

# 行政院國家科學委員會補助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

計畫類別：√ 個別型計畫      整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2216 - E - 002 - 008 -

執行期間： 88 年 08 月 01 日至 89 年 07 月 31 日

計畫主持人：邱文英教授

共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學材料科學與工程學研究所

中 華 民 國 89 年 10 月 15 日

# 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體及其應用

### The Synthesis of Biodegradable, Graft Copolymers by Dispersion Polymerization and Their Applications

計畫編號：NSC 89 - 2216 - E - 002 - 008 -

執行期限：88 年 08 月 01 日至 89 年 07 月 31 日

主持人：邱文英 台灣大學材料科學與工程學研究所

計畫參與人員：董崇民 明志技術學院化工系

e-mail: tmdon@ccsun.mit.edu.tw

#### 一、中文摘要

本研究利用熱裂解型及氧化還原型起始劑，將單體共聚合到幾丁聚醣上；探討不同起始劑及幾丁聚醣的含量，對反應機構、動力及聚合物性質的影響。實驗結果發現由過硫酸鉀(KPS)起始甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合反應為乳化聚合，聚合反應速率隨著幾丁聚醣含量的增加而增加，聚合體的結構為嵌段共聚體。而由硝酸銨鈷(CAN)起始醋酸乙烯酯(VAc)之反應為分散相聚合反應。聚合體的結構為接枝共聚體。兩個系統的顆粒表面都富含帶正電的幾丁聚醣分子鏈。幾丁聚醣不僅參與聚合反應，而且作為界面活性劑。

**關鍵詞：**幾丁聚醣，接枝共聚體，嵌段共聚體，過硫酸鉀，硝酸銨鈷。

#### Abstract

In this study, thermal dissociation initiator and redox initiator were both used to initiate the polymerization of monomer onto chitosan. The reaction mechanism, kinetics, structures and thermal properties of the copolymers were studied. It was found that when potassium persulfate (KPS) was used to initiate the polymerization of MMA onto chitosan, an emulsion was obtained with a block copolymer structure. While cerium ammonium nitrate was used for the polymerization of vinyl acetate onto chitosan, a stable dispersion system was obtained with

a grafted copolymer structure. In both systems, the surface of the latex particles was found to be rich in the chitosan. The chitosan molecules not only took part in the copolymerization, but also served as a role of surfactant, which provided the stability of dispersion particles.

**Keywords:** chitosan, graft copolymer, block copolymer, potassium persulfate, cerium ammonium nitrate

#### 二、緣由與目的

幾丁聚醣是由 N-乙醯葡萄糖胺及葡萄糖胺糖，以 $\beta$ -1,4 鍵結而成直鏈狀的多醣高分子，其結構與纖維素很類似，與纖維素不同之處在於 C-2 位置上所接的是乙醯胺基或是胺基。幾丁聚醣在工業上應用廣泛，舉凡醫藥、生醫材料、保健食品、廢水處理、化妝品、食品添加劑、抗菌纖維等方面，都可利用其不同的特性來製成所需的產品<sup>1-5</sup>。雖然幾丁聚醣具有種種之優點，但是也具有昂貴、溶解性不好、加工困難等缺點。為了改善這些缺點，研究者嘗試將幾丁聚醣作一些化學上的改質。而本研究是以熱裂解型起始劑(過硫酸鉀)及氧化還原型起始劑(硝酸銨鈷)將單體共聚合到幾丁聚醣上。探討不同起始劑及幾丁聚醣的含量，對反應機構、動力及聚合物性質的影響。

#### 三、實驗方法

本實驗所使用的幾丁聚醣，其黏度平均分子量為 680,000，去乙酰度為 86%。單體皆經減壓蒸餾，僅取中期的蒸餾產物。

#### (1) 由 KPS 起始聚合

將不同量的幾丁聚醣溶在醋酸水溶液中，再將反應所需之 MMA 單體加入，而後將玻璃反應槽置於恆溫水浴槽中，加熱攪拌，並通入氮氣，等反應槽中的溫度到達 70°C 時，將 1.08 g 之 KPS 水溶液加入反應槽中，使反應開始進行。

#### (2) 由 CAN 起始聚合

將不同量的幾丁聚醣溶在醋酸水溶液中，再將 5.92 g 之 CAN 加入，通入氮氣，加熱攪拌，升溫至 60°C，再加入反應所需之 VAc 單體，反應兩小時後，即得接枝共聚物之分散水溶液。將分散水溶液倒入鑄膜板中，於烘箱中乾燥，以去除殘留的水分及醋酸。再利用丙酮萃取純 PVAc，以測量接枝比值(GR)、接枝效率(GE%)。

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

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

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

表一 KPS 反應系統的反應物組成

Sample	SM101	SM105	SM110	SM115
CS (g)	1	5	10	15
MMA (g)	100	100	100	100
KPS (g)	1.08	1.08	1.08	1.08
H <sub>2</sub> O (g)	1000	1000	1000	1000
T (°C)	70	70	70	70

表二 CAN 反應系統的反應物組成

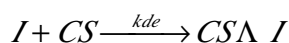
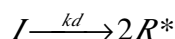
Sample	SE101	SE105	SE110	SE115
CS (g)	0.5	2.5	5	7.5
VAc (g)	50	50	50	50
CAN (g)	5.92	5.92	5.92	5.92
H <sub>2</sub> O (g)	500	500	500	500
T (°C)	60	60	60	60

## 四、結果與討論

#### (1) 由 KPS 起始聚合

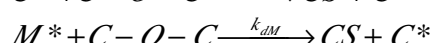
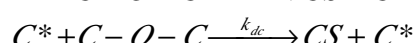
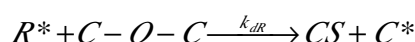
由徐<sup>6</sup>之研究得知在高溫下，過硫酸鉀自由基可以很容易地將幾丁聚醣裂解，因此在利用過硫酸鉀當起始劑，將 MMA 單體共聚合到幾丁聚醣分子鏈上時，MMA 的聚合反應會伴隨著幾丁聚醣分子的裂解反應。在水相中可能發生的反應如下所述：

#### (1) 起始劑之起始反應及去活性反應



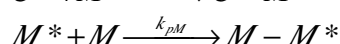
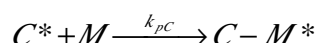
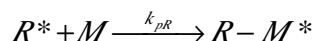
起始劑(I)於水相中由熱分解反應產生自由基(R\*)，而起始劑也會因為和裂解後的幾丁聚醣(CS)作用而使其活性消失。

#### (2) 幾丁聚醣分子裂解反應



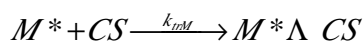
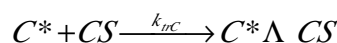
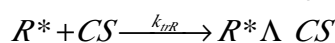
其中 C-O-C: 未經自由基作用的幾丁聚醣單元，C\*: 鏈的末端為幾丁聚醣分子之自由基，M\*: 鏈的末端為單體之自由基

#### (3) 單體(M)之聚合反應



#### (4) 幾丁聚醣的抑制反應

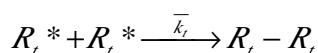
自由基或寡分子自由基，會被裂解後幾丁聚醣分子捕捉而消失，其反應如下：



因此水相中的自由基(R<sub>i</sub>\*)包括起始劑自由基、鏈的末端為幾丁聚醣分子之自由基以及鏈的末端為單體之自由基，也就是：

$$R_i^* = R^* + C^* + M^*$$

#### (5) 自由基之終止反應



由以上的機構，我們若以數學式來表示，起始劑的消耗可表示為：

$$\frac{-d[I]}{dt} = k_{de}[CS][I] + k_d[I]$$

而裂解後的幾丁聚醣分子之生成可表示為:

$$\frac{-d[CS]}{dt} = \overline{k}_{dc}[C-O-C][R_t^*]$$

其中  $[C-O-C] = [C-O-C]_o - [CS]$

$[C-O-C]_o$ : 幾丁聚醣單元初濃度, 然後再對水相中的總自由基作平衡, 其隨時間的變化可表示為:

$$\frac{d[R_t^*]}{dt} = 2k_d f [I] - \overline{k}_t [R_t^*]^2 - \overline{k}_{tr} [R_t^*][CS]$$

其中  $f$ : 起始劑分解效率因子, 假設穩態 (Steady State), 則方程式變為:

$$2k_d f [I] - \overline{k}_t [R_t^*]^2 - \overline{k}_{tr} [R_t^*][CS] = 0$$

$$[R_t^*] = \frac{-\overline{k}_{tr}[CS] + \sqrt{(\overline{k}_{tr}[CS])^2 + 8k_d f [I] \overline{k}_t}}{2\overline{k}_t}$$

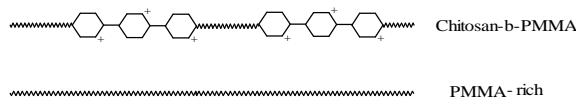
我們利用 Runge-Kutta 方法解聯立方程式。可以計算出來, 起始劑濃度 ( $[I]$ )、裂解後幾丁聚醣的濃度 ( $[CS]$ ) 以及水相中總自由基濃度 ( $[R_t^*]$ ) 隨時間變化的關係。結果顯示, 起始劑濃度以及水相中總自由基的濃度會隨著反應時間越來越少, 而裂解後幾丁聚醣的濃度則會隨著反應的時間越來越高。另外, 幾丁聚醣含量越高, 起始劑濃度以及水相中總自由基濃度會下降的越快, 至於裂解後幾丁聚醣的濃度則隨幾丁聚醣的含量越高而越多。

經由測量轉化率, 發現只要含有少量的幾丁聚醣, 即可使反應速率明顯地提升, 而且隨著幾丁聚醣所佔的成份比例越高, 反應速率會越快, 這是因為在反應系統中幾丁聚醣扮演著界面活性劑的角色, 因此幾丁聚醣的含量越多, 反應速率會越快。因此由上面的實驗結果可得知, 聚合的反應速率受到幾丁聚醣的含量以及水相中總自由基的濃度所影響。利用前面的理論計算值和測量出的聚合反應速率, 我們得到反應初期的聚合速率和水相中總自由基濃度的 0.83 次方成正比; 和起始劑濃度的 0.48 次方成正比; 和幾丁聚醣醴環濃度的 0.82 次方成正比。

表三 不同系統中 PMMA 的分子量

Sample	SM101	SM105	SM110	SM115
$\overline{M}_n$	88700	127400	113200	127900
$\overline{M}_w$	797700	948900	956200	994300

經由元素分析等其他分析方法及以上所提的反應機構, 以 KPS 起始聚合 MMA 和幾丁聚醣的反應系統, 應具有兩種組成: 第一種組成為 PMMA 單聚合體, 第二種為 PMMA 和幾丁聚醣的嵌段共聚物, 其結構如下:



表三為不同幾丁聚醣含量下之反應系統, 經 THF 溶劑所萃取出來的 PMMA, 其分子量分佈之比較。由表中可以看出, 幾丁聚醣所佔的成份比例較高時, 產物的分子量會越高。這是因為幾丁聚醣越多時, 會產生較多的核, 使得聚體顆粒內自由基平均終結時間較久, 所以使其分子量會較高。

## (2) 由 CAN 起始聚合

純聚醋酸乙烯酯在  $1735 \text{ cm}^{-1}$  有 C=O 之特性吸收峰。而幾丁聚醣則有乙基醯胺的 Amide I (C=O 拉伸振動) 特性吸收峰, 位置在  $1650 \text{ cm}^{-1}$ 。反應完畢的接枝共聚體明顯的同時含有幾丁聚醣及聚醋酸乙烯酯的特性吸收峰, 證明共聚體的存在。以硝酸銨銻作為氧化還原起始劑來起始幾丁聚醣/醋酸乙烯酯之系統, 可以得到穩定的分散水溶液, 經  $\xi$  電位測量發現其顆粒表面帶正電, 並隨幾丁聚醣量的增加其正電增加; 但若以硝酸銨銻起始純醋酸乙烯酯系統, 不但無法得到穩定的分散水溶液, 且單體的轉化率只有 30% 左右。在乳化聚合中, 通常使用水溶性的起始劑, 並加入界面活性劑以形成微胞, 而聚合反應則在微胞內進行。在本系統中, 分散水溶液內所含的乳膠顆粒的核心是疏水性的高分子接枝段, 其殼層是親水性的高分子主鏈, 聚合反應在核心內進行。將分散水溶液烘乾成膜, 可以得到顆粒膜, 這是因為顆粒表面富含剛硬的幾丁聚醣, 烘乾過程中,

表四 不同反應系統的轉化率(X,%), 接枝效率(GE,%)和接枝比值(GR)

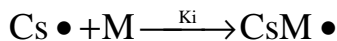
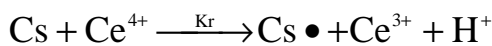
System	SE101	SE105	SE110	SE115
X (%)	80.0	78.1	75.9	70.3
GE (%)	4.22	17.4	29.7	35.7
GR	3.39	3.42	2.74	2.36

顆粒間融合的部份較少，使乳膠顆粒維持其形態，形成顆粒膜。由此推論，幾丁聚醣在此系統中，不但參與接枝聚合，並扮演界面活性劑的角色，增加了聚合顆粒的穩定性，此結論與前面所得的結果相同。

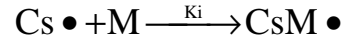
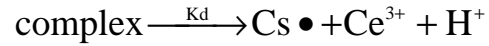
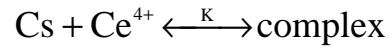
表四列出不同系統的轉化率、接枝效率和接枝比值。每一系統的總轉化率均在70~80%之間，並隨幾丁聚醣含量的升高有稍微下降的趨勢。幾丁聚醣與醋酸乙烯酯單體接枝共聚合反應之產物，包含幾丁聚醣與聚醋酸乙烯酯接枝聚合物及純聚醋酸乙烯酯。以丙酮作為溶劑，利用 Soxhlet Extracter 回流裝置以分離出接枝共聚合物，以計算接枝效率及接枝比例。為證明接枝聚合物未被丙酮溶出，將溶於丙酮的部分及不溶於丙酮的部份均以元素分析儀測量，發現溶於丙酮的部份並不含氮，故可確定無幾丁聚醣或幾丁聚醣與醋酸乙烯酯接枝共聚物被丙酮溶出。表四同時顯示幾丁聚醣的量越多，幾丁聚醣主鏈上所接枝的聚醋酸乙烯酯也越多，這是相當合理的。因為起始反應是利用硝酸銨銻強氧化劑在醣環上產生自由基活化中心，因此幾丁聚醣分子鏈越多，鏈上可進行接枝反應的活性基也會隨之增加，故接枝效率上升。就接枝比值而言，SE101 與 SE105 之接枝比值並無太大區別，但幾丁聚醣含量再增加，接枝比值卻會下降。這是由於系統黏度的增加，會造成單體擴散速度的降低，同時卻增加了起始劑終結高分子上活性基的機率。經過研究後，反應機構如下：

### 1 起始反應

#### (i) 氧化還原機構

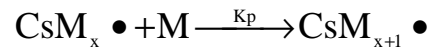
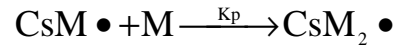


#### (ii) 錯合物機構

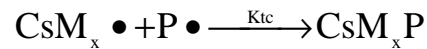
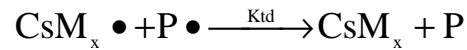


起始反應有兩個不同的路徑：第一是氧化還原反應， $Ce^{4+}$ 是強氧化劑，直接氧化醣環，使帶有極性羥基的碳原子失去一個氫原子形成自由基。第二個是錯合物機構， $Ce^{4+}$ 首先和醣環形成錯合物，進而使 C-C 鍵斷裂而形成自由基和一個 C=O 雙鍵。

### 2. 成長反應

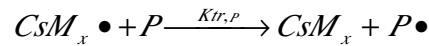
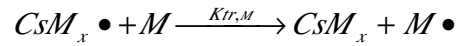
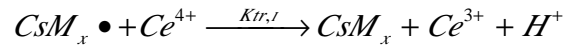


### 3. 終結反應



(P•是指所有活性鏈)

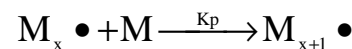
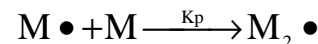
### 4. 鏈移轉反應



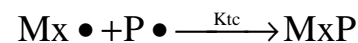
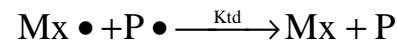
其中鏈移轉給銻離子將會影響到聚合反應速率和聚合體結構。研究發現聚合反應速率會隨銻離子濃度的增加而增加；但是濃度再高的時候，就會發生鏈移轉反應而使得反應速率降低<sup>7-9</sup>。由於聚醋酸乙烯酯鏈的鏈移轉常數很大，因此會產生相當程度的鏈分枝<sup>10</sup>。另外鏈移轉給單體將會引發單聚合體聚合反應，單聚合反應將會和接枝聚合反應爭奪單體。

### 5. 乙烯類單體聚合反應

#### 成長反應



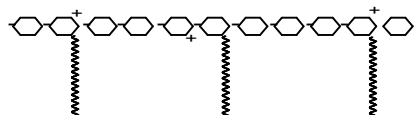
#### 終結反應



表五 不同反應系統的玻璃轉移溫度

System	PVAc	SE101	SE105	SE110	SE115
T <sub>g</sub> (°C)	25	25	27	29	34

與接枝共聚合一樣，單聚合反應過程中也可能會有鏈移轉反應，包括了移轉給起始劑、單體和聚合體鏈。終結反應和鏈移轉反應對整個接枝效率和接枝比值以及共聚合體的鏈結構和形態都有重大的影響。由 CAN 起始聚合的共聚合體結構如下：



純聚醋酸乙烯酯的玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)低，約為 25 左右；幾丁聚醣以 DSC 測量，做第一次掃描時在 140 左右可觀察到一明顯的放熱峰，在第二次掃描時即消失不見；推測此放熱峰是由於幾丁聚醣內所含的水分及氫鍵所造成。整個 DSC 圖形顯示幾丁聚醣並無明顯可觀察的 T<sub>g</sub>，這應該是由於環狀堅硬主鏈的關係。表五為不同接枝共聚物的玻璃轉移溫度數值，由表中數值可看出，幾丁聚醣含量提升，T<sub>g</sub> 隨之提高。這是由於幾丁聚醣分子鏈上有環狀結構，遠較聚醋酸乙烯酯分子鏈堅硬，影響到聚醋酸乙烯酯分子的鏈節運動。

幾丁聚醣既硬且脆，並不適合加工，而聚醋酸乙烯酯韌性相當好，但抗張強度較差，加入幾丁聚醣以期能加強聚醋酸乙烯酯的機械性質。表六列出了不同幾丁聚醣含量下之接枝共聚合體，在乾燥狀態下進行測試的楊氏模數、抗張強度及伸長量的關係。結果顯示，幾丁聚醣明顯的加強了聚醋酸乙烯酯的抗張強度，提升了楊氏模數，但伸長量也下降的非常快。

表六 接枝聚合產物的楊氏模數(E)、抗張強度(UTS)及伸長量(%)

Sample	SE101	SE105	SE110	SE115
E (MPa)	2.145 ±0.405*	16.95 ± 0.936	55.41 ± 2.38	74.70 ± 2.10
UTS (MPa)	0.911 ± 0.056	3.173 ± 0.126	6.995 ± 0.119	13.57 ± 0.798
Elongation (%)	664 ± 19	400 ± 32	170 ± 13	101 ± 12

\*Standard deviation

## 五、計畫成果自評

本研究利用不同類型的起始劑，將單體共聚合到幾丁聚醣上；探討不同起始劑及幾丁聚醣的含量，對反應機構、動力及聚合物性質的影響。實驗結果發現由過硫酸鉀(KPS)起始甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合反應為乳化聚合，聚合體的結構為嵌段共聚合體 而由硝酸銨銻(CAN)起始醋酸乙烯酯(VAc)之反應為分散相聚合反應。聚合體的結構為接枝共聚合體。兩個系統的顆粒表面都富含帶正電的幾丁聚醣分子鏈。幾丁聚醣不僅參與聚合反應，而且作為界面活性劑。本計畫完成了(1)幾丁聚醣共聚合體的合成以及測量了轉化率、接枝效率和接枝比值；(2)闡明了不同起始劑聚合的反應機構；(3)不同反應條件下的聚合反應動力；(4)闡述了不同起始劑聚合的共聚合體結構；我們可以利用不同起始劑合成出嵌段或者接枝共聚合體；(5)測量了聚合體的分子量、熱性質和機械性質。大致符合了計畫的預期目標。本研究甚具學術與應用價值，已向國際有名期刊提出五篇文章，準備發表。

## 六、參考文獻

1. Brine, C. J.; Sanford, P. A.; Zikakis, J. P. (Eds.), *Advances in Chitin and Chitosan*, 1992, Elsevier Applied Science, London.
2. Muzzarelli, R. A. A.; *Chitin*, 1977, Pergamon Press, Oxford.
3. Skjak-Braek, G.; Anthonsen, T.; P. Sanford (Eds.), *Chitin and Chitosan*, 1992, Elsevier Applied Science, London.
4. Stevens, W. F.; Rao, M. S.; Chandkrachang, S. (Eds.), *Chitin and Chitosan*, 1996, Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand.
5. Chen, R. H.; Chen, H. C. (Eds.), *Advances in Chitin Science*, 1998, National Taiwan Ocean University, Keelung, Taiwan.
6. Hsu, S.-C.; Don, T.-M.; Chiu, W.-Y.; "Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Chitosan", submitted to *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*
7. Odian, G.; Kho, J. H. T.; 1970, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A4(2), 317.
8. Kurita, K.; Kawata, M.; Koyama, Y.; Nishimura, S.-I.; 1991, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2885.
1. 陳韻如，碩士論文，台灣大學化學工程研究所
2. Odian, G.; *Principles of Polymerization*, 3<sup>rd</sup> Ed., 1991, Wiley, New York.