

水溶性接枝聚多糖的研究*

I. 淀粉与丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵的接枝共聚

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 KMnO_4/H^+ 为引发体系, 研究了淀粉与丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵的接枝共聚反应. 考察了引发剂用量、酸度大小、淀粉加入量、单体浓度、反应温度等条件对接枝反应的影响, 并用红外光谱对产物进行了结构表征.

关键词: 淀粉; 接枝共聚; 阳离子聚合物

中图分类号: O636.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 01-0051-04

淀粉是一种来源广泛、可生物降解的天然再生性资源, 然而其性能上的不足限制了实际应用. 用不饱和烯类单体与之接枝共聚是对淀粉进行化学改性的重要方法. 目前, 所用改性单体多为丙烯酰胺^[1-3]、丙烯腈^[4]、丙烯酸和丙烯酸酯^[5]等非离子或阴离子型单体, 而用阳离子烯类单体改性淀粉的研究尚少见报导.

近年来, 阳离子聚合物在石油工程、造纸、环境保护等行业获得日益广泛的应用. 为此, 采用 KMnO_4/H^+ 引发体系, 研究了淀粉与丙烯酰胺和阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵的接枝共聚.

1 实验部分

1.1 材料

可溶性淀粉: 商品级; 二甲基二烯丙基氯化铵 (DMAAC): 进口, 广州精细化工有限公司提供, $\varphi = 60\%$ 水溶液; 丙烯酰胺 (AM)、无水乙醇: 均为 CP; 高锰酸钾、硫酸、硝酸、盐酸、柠檬酸、氯化钠: 均为 AR.

1.2 合成

在 N_2 气氛保护下, 将一定量的淀粉加到干燥三颈瓶中, $85\text{ }^\circ\text{C}$ 以上糊化 30 min, 电动搅拌使之均匀. 控温 $30 \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$, 依次加入引发剂、单体和酸, 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 倍的无水乙醇使其沉淀分离, 抽滤后将过滤物在 $40 \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 红外灯下烘干至恒质量, 得到粗接枝物.

1.3 样品纯化

称取一定量粗接枝聚物, 用冰醋酸-乙二醇混合溶剂 ($V(\text{冰醋酸}): V(\text{乙二醇}) = 60:40$) 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, 即得纯接枝共聚物.

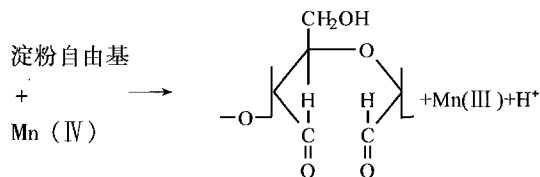
1.4 IR 分析

将烘干后的可溶性淀粉及纯接枝共聚物以 KI 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.

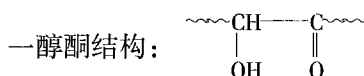
2 结果与讨论

2.1 引发剂浓度对接枝反应的影响

由表 1 样品 1 ~ 4 可见, 接枝物质量随 $c(\text{KMnO}_4)$ 的增大出现先增后减的变化. 因为引发剂质量浓度上升, 自由基浓度增大, 接枝率亦随之增大, 但当 $\text{Mn}(\text{VII})$ 的加入量超出一定值时, 过量的氧化剂有进一步氧化自由基、使其失活趋势, 且 $\text{Mn}(\text{IV})$ 过量越多, 该趋势越显著^[6]:



亦有可能是淀粉自由基因 $\text{Mn}(\text{IV})$ 作用而生成另



而该醇酮结构会进一步与 $\text{Mn}(\text{IV})$ 作用, 并与另

* 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资助项目

收稿日期: 2000-06-02; 作者简介: 胡子恒 (1977-), 男, 硕士研究生; 通信联系人: 张黎明.

—葡萄糖单元上的—OH络合,使其成为低活性中心,自由基亦不会在此单元及其附近形成^[7]:

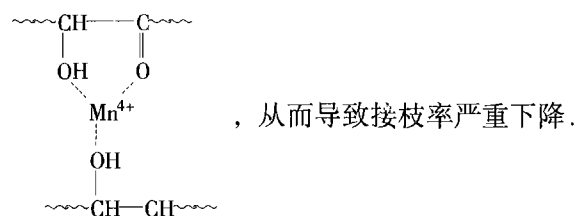


表1 引发剂及酸浓度对接枝反应的影响⁽¹⁾

Tab.1 Effect of initiator and acid concentration on the grafting

样品编号	$c(\text{KMnO}_4)$ (mol · L ⁻¹)	$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ (mol · L ⁻¹)	接枝物产量 g
1	4.0×10^{-4}	2.5×10^{-2}	3.5
2	6.0×10^{-4}	2.5×10^{-2}	4.6
3	8.0×10^{-4}	2.5×10^{-2}	2.2
4	10.0×10^{-4}	2.5×10^{-2}	1.2
5	6.0×10^{-4}	6.25×10^{-2}	3.3
6	6.0×10^{-4}	1.25×10^{-2}	4.0
7	6.0×10^{-4}	2.5×10^{-2}	4.6
8	6.0×10^{-4}	3.75×10^{-2}	4.2
9	6.0×10^{-4}	5.0×10^{-2}	2.5

反应条件: $m(\text{淀粉}) = 0.5 \text{ g}$; $m(\text{AM}) = 3.75 \text{ g}$;

$m(\text{DMAAC}) = 0.7 \text{ g}$; 温度 = 40 °C; 通 N₂;

反应时间 = 5 h; 反应介质: $V(\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ mL}$.

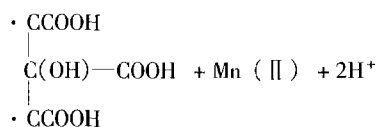
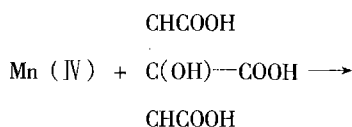
2.2 酸对接枝反应的影响

2.2.1 酸浓度对接枝反应的影响 实验中,考察了 H₂SO₄ 的不同加入量对接枝反应的影响. 结果见表1的样品5~9. 当 $[\text{H}^+]$ 在 $2.5 \times 10^{-2} \sim 10.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的范围内改变时,接枝物产量同样存在先增后减的趋势,且 $[\text{H}^+]$ 在一个较宽的范围 ($2.5 \times 10^{-3} \sim 7.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$),产量均较高. 其原因是: H₂SO₄ 作为催化剂,其浓度适当提高,有利于接枝反应;但当 H₂SO₄ 用量超过一定值时 (0.077 mol/L),过量的 H⁺ 会和 MnO₂ 发生反应,并放出原子氧 [O]:

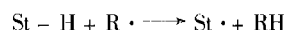
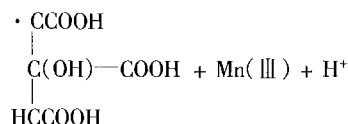
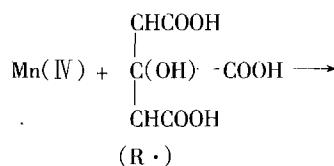


[O]是自由基反应的链终止剂,它使聚合反应终止,故使自由基失活;同时, MnO₂ 被还原成 Mn²⁺,失去了引发自由基的能力而使接枝率下降.

2.2.2 酸种类对接枝反应的影响 曾研究使用不同种类的酸作催化剂,对接枝反应的影响,结果见表2. 比较发现, H₂SO₄ 促进反应的能力最强,其次为柠檬酸和磷酸,而盐酸和硝酸最差. 其中柠檬酸作用机理有其特殊性^[7]:



或



淀粉 淀粉自由基

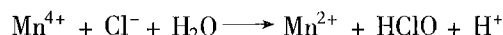
表2 酸种类对接枝反应的影响

Tab.2 Effect of acid type on the grafting

样品编号	酸种类	$c(\text{H}^+)$ (mol · L ⁻¹)	接枝物产量 g
5~9	硫酸	$1.25 \sim 10.0 \times 10^{-2}$	2.2~4.9
10	盐酸	10.0×10^{-2}	无接枝产物
11	柠檬酸	5.0×10^{-2}	0.5
12	柠檬酸	10.0×10^{-2}	2.6
13	磷酸	5.0×10^{-2}	1.2
14	硝酸	5.0×10^{-2}	无明显反应

反应条件: $m(\text{淀粉}) = 0.5 \text{ g}$; $[\text{KMnO}_4] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $m(\text{AM}) = 3.75 \text{ g}$; $m(\text{DMAAC}) = 0.7 \text{ g}$; 通 N₂; 反应时间 = 5 h; 反应介质: $V(\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ mL}$.

而对于 HCl, 由于 Cl⁻ 的还原性, 使其引发能力下降:



2.3 反应温度及时间对接枝反应的影响

从表3样品15~17可看到, 当反应温度在30~50 °C时, 接枝物产量在40 °C时出现最大值, 而在60 °C时接枝产量最小. 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, 从而导致接枝物量下降.

2.4 淀粉加入量对接枝反应的影响

实验(表3中样品16、18~21)发现, 相同条件下, 淀粉加入量对接枝反应的影响很大.

(1) 当体系中不加入淀粉时(见样品18), 反应结束时无任何产物生成; 可见 KMnO₄/H⁺ 体系对引发淀粉接枝反应具有专一性, 即反应是从淀粉大自由基开始的;

表 3 反应温度及淀粉浓度对接枝反应的影响

Tab.3 Effect of reaction temperature and starch concentration on the grafting

样品编号	$m(\text{淀粉})/\text{g}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	接枝物产量/ g
15	0.5	30	2.3
16	0.5	40	4.6
17	0.5	50	1.6
18	0	40	0.0
19	0.25	40	4.5
20	1.0	40	1.0
21	1.5	40	1.4

反应条件： $[\text{KMnO}_4] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ； $[\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ； $m(\text{AM}) = 3.75 \text{ g}$ ； $m(\text{DMAAC}) = 0.7 \text{ g}$ ；通 N_2 ；反应时间 = 5 h；反应介质； $V(\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ mL}$ 。

(2) 当葡萄糖单元浓度 $[\text{AGU}]$ 少于 $2.90 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，反应体系中的淀粉自由基数量少，链增长反应速率低，因而接枝物难以形成；

(3) 当 $[\text{AGU}]$ 大于 $11.60 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (样品 20 和 21)，体系稠化严重，既不利于糊化，也不利于单体及引发剂的分散，因而所得产物亦少；

(4) 当淀粉加入量在 $0.005 \sim 0.02 \text{ g/mL}$ ，即 $[\text{AGU}]$ 在 $5.80 \times 10^{-2} \sim 11.60 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的范围时，接枝反应才能有效地进行。

2.5 单体加入比例对接枝反应的影响

固定单体总加入量，改变单体加入比例，其影响如表 4 所示。当单体中 AM 的质量增大时，接枝物产量随之增加。其原因是：AM 与淀粉，AM 与 DMAAC 的聚合反应都较易进行；而淀粉与 DMAAC 的直接反应则较难进行。因此，AM 在淀粉和 DMAAC 中间起着“桥梁”的作用，其质量的提高，有利于三元反应的进行。

表 4 单体加入比例对接枝反应的影响

Tab.4 Effect of monomer ratio on the grafting

样品编号	单体总浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\frac{n(\text{AM})}{n(\text{DMAAC})}$	接枝物产量 g
22	1.06	5.00:1.00	1.79
23	1.05	7.69:1.00	1.72
24	1.06	10.0:1.00	1.82
25	1.05	14.0:1.00	3.78
26	1.04	18.6:1.00	3.58
16	1.06	20.3:1.00	4.62

反应条件： $m(\text{淀粉}) = 0.5 \text{ g}$ ； $[\text{KMnO}_4] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ； $[\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ；通 N_2 ，5 h；反应介质(水)体积，50 mL。

2.6 红外光谱分析

图 1 为淀粉和接枝共聚物样品 2 的红外光谱图。在淀粉谱图 (a) 上 857、765、575、1 096 ~

1 159 cm^{-1} 处出现淀粉 $-\text{CH}_2$ 摇摆振动吸收峰，在 3 409 cm^{-1} 处有淀粉 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰。而在图接枝物谱图 (b) 上，除了原有淀粉的特征吸收峰外，在 1 728 cm^{-1} 和 955 cm^{-1} 处还出现了明显的吸收峰。前者归因于 AM 结构单元中的 $>\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰，后者归因于 DMAAC 结构单元中 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动。由此表明，淀粉与 AM 和 DMAAC 发生了接枝。

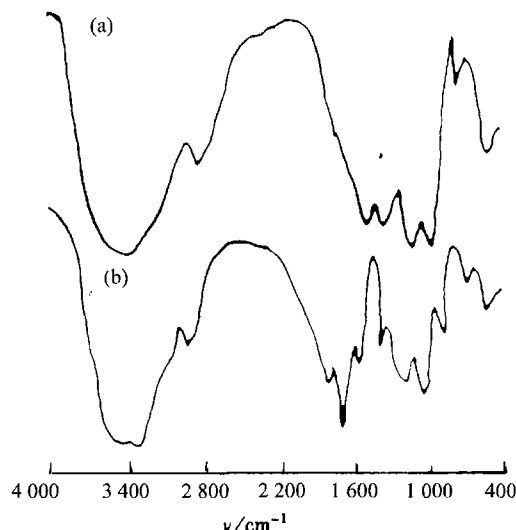


图 1 淀粉及其接枝共聚物的红外光谱图

Fig.1 IR spectra of starch (a) and its graft copolymer (b)

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 柳明珠,张才群,吴靖嘉. 丙烯酰胺与马铃薯淀粉接枝共聚反应规律研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 1993, 29(2):74.
- [3] 黄雁,沈家瑞. 淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物增稠能力的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(5):98.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] HEBEISH A, KANTOUCH A, KHALIL M I, et al. Graft copolymerization of vinyl monomers on modified cottons IV. Vinyl graft copolymerization initiated by manganese [J]. J Appl Polym Sci, 1973, 17: 2547.
- [7] PATI N C, PRADHAN A K, NAYAK P J. Grafting vinyl monomers onto cellulose VI. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto cellulose using potassium permanganate as the initiator[J]. Macromol Sci Chem, 1982, 7(3): 501-512.

(下转第 57 页)

回收率在 84% ~ 106% 之间, 相对标准偏差 (RSD, $n = 5$) 平均为 6.7%, 检出限为 $5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

参考文献:

- [1] GOLDBERG D M, SUSAN E H, PARKES J G. Beyond alcohol: Beverage consumption and cardiovascular mortality [J]. *Clinica Chimica Acta*, 1995, 237: 155.
- [2] JANG M S, CAI E N, UDEANI G O, et al. Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes [J]. *Science*, 1997, 275(5297): 218 ~ 220.
- [3] CECIL R, SUSAN E H, ELEFATHERIOS P, et al. The red wine phenolics trans-resveratrol and quercetin block human platelet aggregation and eicosanoid synthesis: Implications for protection against coronary heart disease [J]. *Clinica Chimica Acta*, 1995, 235: 207.
- [4] LAMUELA-RAVENTOS R M, WATERHOUSE A L. Occurrence of resveratrol in selected California wines by a new HPLC method [J]. *J Agric Food Chem*, 1993, 41: 521.
- [5] DAVID M G, JOE Y, WATERHOUSE A L. A global survey of trans-resveratrol concentrations in commercial wine [J]. *Am J Enol Vitic*, 1995, 46(2): 159.
- [6] ARCE L, TENA M T, RIOS A, et al. Determination of trans-resveratrol and other polyphenols in wines by a continuous flow sample clean-up system followed by capillary electrophoresis separation [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 359(1-2): 27.
- [7] ZHANG Z, YANG M J, PAWLISZYN J B. Solid-phase microextraction: a solvent-free alternative for sample preparation [J]. *Anal Chem*, 1994, 66: 844A ~ 853A.
- [8] PAN L, PAWLISZYN J B. Derivatization/solid-phase microextraction: new approach to polar analytes [J]. *Anal Chem*, 1997, 69: 196 ~ 205.

Gas-Phase Postderivatization Following Solid-Phase Microextraction for Rapid Analysis of Polyphenols in Wine by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LUAN Tian-gang, LI Gong-ke, ZHANG Zhan-xia

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A new method for the trace analysis of polyphenols in wine was studied by developing a silylmethylated postderivatization on the fiber following solid-phase microextraction (SPME) with Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) gaseous phase procedure combined with GC/MS. Nineteen polyphenols and other polar organic compounds in wine were found by used PA fiber. Analysis results indicate that the method is rapid and sensitive without going through laborious sample preparation.

Keywords: solid-phase microextraction (SPME); gas chromatography-mass spectrometry; polyphenols; silylmethylation

(上接第 53 页)

Study of Water-soluble Polysaccharose

I. Graft Copolymerization of Starch with Acrylamide and Dimethyldiallyl Ammonium Chloride

HU Zi-heng, ZHANG Li-ming

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The graft copolymerization of starch with acrylamide and dimethyldiallyl ammonium chloride was studied in aqueous solution using potassium permanganate/acid redox system as the initiator. The effects of various factors, such as the concentrations of potassium permanganate, catalyst acid, starch and monomer, as well as the kind of catalyst acid, temperature and time, on the grafting parameters were investigated. In addition, the graft copolymers were characterized by infrared analyses.

Keywords: starch; graft copolymerization; cationic polymers