

# 淀粉与丙烯腈接枝共聚研究

周世英 吴加根 马晓军

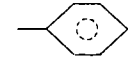
(粮油科学与工程系)

**摘要** 本文研究了用过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ )作引发剂,引发小麦淀粉与丙烯腈的接枝共聚反应,讨论了反应条件对该反应的影响及所得接枝淀粉的性质与结构特征。

**关键词** 小麦淀粉;丙烯腈;接枝共聚合

## 0 引言

淀粉与一些乙烯基单体( $CH_2=CH-X$ )的接枝共聚产物,总称为接枝淀粉,这是最新一代变性淀粉,它的变性方式是在淀粉分子链上引入具有一定聚合度的高分子合成物,使产品可兼有淀粉和被引入的高分子合成物的特性,从而可以实现对淀粉进行高分子设计,使它具有某些高分子材料所独有的特性,扩大了淀粉产品的应用范围。

接枝淀粉大致可分为水溶性和非水溶性两类,这是由接枝单体的结构、性质决定的。当接枝单体  $CH_2=CH-X$  中的 X 是  $-COOH$ 、 $-CONH_2$  或  $-COO[CH_2]_n-N^+R_3Cl^-$  时,产品是水溶性的,当 X 是  $-CN$ 、 $-COOR$  或  时,产品是非水溶性的<sup>[1]</sup>。

接枝淀粉用途广泛,根据它的性质,可用作纺织上浆浆料、造纸施胶剂和生物可降解性塑料制品,以及一些特殊用途的产品,如吸收剂、絮凝剂、粘结剂、增稠剂和土壤改良剂。此外,如果对淀粉与丙烯腈接枝共聚物作适当的皂化处理,可以制得超吸水剂。

接枝淀粉的制取关键是引发剂的选择和使用。以往,引发淀粉与乙烯基单体接枝共聚反应的化学引发剂最常用的是四价铈离子,该药品稀有、昂贵,限制了接枝淀粉的实际应用。本文讨论用过硫酸钾代替铈离子引发淀粉与丙烯腈接枝共聚反应,为接枝淀粉的实际应用开辟了一条可行之路。

## 1 原料与方法

### 1.1 原料

小麦淀粉 由无锡太湖淀粉厂提供,其基本成分如表 1。

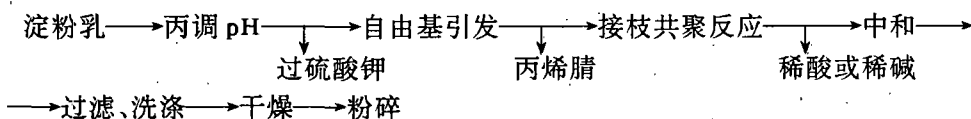
收稿日期: 1991-11-13

表1 实验用小麦淀粉的基本成分

	水分	粗蛋白	粗脂肪	灰分	直链淀粉
含量(%)	15.1	0.67	0.16	0.13	21.7

丙烯腈 化学纯,由上海化学试剂三厂提供。

## 1.2 淀粉与丙烯腈接枝共聚反应流程



## 1.3 分析方法

1.3.1 接枝率 用凯氏定氮法测定除去均聚物后,反应产品的氮含量,再由下式计算得

$$\text{接枝率} = \frac{\text{丙烯腈分子量}}{\text{氮原子量}} \times \text{氮的百分含量}$$

$$= 3.7857 \times \text{氮的百分含量}$$

1.3.2 接枝链分子量测定 用 1mol/L 盐酸对除去均聚物的产品加热回流水解 6h,然后中和,过滤,水洗,将所得不溶物经 50°C 真空干燥至恒重。然后称取上述所得样品 0.1g,用二甲基甲酰胺溶解,在 35°C 水浴中,用乌氏粘度计测定特性粘度 $[\eta]$ <sup>[2]</sup>,按下式计算接枝聚丙烯腈的粘均分子量,即为接枝链分子量。

$$[\eta] = 27.8 \times 10^{-3} \cdot M_v^{0.16}$$

$M_v$  —— 粘均分子量,即接枝链分子量。

1.3.3 接枝频率 接枝到淀粉上相邻两条合成聚合物链之间平均间隔的葡萄糖单位称为接枝频率,可由下式计算得到

$$\text{接枝频率} = \frac{\text{接枝共聚物中淀粉重}}{\text{葡萄糖分子量}} \div \frac{\text{接枝共聚物中聚丙烯腈重}}{\text{接枝链分子量}}$$

$$= \frac{1 - \text{接枝率}}{162} \div \frac{\text{接枝率}}{\text{接枝链分子量}}$$

式中 162 是葡萄糖分子量。

1.3.4 单体接枝效率 接枝到淀粉上的单体聚合物重量占加入反应体系参加反应的单体总重量的百分率称为单体接枝效率,由下式计算得:

$$\text{单体接枝效率} = \frac{\text{接枝淀粉上单体聚合物重}}{\text{参加反应的总单体重}} = \frac{\text{接枝率}}{\text{理论接枝率}}$$

所谓理论接枝率,是指在同样反应条件下,加入的反应单体全部都接枝到淀粉上所对应的接枝率。

1.3.5 淀粉糊粘度曲线 用 Braberder 淀粉粘度仪按 AACC 方法<sup>[3]</sup>进行。

1.3.6 红外光谱分析 将淀粉产品干燥,研细,用 KBr 作载体压制成样片,然后用 IR-440 红外分光光度计进行测定。

1.3.7 热分析 将淀粉产品的水分调节到 11%,用热分析仪 Thermoflex DTA/DSC/TG

(日本)进行测试,测试条件为:

升温速率  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

差热分析量程  $\pm 100\mu\text{V}$ .

差示扫描量热量程  $\pm 4.1868 \times 8\text{mJ/s}$

热重分析量  $10\text{mg}$

介质 空气

参比物  $\text{Al}_2\text{O}_3$

记录纸速  $2.5\text{mm}/\text{min}$

升温范围 由室温升到  $400^{\circ}\text{C}$

**1.3.8 淀粉颗粒形态观察** 将淀粉产品用无水酒精分散于样品台,经干燥、镀金膜后,用 Philips 501 型扫描电子显微镜(SEM)观察并拍照。

**1.3.9 X-射线衍射图谱** 将粉状样品过 100 目筛,然后在烘箱中  $105^{\circ}\text{C}$  干燥 3h. 仪器 采用 Rigaku D-S 型 X-衍射仪,分析条件为:Cu 靶,工作电压为  $3.5\text{kV}$ ,电流  $20\text{mA}$ ,扫描速度为  $4^{\circ}/\text{min}$ .

## 2.1 反应条件的影响

**2.1.1 pH 的影响** 由图 1、图 2 可见,pH 对该反应有很大影响,而且主要表现在接枝频率上。随 pH 降低,接枝频率值减小,说明两相邻接枝链之间平均间隔的葡萄糖单位减小,接枝链“密度”增大,这主要由于 pH 降低时,引发剂  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  分解成两个实际起引发作用的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基离子的活化能降低<sup>[4]</sup>,促进了分解反应,从而加强了对接枝共聚反应的引发。

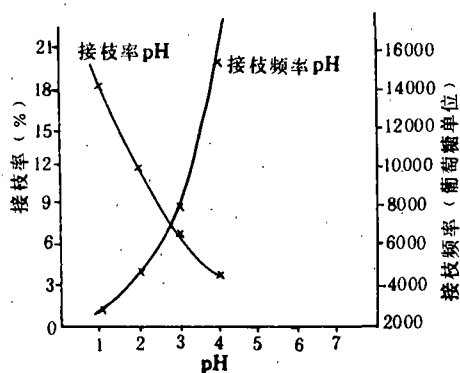


图 1 pH 对接枝率和接枝频率的影响

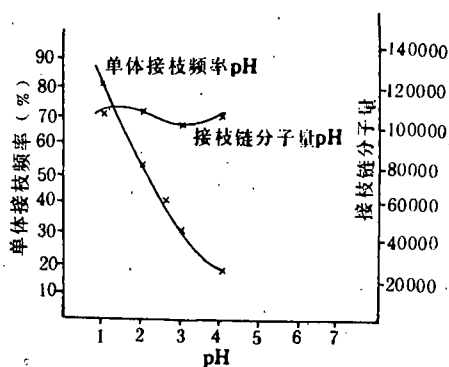


图 2 pH 对单体接枝效率和接枝链分子量的影响

另外,pH 对接枝链分子量影响不大,因此,随接枝频率值的减小,接枝率、单体接枝效率均随之提高。

**2.1.2 时间的影响** 由图 3、图 4 可见:随反应时间延长,反应愈趋于完全,接枝频率值下降,接枝率、接枝链分子量及单体接枝效率均提高,可是当反应时间超过 3h 后,这些指标的变化

趋于缓和。

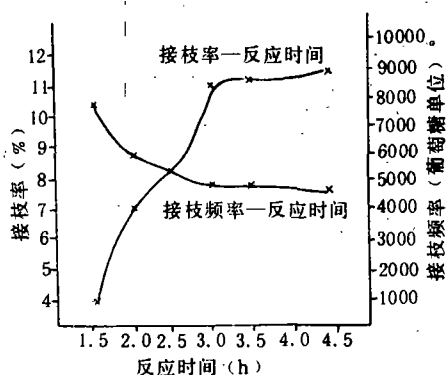


图3 反应时间对接枝率和接枝频率的影响

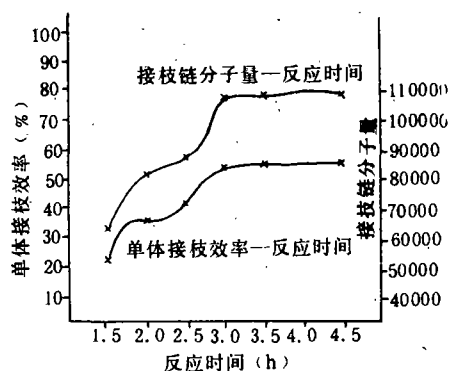


图4 反应时间对单体接枝效率和接枝链分子量的影响

2.1.3 加水量的影响 由图5、图6可见:加水量减少有利于该接枝反应的进行,接枝率、单体接枝效率和接枝链分子量均有所提高,而接枝频率值下降。但加水量也不宜过少,否则给操作带来许多不便。

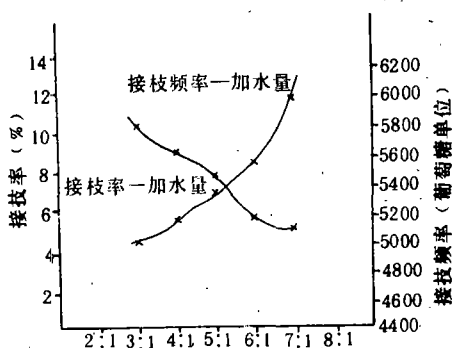


图5 加水量对接枝率和接枝频率的影响

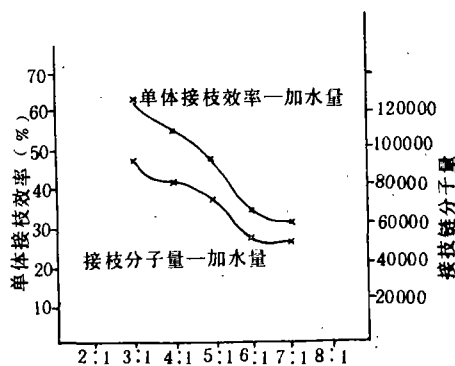


图6 加水量对单体接枝效率和接枝链分子量的影响

2.1.4 温度、引发剂用量和丙烯腈单体用量的影响 对表2进行极差分析和方差分析可得如下结果:

a. 温度对该反应有显著影响,当温度提高时, $S_2O_8^{2-}$ 热分解成 $SO_4^{\cdot-}$ 自由基离子的反应速度加快,有利于对接枝共聚反应的引发,因此接枝频率值下降,而且反应温度提高,接枝链分子量也增大,随之,接枝率、单体接枝效率都提高。

b. 引发剂 $K_2S_2O_8$ 用量对该反应也有显著影响,当引发剂用量增加时,接枝频率值降低,接枝率、单体接枝效率以及接枝链分子量均提高。

c. 随丙烯腈单体用量增加,接枝链分子量显著增大,接枝率也随之增加,但是,单体接枝效率、接枝频率变化不大。

表 2 温度、引发剂用量和丙烯腈单体用量对反应影响的正交表

序号	反应温度 (°C)	丙烯腈用量 (g/100g 淀粉)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 用量 (g/100g 淀粉)	接枝率 (%)	接枝频率 (葡萄糖单位)	接枝链分子量	单体接枝效率 (%)
1	40	10	7	1.44	5036	11921	15.8
2	40	20	6	1.59	6890	18034	9.5
3	40	30	5	2.12	8175	28683	9.2
4	45	10	6	4.13	5841	40766	45.2
5	45	20	5	6.85	5911	70423	41.1
6	45	30	7	21.58	3108	138579	93.5
7	50	10	5	3.26	3971	21678	35.9
8	50	20	6	16.32	2856	90238	97.9
9	50	30	7	17.16	2893	97081	74.4

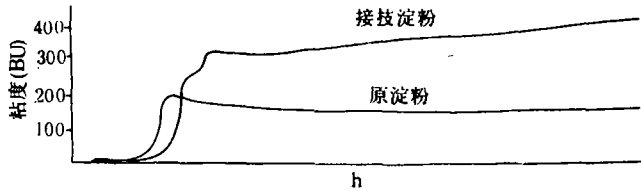


图 7 聚丙烯腈接枝淀粉与原淀粉的 Brabender 粘度曲线

2.2 聚丙烯腈接枝淀粉的性质和结构

2.2.1 淀粉糊的 Brabender 粘度曲线 由图 7 明显可见：聚丙烯腈接枝淀粉与原淀粉相比，在 95°C 保温时，不但没有原淀粉剪切变稀的流变特性而且粘度还会平稳地略有增加。

2.2.2 原淀粉与聚丙烯腈接枝淀粉的 DSC 曲线 从图 8 中可见：两者有明显区别。原淀粉在 64°C 和 272°C 有两个吸热峰，在 258°C 处有一小放热峰，在 329°C 开始一大放热峰；而该接枝淀粉仅在 74°C 开始一吸热峰，在 305°C 开始一大放热峰。

另外从图 8 中还可反映出该接枝淀粉比原淀粉难糊化。

2.2.3 红外光谱图 从图 9、图 10 可见：该接枝淀粉在 2250cm<sup>-1</sup> 处比原淀粉多出一个强尖吸收峰，该峰正是接枝到淀粉上的丙烯腈的腈基

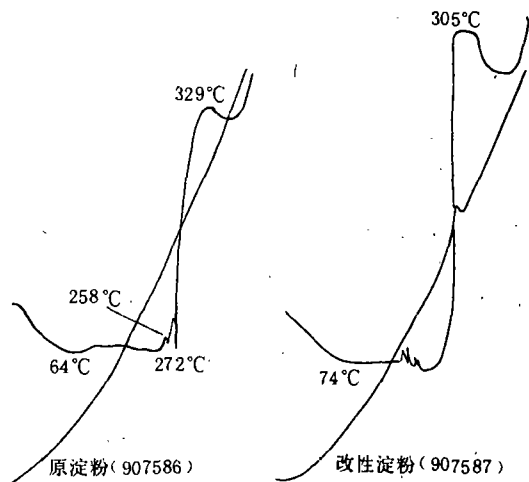


图 8 原淀粉和聚丙烯腈接枝淀粉的 DSC 曲线

(—CN)的典型  $C\equiv N$  伸缩振动特征峰,<sup>[5,6]</sup>而两图其余部分一致。这一区别可用于两者定性鉴别。

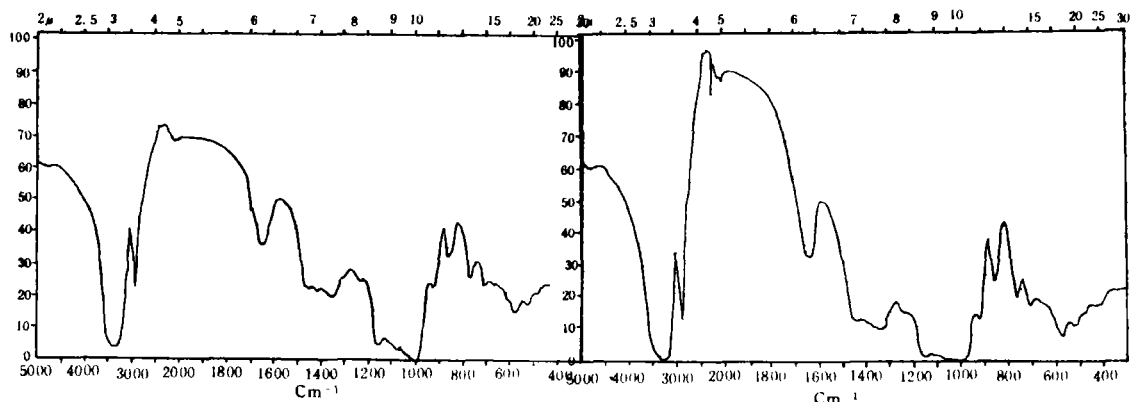


图9 原淀粉红外光谱图

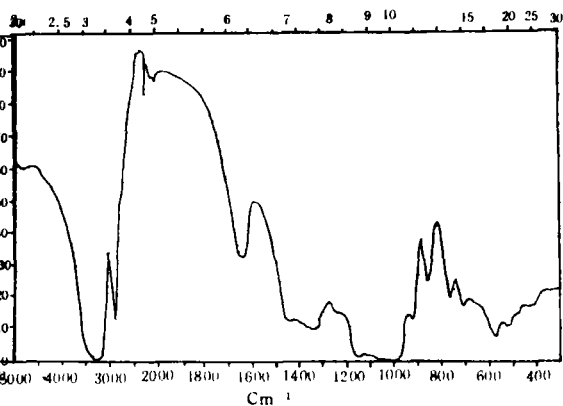
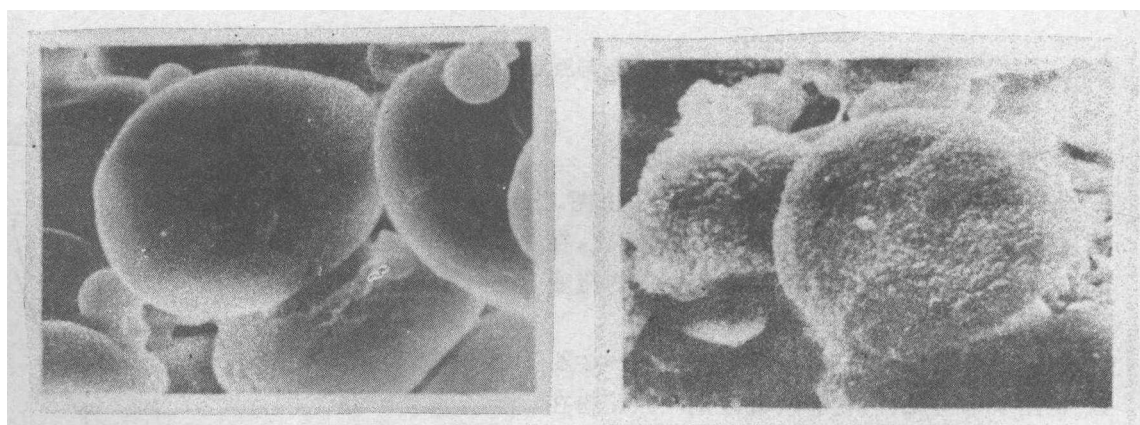


图10 聚丙烯腈接枝淀粉红外光谱图



原淀粉

聚丙烯腈接枝淀粉

图11 电子显微镜观察形态

**2.2.4 扫描电子显微镜拍摄的照片** 从图11 清楚可见:原淀粉颗粒表面光滑、平整,而该接枝淀粉颗粒表面十分毛糙,说明两者在形态上存在明显差异。

**2.2.5 X-射线衍射图谱** 从图12 可知:原淀粉及未糊化的该接枝淀粉在晶型上同属A型,说明该接枝共聚反应主要发生在淀粉的非结晶区,而且对淀粉晶型没有影响。

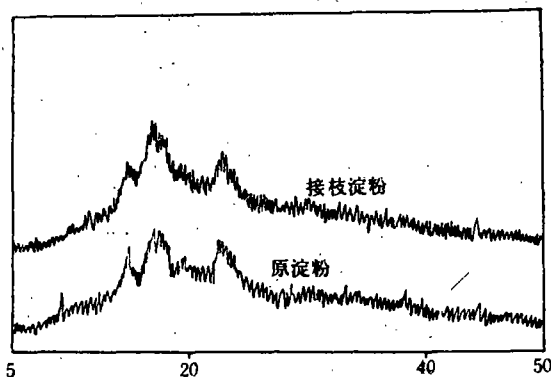


图 12 原淀粉和聚丙烯腈接枝淀粉和 X-射线衍射图谱

#### 参 考 文 献

- 1 Whistler R L, Bemiller J N, Paschall E F. Starch Chemistry and Technology, 1984
- 2 复旦大学化学系高分子教研室. 高分子实验技术. 复旦大学出版社, 1983
- 3 AACC, Amylograph Handbook, 1980
- 4 成都科技大学等. 高分子化学与物理. 轻工业出版社
- 5 周永元. 浆料化学与物理. 纺织工业出版社, 1985
- 6 沈德音. 红外光谱法在分子研究中的应用. 科学出版社, 1982

## A Study on the Graft Copolymerization of Starch and Acrylonitrile

Zhou Shiying Wu Jiagen Ma Xiaojun

(Dept. of Cereal and Oil Eng.)

**Abstract** This paper reports that wheat starch was polymerized independently with acrylonitrile, using potassium persulphate ( $K_2S_2O_8$ ) as initiator. In the paper, the effect of the reaction conditions on this graft copolymerization is discussed, and the properties and structure characteristics of the graft copolymer are studied.

**Key words** Wheat starch; acrylonitrile; graft-copolymerization