

文章编号 :1009-038X(2000)02-0122-06

Mn<sup>3+</sup> 引发下淀粉丙烯腈接枝共聚物的制备<sup>①</sup>

顾正彪， 吴嘉根

( 无锡轻工大学食品学院， 江苏无锡 214036 )

摘要 :研究了 Mn<sup>3+</sup> 引发下 ,各工艺参数对淀粉丙烯腈接枝共聚反应的影响 .结果表明 :Mn<sup>3+</sup> 配制  
中 ,Mn<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>7+</sup> 的摩尔比( *r* )对接枝百分率( *G* )和单体转化率( *CE* )影响最显著 ,反应体系 pH  
值对接枝效率( *GE* )影响最明显 ,而反应温度对它们的影响相对较小 .三者对 *G*、*CE* 和 *GE* 的影响  
均呈二次项关系 ,且它们相互间交互作用不大 .它们的最佳范围分别为 :Mn<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>7+</sup> 摩尔比为 4  
左右 ,pH 为 1.4 左右 ,温度为 38 ℃ 左右 .另外 ,与原淀粉相比 ,氧化淀粉和酸解淀粉更易与丙烯腈  
起接枝共聚反应 ,而可溶性淀粉与丙烯腈反应效果最好 .

关键词 :淀粉 ;丙烯腈 ;接枝共聚反应

中图分类号 :TS236.9 文献标识码 :A

Preparation of the Graft Copolymer  
of Starch and Acrylonitrile Initiated by Mn<sup>3+</sup>

GU Zheng-biao ,WU Jia-gen

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

**Abstract :** The effects of various parameters on the graft copolymerization of starch and acrylonitrile  
( AN ) showed that the mole ratio of Mn<sup>2+</sup> to Mn<sup>7+</sup> in the preparation of Mn<sup>3+</sup> was the most signifi-  
cant factor that affected grafting percent ratio( *G* ) and monomer conversion efficiency( *CE* ) , and the  
pH of the reaction system was the most significant one to grafting efficiency( *GE* ) , while the effect of  
the reaction time on them was small relatively . They had quadratic effects on *G*、*CE* and *GE* and their  
interaction was small . Meanwhile , the best reaction results could be obtained when the mole ratio of  
Mn<sup>2+</sup> to Mn<sup>7+</sup> was 4 to 1 in the preparation of Mn<sup>3+</sup>、38 ℃ and pH 1.4 or so . The results also  
showed that , compared with native starch , oxidized starch , acid-modified starch and soluble starch  
were all easily initiated by Mn<sup>3+</sup> , but the last was the best one .

**Key words :** starch ; acrylonitrile ; copolymerization

在制备淀粉丙烯腈接枝共聚物( SPAN )的常用  
引发剂中 ,Fe<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、KMnO<sub>4</sub> 和 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 引发效率

偏小 ,Co<sup>60</sup>照射法用于工业化生产有困难 ,Ce<sup>4+</sup> 引发  
效率高 ,但价格昂贵 ,实用性不强 ;而 Mn<sup>3+</sup> 以其易

① 收稿日期 :1999-06-02 ;修订日期 :1999-11-03 .

作者简介 :顾正彪( 1965 年 1 月生 ) ,男 ,江苏阜宁人 ,工学博士 ,副教授 .  
万方数据

得、引发效率高、价格低而逐渐被广大科技工作者重视。

作者在文献 1 的基础上,系统研究了 Mn<sup>3+</sup> 引发淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的规律,找出了 Mn<sup>3+</sup> 引发下制备 SPAN 的最佳工艺条件范围,并探索了反应机理。

1 材料与方法

1.1 实验材料

玉米淀粉 秦皇岛淀粉厂生产,其中蛋白质 0.43%,脂肪 0.1%,灰分 0.09%;丙烯腈 化学纯,沸程 67~68℃,上海试剂三厂生产;引发剂 Mn<sup>3+</sup> 的配制:由 2.72% MnSO<sub>4</sub>、0.71% KMnO<sub>4</sub>、4.52% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、32% 盐酸和去离子水按一定比例混合而成。

1.2 实验方法

1.2.1 SPAN 的制备 在反应器中加入一定浓度的淀粉和适量丙烯腈,放入恒温水浴中,加入引发剂 Mn<sup>3+</sup>,不断搅拌。反应结束时,用氢氧化钠溶液中和至 pH 6.5~7.0,脱水,洗涤,干燥,其流程见图 1。

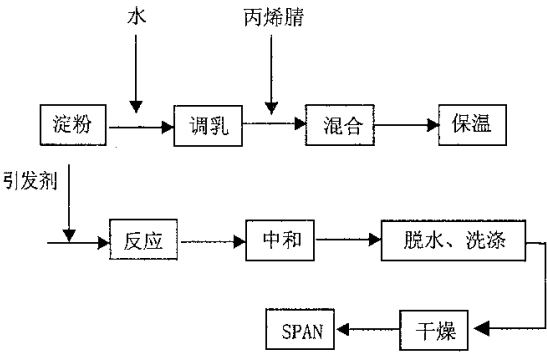


图 1 SPAN 制备工艺流程图

Fig.1 Flow sheet of the preparing technique of SPAN

1.2.2 单体转化率(CE)、接枝百分率(G)、接枝效率(GE)测定 参见文献[1]。

1.2.3 接枝链相对分子质量(M)和接枝频率(GF)的测定<sup>[2]</sup> 采用稀酸水解(1 mol/L 盐酸,80℃回流水解 6 h)将已去除均聚物的 SPAN 分子上的淀粉部分水解成水溶性小分子葡萄糖或低聚糖,从而与剩下的水不溶性大分子聚丙烯腈分离。采用二甲基甲酰胺为溶剂,用粘度法(25℃)测定剩下的聚丙烯腈分子的平均相对分子质量,即接枝链粘均相对分子质量 M。

$$\eta = 2.43 \times 10^{-4} \cdot M^{\frac{3}{4}}$$

接枝频率(GF)=  $\frac{\text{SPAN 中淀粉质量}}{\text{葡萄糖残基相对分子质量}} \div$

$$\frac{\text{SPAN 中丙烯腈质量}}{\text{接枝链相对分子质量}} = \frac{100 - G}{162} \div \frac{G}{M} = \frac{(100 - G) \cdot M}{162 \cdot G}$$

2 结果与讨论

2.1 淀粉状态对接枝共聚反应的影响

为考察颗粒淀粉与糊化淀粉对淀粉接枝共聚反应的影响,称 5 g 淀粉并加入 85 mL 水于反应瓶中,沸水浴中搅拌糊化 20 min,室温下冷却至 36℃,与颗粒淀粉在同样条件下进行接枝共聚反应,结果见表 1。

表 1 淀粉状态对接枝共聚反应的影响

Tab.1 The effect of the station of starch on graft copolymerization

| 淀粉状态 | G/%(干基) | CE/%  | GE/%  | M       | GF  |
|------|---------|-------|-------|---------|-----|
| 颗粒淀粉 | 75.95   | 51.11 | 98.24 | 261 937 | 512 |
| 糊化淀粉 | 73.23   | 44.33 | 98.12 | 222 464 | 502 |

注:1)反应体系为 5 g 玉米淀粉+85 mL 水+35 mL 丙烯腈+30 mL 引发剂;

2)反应温度为 36℃,反应时间 100 min。

表 1 说明,与颗粒淀粉相比,淀粉预糊化后再与丙烯腈反应,接枝效率基本不变,但接枝百分率和单体转化率稍有下降,这与 Weaver 等人<sup>[3]</sup>用 Ce<sup>4+</sup> 作引发剂得到的结果相一致。其原因是糊化后的淀粉粘度大,体系流动性差,引发剂与单体丙烯腈同淀粉间混合程度不如颗粒状淀粉乳好,从而导致单体转化率和接枝百分率下降。比较两者的接枝链相对分子质量和接枝频率,由于糊化的淀粉分子处于完全扩散状态,能被引发剂引发的活性点多,因此接枝频率小。同时,有限的丙烯腈分子被众多的活性点分配,使得接枝部分平均相对分子质量稍小;而颗粒状的淀粉,一般只有非结晶区部分的分子才比较活泼,容易参与接枝反应,结晶区只有在接枝百分率较大的情况下才能参与接枝反应<sup>[4]</sup>。因而,对颗粒淀粉来说,被引发剂引发的活性点少,接枝频率和接枝部分平均相对分子质量都稍大。

为方便操作,提高试剂和设备利用率,本研究只讨论 Mn<sup>3+</sup> 引发颗粒淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的规律。

2.2 淀粉用量及其与丙烯腈比例对接枝共聚反应的影响

淀粉用量及其与丙烯腈比例对接枝共聚反应的影响见表 2、3。表 2 说明,淀粉用量越大,引发剂引发淀粉成自由基的量越多,丙烯腈转化率越高。表 3 结果则不同,在其它条件相同的情况下,接枝

百分率随丙烯腈与淀粉摩尔比(淀粉以葡萄糖残基相对分子质量计算)的增大而增加;而单体转化率开始随丙烯腈与淀粉摩尔比增加而增大,当两者比值达一定量后(3.84),单体转化率最高;此后,单体转化率随丙烯腈与淀粉摩尔比增大而下降。

另外,在引发剂和丙烯腈用量固定的情况下,淀粉用量增大,接枝链相对分子质量减小,接枝频率变大;而随着丙烯腈与淀粉比例的增大,接枝链相对分子质量增大,接枝频率几乎不变。

表 2 淀粉浓度对接枝共聚反应的影响

Tab.2 The effect of starch concentration on graft copolymerization

| 序号 | 淀粉<br>用量/g | $G / \%$<br>(干基) | CE/%  | GE/%  | $M$     | GF  |
|----|------------|------------------|-------|-------|---------|-----|
| 1  | 5          | 75.95            | 51.11 | 98.24 | 261 937 | 512 |
| 2  | 15         | 62.65            | 80.83 | 98.98 | 161 682 | 592 |
| 3  | 25         | 55.02            | 98.70 | 98.52 | 135 145 | 682 |

注:1)反应体系为:玉米淀粉+85 mL 水+35 mL 丙烯腈+30 mL 引发剂;  
2)反应温度为 36 ℃,反应 100 min.

表 3 淀粉与丙烯腈比例对接枝共聚反应的影响

Tab.3 The effect of the ratio of starch to AN on graft copolymerization

| 序号 | 丙烯腈用量/(mL) | 丙烯腈与淀粉<br>的摩尔比 | $G / \%$ (干基) | CE/%  | GE/%  | $M$     | GF  |
|----|------------|----------------|---------------|-------|-------|---------|-----|
| 1  | 20         | 2.197          | 34.20         | 73.25 | 98.71 | 56 583  | 672 |
| 2  | 25         | 2.746          | 47.02         | 81.24 | 98.78 | 98 918  | 688 |
| 3  | 30         | 3.296          | 51.52         | 91.20 | 98.58 | 116 723 | 678 |
| 4  | 35         | 3.845          | 54.89         | 98.25 | 98.46 | 135 145 | 682 |
| 5  | 40         | 4.394          | 56.56         | 92.72 | 97.68 | 141 111 | 669 |
| 6  | 45         | 4.393          | 57.66         | 86.32 | 97.56 | 147 813 | 670 |

注:1)反应体系为 25 g 玉米淀粉+120 mL(水+丙烯腈)+30 mL 引发剂;  
2)反应温度为 36 ℃,反应时间 100 min.

2.3 响应面分析法确定最佳工艺条件范围

为确定  $Mn^{3+}$  引发下淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的最佳工艺条件,采用响应面分析方法,对影响反应的反应体系温度、pH 和引发剂  $Mn^{3+}$  配制中的  $MnSO_4$  与  $KMnO_4$  的比例  $r$ (以  $Mn^{2+}$  与  $Mn^{7+}$  的摩尔比表示)等 3 个因素进行分析,确定其最佳工作范围.其因素-水平见表 4,响应面实验排列方案及结果见表 5.

表 4 响应面分析的因素-水平表

Tab.4 The factor and level of response analysis

| 因 素                                   | 水 平 |     |     |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|
|                                       | -1  | 0   | 1   |
| A pH 值                                | 0.5 | 2.0 | 3.5 |
| B $Mn^{2+}$ 与 $Mn^{7+}$ 物质的量之比( $r$ ) | 6   | 4   | 2   |
| C 温度/℃                                | 26  | 36  | 46  |

注:1)反应体系为 25 g 玉米淀粉+85 mL 水+35 mL 丙烯腈,反应时间为 100 min;  
2)整个实验中保持  $KMnO_4$  用量和浓度不变,通过改变  $MnSO_4$  的量来改变  $Mn^{2+}$  与  $Mn^{7+}$  的比例.同时  $Na_4P_2O_7$  的用量和引发剂体积占整个反应体系的量不变.

淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的直接衡量指标有单体转化率、接枝百分率和接枝效率,三者之间是相辅相成的,也就是说:三者都是越大越好.根据这一原则,对它们分别进行了方差分析,结果分别见表 6~8,回归方程分别见式(1)~(3).

表 5 响应面分析结果

Tab.5 Results of response analysis

| 实验<br>序号 | pH 值 | $r$ | 温度 | $G / \%$<br>(干基) | CE/%  | GE/%  |
|----------|------|-----|----|------------------|-------|-------|
| 1        | -1   | -1  | 0  | 5.32             | 4.52  | 98.78 |
| 2        | -1   | 0   | -1 | 43.54            | 62.69 | 97.79 |
| 3        | -1   | 0   | 1  | 53.36            | 92.49 | 98.34 |
| 4        | -1   | 1   | 0  | 12.26            | 14.12 | 78.67 |
| 5        | 0    | -1  | -1 | 6.34             | 5.46  | 98.65 |
| 6        | 0    | -1  | 1  | 7.87             | 6.86  | 99.01 |
| 7        | 0    | 1   | -1 | 13.56            | 15.52 | 80.34 |
| 8        | 0    | 1   | 1  | 14.28            | 15.18 | 87.23 |
| 9        | 1    | -1  | 0  | 3.18             | 2.64  | 98.87 |
| 10       | 1    | 0   | -1 | 8.89             | 7.94  | 97.65 |
| 11       | 1    | 0   | 1  | 13.56            | 12.78 | 97.57 |
| 12       | 1    | 1   | 0  | 4.79             | 6.69  | 59.76 |
| 13       | 0    | 0   | 0  | 54.87            | 97.96 | 98.67 |
| 14       | 0    | 0   | 0  | 54.99            | 98.75 | 98.36 |
| 15       | 0    | 0   | 0  | 54.78            | 97.89 | 98.38 |

表 6 以接枝百分率为指标的响应面方差分析结果

| Tab.6 The response analysis result of variance according to grafting percent ratio |          |     |            |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----|------------|
| 方程项                                                                                | 均方差      | 自由度 | F 值        |
| 一次项                                                                                | 326.60   | 3   | 29 422.07  |
| 二次项                                                                                | 1 653.59 | 3   | 148 967.70 |
| 交互项                                                                                | 4.63     | 3   | 417.31     |
| 失拟项                                                                                | 182.49   | 3   | 16 440.39  |
| 误差                                                                                 | 0.01     | 2   |            |

$$G = 54.880 - 10.508a + 2.773b + 2.093c - 14.584a^2 - 33.909b^2 - 10.459c^2 - 1.333ab - 1.288ac - 0.203bc \quad (1)$$

表 7 以接枝效率为指标的响应面方差分析结果

| Tab.7 The response analysis result of variance according to grafting efficiency |        |     |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------|-----|-----------|
| 方程项                                                                             | 均方差    | 自由度 | F 值       |
| 一次项                                                                             | 351.05 | 3   | 11 662.79 |
| 二次项                                                                             | 171.40 | 3   | 5 694.24  |
| 交互项                                                                             | 33.67  | 3   | 1 118.61  |
| 失拟项                                                                             | 50.64  | 3   | 1 682.31  |
| 误差                                                                              | 0.03   | 2   |           |

$$GE = 98.470 - 2.466a - 11.164b + 0.965c - 3.960a^2 - 10.490b^2 + 3.328c^2 - 4.750ab - 0.157ac + 1.633bc \quad (2)$$

表 8 以单体转化率为指标的响应面方差分析结果

| Tab.8 The response analysis result of variance according to monomer conversion efficiency |          |     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----|-----------|
| 方程项                                                                                       | 均方差      | 自由度 | F 值       |
| 一次项                                                                                       | 957.09   | 3   | 4 195.93  |
| 二次项                                                                                       | 5 925.25 | 3   | 25 976.50 |
| 交互项                                                                                       | 54.74    | 3   | 239.96    |
| 失拟项                                                                                       | 700.52   | 3   | 3 071.11  |
| 误差                                                                                        | 0.23     | 2   |           |

$$CE = 98.200 - 17.971a + 4.004b + 4.463c - 28.994a^2 - 62.214b^2 - 25.231c^2 - 1.387ab - 6.240ac - 0.435bc \quad (3)$$

由方差分析结果可以得出以下结论：

1) 由表 6~8 和回归方程 (式 1)~(3)) 可以看出: 不论以什么为指标, 其回归方程的一次项和二次项的均方差及其系数都比较大, 而交互项系数较小, 说明响应面分析所选的 3 个因素( pH、*r* 和温度) 之间交互作用较小. 在表 6 和表 8 中, 二次项的均方差最大. 同时, 式(1)和式(3)中, 因素 B (即 *r*) 的系数在二次项系数中最大. 因此, *r* 值对淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的接枝百分率和单体转化率影响最显著, pH 的影响次之, 温度的影响最小.

就接枝效率而言, pH 对它的影响最显著, *r* 值次之, 温度影响仍为最小.

2) 以接枝百分率为指标, 作接枝百分率对 pH、温度和 *r* 值的等高线图, 分别见图 2~4.

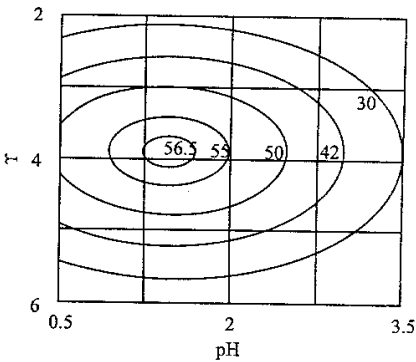


图 2 接枝百分率对 pH 和 *r* 值的等高线图( 36 °C )  
Fig.2 The contour diagram of graft percent ratio to pH and *r* ( 36 °C )

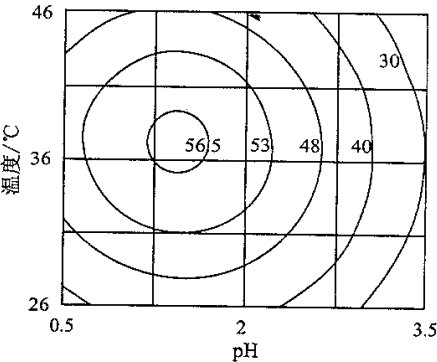


图 3 接枝百分率对 pH 和温度的等高线图( *r* = 4 )  
Fig.3 The contour diagram of graft percent ratio to pH and temperature( *r* = 4 )

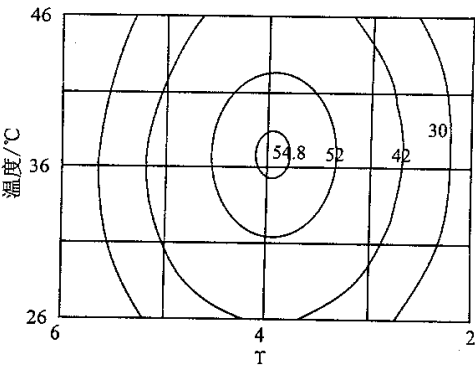


图 4 接枝百分率对 *r* 值和温度的等高线图( pH 2.0 )  
Fig.4 The contour diagram of graft percent ratio to *r* and temperature( pH 2.0 )

当反应温度固定在 36 °C 时, pH 在 1.4 左右, Mn<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>7+</sup> 摩尔比在 4 左右时, 产物接枝百分率最高.

当 Mn<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>7+</sup> 摩尔比固定在 4 时, pH 在 1.4 左右, 温度在 38 °C 左右时, 产物接枝百分率最高.

当反应 pH 固定在 2 时, Mn<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>7+</sup> 摩尔比

在 4 左右 ,温度在 38 ℃ 左右时 ,产物接枝百分率最高.

3) 以单体转化率为指标 ,作单体转化率对 pH、温度和  $r$  值的等高线图 ,分别见图 5~7.

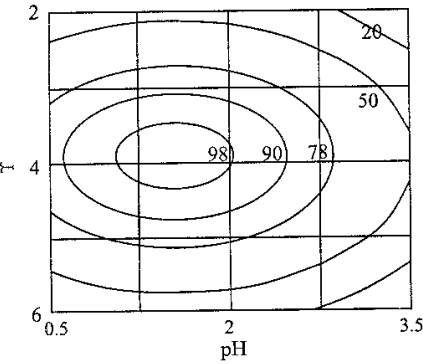


图 5 单体转化率对 pH 和  $r$  值的等高线图( 36 ℃ )  
Fig.5 The contour diagram of monomer conversion efficiency to pH and  $r$  ( 36 ℃ )

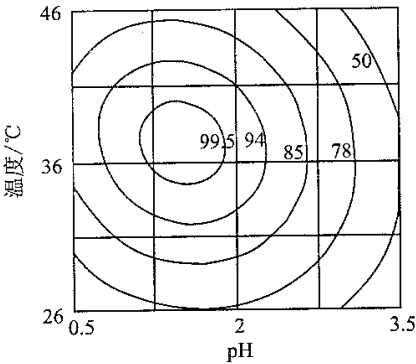


图 6 单体转化率对 pH 和温度的等高线图(  $r = 4$  )  
Fig.6 The contour diagram of monomer conversion efficiency to pH and temperature(  $r = 4$  )

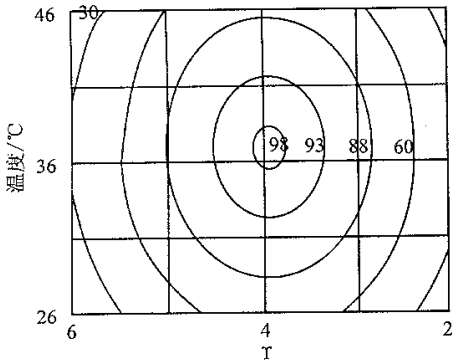


图 7 单体转化率对  $r$  值和温度的等高线图( pH 2.0 )  
Fig.7 The contour diagram of monomer conversion efficiency to  $r$  and temperature( pH 2.0 )

当反应温度固定在 36 ℃ 时 ,pH 在 1.4 左右 , $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{7+}$  摩尔比在 4 左右时 ,单体转化率最高.

当  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{7+}$  摩尔比固定在 4 时 ,pH 在 1.4

左右 ,温度在 38 ℃ 左右时 ,单体转化率最高.

当反应 pH 固定在 2 时 , $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{7+}$  摩尔比在 4 左右 ,温度在 38 ℃ 左右时 ,单体转化率最高.

4) 以接枝效率为指标 ,作接枝效率对 pH 和  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{7+}$  比值的等高线图 ,见图 8.

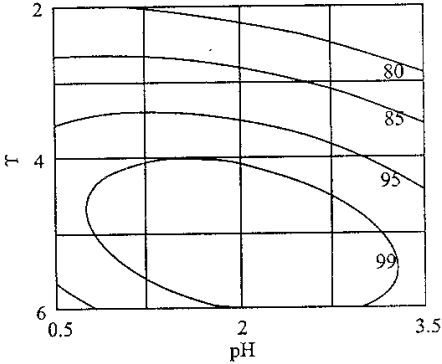


图 8 接枝效率对 pH 和  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{7+}$  比值的等高线图( 36 ℃ )  
Fig.8 The contour diagram of grafting efficiency to pH and  $r$  ( 36 ℃ )

当反应温度固定在 36 ℃ 时 ,pH 在 2 左右 , $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{7+}$  摩尔比大于 4 时 ,接枝效率最高.

以上的响应面分析结果说明 ,以单体转化率、接枝百分率和接枝效率中的哪一个做指标 ,所得结果是基本一致的.即在  $\text{Mn}^{3+}$  引发下 ,淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的最佳工艺条件为 :反应体系 pH 在 1.4 左右 ,反应温度在 38 ℃ 左右 , $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{7+}$  摩尔比在 4 左右.

### 2.4 淀粉前处理对淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的影响

玉米淀粉分别经氧化、酸解处理后与丙烯腈反应 ,并与不经处理的颗粒淀粉和可溶性淀粉相比 ,结果见表 9.

由表 9 可以看出 :淀粉经前处理后再与丙烯腈起接枝共聚反应 ,接枝百分率和单体转化率均明显提高 ,而接枝频率则是颗粒淀粉的最大 ,氧化淀粉的最小.这一现象的原因可能是 :经氧化、酸解处理后 ,淀粉由大分子变成小分子 ,在水中热运动变快 ,与引发剂  $\text{Mn}^{3+}$  和单体丙烯腈接触机会增多 ,因而 ,接枝频率均较不经任何处理的颗粒淀粉小 ,产物接枝百分率、单体转化率提高 ,接枝链相对分子质量增大.另一方面 ,经氧化处理后 ,在淀粉分子的 C-2、C-3 或 C-6 位上生成醛基团<sup>[5]</sup> ,它的存在将有利于淀粉与  $\text{Mn}^{3+}$  作用形成自由基<sup>[6]</sup> ,见图 9 ,从而使得淀粉分子上产生的自由基更多 ,接枝频率更小.

表 9 淀粉前处理对淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的影响

Tab.9 The effect of pretreatment of starch on the graft copolymerization of starch with AN

| 淀粉状态  | G % (干基) | CE/%  | GE/%  | M       | GF  |
|-------|----------|-------|-------|---------|-----|
| 颗粒淀粉  | 75.95    | 51.11 | 98.24 | 26 1937 | 512 |
| 酸解淀粉  | 82.49    | 76.32 | 98.12 | 383 882 | 503 |
| 氧化淀粉  | 83.74    | 83.14 | 98.45 | 380 445 | 456 |
| 可溶性淀粉 | 84.08    | 85.39 | 98.34 | 418 383 | 489 |

注 1) 反应体系为 5 g 淀粉 + 85 mL 水 + 35 mL 丙烯腈 + 30 mL 引发剂, 其中氧化淀粉是玉米淀粉经次氯酸钠氧化、洗涤、干燥而得, 羧基质量分数为 0.053%, 粘度为 20 mPa·s (95 ℃、干基质量浓度 6 g/dL); 酸解玉米淀粉是玉米淀粉经盐酸水解、洗涤、干燥而得, 粘度为 22 mPa·s (95 ℃、干基质量浓度 6 g/dL); 可溶性玉米淀粉为试剂级;

2) 反应温度为 36 ℃, 反应时间 100 min.

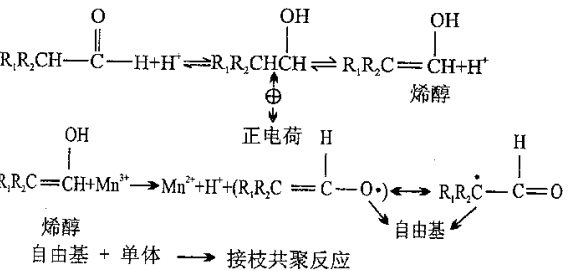


图 9 Mn<sup>3+</sup> 引发氧化淀粉成自由基的机理

Fig.9 The mechanism of oxidized starch into free radical initiated by Mn<sup>3+</sup>

3 讨 论

- 1) 在本研究设计的实验条件下, 颗粒状的淀粉乳与丙烯腈起接枝共聚反应, 其单体转化率与接枝百分率稍高于糊化状态的淀粉与丙烯腈之间的反应.
- 2) 在引发剂用量和丙烯腈用量固定的情况下, 淀粉用量越大, 单体转化率越高, 接枝链相对分子质量越小, 接枝频率越大.
- 3) 在引发剂用量固定的情况下, 单体转化率和接枝百分率与丙烯腈与淀粉的摩尔比有关, 而接枝频率和接枝效率几乎与丙烯腈与淀粉的摩尔比无关.
- 4) 在淀粉与丙烯腈接枝共聚反应中, 反应条件 Mn<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>7+</sup> 的摩尔比对接枝百分率和单体转化率影响最显著, 反应体系 pH 值对接枝效率反应影响最明显, 而温度对它们的影响相对最小. 三者对接枝百分率、单体转化率的影响均呈二次项关系, 且它们相互间交互作用不大. 它们的最佳范围分别为: Mn<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>7+</sup> 摩尔比为 4 左右, pH 为 1.4 左右, 温度为 38 ℃ 左右.
- 5) 淀粉经氧化或酸解预处理后, 更易与丙烯腈起接枝共聚反应, 而可溶性淀粉与丙烯腈反应效果最好.

参考文献

[ 1 ] 顾正彪, 吴嘉根, 刘当慧. 生物化学发光测量仪在优化淀粉接枝共聚反应条件中的应用[ J ], 无锡轻工大学学报, 1997, 16 ( 4 ): 13~18

[ 2 ] REYES Z, RIST C E, RUSSELL C R. Grafting vinyl monomers to starch by ceric ion - I. Acrylonitrile and acrylamid[ J ]. J Polym Sci, 1966( 4 ): 1031~1043

[ 3 ] WEAVER M O, GUGLLEMELLI L A, DOANE W M, et al. Hydrolyzed starch - polyacrylonitrile graft copolymers: effect of structure on properties[ J ]. J Appl Poly Sci, 1971, 15: 3015~3024

[ 4 ] 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

[ 5 ] WHISTLER R L. Starch chemistry and technology[ M ]. London: Academic Press, 1984.

[ 6 ] MEHROTRA R, RANBY B. Graft copolymerization onto starch——I. Complexes of Mn<sup>3+</sup> as initiators[ J ]. J Appl Polym Sci, 1977, ( 21 ): 1647~1654

( 责任编辑: 李春丽 )