

文章编号:1009-038X(2004)06-0023-04

淀粉来源及预处理方式对淀粉接枝共聚反应的影响

张干伟^{1,2}, 童群义²

(1. 黄冈师范学院生物系, 湖北黄冈 438000; 2. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 以 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 为引发剂, 对不同来源淀粉与丙烯腈的接枝共聚反应进行了研究, 考察了淀粉预处理方式对淀粉接枝共聚反应的影响. 结果显示: 用颗粒淀粉进行接枝共聚反应时, 接枝效果受到淀粉颗粒大小的影响; 用糊化后的淀粉进行接枝共聚反应时, 最终制得产物的吸水率较高, 并部分地依赖淀粉中直链和支链淀粉的含量. 淀粉的预处理如糊化、氧化、酸解对接枝效果都有一定的影响.

关键词: 淀粉; 丙烯腈; 接枝共聚

中图分类号: TS 236.9

文献标识码: A

The Effect of Starch Source and Pretreatment on the Graft Copolymerization of Starch

ZHANG Gan-wei^{1,2}, TONG Qun-yi²

(1. Department of Biology, Huanggang Teachers College, Huanggang 438000, China; 2. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The grafting of acrylonitrile to different starch by manganic pyrophosphate initiation has been studied, and the effect of pretreatment has been also discussed. It was showed that when using granule starch as substrats, graft copolymerization was effected. When using gelatinized starch as substrate, the absorbency of final starch was high, and partially effected by amylose and amylopectin in starch. In addition, pretreatment of starch such as gelatinization, acid modification or oxidization could also effect the graft copolymerization.

Key words: starch; acrylonitrile; graft copolymerization

淀粉是丰富的可再生资源, 它与烯类单体进行接枝共聚, 生成高吸水性树脂, 能广泛应用于工业、农业、石油开采、医疗卫生以及生活用品等方面. 淀粉与烯类单体接枝共聚是淀粉改性的一种方法, 自1958年Mino和Kaizerman用铈盐引发烯类单体在

淀粉上接枝以来^[1], 人们对淀粉与烯类单体接枝共聚反应特别是淀粉与丙烯腈的接枝共聚反应进行了广泛的研究^[2].

天然淀粉种类繁多, 其结构也各不相同. 以往在淀粉接枝共聚改性时所用的淀粉主要是小麦淀

收稿日期: 2004-01-04; 修回日期: 2004-04-13.

基金项目: 教育部重点基金项目(01090)资助课题.

作者简介: 张干伟(1979-), 男, 河南洛阳人, 粮食、油脂与植物蛋白工程硕士研究生.

粉和玉米淀粉,而大米淀粉、马铃薯淀粉和甘薯淀粉使用较少。另外,淀粉预处理方式对淀粉接枝共聚反应的影响也研究较少。研究不同淀粉以及其预处理产物的接枝反应,有助于筛选合适的淀粉进行接枝共聚反应以及充分利用多种淀粉资源。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

马铃薯淀粉,木薯淀粉,甘薯淀粉,玉米淀粉,小麦淀粉,大米淀粉,芋头淀粉,高直链玉米淀粉,蜡质玉米淀粉:均为作者所在实验室精制;丙烯腈:AR,上海试剂三厂产品,使用前经减压蒸馏处理;硫酸锰,高锰酸钾,焦磷酸钠,乙醇,DMF:AR,均为中国医药集团上海化学试剂公司产品;恒温水浴锅:深圳国华实验仪器厂产品;电动搅拌器,真空干燥箱:上海实验仪器总厂产品。

引发剂的配制参照文献[3]进行。

1.2 接枝共聚物的制备及纯化

接枝共聚物的制备及纯化参照文献[4]进行。

1.3 接枝参数的测定

接枝百分率(add-on%)和接枝频率(AGU)的测定和计算参照文献[3],接枝共聚物相对分子质量(M_r)的测定参照文献[5]。

1.4 接枝共聚物的皂化及后处理

将1g纯化后的接枝共聚物放入150mL的双口烧瓶中,加入20mL水及一定量的KOH溶液,在95℃加热,同时搅拌,待混合物的颜色由深红变为浅黄后,停止加热并冷却至室温。在混合物中加入80mL无水乙醇,离心分离,重复沉淀洗涤。洗涤后的产物放入真空干燥箱中,80℃条件下干燥,测定吸水率。

1.5 吸水率的测定

准确称取1~5mg干燥后的皂化接枝共聚物,放入50mL去离子水中,静置30min,用已知质量的280目筛子过滤,将聚合物和未吸收的水进行分离,过滤时间为20min。称量聚合物和筛子的质量,计算吸水后形成水凝胶的质量,吸水率按每克聚合物吸收去离子水的质量计算。

2 结果与讨论

2.1 淀粉来源对淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的影响

用不同的颗粒淀粉或糊化后的淀粉与丙烯腈

进行接枝共聚,结果见表1和表2。比较颗粒淀粉的接枝共聚反应可以明显的看出,接枝效果很明显的依赖于淀粉颗粒的大小,一般小颗粒淀粉的接枝百分率较大,而接枝侧链相对分子质量和接枝频率较小,如小粒径的芋头淀粉和玉米淀粉等。不同种类淀粉的密度一般相差不大,则用同样质量的淀粉和丙烯腈进行接枝共聚反应时,小粒径淀粉颗粒数量较多,它与丙烯腈和引发剂接触的机会也就较多,因此反应产物接枝百分率较高,同时由于接枝活性点的增加,使得反应产物的接枝侧链相对分子质量和接枝频率较小。

关于颗粒淀粉的接枝是在颗粒表面或者还是在颗粒内部也同时存在,可以通过比较不同粒径淀粉的接枝频率来推断。从表1可以看出,芋头淀粉和玉米淀粉的粒径相似,但相对表面积相差3倍,如果颗粒淀粉的接枝反应仅发生在颗粒表面,那么,它们的接枝频率也应该相差大约3倍。但从表中可以看出,不同淀粉接枝频率相差不大并且显示出不依赖淀粉的粒径及相对表面积。可见,颗粒淀粉的接枝反应发生可以发生在淀粉内部,因为水和一些其它的液体可以迅速地渗入淀粉颗粒的内部。Fanta和顾正彪等都曾以玉米淀粉为例^[4,6],用扫描电子显微镜对颗粒淀粉与丙烯腈的接枝共聚物进行过研究,也有同样的结论。

比较用颗粒淀粉和糊化淀粉制备的吸水剂,用糊化淀粉制备的最终产物的吸水性能比用颗粒淀粉制备的最终产物的吸水性能要好,原因是淀粉在糊化过程中可以发生交联反应,所生成的交联结构可以影响到最终产物的吸水性能。比较由糊化淀粉反应制备的最终产物的吸水性能可以看出,用红薯或马铃薯淀粉或蜡质玉米淀粉制得高吸水性树脂的吸水性能比其它淀粉的都高,而由高直链玉米淀粉或其它含直链淀粉多的淀粉制备的高吸水性树脂的吸水性能相对较差,原因是其分子结构不同。一般前者支链淀粉含量较高,而后者直链淀粉含量较高。因此,制备高吸水性树脂的淀粉应用支链淀粉含量较高的品种。

颗粒淀粉接枝后侧链相对分子质量及接枝频率比糊化淀粉低3~5倍。用颗粒淀粉进行接枝共聚反应时,接枝效果受到淀粉颗粒大小的影响较大,最终制得产品的吸水率较低;用糊化后的淀粉进行接枝共聚反应时,接枝产物接枝百分率相对较低,最终制得产物的吸水率较高,并部分地依赖于淀粉中直链和支链淀粉的含量。

表1 淀粉来源对颗粒淀粉接枝共聚的影响

Tab. 1 Effect of starch source on grafting of granular starch

淀粉种类	平均 粒径/ μm	相对 表面积	接枝百分率/ %	M_r	接枝 频率	吸水率/ (g/g)
芋头淀粉	4.3	2.10	58	1.27×10^5	567	460
大米淀粉	5.5	0.84	58	1.33×10^5	595	440
玉米淀粉	14.0	—	56	1.75×10^5	848	490
木薯淀粉	18.0	2.83	55	1.59×10^5	803	480
小麦淀粉	21.0	—	55	1.47×10^5	742	490
红薯淀粉	30.0	1.53	54	1.55×10^5	815	470
马铃薯淀粉	40.0	1.00	53	1.65×10^5	903	430
蜡质玉米淀粉	—	—	55	1.54×10^5	778	500
高直链玉米淀粉	—	—	56	1.43×10^5	693	440

表2 淀粉来源对糊化淀粉接枝共聚的影响

Tab. 2 Effect of starch source on grafting of gelatinized starch

淀粉种类	平均 粒径/ μm	相对 表面积	接枝百分率/ %	M_r	接枝 频率	吸水率/ (g/g)
芋头淀粉	4.3	2.10	54	4.8×10^5	2 514	760
大米淀粉	5.5	0.84	54	4.6×10^5	2 418	740
玉米淀粉	14.0	—	55	5.9×10^5	2 980	690
木薯淀粉	18.0	2.83	55	5.6×10^5	2 794	800
小麦淀粉	21.0	—	55	5.3×10^5	2 634	830
红薯淀粉	30.0	1.53	54	4.9×10^5	2 576	950
铃薯淀粉	40.0	1.00	54	5.8×10^5	3 050	970
蜡质玉米淀粉	—	—	53	5.2×10^5	2 846	1 000
高直链玉米淀粉	—	—	55	4.1×10^5	2 104	660

2.2 淀粉加热处理对淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的影响

以红薯淀粉为例,将红薯淀粉用不同的温度加热处理后再与丙烯腈进行反应,热处理时间均为1 h,结果见表3。从表中可以看出,随着加热处理温度的升高,接枝百分率基本保持恒定,而接枝侧链平均相对分子质量、接枝频率和最终产物吸水率在整个加热过程中是不断升高的。特别是当加热温度达到70℃左右时,接枝侧链平均相对分子质量、接枝频率、接枝产物吸水率都大幅度增加,这可能是因为70℃左右淀粉发生糊化而引起的,因为红薯淀粉的糊化温度在68~78℃范围,淀粉糊化后,体系粘度增加,导致淀粉和丙烯腈分散不均匀,使得接枝侧链平均相对分子质量和接枝频率增加,而糊化后淀粉本身之间能够发生交联,如2.1所述,这使得最终产物的三维网络结构更加完善,因此能很

好地改善最终产物的吸水性。其它淀粉加热处理后与丙烯腈进行接枝共聚反应,结果与红薯淀粉的出现相似的情形。

表3 预处理对红薯淀粉接枝共聚的影响

Tab. 3 Effect of pretreatment on grafting of sweet potato starch

温度/ ℃	接枝百分 率/%	M_r	接枝 频率	吸水率/ (g/g)
25	54	1.55×10^5	815	470
40	54	1.97×10^5	1 036	550
55	56	2.86×10^5	1 387	680
70	55	4.47×10^5	2 258	900
85	54	4.9×10^5	2 576	950
100	53	5.0×10^5	2 737	940

2.3 淀粉变性对淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的影响

以红薯淀粉为例,先经过氧化或酸变性后再与丙烯腈进行接枝共聚反应,结果见表4.酸变性红薯淀粉是用红薯淀粉在质量分数2%的盐酸溶液中45℃反应1h,氧化红薯淀粉是在质量分数40%淀粉浆中加入次氯酸钠溶液(有效氯质量分数8.67%)在37℃反应4h制得.

表4 红薯淀粉变性对其接枝共聚的影响

Tab. 4 Effect of modification on grafting of sweet potato starch

淀粉原料	接枝百分率/%	M_r	接枝频率	吸水率/(g/g)
红薯淀粉	54	1.55×10^5	815	470
酸变性红薯淀粉	57	1.72×10^5	800	380
氧化红薯淀粉	58	1.67×10^5	746	430

从表中可以看出,将淀粉变性后再与丙烯腈进行接枝共聚反应,接枝反应效果明显变好.淀粉经过酸处理后,大分子变成小分子,反应时与引发剂和单体接触的机会增加.因此接枝产物的接枝百分率和接枝侧链平均相对分子质量有所增加,而接枝频率有所减小.淀粉经过氧化变性后,可在2,3,6

位上产生醛基,它的存在有利于淀粉和引发剂作用形成自由基,从而使得淀粉分子上的自由基更多,产物的接枝频率更小^[6].另外,淀粉变性对最终产物吸水率的影响较大,利用酸变性淀粉和丙烯腈进行接枝共聚制备的高吸水树脂的吸水率比较低,可能是淀粉在酸处理过程中,破坏了支链淀粉的结构,使最终产物的交联网络结构受到影响,进而使最终产物的吸水率降低.而在同样的反应条件下,由氧化淀粉制备的高吸水树脂的吸水率也比较低,根据Flory-Huggins的热力学理论公式^[8],由于接枝侧链平均相对分子质量相对于原淀粉较高一些,因此,产物的吸水率也较小一些.对其它淀粉进行类似糊化处理后与丙烯腈进行接枝共聚反应,结果与红薯淀粉出现相似的情形.

3 结论

淀粉的来源及其预处理方式对淀粉类高吸水树脂的制备具有重要的影响,特别是淀粉的颗粒大小、淀粉中支链淀粉的含量、淀粉的糊化处理或变性等对接枝共聚反应和最终产物的性能有着重要的影响.因此,在实际生产中合理地选择淀粉原料并进行糊化预处理可获得较好的高吸水性树脂产品.

参考文献:

- [1] Mino G, Kaizerman S J. A new method for the preparation of graft copolymers, polymerization initiated by ceric ion redox systems[J]. *J Polym Sci*, 1960, 31: 242-243.
- [2] 张千伟, 童群义. 淀粉与丙烯腈接枝共聚引发方法研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 1: 22-26.
- [3] Metrotra R, Ranby B. Graft of acrylonitrile to gelatinized potato starch by manganic pyro-phosphate initiation[J]. *J Appl Polym Sci*, 1978, 22: 2991-3001.
- [4] Fanta G F, Burr R C, Russell C R. Saponified starch-g-polyacrylonitrile. variables in the Ce^{+4} initiation of graft polymerization[J]. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27: 2731-2737.
- [5] David H H, Merle E C, Peoria I L. Preparation and characterization of copolymers of modified starches and polyacrylonitrile [J]. *Starch*, 1992, 44: 268-271.
- [6] 顾正彪, 吴嘉根. 淀粉丙烯腈接枝共聚物及其皂化物的颗粒结构特性[J]. *无锡轻工大学学报*, 1999, 18(1): 21-25.
- [7] 顾正彪, 吴嘉根. Mn^{3+} 引发下淀粉丙烯腈接枝共聚物的制备[J]. *无锡轻工大学学报*, 2000, 19(2): 122-127.
- [8] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

(责任编辑: 朱明)