

丙烯酰胺接枝活化淀粉共聚物的结构表征

谢新玲¹ 白守礼² 黄祖强¹ 张友全¹ 廖丹葵¹ 童张法^{1*}

(1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘 要: 以机械活化淀粉(St)和丙烯酰胺(AM)为原料,通过反相乳液聚合法制备了机械活化 30 min 和 60 min 的两种淀粉丙烯酰胺接枝共聚物(M30-St-g-PAM、M60-St-g-PAM)。考察了索氏抽提时间对接枝率的影响,采用红外光谱、电镜扫描、X 射线衍射、热分析等手段研究了接枝共聚物的结构,并与原玉米淀粉接枝共聚物(St-g-PAM)比较。实验结果显示,丙烯酰胺成功接枝于活化淀粉上;M30-St-g-PAM 和 M60-St-g-PAM 具有网状多孔洞结构,丙烯酰胺与淀粉的接枝共聚反应在淀粉的无定型区和结晶区同时发生,机械活化有效地提高了玉米淀粉的化学反应活性;共聚反应改变了原淀粉的聚集状态,接枝产物基本上为无定型的聚集态结构;热稳定性比 St-g-PAM 增强。M60-St-g-PAM 与 M30-St-g-PAM 相比接枝反应不均,热稳定性稍有下降。确定了以乙二醇/冰乙酸(体积比 60:40)为抽提溶剂完全除去均聚物的抽提时间为 8 h。

关键词: 淀粉; 机械活化; 丙烯酰胺; 反相乳液; 接枝共聚物

中图分类号: TQ316.343

引 言

淀粉接枝丙烯酰胺共聚物是一种新型的高分子材料,它不仅具有聚丙烯酰胺的良好性能,而且降低了原料成本,在废水处理、石油开采、造纸工业等领域有着广泛的应用^[1-4]。目前对淀粉接枝丙烯酰胺共聚物的研究多集中在水溶液聚合,但该方法因聚合速率慢、产品固含量低、散热困难、易产生凝胶等^[5],使其在淀粉接枝共聚中的应用受到限制。反相乳液技术具有聚合率高、反应条件温和、副反应少及产品固含量较高等优点^[6],在淀粉接枝共聚方面取得了较大进展^[7-10]。但其研究成果多集中在反应工艺条件和产品应用等方面,而对在反相乳液体系中进行淀粉接枝共聚反应机理及产物结构等方面仅有少量的报道。其中大部分研究是以颗粒态淀粉为基材,淀粉颗粒中氢键结合力强,单体很难进入颗粒结晶区和无定形区^[11]。接枝反应只发生在淀粉颗粒表面,反应为团粒表面控制,反应不均匀,原料利用率低。

本课题组研究发现^[12-14],玉米淀粉经机械活化后其结晶结构受到破坏,且理化性质发生显著改变,接枝反应过程中消除了团粒表面控制过程,反应均匀,能明显提高淀粉的化学反应活性,可充分利用淀粉原料,降低生产成本。本文在对机械活化淀粉理化性质和原淀粉丙烯酰胺接枝共聚物结构研究的基础上^[9,12],将机械活化这一新兴的交叉技术引入淀粉接枝共聚反应中,制备了机械活化淀粉接枝丙烯酰胺共聚物,初步探讨了机械活化淀粉反相乳液接枝共聚反应机理。

1 实验部分

1.1 原料及仪器设备

玉米淀粉,工业级,广西明阳生化科技股份有限公司;液体石蜡,化学纯,洛阳化学试剂厂;丙烯酰胺(AM),过硫酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$,冰醋酸,无水乙醇,均为分析纯,广东西陇化工厂;失水山梨单油酸酯(Span 80),化学纯,洛阳市化学试剂厂;失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚(Tween 系列),化学纯,广东汕头西陇化工厂。

1.2 机械活化淀粉接枝共聚物的制备

1.2.1 机械活化玉米淀粉的制备

机械活化装置及机械活化淀粉的制备方法参见文献^[14]。机械活化 30 min 和 60 min 的玉米淀粉分别记为 M30-St 和 M60-St。

收稿日期: 2007-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(20666001)

第一作者: 女, 1979 年生, 讲师, 博士生

* 通讯联系人

E-mail: bioche@gxu.edu.cn

1.2.2 淀粉接枝共聚物的制备

反应在装有搅拌器、氮气导管、温度计的三口烧瓶中进行,乳化剂溶解在液体石蜡中后加入,再分别将不同机械活化时间的淀粉溶在水中加入。通氮搅拌,升至反应温度。加引发剂,将聚合单体配成一定浓度的溶液滴入。

反应结束后,产品用乙醇沉淀,丙酮洗涤,60℃真空干燥至恒重,得粗品。然后用 $V(\text{乙二醇}):V(\text{冰醋酸})=6:4$ 的混合液抽提除去均聚物,用无水乙醇洗涤,真空干燥至恒重,得纯接枝共聚物样品。

1.3 抽提时间的确定

称取 2g 粗品,按 1.2.2 的方法抽提一定的时间除去均聚物,真空干燥至恒重。

1.4 接枝支链的制取

称取 2g 纯接枝共聚物于三颈瓶中,加入 90 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸,沸腾条件下回流水解 1 h,然后冷却、抽滤、用无水乙醇洗涤,真空干燥至恒重,得接枝支链。

1.5 结构表征

用 FTIR-8400S 红外吸收光谱仪(日本岛津)测定接枝共聚物结构,采用 KBr 压片法,全波段扫描(扫描范围:4000~400 cm^{-1});用 D/Max 2500 V 型 X 射线衍射仪(日本理学)进行 XRD 表征,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速率 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,发射狭缝 1° ,接受狭缝 0.15 mm,散射狭缝 1° ,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 65^\circ$,20000 脉冲/秒;用 S-3400 扫描电子显微镜(日本电子)对样品形貌进行表征,加速电压 15 kV;用 DSC-6200 差示扫描量热仪(美国 Perkin Elmer)表征热特性,样品质量 3~8 mg,氮气气氛,流量 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $50 \sim 600^\circ \text{C}$;扫描速率 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

本文分别选用原玉米淀粉接枝共聚物(St-g-PAM)、活化 30 min 玉米淀粉接枝共聚物(M30-St-g-PAM)和活化 60 min 玉米淀粉接枝共聚物(M60-St-g-PAM)的纯接枝共聚物样品和接枝支链样品进行测试。

2.1 抽提时间的确定

用乙二醇/冰乙酸(体积比 60:40)的混合液抽提除去均聚物 PAM,抽提时间太短,无法除尽均聚物,造成测定结果偏高,抽提时间过长,浪费溶剂。当抽提液每小时回流 4~6 次时,考察了不同抽提时

间对实验结果的影响(见图 1)。由图 1 可知,随着抽提时间的增长,均聚物质量不断减少,当抽提时间达 8 h 后,M30-St-g-PAM 和 M60-St-g-PAM 样品质量几乎恒定,说明此时均聚物已除尽。本实验确定以乙二醇/冰乙酸混合溶液抽提除去均聚物的合适抽提时间是 8 h。

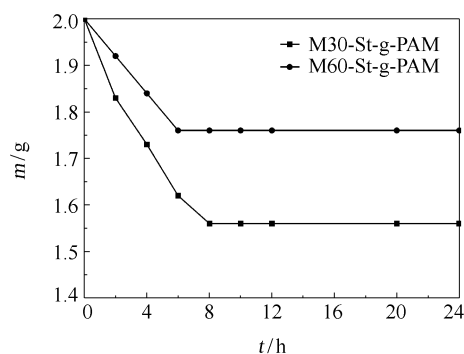
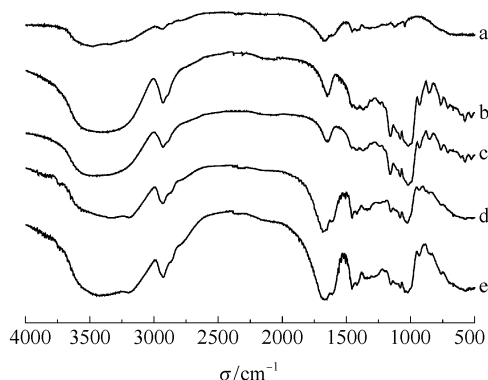


图1 抽提时间对抽提接枝共聚物质量的影响
Fig.1 The effect of Soxhlet extraction time on the mass of graft copolymer

2.2 接枝共聚物红外吸收光谱分析

图 2 是聚丙烯酰胺 PAM(a)、活化淀粉(b 和 c)及接枝共聚物(d 和 e)的红外光谱图。据本课题组前期研究可知,机械活化淀粉与原淀粉相比没有新的吸收峰产生^[13]。而在活化淀粉接枝共聚物(M30-St-g-PAM 和 M60-St-g-PAM)中除了保留机械活化淀粉在 3480 cm^{-1} 处的—OH 伸缩振动宽强吸收峰、 2930 cm^{-1} 处出现的明显饱和烃 C—H 伸缩振动吸收峰、 $1020 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 的 C—O 伸缩振动吸收谱带和 1636 cm^{-1} 附近的 H_2O 的弯曲振动峰外,在 1650 cm^{-1} 处出现极强的—C=O 伸缩振动宽吸收峰,在 1610 cm^{-1} 附近出现—NH₂ 弯曲振动肩峰



a—PAM; b—M30-St; c—M60-St;
d—M30-St-g-PAM; e—M60-St-g-PAM

图2 接枝共聚物的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of the graft copolymers

特征,说明丙烯酰胺已成功地接枝于活化淀粉上。

2.3 SEM 观察结果及机理探讨

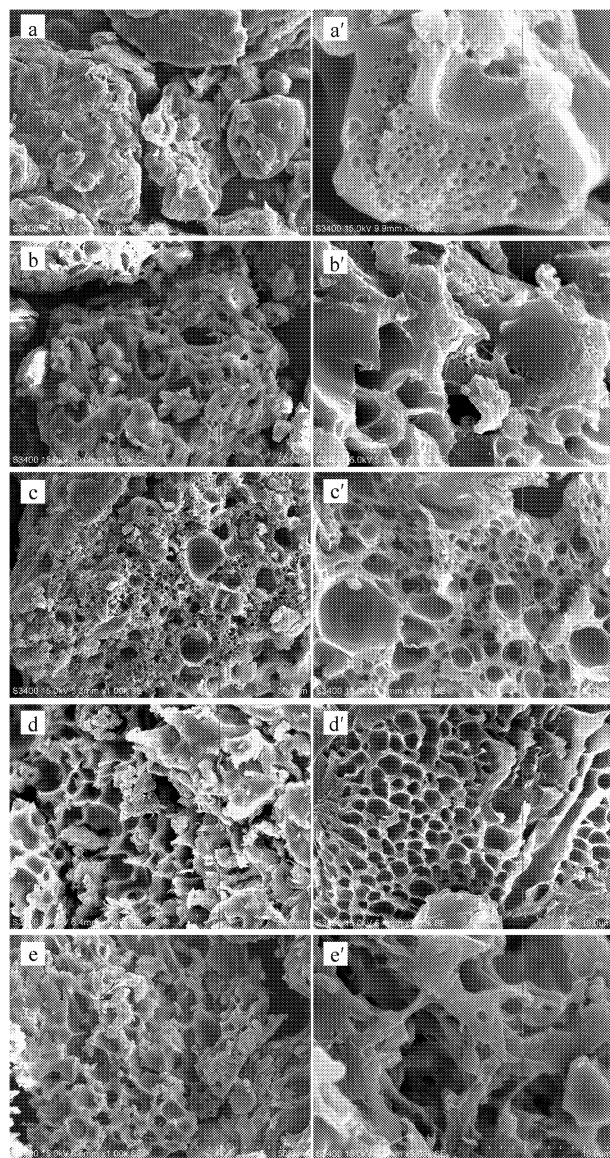
图 3 是 St-g-PAM、M30-St-g-PAM 和 M60-St-g-PAM 样品的 SEM 图。由本课题组前期研究可知^[12],玉米原淀粉的颗粒呈多角形,棱角光滑。而淀粉经机械活化后,部分颗粒被撞击出凹洞或被冲击成扁长状,引起严重的扭曲,从中间或外围破裂成小颗粒。图 3a 显示,原淀粉接枝共聚物(St-g-PAM)颗粒表面粗糙,在颗粒表面上出现许多浅孔,接枝共聚反应发生在淀粉团粒表面,符合表面控制

反应机理^[1,9]。而活化淀粉接枝共聚物图 3b 和图 3c 的颗粒形貌与原淀粉接枝共聚物相比,颗粒受侵蚀破坏的程度显著增大,颗粒表面被腐蚀成皱纹和较深的凹洞,而且这种侵蚀是从淀粉颗粒的表面以某种形式向核心穿透或破裂而不是向表面扩散,说明接枝共聚反应在淀粉分子无定型区和结晶区同时发生。这是因为机械活化使淀粉紧密的颗粒表面和结晶结构受到破坏,降低了结晶度,当与丙烯酰胺单体接触时,单体更容易渗透到颗粒内部使淀粉发生接枝共聚。酸解后共聚物接枝支链图 3d 和图 3e 呈现较规则的蜂窝状小孔几乎穿透了整个淀粉颗粒,说明机械活化不但能破坏淀粉的结晶结构,也改变了反应单体渗透到淀粉颗粒内部发生反应的路线。

比较图 3b 和图 3c 可知。活化 60 min 淀粉接枝共聚物(M60-St-g-PAM)比活化 30 min 淀粉接枝共聚物(M30-St-g-PAM)的颗粒表面出现了更多的小孔和凹洞,但是小孔和凹洞的规则程度下降,原因是淀粉活化时间较长,淀粉颗粒的重新团聚,导致反应不均匀,图 3d 和图 3e 酸解后的接枝物颗粒形貌也验证了这个结果。

2.4 X 射线衍射分析

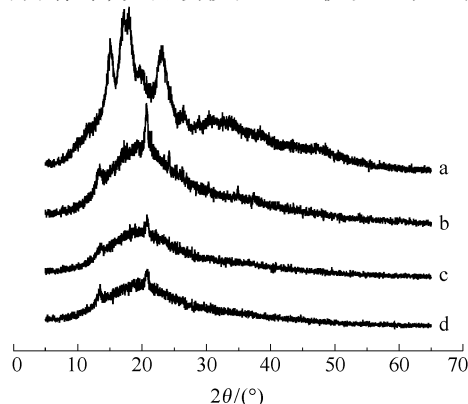
图 4 是原淀粉、St-g-PAM、M30-St-g-PAM 和 M60-St-g-PAM 的 XRD 图。由图 4a 可知,玉米原淀粉由尖锐衍射特征和弥散衍射特征两部分组成,在 2θ 为 15.1° 、 17.0° 、 17.8° 、 23.0° 等处均出现很强的结晶区特征衍射峰,表明淀粉具有一定的结晶性。而在接枝共聚物 XRD 曲线图 4b、c 和 d 中,原淀粉的四处特征衍射峰基本消失,而在 13.2° 处出现了较弱的衍射峰,说明接枝反应不仅发生在无定型区



a—St-g-PAM; b—M30-St-g-PAM; c—M60-St-g-PAM;
d—M30-St-g-PAM(酸解后); e—M60-St-g-PAM(酸解后);
a~e 为样品放大 1000 倍, a'~e' 为样品放大 5000 倍

图 3 接枝共聚物的 SEM 图

Fig. 3 SEM micrographs of the graft copolymers



a—玉米原淀粉; b—St-g-PAM; c—M30-St-g-PAM;
d—M60-St-g-PAM

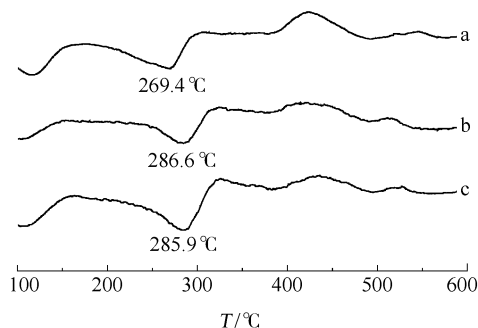
图 4 接枝共聚物的 X 射线衍射曲线

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the graft copolymers

还发生在结晶区,同 SEM 图一致。聚合反应改变了原淀粉的聚集形态,接枝共聚物基本上为无定型的聚集态结构。同时在 20.8° 附近出现了较窄的聚丙烯酰胺的特征衍射峰,与 Chen 等的研究结果一致^[3]。M30-St-g-PAM(c)、M60-St-g-PAM(d)与 St-g-PAM(b)的 XRD 图对比发现,前者衍射峰强度比后者明显降低变平,这是由于淀粉被机械活化预处理后结晶区变小,破坏了淀粉的颗粒结构和球晶结构,发生了从晶态结构向非晶态结构的不可逆转变。

2.5 接枝共聚物热分析

在机械活化玉米淀粉热特性研究的基础上^[13],对 St-g-PAM、M30-St-g-PAM 和 M60-St-g-PAM 的热特性进行了研究,DSC 曲线如图 5 所示。接枝共聚物的热降解存在三个阶段。在 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$,三者均出现一个小吸热峰,这主要是水或一些小分子溶剂挥发所致。在 $260 \sim 350^{\circ}\text{C}$,由于样品 C—C 键断裂,在 DSC 曲线上表现为较宽的放热峰。在这个阶段,St-g-PAM 的吸热峰出现在 269°C 左右,而 M30-St-g-PAM 和 M60-St-g-PAM 的吸热峰分别出现在 286°C 左右和 285°C 左右,比原淀粉共聚物分别提高了 17°C 和 16°C ,说明活化淀粉接枝共聚物的耐热性增强。但若淀粉活化时间较长,使其反应不均,导致接枝共聚物不稳定,因此 M60-St-g-PAM 比 M30-St-g-PAM 的吸热峰出现温度略有降低。在第三个阶段,在 450°C 附近,St-g-PAM 出现一个较大的放热峰,而 M60-St-g-PAM 和 M30-St-g-PAM 的放热峰均不明显。结合 XRD 图可知,接枝反应在淀粉的无定型区和结晶区同时发生,作为接枝物的骨架的刚性淀粉分子主链和柔性聚丙烯酰胺支链之间相互渗透、相互交联形成刚柔并济的网状大分子结构能更好的抗热降解,因此稳定性比原玉米淀粉共聚物提高。



a—St-g-PAM; b—M30-St-g-PAM; c—M60-St-g-PAM

图5 接枝共聚物的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves for the graft copolymers

3 结论

(1) 以乙二醇/冰乙酸(体积比 60:40)为抽提溶剂完全除去均聚物的抽提时间为 8 h。

(2) 在 M30-St-g-PAM、M60-St-g-PAM 中出现了活化淀粉和丙烯酰胺的特征吸收峰,证明活化淀粉与单体成功接枝。

(3) M30-St-g-PAM、M60-St-g-PAM 具有网状多孔结构,淀粉与丙烯酰胺的共聚反应在淀粉的无定型区和结晶区同时发生,机械活化有效地提高了玉米淀粉的化学反应活性。

(4) 机械活化和共聚反应改变了原淀粉的聚集状态,接枝产物基本上为无定型的聚集态结构。

(5) M30-St-g-PAM 和 M60-St-g-PAM 热稳定性比 St-g-PAM 增强。M60-St-g-PAM 与 M30-St-g-PAM 相比接枝反应不均,热稳定性稍有下降。

参考文献:

- [1] Cho C G, Lee K. Preparation of starch-g-polystyrene copolymer by emulsion polymerization[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 48(2): 125–130.
- [2] Kim D H, Na S K, Park J S, et al. Studies on the preparation of hydrolyzed starch-g-PAN (HSPAN)/PVA blend films effect of the reaction with epichlorohydrin [J]. Eur Polym J, 2002, 38(6): 1199–1204.
- [3] Chen Li, Ni Yushan, Bian Xinchao, et al. A novel approach to grafting polymerization of ϵ -caprolactone onto starch granules[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(1): 103–109.
- [4] Fanta G F, Felker F C, Shogren R L. Graft polymerization of acrylonitrile onto spherocrystals formed from jet cooked cornstarch[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(1): 77–84.
- [5] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 104.
- [6] Benda D, Štěpánek J, Čermák V. Inverse emulsion polymerization of acrylamide and salts of acrylic acid[J]. Eur Polym J, 1997, 33(8): 1345–1352.
- [7] Song Hui, Zhang Shufen, Ma Xichen, et al. Synthesis and application of starch-graft-poly (AM-co-AMPS) by using a complex initiation system of CS-APS[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(1): 189–195.
- [8] Dziechciarek Y, van Soest G J J, Philipse A P. Preparation and properties of starch-based colloidal microgels[J]. J Colloid and Interface Science, 2002, 246(1): 48–59.

- [9] 尚小琴, 赖雅平, 陈展云, 等. 淀粉丙烯酰胺表面控制反应机理及接枝产物结构表征[J]. 化工学报, 2007, 58(8): 2110–2114.
- [10] 尚小琴, 童张法, 廖丹葵, 等. 反相乳液五元体系淀粉接枝共聚反应动力学[J]. 化工学报, 2006, 57(5): 1220–1224.
- [11] Oates C G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis[J]. Trends in Food Science & Technology, 1997, 8(11): 375–382.
- [12] 黄祖强, 陈渊, 钱维金, 等. 机械活化对玉米淀粉结晶结构与化学反应活性的影响[J]. 化工学报, 2007, 58(5): 1307–1313.
- [13] 黄祖强, 胡华宇, 童张法, 等. 玉米淀粉的机械活化效果分析[J]. 化学工程, 2006, 34(10): 51–54.
- [14] 黄祖强, 陈渊, 梁兴唐, 等. 机械活化对木薯淀粉的直链淀粉含量及抗性淀粉形成的影响[J]. 高校化学工程学报, 2007, 121(3): 471–476.

Characterization of graft copolymers of acrylamide on mechanically-activated starch

XIE XinLing¹ Bai ShouLi² HUANG ZuQiang¹ ZHANG YouQuan¹
LIAO DanKui¹ TONG ZhangFa¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning Guangxi 530004;

2. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Graft copolymers of starch are a new kind of functional material. Graft copolymers of acrylamide and starch have been synthesized by inverse emulsion polymerization using mechanically-activated maize starch and acrylamide as raw materials. The crude graft copolymer was treated for 8 hours by Soxhlet extraction with a 60 :40 (by vol.) mixture of ethylene glycol and acetic acid, which resulted in complete removal of the homopolymer. Samples produced using starch mechanically activated for 30 min and 60 min are denoted M30-St-g-PAM and M60-St-g-PAM, respectively. The structures of M30-St-g-PAM and M60-St-g-PAM were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM) and compared with a graft copolymer of acrylamide with non-pretreated starch (St-g-PAM). The results showed that polyacrylamide (PAM) was successfully grafted onto the mechanically-activated starch. M30-St-g-PAM and M60-St-g-PAM were found to have a porous mesh-like structure with the graft-copolymerization reaction occurring at both crystalline regions and loose amorphous regions of the starch particles. Mechanical activation was found to enhance the reactivity of the starch. Grafting of acrylamide led to a change in the state of the raw starch from semicrystalline to amorphous. The thermal stabilities of M30-St-g-PAM and M60-St-g-PAM were higher than that of St-g-PAM. The graft-copolymerization reaction for M60-St-g-PAM was uneven and the thermal stability was lower than that of M30-St-g-PAM.

Key words: starch; mechanical activation; acrylamide; inverse emulsion; graft copolymer