

原位制备淀粉接枝聚乳酸*

龚晴霞 涂克华 王利群**

(浙江大学高分子科学研究所 杭州 310027)

摘要 研究了淀粉与乳酸的原位接枝反应.结果表明,利用乳酸中所含的水先将淀粉糊化,然后在95℃下减压反应,可直接得到淀粉-聚乳酸接枝共聚物.研究发现,上述反应体系中可原位生成丙交酯.该丙交酯的开环聚合是淀粉发生接枝反应的主要原因.利用定量核磁共振等方法对接枝产物的微结构进行了详细的解析.

关键词 淀粉, 乳酸, 接枝共聚

淀粉与可生物降解的脂肪族聚酯的接枝共聚物是近年来广受关注的全生物降解高分子体系^[1-3].该接枝共聚物不仅可以作为淀粉与聚乳酸等可生物降解脂肪族聚酯共混体系的增容剂,还可以单独作为可降解的生物相容性材料应用于生物医药领域.

由于淀粉的羟基与有机酸的羧基反应活性很低,通常无法由直接酯化反应制备淀粉接枝共聚物.迄今为止,淀粉与聚乳酸等脂肪族聚酯的接枝共聚物都是通过纯度较高的交酯或者内酯开环聚合的方法制备得到.最近,我们发现乳酸在温和的受热条件下即可原位生成丙交酯.因此,利用乳酸原料中约20%的水先将淀粉糊化,然后在减压的条件下,直接将淀粉与体系中原位生成的丙交酯进行共聚,可得到淀粉-聚乳酸接枝共聚物(starch-*g*-PLA).本文考察了淀粉在乳酸水溶液中原位熔融接枝反应的机理,并对接枝产物的微结构进行了解析.

1 实验部分

1.1 主要原料

玉米淀粉,天津茂源淀粉厂生产.辛酸亚锡 Sn(Oct)₂,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司.乳酸,分析纯,含水量约为20%,杭州双林化工试剂厂.

1.2 合成方法

1.2.1 Starch-*g*-PLA 接枝共聚物的制备 将一定配比的淀粉与乳酸加入三颈瓶中,在搅拌下升温至80℃.待淀粉完全糊化后,加入辛酸亚锡 Sn(Oct)₂,抽真空,将反应体系压力逐渐降至100

~150 Pa,再升温至95℃,反应至预定的时间.将釜内反应产物用丙酮浸洗烘干后,溶于适量的二甲亚砜(DMSO)中,在丙酮中沉淀,干燥.反复溶解-沉淀5次以上得到 starch-*g*-PLA 接枝共聚物.反应产物收率为30%~50%.

1.2.2 反应体系中原位生成的丙交酯的测定

将乳酸水溶液加入三颈瓶中,按照1.2.1节的工艺条件反应,分别于5 h、7 h、9 h和11 h取样,对各反应时间段的样品进行高效液相色谱分析.

1.3 表征

1.3.1 红外光谱分析 产物溶解于DMSO中,在NaCl盐片上涂膜,完全干燥后测试.仪器为Bruker Vector22.

1.3.2 核磁共振波谱分析 以DMSO-*d*₆为溶剂,TMS为内标,测试温度为60℃.仪器为Avance DMX-500.

1.3.3 高效液相色谱分析 以乙腈/水(30/70(V/V))作为流动相,流速为1.0 mL/min,在紫外波长254 nm处检测,仪器为日本岛津高效液相色谱系统,由LC-10VP双泵、C₁₈反相色谱柱(DiamasilTM C₁₈, 5-μm pore size, 250 × 4.6 mm)以及紫外检测器组成.先由高纯度的丙交酯得到浓度-峰面积的标准曲线,通过比对计算得到产物中丙交酯的含量.

2 结果与讨论

2.1 淀粉与乳酸原位接枝共聚的确定

采取有效的提纯方法,将反应产物中的乳酸均聚物与淀粉-聚乳酸接枝共聚物分离,是验证接枝反应发生的重要步骤.本文以淀粉/乳酸均聚物

的共混物为模型,分别对比了溶剂抽提和反复溶解-沉淀两种分离方法.结果表明,经过3次反复溶解-沉淀分离后,即使是包裹在淀粉颗粒内的聚乳酸,也能被有效地除去.尽管溶剂抽提法也能够有效地除去乳酸均聚物,但是同时导致较高接枝度的共聚物的损失.

利用上述溶解-沉淀法对淀粉与乳酸接枝共聚反应产物进行5次沉淀处理后,对提纯的样品进行红外光谱分析.与原淀粉的谱图比较(图1a),淀粉与乳酸原位反应产物的红外光谱中(图1b,1c)显现聚乳酸特征的羰基吸收峰(1745 cm^{-1})以及甲基吸收峰(2990 cm^{-1}).对产物的核磁(NMR)分析同样验证了接枝共聚物的生成(见2.3节).因此,通过上述合成方法,可以得到淀粉与聚乳酸的接枝共聚物.同时,通过改变反应时间,可以方便地调控共聚物的接枝度.以次甲基吸收峰为基准,将反应5 h及反应13 h的 starch-g-PLA 共聚物谱图中的甲基吸收峰和羰基吸收峰与谱图中次甲基吸收峰进行比较,发现反应13 h的共聚物谱图中(图1c)的甲基吸收峰和羰基吸收峰的相对峰强都明显增强.结果表明随着反应时间的延长,共聚物中 LA 的接枝度增加.本文

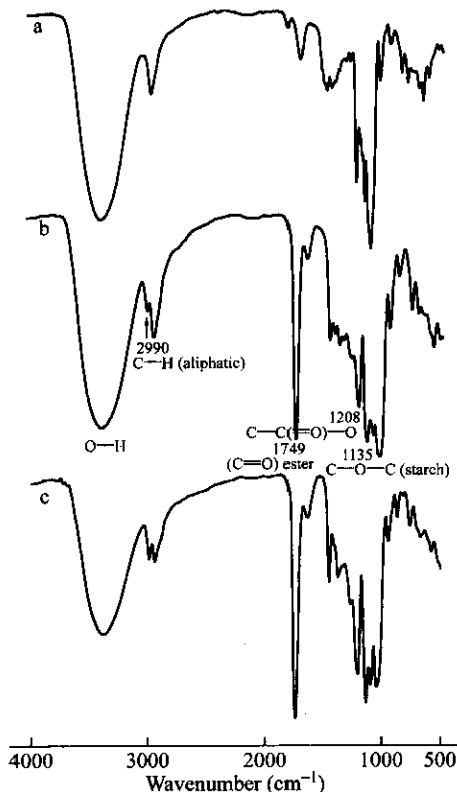


Fig. 1 FTIR spectra of starch (a), and starch-g-PLA reacted with different durations: 5 h (b) and 13 h (c)

2.3 节的核磁(NMR)谱给出了与红外定性结果一致的定量计算结果.

2.2 淀粉与乳酸原位熔融接枝共聚反应的机理

淀粉的羟基与有机酸的羧基之间反应活性很低,因此淀粉与乳酸直接缩合聚合反应的可能性很小.为了进一步证明这一点,我们对与乳酸结构十分相似的丙酸实施了相同的反应过程.对反应物系的仔细分析,未发现丙酸与淀粉发生缩合反应的迹象.基于该模型化合物的反应结果,我们认为,乳酸亦不可能在相同的条件下与淀粉发生直接的缩合反应.因此我们推测,如果在本文所采用的反应条件下若有丙交酯生成,则该原位生成的丙交酯即可通过开环聚合反应接枝到淀粉链上.据此判断,我们用高效液相色谱对乳酸在相同反应条件下的产物进行了跟踪.结果表明,在本文所采用的温和反应条件下,确实有丙交酯生成,而且在一定的时间内,丙交酯的浓度随着反应时间的延长而增加(图2).已有的研究表明,在辛酸亚锡和含羟基共催化剂的作用下,丙交酯通过共催化剂中的羟基引发,发生开环聚合得到聚乳酸^[4-6].因此,在淀粉与乳酸的熔融接枝聚合反应中,淀粉上的羟基起共催化剂的作用.在辛酸亚锡的催化作用下,淀粉与原位生成的丙交酯通过开环聚合,产生 starch-g-PLA 接枝共聚物. Starch-g-PLA 接枝共聚物的¹³C-NMR 核磁共振波谱显示,接枝的 LA 链以羟基为其端基.因此,淀粉引发原位生成的丙交酯的接枝反应是通过丙交酯的酰氧键断裂而导致的开环聚合.

2.3 Starch-g-PLA 接枝共聚物微结构解析

图3和图4分别为淀粉与乳酸原位熔融接枝聚合反应产物的¹H-NMR 和¹³C-NMR 核磁共振波谱.结果表明,产物中均显现聚乳酸单元的特征质子共振峰($\delta = 1.47$ 和 5.19 处的 $-\text{CH}_3$ 和 $=\text{CH}-$ 质子的共振峰),以及分别对应于聚乳酸的 $-\text{CH}_3$ 、 $=\text{CH}-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 的¹³C 原子的共振峰($\delta = 16.5, 67.8$ 和 169.4).因此, NMR 的结果也表明,在本文的反应体系中,确实有淀粉-聚乳酸接枝共聚物生成.

由于在淀粉每个葡萄糖单元上的 C2、C3 和 C6 均有对应的羟基存在,理论上,每一个羟基均可引发丙交酯开环聚合,得到接枝共聚物.事实上,研究表明,在不同的反应中,上述位置的羟基表现出不同的活性^[7,8].因此,仔细解析 starch-g-PLA 共聚物的微结构,可以更深入地认识本文中

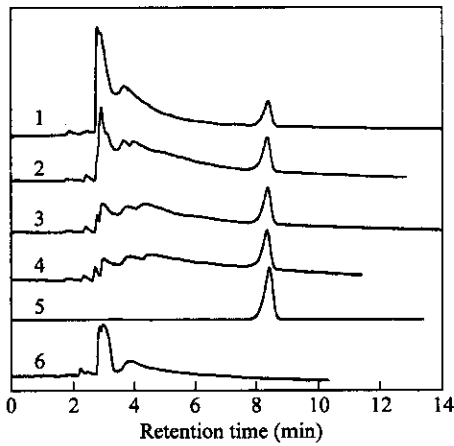


Fig. 2 HPLC spectra of the reacting mixtures at different durations

Curves 1 ~ 4 are the HPLC spectra of the samples within reaction duration of 5 h, 7 h, 9 h and 11 h, respectively. 5 and 6 are that of L-lactide and L-lactic acid, respectively.

原位接枝反应的本质. 乳酸接枝到淀粉主链后, 会导致淀粉链上发生接枝反应位点的碳原子的化学位移发生变化, 因此, 根据 ^{13}C -NMR核磁共振波谱可以对 starch-g-PLA 共聚物的微结构进行解析. 仔细分析 starch-g-PLA 接枝共聚物的 ^{13}C -NMR核磁共振波谱发现, 在接枝共聚物的 ^{13}C -NMR核磁共振波谱中, 除了淀粉与聚乳酸自身特征碳原子的共振峰, 还显现出由于接枝共聚, 而发生位移变化的共聚物中葡萄糖单元上的 C1、C5 和 C6 原子的共振峰 ($\delta = 95.7$ 、68.6 和 62.8). 利用定量 ^{13}C -

NMR核磁共振波谱技术, 对该 C1、C5 和 C6 的 ^{13}C 原子的共振峰峰面积进行分析, 得到淀粉与原位生成的丙交酯的开环聚合反应中淀粉上的羟基活性顺序为 C-6 > C-2 > C-3.

表 1 为 starch-g-PLA 接枝共聚产物的详细的化学位移归属^[7-11].

Table 1 Chemical shift assignments for ^1H and ^{13}C in starch-g-PLA

^{13}C assignment	δ	^1H assignment	δ
C1 ^a	99.9	H1(1-4)	5.09
		H1(1-6)	4.90
C1-s2 ^b	95.7	H1-s2	5.35
C2, C3, C5	70.6 ~ 73.1	H2, H3, H4, H5	3.36 ~ 3.62
C4	78.8		
C5-s6	68.6	H5-s6	3.86
C6	60.4	H6	3.69 ~ 3.60
C6s	62.8	H6s	4.20
Ca, t ^c	173.9		
Ca, i ^d	169.4		
Cb, t	65.7	Hb, t	4.32
Cb, i	67.8	Hb, i	5.19
Cc, t	20.1	Hc, t	1.29
Cc, i	16.5	Hc, i	1.47

^a C1 donates the C-1 carbon at the main residue of starch; ^b C1-s2 means the C-1 carbon in starch adjacent to a substituted C-2 carbon; ^c Ca, t indicates the carbonyl carbon in LA near OH end group; ^d Ca, i donates the main carbonyl carbon in LA

本文还利用定量 ^{13}C -NMR核磁共振波谱技术, 对 starch-g-PLA 接枝共聚物中 LA 的接枝率进行了定量分析. 若定义 starch-g-PLA 接枝共聚物中 LA 侧链的平均长度为接枝共聚物的聚合度

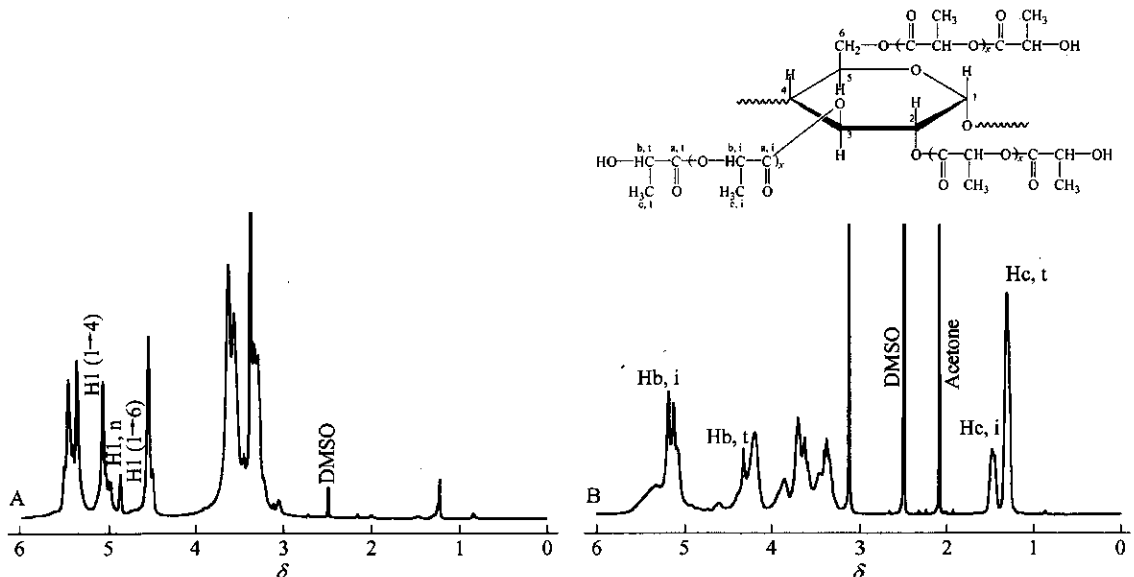


Fig. 3 ^1H -NMR spectra of cornstarch (A), and starch-g-PLA (B) in $\text{DMSO}-d_6$

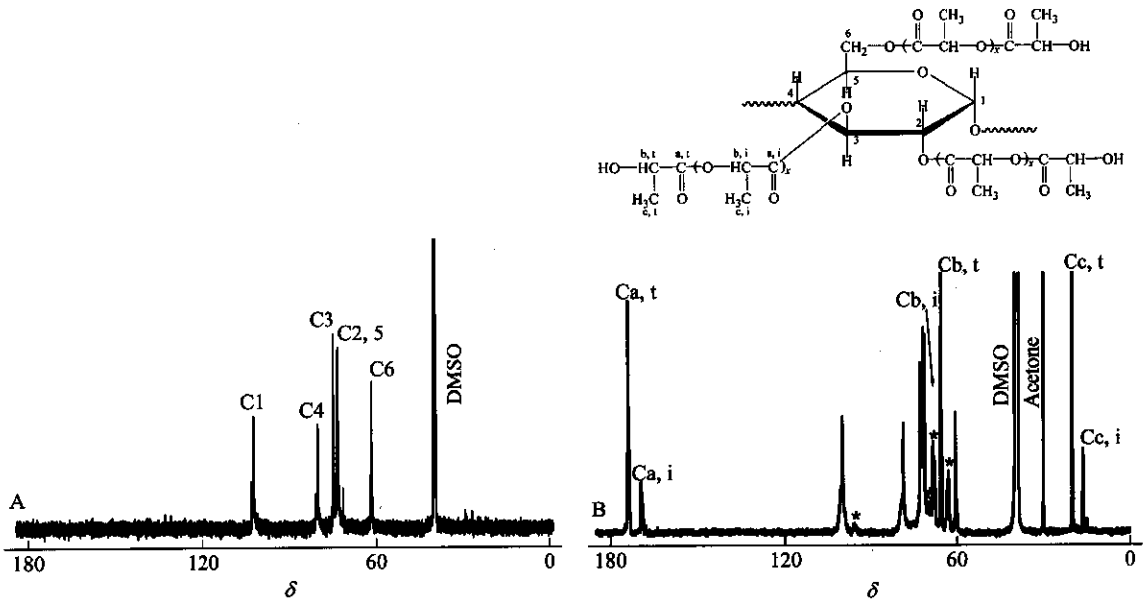


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectra of cornstarch (a) and starch-*g*-PLA (b) in $\text{DMSO-}d_6$

The latter spectrum is taken from quantitative ^{13}C -NMR to obtain the microstructures of starch-*g*-PLA; The additional signals of ring carbon in starch-*g*-PLA are clarified by asterisk.

(*DP*), 则有:

$$DP = \frac{[I(c,t) + (c,i)]}{I(c,t)}$$

其中 $I(c,t)$ 和 $I(c,i)$ 分别为 LA 链端 $-\text{CH}_3$ 的 ^{13}C 的共振峰面积和 LA 链内 $-\text{CH}_2$ 的 ^{13}C 原子的共振峰面积。

如果定义淀粉中每个葡萄糖单元上的羟基被 LA 接枝链取代的个数为接枝共聚物的取代度 (*DS*), 则有:

$$DS = \frac{I(c,t)}{[I(st)/6]}$$

其中 $I(st)$ 为淀粉主链上所有 ^{13}C 原子的共振峰面积。

根据接枝共聚物的聚合度 (*DP*) 以及取代度

(*DS*), 可以得到 starch-*g*-PLA 接枝共聚物中乳酸单元与淀粉中葡萄糖单元的摩尔比 (*MR*), $MR = DS \times DP$, *MR* 也表示接枝到每个葡萄糖单元上的乳酸单元的个数. 对反应 5 h 的 starch-*g*-PLA 接枝共聚物分析, 得到以下结构参数, 平均 LA 的接枝长度为 1.33, 平均每个葡萄糖单元上的羟基被 PLA 接枝链取代的个数为 0.86, 平均接枝到每个葡萄糖单元上的乳酸单元的个数为 1.14. 对反应 13 h 的 starch-*g*-PLA 接枝共聚物分析, 得到以下结构参数, 平均 LA 的接枝长度为 2.02, 平均每个葡萄糖单元上的羟基被 PLA 接枝链取代的个数为 1.56, 平均接枝到每个葡萄糖单元上的乳酸单元的个数为 3.15.

REFERENCES

- 1 Seppälä J, Malin M, Peltonen S, Heikkilä E, Vuorenperä J. US patent, C08L, 6011092. 2000-1-4
- 2 Donabedian D H, McCarthy S P. *Macromolecules*, 1998, 31: 1032 ~ 1039
- 3 Dubois P, Krishnan M, Narayan R. *Polymer*, 1999, 40: 3091 ~ 3100
- 4 Korhonen H, Helminen A, Seppälä J V. *Polymer*, 2001, 42: 7541 ~ 7549
- 5 Kricheldorf H R, Sauders I K, Stricker A. *Macromolecules*, 2000, 33: 702 ~ 709
- 6 Cai Qing (蔡晴), Bei Jianzhong (贝建中), Wang Shenguo (王身国). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, (5): 719 ~ 725
- 7 Arranz F, Chaves M S, Riofrio A. *Polymer*, 1987, 28: 1829 ~ 1832
- 8 Heins D, Kulicke W M, Käuper P, Thielking H. *Starch/Stärke*, 1998, 50(10): 431 ~ 437
- 9 Nilsson G S, Bergquist K E, Nilsson U, Gorton L. *Starch/Stärke*, 1996, 48(10): 352 ~ 357
- 10 Hiltunen K, Härkönen M, Seppälä J V, Väänänen T. *Macromolecules*, 1996, 29: 8677 ~ 8682

11 Largnel B, Bliard C, Massiot G, Nuzillard J M. Carbohydr Res. 1997, 298:251 ~ 260

in situ GRAFT COPOLYMERIZATION OF STARCH WITH LACTIC ACID

GONG Qingxia, TU Kehua, WANG Liquan

(Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The biodegradable starch graft copolymer, starch-*g*-poly(lactic acid) (starch-*g*-PLA), was directly produced by *in situ* graft copolymerization of cornstarch with lactic acid using stannous 2-ethyl hexanoate [Sn(Oct)₂] as catalyst. The procedure of the grafting reaction was elucidated, based on the HPLC analysis, as the ring-opening polymerization (ROP) from starch surface of the small amounts of lactide produced *in situ* in the reaction system. Analysis of ¹³C-NMR spectra indicated that ROP of lactide was taken place through acyl-oxygen cleavage co-initiated by hydroxyl group at glucopyranan unit, yielding PLA grafts with a hydroxyl terminus. ¹H- and ¹³C-NMR spectra were employed to assign the characteristics resonances of the copolymer. The positions of lactyl units at the glucopyranan ring as well as the corresponding distribution are determined. The *DS* values of the graft copolymer calculated based on ¹³C-NMR spectra of starch ring carbons are identical to those of carbonyl carbons in LA moieties. The reactivity of hydroxyl groups at glucopyranan rings decreases in the order of C-6 > C-3 > C-2, while the average length of PLA grafts increases in the order of C-3 < C-6 < C-2. The phenomena are proposed as a result of the difference of the steric hindrance of hydroxyl groups at glucopyranan units in starch. It was found that the grafted PLA length increased slightly with prolonging the reaction duration. The average length of PLA grafts was 1.33 for 5 h reaction, and that reached to 2.02 when the reaction duration increased to 13 h.

Key words Starch, Lactic acid, Graft copolymerization