

淀粉与丙烯酰胺接枝共聚物性质的研究

周世英 吴加根 杨哲峰

(粮油科学与工程系)

摘要 研究了小麦淀粉与丙烯酰胺的接枝共聚物的物理特性和结构特征,实验结果表明:该接枝共聚物在热性质上与原淀粉有明显的区别,其糊化温度比原淀粉略低,粘度热稳定性及溶解度较原淀粉均有提高。接枝共聚反应不仅发生在淀粉颗粒的表面上,而且也发生在颗粒结构的内部,但反应仅发生在淀粉的无定型区。

关键词 小麦淀粉;丙烯酰胺;接枝共聚物

0 前 言

近几年来,人们对淀粉接枝共聚物的兴趣越来越大。

本文主要研究用 $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ 引发丙烯酰胺与小麦淀粉的接枝共聚反应。通过对共聚产物的物理特性和结构特征的研究,初步探讨淀粉分子结构与性质的关系,为淀粉接枝共聚物的开发和应用打下基础。

1 原料与方法

1.1 原料、主要试剂

- 1.1.1 小麦淀粉 无锡太湖淀粉厂生产。
- 1.1.2 丙烯酰胺 上海化学试剂采购供销站。
- 1.1.3 过氧化氢 分析纯,上海桃浦化工厂。
- 1.1.4 硫酸亚铁铵 化学纯,上海化学试剂总厂。

1.2 分析方法

- 1.2.1 粘度热稳定性的测定 配制 6% 的淀粉乳,分别用 NDJ-79 型旋转式粘度计及 Brabender 淀粉粘度仪^[1]测定。在 95℃ 下保温 4h,观察其粘度变化情况。
- 1.2.2 溶解度的测定^[2] 配制 2% 的淀粉悬浮液 40ml,在一定温度下,搅拌 0.5h,然后,在 3000r/min 下离心 20min,取上层清液,于 100℃ 下蒸干,并在 105℃ 下烘干至恒重,按下式计算溶解度(S)。

$$S(\%) = (A/W) \times 100$$

式中

A——上清液烘干至恒重后的重量(g)

W——样品干基重量(g)

1.2.3 热分析-差示扫描量热法(DSC)^[3] 用美国 DELTA SERIES DSC7 仪进行测定,升温速率为 10°C/min,记录纸速为 5mm/min,参比物为 Al₂O₃,介质为空气,升温范围为室温至 400°C。

1.2.4 红外光谱分析^[4] 将淀粉干燥并压制成 KBr 样品块,用美国 5DXCFT-IR 傅立叶变换红外光谱仪进行测定。

1.2.5 X-射线衍射分析^[5] 利用 X-射线衍射仪(本实验用 DMAX-III B 型 X-射线衍射仪)对原淀粉与接枝淀粉进行分析,以了解淀粉颗粒在各种处理中晶型的变化。

样品经过 80 目筛并在 105°C 下干燥,在 Cu 靶, Ni 滤波,扫描速率 4°/min,扫描范围 10~35° 下进行分析。

1.2.6 扫描电子显微镜观察淀粉颗粒形貌^[5] 把烘干的粉状样品用导电胶固定在样品座上,真空干燥 24h,将样品座放在真空镀金膜台上,进行表面镀金,将已镀金的样品置于 Philips 501 型扫描电子显微镜(SEM),扫描观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 接枝淀粉的物理特性

2.1.1 粘度稳定性 用 Brabender 粘度仪测定淀粉糊的粘度曲线,如图 1 所示。从图 1 看出,接枝淀粉糊的粘度较原淀粉低,且保温 4h 粘度不随时间延长而下降,说明接枝淀粉的粘度热稳定性有所提高,且成糊温度降低。

用 NDJ-79 型旋转式粘度计测定接枝淀粉的粘度稳定性,如图 2 所示。

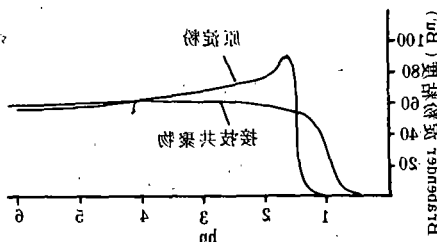


图1 接枝淀粉与原淀粉粘度曲线(Amylogram)

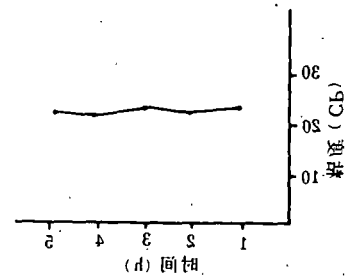


图2 接枝淀粉的粘度稳定性

由图 2 可知,接枝淀粉的粘度平均值为 23cP,粘度稳定性差异系数为 8.3%,小于 15%。

2.1.2 溶解度 接枝淀粉的溶解度影响其在工业中应用的性能,溶解度随温度的不同而变化,图 3 表示温度对接枝淀粉与原淀粉的影响。

从图.3 看出接枝淀粉的溶解度比原淀粉大,这是因为经过接枝的淀粉存在亲水性较强

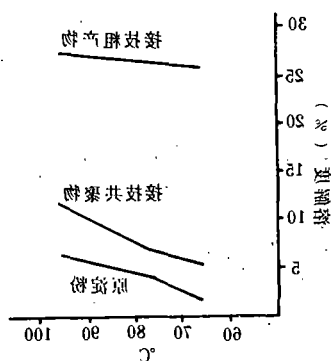


图3 温度对溶解度影响

的酰胺基团,使淀粉的吸水能力增大。未经处理的接枝粗产物比去掉均聚物后的接枝共聚物的溶解性大,主要是因为具有亲水性的聚丙烯酰胺存在。

2.1.3 热分析 原淀粉和接枝淀粉的 DSC 曲线如图 4、图 5 所示。从图 4 和图 5 看出,原淀粉的相变起始温度为 37.98℃,峰(peak)或最终糊化温度为 83℃,接枝淀粉的起始温度为 31.07℃,峰温度为 81.45℃,表明接枝淀粉的变化温度比原淀粉提前,这是由于酰胺基的引入,取代了淀粉分子链上羟基,而酰胺基的氢键键能低于羟基的氢键键能,故糊化温度降低。另外,在 240℃以后,原淀粉的峰形与接枝淀粉的峰形明显不同,说明其热性质有明显的区别。

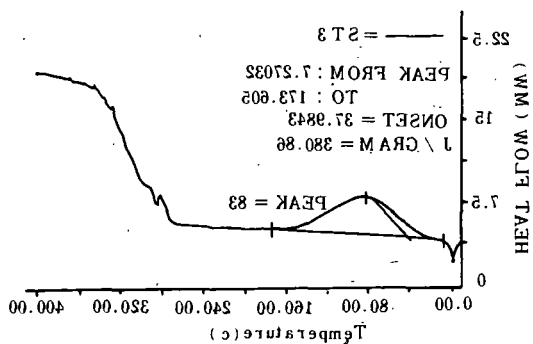


图4 原淀粉的 DSC 曲线

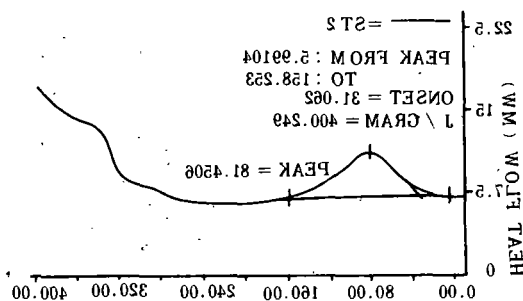


图5 接枝淀粉的 DSC 曲线

2.2 结构特征

2.2.1 红外光谱分析 原淀粉(3*)、去掉均聚物后的接枝共聚物(2*)及水解后枝链均聚物(1*)的红外光谱如图 6 所示。

从图 6 看出,纯小麦淀粉在 1650cm^{-1} 处并不出现特征吸收峰,裂解淀粉接枝共聚物后剩余枝链均聚物在 1650cm^{-1} 处出现了特征吸收峰,(图 6 中 1*),特别在 $3100\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 处,原来被羟基掩盖的两个酰胺吸收峰,由于淀粉的分解而出现,但在 570cm^{-1} , 750cm^{-1} , 850cm^{-1} 处均不出现淀粉的特征吸收峰,而接枝共聚物(2*)则在 1650cm^{-1} , 750cm^{-1} ,

850cm⁻¹处均出现特征吸收峰,这也证明反应产物为丙烯酰胺与淀粉的接枝共聚物。

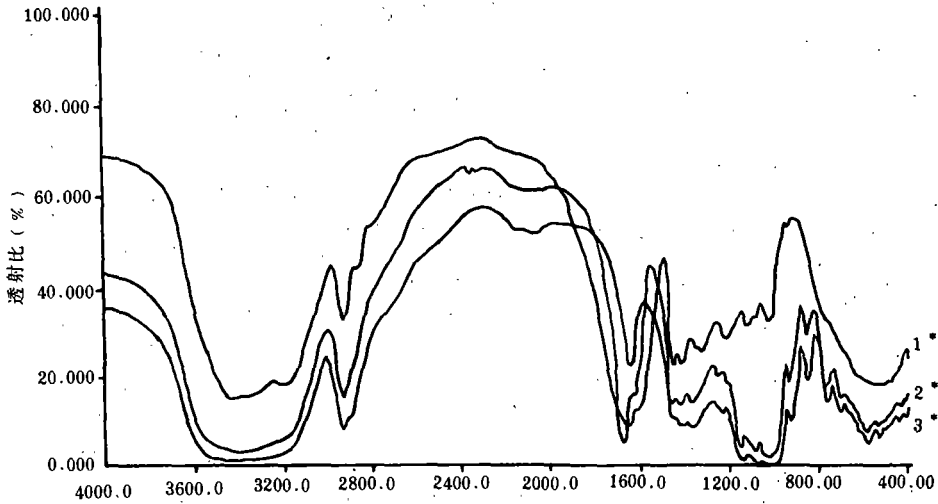


图6 原淀粉(3'),接枝共聚物(2'),枝链均聚物(1')的红外光谱图

2.2.2 X-衍射分析 淀粉与丙烯酰胺接枝共聚物及原淀粉进行X-射线衍射分析,其结果如图7、图8及表2所示。

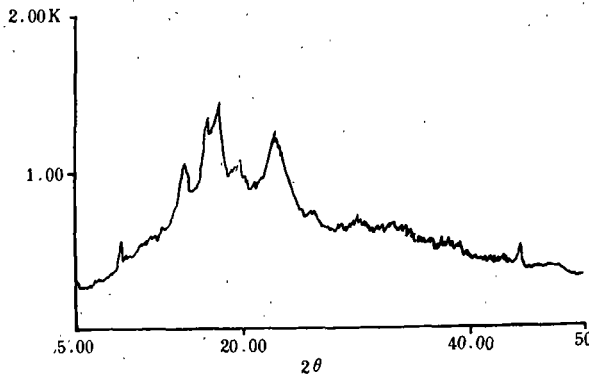


图7 原淀粉的X-衍射图

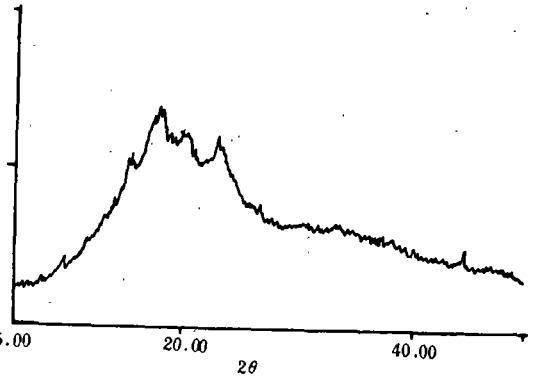


图8 接枝共聚物的X-衍射图

表 2 淀粉与丙烯酰胺接枝共聚物和原淀粉的 X-射线衍射特征峰

St-AM 接枝共聚物			原淀粉		
d -spacing (Å)	Intensity	2θ	d -spacing (Å)	Intensity	2θ
5.809	1097	15.240	5.788	1068	15.060
5.128	1323	17.280	5.304	1274	16.700
4.913	1383	18.040	4.876	1310	18.180
3.783	1122	23.500	3.761	1135	23.640

从图 7, 图 8 及表 2 看出, 两个样品的 X-射线衍射图在 2θ 为 15.3, 17.1, 18.2, 23.5 附近均有较强的吸收峰即说明它们的晶型为 A 型, 接枝共聚物与原淀粉的晶型结构相同, 由此可以推测接枝共聚反应主要发生在淀粉的无定形区。

2.2.3 淀粉颗粒形貌观察 图 9 为原淀粉, 图 10 为接枝共聚物的扫描电子显微镜图所观察到的颗粒表面的形态变化。

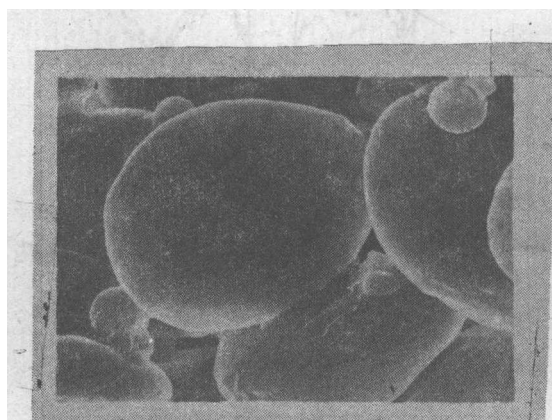


图 9 原淀粉的扫描电子显微镜图

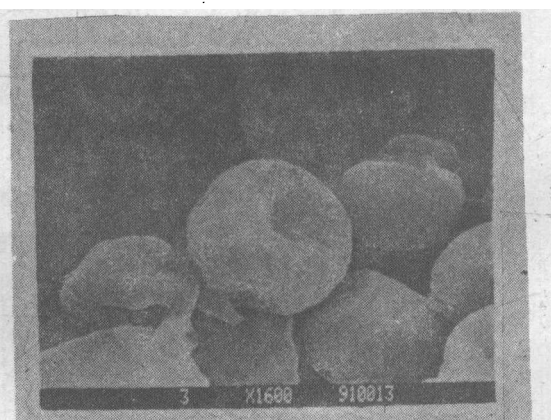


图 10 接枝共聚物的扫描电子显微镜图

从图 9, 10 看出, 接枝共聚物反应的淀粉颗粒表面粗糙, 而且有凹洞, 原淀粉则表面光滑完整, 说明接枝共聚物反应不仅发生在淀粉颗粒表面, 而且发生在颗粒结构的内部。

3 结 论

接枝淀粉的粘度热稳定性及溶解度均较原淀粉提高。

X-射线衍射分析说明, 淀粉与丙烯酰胺的接枝共聚反应并不改变原淀粉的晶型, 该反应发生在原淀粉的无定形区。

差热分析(DSC)表明, 接枝淀粉与原淀粉在热性质上有明显区别, 且其糊化温度比原淀粉略低。

扫描电子显微镜观察说明, 接枝反应不仅发生在淀粉颗粒表面, 而且发生在颗粒结构的内部。

参 考 文 献

- 1 Whistler R L, et al. *Methods in Carbohydrate Chemistry*, 1964, 4
- 2 铃木繁男, 中村道德. 淀粉科学实验法. 1979
- 3 Biliaderis C G, et al. *J Food Sci*, 1980; 45: 1669~1674
- 4 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用. 科学出版社, 1982
- 5 Ontario R H, et al. *Starch/starke* 1986; 38: 149~155

A Study of the Properties of Graft-Copolymer of Starch and Acrylamide

Zhou Shiying Wu Jiagen Ying Zhefeng

(Dept. of Cereal and Oil Eng.)

Abstract Some physical properties and structural characteristics of wheat starch graft copolymer with polyacrylamide were studied. The experiment results showed that the thermal behaviour of this product is different from the native starch, and its gelatinization temperature is slightly decreased as compared with native starch. Polyacrylamide is grafted not only on the surface but also in the interior of the starch granule.

Key-words Wheat starch; acrylamide; graft-copolymer