

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以分散聚合法合成具有生物分解性的接枝共聚合體以及其應用 The Synthesis of Biodegradable, Graft Copolymers by Dispersion Polymerization and Their Applications

計畫編號：NSC 88-2216-E-002-039-

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：邱文英 台灣大學材料科學與工程學研究所

共同主持人：董崇民 明志技術學院化工系

一、中文摘要

本實驗利用硝酸銨銻起始幾丁質與醋酸乙烯酯之分散相聚合反應。以丙酮純化聚合反應產物後，計算不同反應條件下，接枝共聚合體的接枝比值及接枝效率，並利用穿透式電子顯微鏡及掃描式電子顯微鏡來觀察接枝共聚合物之形態。實驗結果顯示，反應初期傾向於在幾丁質上進行接枝反應，接枝比值與接枝效率均會上升，當接枝量達到一定值時，反應會開始傾向於醋酸乙烯酯單體的乳化聚合反應，使得接枝比值只能達到一定值，接枝效率也因而開始下降。

關鍵詞：接枝共聚合體，幾丁質，醋酸乙烯酯，硝酸銨銻，分散聚合。

Abstract

Graft polymerization of vinyl acetate onto chitin was carried out with a redox initiator, cerium ammonium nitrate. The grafting ratio and grafting efficiency thus were calculated from the weight balance. Experimental results indicated that at initial stage of reaction, GR and GE both increased with time. After that, GR reached a constant value, yet GE started to decrease.

Keywords: graft copolymer, chitin, vinyl acetate, cerium ammonium nitrate

二、緣由與目的

幾丁質(chitin)，又稱甲殼素，是一種

由乙醯葡萄糖以 -1, 4 鍵結而成的生物聚合體；此結構與纖維素十分相似，唯一不同處在於 C-2 處所接為 N-乙醯胺基或是胺基(Glu-NHCOCH₃ 或 Glu-NH₂)(1-2)。幾丁質與生物體細胞有良好的相容性，幾乎無毒性，又具有生物可分解性，在市場應用上有非常大的潛力。本研究是以硝酸銨銻(Ce(NH₄)₂(NO₃)₆)為起始劑，將醋酸乙烯酯單體(VAc)接枝到幾丁質上，形成接枝共聚合體；藉者聚醋酸乙烯酯(PVAc)的低玻璃轉移溫度和鏈柔軟性，來改善天然幾丁質的硬、脆等不易加工的性質。另外，可以利用醇解過程，將接枝的聚醋酸乙烯酯鏈轉變成為具有生物分解性的聚乙烯醇，來維持本材料的高度生物分解能力。

三、實驗方法

將幾丁質(CN)與去離子水(200 ml)混合，加入反應器，通入氮氣，攪拌轉速為 300 rpm，並升溫至反應溫度。加入硝酸銨銻(CAN)水溶液(50ml)，5 分鐘之後再加入醋酸乙烯酯單體(VAc)，經過一定反應時間後，烘乾稱重，以測其接枝比值(GR%)、接枝效率(GE%)及轉化率(X%)。

$$GR \% = (\text{接枝 PVAc 重} / \text{幾丁質重}) \times 100$$

$$GE \% = (\text{接枝 PVAc 重} / \text{PVAc 總重}) \times 100$$

$$X \% = (\text{PVAc 總重} / \text{VAc 單體用量}) \times 100$$

以示差掃描卡計(DSC)觀察接枝共聚合體的熱轉移性質。利用傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)觀察個別官能基的變化。以穿透式和掃描式電子顯微鏡觀察樣品形態。

表一 反應系統的反應物組成

Sample	C15V30	C20V30	C15T60
CN (g)	15	20	15
VAc (g)	30	30	30
CAN (g)	2.959	2.959	2.959
H ₂ O (g)	250	250	250
T (°C)	40	40	60

四、結果與討論

圖一為幾丁質-聚醋酸乙烯酯接枝共聚體的 FTIR 光譜圖。其中 1659 及 1555 cm^{-1} 分別為幾丁質乙基醯胺的 Amide I (C=O 拉伸振動) 及 Amide II (N-H 彎曲振動) 之吸收；而接枝的聚醋酸乙烯酯則在 1745 cm^{-1} 有 C=O 之特性吸收峰。接枝共聚體明顯的同時含有幾丁質及聚醋酸乙烯酯的特性吸收峰。圖二為純聚醋酸乙烯酯、幾丁質、和接枝共聚體的 DSC 圖。純聚醋酸乙烯酯的玻璃轉移溫度(T_g)約在 30 °C。幾丁質則在 60 °C 至 180 °C 之間有一明顯的寬廣吸熱峰，造成此吸熱峰的因素除了幾丁質的吸濕水份受熱蒸發外，主要還是本身氫鍵結構的破壞。在接枝共聚體的 DSC 圖上則可以同時觀察到聚醋酸乙烯酯的玻璃轉移溫度和幾丁質的特性吸熱峰。另外我們也發現到在接近 200 °C 時，有一個新的狹窄放熱峰。此我們推斷此放熱峰是由於殘留的起始劑(Ce^{4+})於高溫下對幾丁質的氧化放熱反應。

圖三為 C15V30 系統的 GE 和 GR 對反應時間的關係。由圖中可知接枝效率只在反應初期達到最高，隨後即明顯的下降，降至一穩定的值後再緩慢地上升。由於幾丁質並不溶解於水，因此初步認為接枝聚合反應是在幾丁質顆粒的表面進行。在反應初期，由於有大量的新鮮表面，因此接枝聚合反應並不會小於溶液中的醋酸乙烯酯乳化聚合反應。但是隨著反應的進行，溶液中的乳化顆粒漸漸增多，乳化聚合開始大於接枝聚合，因此接枝效率達到一極大值後，即開始下降。

圖四及圖五是改變幾丁質含量下，對 GE 及 GR 值之影響。當幾丁質相對含量增加，表面起始接枝反應速率因而也會增加，造成反應初期的接枝效率的增加。雖然接枝之聚合體量增加，但是以單位幾丁質質量計算的接枝比值在反應初期並無太大之不同。在反應一小時後，幾丁質含量較少之系統在反應後期反而有較高之接枝比值。圖六及圖七為改變反應溫度下，GE 及 GR 對反應時間之關係圖。由圖中可知高溫較有利於溶液中醋酸乙烯酯的單聚合反應，而對幾丁質表面的接枝聚合反應沒什麼影響。

本實驗所使用的金屬鈰離子(Ce^{4+})起始劑容易在多醣類之鏈上行氧化還原起始反應，進而在多醣鏈上產生接枝聚合反應。但是我們也同時觀察到溶液中由於醋酸乙烯酯的乳化聚合反應而產生的乳膠顆粒。圖八為反應四小時後的穿透式電子顯微鏡圖，圖中較大顆粒為幾丁質，在幾丁質顆粒表面可以看到一層較淺顏色的聚醋酸乙烯酯；而在幾丁質顆粒周圍則可以看到許多較小的乳膠顆粒，這些乳膠顆粒的平均直徑約 200 nm，和純乳化聚合聚醋酸乙烯酯的顆粒大小相近。我們做了一個在沒有幾丁質存在下，以鈰離子起始醋酸乙烯酯在水中的聚合反應；結果發現鈰離子的確可以起始醋酸乙烯酯在水中的聚合反應，但是單體轉化率並不高，兩個小時後，轉化率值不會超過 40 %，同時聚合體呈現塊狀沈澱。這些結果顯示幾丁質存在下會有安定的聚醋酸乙烯酯乳膠顆粒和較高的單體轉化率。經由表面電位測定，這些乳膠顆粒的表面電位為正值，我們因而懷疑在反應過程中有部份幾丁質澎潤溶解出來，而這些溶解出來的幾丁質在酸性溶液中是帶正電荷，同時具有疏水基和親水基，因此可以扮演著界面活性劑的角色。圖九為反應初期的溶液狀態的穿透式電子顯微鏡圖，我們發現幾丁質顆粒表面有纖維狀物質的產生，這表示幾丁質在經過硝

酸銻熱水處理後，會有部份的幾丁質纖維脫離表面，也會有微量的幾丁質溶解出來。這些溶解出來的幾丁質除了扮演界面活性劑的角色，穩定乳膠顆粒外；也可以和銻離子作用而產生自由基，進而成核成長，兩者作用都可以增加乳膠顆粒數目，而增加了聚合反應速率。有關幾丁質或幾丁聚醯扮演界面活性劑之角色的研究，正在進一步地研究中。圖十為反應後之掃描式電子顯微鏡圖，圖中一些球形顆粒即為以乳化聚合產生的純聚醋酸乙酯。這些乳膠顆粒明顯地附著在含有接枝共聚合體的幾丁質顆粒表面和纖維上，當以大量丙酮清洗後，這些附著的乳膠顆粒都可以洗淨，而留下較為平滑的表面結構。

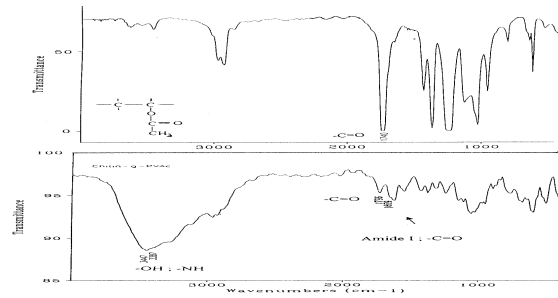
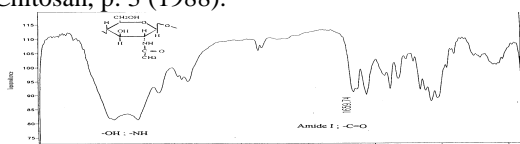
五、計畫成果自評

本實驗利用過渡金屬銻離子來起始醋酸乙酯在幾丁質上的接枝聚合反應。結果發現除了在幾丁質顆粒表面進行的接枝聚合反應外，尚有醋酸乙酯在溶液中的乳化聚合反應。反應初期，接枝聚合反應並不會小於乳化聚合反應。但是隨著反應的進行，溶液中的乳化顆粒漸漸增多，乳化聚合開始大於接枝聚合，因此接枝效率達到一極大值後，即開始下降。幾丁質的存在不僅可以維持乳膠顆粒的穩定，而且增進了聚合反應速率。

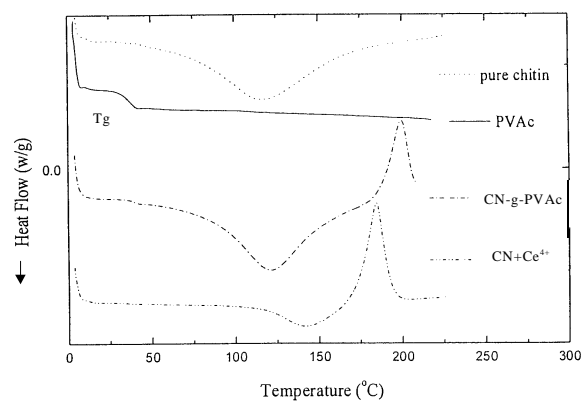
本計畫完成了(1)幾丁質-聚醋酸乙酯接枝共聚合體的合成；(2)闡明了反應機構；(4)不同反應條件下，對其反應動力的影響。大致符合計畫目標。

六、參考文獻

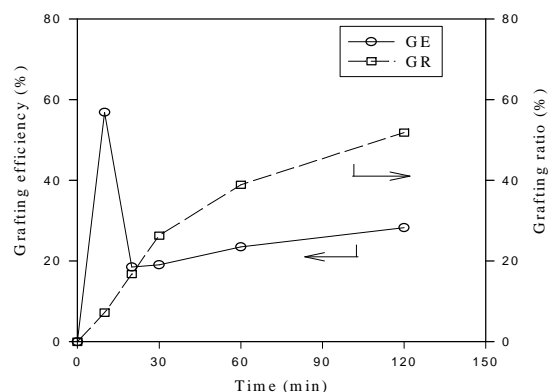
1. M. Nakajima, K. Atsumi and K. Kifune, "Advances in Chitin and Chitosan", C. J. Brine ed., Elsevier Applied Science, London (1992).
2. C. Jeuniaux, "Chitin and Chitosan", Proceedings from the 4th International Conference on Chitin and Chitosan, p. 3 (1988).



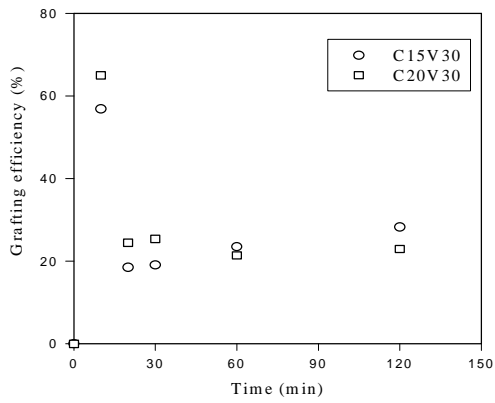
圖一 幾丁聚醯、聚醋酸乙酯、接枝共聚合體的 FTIR 光譜圖



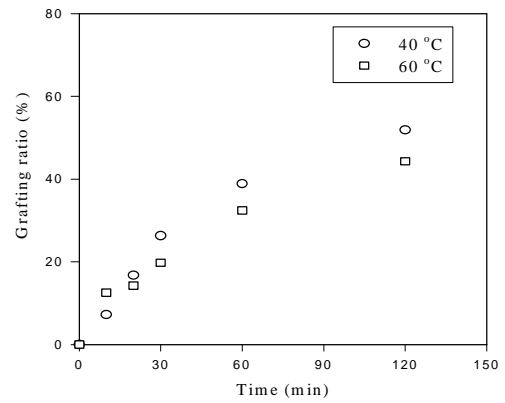
圖二 幾丁質、PVAc、接枝共聚合體及幾丁質/ Ce^{4+} 混合物的 DSC 圖



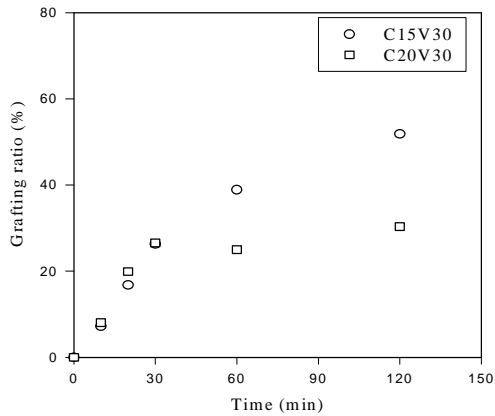
圖三 C15V30 反應系統的接枝效率(GE)和接枝比值(GR)對時間的關係



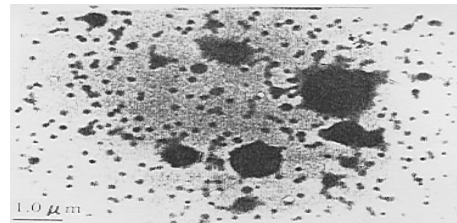
圖四 改變幾丁質含量，接枝效率(GE)對時間的關係



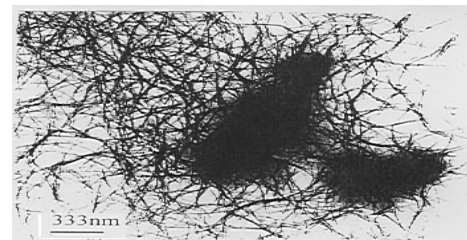
圖七 改變幾丁質含量，接枝比值(GR)對時間的關係



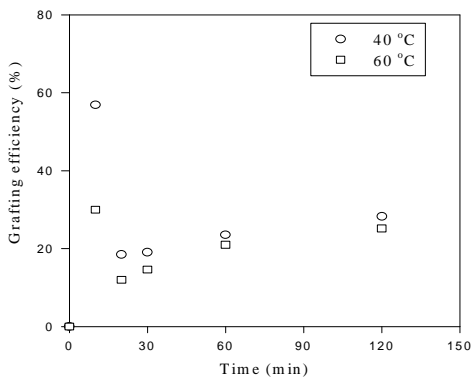
圖五 改變幾丁質含量，接枝比值(GR)對時間的關係



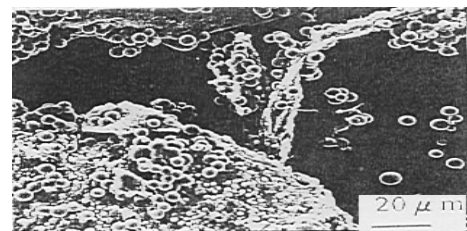
圖八 幾丁質-醋酸乙烯酯聚合反應 4 小時之 TEM 圖



圖九 幾丁質-醋酸乙烯酯聚合反應 3 分鐘之 TEM 圖



圖六 改變幾丁質含量，接枝效率(GE)對時間的關係



圖十 幾丁質-醋酸乙烯酯聚合反應 4 小時之 SEM 圖