

文章编号 :1009-038X(2003)01-0077-05

玉米淀粉接枝丙烯酰胺合成

胡青平¹, 马涛²

(1. 山西师范大学 生命科学学院, 山西 太原 041000; 2. 沈阳农业大学 食品科学系, 辽宁 沈阳 110161)

摘 要 :以 Ce^{4+} 为引发剂,研究了玉米淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物形成的条件.结果表明,引发剂用量、单体用量、反应温度及反应时间对合成产物的接枝率和单体聚合率有很大的影响,当淀粉用量为 5.0 g,引发剂用量为 1.0 mL,温度为 60 ℃,单体用量为 8.0 g 时,单体聚合率最大.另外,还研究了淀粉用量, $Ce^{4+} - S_2O_8^{2+}$ 复合引发剂对玉米淀粉与丙烯酰胺接枝共聚的影响.
关键词 :玉米淀粉;丙烯酰胺;接枝共聚
中图分类号 :O 636.1 **文献标识码 :**A

The Synthetic Regularities of Graft Copolymerization of Acrylamide onto Corn Starch

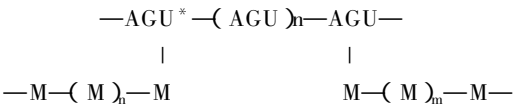
HU Qing-ping¹, MA Tao²

(1. School of Bioscience, Shangxi Normal University, Taiyuan 041000, China; 2. School of Food Science, Shengyang Agricultural University, Shengyang 110161, China)

Abstract : Graft copolymerization of Acrylamide (AM) onto corn starch using ceric ion as initiator was investigated. The results showed that the percent grafting (G%) and the monomer polymerization (Y%) were considerably affected by Ce^{4+} , AM, reaction time and temperature. The maximum Y% was obtained at 1.0 ml of Ce^{4+} , 8.0 g of AM, 5.0 g of starch at 60 ℃. In addition, using different amount of starch and $Ce^{4+} - S_2O_8^{2+}$ as a compound initiator, the role of starch in graft copolymerization was studied.
Key words : corn starch; acrylamide; graft copolymerization

淀粉接枝共聚物是一类新型的功能高分子材料.接枝共聚反应条件及其衍生物形成规律的研究在淀粉转化技术中具有独特的意义^[1].各类淀粉与乙烯基单体接枝共聚的研究,在国外文献中已有不少报道,最早的淀粉接枝专利发表于 1953 年.其中作为水溶性单体的丙烯酰胺与淀粉接枝共聚引起了人们的很大兴趣,以来源广泛的天然淀粉半刚性亲水链为骨架,配以应用性能优越的柔性合成聚丙

烯酰胺,这种刚柔相济的网状大分子,取两者之长,既提高了淀粉的使用价值,扩大了淀粉的应用范围,又改善了合成高分子的性能.淀粉接枝共聚物分子结构模式如下^[2]:



* AGU(Anhydrous Glucose Unit)为葡萄糖残基, M 表示接枝

上去的单体链节.

为此,试验以 Ce^{4+} 为引发剂,研究了玉米淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物形成的条件.

1 材料与方法

1.1 原料

玉米淀粉为辽宁军区洁鹅淀粉厂生产,符合 GB12309-90 标准,其各项指标见表 1.

表 1 玉米淀粉指标

Tab. 1 Index of corn starch

成分	质量分数/%
淀粉	86.20
水分	13.53
粗蛋白	0.35
灰分	0.08
pH	6.47

1.2 试剂与仪器

Acrylamid:分析纯,北京化学试剂公司生产;高纯氮:辽宁省抚顺市比西欧气体有限公司提供;硝酸铈铵溶液:1 mol/L HNO_3 溶液配成 0.1 mol/L 溶液备用;过硫酸钾溶液:以 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液配成 0.1 mol/L 溶液备用;复合引发剂溶液:将硝酸铈铵溶液与过硫酸钾溶液以体积比 1:15 配成混合体系液;HH-6 数显恒温水浴锅:常州国华电器有限公司制造;电热真空干燥箱:天津实验仪器厂制造;JD200-2 型电子天平:沈阳龙腾电子称量仪器有限公司制造;扫描电子显微镜:HITACHI S450 扫描电镜.

1.3 试验工艺

1.3.1 原淀粉与丙烯酰胺的接枝共聚试验 在带有温度计、氮气进出口管的三颈瓶中,加入准确称量的淀粉和去离子水,置于恒温水浴中,通入氮气并搅拌 15 min 后,先后加入准确称量的丙烯酰胺及引发剂,搅拌反应一定时间,产物用大量丙酮沉淀,洗涤,在 50 ℃真空干燥箱中烘到恒重,即为接枝共聚物^[4,5].

1.3.2 电镜观察 将接枝共聚物粉碎后过筛,和原玉米淀粉一起喷金,用 S-450 型扫描电镜观察颗粒形态并拍照.

1.4 试验方法

1.4.1 接枝率(G)和单体聚合率(Y)的计算 按如下公式计算接枝率和单体聚合率^[4].

$$G = (m_p - m_s) / m_s$$

万方数据

$$Y = (m_p - m_s) / m_{AM}$$

其中: m_p 为接枝共聚物的绝干质量; m_s 为原淀粉的绝干质量; m_{AM} 为单体质量.

1.4.2 丙烯酰胺单体聚合速率的测定 接枝聚合反应速率是用丙烯酰胺单体的消耗速率来表征的,作者用溴化钾-溴酸钾法测定不同反应时间剩余丙烯酰胺单体的浓度,以其消耗量计算接枝聚合反应速率^[6].

2 结果与分析

2.1 引发剂用量对接枝共聚反应的影响

准确称取 5.0 g 淀粉溶于 100 mL 去离子水中,通氮气 15 min 后,加丙烯酰胺 4.0 g, Ce^{4+} 0.5 ~ 5.0 mL,在 40 ℃下反应 2 h,结果见图 1.

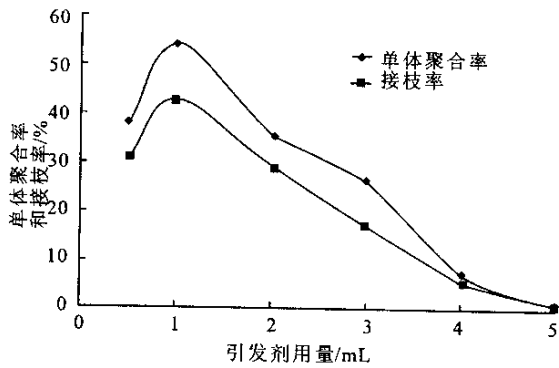


图 1 不同引发剂用量与单体聚合率和接枝率的关系

Fig.1 The relations of different quantity of initiator with G and Y

由图 1 可知,在接枝共聚反应中,引发剂用量对单体聚合率和接枝率的影响都较大.当 Ce^{4+} 用量小于 1.0 mL 时,随着 Ce^{4+} 用量的增加, Ce^{4+} 与淀粉生成的络合物也增加,由于络合物分解,则在淀粉分子上形成的接枝活性中心也增加,这就使单体聚合率和接枝率很快增加.但当 Ce^{4+} 用量增加到一定数值后,聚合率和接枝率又趋于下降;当 Ce^{4+} 用量大于 1.0 mL 时,若 Ce^{4+} 用量继续增加,接枝位置的数目不再增多,也即活性点达到饱和以及 Ce^{4+} 与自由基的终止几率和 Ce^{4+} 引起的均聚反应几率都趋于增大,导致接枝率下降;同时引发剂用量较高时,生成的初级自由基相互耦合的几率增大,从而消耗了自由基数量,降低了反应速度,使单体聚合率降低.在本试验条件下,当 Ce^{4+} 用量为 1.0 mL 时,单体聚合率和接枝率均达到最大值.

2.2 温度对接枝共聚反应的影响

准确称取 5.0 g 淀粉溶于 100 mL 去离子水中,通氮气 15 min 后,加丙烯酰胺 4.0 g, Ce^{4+} 用量为 3.0 mL,选取温度范围为 30 ~ 70 ℃,结果见图 2.

从图 2 可以看出,温度对接枝共聚反应的影响也有先增后减的趋势.在温度低于 60 ℃ 时,随着温度的升高,单体聚合率和接枝率都随着温度的升高而增大,说明在此温度范围内,温度的升高有利于接枝共聚反应.可能的原因是,升高温度对淀粉的膨胀崩解有利,使单体易于扩散到淀粉分子中参与反应,这对接枝反应速率的提高十分有利.另外,温度的上升还有利于引发剂的分解和链增长的加快,这使单体聚合率和接枝率增加.当温度大于 60 ℃ 时,虽然对淀粉的膨胀有利,但温度过高时,由此而加快的终止反应起主导地位,即 Ce^{4+} 与活性链的终止几率和副反应急剧增加,从而使单体的聚合率和接枝率下降.当温度为 60 ℃ 时,可得到较高的单体聚合率和接枝率.

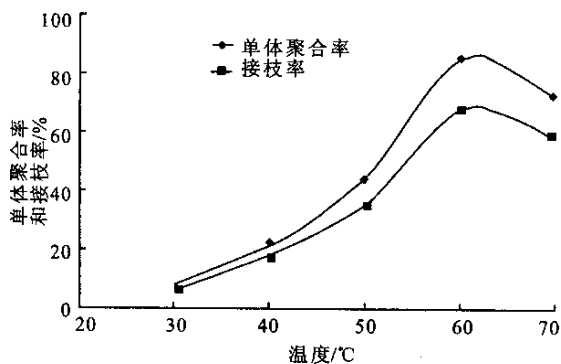


图 2 温度与单体聚合率和接枝率的关系

Fig.2 The relations of temperature with G and Y

2.3 时间对接枝共聚反应的影响

准确称取 5.0 g 淀粉溶于 100 mL 去离子水中,通氮气 15 min 后,加丙烯酸酰胺 4.0 g, Ce^{4+} 用量为 3.0 mL,选取时间范围为 30 ~ 210 min,试验结果见图 3.

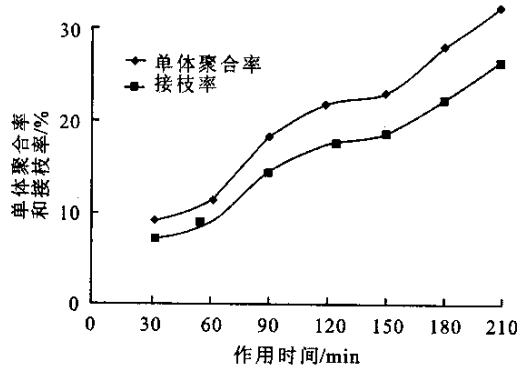


图 3 作用时间与单体聚合率和接枝率的关系

Fig.3 The relations of reaction time with G and Y

淀粉与丙烯酸酰胺的接枝共聚反应与其它接枝共聚反应规律一样,随着时间的延长,单体聚合率和接枝率都呈现增加趋势,但当反应 120 min 时,单体聚合率增加 22%,接枝率增加了近 18%;在后

1.5 h 内,单体聚合率增加了 10%,接枝率增加了近 9%,表现在曲线上为缓慢上升.这可能的原因是当反应达一定时间后,单体浓度逐渐减少,反应速度相应减慢所致.

2.4 单体用量对接枝共聚反应的影响

准确称取 5.0 g 淀粉溶于 100 mL 去离子水中,通氮气 15 min 后, Ce^{4+} 离子用量为 3.0 mL,选取单体用量为 4.0 ~ 12.0 g,在 40 ℃ 下保温反应 2 h,试验结果如图 4.

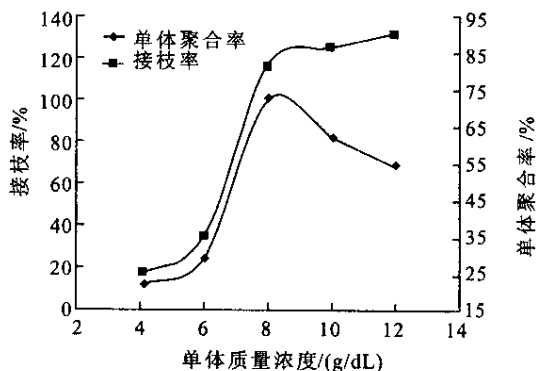


图 4 单体用量与接枝率和单体聚合率的关系

Fig.4 The relations of monomer concentration with G and Y

从图 4 可以看出,当单体质量浓度小于 8.0 g/dL 时,单体聚合率和接枝率都随单体质量浓度的增加而增加,当单体质量浓度大于 8.0 g/dL 时,接枝率随单体质量浓度的增加而继续增加,而单体聚合率则随单体质量浓度的增加而缓慢下降.这说明,单体质量浓度的增加,有利于接枝共聚反应的进行,而当单体质量浓度过大时,可能会抑制共聚物链的生长,促进链的终止反应,而使单体聚合率趋于下降.在本试验范围内,当单体质量浓度为 8.0 g/dL 时,即可得到较高的接枝率和单体聚合率,使单体得到经济合理的使用.

2.5 淀粉用量对接枝共聚反应的影响

为了考察在淀粉与丙烯酸酰胺接枝共聚反应中淀粉所起的作用,又研究了淀粉用量对接枝共聚反应的影响,以接枝反应的聚合速率作为测试指标.

实验条件:丙烯酸酰胺 2.0 g, Ce^{4+} 质量浓度 0.5 mL/dL,时间 1 h,温度 40 ℃.试验结果见图 5.

由图 5 可知,随着反应体系淀粉用量的增加,丙烯酸酰胺的聚合速率也增加.这个结果表明,淀粉的存在除了作为接枝共聚反应的骨架材料以外,它对丙烯酸酰胺的聚合有一定的促进作用.文献表明^[7~10] Ce^{4+} 和 AGU 形成络合物,继而发生单电子转移,生成 $RM\cdot$ 自由基引发丙烯酸酰胺聚合,试验结果也证实了这一点.

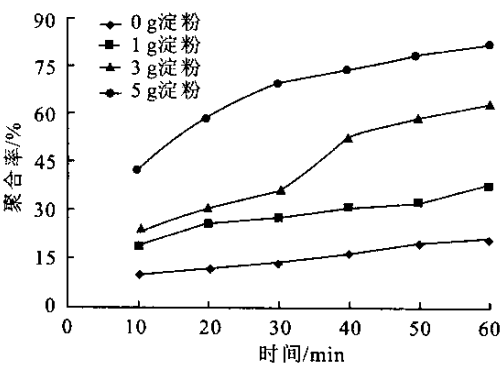


图 5 淀粉用量与聚合速率的关系

Fig.5 The relations of quantity of starch with G and Y

2.6 不同引发剂对接枝共聚反应的影响

实验设置了 3 种引发体系： Ce^{4+} 引发体系； $Ce^{4+}-S_2O_8^{2-}$ 复合引发体系； $S_2O_8^{2-}$ 引发体系；实验温度为 40℃，时间 1 h。结果见图 6、7。

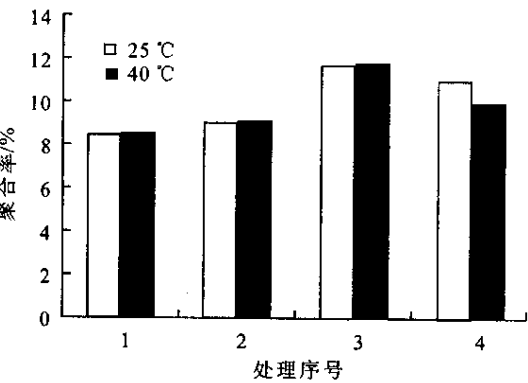


图 6 不同引发剂与聚合率的关系(无淀粉存在)

Fig.6 The relations of different initiator and polymerization velocity(starch in absent)

在没有淀粉存在时， Ce^{4+} 、 $S_2O_8^{2-}$ 单独引发丙烯酸酰胺聚合，其聚合速率都很小，且在 25~40℃ 时聚

合速率无明显变化(见图 6)，而当 AGU 浓度为 $3.086 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时，聚合 1 h 后，单体的聚合速率均有提高，而对于浓度相对高的 $S_2O_8^{2-}$ ，即 1.875~2.813 mol/L 时，聚合速率明显增大。

在 AGU、AM、温度和时间都相同的条件下，结果见图 7。 $S_2O_8^{2-}$ 引发剂明显加速了 Ce^{4+} 的引发速率。当引发剂用量为 2.0 mL 时，处理序号为 1 的在聚合 1 h 后其聚合速率为 10.87%，处理序号为 3 的聚合速率为 36.20%，处理序号为 5 的聚合速率为 27.14%。由此可以看出，复合引发体系可以提高单体的聚合速率。可能的原因是，以 Ce^{4+} 引发加入十几倍摩尔的 $S_2O_8^{2-}$ ，使 Ce^{4+} 引发后生成 Ce^{3+} ，再由 $S_2O_8^{2-}$ 氧化成 Ce^{4+} ，实现了 $Ce^{3+}-Ce^{4+}$ 的多次循环使用，既能保证 Ce^{4+} 引发的高聚合速率，又可减少 Ce^{4+} 的用量。

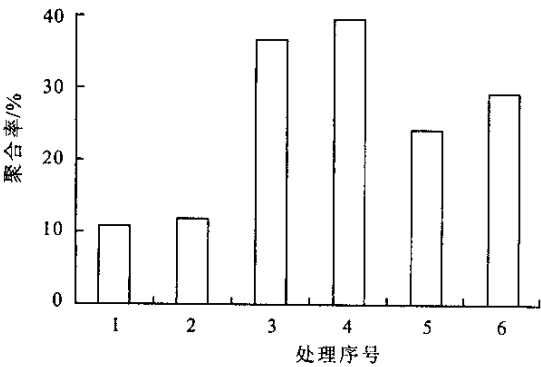


图 7 不同引发剂与聚合率的关系(有淀粉存在)

Fig.7 The relations of different initiator and polymerization velocity(starch in presence)

2.7 淀粉结构形态的观察

取原淀粉、接枝淀粉(无氮)及接枝淀粉(有氮)进行电镜观察，结果见图 8。

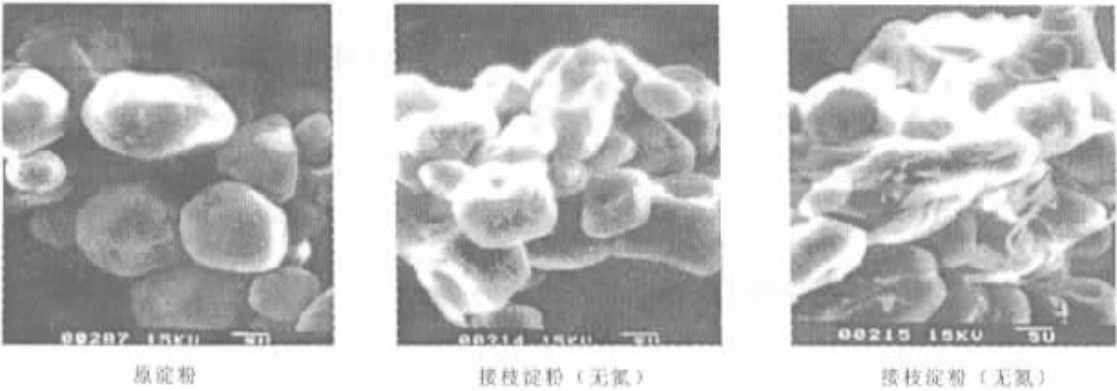


图 8 电镜观察示意图

Fig.8 Sketch map of observe of SEM

由图 8 可以看出 ,原淀粉与丙烯酰胺接枝聚合后 ,其团粒结构仍然存在 ,丙烯酰胺只是覆盖在淀粉团粒的表面 ,淀粉团粒内部还没有进行反应 .

3 结 论

1) 引发剂用量、单体用量、反应温度和反应时间对玉米淀粉与丙烯酰胺合成产物的接枝率和单体聚合率有很大影响 .当淀粉用量为 5.0 g ,丙烯酰胺为 8.0 g , Ce^{4+} 用量为 1.0 mL ,温度为 60 ℃ ,反应 2 h 时 ,其接枝率达 83.40% ,单体聚合率为 98.13% .

2) 淀粉是一种弱还原剂 ,除了作为接枝共聚反应的骨架材料以外 ,它对单体的聚合本身有一定的促进作用 .

3) $Ce^{4+}-S_2O_8^{2-}$ 复合体系可以提高单体的聚合率 ,其原因是实现了 $Ce^{4+}-Ce^{3+}-Ce^{4+}$ 的多次循环 ,既保证了 Ce^{4+} 引发的高接枝率和高聚合速率 ,又可减少 Ce^{4+} 的用量 .

4) 从扫描电镜观察可以看出 ,原淀粉与丙烯酰胺的接枝聚合只发生在淀粉颗粒表面 ,内部没有发生反应 ,且有氮时的接枝率和单体聚合率都比较大 .

参考文献 :

[1] 曾宪家 .接枝淀粉的应用 [J].广西化工 ,1991 (1):12-19.
[2] 谢铁凌 ,邱学青 ,杨卓如 .淀粉化工的研究现状及进展 [J].广东化工 ,1997 (2):6-8.
[3] 鲁德忠 ,巫拱生 ,胡应模 ,等 .丙烯酰胺与玉米淀粉接枝共聚的合成及其对含石油废水的处理 [J].吉林大学自然科学学报 ,1989 (1):81-85.
[4] 潘松汉 ,黎国康 ,王真智 ,等 .淀粉与丙烯酰胺接枝共聚反应动力学研究 [J].石油化工 ,1993 (3):177-181.
[5] 张友松 .变性淀粉生产与应用手册 [M].北京 :中国轻工业出版社 ,1999.
[6] 潘松汉 ,王贞 ,黎国康 ,等 .淀粉糊化对淀粉-丙烯酰胺接枝聚合的影响 [J].精细化工 ,1993 (10):56-59.
[7] 巫拱生 ,阎少羽 ,鲁德忠 ,等 . Ce^{4+} 引发丙烯酸丁酯与玉米淀粉接枝共聚反应规律的研究 [J].吉林大学自然科学学报 ,1989 (3):97-98.
[8] 王玉芹 ,杨巍 ,崔丹 .钨盐-过硫酸盐复合引发淀粉与丙烯酰胺接枝共聚产物的研究 [J].高分子学报 ,1996 (1):111-114.
[9] 张连生 ,王玉芹 ,杨巍 . $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ 循环体系引发淀粉与丙烯酰胺接枝共聚反应动力学研究 [J].高分子学报 ,1994 , (3) 354-357.

(责任编辑 :李春丽 杨 萌)

(上接第 76 页)

[3] 张伟国 ,钱和 .氨基酸生产技术及其应用 [M].北京 :中国轻工业出版社 ,1997.
[4] 陈娅兰 ,付宜和 ,王国林 ,等 .十八种氨基酸注射液的 HPLC 2- μ -二硝基氟苯柱前衍生化法含量测定 [J].药物分析杂志 ,1990 ,10(3):149-151.
[5] 蒋新宇 ,周春山 .氨基酸的柱前衍生高效液相色谱分析述评 [J].湖南化工 ,1999 ,29(2):9-11.
[6] 杨胜 .饲料分析及饲料质量检测技术 [M].北京 :北京农业大学出版社 ,1993.

(责任编辑 :朱 明)