

淀粉丙烯腈接枝共聚物及其皂化物的颗粒结构特性

顾正彪 吴加根

(无锡轻工大学食品学院, 无锡 214036)

摘要 使用扫描电子显微镜、偏光显微镜和 X-ray 衍射分析仪, 研究了淀粉、淀粉丙烯腈接枝共聚物 (SPAN) 及其经碱皂化后的产物 HSPAN 的颗粒形貌结构和晶体特性。结果表明: SPAN 仍具有类似于淀粉颗粒形貌的颗粒结构; 同时, 低接枝百分率的 SPAN 接枝反应主要发生在淀粉颗粒的非结晶区, 但随着接枝百分率的提高, 接枝共聚反应逐渐向淀粉颗粒内部结晶区渗透, 淀粉颗粒的结晶区逐渐被破坏, 当接枝百分率高于 54.89% 时, 原淀粉颗粒的半结晶性基本上被完全破坏; 而 HSPAN 为非晶体结构。

关键词 淀粉; 丙烯腈; 接枝共聚物; 颗粒

分类号 TS236.9

0 前言

淀粉是由很多具有一定形状和大小的、并具有半结晶性的淀粉颗粒组成的^[1]。当淀粉与丙烯腈在引发剂作用下发生接枝共聚反应形成淀粉丙烯腈接枝共聚物 (以下简称 SPAN) 后, 对淀粉颗粒的形貌结构和晶体特性便会形成一定的影响。笔者利用扫描电子显微镜、偏光显微镜和 X-ray 衍射分析仪系统地对不同接枝百分率 (G) 的 SPAN 及其皂化产物 (HSPAN) 颗粒形貌结构进行了研究, 为研究 SPAN 的特性、开发 HSPAN 的应用提供参考。

1 实验材料 仪器和方法

1.1 实验材料

玉米淀粉: 秦皇岛淀粉厂生产。主要成分为蛋白质 0.43%, 脂肪 0.12%, 灰分 0.09% (均为干基)。

SPAN 自制。实验室中以 Mn^{3+} 作引发剂, 用淀粉乳与丙烯腈在 36℃ 下接枝共聚反应, 经脱水、洗涤、干燥后制得。试验中样品接枝百分率分别为 28.34%, 54.89%, 75.95%^[2]。

GPAN 将接枝百分率为 54.89% 的 SPAN 经稀酸水解 (1 mol/L 盐酸 80℃ 下回流水解

收稿日期: 1998-03-21

第一作者: 顾正彪, 男, 1965 年 1 月生, 工学博士, 副教授

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

6 h)去除淀粉部分后的产物。其成分主要是带有葡萄糖末端的聚丙烯腈分子的混合物^[2]。

HSPAN 接枝百分率为 54.89% 的 SPAN 在 NaOH 溶液中皂化后所得产品^[2]。

聚丙烯腈 (PAN): 自制 用 $K_2S_2O_8$ 作引发剂, 在水溶液中, 使丙烯腈聚合后的产品。

1.2 实验仪器及方法

偏光显微镜: XPT-6型, 国营江南光学仪器厂产。

扫描电子显微镜: JSM-120型, 日本 JEOL 公司产。

操作: 将淀粉及其转化产物分散于扫描电子显微镜的圆柱形载物台上, 于真空室中, 将样品表面镀上一层金膜, 再在扫描电子显微镜中观察和拍摄样品的颗粒形貌结构。

X-ray 衍射分析仪: D/max III B型, 日本理学电机株式会社产。

操作: 将通过 80 目的样品放在 105℃ 的烘箱中干燥后, 在条件为 Cu 靶、Ni 滤波, 工作电压为 3.5 kV, 电流为 20 mA, 扫描速度为 4°/min, 扫描范围 3°~5° 下分析。

2 结果与讨论

2.1 SPAN 及其皂化产物的颗粒结构

采用扫描电子显微镜观察了原料玉米淀粉、接枝百分率为 54.89% 的 SPAN 及其经稀酸水解去除淀粉部分后的 GPAN 和皂化后所得的 HSPAN 的颗粒形貌特征, 其结果见图 1。

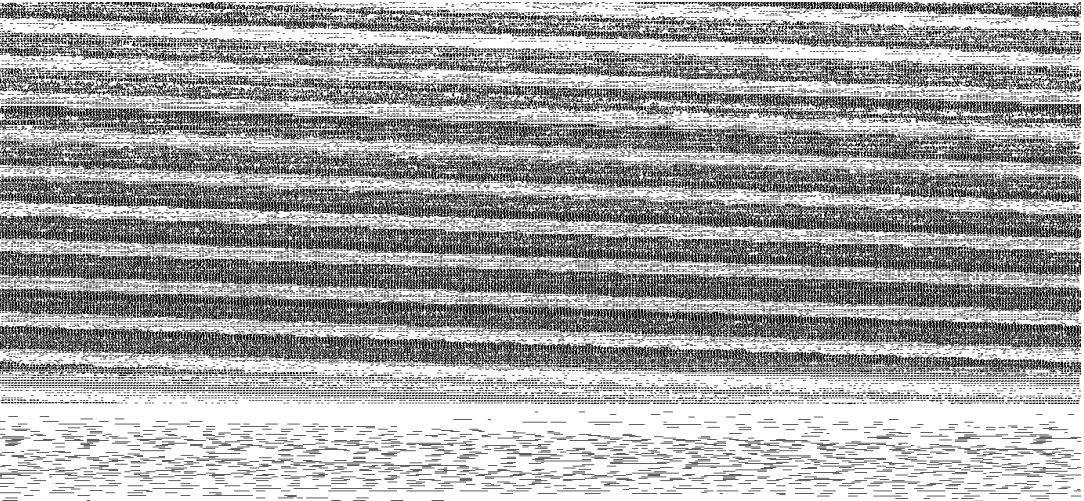


图 1 淀粉及其转化物的扫描电镜图

由图 1 可见, 笔者所用的原料玉米淀粉, 其颗粒形状为实心的圆形和多角形 (图 1a), 表面结构紧密, 棱角光滑, 而它与丙烯腈接枝共聚形成 SPAN 后, 其外观形状仍为颗粒状 (图 1b), 且形状上与原料玉米淀粉颗粒相似, 但表面不同程度地具有受“腐蚀”的孔洞, 说明丙烯腈与颗粒淀粉接枝共聚反应, 没有完全破坏原淀粉颗粒的基本形貌, 但由于丙烯腈向淀粉颗粒内部渗透, 形成了对淀粉颗粒表面和内部结构的部分损伤。

SPAN经稀酸水解去除淀粉部分后得到的 GPAN,其颗粒结构形貌(图 1c)仍基本类似于原料玉米淀粉颗粒,但颗粒表面分布着很多细小孔洞,也就是说 SPAN 中淀粉分子被水解成小分子去除后,留下的便是在接枝共聚反应过程中形成的缠绕在淀粉颗粒表面和内部的聚丙烯腈分子骨架,说明丙烯腈不只是在淀粉颗粒表面与淀粉分子反应,而且已比较均匀地渗入到淀粉颗粒内部与淀粉分子进行反应

通过偏光显微镜对它们观察还发现,接枝共聚反应不同程度上影响着淀粉颗粒的球晶体特性(表 1)。在低接枝百分率下,SPAN仍保留有淀粉颗粒的双折射性,说明在轻度接枝共聚反应中,反应基本上发生在淀粉颗粒的非结晶区,这与 Pater^[3]和马晓军^[4]等人报道的结果相一致。而随着接枝百分率的增加,接枝共聚物的偏光十字消失,说明接枝共聚反应在淀粉颗粒晶体区也有发生,并破坏了淀粉颗粒内部淀粉分子原有的有序排列结构,使淀粉颗粒的球晶体结构受到破坏。而 GPAN没有偏光十字,说明它不是球晶体。

HSPAN的扫描电镜图(图 1d)说明:它是由很多不规则碎片组成的,不再具有原料淀粉和 SPAN的颗粒结构。

2.2 SPAN及其皂化产物的 X-ray 衍射分析

图 2为原料玉米淀粉的 X-ray 衍射分析图,其特征峰值(见表 2)与淀粉颗粒所具有的 A B C 3种晶型的 X-ray 衍射图特征峰值(见表 3)相对照,说明它是典型的 A型峰。而不同接枝百分率的 SPAN的 X-ray 衍射分析图则有所不同,接枝百分率为 28.34%的 SPAN,其峰形(图 3)与特征峰值(表 2)与原料玉米淀粉基本相同,只是因为淀粉比例上的下降使吸收

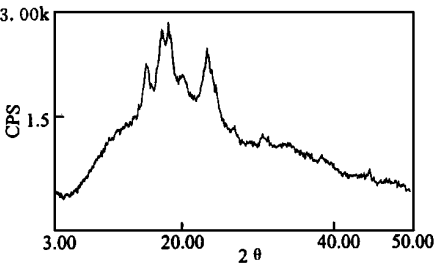


图 2 原料玉米淀粉的 X-ray衍射图

强度上有所差别,说明低接枝百分率的 SPAN 仍保留有原料淀粉颗粒的晶体特性,接枝反应主要发生在淀粉颗粒的非结晶区,这一结果与表 1 的偏光十字观察结果相吻合。但当 SPAN接枝百分率高于 54.89%后,随着接枝百分率的提高,其 X-ray 衍射图的原淀粉 A型特征峰逐渐消失(图 4和图 5),淀粉颗粒的晶体结构逐渐被破坏,它们的峰型逐步与纯的聚丙烯腈的 X-ray 衍射峰(图 6)相逼近,进一步说明随着接枝百分率的提高,接枝共聚反应不但发生在淀粉颗粒的非结晶区也进入了淀粉颗粒的结晶区反应,直至完全破坏淀粉颗粒的晶体结构。这些结果表明淀粉颗粒的非结晶区比结晶区更易发生化学反应。

表 2 玉米淀粉与 SPAN的 X-ray 衍射特征峰值

玉米淀粉			SPAN		
偏移	强度	2θ	偏移	强度	2θ
5.878	2316	15.06	8.801	2639	15.26
5.181	2743	17.1	5.199	3299	17.04
4.924	2856	18.00	4.924	3164	18.00
3.88	2433	23.10	3.877	2711	22.92

表 3 淀粉颗粒 3种晶型的 X-ray 衍射特征峰值^[5]

A型			B型			C型		
偏移	强度	2θ	偏移	强度	2θ	偏移	强度	2θ
5.78	强	15.3	15.8	中	5.59	15.4	中	5.73
5.17	强	17.1	5.16	强	17.2	5.78	强	15.3
4.86	强	18.2	4.00	中	22.2	5.12	强	17.3
3.78	强	23.5	3.70	中	24.0	4.85	中	18.3
						3.78	中	23.5

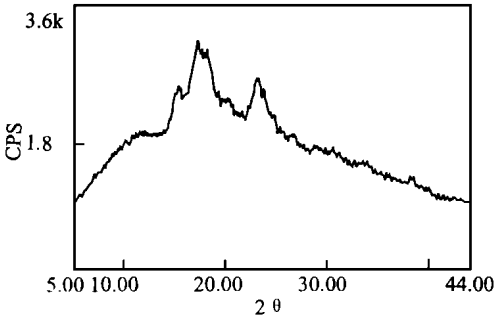


图 3 SPAN($G = 38.34\%$)的 X-ray 衍射图

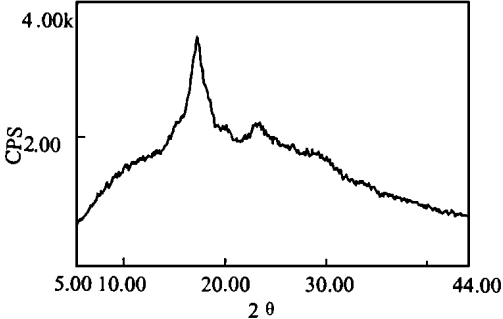


图 4 SPAN($G = 54.89\%$)的 X-ray 衍射图

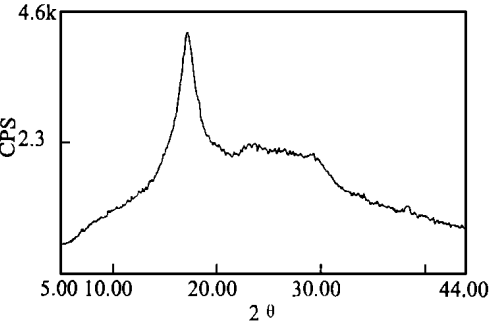


图 5 SPAN($G = 75.95\%$)的 X-ray 衍射图

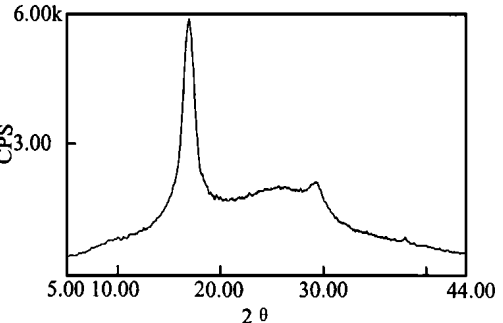


图 6 聚丙烯腈的 X-ray 衍射图

SPAN经酸水解得到的 GPAN 的 X-ray衍射峰(图 7)与纯的聚丙烯腈的 X-ray衍射峰(图 6)基本相似,只是因 GPAN 中含有微量的末端葡萄糖残基,使得两者之间略有差异。SPAN皂化后得到的 HSPAN 的 X-ray衍射分析图(图 8)显示,它为非晶体结构,这为它具有强吸水性提供了结构条件。

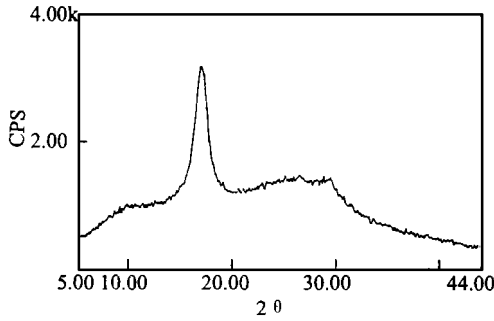


图 7 GPAN 的 X-ray 衍射图

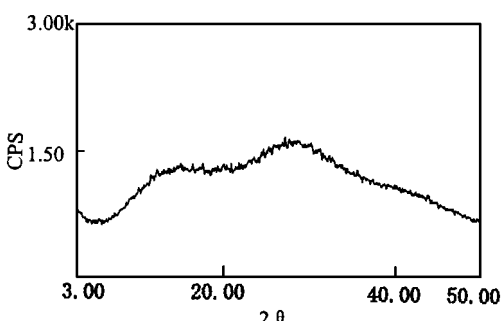


图 8 HSPAN 的 X-ray 衍射图

3 结 论

SPAN仍具有类似于淀粉颗粒形貌的颗粒结构,低接枝百分率的 SPAN 接枝反应主要

发生在淀粉颗粒的非结晶区,但随着接枝百分率的提高,接枝共聚反应逐渐向淀粉颗粒内部结晶区渗透,淀粉颗粒的半结晶区逐渐被破坏,当接枝百分率高于 54.89% 时,原淀粉颗粒的半结晶性即基本上被完全破坏,同时, HSPAN 为非晶体结构

参 考 文 献

- 1 Whistler R L, Bemiller J N, Paschall E F. Starch Chemistry and Technology. London: Academic Press INC. 1984
- 2 顾正彪. 淀粉丙烯腈接枝共聚物制备及其性质的研究: [学位论文]. 无锡: 无锡轻工大学, 1997
- 3 Patel A R, Patel M R, Suther J N, et al. Morphology of Cereal Starch Grafted with Polyacrylonitrile. Starch, 1985, 37 (10): 336~ 342
- 4 马晓军. 淀粉丙烯腈接枝共聚研究: [学位论文]. 无锡: 无锡轻工大学, 1990
- 5 二国二郎主编. 淀粉科学手册. 王微青, 高寿青, 任何达, 译. 北京: 轻工业出版社, 1990

The Structural Character of the Granules of the Graft Copolymer of Starch and Acrylonitrile and Its Saponified Product

Gu Zhengbiao Wu Jiagen

(School of Food Science & Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract Studies on the surface structure and the crystal character of the granules of the graft copolymer of starch and acrylonitrile (SPAN) and its saponified product (HSPAN), by means of SEM, polarizing microscope and X-ray diffraction were carried out and the results showed that SPAN was granular structure which was similar to starch granule. Graft copolymerization mainly occurred in its amorphous regions in the SPAN of low grafted percent ratio, but infiltrated into and destroyed its crystal regions with the increasing of grafted percent ratio. The semi-crystal structure of starch granule was completely destroyed when the grafted percent ratio was higher than 54.89%. In addition, HSPAN was not crystal structure.

Key words starch; acrylonitrile; graft copolymerization; granule

(责任编辑: 陈 娇)