表面积大、孔隙小、且孔隙率高等优点,在细胞培养、药物控制释放和空气过滤等方面具有潜在应用。

综上所述,以离子液体 amimCl 为溶剂,在无任何外加催化剂的条件下,高直链淀粉即可与乙酸酐发生有效的均相乙酰化反应,通过改变反应条件(反应时间、乙酸酐/淀粉摩尔比等)可以调节淀粉乙酸酯的取代度。本文还通过静电纺丝法制备了不同取代度的淀粉乙酸酯的超细纤维。可以预计,改变纺丝条件,如纺丝液浓度、电场强度、溶剂组成等,有可能得到不同形态与性能的高直链淀粉乙酸酯超细纤维,详细的研究正在进行之中。

REFERENCES

1 Huang Z M,Zhang Y Z,Kotaki M,Ramakrishna S.Composites Sci Tech,2003,63 2223 ~ 2253
2 Fang Zhuangxi(方壮熙),Zhang Lu(张璐),Han Tao(韩涛),Hu Ping(胡平).Acta Polym Sin(高分子学报),2004,(4) 500 ~ 505
3 Qiu Xinwei(邱芯薇),Pan Zhijuan(潘志娟).Silk(丝绸),2005,(11) 39 ~ 43
4 Korhonen O,Raatikainen P,Harjunen P,Nakari J,Suihko E,Peltonen S,Vidgren M,Paronen P.Pharmaceutical Research,2000,17(9) 1138 ~ 1143
5 Jiang Wenbo(姜闻博),Qiao Xiuying(乔秀颖),Tang Zhongzhu(唐忠柱),Sun Kang(孙康).Acta Polym Sin(高分子学报),2006,(1) 97 ~ 101
6 Shogren R L,Biswas A.Carbohydrate Polymers,2006,64(1) 16 ~ 21
7 Zhang Suojiang(张锁江),Lu Xingmei(吕兴梅).Ionic Liquids :From Fundamentals to Applications (离子液体 :从基础研究到工业应用). Beijing (北京) Science Press (科学出版社),2006. 196 ~ 427
8 Ren Qiang(任强),Wu Jin(武进),Zhang Jun(张军),He Jiasong(何嘉松),Guo Meili(过梅丽).Acta Polym Sin(高分子学报),2003,(3) 448 ~ 451
9 Wu J,Zhang J,Zhang H,He J S,Ren Q,Guo M L.Biomacromolecules,2004,5(2) 266 ~ 268
10 Zhang H,Wu J,Zhang J,He J S.Macromolecules,2005,38 8272 ~ 8277
11 Biswas A,Shogren R L,Stevenson D G,Willet J L,Bhowmik P K.Carbohydrate Polymers,2006,66(4) 546 ~ 550

HOMOGENEOUS SYNTHESIS OF HIGH-AMYLOSE STARCH ACETATES AND THEIR ULTRAFINE FIBERS PREPARED BY ELECTROSPINNING

ZHOU Qiaoping^{1,2}, WU Jin², ZHANG Jun², HE Jiasong², SUN Zhijie¹, ZHANG Zuoguang¹

(¹ School of Material Science and Engineering, BeiHang University, Beijing 100083)

(² Key Laboratory of Engineering Plastics, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract High-amylose starch can dissolve effectively in a room temperature ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (amimCl). By using amimCl as the reaction medium,high-amylose starch acetates with a relatively wide range of degree of substitution (DS) were homogeneously synthesized by a one-step method in the absence of any catalyst.The effects of reaction time and acetic anhydride/anhydroglucose unit (AGU) molar ratio on the DS of starch acetates were investigated.These starch acetates exhibited different solubility in water,acetone and DMAc,depending on the DS value.Finally,the fibrous membranes composing of continuous and smooth fibers with diameters in a range from several tens to several hundreds nanometers were successfully produced *via* electrospinning of starch acetate solution.

Key words High-amylose starch acetate,Room-temperature ionic liquid,Homogeneous synthesis,Ultra-fine fiber