

淀粉-醋酸乙酯-甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物的 合成及生物降解研究*

朱常英 由英才 赵幅凯

(南开大学化学系 天津 300071)

刁虎欣

(南开大学微生物学系 天津 300071)

摘 要 用硝酸铈铵为引发剂,合成了淀粉-醋酸乙酯-甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物,用质子核磁共振谱研究了接枝支链的化学组成,用 X-射线粉末衍射研究了接枝共聚物的结晶结构变化,分别用实验室酶分解法和室外土壤掩埋法测定了接枝共聚物的生物降解性能,结果说明,仅接枝共聚物中的淀粉部分能被微生物降解,接枝支链部分不能被降解.

关键词 淀粉,淀粉接枝共聚物,生物降解

随着塑料废弃物对环境造成的污染日益加重,环境降解塑料,特别是生物降解塑料的研究已成为一个极令人瞩目的领域.在这一领域中,由于淀粉不仅具有极好的生物降解性能,而且还是廉价的天然可再生资源,受到许多研究者的重视.但由于淀粉存在加工困难,亲水,力学性能差等不足,对它的接枝改性研究也随之活跃起来^[1~7].这些研究大都是进行淀粉与某一种烯类单体的接枝聚合,而对于两种单体的共聚接枝反应则研究较少^[8].本文以硝酸铈铵(CAN)为引发剂合成了玉米淀粉与醋酸乙酯(VAc)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的接枝共聚物,用质子核磁共振谱对接枝支链进行了化学组成分析.用 X-射线粉末衍射研究了淀粉接枝前后结晶结构的变化,对淀粉接枝产物及接枝支链进行了生物降解性能研究.

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

玉米淀粉 天津红旗淀粉厂,食用级,使用前未处理. VAc 分析纯,北京化工厂,使用前减压蒸馏脱除阻聚剂. MMA 分析纯,上海化学试剂公司,使用前减压蒸馏脱除阻聚剂. 硝酸铈铵 分析纯,北京新华试剂厂,使用前未处理. 蛋白胨 上海东海制药厂. 牛肉膏 北京联利生物制剂厂. 枯草杆菌和金黄色葡萄球菌 南开大学微生物学系实验室提供.

1.2 硝酸铈铵溶液的制备

称取 0.01mol 硝酸铈铵加入到 100mL 1mol/L 的硝酸溶液中,摇匀.得 0.1 mol/L 的硝酸铈铵溶液.

1.3 淀粉-VAc-MMA 接枝共聚物的合成

在装有搅拌器,温度计,回流冷凝器和通氮装置的四口瓶中加入 300mL 蒸馏水和 5g

* 1998-09-07 收稿,1999-04-24 修稿

玉米淀粉,在氮气保护下搅拌 30min,加入已知重量的 VAc 和 MMA 单体混合物,然后加入 13mL 上述硝酸钾铵溶液.在 30℃ 反应 2h 后,用布氏漏斗抽滤,用蒸馏水洗涤两次,抽干,50℃ 真空干燥至恒重,得淀粉接枝共聚物.

1.4 接枝支链的分离和接枝率的计算

取上述淀粉接枝共聚物(W_1),以丙酮为提取液,在索氏提取器中提取 24h,以除去未接枝的均聚物,然后在 50℃ 真空干燥至恒重,得纯淀粉接枝共聚物.将此纯淀粉接枝共聚物,在 100mL 1mol/L 的盐酸溶液中回流 1h(淀粉在酸性条件下发生水解生成葡萄糖^[1,4,7]),过滤,水洗至中性,50℃ 真空干燥至恒重,得 P(VAc-co-MMA)接枝支链(W_2),以下式计算接枝率:

$$\text{接枝率 } G\% = W_2 / W_1$$

1.5 接枝产物的 X-射线衍射分析

BDX3200 型 X-射线衍射仪,北京大学仪器厂.辐射源 CuK α ;波长 154nm;管压 40KV,管流 20mA,扫描速度 4°/min,扫描范围:2 θ 5~70°.

1.6 接枝支链的 NMR 分析

用美国 VARIAN 公司的 UNITYplus-400 核磁共振谱仪做质子核磁共振分析.

1.7 生物降解性能测定

1.7.1 膜的制备 将淀粉接枝共聚物加入 5% 的聚氯乙烯,溶于二甲基亚砜中,然后小心泼于聚四氟乙烯板上,待溶剂挥发后,得 0.5~1mm 厚的膜,真空干燥至恒重.将接枝支链溶于氯仿中,用同样方法制膜.

1.7.2 实验室酶降解性能测定 称取 0.5g 蛋白胨,0.25g 牛肉膏,0.5g 氯化钠,加入到 100mL 蒸馏水中,溶解后用 NaOH 调解 pH 为 7,加入枯草杆菌或金黄色葡萄球菌,然后加入 0.5~1g 样品膜,恒温震荡,定时取样,用蒸馏水洗净后晾干,50℃ 真空干燥至恒重.计算失重率.

2 结果与讨论

2.1 淀粉接枝共聚物中接枝支链的组成与单体组成的关系

为研究接枝支链中 MMA 和 VAc 两种单体单元链节比,本文用 400 兆赫核磁共振谱仪进行了质子核磁共振分析.图 1 为接枝支链的核磁共振谱.化学位移 $\delta = 3.6$ 处的峰为 MMA 单体单元中与氧相连的甲基氧和 VAc 单体单元中与氧相邻碳上的氢共同产生, $\delta = 1.8 \sim 2.1$ 处分裂的峰(由于立体异构不同)为 VAc 单体单元中与羰基相连的甲基上的氢产生.由此两处峰的面积可计算出接枝支链中两种单体单元的比例,计算式如下:

$$\text{MMA/VAc} = \left(S_{3.6} \times \frac{3}{4} \right) / S_{1.8 \sim 2.1}$$

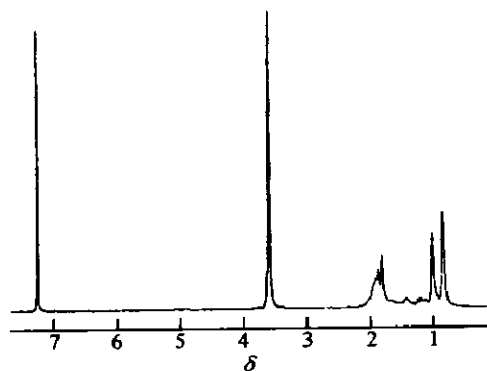


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of grafted chain (poly(VAc-co-MMA))

表 1 为由上式计算所得结果.由表 1 可以看

出,单体中 VAc 比例增大接枝支链中 VAc 的比例也略有增大,但变化幅度较小,几个样品中 MMA 与 VAc 的摩尔比都接近 1. 这说明在接枝共聚反应中两单元基本上是以 1:1 的比例进入接枝支链中的.

Table 1 Composition of monomer and copolymer

MMA/VAc in monomer (mol/mol)	0.37/1	0.70/1	0.86/1	1.29/1	2.00/1
MMA/VAc in polymer (mol/mol)	0.91/1	0.93/1	0.96/1	0.96/1	1.10/1

2.2 淀粉接枝前后的 X 射线衍射分析

将淀粉和淀粉接枝产物作 X-射线粉末衍射分析,所得谱图分别见图 2 和图 3. 可见淀粉在 2θ 为 15° , 17° , 18° , 23° 处有明显的结晶峰,而接枝产物则基本呈现弥散峰,说明淀粉接枝后,在很大程度上破坏了其结晶性.

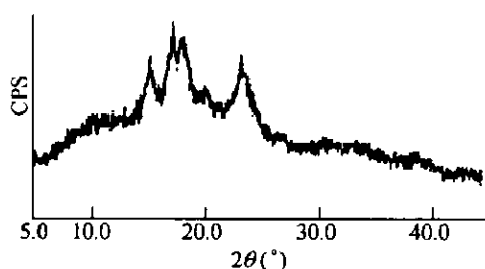


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of starch

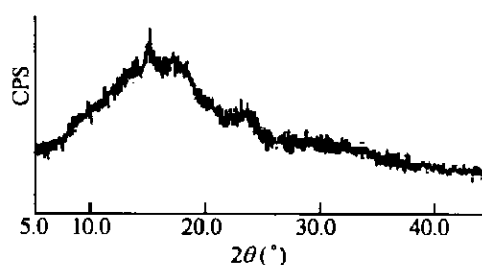


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of grafted starch

2.3 淀粉接枝共聚物的生物降解性能

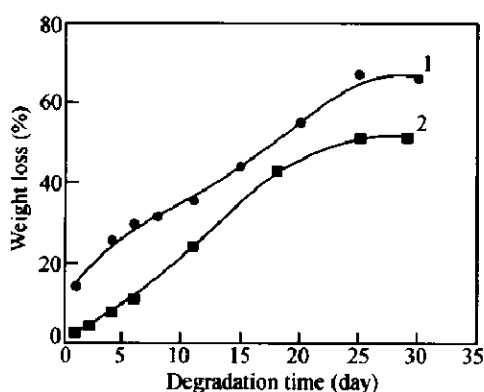


Fig. 4 Biodegradation rate of grafted starch in the presence of bacillus subtilis

1) 37°C , percent grafting 30%; 2) 26°C , percent grafting 44%

本文选用枯草杆菌作为菌种对淀粉接枝共聚物进行生物降解,枯草杆菌在生长过程中产生淀粉酶,对淀粉有好的降解作用^[10].图 4 中曲线 1 为淀粉接枝共聚物在 37°C 枯草杆菌存在下的降解曲线,可以看出淀粉接枝共聚物有较快的生物降解速率,1 天后的失重率为 15%,以后失重率随时间而增大,至 25 天时达最大值 66%,再延长失重率基本不变.经测定,淀粉接枝共聚物的接枝率为 30%,做膜时为了降解后膜不致破碎而便于后处理,外加了 5% 的聚氯乙烯,因此,在接枝共聚物中淀粉的比例为 67%.此值与最大降解值 66% 相近,说明在此条件下 25 天接枝共聚物中的淀粉部分已基本全部降解,剩余部分为接枝支链和聚氯乙烯的混合物.为了研究接枝支链是否也在枯草杆菌存在下降解,本文又将接枝支链在同样条件下进行降解实验,结果将在 2.5 节中讨论.

2.4 温度对淀粉接枝共聚物降解速率的影响

图4中曲线2为淀粉接枝共聚物在室温(26℃)枯草杆菌作用下的降解曲线.所用接枝共聚物的接枝率为44%,经计算在膜中淀粉的比例为53%.由曲线2可见,在室温下接枝共聚物的降解速率开始时较慢,1天后失重率仅为3%,以后随时间的延长逐渐增加,达7天后降解速率加快,也是在25天达到最大降解值(51%),以后随时间延长不再变化.这可能是在较低温度下细菌的繁殖速率较慢,7天后细菌数量增加到足够多,使降解速率加快.这一结果进一步说明,在淀粉接枝共聚物中,可降解部分基本仅为淀粉,聚(VAc-co-MMA)部分基本不能被微生物降解.

2.5 接枝支链的生物降解实验

为证实在上述降解实验中聚(VAc-co-MMA)部分是否也被降解,分别用枯草杆菌和金黄色葡萄球菌在同样温度下对接枝支链进行了降解实验,结果见图5.可见枯草杆菌(曲线2)对接枝支链基本不起降解作用(25天后仅为5%),而金黄色葡萄球菌(曲线1)有一定降解作用(最高达8%).这是因为金黄色葡萄球菌可产生酯酶,对酯键有分解作用.VAc和MMA都有酯键侧基,它们水解后分别形成甲醇和甲酸脱落下来,使聚合物重量减少.然而经理论计算,全部酯基水解聚合物质量约减少21%,说明只有一部分酯基被水解了.

2.5 室外土壤掩埋实验结果

将接枝率为30%的淀粉接枝聚合物膜在夏天埋于田野20cm深的土壤中,20天后取出,失重率为42%,和同种样品相同时间实验室降解的失重率相比(44%,见图4中曲线2),具有相似的失重率,说明此接枝聚合物若做成塑料制品,使用后埋于土壤中可得到满意的降解结果.

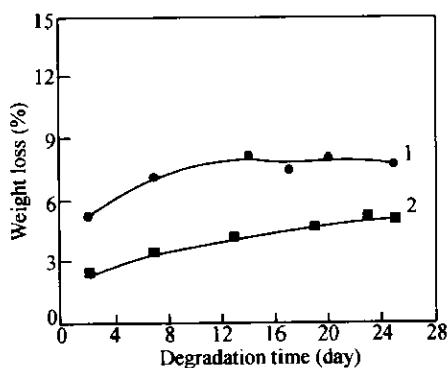


Fig. 5 Biodegradation rate of grafted chain

1) 37℃, staphylococcus aureus;

2) 37℃, bacillus subtilis

REFERENCES

- Goni I, Gurruchaga M, Valero M, Guzman G M. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1983, 21: 2573 ~ 2580
- Yao Li(姚立), Cheng Haitao(程海涛), Zhu Wenxuan(朱文炫). Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1991, 7(6): 23 ~ 27
- You Yingcai(由英才), Zhang Baolong(张保龙), Lin Zhiming(林志明), Huang Jipu(黄吉普), Ding Peiyuan(丁培元). Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1994, (1): 33 ~ 37
- Athawale V D, Rathi S C. Eur Polym J, 1997, 33(7): 1067 ~ 1071
- Fanta G F, Shogren R L. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 1021 ~ 1029
- Wang Yubin(王玉斌), Yang Wei(杨巍), Cui Dan(崔丹). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (1): 111 ~ 115
- Peansky J S, Long J M, Wool R P. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1991, 29: 565 ~ 579
- Li Heping(李和平), Li Mengqin(李梦琴), Wang Xiaoxi(王晓曦), Qi Junqing(戚俊清), Xue Huiru(薛惠茹). Polymeric Materials Science & Engineering, 1997, 13(1): 135 ~ 138

- 9 Elias H G. *Macromolecular*. Second Edition. New York and London: Plenum Press, 1984. 762~765
- 10 Biology Department of Wuhan University, Biology Department of Fudan University(武汉大学和复旦大学生物系). *Micro-organism(微生物学)*. Second Edition. Beijing: Senior Education Press, 1987

STUDY ON THE SYNTHESIS AND BIODEGRADATION OF STARCH-GRAFT-(VAc-co-MMA) COPOLYMER

ZHU Changying, YOU Yingcai, ZHAO Fukai

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

DIAO Huxin

(*Department of Micro-organism, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Starch-graft-(VAc-co-MMA) copolymer was synthesized by graft copolymerization of starch with VAc and MMA using $Ce(IV)$ salt as initiator and water as reaction medium. ^1H -NMR technique was employed to study the composition of the graft chain, poly(VAc-co-MMA). The results show that the composition of the two monomer units in the graft chain varies slightly with the variation of the mole ratio of MMA to VAc in the feed. The mole ratio of the two monomer units in the copolymer is nearly 1. X-ray diffraction measurement indicates that the crystal structure of starch was greatly destroyed after graft copolymerization. The biodegradation behavior of the starch graft copolymer and the graft chain were investigated through enzyme attack in the laboratory and outdoor soil burial. In the laboratory, at $37^\circ C$, in the presence of *Bacillus subtilis*, the grafted starch demonstrated a rapid biodegradation rate. The weight loss was 15% after one day and reached a maximum of 66% after 25 days. This value is very close to the starch content (67%) in the specimen. The biodegradation at room temperature was also studied. The results show that at room temperature, the biodegradation rate is a little lower than that at $37^\circ C$. Further study indicates that the biodegradation originated from starch, the graft chain nearly unaffected by the *Bacillus subtilis*. After 20 days outdoor soil burial in summer, the weight loss was 42%, demonstrated a nearly equal degradation rate compared with enzyme degradation in the laboratory at room temperature (that is 44% after 20 days).

Key words Starch, Starch grafted copolymer, Biodegradation