

# 马铃薯淀粉与丙烯酸甲酯 接枝共聚反应的研究

彭毓华<sup>①</sup> 李 蕾 吴建华 李广华 李 菡  
(太原工业大学)

**提 要** 为加快马铃薯淀粉的改性和开发利用,对影响马铃薯淀粉与丙烯酸甲酯接枝共聚反应的主要因素进行了较详细的观察,实验结果表明:引发剂硝酸铈铵的浓度为 7.298 mmol/L,丙烯酸甲酯浓度为 2.06 mol/L,反应温度为 40℃,反应时间在 120~150 min 为最佳反应条件。

**关键词** 马铃薯淀粉 丙烯酸甲酯 接枝共聚

## Study on Graft Copolymerization of Methyl Acrylate onto Potato Starch

Peng Yuhua Li Lei Wu Jianhua Li Guanghua Li Han  
(Taiyuan University of Technology)

**Abstract** To speed up the modification and use of potato starch, we have studied several factors influencing graft copolymerization of methyl acrylate onto potato starch with ceric ammonium nitrate. The results show that the optimal concentration of methyl acrylate is 2.06 mol/L and that of the initiator is 7.298 mmol/L, the best temperature for reaction is 40℃ and the time span of reaction is between 120 and 150 mins.

**Key words** Potato starch Methyl acrylate Graft copolymerization Grafting

### 1 引 言

当前利用淀粉、纤维素等再生资源代替有限的石油、天然气资源、合成塑料薄膜、塑料制品和树脂等是历史发展的必然趋势。因此,对淀粉的开发和利用已成为一项重要的研究课题。60年代初,美国农业部北方研究中心作了大量的研究工作<sup>[1,2]</sup>。80年代初,我国华南工学院张力田教授<sup>[3]</sup>综述了这方面的研究成果,积极倡导淀粉树脂的研究。Mehrotra 等人<sup>[4]</sup>用焦磷酸锰作引发剂,对丙烯腈、丙烯酰胺等与马铃薯淀粉接枝共聚进行了研究。最近,李广华<sup>[5]</sup>、巫拱生<sup>[6]</sup>等也进行了这方面的研究。应用上,彭毓华<sup>[7]</sup>以 Fe(II)—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为引发剂,对淀粉与丙烯腈接枝共聚物作为保水抗旱剂用于农业生产中,获得了增墒保水、抗旱和促进作物生长发育的良好效果。在前人的基础上,我们研究了以硝酸铈盐为引发剂,马铃薯淀粉与

收稿日期:1995-02-12

<sup>①</sup>彭毓华,副教授,太原市迎泽西大街 太原工业大学水利系,030024

丙烯酸甲酯的接枝共聚反应,合成了一种淀粉塑料树脂,该树脂能压制成塑料板、薄膜、该膜具有微生物可降解性,能减小农田环境的污染,节省劳动力,并有一定的经济、社会效益。马铃薯淀粉在山西乃至北方地区,有着得天独厚的资源优势,本研究旨在充分利用本地区资源,为马铃薯淀粉的改性及开发利用提供条件。

## 2 实验

### 2.1 原料及仪器

马铃薯淀粉(食用级,五寨淀粉厂生产),粗蛋白 0.20%、粗脂肪 0.35%、淀粉 87.78%、粗纤维 0.22%、水分 15.16%,用前在 100℃下烘 2 h;丙烯酸甲酯,榆次化纤厂生产,经蒸馏(60~67℃/633.9 mmHg)后使用;硝酸铯铵;分析纯;环己烷,化学纯;盐酸;溴化钾,光谱纯;丙酮;氮气,普氮;索氏萃取器;回锅装置;乌氏粘度计;紫外光谱仪,岛津 IR-430 型。

### 2.2 接枝共聚反应

称取 58 g 淀粉溶于适量蒸馏水,搅拌下加热至 40℃,通入氮气并保持 30 min,加入定量丙烯酸甲酯,5 min 后,滴加引发剂(1N HNO<sub>3</sub> 加 1.014 g 的硝酸铯铵),恒温搅拌下反应 2 h 后,将接枝共聚物和均聚物的混合物过滤、水洗,置 60℃下烘干至恒重,得接枝粗产物。

### 2.3 均聚物的去除<sup>[8]</sup>

称取一定量的接枝粗产物,用环己烷作溶剂,在索氏萃取器中萃取 8 h,以去除均聚丙烯酸甲酯,将萃取后的剩余物置 60℃下烘干至恒重,即得纯接枝共聚物,并从失重数计算均聚物重,按下列公式计算接枝率( $G$ )和接枝效率( $G_E$ ):

$$G(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \times 100\% \quad G_E(\%) = \frac{W_4}{W_4 + W_3} \times 100\%$$

式中  $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_3$ 、 $W_4$  分别表示:淀粉、纯接枝共聚物、均聚丙烯酸甲酯和接枝侧链重。

### 2.4 淀粉侧链的去除<sup>[9]</sup>

称取定量纯接枝共聚物于圆底烧瓶中,加入定量 1N 的 HCl 和适量的蒸馏水,加热回流 4 h,将滤物水洗后,置 60℃下烘干至恒重,得酸解剩余物接枝侧链(PMA),并测定其分子量。

### 2.5 分子量的测定<sup>[10]</sup>

用粘度计测定溶液的增比粘度,计算其粘均分子量。称取 7 mg 酸解剩余物于 25 mL 容量瓶中,加入定量的丙酮溶解,恒温在 25℃(±0.1℃)时,用乌氏粘度计先测丙酮空白流速,再测试样的溶液流速,按下列公式计算接枝侧链的分子量:

$$(\bar{M})_n = \frac{\eta_{sp} \times 53}{1.5 \times C \times 10^{-4}} \quad \eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

式中  $\eta_{sp}$ 、 $t$ 、 $t_0$ 、 $C$  分别表示:增比粘度、试样溶液、空白溶液的流速(S)和试样溶液的浓度(mg/mL)。

### 2.6 结构测试方法

分别称取烘干后的马铃薯淀粉、丙酮萃取后的纯接枝共聚物、酸解后剩余物,以 KBr 压片法,用 IR-430 型红外光谱仪对三种样品进行全波段扫描,得红外光谱图,证明其结构。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 接枝证明

马铃薯淀粉、纯接枝共聚物及酸解后剩余物的红外光谱见图 1。从图 1 可知, *a* 曲线在  $3300\text{ cm}^{-1}$  处是淀粉中 CH 基的伸缩振动吸收峰; *b* 曲线在  $1734\text{ cm}^{-1}$  和  $1457\text{ cm}^{-1}$  处分别出现了  $>C=O$  和  $\sigma\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  的弯曲振动吸收峰, 同时淀粉中的 OH 基振动吸收峰仍然存在, 证明丙烯酸甲酯被接枝在淀粉链上, 该共聚物是淀粉与丙烯酸甲酯的接枝共聚物; *c* 曲线淀粉中的 OH 基伸缩振动吸收峰已消失, 接枝淀粉侧链已去除, 在  $2954\text{ cm}^{-1}$ 、 $1734\text{ cm}^{-1}$ 、 $1457\text{ cm}^{-1}$  及  $1160\text{ cm}^{-1}$  处分别为酸解剩余物中 CH、 $>C$

$=O$ 、 $\sigma\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  和  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{O} \end{array}$  的伸缩振动吸收峰, 这证明酸解后的剩余物是接枝侧链聚丙烯酸甲酯。

#### 3.2 单体浓度对接枝共聚反应的影响

保持引发剂硝酸铈铵浓度 ( $C_{CAN}$ ) 为  $7.298\text{ mmol/L}$ , 反应温度为  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间为  $120\text{ min}$ , 丙烯酸甲酯浓度 ( $C_{MA}$ ) 对接枝共聚的影响见图 2, 从图 2 可知, 当  $C_{MA}$  小于  $2.06\text{ mol/L}$  时, 随  $C_{MA}$  的增高, 接枝率 ( $G$ ) 和接枝效率  $G_E$  增高, 当  $C_{MA} = 2.06\text{ mol/L}$  时, 接枝率 ( $G = 53\%$ ) 和接枝效率 ( $G_E = 92\%$ ) 达最大值。当  $C_{MA}$  大于  $2.06\text{ mol/L}$  后, 则  $G$  和  $G_E$  随  $C_{MA}$  的增高而逐渐减小。分析其原因是: 在一定浓度范围内, 增加  $C_{MA}$ , 每个自由基平均引发接枝的单体数目增多, 接枝侧链的分子量增大, 故  $G$  和  $G_E$  增加; 当  $C_{MA}$  过大, 则丙烯酸甲酯自由基过多, 均聚反应的机率增加, 与接枝共聚反应竞争接枝活性链而发生链终止, 影响  $G$  和  $G_E$  的增大, 因此, 最佳的  $C_{MA}$  在  $2.06\text{ mol/L}$  左右。

#### 3.3 引发剂浓度对接枝共聚反应的影响

保持单体浓度 ( $C_{MA}$ ) 为  $1.45\text{ mol/L}$ , 其余条件同前, 硝酸铈铵浓度 ( $C_{CAN}$ ) 对接枝共聚反应的影响见图 3。从图 3 可知, 当  $C_{CAN}$  小于  $7.298\text{ mmol/L}$  时,  $G$  和  $G_E$  随  $C_{CAN}$  的增加而增大, 当  $C_{CAN} = 7.298\text{ mmol/L}$  时,  $G$  和  $G_E$  达最大值; 当  $C_{CAN}$  大于  $7.298\text{ mmol/L}$ ,  $G$  和  $G_E$  有减小的趋势。分析其原因是: 起始, 增加  $C_{CAN}$ , 体系中自由基数目增多, 从而加快了接枝共聚反应的进行,  $G$  和  $G_E$  均增加, 当  $C_{CAN}$  大于  $7.298\text{ mmol/L}$  后, 因  $\text{Ce}^{4+}$  增多, 过量的  $\text{Ce}^{4+}$  引起自由基的链终止, 产生低分子化合物, 对接枝链的增长不利, 故使得  $G$  和  $G_E$  降低。因此, 最佳引发剂浓度 ( $C_{CAN}$ ) 在  $7.298\text{ mmol/L}$  左右。

#### 3.4 反应温度对接枝共聚反应的影响

保持单体浓度 ( $C_{MA}$ ) 为  $1.45\text{ mol/L}$ , 引发剂浓度 ( $C_{CAN}$ ) 为  $7.298\text{ mol/L}$ , 其余条件同前, 反应温度对接枝共聚影响见图 4, 图中  $G$  和  $G_E$  开始随反应温度的升高而增大,  $40\text{ }^\circ\text{C}$  附近,  $G$  和  $G_E$  均达最高值, 当温度继续升高,  $G$  和  $G_E$  随即减小。分析其原因是: 随温度升高, 引发剂的分解速率增大, 链引发及链增长加快, 接枝分子量增高, 使  $G$  和  $G_E$  增大, 当温度升高至一定程

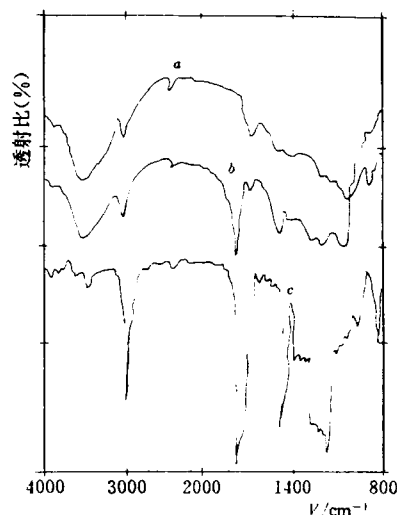


图 1 马铃薯淀粉(a)、纯接枝共聚物(b)及酸解剩余物(c)红外光谱图

度后,均聚反应和链终止反应加快,使得  $G$  和  $G_E$  减少,因此。最佳反应温度在 40℃ 左右。

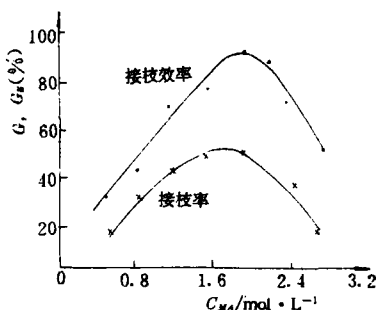


图 2 接枝率、接枝效率与单体浓度的关系

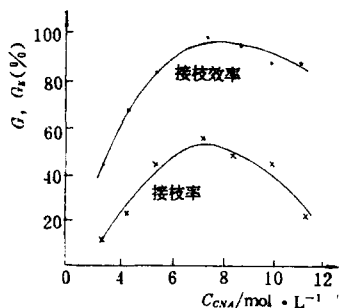


图 3 接枝率、接枝效率与与引发剂浓度的关系

### 3.5 反应时间对接枝共聚反应的影响

反应温度为 40℃,其余条件同前,反应时间对接枝共聚反应的影响见图 5。从图 5 可知,开始,随反应时间的延长, $G$  和  $G_E$  增大,当反应进行至 90~120 min 左右,由于引发剂  $Ce^{4+}$  与体系中的淀粉大分子生成络合物,故  $G$  和  $G_E$  变化缓慢,120min 时  $G$  和  $G_E$  达最高值,超过 150 min, $G$  和  $G_E$  随反应时间的延长而下降。其原因可能是因体系中部分物质水解,使接枝链的接点减少所致,因此,最佳反应时间为 120~150 min。

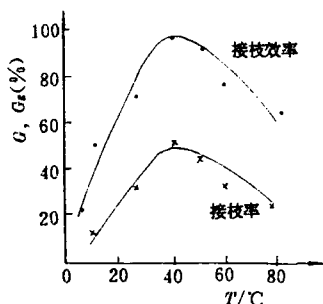


图 4 接枝率、接枝效率与反应温度的关系

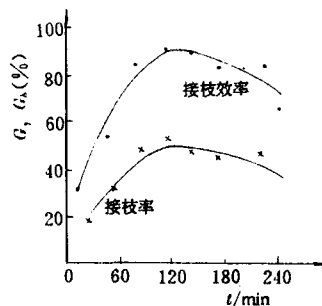
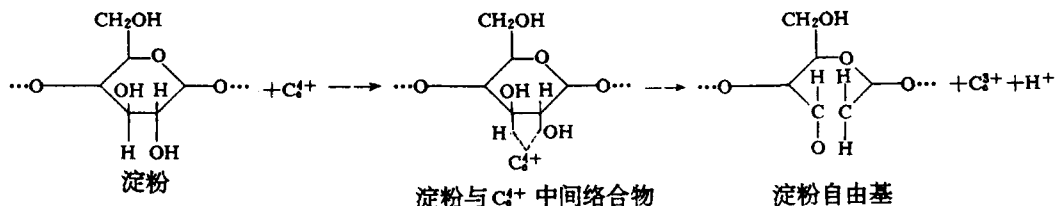


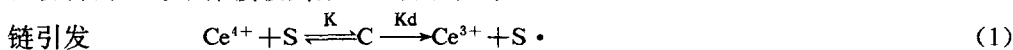
图 5 接枝率、接枝效率与反应时间的关系

### 3.6 反应机理探讨

参考 Z Reyes<sup>[11]</sup>和 A Gugliemellietal<sup>[12]</sup>所证实的络合结构及丙烯腈与淀粉接枝聚合的反应动力学机理,推导出以  $Ce^{4+}$  作引发剂的反应机理为:首先是淀粉分子中的某些葡萄糖单元被  $Ce^{4+}$  氧化,生成淀粉— $Ce^{4+}$  中间络合结构;继之  $C_2-C_3$  间键断裂,一个氢原子被氧化, $Ce^{4+}$  还原成  $Ce^{3+}$ ,形成淀粉自由基如下。



淀粉自由基与单体接枝共聚反应方程如下:





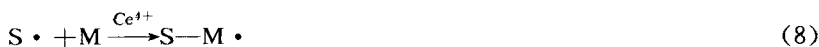
链增长



链终止



链转移



氧化反应



以上 S 和 M 分别表示马铃薯淀粉和丙烯酸甲酯, S· 和 M· 各为其自由基, (5)、(6)、(8)、(9) 式是生成接枝共聚物的反应, (7) 式是生成均聚物的反应。

## 4 结 论

1) 从红外光谱的结构分析证明: 丙烯酸甲酯确实接枝到淀粉链上了; 接枝参数均达到或超过文献参数值, 即分子量达到  $10^5$  数量级; 抗拉强度为 146 昌  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , 断裂延伸率为 170%~194%, 撕裂强度为 34.9~39.9  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ;  $G=53\%$ ,  $G_E=92\%$ 。

2) 实验结果: 马铃薯淀粉与丙烯酸甲酯接枝共聚的最佳反应条件是, 丙烯酸甲酯浓度为 2.06 mol/L, 引发剂浓度为 7.298 mmol/L, 反应温度 40℃ 左右, 反应时间 120~150 min。

### 参 考 文 献

- 1 G F Fanta et al. Graft Copolymers of starch, 1. copolymerization of gelatinized wheat starch with acrylonitrile, fractionation of copolymer and effect of solvent on copolymer composition. J. Appl. Poly. science, 1966, Vol 10: 929~937
- 2 C E Brockway et al. Grafting of poly (methyl methacrylate) to granular corn starch. J. Poly. Sci. Part A, 1963, Vol 1: 1025~1039
- 3 张力田. 淀粉是再生的有机化工原料. 淀粉与淀粉糖, 1984(3): 1~9
- 4 Mehrotra R et al. Graft Copolymerization onto starch 1. complexes of  $\text{Mn}^{3+}$  as initiator. J. Appl. Polym. Science, 1977(21): 1647
- 5 李广华等. 淀粉与丙烯腈接枝共聚反应初探. 山西化工, 1987(4): 11~13
- 6 巫拱生等. 醋酸乙烯酯与玉米淀粉接枝共聚反应的研究. 精细化工, 1988, 5(6): 55~59
- 7 彭毓华等. 超吸水树脂—农用新型保水剂. 山西化工, 1988(4): 49~51
- 8 Dennenberg R J et al. A new biodegradable plastic made from starch Graft poly (methyl acrylate) copolymer. J. Appl. Poly. Sci., 1978, Vol 22: 459~465
- 9 George F F et al. Polymerization of alkyl acrylates and alkyl methacrylates with starch. J. Appl. Poly. Sci., 1980, Vol 25: 2285~2294
- 10 虞志光. 高聚物分子量及其分布的测定. 上海: 科学技术出版社, 1984. 11~80
- 11 Z Reyes, C E Rist and C R Russell. Grafting vinyl monomers to starch by ceric ion. T. acrylonitrile an acrylamide, J. Polym. Sci, 1966 A-1, 4: 1031~1043
- 12 L A Gugliemelli, C L Swan and W M Doane. Kinetics of grafting acrylonitrile onto starch. J. Polym. Sci., 1973, Vol 11: 2451~2462