



## 不同品种淀粉接枝共聚物的性能

王怀硕, 商平, 宋诗莹, 刘美荣  
(天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 将马铃薯淀粉、竹芋淀粉、木薯淀粉、玉米淀粉 4 种不同淀粉分别与丙烯酰胺、丙烯酸接枝共聚, 并对各种淀粉所得的接枝共聚样品(以下称吸水性树脂)进行接枝率、吸水倍率、吸水速率以及失水速率的测定、对比及分析; 并以木薯淀粉为基料, 研究了淀粉不同添加量对接枝共聚物吸液性能的影响。

**关键词:** 马铃薯淀粉; 竹芋淀粉; 木薯淀粉; 玉米淀粉; 接枝共聚; 吸水性树脂

**中图分类号:** TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510(2007)02-0016-04

### Several Kinds of Starches to Grafting Copolymerization Performance

WANG Huai-shuo, SHANG Ping, SONG Shi-ying, LIU Mei-rong

(College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Compare the corn starch, the tapioca, arrowroot starch as well as the potato starch, separately with acrylic amide, acrylic acid stem grafting copolymerization. To each kind of starch obtained stem grafting copolymerization sample, carries on the stem grafting rate determination, the absorbing water percentage, the absorbing water speed, as well as the dehydration speed, obtained the potato starch stem grafting acrylic amide, can be the best formula. Do the contrast experiment, obtained the best starch increase proportion.

**Keywords:** potato starch; arrowroot starch; tapioca; corn starch; stem grafting copolymerization; water absorbent resin

淀粉是丰富的天然可再生资源, 它与丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸及酯类的接枝共聚物被认为是一种环境友好材料。淀粉类吸水性树脂是以淀粉为骨架, 在其主链或侧链上含有亲水性基团(-OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub> 等), 经轻度交联形成一个具有主链、支链和低交联度的三维网络结构。淀粉类吸水性树脂具有一般高吸水性树脂所具有的吸水容量大、吸水速度快及保水能力强等优点, 而且具有生物可降解性<sup>[1]</sup>。

在此领域, 国内外大多数的研究是针对淀粉的物理、化学性能对接枝共聚物的影响<sup>[2]</sup>, 研究改变催化剂和交联剂的品种及用量、改变反应条件、改变接枝单体对接枝共聚物的性能影响<sup>[3]</sup>, 而针对淀粉的不同品种及支化度对接枝共聚物影响的实验研究报道较少。

本文研究了玉米、木薯、竹芋及马铃薯 4 种不同品种淀粉分别与丙烯酰胺、丙烯酸接枝共聚, 对所得产品进行了吸液性能和接枝率的测定, 比较出性能差异并分析了产生差异的原因。在此基础上选用性价比

合适的木薯淀粉为原料, 研究了淀粉的添加比例对共聚物吸液性的影响。并对 4 种不同淀粉及其接枝共聚物的结构进行分析。

## 1 实验

### 1.1 原材料

玉米淀粉、木薯淀粉、竹芋淀粉、马铃薯淀粉, 食用级, 台湾顶峰公司。丙烯酰胺, 天津市瑞金特化学品有限公司; 丙烯酸, 天津市登峰化学试剂厂; N, N'-亚甲基双丙烯酰胺, 天津大茂化学试剂厂; 过硫酸钾, 天津化学试剂研究所; 亚硫酸钠, 天津化学试剂研究所; NaOH, 天津市天大化工实验厂; 以上试剂皆为分析纯。

### 1.2 合成

将定量的淀粉加入到装有搅拌器、冷凝管和温度计的四口瓶中, 加入定量的蒸馏水, 于氮气保护和一定

收稿日期: 2006-09-07; 修回日期: 2007-01-15

基金项目: 天津市科技发展基金资助项目(06YFSF02500)

作者简介: 王怀硕(1981—), 男, 天津人, 硕士研究生。

温度下搅拌糊化;冷却至一定温度时,加入氧化还原引发剂过硫酸钾、亚硫酸钠;反应一段时间后,加入事先配置好的丙烯酰胺溶液和有一定中和度的丙烯酸溶液,加入定量交联剂,反应到体系形成初凝胶停止反应.产物经干燥,造粒得固体颗粒产品.

### 1.3 性能测定

#### 1.3.1 接枝率的测定

用索式萃取仪对共聚物进行48h萃取后,计算接枝率 $G^{[4]}$ :

$$G = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

式中:  $m_1$  为纯接枝物质量;  $m_2$  为淀粉质量.

#### 1.3.2 平衡吸水倍率与吸水速率的测定

将干燥粉碎后的接枝共聚物颗粒过 30 目筛,并挑选颗粒均匀的聚合物若干,以备各种性能的测试.准确称取一定量树脂(精确至 0.01g),加入过量水,倒入用 100 目尼龙滤布滤去表面的水,接取并称量滤出的水量,通过下式计算吸水倍率 $Q_a^{[5]}$ :

$$Q_a = \frac{w_1 - w_2}{w_0}$$

式中:  $w_1$ 、 $w_2$  分别为加入的水重量和滤出的水重量;  $w_0$  为所用干树脂的重量.

每隔一段时间测定聚合物此时的吸水倍率,用时间  $t$  与测得  $Q_a$  作聚合物的吸水速率图.当达到溶胀平衡,即聚合物吸饱水分,则可计算聚合物的平衡吸水倍率(亦称最大吸水倍率).

#### 1.3.3 失水性能的测试

将一定量的干树脂吸足水分达到溶胀平衡后,取出形成的水凝胶,滤去表面水分后称重,在恒温条件下干燥,每隔一定时间取出称量,即为此时的水凝胶重.直至完全干燥,即水凝胶重量到恒重为止.通过下式计算出  $t$  时刻的失水倍率 $Q_r$ :

$$Q_r = \frac{w_m - w_t}{w_m}$$

式中:  $w_m$  为吸饱水后的树脂重量;  $w_t$  为树脂在  $t$  时刻的重量.

#### 1.3.4 红外光谱的测定

测试单位:天津科技大学现代分析技术研究中心;仪器名称:傅里叶变换红外光谱仪;仪器厂家:德国布鲁克仪器公司;仪器型号:VECTOR 22.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同淀粉接枝共聚物接枝率和糊化温度的比较

从表 1 的实验数据看出:在相同的条件下,4 种

淀粉接枝物的接枝率和糊化温度是不同的.而 4 种淀粉原料的基团结构是相同的(见图 5).那么之所以接枝率和糊化温度不同是因为淀粉是由直链淀粉和支链淀粉组成的.不同品种的淀粉团粒中直链和支链的比例不同,见表 2<sup>[6]</sup>.谷宏等人认为直链淀粉与支链淀粉相比,直链淀粉含量越高,分子间易结合,易发生凝沉,糊化越难<sup>[7]</sup>;换言之,支链淀粉容易糊化,并对发生接枝共聚反应有促进作用,对聚合物的接枝率有一定贡献<sup>[2]</sup>.这与我们的实验结果是一致的,见图 1.

表 1 4 种不同淀粉接枝共聚物接枝率和糊化温度的比较  
Tab.1 Stem grafting and the mushy temperature of four kinds different starch

淀粉品种	玉米淀粉	竹芋淀粉	木薯淀粉	马铃薯淀粉
接枝率/%	68	71	74	78
最低糊化温度/℃	85~90	75~80	68~72	65~70

注:丙烯酸、丙烯酰胺与淀粉的质量比 5:4:3,单体中和到 pH6.50,交联剂用量和引发剂用量占淀粉的质量分数分别为 0.55%和 1.31%,反应温度 55℃,干燥温度 25℃,反应时间 3h.

表 2 4 种不同淀粉的直链淀粉与支链淀粉的比例  
Tab.2 Amylose and branched chain starch of four kinds different starch

淀粉品种	玉米淀粉	竹芋淀粉	木薯淀粉	马铃薯淀粉
直链淀粉/支链淀粉	28/72	20.5/79.5	15.7~16.7/84.3~83.3	11/89

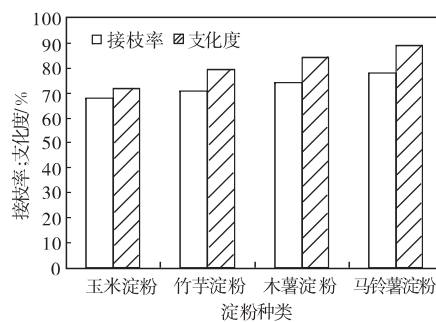


图 1 不同淀粉的接枝共聚物的接枝率与淀粉支化度  
Fig. 1 Different starch graft polymer stem grafting rate and starch branched chain degree

### 2.2 4 种不同淀粉接枝共聚物的吸水和失水性能的比较

#### 2.2.1 吸水倍率和吸水速率

图 2 显示 4 种淀粉接枝共聚物的吸水性能(实验所用水为自来水).由此可以看出:(1)4 种淀粉的吸水倍率有差异,其中马铃薯淀粉吸水倍率最高.这是因为不同淀粉接枝共聚物的吸水倍率的大小和支链淀粉的多少以及接枝率的高低有共同的规律.支链淀粉含量较多,接枝率较高如 2.1 中所述,接枝上的含亲水基团多.吸水倍率相对高些.(2)同一种淀粉的

接枝共聚物吸水速率随吸水倍率的变化而变化. 当吸水倍率低时吸水速率较快, 当吸水倍率增加到一定的时候, 吸水速率趋于平缓. 这是因为吸水速率是树脂中的离子型亲水基团, 在水分子的作用下开始离解, 阴离子固定在高分子链上, 而阳离子作为可移动离子在树脂内部以维持电中性. 随着离解过程的进行, 高分子链上的阴离子数增多, 离子之间的静电斥力使得树脂溶胀; 同时, 树脂内部的阳离子浓度增大, 网络内外的渗透压随之增大, 使水进一步进入. 此时宏观上表现为较快的吸水速率. 随着吸水量的增大, 树脂内部的阳离子浓度降低, 树脂内外的渗透压渐渐趋近于零. 同时, 树脂的网络扩张产生的弹性收缩力也增加, 最终与阴离子的静电斥力相等, 达到吸水平衡<sup>[8]</sup>. 宏观上的吸水速率也就趋于平缓. (3) 4 种淀粉的吸水速率也有差异, 其规律仍与支链淀粉的含量有关. 但差异较小 (由曲线的斜率看出). 这除与上述一些原因有关外, 吸水速率还和小分子水向吸水性树脂内部的扩散速率及高分子链在水的溶剂化作用下彼此分离、伸展、解缠绕速率有关. 几种速率因素的综合表现使得 4 种淀粉吸水树脂的速率差距变小.

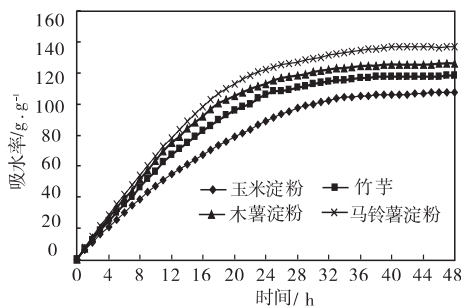


图 2 不同淀粉接枝共聚物的吸水性能比较

Fig. 2 Different starch graft polymer absorbing water performance comparison

### 2.2.2 失水速率和失水倍率

图 3 显示了 4 种淀粉接枝共聚物的保水性能(实验用水为自来水), 它们的保水性能也是不同的, 但

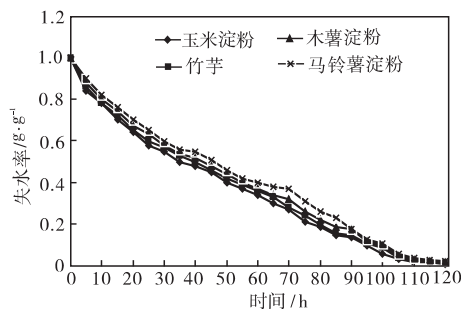


图 3 不同淀粉接枝共聚物的保水性能比较

Fig. 3 Different starch graft polymer maintenance moisture ability comparison

总体趋势也是随着淀粉中支链淀粉的增加而保水性能逐渐增强, 这与接枝度和轻度交联三维网状结构均有关系. 接枝度越高, 分子链上含有强亲水性基团越多<sup>[9]</sup>, 支链所形成的物理缠绕也多, 保水性越强. 在一定交联度范围内, 化学、物理交联的三维网状结构将作为溶剂的小分子水束缚在其网络中, 有效地限制了水的蒸发.

### 2.3 添加不同比例淀粉对吸水倍率的影响

通过选用性价比合适的木薯淀粉为原料, 改变淀粉比例, 研究添加不同比例的淀粉对合成吸水性树脂的吸水倍率的影响, 实验结果如图 4 所示.

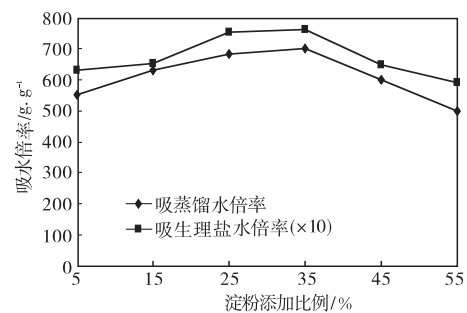


图 4 淀粉的添加比例对吸水倍率的影响

Fig. 4 Starch proportion to absorbing water percentage influence

由于淀粉在水中溶胀后在适当的温度下糊化, 使淀粉分子链得到一定程度的伸展, 与丙烯酸单体及水溶性氧化还原引发剂的相容性提高, 淀粉链上的羟基更加容易被引发形成接枝活性点. 另外, 淀粉分子链的伸展使淀粉大分子链间的距离增大, 接枝支链就不容易向淀粉链发生链转移, 提高了接枝分子质量, 这必然会使产品的吸水倍率得到提高. 但当淀粉多于 35% 时, 由于过多的糊化淀粉无法完全和单体丙烯酰胺、丙烯酸接枝, 所以导致单位质量聚合物吸水量有所减少. 另外, 淀粉比例增大后, 所得聚合物的强度比较差, 有部分水溶性均聚物的生成, 使其吸水倍率下降.

### 2.4 红外光谱的测定

由图 5 可以看出: 玉米淀粉、木薯淀粉、马铃薯淀粉和竹芋淀粉的基团基本没有区别. 图 6 为原料和共聚物的红外光谱图. 在原料淀粉上接枝丙烯酰胺和丙烯酸或丙烯酸钠, 除酰胺 I 在  $3250\sim 3450\text{ cm}^{-1}$  被淀粉的  $-\text{OH}$  所遮盖之外,  $1718\text{ cm}^{-1}$ 、 $1683\text{ cm}^{-1}$  附近为羧酸的  $\text{C}=\text{O}$  特征峰;  $1640\text{ cm}^{-1}$  附近为酰胺 II 的  $\text{C}=\text{O}$  特征峰; 以及  $1615\text{ cm}^{-1}$ 、 $1558\text{ cm}^{-1}$  均显示出接枝上的羧基和被碱中和的羧酸钠的  $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$  特征峰. 说明在淀粉上已接枝上 AA、AM.

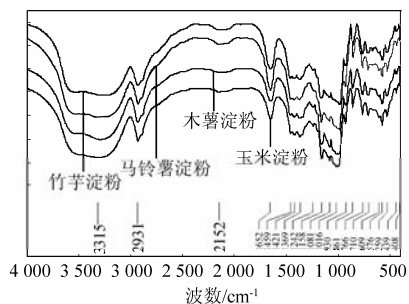


图5 4种淀粉的红外谱图

Fig. 5 Four kinds of starch infrared spectrograms

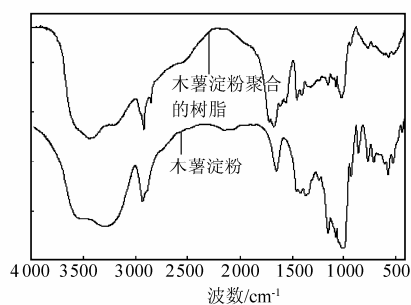


图6 木薯淀粉与其接枝聚合物的红外谱图

Fig. 6 Infrared spectrograms of tapioca and it's copolymerization product

### 3 结论

实验表明:玉米淀粉、木薯淀粉、竹芋淀粉和马铃薯淀粉的接枝共聚物吸水性能、保水性能是不同的。

趋势是不同种类淀粉的支链淀粉所占比例越大,其聚合物接枝率越高,其吸水保水性越强。在所选的4种淀粉中以马铃薯淀粉的共聚吸液性较好。选用木薯淀粉比例25%~35%为最佳淀粉添加比例,此时聚合物的吸液性能最好。

### 参 考 文 献:

- [1] Athawale Vilas D, Lele Vidyagauri. Recent trends in hydrogels based on starchgraft-acrylic acid:A review[J]. Starch/ Staerke, 2001, 53: 7—13.
- [2] 李明达,周永元. 淀粉的物理化学状态对淀粉接枝高吸水性树脂吸水性能的影响[J]. 东华大学学报, 2002, 28(5): 52—55.
- [3] 李登好,赵登山. 淀粉接枝丙烯酸/丙烯酰胺类超强吸水性树脂的合成与性能研究[J]. 化学工程师, 2001, 84(3): 12—13.
- [4] 王直刚. 玉米淀粉/丙烯酰胺接枝型高吸水性树脂的合成[J]. 化学工程师, 2004, 107(8): 12—14.
- [5] 郑 彤,王 鹏. 纤维素接枝丙烯酸制备高吸水树脂及树脂保水性能的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2004, 18(2): 192—196
- [6] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 1—15.
- [7] 谷 宏,马 涛. 高直链玉米淀粉在生物可降解塑料中的应用[J]. 农产品加工(学刊), 2006(2): 37—39.
- [8] 邱海霞,于九皋,林 通. 高吸水性树脂[J]. 化学通报, 2003, 9: 598—605.
- [9] 刘廷栋,刘 京. 高吸水树脂的吸水机理[J]. 高分子通报, 1994, 9(3): 181—185.