

过硫酸铵引发阳离子淀粉接枝共聚物合成与表征

吴修利¹, 薛冬桦², 王丕新³

(1. 长春大学生物科学技术学院, 吉林 长春 130012; 2. 长春工业大学化学与生命科学学院, 吉林 长春 130012; 3. 中国科学院长春应用化学研究所, 生态环境高分子材料重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘 要: 采用水溶液聚合方法, 以过硫酸铵(APS)为引发剂, 将玉米淀粉(St)与丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)单体接枝聚合, 制备阳离子淀粉高分子聚合物。讨论单体质量比、引发剂用量、反应温度和反应时间等因素对聚合物阳离子度的影响。结果表明: 当加入淀粉质量 1.0% 的过硫酸铵, DAC 与淀粉质量比 2.5:1, 50℃反应 8h 时, 接枝共聚物的阳离子度最高可达 53.68%。用红外光谱、扫描电镜、热失重分析对接枝共聚物结构进行表征, 表征结果均证实阳离子淀粉高分子聚合物制备成功。

关键词: 过硫酸铵; 玉米淀粉; 丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵; 阳离子聚合物; 结构表征

Preparation by Ammonium Persulfate Initiation and Characterization of Cationic Starch Graft Copolymer

WU Xiu-li¹, XUE Dong-hua², WANG Pi-xin³

(1. College of Biological Science and Technology, Changchun University, Changchun 130012, China; 2. School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 3. Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: A cationic polymer was synthesized by aqueous solution polymerization using corn starch and acryloyloxyethyl trimethylammonium chloride (DAC) as the starting materials and ammonium persulfate as the initiator. The effects of the mass ratio between DAC and corn starch, initiator amount, temperature and reaction time on cationic degree (DC) were discussed. The results showed that the maximum DC reached 53.68% after 8 hours of the reaction at 50 °C between DAC and starch with a weight ratio of 2.5:1 initiated by ammonium persulfate added at a level of 1.0% (calculated on the basis of the weight of corn starch). Furthermore, the graft copolymer was structurally characterized by FTIR, scanning electron microscope (SEM) and thermo-gravimetric/differential thermal analyze (TG-DTA).

Key words: ammonium persulfate; corn starch; acryloyloxyethyl trimethylammonium chloride (DAC); cationic polymer; structure characterization

中图分类号: TS234

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)07-0073-04

淀粉与乙烯基单体接枝共聚是淀粉改性的重要方法^[1-2]。丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)是一种带有不饱和乙烯基团和季铵盐基团的阳离子型单体, 能与多种乙烯基单体反应制备功能高分子材料^[3-4]。在引发剂作用下, 以亲水的、半刚性链的淀粉大分子为骨架, 与 DAC 乙烯基单体接枝共聚引入功能性官能团, 可制备高分子改性的新型阳离子淀粉。它是一种带有阳离子电荷的线性聚合物, 具有电荷密度高、水溶性好, 可生物降解等特点, 有望在造纸工业添加剂、环境废水处理或油田开

采等领域获得应用。本实验以硫酸铵(APS)为引发剂, 通过淀粉与 DAC 接枝共聚, 制备阳离子淀粉接枝共聚物, 并就反应条件对接枝共聚反应的影响进行研究。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米淀粉(St, 工业级) 长春大成玉米开发有限公司; 丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC, 80% 水溶液, 工业级) 日本三洋化工公司; 过硫酸铵 (APS, 分析纯)

收稿日期: 2010-07-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(50673089)

作者简介: 吴修利(1974—), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事变性淀粉的研究。E-mail: ccwxl0323@sina.com

北京北化精细化学品有限责任公司。

1.2 仪器与设备

101A-3 型真空干燥箱 上海实验仪器厂有限公司；变速搅拌器 上海标本模型厂；HH-S 数显水浴锅 巩义市予华仪器有限责任公司；BRUKER Vertex 70 FTIR 型红外分析仪 德国 Madison 公司；HITACHI S2550 型扫描电镜 日本 Hitachi 公司；SDT 2960 型热重与差热(TG-DTA)同步分析仪 美国 TA Instruments 公司。

1.3 淀粉/DAC 接枝共聚物的制备

取 10g 淀粉和 90g 去离子水加入带有搅拌器、温度计、回流冷凝管及氮气导气管的 250mL 四口烧瓶中，搅拌均匀，将反应瓶置于恒温水浴中，85℃ 糊化 20min，冷却至 50℃，通入氮气保护 10min，加入 0.1g 引发剂引发 15min，滴加 31.25g 的 DAC 单体，保持该温度反应 8h。反应完毕后，产物用乙醇沉淀，然后用乙醇/甲醇多次交替洗涤，至滤液中无 Cl^- 为止。50℃ 真空干燥至恒质量，得阳离子度 53.68% 纯接枝共聚产品。

1.4 阳离子度的测定

参照莫尔法^[5]测定 Cl^- 含量，以铬酸银作指示剂，用硝酸银溶液滴定，当溶液变为砖红色时即为滴定终点，阳离子度(DC)按下式计算。

$$\text{DC}/\% = \frac{193.5 \times c \times (V - V_1)}{1000m} \times 100$$

式中： V 为试样消耗 AgNO_3 标准溶液的体积/mL； V_1 为空白实验消耗 AgNO_3 标准溶液的体积/mL； m 为试样的质量/g；193.5 为 DAC 相对分子质量； c 为 AgNO_3 标准溶液的浓度/(mol/L)。

1.5 接枝共聚物的表征方法

红外光谱测试：将干燥的聚合物粉末与溴化钾压片后，在红外分析仪上进行测试，分辨率为 4cm^{-1} ，测定范围为 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 。

扫描电镜分析(SEM)：用双面胶把样品颗粒固定在样品台上，经真空镀金膜后，放入扫描电镜中，进行观察和拍摄。工作电压 25kV。

热重-差热分析(TG-DTA)：采用热重与差热同步分析仪对聚合物粉末进行热分析，升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升温范围 $25\sim 650^\circ\text{C}$ 。气氛为静态空气，流速度为 $100\text{mL}/\text{min}$ ，参比物为空坩埚。

2 结果与分析

2.1 反应条件对接枝共聚反应的影响

2.1.1 糊化方式与加入次序

在 DAC 与 St 质量比为 2.5:1，APS 是 St 质量的 0.6%，反应温度 50℃，反应时间 4h 条件下，考察不同反应条

件对接枝淀粉阳离子度的影响。由表 1 可知，淀粉糊化后先加引发剂后加单体可以使接枝反应顺利的进行。而淀粉糊化后先加单体后加引发剂则产物的阳离子度比较低。这可能是由于先将单体加入到淀粉溶液中，当加入引发剂时会导致单体发生均聚，而加入碱液糊化的效果与直接加热糊化的效果相比，后者更有利于接枝共聚物的形成。在本实验过程中，采用第二种糊化和加入方式。

表 1 不同反应条件对接枝共聚物阳离子度的影响

Table 1 Effects of different gelatinization methods and sequence of reagent addition on DC of cationic corn starch polymer

序号	反应条件	DC/%
1	直接糊化+单体+引发剂	7.02
2	直接糊化+引发剂+单体	30.03
3	加入 1%NaOH 糊化+引发剂+单体	28.43

2.1.2 引发剂用量

过硫酸盐是近些年来才开始应用于引发接枝共聚的氧化剂，引发效率及重现性较好，能够生成硫酸根自由基和羟自由基从而引发淀粉产生自由基与 DAC 单体接枝共聚^[6-7]。当 DAC 与 St 质量比为 2.5:1，50℃ 反应 4h，研究引发剂用量对接枝产物阳离子度的影响(图 1)。由自由基接枝共聚反应的机理可知，引发剂首先与淀粉骨架相互作用，产生自由基，初始阶段淀粉自由基随着引发剂用量增加而增多，进而引发单体 DAC 共聚，这有利于链的增长，故聚合物阳离子度增大；但过硫酸盐浓度过高时，导致引发 DAC 均聚反应的几率也将增大，而且过量的引发剂与活性链还会发生链终止反应，反而使产物阳离子度下降。

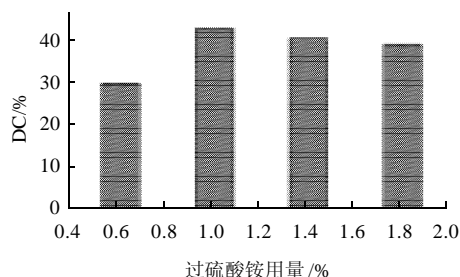


图 1 过硫酸铵用量对接枝共聚物阳离子度的影响

Fig.1 Effect of ammonium persulfate amount on DC of cationic corn starch polymer

2.1.3 DAC 单体用量

固定淀粉用量，ASP 是 St 质量的 1.0% 条件下，在 60℃ 反应 4h，研究 DAC 单体用量对接枝产物阳离子度的影响(图 2)。在一定范围内，增加 DAC 单体用量，有利于聚合物阳离子度增加。这是因为，当单体用量较

低时, 淀粉周围的单体较少, 自身不易发生均聚反应, 更多单体参与了接枝共聚反应到淀粉链上, 但另一方面, 随着单体与淀粉质量比增加到一定程度后, 由于单体的包围使引发剂分解自由基进攻淀粉大分子链的几率下降, 而引发均聚反应几率却迅速增加, 导致接枝聚合物阳离子度趋缓^[8], 综合考虑, 单体用量为淀粉含量的 2.5 倍。

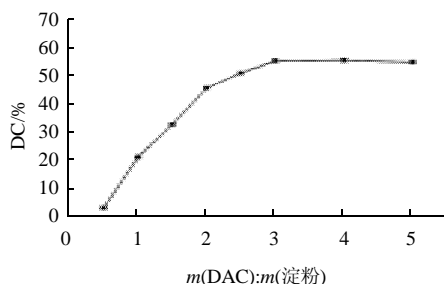


图2 DAC 单体用量对接枝共聚物阳离子度的影响

Fig.2 Effect of DAC amount on DC of cationic corn starch polymer

2.1.4 反应温度

当 DAC 与 St 质量比为 2.5:1, APS 是 St 质量的 1.0% 时, 在 4h 反应条件下, 不同反应温度对接枝产物阳离子度的影响见图 3。

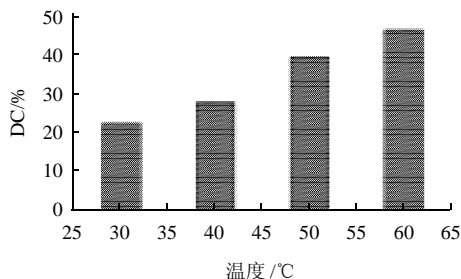


图3 反应温度对接枝共聚物阳离子度的影响

Fig.3 Effect of temperature on DC of cationic corn starch polymer

随着反应温度的升高聚合物的阳离子度增加, 这是因为温度过低时引发剂半衰期长, 分解速率慢, 体系内自由基浓度太低, 反应速度较慢^[9]。升高温度有利于引发剂的分解和自由基的生成, 淀粉的溶胀程度及单体向淀粉骨架的扩散能力都相应提高, 使接枝共聚反应更容易发生, 故阳离子度增大。但是温度超过 50℃, 加剧了聚合物有色物质的生成, 同时也会导致 DAC 均聚反应增加, 因此温度控制在 50℃ 为宜。

2.1.5 反应时间

当 DAC 与 St 的质量比为 2.5:1, APS 是 St 质量的 1.0% 时, 在 50℃ 条件下, 改变接枝聚合反应的时间, 研究接枝产物阳离子度的变化。由图 4 可知, 接枝产物的阳离子度随着反应时间的延长而迅速上升, 在 8h 达

到最大值为 53.68%, 而后呈现下降趋势。主要是由于反应时间较短时, 自由基与淀粉反应的时间短, 形成活性基团的几率较少, 阳离子度较低。随着反应时间的延长, 当达到 8h 时, 阳离子度增幅最大, 但是超过一定时间后, 因接枝点数量有限, 使得接枝反应速度减慢, 而单体相互碰撞频率增加导致均聚物生成几率增大, 使阳离子度随之下降。所以, 反应的最佳时间为 8h。

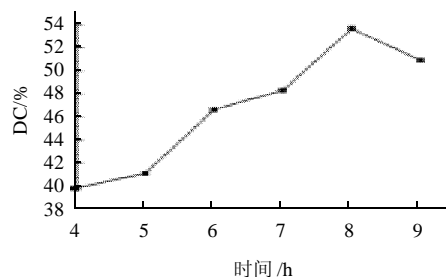


图4 反应时间对接枝共聚物阳离子度的影响

Fig.4 Effect of reaction time on DC of cationic corn starch polymer

2.2 接枝共聚物的表征

2.2.1 接枝共聚物红外光谱分析

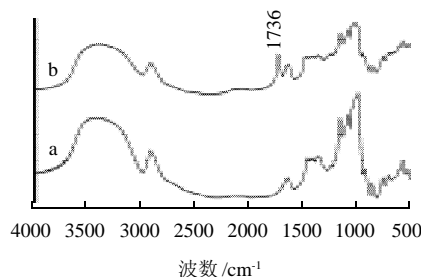


图5 玉米淀粉(a)和接枝共聚物(b)的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of corn starch (a) and cationic corn starch polymer (b)

由图 5 可知, 在接枝共聚物谱图上, 除了原有淀粉的特征吸收峰外, 在 1736cm⁻¹ 处还出现了明显的吸收峰, 归属于 DAC 结构单元中的 C=O 振动吸收峰^[10-11]。由此表明淀粉与 DAC 发生了接枝共聚反应。

2.2.2 接枝共聚物的 SEM 分析

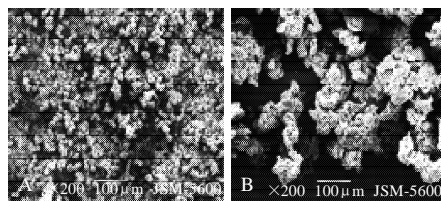


图6 玉米淀粉(A)和接枝共聚物(B)的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of corn starch (A) and cationic polymer (B)

扫描电子显微镜是一种了解淀粉颗粒外部结构的有效手段,由图6可知,原玉米淀粉表面光滑,呈球状颗粒结构,表面较光滑完整,结构紧密,颗粒度保持完整。而经DAC接枝共聚后,聚集态结构完全不同,颗粒尺寸明显增大,且聚集程度较为疏松,颗粒表面略粗糙,表面积增大,说明接枝共聚物反应明显,改变了淀粉的微观形貌。

2.2.3 接枝共聚物TG-DTA分析

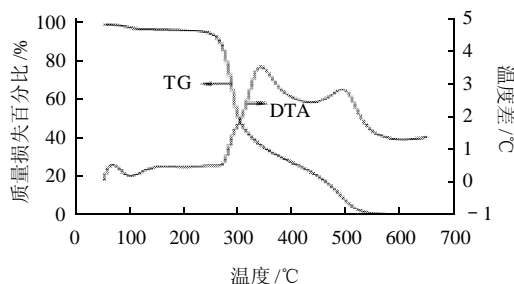


图7 接枝共聚物的TG-DTA分析

Fig.7 TG-DTA analysis of cationic corn starch polymer

由图7的接枝共聚物TG曲线可知,质量损失可分为3个阶段,加热到120℃时,聚合物质量仅损失约3%,此阶段主要是去除了滞留在聚合物中的水分,从270~340℃,开始有化学分解反应发生,淀粉分子的糖苷键断裂和季胺基上的甲基脱离,同时脱去氯化氢^[12-13],在该阶段,有较大的质量损失,约失去总质量的61%。随后淀粉的主链发生断裂,当加热至560℃,再继续升温,检测不到质量损失,此时残留物的质量约占总质量的1.4%,主要是高温稳定的无机成分,并且从相应的差热分析(DTA)曲线上可找到相应的放热峰。

3 结 论

采用过硫酸铵为引发剂,进行淀粉与DAC接枝聚合,制备分子中含有阳离子季铵基团的淀粉-DAC接枝

共聚物,当DAC与St质量比为2.5:1,ASP占淀粉1.0%,50℃反应时间8h条件下可制备阳离子度高达53.68%的接枝共聚物。

红外光谱分析表明淀粉接枝共聚物出现了新的特征基团,由此表明淀粉与DAC发生了接枝共聚反应;SEM清晰表明了反应过程中淀粉外观形态的变化,接枝共聚反应明显改变了淀粉的微观形貌,热失重分析表明,接枝共聚产物的热分解主要发生在270~340℃范围。

参考文献:

- [1] JYOTHI A N. Starch graft copolymers: novel applications in industry[J]. Composite Interfaces, 2010, 17: 165-174.
- [2] MOSTAFA K M, EL-SANABARY A A. Graft polymerization of different monomers onto carbamated starches derived from native and hydrolyzed starches[J]. J Applied Polymer Science, 2003, 88: 959-965.
- [3] 孙中新, 丁文光. 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵生产技术与现状[J]. 齐鲁石油化工, 1998, 26(1): 67-68.
- [4] PENG Xiaohong, SHEN Jiarui, XIAO Huining. Preparation and retention of poly(ethylene oxide)-grafted cationic polyacrylamide microparticles [J]. J App Polymer Science, 2006, 101: 359-363.
- [5] ISO 9297—1989. 水质氯化物的测定 铬酸盐作指示剂的硝酸银滴定法(莫尔法)[S].
- [6] 张斌, 周永元. 淀粉接枝共聚反应中引发剂的研究状况与进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 36-40.
- [7] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 150.
- [8] 李晓, 薛逢春, 刘凤惠, 等. 玉米淀粉与丙烯酰胺的接枝共聚研究[J]. 石油化工, 2002, 31(10): 820-822.
- [9] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 30; 40.
- [10] CHEN Kuoyu, LIN Yusheng, YAO Chunhsu, et al. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol) membranes with quaternary ammonium groups for wound dressing[J]. J Biomaterials Science, 2010, 21: 429-443.
- [11] 管丽娜, 聂丽华, 杨鹏, 等. 丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵-丙烯酰胺共聚物的制备研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(1): 34-36.
- [12] ATHAWALE V D, LELE V. Thermal studies on granular maize starch and its graft copolymers with vinyl monomers[J]. Starch/Stärke, 2000, 52: 205-213.
- [13] 汪慰华, 罗传秋, 周啸. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000: 124-174.