

水溶性接枝聚多糖的研究

II. 丙烯酰胺对淀粉与二甲基丙烯酸酯乙基季铵丙磺酸内盐接枝的影响^{*}

胡子恒, 张黎明

(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘要: 采用自由基溶液聚合法, 以硝酸铈铵(CAN)/酸为引发体系, 研究了淀粉与二甲基丙烯酸酯乙基季铵丙磺酸内盐(DMAPS)的接枝共聚反应。考察了引发剂用量、酸度、淀粉加入量、单体浓度、温度等条件对接枝反应的影响, 并用红外光谱及元素分析对产物进行了结构表征。

关键词: 淀粉, 接枝共聚, 甜菜碱型两性聚合物

中图分类号: O636.11 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2002) 01-0055-04

由淀粉与亲水性单体接枝共聚制备新型水溶性聚电解质的研究工作, 近年已引起广泛关注^[1-3]。先前我们研究了淀粉与丙烯酰胺和阳离子型单体——二甲基二烯丙基氯化铵的三元接枝共聚反应合成了一类含季铵阳离子基团的接枝聚多糖^[4]。本文简要报道淀粉与甜菜碱型两性单体——二甲基丙烯酸乙基季铵丙磺酸内盐(DMAPS)的接枝共聚反应。

1 实验部分

1.1 材料

马铃薯淀粉: 商品级; 二甲基丙烯酸酯乙基季铵丙磺酸内盐(DMAPS): 进口, 广州精细化工有限公司提供; 丙烯酰胺(AM)、丙酮: 均为化学纯; 硝酸铈铵、硫酸、氯化钠: 均为分析纯。

1.2 合成

将质量为 w_0 的淀粉和水加到三颈瓶中, N_2 气氛保护下, $85\text{ }^\circ\text{C}$ 以上糊化 30 min, 电动搅拌使之均匀。控温 $20\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$, 加入一定量的硝酸铈铵, 并用酸调节 pH 值, 作用 10 min 后, 加入质量为 w_1 单体, 定温下进行接枝共聚, 5 h 后, 停止搅拌和加热; 加入相当于反应体系体积 3~4 倍的丙酮使其沉淀分离, 抽滤后将过滤物在丙酮中浸泡 10 h, 在 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干至恒质量, 得到粗接枝物。

1.3 样品纯化

所得的粗接枝聚物, 用冰醋酸-乙二醇混合溶剂(体积比 60:40) 在 Soxhlet 提取器中回流抽取除

去均聚物, 将抽提后的剩余物在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中烘至恒质量 w_2 , 得到纯接枝共聚物。

1.4 IR 分析

将烘干后的马铃薯淀粉及纯接枝共聚物以碘化钾压片法制成样品, 用英国 Analect 公司 RFX-65A FTIR 仪(分辨率 4 cm^{-1}) 测定红外光谱图。

1.5 元素分析

将纯接枝共聚物样品送至中国科学院广州化学研究所分析测试中心, 用西德 Heraeus 公司 C、H、N、O 元素分析仪进行分析, S 元素含量用化学方法测得。

2 结果与讨论

2.1 接枝的证据

2.1.1 IR 分析 在淀粉谱图上 $842, 745, 575\text{ cm}^{-1}$ 处出现淀粉-CH₂ 摇摆振动吸收峰, $1\ 096\sim 1\ 159\text{ cm}^{-1}$ 处出现其醚键-O-的特征吸收峰, 在 $3\ 440\text{ cm}^{-1}$ 处有淀粉-OH 伸缩振动吸收峰。而在接枝物(接枝率为 113%) 谱图上, 在 $950, 1\ 731$ 和 $1\ 186, 1\ 041\text{ cm}^{-1}$ 处, 还分别出现了属于 DMAPS 的季铵基团、酯基(-COOR)、以及磺酸基(-SO₃⁻) 的特征吸收峰, 表明 DMAPS 成功地与淀粉实现接枝反应。

2.1.2 元素分析 经元素分析可知接枝物中 C、N、S 的摩尔分数比为 $x(\text{C}):x(\text{N}):x(\text{S}) = 18.88:1.00:1.02$, 按下式:

* 收稿日期: 2001-04-06;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29804011); 高等学校骨干教师资助计划项目

作者简介: 胡子恒(1977-), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 张黎明。

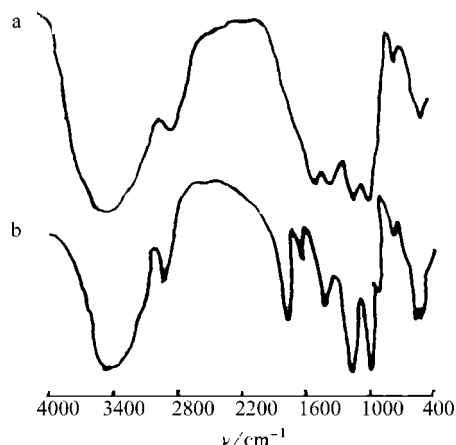


图 1 淀粉及其接枝共聚物的红外光谱图

Fig 1 IR spectra of starch and its graft copolymer

a 淀粉; b 接枝共聚物

$$(x(\text{St}) \times 6 + x(\text{D}) \times 11) : x(\text{D}) = x(\text{C}) : x(\text{N})$$

其中 $x(\text{St})$ 和 $x(\text{D})$ 分别代表淀粉和 DMAPS 在接枝物中的摩尔分数。

可得 $x(\text{St}) : x(\text{D}) = 1.31 : 1.00$

2.1.3 接枝产物的水溶液性质 常温下, 淀粉不溶于水, DMAPS 单体及其均聚物均易溶于水, 而接枝产物在水溶液中则为微溶, 并有牛奶状悬浮颗粒, 溶解度介乎于淀粉和 DMAPS 均聚物之间。表明由于亲水性单体的引入, 一定程度上改善了淀粉的溶解性。而且在加入一定量的盐(NaCl)后, 溶液变得澄清透明, 接枝产物的溶解性明显改善。这是因为在外加盐的作用下, 原来由于分子内静电吸引而卷曲的接枝链被打开, 呈舒展状。这同样证明了已接枝上了 DMAPS。

另外, 在对接枝率为 113% 的接枝物溶液的比浓粘度(η_{sp}/c)的研究中发现, 当介质的 pH 值为 7 时, 比浓粘度出现最小值, 即 $\text{pH}=7$ 为其等电点 (见图 2); 而且改变溶液中盐的浓度, 等电点不变, 但比浓粘度随外加盐浓度的增加而变大, 即表现出反电解质效应。这更是 DMAPS 两性单体被接枝在淀粉上的强有力证据。

2.2 实验条件对接枝反应的影响

2.2.1 引发剂浓度的影响 定义接枝率(G)和单体转化率(T)两个参数来评价接枝反应:

$$G = \frac{w_2 - w_0}{w_0} \times 100$$

$$T = \frac{w_2 - w_0}{w_1} \times 100$$

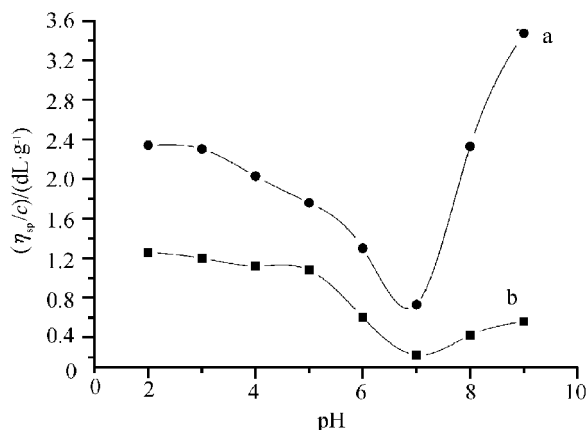


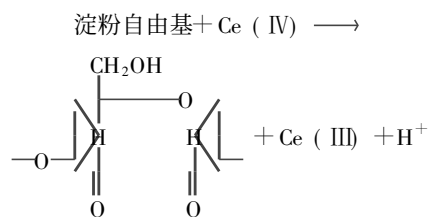
图 2 pH 对比浓粘度的影响

Fig 2 Effect of pH on reduced viscosities of a graft copolymer

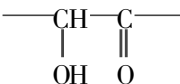
a 0.3 mol/L NaCl; b 0.1 mol/L NaCl

其中, w_0 , w_1 , w_2 分别代表淀粉的质量、单体的总质量和接枝产物的质量。

由图 3 可见, G 随 $c(\text{CAN})$ 的增大而增大, 在 $5.80 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时达到最大值, 之后 G 随 $c(\text{CAN})$ 的增大而减少, 单体转化率 T 亦出现相同规律。这是因为, 引发剂浓度上升, 自由基浓度增大, 有利于接枝聚合反应的进行, 接枝率亦随之增大; 但过量的氧化剂会进一步氧化自由基, 使其失活, 如下式所示, 且 $\text{Ce}(\text{IV})$ 过量越多, 该趋势越显著^[3]:



淀粉自由基在过量 $\text{Ce}(\text{IV})$ 作用下也可能生成另一醇酮结构^[4]:



并与另一葡萄糖单元上的 ---OH 和铈离子络合, 使其成为低活性中心, 使得自由基不会在此单元及其附近形成。

2.2.2 酸浓度的影响 考察了接枝反应在不同 pH 值的介质中的进行情况, 结果见表 1。可见, G 和 T 总体上是随 pH 值的减小而增大, 并在 $\text{pH}=1 \sim 1.5$ 时, 达到最大值; 然后随 pH 值的减小而减小。其原因是: H_2SO_4 作为催化剂, 其浓度适当提高, 有利于接枝反应; 但当 H_2SO_4 浓度过高时, 使以下平衡倾向于左边, 从而不利于自由基的生成^[9]:

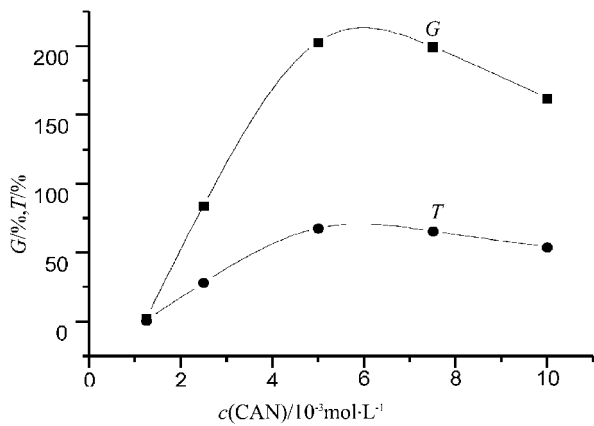
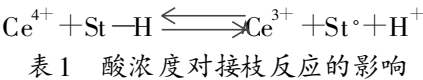


图 3 引发剂浓度对接枝反应的影响

Fig 3 Effect of initiator concentration on the grafting
反应条件: 淀粉, 1.0 g; DMAPS, 3.0 g; pH= 2.0;
 $\theta=40\text{ }^{\circ}\text{C}$; 通 N_2 ; 反应时间, 5 h; 体系体积, 50 mL



Tab. 1 Effect of acid concentration on the grafting

pH	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
G/%	199.70	212.72	208.81	202.99	155.81	51.47
T/%	66.57	70.90	69.60	67.66	51.97	17.16

1) 反应条件: $m(\text{淀粉})=1.0\text{ g}$; $m(\text{DMAPS})=3.0\text{ g}$;
 $c(\text{CAN})=5.0\times10^{-3}\text{ mol/L}$; 温度, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$; 通 N_2 ;
反应时间, 5 h; 体系体积, 50 mL

2.2.3 单体浓度的影响 单体浓度与接枝参数 G 和 T 的关系如图 4 所示。随着单体浓度的不断增加, G 和 T 均表现出先上升后下降的变化趋势, 并且分别在 $c(\text{DMAPS})=0.18$ 和 0.15 mol/L 时出现最大值。 G 和 T 随单体浓度变化而增大, 是因为对淀粉大自由基(反应活性点)的充分利用, 而且单体浓度的增大亦有利于反应速率的提高; G 和 T 的下降可能是因为高浓度下, 单体发生均聚反应的趋势较低浓度时更为显著, 从而不利于接枝反应的进行^[5]。

2.2.4 淀粉浓度的影响 在 $10\sim60\text{ g/L}$ 的范围内改变淀粉浓度, 研究淀粉浓度对接枝反应的影响, 结果列于表 2。结果表明, G 随淀粉浓度的提高而增大, 在 20 g/L 时达到最大值, 当继续提高淀粉浓度时, G 反而下降, T 亦表现出相同的趋势。淀粉浓度较低时, 体系中产生的淀粉自由基数量少, 链增长反应速率低, 因而适当提高淀粉浓度有利于接枝反应的进行, 故 G 随淀粉浓度的提高而增大; 然而当淀粉浓度高于某一数值(20 g/L)时, 体系变得粘稠,

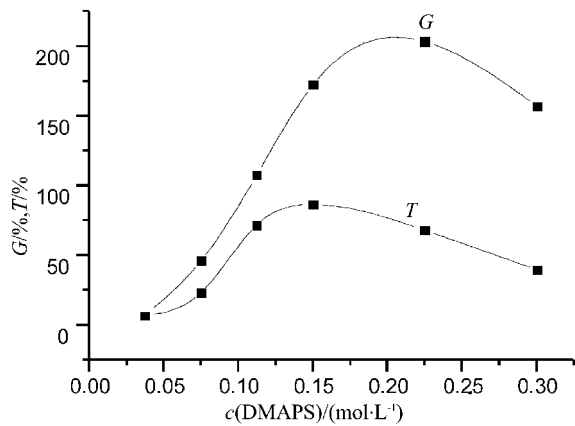


图 4 单体浓度对接枝反应的影响

Fig 4 Effect of monomer concentration on the grafting
反应条件: $m(\text{淀粉})=1\text{ g}$; $c(\text{CAN})=5.0\times10^{-3}\text{ mol/L}$;
 $\text{pH}=2.0$; 温度, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$; 通 N_2 ; 反应时间, 5 h; $V=50\text{ mL}$

不利于引发剂的分散, 得到的淀粉自由基的数量反而减少, 同时也不利于单体的分散, 因而不利于接枝反应的进行。

表 2 淀粉质量浓度对接枝反应的影响

Tab 2 Effect of starch mass concentration on the grafting

$\rho(\text{淀粉})$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10	20	40	60
G/%	72.08	107.15	83.90	48.90
T/%	48.05	74.40	55.93	32.60

1) 反应条件: $m(\text{DMAPS})=1.5\text{ g}$; $c(\text{CAN})=5.0\times10^{-3}\text{ mol/L}$;
 $\text{pH}=2.0$; 温度, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$; 通 N_2 ; 反应时间, 5 h; 体系体积, 50 mL

2.2.5 反应温度的影响 从图 5 中可看到, 当反应温度由 $20\sim60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 改变时, G 和 T 在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时均出现最大值, 而在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后反而减小。

这是因为温度适当升高, 淀粉在水中的膨胀程度增大, 有利于保证反应在均相反应下进行, 亦有利于引发剂和单体的分散, 但另一方面, 温度过高, 链终止反应速率增加, 且均聚物的生成量增多, 并常伴随有解聚反应, 从而导致接枝率下降。

通过淀粉与二甲基丙烯酸酯乙基季铵丙磺酸内盐接枝聚合, 得到了具有反电解质效应的水溶性聚合物。在淀粉浓度为 20 g/L , $c(\text{DMAPS})=0.15\sim0.18\text{ mol/L}$, $c(\text{CAN})=5.80\times10^{-3}\text{ mol/L}$, $\text{pH}=1.00$, 反应温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 能获得较高接枝率和单体转化率。

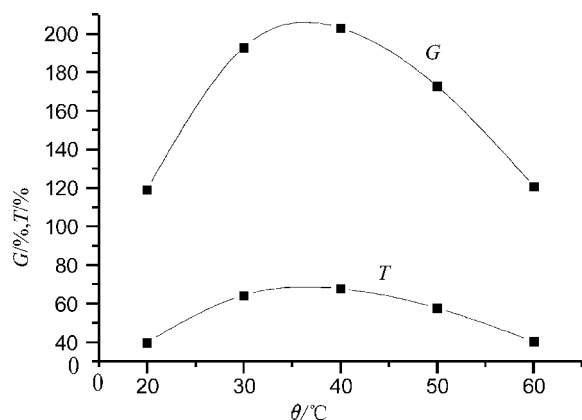


图 5 反应温度对接枝反应的影响

Fig 5 Effect of reaction temperature on the grafting

反应条件: $m(\text{淀粉}) = 1.0 \text{ g}$; $m(\text{DMAPS}) = 3 \text{ g}$;

$c(\text{CAN}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;

$\text{pH} = 2.0$; 通 N_2 ; 反应时间, 5 h; $V = 50 \text{ mL}$

参考文献:

- [1] 巫拱生, 孙爱俊. APS- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 引发体系作用下丙烯酸丁酯与甘薯淀粉的接枝共聚反应[J]. 精细化工, 1994, 11: 48.
- [2] 潘松汉, 王真智, 王贞, 等. 锰盐引发淀粉-丙烯酰胺接枝共聚的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1991, 4: 17.
- [3] 唐康泰, 王贞, 邝建政, 等. 高锰酸钾引发丙烯腈与木薯淀粉的接枝共聚及共聚物的水解[J]. 应用化学, 1989, 6(1): 9.
- [4] 胡子恒, 张黎明. 水溶性接枝聚多糖的研究 I [J]. 中山大学学报(自然科学版), 2000, 40(1): 51.
- [5] CHOWDHURY P, PAL C M. Graft copolymerization of methyl acrylate into polyvinyl alcohol using $\text{Ce}(\text{IV})$ initiator[J]. Eur Polym J, 1999, 35: 2207.
- [6] VAZQUEZ B, GONI M, GURRUCHAGA M, et al. Synthesis and characterization of graft copolymers of methacrylonitrile/methacrylate mixtures onto amylose by the ceric ion method [J]. J Polym Sci, 1992, 30: 1541.

Study of Water soluble Polysaccharose

II. Graft Copolymerization of Starch with

[2- (Methacryloyloxy) ethyl] dimethyl (3-sulfopropyl) Ammonium Hydroxide Inner Salt

HU Zi heng, ZHANG Li ming

(Institute of Polymer Science, Sun Yat-sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The graft copolymerization of starch with [2- (Methacryloyloxy) ethyl] dimethyl (3-sulfopropyl) ammonium hydroxide inner salt was studied in aqueous solution using ammonium ceric nitrate/acid redox system as the initiator. The effects of various factors, such as the concentrations of ammonium ceric nitrate, catalyst acid, starch and monomer, as well as the temperature and time, on the grafting parameters were investigated. In addition, the graft copolymers were characterized by infrared analysis and elemental analysis.

Key words: starch; graft copolymerization; betaine type zwitterionic polymers