

淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物的合成和生物降解性能研究*

由英才 朱常英 焦京亮 沈 忻

(南开大学化学系 天津 300071)

摘 要 以淀粉为接枝骨架, DL-丙交酯为接枝单体, 在无水 LiCl 存在下, 合成了淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物. 研究了接枝反应的投料比、反应时间、反应温度对单体转化率(C%)、接枝率(G%)和接枝效率(GE%)的影响. 当 DL-丙交酯与淀粉结构单元的摩尔比为 10:1, 反应温度为 80~85℃, 反应时间为 4h, C%, G% 和 GE% 可分别达到 37.3%、179.7% 和 68.0%. 用差示扫描量热(DSC)分析仪、红外光谱仪和 X-射线衍射仪对合成的接枝共聚物进行了表征, 结果表明, 淀粉和 DL-丙交酯反应生成了淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物. 防水实验结果表明, 该产物在给定条件下可使纸板的吸水率由 41.1% 降低到 1.0%. 降解实验表明该接枝共聚物能够被酸、碱及微生物完全降解.

关键词 淀粉, DL-丙交酯, 接枝共聚, 生物降解

淀粉和淀粉衍生物的脂肪族聚酯接枝共聚物是一类可完全生物降解的高分子材料^[1~3], 对这类聚合物材料的合成、性质和应用进行研究, 对于解决废弃塑料对自然环境的污染具有重要的现实意义. 由淀粉和淀粉衍生物与环酯的接枝聚合反应, 如淀粉与 ϵ -己内酯的反应已有报道^[4,5], 但淀粉和淀粉衍生物与 DL-丙交酯的接枝聚合未见文献报道. 众所周知, 淀粉和聚 DL-丙交酯是两种能够被微生物降解的物质^[6], 将 DL-丙交酯接枝到淀粉骨架上所生成的接枝共聚物同样应能够被微生物降解. 本文以淀粉为接枝骨架, DL-丙交酯为接枝单体, 二甲基乙酰胺为溶剂, 无水 LiCl 为助溶剂, 在三乙胺存在下合成了淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物, 研究了原料配比、反应温度、反应时间对单体转化率(C%)、接枝率(G%)和接枝效率(GE%)的影响, 当 DL-丙交酯与淀粉葡萄糖结构单元的摩尔比为 10:1 时, C%, G% 和 GE% 可分别达到 37.3%, 179.7% 和 68.0%. 红外光谱、X-射线衍射仪及 DSC 对接枝共聚物表征的结果表明, 淀粉与 DL-丙交酯发生了接枝共聚反应, 接枝共聚物中淀粉骨架的聚集形态也产生了显著变化, 用 DSC 对接枝共聚物熔融温度测定结果表明, 接枝共聚反应中的原料配对接枝共聚物的熔融温度也有一定影响. 室温下, 接枝共聚物在 0.5mol/L 的盐酸中水解 72h, 或在 0.2mol/L 的 NaOH 中水解 30h, 接枝共聚物的失重率均达 100%. 在枯草芽孢杆菌 and 金黄葡萄球菌作

用下, 接枝共聚物中的淀粉和聚酯结构部分均能全部被降解. 防水实验结果表明接枝共聚物具有优良的防水性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 玉米淀粉, AR, 天津天泰精细化学制品有限公司; N,N-二甲基乙酰胺, AR, 天津市化学试剂二厂; 三乙胺, AR, 天津市化学试剂一厂; 无水氯化锂, AR, 北京新华化学试剂厂; 甲苯, AR, 天津市化学试剂二厂; 工业乙醇, 天津市化学试剂二厂; 氧化锌, AR, 天津市化学试剂三厂; 乙酸乙酯, AR, 天津市化学试剂二厂; 乳酸, AR, 军事医学科学院天津东方卫生材料厂; 牛肉膏, BR, 北京市海淀区生物培养基制造厂; 蛋白胨, 上海东海制药厂.

1.1.2 仪器 红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司, FT-IR 5DX 型. X-射线衍射仪, D/Max-rA (日本理学). DSC, CDR-1 型, 上海天平仪器厂生产.

1.2 DL-丙交酯的合成 参照文献[7]和[8]的方法合成.

1.3 淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物的制备

在装有回流冷凝管、温度计、电动搅拌和 N₂ 导管的 250mL 四口瓶中加入干燥过的淀粉 3.24g (葡萄糖结构单元摩尔数 0.02mol) 和 150mL N,N-二甲基乙酰胺, 通 N₂, 开动搅拌, 油浴加热至 165℃, 维持该温度 30min. 停止加热, 冷

* 1999-10-21 收稿, 1999-12-08 修稿

却至100℃后加入无水氯化锂3.777g,使淀粉完全溶解,成为透明溶液,搅拌下冷却至室温.加入称量好的DL-丙交酯28.83g(0.02mol)及2.779g三乙胺,升温到85℃,反应4h,得浅黄色粘稠液体.用工业乙醇稀释后用蒸馏水沉淀、过滤、干燥,得白色固体粗产物.

1.4 均聚物聚DL-丙交酯(PLA)的去除

以甲苯为溶剂,将聚合物在沙氏提取器中回流提取24h,除去反应中产生的均聚物PLA.不溶物干燥后为淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物.

1.5 C%,G%和GE%的计算

C%,G%和GE%各参数按下列公式计算:

$$C\% = \frac{W_1 - W_0}{W_M} \times 100\%$$

$$G\% = \frac{W_2 - W_0}{W_0} \times 100\%$$

$$GE\% = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \times 100\%$$

其中,W₀、W_M、W₁、W₂分别为淀粉投料量、DL-丙交酯投料量、粗产物的重量、纯接枝共聚物的重量.

1.6 红外光谱分析

将恒重后的淀粉和接枝共聚物以KBr压片法用红外光谱仪进行分析,证明淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物的存在.

1.7 X-射线衍射分析

用X-射线衍射仪对可溶性淀粉和接枝共聚物进行分析.观察淀粉和接枝共聚物聚集形态的变化.

1.8 接枝共聚物熔融温度的测定

用DSC分析仪对不同配比所得接枝共聚物的熔融温度进行测定.

1.9 防水实验

已知重量的纸板放入所配制的一定浓度的接枝共聚物的四氢呋喃溶液中浸泡一定时间,取出烘干、称重.然后放入蒸馏水中浸泡5min,取出,室温放置5min后称重.以下式计算吸水率:

吸水率% =
$$\frac{\text{纸板吸水后重量} - \text{纸板吸水前重量}}{\text{纸板吸水前重量}} \times 100\%.$$

1.10 降解实验

1.10.1 降解膜片的制备 将一定量粗产物溶于四氢呋喃,把溶液倒在聚四氟乙烯板上,烘干,制得约2mm厚的膜片,真空干燥至恒重后剪成重约

0.5~1.0g的膜片.

1.10.2 酸降解 将接枝共聚物膜片置于0.5mol/L的HCl溶液中,室温下,间隔一定时间取样,用蒸馏水洗涤、干燥、称重,计算失重率.

1.10.3 碱降解 将接枝共聚物膜片置于0.2mol/L的NaOH溶液中,其它操作同酸降解.

1.10.4 微生物降解 将接枝共聚物膜片置于盛有100mL牛肉膏蛋白胨培养液的250mL锥形瓶中,分别接种枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌,于37℃恒温振荡器中降解,定时取样,用蒸馏水洗涤样品,干燥、称重,计算失重率,同时做对照实验^[9].

2 结果与讨论

2.1 DL-丙交酯与淀粉比对C%,G%和GE%的影响

在已知反应条件下,单体DL-丙交酯与淀粉葡萄糖单元的摩尔比对C%,G%和GE%的影响如图1.

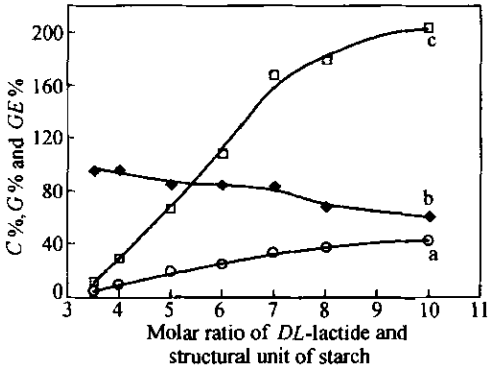


Fig. 1 The effect of feed ratio on C%, G% and GE%
a) C%; b) GE%; c) G%

由图1可知,随着DL-丙交酯量的增加,C%和G%均逐渐增大,其中G%的变化最为显著.这是由于随着原料配比的增加,单体浓度增大,从而使淀粉与DL-丙交酯接枝共聚的几率增加.因而使C%和G%增大,而接枝效率下降的原因是由于当单体浓度增大时,均聚反应的几率增加,从而导致GE%的降低.

2.2 反应时间对C%,GE%,G%的影响

维持其他反应条件不变,使DL-丙交酯与淀粉结构单元的摩尔比为10:1,反应时间对C%,GE%,G%的影响结果如图2.

图2表明,其他反应条件一定时,C%,G%

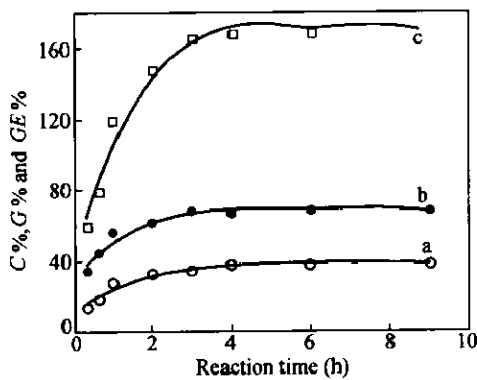


Fig. 2 The effect of reaction time on C %, G % and GE %
Feed ratio, DL-lactide/starch unit 10:1 (molar ratio)
a) C %; b) GE %; c) G %

和 GE % 均随反应时间的增加而逐渐增大, 在反应时间达到 4h 后, 各参数均达最大值, 即 C % 为 37.3 %, G % 为 179.7 %, GE % 为 68.0 %。再延长反应时间各参数基本保持不变, 这表明 DL-丙交酯与淀粉的接枝共聚反应很容易进行, 故接枝共聚反应时间控制在 4h 比较适宜。

2.3 淀粉和接枝共聚物的红外谱图

淀粉和接枝共聚物的红外谱图如图 3。

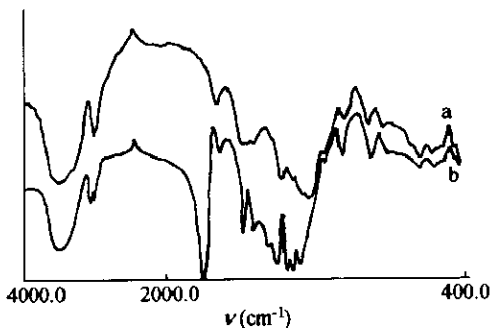


Fig. 3 IR spectra of starch and grafting copolymer
a) Starch; b) Grafting copolymer

由图 3 的红外吸收谱图可以看出, 淀粉在 570cm^{-1} 、 750cm^{-1} 、 850cm^{-1} 处有其特征吸收峰, 在 1740cm^{-1} 处没有酯羰基的 ($\text{C}=\text{O}$) 特征吸收峰, 而接枝淀粉除了在 570cm^{-1} 、 750cm^{-1} 、 850cm^{-1} 等处出现淀粉的特征吸收峰外, 在 1740cm^{-1} 处又有明显的酯羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 特征吸收峰, 这证明在接枝共聚物中有聚 DL-丙交酯支链的存在, 表明该产物为淀粉与 DL-丙交酯的接枝共聚物。

2.4 X-射线衍射图

淀粉和接枝共聚物的 X-射线衍射图如图 4。

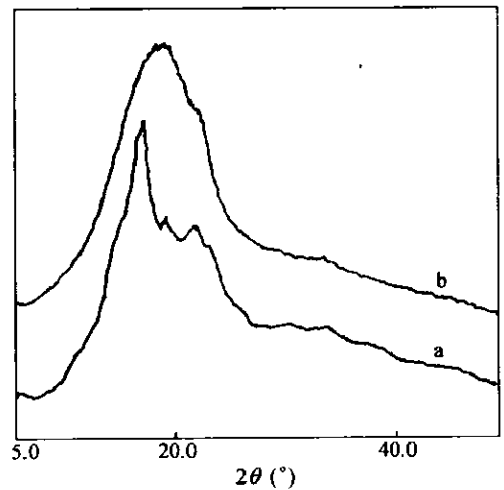


Fig. 4 X-ray diffraction spectra of starch and graft copolymer
a) Starch; b) Grafting copolymer

由图 4 可以看出, 淀粉在 2θ 为 17° 、 19.6° 、 21.9° 附近存在着明显的衍射峰, 表明淀粉具有一定的结晶性。接枝共聚物的 X-射线衍射图在 2θ 为 20.4° 附近存在一个弥散峰, 表明淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物为无定型聚合物。说明淀粉与丙交酯形成接枝共聚物后, 原有的淀粉聚集形态发生了改变。

2.5 DL-丙交酯与淀粉不同配比对接枝共聚物熔融温度的影响

由 DL-丙交酯与淀粉单元不同配比反应生成的接枝共聚物的熔融温度经 DSC 测定, 结果如表 1。

Table 1 The effect of molar ratio of DL-lactide to structure units of starch on melting temperature of grafting copolymer

No.	Molar ratio	Melting temperature ($^\circ\text{C}$) ^a
1	4	57
2	6	58
3	8	61
4	10	62

^a Peak maximum position in the DSC endotherm

由表 1 可知, 所测得的淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物的熔点均在 $57\sim 62^\circ\text{C}$ 范围内变化。随着 DL-丙交酯在投料中比例的增加, 所得产物熔点稍有升高, 说明 DL-丙交酯用量增加时, 有可能使共聚物上的聚 DL-丙交酯支链的分子量增大, 因而导致接枝共聚物的熔点升高。

2.6 接枝共聚物的防水性能

取 A、B、C 三块面积大体相等的纸板, 其中 A

不涂接枝共聚物溶液,B和C各涂上不同浓度的接枝共聚物溶液后烘干,称重.再将A、B和C三块纸板同时浸入蒸馏水中,5min后取出,室温放置5min,称重,计算吸水率.所得结果如表2所示.

Table 2 Water resistance of grafting copolymer

No.	Polymer concentration(W %)	Amount of coating (g/m ²)	Water absorbed(%)
A	-	-	41.1
B	5.4	10.5	5.6
C	11.0	30.7	1.0

从表2可以看出,涂有接枝共聚物的纸板的算吸水率比未涂接枝共聚物纸板的算吸水率要低得多,并随着纸板所涂聚合物量的增加,纸板的吸水率显著下降,防水效果显著提高.这表明淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物具有较好的耐水性,可用做纸板或卡片的防水涂料.

2.7 接枝共聚物降解性能研究

2.7.1 酸碱降解 接枝共聚物膜片在酸碱溶液中降解结果如图5.

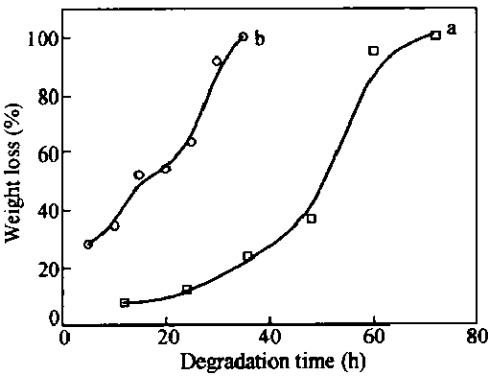


Fig. 5 Degradation of grafting copolymer in HCl and NaOH solution
a) 0.5mol/L HCl; b) 0.2mol/L NaOH

由图可知,酸碱均可降解淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物,30℃下,在0.5mol/L HCl中,接枝共聚物在70h内完全降解,而在0.2mol/L的NaOH中,35h即可使其完全降解,说明碱比酸更容易破坏接枝共聚物中的淀粉和聚DL-丙交酯结构.

2.7.2 生物降解 本实验所采用的枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄糖球菌分别产生的α-淀粉酶和水解酶,能分别降解接枝共聚物中的淀粉和聚DL-丙交酯结构部分^[6].用枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄糖球菌降解淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物的情况如图6.

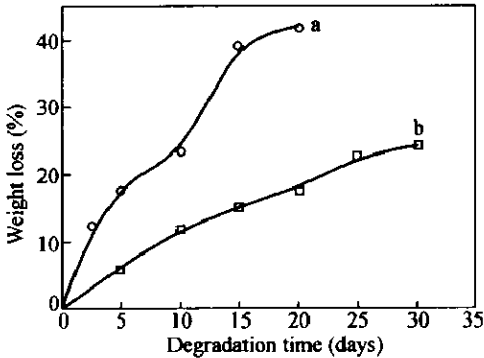


Fig. 6 Biodegradation of raw product
a) Bacillus subtilis
b) Staphylococcus aureus

由图6可知,在枯草芽孢杆菌的作用下,接枝共聚物的重量随时间延长而减少,20天后,接枝共聚物的重量不再随时间改变,保持失重率为41.8%.这与由单体转化率计算所得淀粉含量42.5%接近,说明其中的淀粉基本降解完全.受金黄色葡萄糖球菌的作用,接枝共聚物中的聚DL-丙交酯部分也随时间的增加而逐渐被分解.在30天后,样品失重为24%,从以上结果可以看出,聚DL-丙交酯的降解速率明显低于淀粉的降解速率.

REFERENCES

- 1 Ishibuchi T, Imanishi T, JP patent, C08B 31/04, 05125101. 1993-05-21
- 2 Vuorenpaa J, Peltonen S, Seppala J, WO patent, C08B 31/02, 95/25750. 1995-09-28
- 3 Sang H L, Kwang H L, Sung K H, J Appl Polym Sci, 1997, 64: 1999~2004
- 4 Narayan R, Dubois P, Krishnan M, US patent, C08G 016/00, 5578691. 1996-11-26
- 5 Narayan R, Dubois P, Krishnan M, US patent, C08G 016/00, 5616671. 1997-04-01
- 6 You Yingcai(由英才), Lu Ge(鲁 格), Shen Yuhui(申玉晖). Chinese Journal of Biomedical Engineering, 1985, 4(4): 244~248
- 7 Kulkarni R K, Pani K C, Neuman C, Arch Surg, 1966, 11(93): 839~843
- 8 Zhang Can(张 灿), Ji Min(吉 民), Huang Wenlong(黄文龙). Journal of China Pharmaceutical University, 1998, 29(1): 17~18
- 9 Fan Xiurong(范秀容), Li Guangwu(李广武), Shen Ping(沈萍). Experiments of Microbiology(微生物学实验). Second Edition. Beijing: Advanced Education Press, 1989. 159~162

STUDIES ON SYNTHESIS AND BIODEGRADABILITY OF STARCH/ DL-LACTIDE GRAFTING COPOLYMER

YOU Yingcai, ZHU Changying, JIAO Jingliang, SHEN Xin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract A novel grafting copolymer was synthesized by reacting *DL*-lactide with corn starch in *N,N*-dimethylacetamide (Me_2NAC) in the presence of triethylamine (NEt_3) and anhydrous lithium chloride. The effect of reaction time and the molar ratio of *DL*-lactide to structural unit of starch on monomer conversion ($C\%$), grafting ($G\%$) and grafting efficiency ($GE\%$) has been studied. The $C\%$, $G\%$ and $GE\%$ could approach 37.3%, 179.7% and 68.0%, respectively when the molar ratio of *DL*-lactide to structural unit of starch is 10:1, the grafting copolymerization was carried out at 80~85°C for 4h in a nitrogen atmosphere. Several techniques such as Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the grafting copolymer. FTIR spectrum shows an absorption band at 1740cm^{-1} confirming the formation of ester bond, indicating the starch/*DL*-lactide grafting copolymer was produced. The DSC characteristic result showed the melting temperature of the grafting copolymer elevated slightly as the molar ratio of *DL*-lactide to glucose structural units of starch increased and the X-ray diffraction pattern showed the synthesized grafting copolymer was an amorphous copolymer. The degradability of grafting copolymer was tested with the aid of acid, alkali and microbe. The weight loss of the grafting copolymer was 100% after 70h in 0.5mol/L hydrochloric acid solution at 30°C, but the weight loss of the grafting copolymer approaching to 100% after 35h in 0.2mol/L sodium hydroxide solution at 30°C, the weight loss of the glucose structural unit of starch and *DL*-polylactide chain in the grafting copolymer was 41.8% and 24.0% after 20 days and 30 days of incubation with *Bacillus subtilis* and *Staphylococcus aureus* at 37°C respectively. The grafting copolymer produced can be used as a component in hot-melt adhesives and as an impermeable coating for paper and cardboard.

Key words Starch, *DL*-lactide, Graft copolymerization, Biodegradability