文章编号:1673-1689(2005)05-0011-05

酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯的接枝共聚反应研究(Ⅰ)

李兆丰, 顾正彪*
(江南大学 食品学院,江苏 无锡 214036)

摘 要: 以过硫酸铵为引发剂,研究了酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯的接枝共聚反应,并探讨了过硫酸铵的氧化和引发机理;红外光谱验证了接枝共聚反应的发生. 实验结果表明,在固定淀粉和单体用量的基础上,引发剂用量、酸解氧化时间、pH 值、接枝反应温度和反应时间、单体滴加时间等因素都对接枝共聚反应和接枝产物的性能产生影响. 当过硫酸铵浓度为 30 mmol/L、酸解氧化时间为 1 h、pH 值为 3.5 左右、反应温度在糊化温度以下,即 70 ℃左右、反应时间为 3 h 左右、单体滴加时间为 1.5 h 时,接枝共聚产物的接枝百分率和接枝效率最大.

关键词: 淀粉;酸解;氧化;醋酸乙烯酯;接枝共聚
中图分类号:TS 236.9 **文献标识码**: A

Study of Graft Copolymerization of Vinyl Acetate onto Acid-Thinned and Oxidized Starch (Ⅰ)

LI Zhao-feng, GU Zheng-biao
(School of Food Science and Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Reaction of grafting copolymerization of vinyl acetate onto acid-thinned and oxidized starch using ammonium persulfte as initiator was investigated. Oxidative and initiating mechanisms of ammonium persulfate were discussed. The grafting copolymerization of vinyl acetate onto acid-thinned and oxidized starch was determined by infrared spectrum. Under fixed quantities of starch and monomer, the effects of initiator, time of acid-modification and oxidation, pH, temperature, grafting reaction time, and the time of dripping monomer on the graft copolymerization of starch were analyzed. The results showed the optimal condition of the reaction were: the ammonium persulfte concentration of 30 mmol/L, acid-modification and oxidation time of 1 h, pH 3.5, grafting reaction temperature of 70 ℃, grafting reaction time of about 3 h and monomer-dripping time of 1.5 h.

Key words: starch; acid-modification; oxidation; vinyl acetate; grafting copolymerization

淀粉接枝共聚是淀粉改性的一种新型和重要的方法[1],它通过淀粉分子形成自由基,再与具有

收稿日期:2004-09-22; 修回日期:2004-11-20.
基金项目:国家自然科学基金项目(20276027)资助课题.
作者简介:李兆丰(1979-),男,湖南益阳人,制糖工程硕士研究生; * 通讯作者.

不饱和键的单体发生接枝共聚反应,形成一种新的共聚物,该共聚物既保留了淀粉自身的特性,又具有合成高分子的特性,从而使淀粉具有更好的使用性能,其在农林园艺、生理卫生、环境保护、化学化工、轻工纺织、建材及食品等领域有着广阔的应用前景[2~4].

为了使淀粉接枝共聚物具有更优良的使用性能,在接枝反应前首先对淀粉进行酸解氧化处理.和原淀粉相比,这种预处理的淀粉能改善接枝效果,有利于生物降解;另外,酸解氧化淀粉的接枝共聚物在糊化状态下具有较低的粘度,可以配置较高浓度的糊液,有利于其在化工行业的应用.作者以过硫酸铵为引发剂,醋酸乙烯酯为单体,对酸解氧化淀粉进行接枝共聚,并探讨了过硫酸铵的氧化和引发机理及接枝共聚反应的规律.

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

玉米淀粉:山东诸城兴贸玉米开发有限公司产品;过硫酸铵(AR):上海爱建试剂厂有限公司产品;醋酸乙烯酯(AR):中国医药集团上海化学试剂公司产品; FT-IR Spectrometer 红外光谱仪:美国 Nicolet Nexus 公司产品.

1.2 实验方法

1.2.1 酸解氧化淀粉醋酸乙烯酯接枝共聚物的合成 在装有搅拌器、回流冷凝器的四颈烧瓶中,加入一定量的玉米淀粉和过硫酸铵,再加入 0.5 mol/L 的盐酸溶液,配成质量分数为 30% 的淀粉乳,在 60 ℃下酸解氧化,同时预引发一段时间,然后调节接枝反应温度和 pH 值,稳定 10 min 后开始滴加占淀粉干基质量 80% 的醋酸乙烯酯,每隔一定时间加入一定比例的引发剂,反应一段时间后结束.中和、脱水、洗涤、干燥即可得到成品.

1.2.2 接枝粗产物的提纯 称取约 5 g 的粗接枝共聚物,置于套袋内,将套袋装入索氏提取器中,用 100 mL 丙酮抽提 24~48 h 以除去均聚物,回流温度在 75 ℃左右.提取结束后,取出接枝共聚物,放入恒温干燥箱中,50 ℃下干燥至恒重,得到纯接枝共聚物[5,6].

1.2.3 接枝支链的分离 称取约 1 g 的纯淀粉接枝共聚物于三颈瓶中,加入 80 mL 浓度为 1.0 mol/L 的盐酸溶液,于 90 ℃下回流至溶液遇碘不变色为止.冷却、洗涤后将所得沉淀置于恒温干燥箱中,于 50 ℃下干燥至恒重,得到接枝支链[7].

1.2.4 淀粉接枝共聚物各参数的计算 根据共聚物的处理和分离结果,按下式计算各接枝参数[8,9]:

$$\text{接枝百分率 } G(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率 } GE(\%) = \frac{m_2}{(m_2 + m_3)} \times 100\%$$

上列各式中:m_1 为淀粉接枝共聚物绝干质量;m_2 为接枝支链绝干质量;m_3 为均聚物绝干质量.

1.2.5 接枝产物的红外光谱图 将除去均聚物聚醋酸乙烯酯(PVAc)的纯淀粉接枝共聚物用溴化钾压片法,在 FT-IR Spectrometer 红外光谱仪上测定其红外吸收光谱.

2 结果与讨论

2.1 过硫酸铵氧化和引发机理

过硫酸铵在水溶液中进行热分解时,其主要反应历程[10,11]可表示为:

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{-}\cdot$$

$$SO_4^{-}\cdot + H_2O \rightarrow HSO_4^{-} + \cdot OH$$

$$2\cdot OH \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

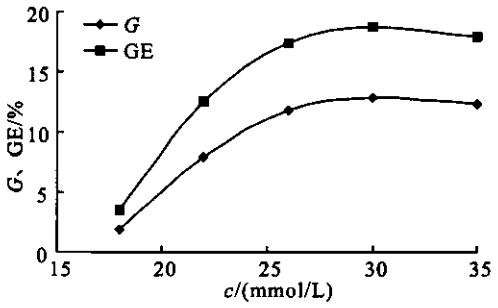
上式表明,过硫酸铵在热分解过程中能产生初始自由基并释放出活性氧.研究发现[12],硫酸根离子自由基 $SO_4^{-}\cdot$ 和氢氧自由基 $\cdot OH$ 具有引发活性,这两种自由基首先引发淀粉产生淀粉自由基,使之成为反应的活化中心,然后淀粉自由基再与烯类单体发生接枝共聚.

另外,活性氧具有强氧化性,它可使淀粉糖苷键发生断裂,并能使淀粉分子上的基团发生氧化.氢离子浓度越大,过硫酸盐分解速率越快,所产生的初始自由基和活性氧越多.因此,过硫酸铵在强酸性条件下能对淀粉起到较好的引发和氧化作用.

2.2 引发剂浓度对接枝共聚反应的影响

采用过硫酸铵为引发剂,且引发剂的加入方式为分两次加入,第一次在酸解开始时加入,第二次在接枝反应开始 1.5 h 后加入,加入比例为 5∶1.在酸解氧化时间 t_s、pH 值、接枝反应温度 T、接枝反应时间 t_j、单体滴加时间 t_d 等条件不变的情况下,引发剂浓度 c 对 G 和 GE 的影响结果如图 1 所示,随着 c 的增加,G、GE 逐渐增大,当 c 达到 30 mmol/L 时,G、GE 均达到最大值,而后略有下降.这主要是由于当 c 增加时,引发剂与淀粉发生反应形成的接枝反应活性中心也增加,酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯的接枝共聚反应就越容易进行,所得的 G、GE 就越大;当 c 太大时,引发剂与淀粉自由基的终止反应几率及自由基引起的均聚反应几率都增大,从而导致了 G、GE 的下降.

万方数据



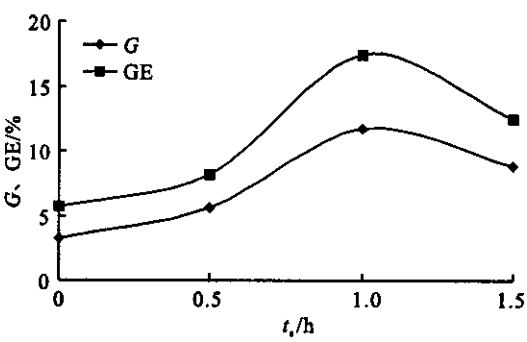
t_s=1 h, pH=5.5, T=60 ℃, t_j=3 h, t_d=1.5 h

图 1　引发剂浓度对 G 和 GE 的影响

Fig. 1　Effect of initiator concentration on G and GE

2.3　酸解氧化处理对接枝共聚反应的影响

为了使淀粉接枝共聚物具有更优良的使用性能,在接枝反应前首先对淀粉进行酸解氧化处理. 由图 2 可以看出,随着酸解氧化时间 t_s 的延长,G、GE 先增大后减小,当 t_s 为 1 h 时,G、GE 均达到最大值;t_s 继续延长,G、GE 呈现明显的下降趋势. 这说明一定程度的酸解氧化有利于淀粉接枝共聚反应的发生,这主要是由于淀粉经酸解后大分子变成小分子,在水中的热运动加快,空间位阻变小,与单体、引发剂接触的机会增多;另外,过硫酸铵在酸解开始时加入,不但起到氧化的作用,还达到了预引发的目的,因而有利于接枝共聚反应. 但是,如果酸解程度过高,淀粉分子太小,则分子热运动太快,不易与单体结合,因此不利于淀粉接枝共聚反应的进行,反应过程中生成的均聚物较多.



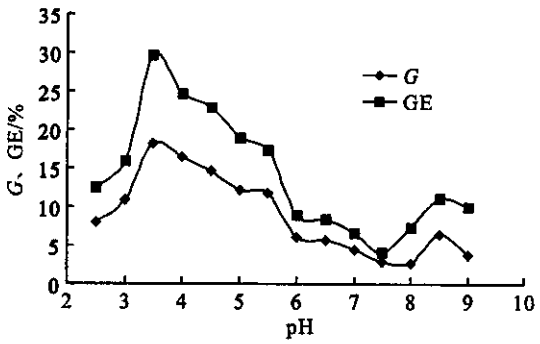
c=30 mmol/L, pH=5.5, T=60 ℃, t_j=3 h, t_d=1.5 h

图 2　酸解氧化处理对 G 和 GE 的影响

Fig. 2　Effect of acid-modification and oxidation on G and GE

2.4　pH 值对接枝共聚反应的影响

pH 值对 G 和 GE 的影响结果从图 3 可以看出,pH 对接枝共聚反应影响非常大;在酸性条件下,随着 pH 值的下降,G、GE 均逐渐增大,并在 pH 为 3.5 左右时出现最大值;当 pH 值太小时,G、GE 呈现下降的趋势. 这主要是由于以下原因:在较低 pH 值下,过硫酸铵的分解速度较快,能生成大量的初始自由基,有利于接枝共聚反应的进行,并且酸性环境中,可以减小氧化终止反应的发生几率;但是,pH 值太低,淀粉链、均聚物链、接枝支链易被酸解,而且 H^+ 又会充当自由基的终止剂,因而使单体与淀粉接枝共聚体系的接枝参数值降低. 另外,在碱性条件下,G、GE 均较小,在 pH 为 8.0 左右时达到极小值,说明碱性环境对淀粉的接枝有一定的抑制作用;当 pH 值大于 8 时,各接枝参数均有所上升而后又下降,在 pH 为 8.5 左右时达到较大值,这说明过硫酸铵在该 pH 值下也能分解生成较多的初始自由基. 但总的来说,在酸性条件下的接枝效果明显好于碱性条件下.



c=30 mmol/L, t_s=1 h, T=60 ℃, t_j=3 h, t_d=1.5 h

图 3　pH 值对 G 和 GE 的影响

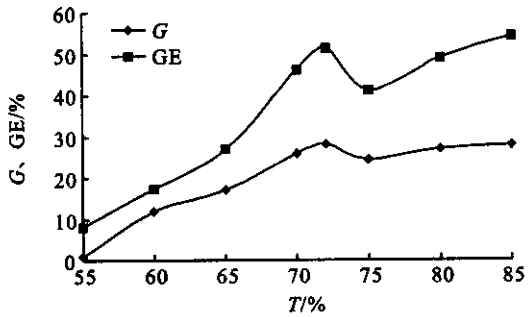
Fig. 3　Effect of pH on G and GE

2.5　接枝反应温度对接枝共聚反应的影响

酸解氧化时的温度为 60 ℃. 接枝反应温度 T 影响 G 和 GE 的实验结果如图 4 所示,随着 T 的升高,开始阶段 G 和 GE 均明显增大;当 T 超过糊化温度后,G 和 GE 有所下降,而后又升高. 这是由于温度升高,有利于淀粉分子的溶胀,膨胀后淀粉颗粒的表面积增大,增加了与单体发生接触的几率;同时提高了单体在水中的溶解度,使其较易扩散到淀粉分子周围而参加接枝共聚反应;而且随着温度的升高,过硫酸铵在热分解过程中生成初始自由基的量显著增加,引发产生的淀粉自由基浓度增大,使链引发和链增长反应加快,促进淀粉与单体接枝,因而 T 在糊化温度以下时,G 和 GE 均有大幅度的提高,说明适当提高 T 对接枝共聚反应非常有利. 从趋势图中还可以看到,当 T 大于 72 ℃时,G 和 GE 均有所下降,这主要是由于淀粉开始糊化,粘度显著增大,引发剂和单体的扩散受阻,并且均聚反应速率增大,引发剂与活性链的终止几率增加;但是,当 T 继续增大而超过 75 ℃时,G 和 GE 又有较大程度的升高,这主要是由于继续升高温度,反应体系的粘度有所下降,引发剂和单体的扩散加剧,有利于接枝共聚反应的进行. 但温度过高会使反应条件过于苛刻,因此,接枝反应温度宜控

万方数据

制在糊化温度以下,即 70 ℃左右.



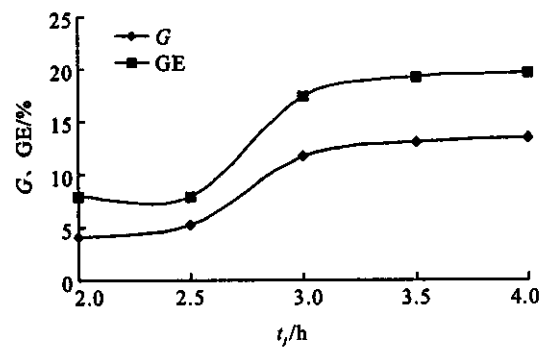
c=30 mmol/L, t_s=1 h, pH=5.5, t_j=3 h, t_d=1.5 h

图 4 接枝反应温度对 G 和 GE 的影响

Fig. 4 Effect of grafting reaction temperature on G and GE

2.6 接枝反应时间对接枝共聚反应的影响

接枝反应时间 t_j 对接枝共聚反应的影响结果如图 5 所示,t_j 在 4 h 以内,随着 t_j 的延长,G 和 GE 开始阶段呈快速递增趋势,3 h 以后基本趋于稳定. 这主要是由于反应开始阶段,接枝共聚物的浓度较小,单体和引发剂浓度相对较大,反应速度较快,因而 G 和 GE 均随反应时间的延长而快速增加;当 t_j 超过 3 h 后,接枝共聚物的浓度增大,单体和引发剂浓度已经很小,因此反应速度明显减慢;同时大部分剩余引发剂已经与体系中淀粉大分子链上的葡萄糖单元形成了络合物,且淀粉分子上的接枝点明显减少,再加之体系粘度较大,单体难于扩散到淀粉自由基附近进行接枝反应,因此 G 和 GE 的增长速率明显放慢. 从反应效率和成本方面考虑,接枝共聚反应的时间以 3 h 左右为宜.



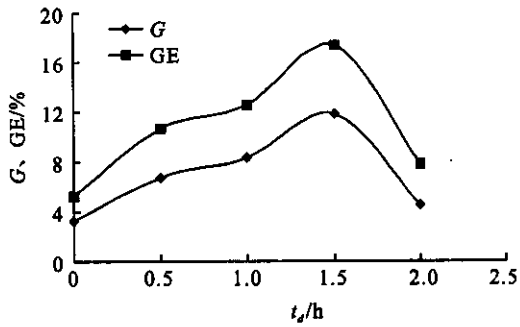
c=30 mmol/L, t_s=1 h, pH=5.5, T=60 ℃, t_d=1.5 h

图 5 接枝反应时间对 G 和 GE 的影响

Fig. 5 Effect of grafting reaction time on G and GE

2.7 单体滴加时间对接枝共聚反应的影响

单体滴加时间 t_d 对 G 和 GE 的影响结果如图 6 所示,随着 t_d 的延长,起始阶段 G、GE 逐渐增大;当 t_d 达到 1.5 h 时,G、GE 均达到最大值;继续延长 t_d,则 G、GE 有明显的下降. 这主要有以下原因:①单体滴速太快或直接倒入反应器中,单体之间相互接触的几率增加,容易发生均聚反应;②缓慢滴加单体则使单体在搅拌作用下接触机会减少,不容易发生均聚反应,单体能很好地与淀粉分子进行接触,从而有利于接枝共聚反应的发生;③单体滴速太慢,则反应前期的单体浓度太小,使单体与淀粉分子活性点的接触机会变小,不利于接枝共聚反应的进行;而在单体滴加完毕后,由于剩余的反应时间太短,有部分单体未发生反应,造成各项接枝参数明显变小. 因此,单体滴加时间以 1.5 h 为宜.



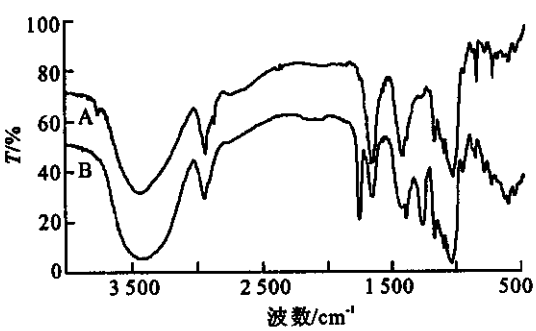
c=30 mmol/L, t_s=1 h, pH=5.5, T=60 ℃, t_j=3 h

图 6 醋酸乙烯酯滴加时间对 G 和 GE 的影响

Fig. 6 Effect of monomer dripping time on G and GE

2.8 接枝共聚物的结构表征

将酸解氧化淀粉和除去均聚物的纯接枝共聚物进行红外光谱测定. 从红外光谱图 7 可以看出,图中的 B 谱图除了保持 576.99 cm^{-1}、704.75 cm^{-1}、833.23 cm^{-1}、1 021.36 cm^{-1} 和 1 080.26 cm^{-1} 处淀粉特征吸收峰之外,在 1 739.19 cm^{-1} 出现一个新的吸收峰,该峰显然为接枝支链中 C=O 的特征吸收峰,表明酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯发生了接枝共聚反应.



A:酸解氧化淀粉;B:酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯的接枝共聚物

图 7 酸解氧化淀粉及其接枝共聚产物的红外光谱图

Fig. 7 Infrared Spectrum of acid-modified and oxidized starch and grafting copolymer

3 结论

1) 在固定淀粉和单体用量的基础上,反应条件如引发剂浓度、酸解氧化时间、pH 值、反应温度、反

互动数据

应时间和单体滴加时间等因素都对接枝反应和接枝产物的性能产生影响.调整合成反应条件参数,可以控制接枝共聚物的组成或得到性能较优的淀粉接枝共聚物.

2) 当过硫酸铵浓度为 30 mmol/L、酸解氧化时间为 1 h、pH 值为 3.5 左右、反应温度在糊化温度以下,即 70 ℃左右、反应时间为 3 h 左右、单体滴加时间为 1.5 h 时,接枝共聚产物的 G 和 GE 最大.

参考文献:

[1] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

[2] 尚小琴,梁红,郑成,等. Ce^{4+} 引发体系对淀粉接枝共聚反应的影响研究[J]. 化学世界,2001,5:245－247.

[3] 陈密峰,李昕,张晶蓉.化学引发合成淀粉接枝共聚物的研究进展[J].化学世界,2000, 41(9):451－454.

[4] 沈勇,张成林,夏远亮. 淀粉接枝丙烯酰胺聚合中几种引发剂的研究[J].黑龙江八一农垦大学学报,2002, 14(4):88－89.

[5] 卓仁禧,黄龙,祝志峰. 乙烯基类单体结构与淀粉接枝共聚物的接枝效率[J].武汉大学学报(自然科学版),1998, 44(2), 163－166.

[6] Athawale V D, Rathi S C. Graft polymerization of N-methylolacrylamide onto starch using Ce^{4+} as initiator[J]. **Journal of Polymeric Materials**, 1996, 13:335－340.

[7] Gom I, Gurruchaga M, Valero M, *et al*. Graft polymerization of acrylic monomers onto starch fractions. Ⅰ. Effect of reaction time on grafting methyl methacrylate onto amylose[J]. **J Polym Sci Polym Chem**, 1983, 21(8):2573－2580.

[8] Fanta G F, Burr R C, Doane W M. Polymerization of alkyl acrylates and alkyl methacrylates with starch[J]. **J Appl Polym Sci**, 1980, 25: 2285－2294.

[9] Tucker P S, Millson B M, Dollberg D D. Determination of polyacrylate super absorbent polymers in air[J]. **Analytical Letters**, 1993, 26(5): 965－980.

[10] Athawale V D, Rathl S C. Graft polymerization: Starch as a model substrate[J]. **Rev Macromol Chem Phys**, 1999, 39 (3): 445－480.

[11] 陈密峰,朱琳晖,吉彦. 引发剂在淀粉接枝反应中的研究与应用[J]. 化学世界, 2001,(3):153－156.

[12] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理、性能及应用[M].北京:化学工业出版社,1997.

(责任编辑:朱 明)

《江南大学学报 (自然科学版)》

征稿、征订启事

《江南大学学报(自然科学版)》(双月刊)是由教育部主管、江南大学(国家"211 工程"重点建设高校)主办的自然科学类学术期刊。本刊主要刊载通信与控制工程、信息工程、机械工程、产品系统设计理论、纺织工程、应用化学、材料工程、土木工程、数理科学以及基础与临床医学、护理学等学科的学术论文、研究报告,反映学科前沿研究动态的高质量综述。

本刊优先刊登国家自然科学基金和省部级以上科研项目析出论文,同时发表与企业及生产实际密切相关的应用性科研成果。热忱欢迎广大高校教学科研人员及相关领域的学者,在读硕士、博士研究生赐稿。

本刊为 A4 开本,112 页,每册订价 8.00 元;全年共 6 期,48.00 元;本刊邮发代号:28－189,全国各地邮局均可订阅;亦可向本刊编辑部直接订购;本刊可破季订阅。本刊热忱欢迎广大读者订阅。

邮编:214122

地址:无锡市蠡湖大道 1800 号, E-mail:xbzrkx@sytu.edu.cn

电话:0510—5913519

《江南大学学报 (自然科学版)》编辑部

万方数据