

KPS—A 引发木薯淀粉 丙烯腈接枝共聚反应的研究

Study on KPS—A Initiating Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto Cassava Starch

蒋先明 曾宪家*
Jiang Xingming Zeng Xianjia

(广西师范大学化学系 桂林市三里店 541004)

(Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Shanlidian, Guilin, Guangxi, 541004)

摘要 报道了用廉价的 $K_2S_2O_8$ —助引发剂 A (KPS—A) 代替价格昂贵的铈盐 (IV) 作引发体系, 引发木薯淀粉丙烯腈的接枝共聚反应。通过正交试验找出了接枝共聚反应的最佳工艺条件。

关键词 木薯淀粉 丙烯腈 KPS—A 接枝共聚反应

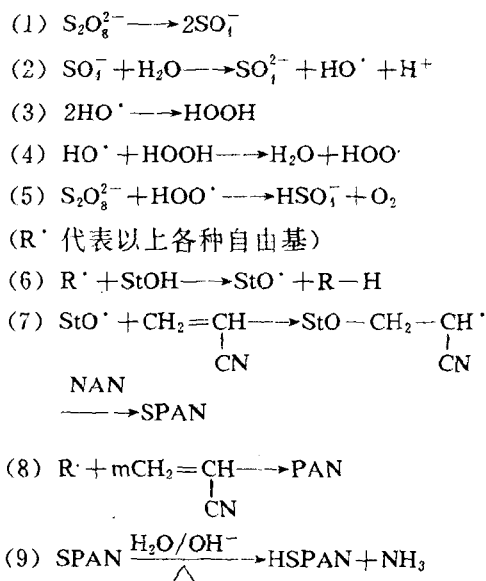
Abstract We sift out the new cheap potassium persulfate and coiniciator A (KPS—A) to replace the expensive cerium (IV) salt as initiator system, the graft copolymer of Acrylonitrile onto cassava starch was prepared by using KPS—A. The optimum experimental condition and main influence factors of graft copolymerization were obtained by using orthogonal design.

Key words cassava starch, acrylonitrile, KPS—A, graft copolymerization

淀粉资源丰富, 目前世界上淀粉年产量已超过二千万吨。我国淀粉年产量亦极为可观, 尤其是木薯淀粉异常丰富, 仅广西就年产 150 多万吨生木薯, 占全国总产量的一半。预计到 2 000 年我国年产木薯将达 600 多万吨。淀粉深加工产品 HSPAN 是一种新型的精细化工产品, 同时具有天然与人工合成高聚物的性能, 可作为超级吸水剂、絮凝剂、螯合剂、增稠剂等^(1,2), 在工业、农业、医学、日常生活中具有广阔的应用前景。目前国内外大多采用昂贵的铈盐 (IV) 引发淀粉与丙烯腈的接枝共聚反应。兹将经过反复研究筛选出的价廉而操作简便的铈盐替代物 KPS—A 引发剂, 及其引发木薯淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的规律性和最佳工艺条件介绍如下。

用过硫酸钾 (KPS) 引发单体聚合或引发单体与纤维素、明胶接枝共聚已有不少报道^(3,4), 用 KPS 引发苯乙烯⁽⁵⁾、丙烯酸、丙烯酰胺在淀粉上接枝共聚亦有报道⁽⁶⁾, 但用 KPS 引发丙烯腈在淀粉上接枝共聚研究较少⁽⁷⁾。KPS 引发淀粉与丙烯腈接枝共聚制

HSPAN 高吸水性树脂的主要反应过程:



其中 StOH 为淀粉分子, AN 为丙烯腈, SPAN 为淀粉丙烯腈接枝共聚物, PAN 为丙烯腈均聚物, HSPAN 为淀粉丙烯腈接枝共聚物的皂化产物。

1 主要原料与仪器

$K_2S_2O_8$ (C. P.) 广州化学试剂厂;

1993-09-21 收稿。

* 现为北京农业大学博士生。

木薯淀粉（一级）桂林雁山淀粉厂；
 丙烯腈（C.P.）用前重新蒸馏过；
 助引发剂 A、B、C、D（C.P.）均为市售；
 DMF（AR）上海化学试剂一厂；
 其余样品均为自制；
 PE-2400 元素分析仪；
 FT-IR Nicolet 5D×B 红外光谱仪；
 KyKy-AMRAY 1000B 扫描电镜（SEM）；
 Y-4Q 型 X-射线衍射仪。

2 接枝参数及其测定方法

2.1 接枝参数

HSPAN 的性能与接枝物结构组成有密切关系，评价接枝共聚反应的主要参数有：得率、接枝率、接枝效率、单体转化率等。定义如下：

$$\text{得率 (P\%)} = \frac{\text{粗接枝物重}}{\text{单体重} + \text{淀粉重}} \times 100\%$$

$$\text{单体转化率 (C\%)} = \frac{\text{接枝支链重} + \text{均聚物重}}{\text{加入单体重}} \times 100\%$$

$$\text{接枝率 (G\%)} = \frac{\text{接枝支链重}}{\text{接枝物中淀粉重}} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率 (GE\%)} = \frac{\text{接枝支链重}}{\text{接枝支链重} + \text{均聚物重}} \times 100\%$$

P% 和 C% 反映了原料的利用情况，而 GE% 则表明合成接枝共聚物中接枝支链的相对含量。从 G% 可以了解接枝共聚物中淀粉与接枝支链的比例关系。

2.2 接枝参数的测定

2.2.1 粗产物的纯化。准确称取 1g 粗接枝物 (W_0) 置于 100cm³ 锥形瓶中，加入 50cm³ DMF，用继电器控制油浴温度为 60℃，在磁力搅拌器搅拌下萃取 3h。离心分离，除去上层清液，沉淀物用 50cm³ DMF 在同样条件下萃取 3h，如此反复 3~4 次。最后的沉淀物用 50cm³ 蒸馏水洗涤 2 次，25cm³ 丙酮洗涤 2 次，25cm³ 乙醚洗涤，于 60℃ 下干燥至恒重，得到纯接枝物 (W_1)。用元素分析仪测定其中含氮量 (N%) 或 PAN%。集中 DMF 萃取液用甲醇沉淀得到均聚物 PAN，并于 60℃ 下干燥至恒重。

从表 1 可知，同一样品经 3 次萃取后，其含氮量已基本不变，说明均聚物已萃取完全。以后粗接枝物的纯化处理均进行 3 次萃取。

2.2.2 接枝支链的测定。准确称取 1g 粗接枝物 (W_0) 充分研细后用 1M 盐酸 150cm³ 于 500cm³ 圆底烧瓶中回流水解 3h，除去淀粉骨架后的产物，依次用蒸馏水、丙酮洗涤，产物于 60℃ 下干燥至恒重，得到接枝支链与均聚物总重 (W_2)。亦可用红外光谱法

直接测定粗接枝物中的接枝支链与均聚物总百分含量^[8]。

表 1 粗接枝物不同萃取次数后的元素分析结果

Table 1 The results of elementary analysis for the crude graft copolymer after various extracted times

样品 Samples	含氮量 Nitrogen (%)	
	萃取 3 次 Extracted 3 times	萃取 4 次 Extracted 4 times
1	3.81	3.80
2	6.92	6.91

将上述 (2.2.1)、(2.2.2) 得到的结果代入有关接枝参数公式，就得到各种接枝参数。

3 KPS-A 引发体系的确定

过硫酸钾 (KPS) 是通过自身分解产生 $SO_4^{\cdot-}$ 等自由基而引发淀粉与丙烯腈接枝共聚的。而 KPS 自身分解产生自由基的速度很小 (表 2)，即使在 70℃ 其分解半衰期仍为 8.3h。可见由 KPS 单独引发其速度较慢。某些助引发剂能加速 KPS 的分解，因而可以加速接枝共聚反应速度。我们选择了廉价易得的四种助引发剂 (A、B、C、D)，研究了它们在不同条件下对 KPS 引发淀粉与丙烯腈接枝反应的影响，并由此筛选出了最佳的助引发剂 A

表 2 过硫酸钾分解常数^[9]

Table 2 The decomposition constants of potassium persulfate

温度 Temperature ℃	分解速度常数 Decomposition rate constant $K_d(S^{-1})$	半衰期 Half-lift $t_{1/2}$ (h)	分解活化能 Decomposition activation energy E (KJ/mol)
50	9.1×10^{-7}	212	140
60	3.16×10^{-6}	61	140
70	2.33×10^{-5}	8.3	140

3.1 筛选助引发剂的实验方法

在 500cm³ 反应瓶中加入 5g 干淀粉及 100cm³ 蒸馏水密封，抽气减压，然后充氮，反复 3 次。用继电器控温，于 75℃ 水浴中糊化 40min，经常振荡至形成较透明的淀粉糊，冷却至预定的反应温度，加入 14.2cm³ 丙烯腈及定量的助引发剂，混合均匀后，于 0.5h 内分 3 次加入 10cm³ 含 0.1gKPS 的水溶液。加完后在预定的温度下继续反应至预定时间，然后加入阻聚剂终止反应。将产物置于烧杯中加入蒸馏水搅拌后静置 2h，倾去上层乳浊液，产物再用蒸馏水如此反复处理 3 次。最后将产物抽滤，依次用乙醇、丙酮洗涤，于 60℃ 下干燥至恒重，即得粗接枝产品，称重并

计算得率。按 (2.2) 的方法测定各个接枝参数。

3.2 结果与讨论

3.2.1 反应温度对不同引发体系接枝的影响。固定其他条件, 改变温度, 结果如图 1。

(1) 从图 1-①②中可以看出, 在 50~70°C 区内, KPS-A 与 KPS-B 两引发体系的 P% 及 C% 值较高。KPS 引发剂的 P% 和 C% 虽然在高温时的值较高, 但在较低温度时却较小。

(2) 从图 1-③④中可以看出, KPS-A 引发体系的 G% 及 GE% 值在 40~60°C 内明显高于其他引发

体系, 高温时虽然 KPS 的 G% 和 GE% 值比 KPS-A 高, 但低温时却较小。

(3) 图 1 表明, 助引发剂 A、B、C 都能不同程度地促使接枝反应在较低温度下进行。其中助引发剂 A 在较低温度时提高 G%、GE% 最为有利, 助引发剂 D 的作用在较低温时似乎相反。

3.2.2 助引发剂用量对接枝反应的影响。改变助引发剂用量, 在相同条件下进行实验, 结果见图 2。

(1) 从图 2-①②中可以看出, 在助引发剂 (A、B、C) 与 KPSmol 比为 0.5 时, KPS-A 体系的 P% 和 C% 比其他引发体系高。增大助引发剂用量 (比值超过 0.5) KPS-B 体系的 P%、C% 变化不大, 而其他体系的值显著下降。图 2-③④表明, 随着助引发剂用

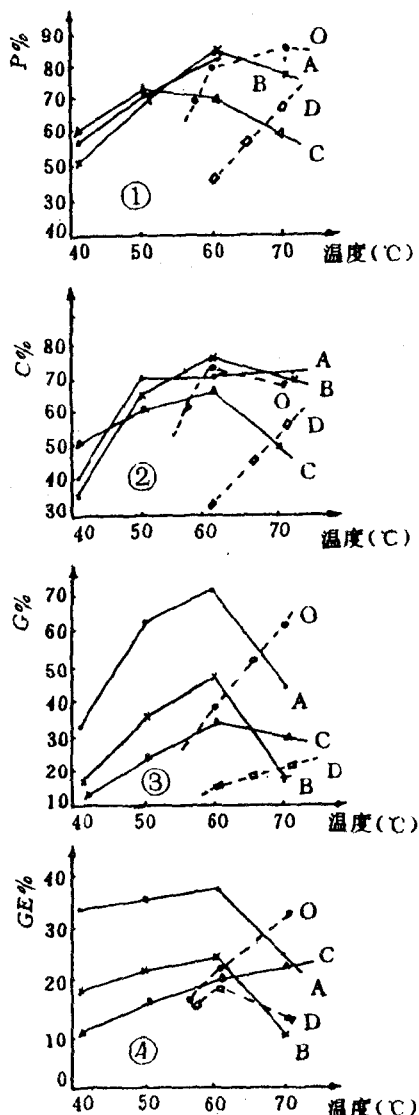


图 1 温度对接枝参数的影响

Fig. 1 Effect of temperature on grafted parameter

A=KPS-A 引发体系; B=KPS-B 引发体系; C=KPS-C 引发体系; D=KPS-D 引发体系; O=KPS 引发剂

A=KPS-A initiator system; B=kps-B initiator system; C=KPS-C initiator system; D=KPS-D initiator system; O=KPS initiator

initiator

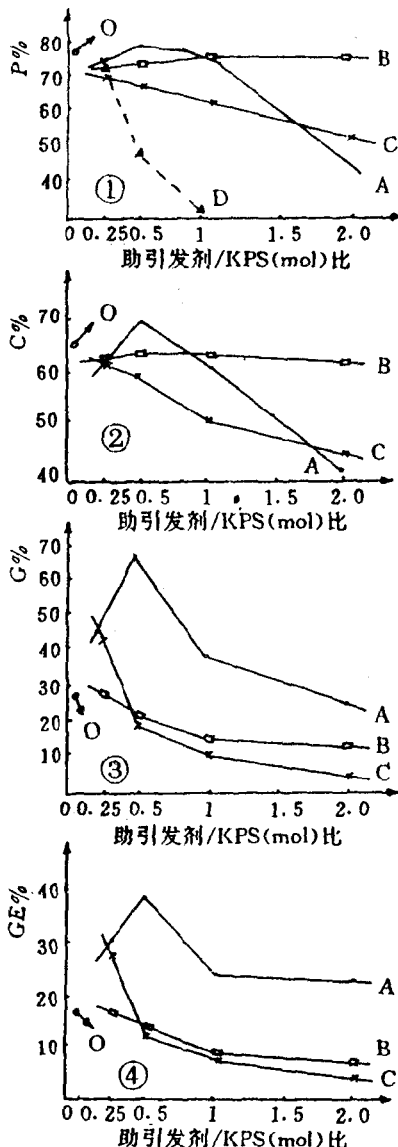


图 2 助引发剂用量对接枝参数的影响

图中 A、B、C、D、O 含义同图 1

Fig. 2 Effect of coinitiator/KPS on grafted parameter

A、B、C、D、O identify with that of Fig. 1

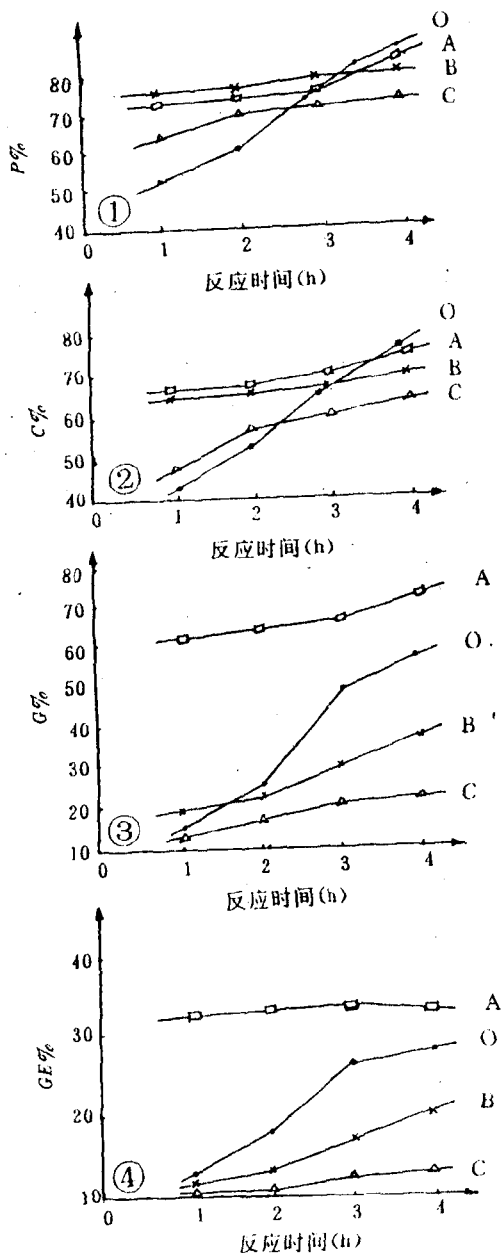


图3 反应时间对接枝参数的影响
图中A、B、C、O含义同图1

Fig. 3 Effect of reaction time on grafted parameter

A、B、C、O identify with that of Fig. 1

量的增加, KPS-A 的 $G\%$ 、 $GE\%$ 值明显高于其他体系, 且助引发剂 A 与 KPSmol 比为 0.5 时出现峰值。

(2) 从图 2 可知, 助引发剂用量对接枝参数影响较大(B 例外), 从接枝效果分析, 助引发剂 A 用量为 KPSmol 数 0.5 倍时, KPS-A 引发体系的 $P\%$ 、 $C\%$ 、 $G\%$ 及 $GE\%$ 均高于其他体系。助引发剂 D 用量增大时, 接枝反应几乎不能进行。

3.2.3 反应时间对接枝反应的影响。反应时间不同, 接枝反应进行的程度不同, 接枝结果如图 3。

(1) 图 3—①②表明, 在反应时间少于 3h 时,

KPS-A 与 KPS-B 两体系的 $P\%$ 、 $C\%$ 的值较其他体系高。KPS 体系的 $P\%$ 和 $C\%$ 值在反应时间大于 3h 时, 虽比其他体系高, 但在少于 3h 时却较小, 说明 KPS-A 与 KPS-B 两引发体系的引发反应速度较快, 而 KPS 的引发反应速度慢。图 3—③④还表明, KPS-A 体系的 $G\%$ 和 $GE\%$ 值明显高于其他引发体系, 尤其是在反应时间少于 2h 时更为突出。

(2) 从图 3 可以看出, 反应时间少于 2h 时, KPS-A 引发体系的接枝参数特别是 $G\%$ 、 $GE\%$ 高于其他引发体系, 说明 A 是最有效的助引发剂。用 KPS-B 体系引发时, 虽然 $P\%$ 、 $C\%$ 较高, 但 $G\%$ 和 $GE\%$ 却较低, 表明生成的均聚物增多。

通过与 KPS 引发剂比较, 添加助引发剂 A 组成的 KPS-A 引发体系能显著提高淀粉丙烯腈接枝反应的速度, 提高接枝率及接枝效率, 反应能在 40~60°C 1h 内基本完成。这在工业化生产上能大大降低能耗, 缩短生产周期, 加速设备周转, 从而降低了生产成本。同时由于淀粉分子上接枝支链增加, 提高了接枝产物的疏水性, 使接枝产物易于分离。由 $P\%$ 、 $C\%$ 、 $G\%$ 及 $GE\%$ 四个接枝参数综合评价, 我们认为 KPS-A 是淀粉丙烯腈接枝共聚反应较为理想的引发体系。

4 酸度对 KPS-A 引发接枝反应的影响

少量的硝酸或硫酸对钾盐 (IV) 引发接枝反应有促进作用^[10]。KMnO₄ 引发及 Mn³⁺ 引发亦必须在酸性条件下进行^[11]。酸度对 KPS-A 引发体系的影响, 无资料可查, 我们研究了 pH 对 KPS-A 引发淀粉丙烯腈接枝共聚反应的影响。

4.1 实验方法

用一定 pH 值的布列颠-罗宾逊缓冲溶液^[12]加热糊化淀粉或先用蒸馏水加热糊化淀粉后, 再加入缓冲溶液至需要的 pH 值。然后按 (3.1) 进行反应, 按 (2.2.1) 纯化接枝产物。用 pHS-3A 型酸度计测定 pH 值。

4.2 结果与讨论

从表 3 可以看出, 在 KPS-A 复合引发体系中加入缓冲溶液对反应有不利影响, 反应 2h 得率均低于 60%。延长反应时间得率 ($P\%$) 接近未加缓冲溶液的值, 说明反应受到明显抑制。表 3 数据还表明, 虽然 pH 值对反应均有不利影响, 但碱性溶液比酸性溶液对反应的抑制作用更大。原因较复杂, 可能是 KPS-A 体系在酸性条件下易于分解得到自由基从而有利于引发反应, 而在碱性条件下助引发剂 A 的作用受到抑制, 从而降低了引发速度。

表3 pH对KPS-A引发淀粉丙烯腈接枝反应的影响

Table 3 Effect of pH on starch-g-polyacrylonitrile of KPS-A initiate

反应初始 Beginning of reaction	反应终止 End of reaction pH	反应时间 Reaction time (h)	P%	pH 调节方式 pH adjustment
1.95	2.15	2	56.7	淀粉糊化
3.92	3.75	2	56.9	前加入缓
6.01	5.75	2	54.8	冲溶液
8.37	8.30	2	0	Adding buffer
2.05	2.15	4	70.7	solution before
4.05	3.95	4	65.2	starch pasting
2.06	1.94	2	50.4	淀粉糊化 后加入缓
3.95	3.70	2	51.2	冲溶液
8.35	7.80	2	0	Adding buffer solution after starch pasting
空白 Nil	4.40	2	74.4	无 None

表4 加料方式对接枝反应的影响

Table 4 Effect of material added way on starch-g-polyacrylonitrile

加料方式 Added way	温度 (°C) Temperature	反应时间 Reaction time (h)	P%	GE%	C%
A	60	2	54.9	30.3	51.3
B	60	2	68.9	38.2	64.4
C	60	2	64.6	39.1	60.4
D	60	2	57.9	29.2	50.0
E	50	2	68.9	41.4	61.4
F	50	2	66.5	41.2	57.4
E+H	50	2	68.3	48.5	63.9
F+H	50	2	61.0	43.7	52.6
G	50	2	68.5	35.7	60.0

A=先加 KPS, 分 3 次加入单体 (不加助引发剂); B=先加 KPS, 分 3 次加入单体及助引发剂 (先加单体后加助引发剂); C=先加 KPS, 分 3 次加入单体及助引发剂 (先加助引发剂后加单体); D=先加 KPS, 分 3 次加入单体及助引发剂 (同时加入); E=先加 KPS 与单体, 分 3 次加入助引发剂; F=先加 KPS 与单体, 一次加入助引发剂; G=先加单体及助引发剂, 分 3 次加入 KPS; H=电动搅拌; A=After added KPS, monomers added by three times; B=Added KPS, monomers and cointiators added by three times (first monomers then cointiators); C=After added KPS, monomers and cointiators added by three times (first cointiators then monomers); D=After added KPS, monomers

and cointiators added by three times (simultaneous); E=After added KPS and monomers, cointiators added by three times; F=After added KPS and monomers, cointiators added by one time; G=After added monomers and cointiators, KPS added by three times; H=The electromotive stir;

表3中的空白实验结果还表明, KPS-A体系引发接枝反应需要在弱酸性条件下进行, 但因KPS-A体系引发反应后反应体系呈弱酸性, 故不需要再加酸。即采用KPS-A引发淀粉丙烯腈接枝共聚反应不需要控制酸度。这是KPS-A引发体系的特点也是其优点。

5 加料方式对KPS-A引发接枝反应的影响

5.1 实验方法

改变加料方式, 按(3.1)操作及用量进行反应、分离。按(2.2)方法测定接枝参数。

5.2 结果与讨论

KPS-A引发淀粉丙烯腈接枝共聚, 需要数种原料, 各种原料添加顺序对接枝反应有一定的影响, 结果如表4所示。

均聚反应是接枝反应的主要竞争副反应。改变加料方式的目的是找出最大限度地抑制均聚反应使其朝着有利于接枝共聚反应方向进行的条件。表4表明, 按E、F加料方式反应的GE%较高, P%亦在65%以上。原因是先加入单体及KPS可以让其与淀粉充分混合, 再加入助引发剂引发产生淀粉自由基的可能性增大, 产生的淀粉自由基立即引发周围的单体接枝共聚, 故GE%较高。采用F加料方式, 由于助引发剂一次加入, 瞬间产生的自由基浓度大, 自由基间反应失活加剧, 从而导致C%下降。表4数据还表明, 采用电动搅拌法GE%最高(见E+H、F+H), 原因可能是KPS、单体淀粉等间的接触机会增加, 因而GE%增加。通过加料对比实验, 我们确定E+H为丙烯腈淀粉接枝反应的加料方式。

6 KPS-A引发淀粉丙烯腈接枝共聚反应最优工艺条件的研究

由前面的实验可知, 影响KPS-A引发淀粉丙烯腈接枝反应的因素较多, 而且各个因素间相互制约。为了协调它们间的关系找出最优工艺条件, 我们进行了正交试验。

6.1 实验操作

在250cm³四口烧瓶中加入5g干淀粉和定量的蒸馏水, 装上回流冷凝管、搅拌器及温度计, 用继电器控温, 通氮、搅拌下升温至75°C糊化40min, 冷却

至预定反应温度。在继续通氮下加入定量的 KPS 溶液及 14.2cm³ 丙烯腈，搅拌混合 5min 后，分 4 次于 0.5h 内加入定量的助引发剂 A 溶液，加完后继续反应至预定时间，终止反应。产物倾入适量的蒸馏水中，静置 2h，倾去上乳浊液，再加入蒸馏水洗涤，如此反复 3 次后得到的沉淀物依次用乙醇、丙酮洗涤，于 60℃ 下干燥至恒重，称量得粗接枝产品。

6.2 正交实验方案、实验结果与讨论

表 6 L₉ (3⁴) 正交实验表

Table 6 L₉ (3⁴) Orthogonal experimental table

试验号 Experiments	A	B	C	D	P%			GE%		
					1	2	平均 Mean	1	2	平均 Mean
					1	1	1	1	1	91.8
2	1	2	2	2	81.0	84.8	82.9	50.6	52.9	51.7
3	1	3	3	3	82.9	80.4	81.6	48.1	46.0	44.6
4	2	1	2	3	89.2	91.8	90.5	55.7	57.2	56.5
5	2	2	3	1	82.3	84.2	83.2	47.0	48.2	47.5
6	2	3	1	2	72.8	74.1	73.4	37.8	38.5	38.2
7	3	1	3	2	86.7	84.8	85.9	54.1	52.9	53.5
8	3	2	1	3	84.2	82.3	83.2	48.2	51.5	49.7
9	3	3	2	1	77.9	77.9	77.9	44.5	48.5	46.5

表 7 得率 (P%) 结果分析

Table 7 Analysis of the yield (P%)

	A	B	C	D
k ₁	294.7	266.5	246.8	251.3
k ₂	247.2	249.4	251.3	242.1
k ₃	246.8	232.9	250.6	255.4
R ₁	84.9	88.8	82.3	83.8
R ₂	82.4	83.1	83.8	80.7
R ₃	82.3	77.6	83.5	85.1
R	2.6	11.2	1.5	4.4

表 8 接枝效率 (GE%) 结果分析

Table 8 Analysis of the grafting efficiency (GE%)

	A	B	C	D
k ₁	154.8	168.5	146.5	152.7
k ₂	142.2	149.0	154.7	143.4
k ₃	149.8	129.2	145.6	150.7
R ₁	51.6	56.2	48.8	59.9
R ₂	47.4	49.7	51.6	47.8
R ₃	50.0	43.1	48.5	50.2
R	4.2	13.1	3.0	3.1

表 5 四因素三水平正交实验表头设计

Table 5 The orthogonal experimental table - head design with four factors and three Levels

水平 Levels	因素 Factors			
	KPS/淀粉 KPS/Starch A (g/g)	淀粉/水 Starch/Water B (g/CM ³)	温度 Temperature C (°C)	反应时间 Reaction time D (h)
	1	2/100	10/100	60
2	1.5/100	8/100	50	4
3	1/100	5/100	40	6

表 7 R₁ 的数据表明，获得最大得率的实验条件为 A₁B₁C₂D₃ (即 2gKPS/100g 淀粉，10g 淀粉/100cm³ 水，50℃，6h)。由表 7 的 R 值可知影响得率的主要因素是淀粉/水的比 (即淀粉乳的浓度)，其次是反应时间。从理论上讲，增大水的用量，一方面降低了淀粉与单体的浓度，另一方面也降低了引发剂的浓度，导致引发剂无论与单体还是与淀粉的接触机会都减少，从而降低得率。所以保持高的反应物浓度对得率提高有利。延长反应时间，单体转化率逐渐增大，得率也相应地增大，这些与实验事实相符合。

表 8 的 R₁ 值还表明，获得最佳 GE% 的条件是 A₁B₁C₂D₁ (即 2gKPS/100g 淀粉，10g 淀粉/100cm³ 水，50℃，2h)。由 R 值可知，影响接枝率的主要因素是淀粉乳浓度，其次是引发剂与淀粉的配比。如上分析，水的用量增大，不但降低得率，GE% 也会降低。而增加 KPS 用量则会产生更多的淀粉自由基与单体接枝反应，从而提高 GE%。在敞口容器中反应，反应温度过高使部分单体蒸发离开反应体系，同时引发剂分解速度及自由基间相互作用速度均增加，导致 P% 及 GE% 均下降，故反应温度不能过高。但温度过低，引发速度慢亦不利于反应。

综合考虑影响得率及接枝效率的因素，我们选择 A₁B₁C₂D₁ 为最优工艺条件。A₁B₁C₂ 是 P% 及 GE% 的最

佳工艺条件,只是D对两者影响不一致,选择D₁(2h)为最佳反应时间,虽然对得率稍有影响,但接枝效率较高。而且反应时间由6h缩短为2h对于缩短生产周期,提高设备利用率,节约能源都是十分有利的。

6.3 最优工艺条件的重复实验

对正交实验优选出的最佳工艺条件进行重实验,结果如表9所示。

表9 最佳反应条件的重复实验

Table 9 Re-experiments of the best reaction conditions

实验号 Experiments	P%	GE%	G%
1	93.5	—	—
2	92.8	—	—
3	94.7	64.1	154.4
4	93.9	63.7	151.1
平均 Mean	93.7	63.9	152.8

表9表明,优选出的最优条件重复性好,接枝效率及接枝率都有所提高,得率达93.7%,接枝效率63.9%,接枝率为152.8%左右。

7 接枝共聚物的结构分析

7.1 红外光谱

用KBr压片法测定了木薯淀粉、纯接枝共聚物、纯接枝物酸水解后残余物、聚丙烯腈的红外光谱,结果见图4(a)、(b)、(c)、(d)。

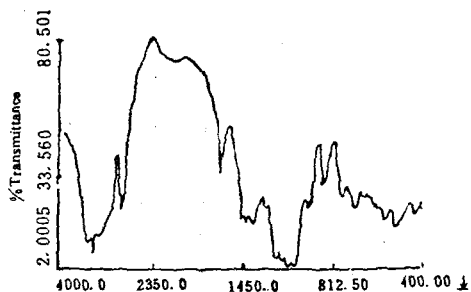


图4a 木薯淀粉红外光谱图

Fig. 4a IR spectra of cassava starch

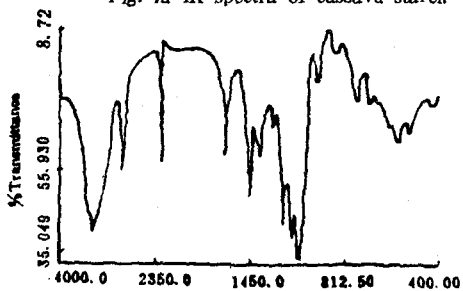


图4b 纯接枝物红外光谱图

Fig. 4b IR spectra of purified graft copolymer

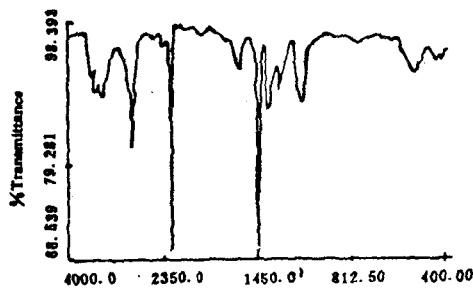


图4c 纯接枝物水解残余物红外光谱图

Fig. 4c IR spectra of residue of purified graft copolymer

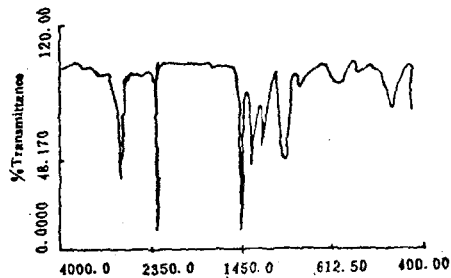


图4d 标准聚丙烯腈红外光谱图

Fig. 4d IR spectra of pure polyacrylonitrile

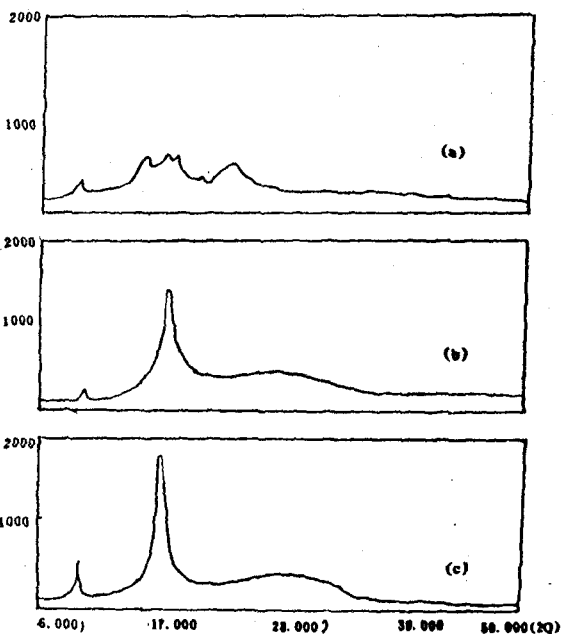


图5 木薯淀粉(a)纯接枝物(b)及纯接枝物酸水解物(c) X射线衍射谱

Fig. 5 (a) x-ray diffraction pattern of cassava starch

(b) x-ray diffraction pattern of pure graft copolymer

(c) x-ray diffraction pattern of acid-hydrolyzed residue of pure graft copolymer

从纯接枝物的IR谱图4(b)可以看出,在 2245cm^{-1} 左右有一个明显的 $-\text{CN}$ 特征吸收峰,且在 850cm^{-1} 、 575cm^{-1} 、 750cm^{-1} 、 $1027\sim 1155\text{cm}^{-1}$ 等处出现淀粉的特征吸收峰。而纯接枝物经酸水解后的

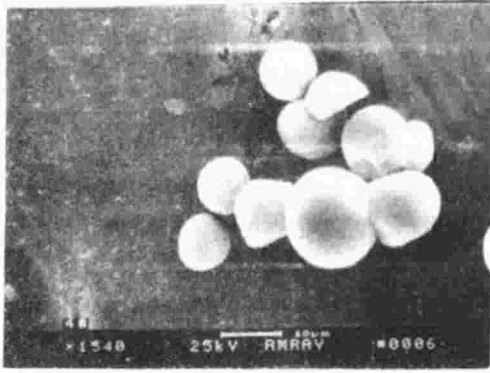


图 6 (a) 原淀粉的 SEM 照片

Fig. 6 (a) SEM photograph of ungraft starch

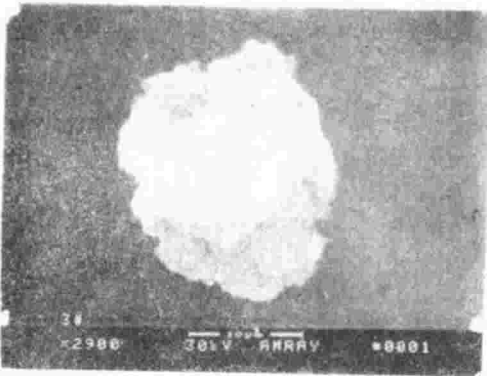


图 6 (b) 纯接枝物的 SEM 照片

Fig. 6 (b) SEM photograph of pure graft copolymer

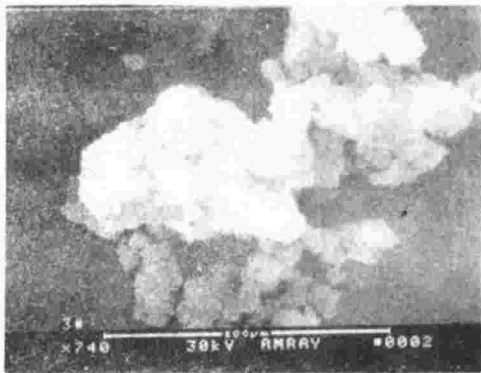


图 6 (c) 纯接枝物酸水解后的残余物的 SEM 照片

Fig. 6 (c) SEM photograph of acid-hydrolyzed residue of pure graft copolymer

残余物 (图 4 (c)) 在 2245cm^{-1} 处有一—CN 的强吸收峰, 淀粉的吸收峰基本消失, 只是在 3500cm^{-1} 附近出现弱的—OH 吸收峰, 这是水解后, 连接于接枝链上的少量葡萄糖残基所致。IR 图谱表明产物是淀粉丙烯腈的接枝共聚物。

7.2 X-射线衍射图谱

结果如图 5 所示。从图可以看出, 淀粉与纯接枝物 X-射线衍射谱相差较大。原淀粉在 2θ 分别为 14.8° 、 16.0° 、 16.7° 和 23.2° 处有 4 个结晶衍射峰 (图 5 (a)), 表明淀粉大分子聚集态呈现出结晶的结构特征。纯接枝物只在 16.9° 处有一强衍射峰 (图 5 (b)) 无淀粉衍射峰, 与酸水解产物的衍射谱 (图 5 (c)) 相同。这说明淀粉分子上确已接枝上聚丙烯腈, 支链聚丙烯腈的存在破坏了淀粉部分结晶区的形成。 16.9° 处的衍射峰为接枝支链聚丙烯腈有序排列而形成的区域性结晶所致。

7.3 扫描电镜图 (SEM) 图

SEM 如图 6 所示, 从 SEM 照片可以看出, 原淀粉表面呈现光滑的球状颗粒, 与原淀粉颗粒相比, 纯接枝共聚颗粒较严重地发生形变与扭曲, 尺寸变大, 表面光洁度降低, 对光的反射减弱; 纯接枝共聚物在酸水解除去淀粉骨架后, 其颗粒发生严重缺损, 以上情况表明, 接枝反应不仅在淀粉颗粒表面进行, 而且深入到淀粉颗粒内部。

参考文献

- 1 特开昭. 61-95086; 58-42602.
- 2 特开昭. 52-27455; 62-104998.
- 3 李治崇等. 明胶科学与技术. 1985, 4. 166.
- 4 蔡一艾等. 广州化工. 1988, 4. 15.
- 5 Fanta G F, et al. J Appl Polym Sci. 1983, 28 (17): 2455.
- 6 Hebish A, et al., Starke/starch. 1988, 40 (6); 223.
ibid. 1989, 41 (6); 233.
ibid. 1987, 39 (9); 319.
- 7 蒋先明, 苏桂发. 精细化工, 1991, 8 (3); 17.
- 8 蒋先明, 曾宪家. 广西化工. 1993, 22 (2); 27.
- 9 吴承佩等. 高分子化学实验. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1989. p. 304.
- 10 Misra B N, et al. J Macromol Sci. Chem. 1984, A15 (3): 475.
- 11 唐康泰等. 应用化学, 1988. 6 (1); 9.
- 12 印永嘉主编. 大学化学手册. 济南: 山东科学技术出版社, 1985, p. 352.