

分类号

TS236 / 01
88039

密级

硕 士 学 位 论 文

题 目：淀粉与丙烯腈接枝共聚研究

英文并列题目：A STUDY ON THE GRAFT COPOLYMERIZATION OF STARCH AND ACRYLONITRILE

研究生：马晓军 专业：粮食工程

研究方向：粮食食品生化

导 师：周世英 教授、吴加根副教授

学位授予日期：

88 年 月 日

66

无 锡 轻 工 业 学 院

地址：无锡市青山湾

无锡轻工业学院研究生论文纸

摘要

本文研究了用过硫酸钾($K_2S_2O_8$)引发淀粉与丙烯腈的接枝共聚反应,并对所得产品进行了X-衍射,红外光谱,扫描电子显微镜,差示扫描热法导热结构,形貌和热性质测试.结果表明:该接枝共聚反应不仅发生在淀粉颗粒表面,而且还发生在颗粒内部,但反应仅发生在淀粉的无定形区.该接枝共聚物在热性质上与原淀粉有明显区别,且它的糊化温度比原淀粉略有提高.

单因素试验和正交试验表明:当反应温度,反应时间,过硫酸钾用量提高时,接枝率,接枝链分子量和单体接枝效率均提高,而接枝频率下降.

当反应PH下降时,接枝率和单体接枝效率提高,接枝频率下降,而对接枝链分子量没有显著影响.

当反应物浓度提高时,接枝率,接枝链分子量和单体接枝效率提高.

当丙烯腈用量增多时,接枝率,接枝链分子量显著提高,而对接枝频率,单体接枝效率和总转化率没有太大影响.

用过硫酸钾引发淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的最佳工艺条件是:加水量为反应物量的5倍;引发剂用量为78/100g淀粉;丙烯腈量为300/100g淀粉.反应温度为45℃.反应PH为2.

与原淀粉和一般变性淀粉比较,该接枝淀粉具有较好的纺织上浆性能.

关键词:小麦淀粉, 丙烯腈, 接枝共聚.

无锡轻工业学院研究生论文纸

ABSTRACT

This paper reported that wheat starch was polymerized independently with acrylonitrile using potassium persulphate ($K_2S_2O_8$) as initiator. The graft copolymer of starch and polyacrylonitrile was studied by means of X-ray diffraction, IR spectrum, SEM, DSC etc.. The results indicated that polyacrylonitrile was grafted both on the surface and in the interior of the starch granule, and this reaction mainly occurred in the amorphous regions, and the thermal behaviour of this products was different from the native starch and its gelatinization temperature was slightly increased.

The results with orthogonal test and single factor tests showed:

When the reaction temperature, the reaction time and the add-on of $K_2S_2O_8$ increased, the graft efficiency of the monomer (GE), the present yield of grafting (PY), and the molecular weights of grafting (MW) increased, and the frequencies of grafting (FG) decreased.

With PH decreasing, FG decreased, and PY and GE increased, but MW was not affected much.

When the add-on of acrylonitrile increased, PY and MW increased, and FG and GE were not affected much.

With the reactant concentration increasing, GE, PY and MW increased.

The optimum conditions for the graft copolymerization were as follows:

the add-on of $K_2S_2O_8$: 7g/100g starch;

the add-on of acrylonitrile: 30g/100g starch;

the copolymerization temperature: 45 °C ;

liquor/starch+acrylonitrile ratio: 5:1;

PH: 2.

The products were characterized by better properties of size as compared with native starch and ordinary modified starch.

Key words: Wheat Starch; Acrylonitrile; Graft Copolymerization

无锡轻工业学院研究生论文纸

目 录

一. 前言	1
二. 实验器材及方法	6
§1 原料、化学试剂及仪器设备	6
§2 淀粉与丙烯腈接枝共聚物的制备	7
§3 淀粉与丙烯腈接枝共聚物反名的定分析方法	9
1. 基本概念	10
2. 定名分析及计数方法	10
(1) 除去均聚物方法	10
(2) 接枝率的测定	11
(3) 接枝链分子量测定	12
(4) 接枝频率计数	14
(5) 单体接枝效率计数	14
(6) 单体总转化率测定	15
§4. 结构研究和定性分析方法	15
§5 试验设计	17
三. 实验结果与讨论	19
§1. 定性分析与结构研究	19
1. 红外光谱分析	19
2. SEM扫描电子显微镜形貌观察结果	21
3. DSC差热分析	23

无锡轻工业学院研究生论文纸

4. α -衍射分析	25
5. Brabender 粘度曲线	28
§2 定号分析	29
1. PH对用 $K_2S_2O_8$ 引发淀粉与丙烯酸接枝共聚反应的影响	29
2. 反应时间对淀粉-丙烯酸接枝共聚反应的影响	32
3. 加水号对接枝反应的影响	36
4. 正交试验结果及讨论	38
A. 接枝率指标试验结果及讨论	38
B. 接枝频率指标试验结果及讨论	41
C. 接枝链分子号指标试验结果及讨论	45
D. 单体接枝效率指标试验结果及讨论	48
E. 单体总转化率指标试验结果及讨论	51
四 应用实验	56
五. 结论与今后工作展望	61
§1. 结论	61
§2 今后工作展望	63
六 致谢	64
七. 参考文献	65

无锡轻工业学院研究生论文纸

一. 前言

淀粉是一种可再生的天然资源, 广泛应用于食品、纺织、造纸、医药、化工等行业。随着科学的发展和技术的进步, 各行业对淀粉的性能要求越来越高。天然淀粉逐渐不能满足其要求, 随之各种变性淀粉应运而生。迄今为止, 变性淀粉仍在不断发展之中。有人将变性淀粉分为三代:

第一代, 是转化淀粉, 其变性方式是解聚反应和氧化反应, 通过这些变性方式, 可使产品聚合度及粘度降低, 并可提高淀粉的水分散性等, 氧化还可使产品色泽洁白。这一代变性淀粉主要有: 酸解淀粉、糊精和氧化淀粉。

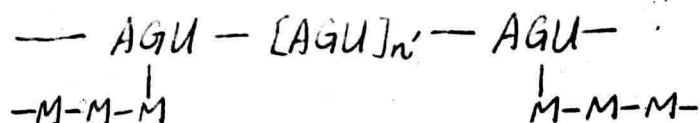
第二代, 是淀粉的衍生物, 其变性方式是在淀粉分子链上引入化学基团或低分子化合物, 通过这种变性, 可使淀粉糊的粘度稳定性及其透明性得到改善, 使产品耐煮或抗冻, 也可提高产品的水分散性或使之呈水溶性等, 在纺织上, 通过这种变性, 可提高其对合成纤维的粘附性, 增加浆膜的柔韧性。这类变性淀粉主要有交联淀粉、各种淀粉醚和淀粉酯以及阳离子淀粉。

第三代, 也是最新一代, 被称为接枝淀粉, 其变性方式是在淀粉分子链上引入具有一定聚合度的合成物, 使产品可兼有淀粉和被引入的高分子合成物的特性。正是由于这样, 就可实现对淀粉的高分子设计, 使之具有一些高分子材料所有的特性

无锡轻工业学院研究生论文纸

改善淀粉一些固有性质,使淀粉的应用范围更广阔.

接枝淀粉,是以淀粉为主体,通过化学或物理的方法,使某些烯烃类单体以一定聚合度接枝到淀粉上.接枝淀粉的分子结构模型可用下式表示:



式中AGU表示葡萄糖基, M表示接枝上去的高分子合成物的链节. 一般来说M有 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ 的结构.

就当前接枝变性淀粉的发展状况,可大致将它分为水溶性接枝淀粉和水不溶性接枝淀粉两类,这是由接枝反应所使用的单体性质或者说结构所决定的. 当单体 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ 中的X是 $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, 或 $\text{COO}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}_3\text{Cl}^-$ 时,则产品是水溶性的. 若X为 $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$, 或 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 则产品常是非水溶性的.^[1]

近几十年来,随着化工工业的迅猛发展,各国使用的高分子材料越来越多. 自然,这些高分子材料的废弃物也越来越多. 这些难以回收和处理的“特殊垃圾”对环境造成很大危害. 为解决这个问题,一些发达国家出现了“生物可降解”塑料薄膜等,有生物可降解性的塑料制品. 这些产品一般正是利用了淀粉的生物可降解性而制得的. 淀粉的热塑性差,单纯以物理方法和塑料原料混合来制取这类产品是比较困难的. 且质量很难保证. 淀粉与乙烯基单体的接枝共聚产物,则兼有天然和人工合成高聚物的

无锡轻工业学院研究生论文纸

性质,从而具有热塑性.这就为用淀粉制生物可降解塑料开辟了更广阔的前景.

淀粉的一个使用大户是纺织行业.从前,纺织的原料是棉花.全棉的纱线与凡淀粉浆料有好的结合力.单纯的淀粉浆料基本能满足要求.但近十年来,随着合成纤维的出现,其在纺织行业中的地位不断提高.对这些合成纤维纱线的上浆,用单纯的淀粉浆料就不行了.因为这些合成纤维都是人工合成的高聚物纤维,一般都是疏水性的.如涤纶.而淀粉中所含的是大量亲水性羟基.彼此亲和力很弱.故对这类疏水性纤维上浆都是用化学合成浆料.如聚乙烯醇和丙烯酸类浆料.这些浆料与疏水性纤维有很好的亲和力或粘附性,以及很好的物理性质.但是却难以退浆.而且对这些化学合成浆料的废水处理也十分困难.给环境造成危害.另外价格也比淀粉贵得多.

淀粉与乙烯基单体的接枝共聚物,正可弥补化学浆料的这些不足.且具有和疏水性纤维好的亲和力.因此,正日益引起国内外纺织、化工和淀粉行业的专家的注意.

另外,用这类淀粉可以制成适合造纸工业中用的施胶剂,也可制成一些有特殊用途的产品.如吸收剂、絮凝剂、粘结剂、增稠剂^[1]、以及土壤改良剂^[2]等.可见对淀粉与乙烯基单体接枝共聚研究意义是深远的.既有良好的经济效益,也有深远的社会效益.

接枝淀粉的最早一批专利发表于1953年左右^[3].较为系统

无锡轻工业学院研究生论文纸

成熟的综合报道还是1977年以后的事^[4]。目前,国际上还在研究、开发阶段。国内则处于刚涉及这方面的研究,都还在实验室摸索阶段。

本文要研究淀粉和丙烯腈的接枝共聚反应。接枝淀粉的制取关键是引发剂的选择。普遍认为这类反应是自由基聚合反应。对该反应的引发有两种方法。一种是化学方法引发,另一种是物理方法引发。化学方法所用引发剂主要是硝酸铈铵及氧化-还原体系引发剂。其引发机理一般是引发剂作用于葡萄糖环上的C₂和C₃原子间化学键,使之断裂产生聚合物主链的自由基^[5]。或者引发剂首先是自身产生自由基从淀粉上提取氢原子,而使淀粉成为自由基^{[6][7]}。物理方法主要是通过钴⁶⁰或紫外线照射来引发。我们实验室尚不具备这方面的研究条件,故不讨论。

据报导,硝酸铈铵引发这类反应,有好的接枝频率和高接枝效率。但硝酸铈铵价格昂贵,限制了这类反应的推广和应用。鉴于此,本文致力用过硫酸钾(K₂S₂O₈)来引发该反应。

淀粉工业中,用于生产淀粉的主要原料是谷类作物中的玉米和小麦,其中玉米应用得最多。可目前,我国饲料工业发展很快,作为主要饲料的玉米日益紧张,大有供不应求的趋势。另外,国内各地近几年建立了许多活性石筋粉厂,其副产品——小麦淀粉销路有较大问题。由于这些原因,本研究选择小麦淀粉为基本原料,也为开发小麦淀粉做实验工作。

淀粉与乙烯基单体的接枝共聚反应中,以丙烯腈和淀粉

无锡轻工业学院研究生论文纸

的接枝共聚反应最典型。国外开展这方面的研究也是从丙烯腈与淀粉的接枝共聚反应起步的。

另外，丙烯腈—淀粉接枝共聚物，可用于许多行业。如将这种产品在高温下（ 100°C 左右）用氢氧化钾或氢氧化钠皂化处理，可得到有很强吸水能力的产品^{[8][9][10]}，经历这种处理后的产品，其接枝物上的腈基（ $-\text{CN}$ ）被转化成酰胺基和碱金属的羧酸盐的混合物。在处理时有氨放出。该产物虽仍保持淀粉颗粒外形，但结构上遭受很大损伤。皂化后的产品内部发生大量交联，凝集成大颗粒，可吸水身至另1000倍左右的水。可将该产品用于尿布中作为吸收人体分泌液的成份。如婴幼儿尿布、医院用塑料、外伤科用绷带、及爽身粉配方中的吸汗剂等。

A. Heheish^[11]等人研究了丙烯腈—淀粉接枝共聚物在纺织上浆中的应用。表明其膜在拉伸强度、断裂伸长、和弯曲疲劳次数上均有提高。

A. R. Patel^[12]等还将丙烯腈—淀粉接枝共聚物加于用甲基丙稀酸酯—淀粉接枝共聚物^物抑制生物降解淀粉薄膜中。研究结果表明通过添加该产品，可提高薄膜强度，但加入过多会使薄膜易脆。

正是基于上述原因，本研究选择了丙烯腈作为接枝单体。

研究的目标就是用过硫酸钾（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）将该反应引发进行，并研究该反应随反应条件变化的变化规律，找出接枝淀粉中接枝率、接枝频率、接枝链长度等指标随反应条件的变化情况并总结反应规律。

无锡轻工业学院研究生论文纸

二. 实验器材及方法.

§1. 原料. 化学试剂. 及仪器设备.

1. 原料.

小麦淀粉, 无锡山北淀粉厂产品. 其基本化学组成如表1.

表1. 小麦淀粉的基本化学组成(%)

成分	水份	粗旦白	粗脂肪	灰分	直链淀粉
含量	15.11	0.67	0.16	0.13	21.7

2. 主要化学试剂

名称	分子式	级别	厂家
丙烯腈	CH_2CHCN	化学纯	上海化学试剂厂
过硫酸钾	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	化学纯	西安化学试剂厂
盐酸	HCl	分析纯	徐涂化工厂
二甲基甲酰胺	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	分析纯	宜兴市化学试剂厂

3. 主要仪器和设备.

名称	产地及厂家
IR-440 红外分光光度计	日本岛津仪器公司.
SEM-501B 扫描电子显微镜	荷兰 Philips 公司.
D/max-ⅢB 型 X-衍射仪	日本理学电机株式会社.

无锡轻工业学院研究生论文纸

Thermoflex 型 DSC 差示扫描量热仪

NDJ-79 型旋转式粘度计

403 型电热真空干燥箱

JJ-1 型定时电动搅拌器

WMZK-01 型温度控制仪

PHS-25 型酸度计

LD4-2 离心机

S_s-300 BN 离心机

Y802A 型恒温烘箱

Brabender 糊化仪

日本理学电机株式会社

上海同济大学机械厂

天津实验仪器厂

江苏金坛国华仪器厂

上海医用仪器厂

上海雷磁仪器厂

北京医用离心机厂

武进化工机械厂

常州纺织仪器厂

西德

000068

§2 淀粉与丙烯腈接枝共聚物的制备

淀粉与乙烯基或丙烯酸类单体接枝共聚物的制取,一般是首先在淀粉大分子上产生自由基,然后把这些自由基作为乙烯基或丙烯酸类单体的大分子引发剂^[13]

本文是利用过硫酸钾($K_2S_2O_8$)引发淀粉与丙烯腈的接枝共聚反应,在摸索实验的基础上,确定其基本流程如下。

将淀粉、丙烯腈单体、过硫酸钾和水在反应烧瓶中搅匀,在一定的PH、温度及搅拌速率下反应至预定时间,调PH至中性,过滤,用水洗涤数次,除去残留的引发剂,在45°C条件下,烘至水分14%左右,经粉碎而得成品。

无锡轻工业学院研究生论文纸

经许多次实验体会,又通过后面将讨论的定性分析,一般淀粉和丙烯腈发生接枝共聚反应后,其产物持水性好,为疏松,易过滤洗涤的物品,与反淀粉、氧化淀粉和酸解淀粉有明显区别,在反应温度不超过淀粉糊化温度时,用偏光显微镜观察,仍可见有偏光十字。

Mansour^[14]等认为,加料方式对聚合反应有一定影响,为求得较佳反应流程,特比较以下六种加料方式,即: A. 先加丙烯腈单体、水和 $K_2S_2O_8$, 将其在 $45^\circ C$ 恒温下搅拌 15 min., 再加淀粉。 B. 将丙烯腈、淀粉、水和 $K_2S_2O_8$ 一起加入反应烧瓶, 在 $45^\circ C$ 恒温下搅拌反应至终了。 C. 先加丙烯腈、淀粉和水, 将其搅拌均匀成乳, 在 $45^\circ C$ 恒温下, 搅拌 15 min., 再加 $K_2S_2O_8$ (从总的水中取出 200 ml 将其溶解, 然后滴加)。 D. 先加淀粉、 $K_2S_2O_8$ 和水, 搅拌均匀成乳, 在 $45^\circ C$ 恒温下, 搅拌 15 min., 再滴加丙烯腈。 E. 先加淀粉、 $K_2S_2O_8$ 和水搅拌均匀成乳, 在 $45^\circ C$ 恒温下搅拌 30 min., 再滴加丙烯腈。 F. 先加淀粉、 $K_2S_2O_8$ 及水, 搅拌均匀成乳, 在 $45^\circ C$ 恒温下, 搅拌 45 min., 再滴加丙烯腈。结果见表 2。

注: (1). 在 D. E. F 方式中, 均是将 $K_2S_2O_8$ 先溶于水中然后加入淀粉中, 再搅拌均匀成乳, 且 10 min 将丙烯腈滴加完。

(2). 这六种方式均是在水:反应物 = 5:1 (重量比), 淀粉加入量为 200g (干基), 引发剂为 6g/100g starch (干基), 丙烯腈为 30g/100g starch (干基) 反应温度为 $45^\circ C$, 反应 PH 为 2, 反应时间是全部反应物或引发剂加完后恒温反应 4.5 小时, 搅拌速率为 60 rpm 左右, 的条件下进行的。

无锡轻工业学院研究生论文纸

表2 加料方式对接枝反应的影响

加料方式	A	B	C	D	E	F
接枝率(%)	5.90	8.28	8.34	12.06	12.72	12.81
单体接枝效率(%)	25.56	35.88	36.14	52.25	55.11	55.50
单体总转化率(%)	89.24	81.97	82.29	89.13	89.54	90.86

由表2可见,按A方式加料,虽然单体总转化率较高,但接枝率却最低,说明有许多丙烯腈自身聚合成聚丙烯腈均聚物,这是反应所不希望的。B、C两种方式各项值比较接近,但都不理想,接枝率低而均聚物多。而先加淀粉和 $K_2S_2O_8$,即先用 $K_2S_2O_8$ 对淀粉引发的D、E、F三种方式均有较高的接枝率,且总的转化率也高,因此,用 $K_2S_2O_8$ 先对淀粉引发再加丙烯腈,有利于提高接枝率,减少均聚物,说明这种次序是科学的。再比较D、E、F,宜采用E方式,即先加淀粉和 $K_2S_2O_8$ 及水搅拌引发30min后滴加丙烯腈。

基于上述实验结果,确定以后实验流程为:

用水将 $K_2S_2O_8$ 溶解后,加入淀粉中,搅拌成淀粉乳,置于需要的温度下,调pH至要求值,搅拌引发30min后,滴加丙烯腈,并在10min将其滴完,然后反应到要求时间,调pH至中性,过滤洗涤,在45℃下干燥至14%左右水份,经粉碎得成品。

§3. 丙烯腈与淀粉接枝共聚反应的定量分析方法

无锡轻工业学院研究生论文纸

1. 基本概念.

接枝率、接枝频率、接枝链分号。在丙烯腈与淀粉接枝共聚反应中是重要指标。其对接枝共聚物的性质、性能有很大影响。这些淀粉接枝共聚反应术语定义如下：

接枝率：以化学键方式接枝到淀粉上的合成聚合物所占该接枝共聚物总重量的百分率。

接枝频率：接枝到淀粉上相邻的两合成聚合物链之间平均间隔的葡萄糖单位。

接枝链分号：接枝到淀粉上的合成聚合物的粘度平均分号。

以上指标对接枝淀粉性质、性能有很大影响。但从经济角度考虑，这种反应同时还有所谓的“经济指标”它们是单体接枝效率和单体总转化率。其定义如下：

单体接枝效率：接枝到淀粉上的单体聚合物的量占加入反应体系参加反应的单体总量的百分率。

单体总转化率：接枝到淀粉上的合成聚合物与单体自身聚合而成的均聚物量之和占加入反应体系参加反应的单体总量的百分率。

2. 定量分析及计算方法.

(1). 除去均聚物的方法.

无锡轻工业学院研究生论文纸

淀粉与乙烯基单体的接枝共聚反应产物中,不是单纯的淀粉与乙烯基单体的接枝共聚物.除此之外,还有乙烯基单体自身聚合的均聚物.本文中乙烯基单体是丙烯腈,其均聚物是聚丙烯腈.该物能溶于二甲基甲酰胺溶剂中.故从反应产物中除去均聚物而得纯接枝共聚产品可采用如下方法.

将反应产品 20g 分散于 250ml 二甲基甲酰胺溶剂中,磁力搅拌 24hr. 滤去溶剂.再加 250ml 二甲基甲酰胺,磁力搅拌 24hr. 如此重复三次. 滤净溶剂.再用二甲基甲酰胺洗三次.然后用水将淀粉中的二甲基甲酰胺洗净.在 45°C 下干燥至 14% 左右水份.粉碎后备用.

(2) 接枝率的测定.

传统测定接枝率的方法是“称量法”.它是将除去均聚物后的接枝共聚物,用酸或酶将其中的淀粉部分水解掉.滤去水解液.干燥后称重.根据比重.计算其占接枝共聚物的百分率^[15]

可见用该传统方法,虽然简单,但对保证实验数据的准确性是有困难的.本研究中,根据接枝单体是丙烯腈,其中有氮元素.利用凯氏定氮法测接枝共聚物中的氮含量.由此转化成聚丙烯腈的含量.即得接枝率.这样用经典的凯氏定氮法代替水解.过滤.称重.这较为粗糙的方法.可提高测定的准确性.其转化式如下.

$$\text{接枝率} = \frac{\text{丙烯腈的氮}}{\text{氮原子}} \times \text{氮的百分含量} = \frac{53}{14} \times \text{氮的百分含量}.$$

无锡轻工业学院研究生论文纸

$$= 3.7857 \times \text{氮的百分含量}$$

(3). 接枝链分子量的测定

在淀粉与乙烯基单体接枝共聚反应中, 接枝效率值在几百到几千的范围. 每个淀粉分子只有很少量的接枝链. 接枝聚合物较容易从淀粉中分离出来. 因此可应用测定分子量的方法来测定其分子量. 即用酸或酶使淀粉化合物降解到低分子^[15] 从而将接枝聚合物分离出来. 但在其付操作中, 应注意两个问题. (1) 要将淀粉部分彻底水解掉. 否则其将不能完全溶于二甲苯甲酰胺, 而无法测分子量. (2) 在除去淀粉时, 不能将接枝共聚物中接枝的腈基 (-CN) 破坏.

酶法水解. 反应条件温和及酶的特异性, 可保证不破坏腈基 (-CN) 但所需要反应时间长. 而且不易将淀粉水解完全; 酸法水解. 水解时间短. 且彻底. 但腈基 (-CN) 易被破坏. 故在用酸水解不能用太强烈的条件. 要控制好酸的浓度和水解温度.

在广泛查阅资料和多次实验摸索后. 确定采用如下方法.

取4g除去均聚物后的接枝共聚物, 加300ml 1N的盐酸. 一起置于接回流冷凝器的烧瓶内. 加热回流6小时. 将样品水解后. 经过水洗. 所得不溶物即是接枝到淀粉上的聚丙烯腈^[16]. 将其在50℃下真空干燥至恒重. 备用.

为证明利用上述方法既能将接枝共聚物中的淀粉部分完全除去. 又不破坏其中的腈基官能团. 将水解所得产物经红外光谱分