

· 研究简报 ·

乙酰丙酮铜(II)引发淀粉与甲基丙烯酸甲酯
接枝共聚合的研究*

田汝川 刘向红

(天津大学化学系, 天津, 邮政编码: 300072)

关键词 淀粉、甲基丙烯酸甲酯、乙酰丙酮铜(II)、接枝共聚

淀粉与丙烯酸酯类单体的接枝共聚物有可能作为生物降解塑料^[1,2], 而被应用于农业、医药及食品等各个方面。因此寻求价廉、高效的引发剂, 以用于引发淀粉与烯类单体的接枝共聚, 已引起了人们的极大兴趣。

过渡金属离子与 β 二酮的配合物, 如乙酰丙酮铁(III)、乙酰丙酮锰(III)、乙酰丙酮铜(II)等是一类引起注目的新型引发剂, 已在羊毛^[3,4,5,6]、蚕丝^[7,8]、纤维素^[9,10]等天然大分子的接枝共聚反应中被采用。笔者以乙酰丙酮铜(II)-三氯乙酸($\text{Cu}(\text{acac})_2$ -TCA)为引发体系, 引发淀粉与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的接枝共聚反应, 系统地考察了各种反应条件对接枝率和接枝效率的影响, 并初步讨论了造成这些影响的原因。结果表明, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -TCA 用于淀粉与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚, 引发效能较高, 是一种良好的引发体系。

1. 实验方法

(1) 材料与药品 玉米淀粉, 天津市红旗淀粉厂产品; 甲基丙烯酸甲酯, 分析纯, 精馏收集 $100.6 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 馏分; 乙酰丙酮, 分析纯; 氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯; 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 分析纯; 三氯乙酸, 分析纯; 其它药品及溶剂也均为分析纯。

(2) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 的合成 取 0.01mol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.06mol $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 10ml 水中。在反应器中, 加入配制好的 CuCl_2 溶液及 0.045mol 乙酰丙酮和 40ml 甲醇。在强烈搅拌下, 缓慢滴加 CH_3COONa 溶液, 加热 15min 。冷却至室温待结晶析出。过滤、水洗、石油醚洗后, 真空干燥。产品通过元素分析和红外光谱鉴定。

(3) 接枝共聚物的制备 在三口烧瓶中加入淀粉和二次蒸馏水, 于 85°C 糊化 30min , 糊化后的淀粉于室温下, 在 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -TCA 溶液中预浸泡 3h 。升温至聚合温度($\pm 1^\circ\text{C}$), 通 N_2 , 加入 MMA。反应到预定时间, 加入阻聚剂以终止反应。用乙醇沉淀出反应产物, 过滤、真空干燥, 得粗接枝产品。

将粗产品在 90°C 水中回流 3h , 以除去未参加反应的淀粉, 沉淀、过滤、真空干燥至恒重。

将一定量除去淀粉后的粗产品置于索氏萃取器中, 以丙酮为萃取液, 回流萃取 48h ,

* 1990年7月24日收到; 国家自然科学基金资助项目。

以除去均聚物 PMMA。分离纯接枝物和均聚物,真空干燥至恒重。

取 2g 纯接枝物分散于 100ml 1mol/l HCl 中, 110℃ 加热回流 3h, 得到的接枝侧链物沉淀用二次蒸馏水洗净, 真空干燥至恒重。

再取 2g 纯接枝物分散于 100ml 水中, 加入 0.1g α -淀粉酶, 于 pH = 6.5, 65℃ 时, 液化 3h; 继之加入 0.1g 糖化酶, 调节 pH = 4.5, 于 55℃ 再反应 3h。得到的接枝侧链物沉淀用二次蒸馏水洗净, 真空干燥至恒重。

将纯接枝共聚物、酸解和酶解侧链物、纯 PMMA 分别与溴化钾压片, 用 Perkin-Elmer 783 型红外吸收光谱仪测定它们的吸收光谱(图略)。结果发现接枝共聚物在 570、750、850 cm^{-1} 处出现淀粉的特征吸收峰, 同时在 1740 cm^{-1} 处出现 >C=O 的特征吸收峰; 而酸解和酶解侧链物与纯 PMMA 的红外光谱图相同, 仅在 1740 cm^{-1} 处出现 >C=O 特征吸收峰, 淀粉的特征吸收峰基本消失。由此证明, 实验中的酸解条件, 可以保证淀粉骨架水解完全。

(4) 接枝侧链平均分子量 ($\bar{M}_n$) 的测定称取 0.1000g 接枝侧链 PMMA, 溶于 100ml 丙酮中, 在 25℃ 下用乌氏粘度计测定粘度, 并根据 Mark-Houwink 方程式 $[\eta] = K\bar{M}_n^\alpha$ (25℃ 时, $K = 9.6 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.69^{[11]}$) 计算接枝侧链的 $\bar{M}_n$ 。

(5) 接枝率 (PG) 和接枝效率 (GE) 的计算

$$\text{PG}(\%) = \frac{\text{接枝侧链聚合物总重}}{\text{原淀粉重}} \times 100$$

$$\text{GE}(\%) = \frac{\text{接枝侧链聚合物总重}}{\text{接枝侧链聚合物总重} + \text{均聚物总重}} \times 100.$$

2. 引发剂浓度对接枝的影响

固定淀粉浓度 $[\text{AGU}] = 0.220$ (mol/l), 单体浓度 $[\text{MMA}] = 0.805$ (mol/l), 三氯乙酸浓度 $[\text{TCA}] = 5.0 \times 10^{-3}$ (mol/l), 使乙酰丙酮铜 (II) 浓度 $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ 在 $(5.0 - 8.0) \times 10^{-3}$ (mol/l) 范围内变化, 在 50℃ 下反应 3h。由图 1 可以看出, 当 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 在

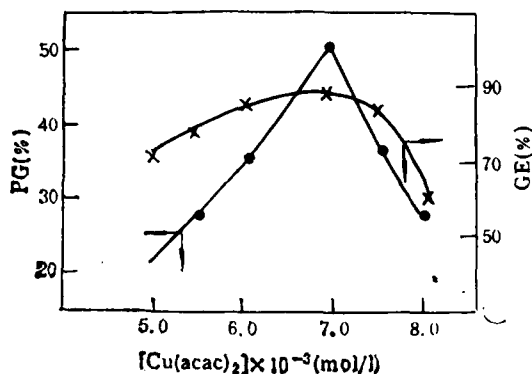


图 1 引发剂浓度与接枝率和接枝效率的关系

浓度增加而增加, PG 和 GE 呈上升趋势。当 $[\text{Cu}(\text{acac})_2] > 7.0 \times 10^{-3}$ (mol/l), 若再

低浓度时, 随着 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 浓度增加, PG 和 GE 都明显上升, 直至达到极大值; 而当 $[\text{Cu}(\text{acac})_2] > 7.0 \times 10^{-3}$ (mol/l) 时, PG 和 GE 趋于下降。这是由于当 $[\text{Cu}(\text{acac})_2] < 7.0 \times 10^{-3}$ (mol/l) 引发剂浓度的增加, 初级自由基的浓度也随之增加 ($\text{Cu}(\text{acac})_2 \rightleftharpoons \text{acac} \cdot (\text{R} \cdot) + \text{Cu}(\text{acac})$), 并主要贡献于引发淀粉骨架自由基的产生 ($\text{Starch-OH} + \text{R} \cdot \xrightarrow{k} \text{Starch-O} \cdot + \text{RH}$)。故接枝反应速率随 $\text{Cu}(\text{acac})_2$

增大 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 浓度, 将会加剧均聚, 并使链终止速率和淀粉骨架自由基氧化速率增加, 故 PG 和 GE 相应降低。

3. 单体浓度对接枝的影响

使 $[\text{AGU}] = 0.220 \text{ (mol/l)}$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 7.0 \times 10^{-3} \text{ (mol/l)}$, $[\text{TCA}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ (mol/l)}$ 不变, 改变单体浓度 $[\text{MMA}] = 0.5365 \sim 0.9389 \text{ (mol/l)}$, 在 50°C 下反应 3h。图 2 表明, 当 MMA 在低浓度时, 随着 MMA 浓度增加, PG 和 GE 持续增加, 在 $[\text{MMA}] = 0.805 \text{ (mol/l)}$ 时, PG 和 GE 达极大值, 若再增大 MMA 浓度 PG 和 GE 反而下降。这是由于在 MMA 浓度较低时, MMA 浓度的增加, ①有利于乙酰丙酮-单体

初级自由基的形成: $\text{Cu}(\text{acac})_2 \xrightleftharpoons{\text{MMA}} (\text{acac})\text{M} \cdot (\text{R} \cdot) + \text{Cu}(\text{acac})$; ②单体向增长的链活

性点扩散速率增加; ③凝胶效应增大。以上原因均导致 PG 和 GE 增加。但当 $[\text{MMA}] > 0.805 \text{ (mol/l)}$, 再进一步增加 MMA 浓度, 则又有利于均聚物生成, 故 PG 和 GE 都相应下降。

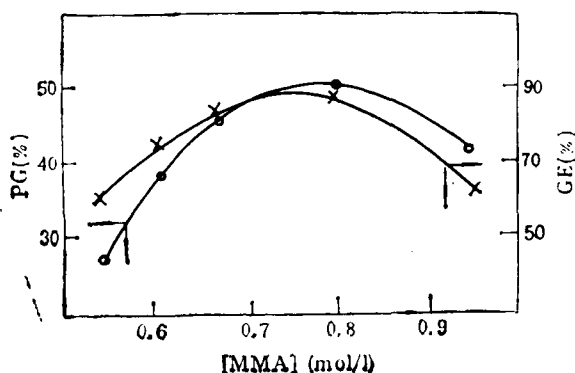


图 2 单体浓度对接枝率与接枝效率的关系

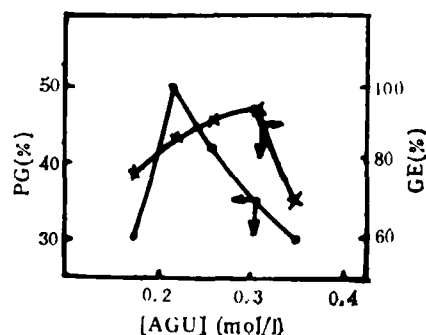


图 3 淀粉浓度对接枝率与接枝效率的关系

4. 淀粉浓度对接枝的影响

在 $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 7.0 \times 10^{-3} \text{ (mol/l)}$, $[\text{TCA}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ (mol/l)}$ 和 $[\text{MMA}] = 0.805 \text{ (mol/l)}$ 不变的条件下, 改变 $[\text{AGU}] = 0.150 \sim 0.400 \text{ (mol/l)}$, 在 50°C 反应 3h。如图 3 所示, 当 $[\text{AGU}] = 0.220 \text{ (mol/l)}$, PG 达极大值, $[\text{AGU}] = 0.309 \text{ (mol/l)}$, GE 达最大值。因 $[\text{AGU}] < 0.220 \text{ (mol/l)}$ 时, 接枝侧链重量增加幅度大于投料淀粉量增加幅度, 故 PG 随淀粉浓度增加而加大; 而当 $[\text{AGU}] > 0.220 \text{ (mol/l)}$, 接枝侧链重量增加幅度小于投料淀粉量的增加幅度, 故 PG 随之下降。由于此时均聚反应速率受淀粉浓度变化影响较小, 故 GE 随 $[\text{AGU}]$ 增加而增大。但当 $[\text{AGU}] > 0.309 \text{ (mol/l)}$ 时, 因此时体系粘度增大, 接枝聚合反应受阻, 加之淀粉大分子自由基过剩也会相互终止, 引起 PG 和 GE 同时下降。

5. 酸种类及酸浓度对接枝的影响

(1) 酸种类的影响

在 $[AGU] = 0.220(\text{mol/l})$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 7.0 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$, $[\text{MMA}] = 0.805(\text{mol/l})$ 和 $[\text{酸}] = 5.0 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$ 不变的条件下, 分别考察三氯乙酸、一氯乙酸和高氯酸在 50°C 反应 3h 的接枝效果。如表 1 所示, 在同等条件下, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -TCA 体系的引发效能最高。这可能如 Hebeish 和 Simpson 等^[5,6]所指出的: TCA 能与 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 形成配合物, 此配合物又进一步分解产生 $\text{Cl}_3\text{C} \cdot (\text{R} \cdot)$ 和 $\text{CCl}_3\text{COO}^-(\text{R} \cdot)$ 自由基, 此初级自由基也参与了引发淀粉骨架自由基的生成。其反应式如下:

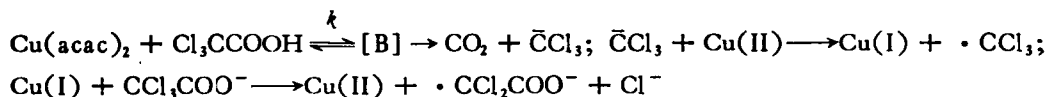


表 1 酸种类对接枝的影响

酸 种 类	三氯乙酸	一氯乙酸	高 氯 酸
PG(%)	50.6	15.8	21.3
GE(%)	88.0	66.4	76.5

(2) TCA 浓度的影响

固定各种反应条件不变, 仅改变 $[\text{TCA}] = 2.50-15.0 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$ 。如图 4 所见, TCA 的最佳浓度为 $5.00 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$ 。这是由于 TCA 浓度增大时, H^+ 离子浓度也随之增大, H^+ 离子有助于 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -TCA 配合物分解, 使 $\text{acac} \cdot (\text{R} \cdot)$ 、 $\cdot\text{CCl}_3(\text{R} \cdot)$ 和 $\cdot\text{CCl}_2\text{COO}^-(\text{R} \cdot)$ 等初级自由基浓度增加, 故 PG 和 GE 也都相应增大。但 $[\text{TCA}] > 5.00 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$, 再提高 TCA 的浓度, 这时由于① H^+ 可作为自由基的终止剂; ②金属配合物分解过快, 金属离子参与链终止的几率增大; ③导致淀粉骨架的酸解。这些因素均使 PG 和 GE 下降。

6. 反应温度对接枝的影响

使 $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 7.0 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$, $[\text{MMA}] = 0.805(\text{mol/l})$, $[\text{AGU}] = 0.220(\text{mol/l})$, $[\text{TCA}] = 5.0 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$ 不变, 而反应温度在 $40-70^\circ\text{C}$ 范围内变化, 反应 3h。由图 5 可见, 温度在 50°C 时, PG 达最大值, 而 GE 始终随温度升高而降低。这是因为 $< 50^\circ\text{C}$ 时, 升高温度有利于自由基的生成, 淀粉的溶胀能力及单体向淀粉大分子

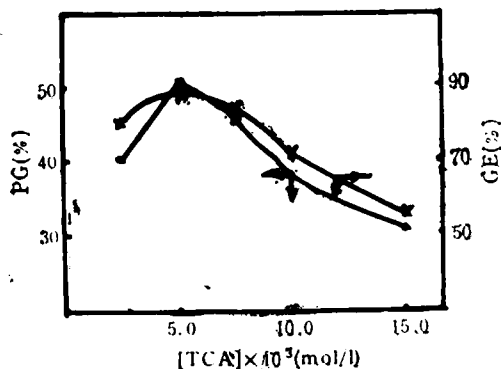


图 4 三氯乙酸浓度对接枝率与接枝效率的关系

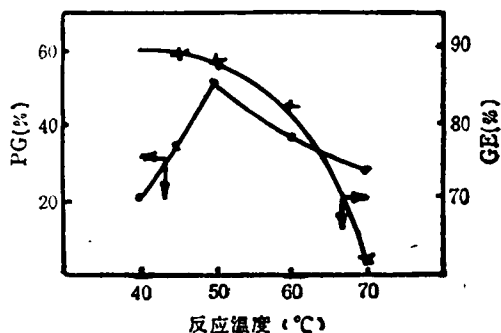


图 5 反应温度对接枝率与接枝效率的关系

的扩散能力都相应提高,故 PG 增大。但是温度 $>50^{\circ}\text{C}$ 后,由于均聚加剧,PG 即随之下降。由图中还可以看出,GE 在 50°C 以前下降平缓,超过 50°C 后,呈陡然下降,说明此时均聚反应已占优势。

7. 单体浓度和引发剂用量对接枝链平均分子量的影响

使 $[\text{AGU}] = 0.220 (\text{mol/l})$, $[\text{TCA}] = 5.0 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 浓度分别为 $6.0 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$ 和 $8.0 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$, $[\text{MMA}] = 0.5365 \sim 0.8718 (\text{mol/l})$ 范围内变化,温度为 50°C , 反应 3h。从表 2 和表 3 中可以看出, MMA 浓度增加,接枝链平均分子量随之升高。这是因为 MMA 浓度增加,淀粉大分子附近供接枝的单体数量增加,同时凝胶效应也增大,致使链增长速率加快,故侧链平均分子量增加。

表 2 $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 6.0 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$ 时, MMA 浓度与侧链分子量的关系

$[\text{MMA}] (\text{mol/l})$	0.5365	0.6036	0.6706	0.8047	0.8718
侧链分子量 $\bar{M}_n$	202,100	350,900	484,800	596,700	627,300
PG(%)	18.0	22.5	29.1	35.0	32.2
GE(%)	57.3	77.0	81.0	84.9	64.5

表 3 $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 8.0 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$ 时, MMA 浓度与侧链分子量的关系

$[\text{MMA}] (\text{mol/l})$	0.5365	0.6036	0.6706	0.8047	0.8718
侧链分子量 $\bar{M}_n$	187,000	264,700	325,000	404,600	447,500
PG(%)	13.3	20.1	26.5	28.4	25.1
GE(%)	41.0	55.2	59.1	61.9	57.3

从表中还可看出,引发剂用量高时,侧链平均分子量相对较低。这可能是因引发剂用量高时,淀粉大分子上引发的活性点数目增加,在单体浓度一定时,每个接枝点上可接枝的单体数相应较少,同时引发剂对链的终止趋势也增加,致使链增长速率降低,故接枝侧链平均分子量相应下降。

参 考 文 献

- [1] Dennenberg R. J., Bothast R. J., Abbott T. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22, 459.
- [2] Whistler R. L., Bemiller J. M., Paschall E. F., *STARCH: Chemistry and Technology*, Academic Press, Inc. 2nd Ed., London, 1984, 403.
- [3] Samal S., Nayak P. L., Sahu G., *J. Macromol. Sci-chem.*, 1981, A, 16(7), 1309.
- [4] Misra B. N., Rawat B. R., *J. Macromol. Sci-chem.*, 1984, A, 21(4), 495.
- [5] Hebeish A., Bendak A., Kantouch A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, 15, 2733.
- [6] Simpson W. S., Pelt W. V., *J. Text Inst.*, 1967, 58, T316.
- [7] Samal R. K., Dash P. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 2221.
- [8] Samal S., Sahu G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 3283.
- [9] Nayak P. L., Lenka S., Tripathy A. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1413.
- [10] Misra B. N., Pande C. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1973, 11, 2369.
- [11] Valles R. J., Otzingen M. C., Lewis D. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, 4, 92.

GRAFT COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE ONTO STARCH USING ACETYLACETONATE COPPER (II) COMPLEX

TIAN Ruchuan, LIU Xianghong

(Department of chemistry, Tianjin University, Tianjin, Post code: 300072)

ABSTRACT

In this paper, the graft copolymerization of methyl methacrylate onto starch using acetylacetonate copper (II) complex as initiator was studied. The percentage and efficiency of grafting were investigated by varying the concentrations of initiator, monomer and starch, various acids, trichloroacetic acid, and the reaction temperature. By varying these reaction parameters, the percentage and efficiency of grafting could be adjusted effectively.

Key words Starch, methyl methacrylate, Acetylacetonate copper (II), Graft copolymerization