

第三章 脂肪酶催化合成淀粉/L-丙交酯接枝共聚物的研究

3.1 引言

如第二章引言所介绍,淀粉的脂肪族聚酯接枝共聚物是一类可以完全生物降解的高分子材料,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于自然环境的污染具有重大的现实意义。

本章侧重研究另一种酯类单体——L-丙交酯,在酶催化下接枝合成共聚物的实验方法、产物性能等。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂

玉米淀粉 (Corn Starch): 百灵威公司;

L-丙交酯(L-LA): 纯度 $\geq 99.5\%$, 济南岱罡生物科技有限公司;

诺维信 435 (Novozyme 435): 诺维信公司;

二甲亚砜(DMSO): AR, 国药集团化学试剂有限公司 (分子筛除水后使用);

甲醇、丙酮、乙醚、乙醇、氯仿、甲苯、四氢呋喃、氯化锂、醋酸钾、氯化镁、碳酸钾、溴化钠、氯化铜、氯化钠、氯化钾、硝酸钾、盐酸、氢氧化钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢钾等, AR, 国药集团化学试剂有限公司;

去离子水: 江大饮品公司;

氮气: 工业用高纯氮, 中国华晶电子集团公司动力工厂。

3.2.2 实验设备及仪器

往复式水浴恒温振荡器: SHZ-88A 型, 江苏太仓市实验设备厂;

磁力加热搅拌器: DF-101B 集热式, 江苏省金坛市医疗仪器厂;

脂肪抽出器: 上海玻璃仪器公司;

电热鼓风干燥箱: NC101-1, 南京干燥设备厂;

真空干燥箱: ZK-82A 型, 上海实验仪器厂;

电子天平: JA2003, 上海衡平仪器厂;

傅立叶红外光谱仪 (FT-IR): FTLA2000-104 型, 加拿大 ABB 公司;

差示扫描量热仪: 瑞士 Mettler 公司 DSC822e 型热分析系统;

核磁共振仪: GSX-400 型, 日本 JEOL 公司;

3.2.3 合成方法

本实验参阅 2.2.3 实验步骤操作, 将一定配比的预处理的淀粉与 L-丙交酯加入通 N_2 处理过的单口烧瓶中, $80^\circ C$ 下磁力搅拌溶解 16h, 冷却至室温, 再加入一定量的 Novozyme 435, $50^\circ C$ 、180r/min 水浴中反应 24h。氯仿沉淀, 丙酮抽 48h, 真空干燥, 得到最终产物。

3.2.4 聚合物的表征与测试

红外光谱 (FTIR) 结构表征: 取适量充分干燥的样品, KBr 压片法, 扫描范围: $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

核磁共振 (NMR) 结构表征: 以 DMSO- d_6 为溶剂, TMS 为内标, 恒温 60°C 测试。

差示扫描量热仪 (DSC) 结构表征: 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛 ($200\text{ml}/\text{min}$), 温度范围 $20^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$, 扫描两次。

降解性的测定:

① 降解膜片的制备: 将一定量原淀粉和接枝产物加热溶解于纯水中, 待接枝产物完全溶解后把溶液倒在玻璃模板框内, 烘干, 制得约 2mm 厚的膜片, 真空干燥至恒重后剪成重约 $0.5\sim 1.0\text{g}$ 的膜片。

② 酸降解操作: 将淀粉膜片和接枝共聚物膜片置于 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 的 HCl 溶液中, 室温下, 间隔一定时间取样, 用去离子水洗涤、干燥、称重, 计算失重率。

③ 碱降解操作: 将淀粉膜片及接枝共聚物膜片置于 $0.2\text{mol}/\text{L}$ 的 NaOH 溶液中, 其余操作同酸降解。

3.3 结果与讨论

3.3.1 结构表征分析

3.3.1.1 FTIR 分析

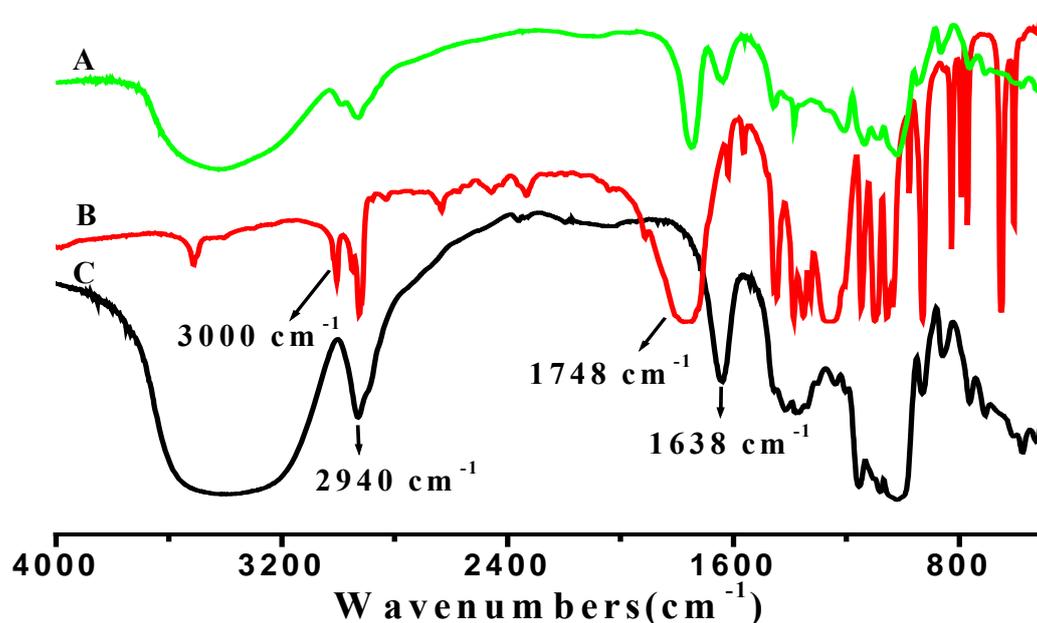


图 3-1 淀粉/L-丙交酯接枝共聚物(A)、丙交酯(B)、玉米淀粉(C)红外分析对比图

Fig.3-1 FTIR spectra of (A) starch/LA grafted copolymer, (B) LA and (C) Corn starch

图 3-1 为淀粉/L-丙交酯接枝共聚物 (A), 丙交酯 (B) 和玉米淀粉 (C) 的红外分析对比图。分析接枝共聚物 (A) 的红外谱图观察到: 1748 cm^{-1} 处有明显的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 3000 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动吸收峰。这两个峰都是淀粉谱图 (C) 中所没