

羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的制备和性质研究

梁逸超, 张本山

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 以羧甲基淀粉(CMS)为原料, 丙烯酰胺(AM)为接枝单体, 制备了羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物(CMSGAM), 并以粘度为测试指标, 通过单因素实验和正交实验优化制备工艺。研究过程中采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)和热重分析仪(TG)对CMSGAM进行表征, 对CMSGAM的粘度、透明度、抗盐性、凝沉性和保水性等理化性质进行了测试。结果表明: 制备的最佳工艺条件为pH=7.5, 反应温度50℃, 反应时间3h, 在此条件下制备得到的CMSGAM糊液最大粘度为26000 MPa·s; 红外光谱图谱显示1667 cm⁻¹处出现酰胺基团中羰基伸缩振动吸收峰, 1455 cm⁻¹处出现酰胺基C-N键的伸缩振动吸收峰, 热重分析图谱显示350~450℃出现了丙烯酰胺基团的热分解阶段, 证明羧甲基淀粉中已成功接入了丙烯酰胺基团; 扫描电镜照片显示CMS颗粒出现了大量孔洞和破碎现象, 说明接枝共聚反应剧烈, 破坏了淀粉颗粒结构; CMSGAM糊液的粘度和透明度均提升至CMS的4倍以上, 抗凝沉性和热稳定性均比CMS高, 但抗盐性的提升不明显。

关键词: 羧甲基淀粉; 接枝共聚; 丙烯酰胺

文章篇号: 1673-9078(2019)08-180-189

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.8.027

Preparation and Properties Study of Carboxymethyl Starch-graft-acrylamide Copolymer

LIANG Yi-chao, ZHANG Ben-shan

(School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Carboxymethyl starch-graft-acrylamide copolymer (CMSGAM) was prepared by using carboxymethyl starch (CMS) as the raw material and acrylamide (AM) as the monomer for grafting. The preparation process was optimized through single factor and orthogonal experiments by using the viscosity of the CMSGAM paste as the index. Characterization of the CMSGAM was performed using fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analyzer (TG). The physical and chemical properties of CMSGAM such as viscosity, transparency, salt resistance, coagulation and water retention were determined. The results showed that the optimum conditions for the preparation were: pH 7.5, reaction temperature 50 °C, and reaction time 3 h. Under such conditions, the viscosity of CMSGAM paste was the highest (26000 MPa·s). In the FT-IR spectra, a absorption peak near 1667 cm⁻¹ was found (which reflected the characteristic stretching vibration of carbonyl residue in the amide group), along with the absorption peak near 1455 cm⁻¹ (which corresponded to the characteristic vibration of C-N bond in the amide group). The thermalgravimetric analysis revealed the thermal decomposition of the acrylamide group from 350 °C to 450 °C, which proved the success of grafting the acrylamide group into the carboxymethyl starch. The SEM images showed a large number of pores and fractures on the CMS particles, indicating that the graft copolymerization reaction was severe and the structure of starch granule was destroyed. The viscosity and transparency of the CMSGAM paste increased more than 4 times, along with higher anticoagulation effect and thermal stability and minimally improved salt resistance, compared to the CMS paste.

Key word: carboxymethyl starch; graft copolymerization; acrylamide

羧甲基淀粉是淀粉经过醚化改性后所得到的一种

收稿日期: 2018-10-25

基金项目: 广州市对外科技合作项目(201508030020)

作者简介: 梁逸超(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 功能碳水化合物化学材料理论与技术

通讯作者: 张本山(1964-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 功能碳水化合物化学材料理论与技术

水溶性阴离子变性淀粉, 取代度在0.1及以上可溶于冷水^[1], 其性能优良, 在医药、纺织、食品、造纸、日化、胶黏剂和石油钻井等领域, 都可以得到广泛应用^[2]。但由于受到自身结构的影响, 仍然具有不少缺陷, 比如对温度的耐受性较差, 在高温下容易发生降解, 电解质对其糊液粘度有较大的影响, 甚至使粘度消失^[3,4], 随着取代度的升高, 粘度逐渐下降^[5], 即使高

取代度羧甲基淀粉具有良好的透明度和冻融稳定性,但无法得到很好的使用,因此需要对羧甲基淀粉进行改性,改善羧甲基淀粉的缺陷。接枝改性对淀粉进行化学改性的一种重要手段,其通过化学或高能射线辐照方法活化淀粉大分子,使单体以低聚物支链方式接到淀粉分子链上,得到的改性淀粉不仅具有淀粉的主链结构,还具有一定聚合度接枝支链结构,两者取长补短,从而提高天然高聚物的使用价值。丙烯酰胺是接枝共聚常用的单体,能够改善淀粉的热稳定性、粘度和成膜性等性质^[6],接枝丙烯酰胺后,使羧甲基淀粉不仅具有多糖化合物的分子间作用力与反应性,而且形成了合成高分子的力学与生物作用稳定性和线性链展开能力的网状大分子^[7]。接枝共聚物的合成方法有水溶液聚合法、反相乳液聚合法、本体聚合法和固相聚合法,水溶液聚合法工艺简单,制备成本低廉,温度较易控制,不使用有机溶剂,清洁环保,而且羧甲基淀粉在常温即可糊化,与常规淀粉接枝工艺相比,无需高温,使工艺流程更加快捷,曹文仲^[8]等以过硫酸铵为引发剂,淀粉与丙烯酰胺在水溶液中进行接枝共聚反应,发现酸碱度是影响接枝反应的重要因素,中性环境下进行反应,接枝率较高。刘祥^[9]等以淀粉和丙烯酰胺为原料,在水溶液中进行接枝共聚,得到的淀粉丙烯酰胺接枝共聚物具有良好的抗剪切性能和抗温能力。孙衍宁^[10]等以淀粉、丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵为原料,采用水溶液聚合法进行了三元共聚,得到了浊度去除率达到 97.69%的淀粉改性阳离子絮凝剂。

接枝改性后的羧甲基淀粉能够具有更好的性能,如有望能提高糊化后的粘度和耐温性,在石油领域能够提高注水的粘度,提高采油率;羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物本身含有负电荷,能够应用于水体处理,用于絮凝杂质和吸附正电荷离子。羧甲基淀粉不仅在石油、胶黏剂、日化和医药等领域能够得到更广阔的使用,而且在水处理、吸水树脂等领域能得到普及。接枝共聚改性能提高了羧甲基淀粉的价值,有望成为羧甲基淀粉深加工的一种方向。在实际应用当中,羧甲基淀粉的诸多用途都与粘度有关,粘度的高低是羧甲基淀粉产品的重要衡量指标,所以需要对其粘度进行测定和分析。本实验使用水相法对羧甲基淀粉进行丙烯酰胺接枝二次改性,通过单因素实验和正交实验优化制备工艺,对制备得到的羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物进行结构表征和性质测试,为其工业化生产提供依据。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

羧甲基淀粉,实验室自制;过硫酸钾,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;丙烯酰胺,分析纯,天津市百世华工有限公司;SC-30C 数控恒温槽,宁波新芝生物科技股份有限公司;RW20 digital 搅拌机,德国 IKA 公司;JJ2000B 电子天平,上海梅特勒有限责任公司;FE20K/S20K pH 计,上海梅特勒有限责任公司;SHZ-D(III)循环式多用真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司;DFY-300 摇摆式高速万能粉碎机,温岭市林大机械有限公司;DV-I Prime 旋转粘度仪,美国 Brookfield 公司;CS101-AB 电热鼓风干燥箱,重庆实验设备厂。

1.2 羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的单因素实验

1.2.1 pH 对粘度和接枝率的影响

在三口烧瓶中加入定量蒸馏水和定量羧甲基淀粉,升温至 55 °C,糊化 50 min,称量定量丙烯酰胺固体(丙烯酰胺固体与羧甲基淀粉质量比为 1:1,下同)于烧杯中,加入蒸馏水,搅拌至完全溶解,将丙烯酰胺溶液加入淀粉糊液中,搅拌 10 min,将淀粉糊液调节至设计的 pH: 7.5、8.5、9.5、10.5 和 11.5,往三口烧瓶中充入氮气,时间为 30 min,称量过硫酸钾固体(过硫酸钾与丙烯酰胺质量比 0.06:1,下同),加入蒸馏水,搅拌至溶解完全,将过硫酸钾溶液加入淀粉糊液中,在设计的温度下保温搅拌,反应若干小时后取出。使用 95%乙醇进行沉淀,得到絮状沉淀,分成小块在 55 °C 下干燥 24 h,干燥后粉碎得羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物。

1.2.2 反应温度对粘度和接枝率的影响

调节 pH 至 8.5,控制反应温度为 50、55、60、65 和 70 °C,其余条件与 1.2.1 相同。

1.2.3 反应时间对粘度和接枝率的影响

调节 pH 至 8.5,反应温度为 55 °C,控制反应时间为 3、4、5、6 和 7 h,其余条件与 1.2.2 相同。

1.3 羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的正交实验

根据统计学正交试验设计,以粘度为考察指标,以 pH、反应温度和反应时间为考察因素,每个因素取三水平,采用正交试验表 $L_9(3^3)$ 进行实验设计,通过考察各因素对粘度的影响,以优化羧甲基淀粉丙烯

酰胺接枝共聚物的制备工艺。

1.4 粘度分析

准确称取 6.00 g 羧甲基淀粉丙烯酸酰胺接枝共聚物样品, 加入适量蒸馏水, 配制质量分数为 3% 的糊液, 略微搅拌, 放置一段时间至淀粉完全溶解, 选择适合的转子使用旋转粘度计测定其粘度。

1.5 红外光谱分析

将羧甲基淀粉丙烯酸酰胺接枝共聚物放置在 105 °C 的烘箱内干燥 4~8 h, 除去样品中的游离水或结晶水, 保存于干燥器皿中。用电子天平称取 1.50 mg 绝干样品, 置于烧杯中, 加入 150.00 mg 溴化钾粉末混合均匀, 在研钵中进行充分研磨, 在超高压条件下抽真空 5 min, 压成厚度为 10~50 μm 的薄片, 设定波长宽度在中红外区, 约为 400~4000 cm^{-1} , 用傅立叶红外光谱仪进行光谱测定^[11]。

1.6 扫描电镜分析

将羧甲基淀粉丙烯酸酰胺接枝共聚物放置在 105 °C 的烘箱中干燥 4~8 h, 置于干燥器中自然冷却至室温, 以除去样品中的游离水和结晶水, 把样品用牙签均匀分散到粘有导电双面胶的样品台上, 对其真空镀金, 镀金完成后, 将样品放入扫描电镜样品槽中固定好, 然后抽真空, 选择放大倍数为 1000 倍进行观察, 选取合适的图像^[12]。

1.7 热重分析

称取 5 mg 左右经干燥过的羧甲基淀粉丙烯酸酰胺接枝共聚物放入坩埚中, 然后压片, 坩埚放进样品炉内, 在温度为室温范围内升温速度有氮气保护的条件下进行分析, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围: 室温~800 °C。

1.8 透明度分析

分别称取不同接枝率羧甲基淀粉丙烯酸酰胺接枝共聚物样品 1.00 g, 加一定量的蒸馏水配制成 1.00% 的糊液, 略微搅拌, 放置一段时间至糊化完全。以蒸馏水作空白 (透光率为 100%), 将淀粉糊倒入 1 cm 的石英比色皿中, 选择波长为 620 nm 处测定样品透光率^[13], 并绘制透光率与接枝率之间的关系曲线。

1.9 耐盐性分析

准确称取 6.00 g 的待测羧甲基淀粉丙烯酸酰胺接枝共聚物样品 (干基), 分别用质量分数为 0%、0.20%、

0.40%、0.60%、0.80% 和 1.00% 的盐溶液中配制成 3.00% (质量分数) 的淀粉乳, 搅拌后放置一段时间待样品完全溶解。采用旋转粘度计测定样品的表观粘度, 并绘制表观粘度同氯化钠浓度之间的关系曲线^[14]。

1.10 凝沉性分析

准确称取不同接枝率的羧甲基淀粉丙烯酸酰胺接枝共聚物, 配制成 1% 的淀粉糊, 放置一段时间至糊化完全。把淀粉糊倒入 10 mL 量筒里, 室温下密封且垂直静置, 每隔 1 周观察记录上层清液体积下层沉降积, 抗凝沉性能强的淀粉表现为沉降积小, 以沉降积表示凝沉性特征^[15], 绘制凝沉性与接枝率之间的关系曲线。

1.11 保水性分析

分别称取不同接枝率的羧甲基淀粉丙烯酸酰胺接枝共聚物, 加水配成质量分数为 2.50% 乳液, 搅拌至完全糊化。将 10 mL 有盖塑料离心管进行干燥, 冷却至室温, 将糊化溶液分别移入离心管并盖紧密封, 准确读取体积记录数据, 2500 r/min 离心 1 h, 离心完毕后尽快用毛细胶头滴管把塑料离心管中的水吸出, 再次准确读取体积, 记录数据^[16], 并绘制保水性与接枝率之间的关系曲线。

1.12 不同取代度羧甲基淀粉丙烯酸酰胺接枝共聚物的制备

在正交实验优化的制备工艺基础上, 分别制备取代度约为 0.40、0.60、0.80 和 1.00 羧甲基淀粉的丙烯酸酰胺接枝共聚物, 将制备的接枝共聚物配制成糊液, 测定其粘度, 并绘制成曲线, 研究接枝丙烯酸酰胺对不同取代度羧甲基淀粉的影响。

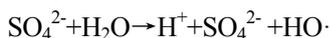
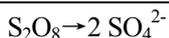
1.13 数据统计分析

性质测试中使用市场产品羟乙基甲基纤维素进行对比, 采用 Origin 8.6 对实验数据进行处理, 所有实验均平行测定三次, 结果取平均值。

2 结果和分析

2.1 羧甲基淀粉丙烯酸酰胺接枝共聚物的单因素实验

图1的结果显示, 羧甲基淀粉丙烯酸酰胺接枝共聚物的接枝率随着pH的升高不断升高, 过硫酸钾产生自由基反应如下:



反应体系的碱性增加有利于自由基的产生, 引发剂自由基的数量增加, 引发淀粉产生的自由基数量随之增加^[17], 淀粉分子链上更多的自由基与丙烯酰胺单体进行反应, 接枝共聚反应的程度也随之提高, 接枝率随之提高。羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的粘度随着pH的升高, 先增加后减少, 当pH从7.5升高8.5, 粘度呈增加的趋势, 是由于接枝率的提升使淀粉分子接入更多的聚丙烯酰胺短链, 使淀粉分子更加牢固地链接在一起, 整体分子量上升, 因此粘度上升^[18], 当pH从8.5升高至11.5, 粘度呈现出下降的趋势, 可能因为在高pH环境下进行反应, 淀粉颗粒的结构变得松散, 出现破碎, 与水分结合的能力下降, 使淀粉分子链水中难以形成胶体, 因此粘度下降。

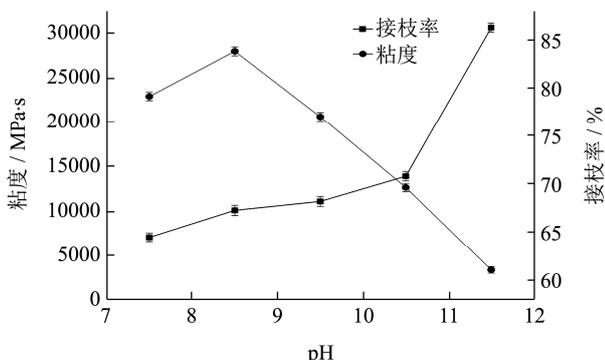


图1 pH对羧甲基淀粉接枝丙烯酰胺的影响

Fig.1 Effect of pH on consequence of carboxymethyl starch-graft-acrylamide copolymer

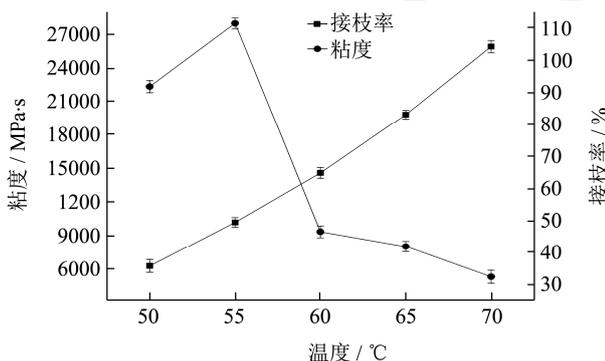


图2 温度对羧甲基淀粉接枝丙烯酰胺的影响

Fig.2 Effect of temperature on consequence of starch-graft-acrylamide copolymer

图2的结果显示, 羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的接枝率随着温度的升高不断升高, 这是由于升高温度能够使过硫酸钾加速分解, 更多地引发淀粉分子链上自由基的形成^[19], 在温度较高的状态下, 淀粉自由基容易与丙烯酰胺发生反应, 接枝共聚反应的程度也随之提高; 羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的粘度随

着温度的升高, 先增加后减少, 当温度从50 °C升高55 °C, 粘度呈增加的趋势, 可能由于温度的升高使反应效率更高导致接枝率的提升, 使淀粉分子接入更多的聚丙烯酰胺短链, 使淀粉分子更加牢固地链接在一起, 因此粘度上升, 当温度从55 °C升高至70 °C, 粘度呈现出下降的趋势, 由于温度升高使链终止及副反应的急剧增加, 使单体聚合率下降, 均聚物数量增加, 产物的分子量也随之下降^[20], 导致粘度出现下降。此外, 高温状态下可能会使羧甲基淀粉的基团发生脱离, 使羧甲基淀粉亲水性下降, 粘度受到影响而下降。

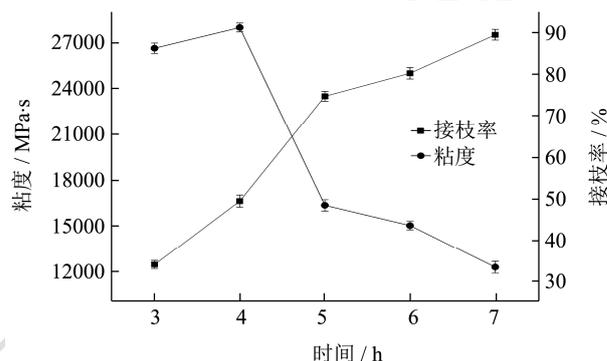


图3 时间对羧甲基淀粉接枝丙烯酰胺的影响

Fig.3 Effect of time on consequence of starch-graft-acrylamide copolymer

图3的结果显示, 羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的接枝率随着时间的升高不断升高, 这是由于延长反应时间有利于更多的丙烯酰胺接入到淀粉分子链上, 接枝共聚反应的程度随之提高, 导致接枝率升高。羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的粘度随着时间的增加, 先增加后减少, 当时间从3 h升高4 h, 粘度呈增加的趋势, 可能由于反应时间增加导致接枝率的提升使淀粉分子接入更多的聚丙烯酰胺支链, 整体分子量上升, 淀粉分子链和聚丙烯酰胺支链互相缠绕, 更加牢固地链接在一起, 因此粘度上升, 当时间从4 h升高至7 h, 粘度呈现出下降的趋势, 可能是由于反应时间的延长使淀粉发生和反应得到的接枝共聚物发生水解^[21], 结构变得疏松导致粘度下降。

2.2 羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的正交

实验

通过单因素实验结果分析, 确定正交实验具体因素设置, 如表1所示。正交实验的结果如表2所示, 将实验结果进行分析计算分别得到平均值 (K_1 、 K_2 、 K_3) 和极差 (R值), 从R值的计算结果可以看出, 三种因素对羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物粘度的影响程度是: B (反应温度) > A (pH) > C (反应时间), 从K

值的计算结果显示, 最佳制备工艺为第一水平 (A₁B₁C₁), 即pH=7.5, 反应温度为50 °C, 反应时间为3 h, 在此条件出现在正交实验的第一组实验当中, 通过比较粘度可知, 第一组实验所得到的样品的粘度是所制备的样品中粘度最高, 结果表明正交实验优化后的制备工艺有效可靠。

表 1 因素水平表

Table 1 Factor of orthogonal experiments

水平	因素		
	A pH	B 温度/°C	C 时间/h
1	7.50	50.00	3.00
2	8.50	55.00	4.00
3	9.50	60.00	5.00

表 2 正交实验结果

Table 2 Orthogonal experimental results

组别	A pH	B 温度/°C	C 时间/h	粘度 /MPa·s	接枝率 /%
1	7.50	50.00	3.00	26000.00	31.95
2	7.50	55.00	4.00	22900.00	64.50
3	7.50	60.00	5.00	11960.00	64.75
4	8.50	50.00	4.00	16665.00	35.75
5	8.50	55.00	5.00	16360.00	74.80
6	8.50	60.00	3.00	12040.00	34.02
7	9.50	50.00	5.00	19650.00	56.23
8	9.50	55.00	3.00	22650.00	7.30
9	9.50	60.00	4.00	11920.00	88.30
K ₁	20287.00	20772.00	20230.00	-	-
K ₂	15022.00	20637.00	17162.00	-	-
K ₃	18073.00	11973.00	15990.00	-	-
R	5265.00	8799.00	4240.00	-	-

2.3 红外光谱分析

在 CMS 和 CMSGAM 的红外谱图中, 均出现了淀粉的特征吸收峰: 3200~3400 cm⁻¹ 处较强的游离-OH 的伸缩振动吸收特征峰, -CH₂ 的非对称伸缩振动吸收峰出现在 2927cm⁻¹ 处, -CH₂ 的伸缩振动吸收峰出现在 929、857、763 和 576 cm⁻¹ 处。在 1017 cm⁻¹ 处出现了醚键吸收峰, 在 1645 cm⁻¹ 处出现了羧酸盐-COO- 的不对称伸缩振动强吸收峰由此可见, 淀粉分子上接入了羧甲基官能团^[22], 观察 AM 以及 AM、CMS 混合物的红外图谱, 在 3256 cm⁻¹、3194 cm⁻¹、1923 cm⁻¹ 和 1685 cm⁻¹ 处均出现丙烯酰胺的吸收特征峰, CMSGAM 的图谱中在 1455 cm⁻¹ 处为酰胺基 C-N 键的伸缩振动吸

收峰^[23], 1667 cm⁻¹ 为酰胺基团中羰基伸缩振动吸收峰, 2900 cm⁻¹ 附近吸收峰强度增加, 为亚甲基-CH₂-的伸缩振动吸收峰, 这几处的特征吸收峰与单体的特征吸收峰位置相近, 另外, 3330 cm⁻¹ 附近吸收峰变宽, 为氨基-NH₂ 的伸缩振动吸收峰与羧甲基淀粉游离羟基吸收峰重叠所形成的单吸收峰, 与混合物图谱中 3256 cm⁻¹ 和 3194cm⁻¹ 双吸收峰有所区别, 说明丙烯酰胺与羧甲基淀粉发生了接枝共聚反应, 羧甲基淀粉上已成功接入了丙烯酰胺基团。

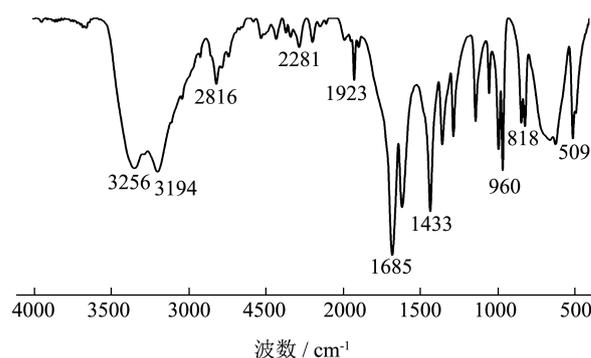


图 4 丙烯酰胺单体红外光谱

Fig.4 Infrared spectrum of acrylamide monomer

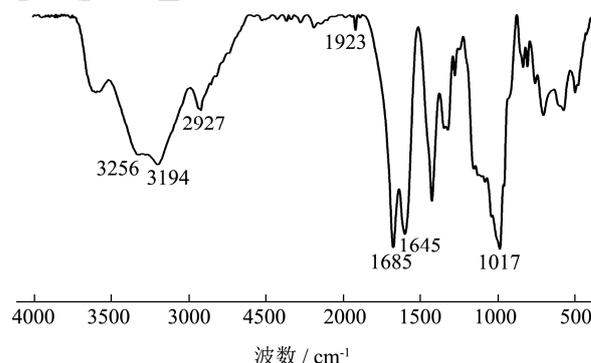


图 5 丙烯酰胺单体羧甲基淀粉混合物红外光谱

Fig.5 Infrared spectrum of acrylamide monomer and carboxymethyl starch mixture

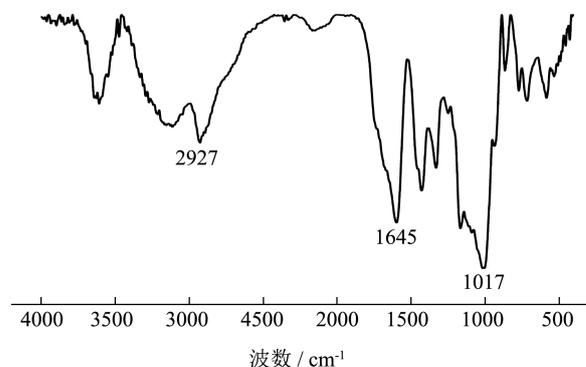


图 6 羧甲基淀粉红外光谱

Fig.6 Infrared spectrum of carboxymethyl starch

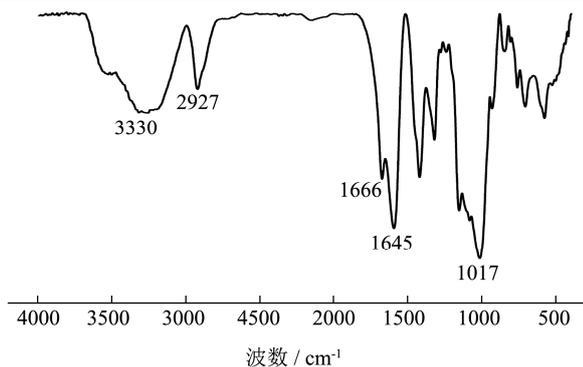


图7 接枝共聚物红外光谱

Fig.7 Infrared spectrum of carboxymethyl starch graft copolymer

2.4 扫描电镜分析

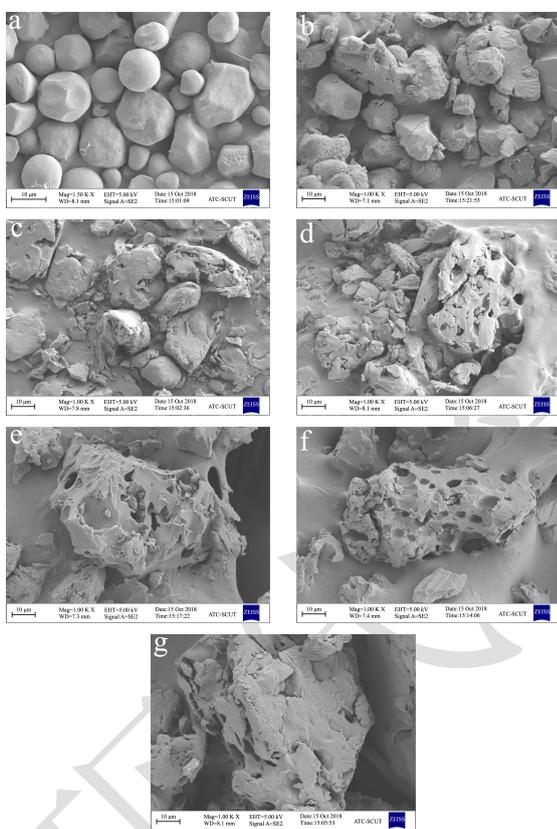


图8 CMS 和 CMSGAM 扫描电镜图片

Fig.8 SEM pictures of CMS and CMSGAM

注: a: 玉米淀粉, b: CMS, c: CMSGAM (34%), d: CMSGAM (57%), e: CMSGAM (74%), f: CMSGAM (80%), g: CMSGAM (89%); 括号内标注的百分比是该样品的接枝率。

观察图8中SEM照片,玉米原淀粉颗粒大多呈现多角形、圆形及椭圆形,颗粒大小不一,颗粒的轮廓分明,表面平滑完整,没有出现凹陷和空洞^[24]。与原淀粉相比,CMS的形状仍保持颗粒状态,但大小有着轻微的膨胀,轮廓变得粗糙,开始出现裂痕和空洞。对比CMS与CMSGAM的照片可以发现,接枝率34%

的CMSGAM的形状已经无法保持颗粒状态,开始出现破碎的现象,孔洞更加深入,裂痕更加长,开裂程度更高,表面变得粗糙甚至出现了褶皱,随着接枝率的升高,颗粒破碎的情况逐渐严重,部分颗粒已破碎成小块,表面的孔洞数量增加并出现大量小粒,表面的褶皱进一步加深,说明丙烯酰胺单体在羧甲基淀粉表面形成聚丙烯酰胺的支链,形成了空间网络结构^[25],接枝共聚反应不仅发生在羧甲基淀粉颗粒的表面,而且随着反应程度的加深能够破坏表层的结构,逐渐进入更深层的结构进行反应,使淀粉颗粒结构变得松散,容易破碎。

2.5 热重分析

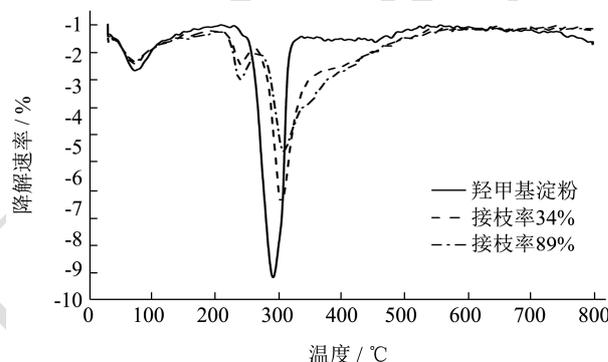


图9 热重分析图谱

Fig.9 Thermogravimetric analysis

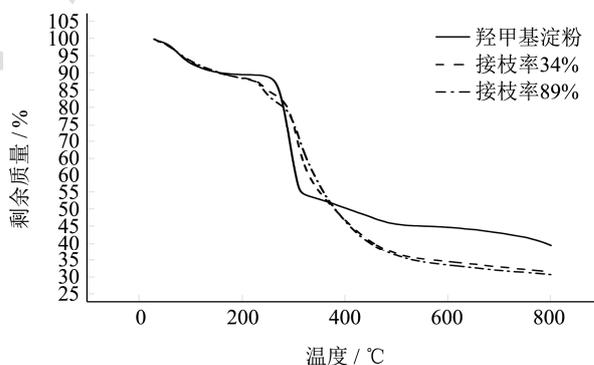


图10 热重分析图谱

Fig.10 Map of thermogravimetric analysis

表3 热重分析数据

Table 3 Results of Thermogravimetric analysis

种类	接枝率/%	最大降解速率所在温度/°C
CMS	-	292.00
CMSGAM ₁	34.00	305.20
CMSGAM ₂	57.00	307.00
CMSGAM ₃	74.00	310.90
CMSGAM ₄	80.00	309.70
CMSGAM ₅	89.00	310.20

热重法(TG)是在程序升温的环境中测试试样的

质量与温度之间关系的一种技术,将物质的质量变化与温度变化的信息详细的记录下来就可以得到物质的质量与温度之间的关系曲线,即热重曲线^[26]。由图9可以看出,失重阶段分为2~3个过程,在100 °C附近均出现少量失重,是由于水或一些小分子溶剂挥发引起。原淀粉的快速失重主要出现在第2个阶段,在265~350 °C,最大分解温度为300 °C附近,是由于C-C键断裂造成,第3阶段26.6%的失重发生在350~450 °C,为接枝共聚物中的聚丙烯酰胺热分解所致,说明接枝共聚物中含有淀粉和聚丙烯酰胺两个组分^[26]。随着接枝率的上升,降解速率的峰值不断下降,一方面说明接枝共聚物的热降解速率趋于平稳,另一方面反映了CMSGAM中接入了更多的丙烯酰胺,CMSGAM中淀粉的含量相对减少。

从图10可以看出,羧甲基淀粉经过接枝改性后,曲线较羧甲基淀粉趋于平缓,说明羧甲基淀粉接枝丙烯酰胺后,降解的速度逐渐变缓,热稳定性有所改善,经过接枝改性后,最大降解速率出现的温度较原羧甲基淀粉有提升,表3的数据显示,接枝率为34.00%、57.00%、74.00%、80.00%和89.00%的提升温度分别为13.20、15.00、18.90、17.70和18.20 °C,可见接枝丙烯酰胺后羧甲基淀粉的热稳定性有一定程度的提升。这是因为羧甲基淀粉经过接枝反应后,在淀粉分子链上接入了丙烯酰胺的低聚物支链,众多的支链相互结合和相互缠绕在一起,形成一个多维的高分子网络结构,减少了温度对整体结构的影响,提高了羧甲基淀粉的高温耐受性。

2.6 透明度测试

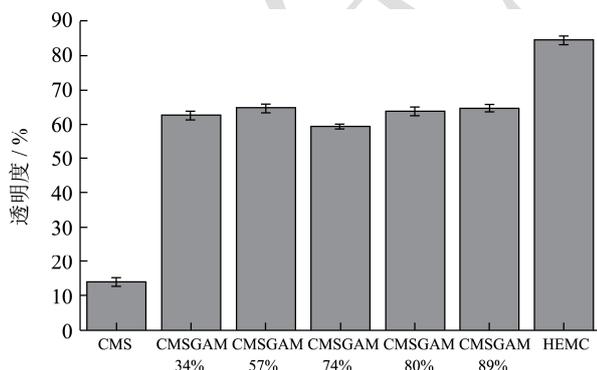


图 11 透明度测试结果

Fig.11 Transparency test results

注:名称下方标注的百分比是该样品的接枝率。

从图 11 可以看出,接枝后的 CMS 透光率大大提高,接枝率为 34%时,透光率由原来的 14.21%,快速提高到 62.73%,约提高了 4.42 倍。这是因为丙烯酰胺属于亲水性单体,羧甲基淀粉经过接枝改性后亲水

性更强,在水中的分散性更好,能够充分地吸水膨胀,在淀粉糊液中颗粒基本全部溶解,形成糊液后淀粉分子难以发生相互缔合,不容易发生回生形成的凝胶束^[27],淀粉分子链上接入聚丙烯酰胺支链后,分子链上的支链比例上升,产生的空间位阻作用,抑制淀粉直链互相缠绕,阻止了凝胶束的形成,而且接枝反应形成的高分子网络,使淀粉分子链分散开来避免相互缠绕,因此糊液的透明度有所提高。接枝率从 34%升高至 90%,透光率略有增加,从 62.73%稳定增加到 65.00%,而不是一直保持快速增加的趋势。这可能是因为当接枝率达到 34%左右,CMSGAM 的亲水性达到了饱和,继续提高接枝率,只会提高支链的空间位阻效应,效果较小,对透光率的提升有限,因此随着接枝率的升高,透光度呈现缓慢上升的趋势。羧甲基淀粉经过接枝共聚后透明度能达到 65.00%,已接近羟乙基甲基纤维素(HEMC)的透明度 84.50%,所以羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物具有一定市场应用价值。

2.7 耐盐性分析

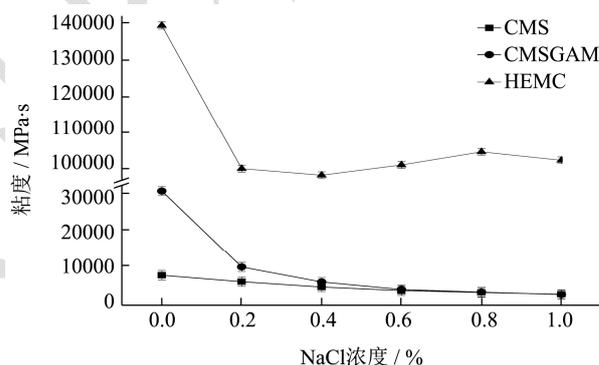


图 12 耐盐性测试结果

Fig.12 Salt tolerance test results

从图12可以看出,CMS和CMSGAM糊液的粘度随着NaCl的浓度上升而不断下降,最终粘度约为1900 MPa·s,两者的趋势相近,这是因为CMS属于阴离子淀粉,淀粉分子链呈负电性^[4],与NaCl电离产生的Cl⁻离子产生排斥作用,对淀粉分子链的分散起较强的抑制作用,因此粘度下降地很快,CMSGAM糊液的粘度在NaCl浓度从0.00%上升至0.20%时,粘度迅速下降,可能是由于NaCl电离产生的Na⁺离子不仅影响了淀粉分子的羟基与水分子形成氢键,而且减弱-CONH₂基团与水分子形成氢键的作用,降低了接枝共聚物和水分子之间的作用力,导致粘度迅速下降^[28],NaCl浓度从0.20%升高至0.40%时,CMSGAM糊液的粘度仍比CMS糊液的粘度要高,在盐浓度较低时,CMSGAM仍然保持较高的粘度,耐盐性比CMS好,而当NaCl的浓度不断升高,Cl⁻对淀粉颗粒的抑制作用更强,影

响更大,所以粘度下降很快,接枝丙烯酰胺对淀粉糊液的抗盐性没有明显的改善效果。HEMC糊液粘度在NaCl浓度为0.20%下降至100000 MPa·s,随着NaCl浓度增加保持稳定,有略微上升的趋势。整体而言,羧甲基淀粉经过接枝共聚改性,在不同浓度的NaCl溶液中的粘度仍较低,与羟乙基甲基纤维素抗盐性差距较大,有待进一步提高。

2.8 凝沉性分析

从图 13 中可以看出,CMS 糊液的沉降体积为 6.00 mL,不同接枝率 CMSGAM 糊液的沉降体积为 9.00、9.20、9.20、9.20 和 9.30 mL,HEMC 糊液的沉降积则为 8.74 mL,三者相比,CMSGAM 沉降积最高,HEMC 次之,CMS 最低,说明 CMS 经过接枝丙烯酰胺进行改性后,抗凝沉性能与 HEMC 相近,接枝共聚反应起到了良好的效果,能有效地改善羧甲基淀粉糊液的老化现象。一方面-CONH₂ 基团能够与水分子形成氢键^[29],使淀粉与水分子结合地更紧密,水分子不容易与淀粉分子链分离;另一方面羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的分子量庞大,淀粉分子中引入接枝支链后在分子链接上形成的高分子网络结构,由于空间位阻效应隔离了淀粉,阻碍了分子的聚集^[30],并且随着接枝率的提高这种作用加强,因此抗凝沉性增强,说明当淀粉分子链接入的丙烯酰胺增多,接枝共聚物的网络结构更加复杂,支链结构更多对水分子的保有能力更强,与水分子结合地更好。

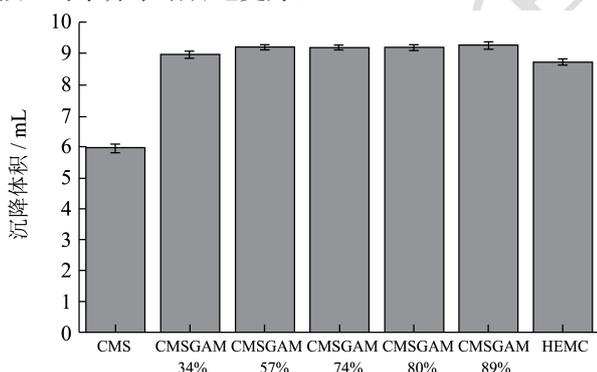


图 13 凝沉性测试结果

Fig.13 Condensation test results

注:名称下方标注的百分比是该样品的接枝率。

2.9 保水性分析

从图 14 可以看出,CMS 糊液经过离心形成凝胶体积 4.10 mL,不同接枝率的 CMSGAM 糊液经过离心后的凝胶体积分别 7.55、6.10、5.60、5.50 和 5.60 mL,HEMC 糊液经过离心形成凝胶体积为 9.80 mL,CMSGAM 的保水性均比 CMS 要好,相比 HEMC 差

一点,说明羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的保水性能有所改善,接近市场上的产品。一方面-CONH₂ 基团能够与水分子形成氢键,使淀粉与水分子结合地更紧密,水分子不容易与淀粉分子链分离^[28],加强和水分子和淀粉的结合程度;另一方面羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的分子量庞大,低聚物支链和淀粉分子链形成的网络结构能包裹住水分^[10],抑制了水分的析出。随着接枝率的升高,离心后的凝胶体积逐渐减少然后趋于稳定,但仍然比原羧甲基淀粉保水性能要好,表明羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物的保水性能在逐渐下降,很可能是由于丙烯酰胺聚合形成柔性支链在外力的作用^[31]下受到了一定的破坏,当接枝率上升,接枝共聚物中柔性链的比例增加,受到破坏的程度更为严重,表现为保水性能的下降,破坏后的支链结构仍具有与水分结合的能力,因此保水性能最后能趋于稳定。

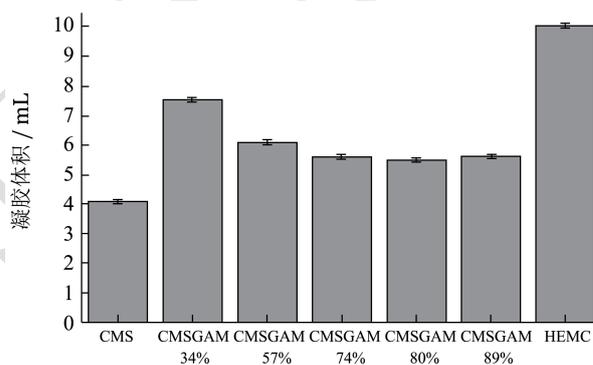


图 14 保水性测试结果

Fig.14 Water retention test results

注:名称下方标注的百分比是该样品的接枝率。

2.10 不同取代度羧甲基淀粉接枝丙烯酰胺的结果

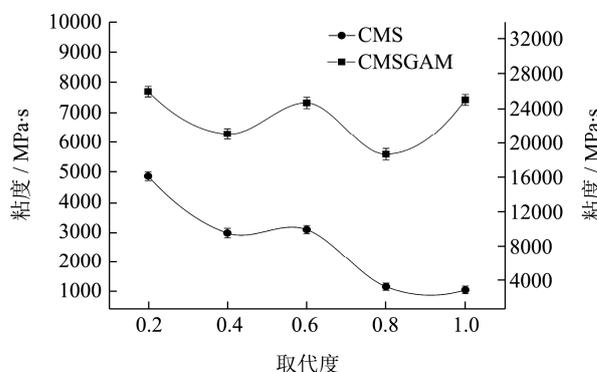


图 15 羧甲基淀粉和羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物粘度对比

Fig.15 Viscosity comparison between CMS and CMSGAM

从图 15 的粘度曲线看出,不同取代度的羧甲基淀粉经过接枝丙烯酰胺改性后,粘度有了较大的提高,

与原羧甲基淀粉相比,提升的倍率分别为 5.33、7.09、7.99、16.09 和 23.72 倍,说明接枝丙烯酰胺改性对羧甲基淀粉有着良好的增稠效果。一方面,分子量是影响粘度高低的重要因素,分子量越高,粘度相对增加^[32],在接入丙烯酰胺后,羧甲基淀粉的分子量上升,因此粘度不断上升。另一方面,丙烯酰胺属于亲水性单体,羧甲基淀粉接枝共聚物的亲水性比原羧甲基淀粉高,水分子更加容易进入到淀粉分子链,与其形成氢键,使淀粉分子链更加舒展,而且水分与淀粉结合地更加牢固,使接枝共聚物糊液的粘度有所上升。

3 结论

通过单因素实验和正交实验优化制备工艺,得到较好的制备工艺是 pH=7.5,反应温度 50 ℃,反应时间 3 h,能得到粘度达 26000 MPa·s 的羧甲基淀粉丙烯酰胺接枝共聚物。CMS 和 CMSGAM 的红外光谱图谱和热重分析图谱结果表明 CMSGAM 的淀粉分子中已成功接入丙烯酰胺基团,说明了接枝共聚反应的成功发生;观察扫描电镜照片显示接枝共聚反应对羧甲基淀粉颗粒结构产生严重的破坏,导致颗粒呈现出破碎状。对 CMSGAM 糊液的性质进行测试,发现表明接入了丙烯酰胺基团后,羧甲基淀粉的粘度有明显的提高,可达到原来的 4 倍,这为羧甲基淀粉接枝共聚物应用于粘合剂领域方面提供可行的方向,CMSGAM 糊液的透明度较 CMS 糊液有所提高,热稳定性,保水能力和抗凝沉能力较好,对不同取代度羧甲基淀粉有着较好的增稠效果,一方面为羧甲基淀粉稳定性和透明度提高,有利于羧甲基淀粉材料的制备,使得到的产品有更加优良的性能,另一方面,接枝共聚改性能够使不同取代度羧甲基淀粉粘度提高,弥补了高取代度羧甲基淀粉粘度低的缺陷,使高取代度羧甲基淀粉更具发展潜力,但与市场上的产品仍有差距,需要进一步的改良,继续提高产品的性能。

参考文献

- [1] 张力田.变性淀粉[M].广州:华南理工大学出版社,1999, 106-111
ZHANG Li-tian. Modified Starch [M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 1999, 106-111
- [2] 安俊健,李新平.造纸用羧甲基淀粉钠的合成,应用及发展[J].上海造纸,2005,36(1):41-46
AN Jun-jian, LI Xin-ping. Synthesis, application and development of carboxymethyl starch sodium for papermaking [J]. Shanghai Paper, 2005, 36(1): 41-46
- [3] 王晨飞,杨亮,崔萍.羧甲基淀粉研究新进展[J].染整技术,

2016,38(11):1-5

WANG Chen-fei, YANG Liang, CUI Ping. New progress in the study of carboxymethyl starch [J]. Dyeing & Finishing Technology, 2016, 38(11): 1-5

- [4] 曹咏梅,曹志刚,曹志强,等.醚化淀粉的研究进展[J].大众科技,2015,17(12):42-45

CAO Yong-mei, CAO Zhi-gang, CAO Zhi-qiang, et al. Research progress of etherified starch [J]. Volkswagen Technology, 2015, 17(12): 42-45

- [5] 李为民.高取代度高粘度羧甲基淀粉的制备及性质研究[D].华南理工大学,2016

LI Wei-min. Preparation and properties of high-substituted high-viscosity carboxymethyl starch [D]. South China University of Technology, 2016

- [6] 关山,倪海明,曹咏梅,等.接枝淀粉的性质、应用及市场前景[J].大众科技,2016,18(6):31-35

GUAN Shan, NI Hai-ming, CAO Yu-mei, et al, YANG Song-yang. Properties, applications and market prospects of grafted starch [J]. Volkswagen Technology, 2016, 18(6): 31-35

- [7] 降林华.玉米淀粉—丙烯酰胺接枝共聚物的合成工艺及应用[D].合肥:安徽理工大学,2006

JIANG Lin-hua. Synthesis and Application of corn starch-acrylamide graft copolymer [D]. Hefei: Anhui University of Science and Technology, 2006

- [8] 曹文仲,王磊,田伟威,钟宏.淀粉接枝丙烯酰胺絮凝剂合成及机制[J].南昌大学学报(工科版),2012,34(3):216-219

CAO Wen-zhong, WANG Lei, TIAN Wei-wei, ZHONG Hong. Synthesis and mechanism of starch grafted acrylamide flocculant [J]. Journal of Nanchang University (Engineering Science), 2012, 34(3): 216-219

- [9] 刘祥,李谦定,史俊.淀粉丙烯酰胺接枝共聚物降滤失剂的合成及性能[J].西安石油学院学报(自然科学版),2000,1: 34-35

LIU Xiang, LI Qian-ding, SHI Jun. Synthesis and properties of starch acrylamide graft copolymer fluid loss reducer [J]. Journal of Xi'an Petroleum Institute (Natural Science Edition), 2000, 1: 34-35

- [10] 孙衍宁,马希晨.淀粉改性阳离子絮凝剂的合成及应用[J].大连轻工业学院学报,2006,25(2):114-117

Sun Yan-ning, Ma Xi-chen. Synthesis and application of starch modified cationic flocculant [J]. Journal of Dalian Institute of Light Industry, 2006, 25(2): 114-117

- [11] 惠斯特勒.淀粉的化学与工艺学[M].北京:中国食品出版社,1988

- WHIS TLER. Starch Chemistry and Technology [M]. Beijing: China's Food Publishing House, 1988
- [12] Iuliana Spiridon. Preparation and characterization of adipic acid-modified starch microparticles/plasticized starch composite films reinforced by lignin [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(10): 3241-3251
- [13] 陈福泉,刘环裕,张本山,等.醇水相湿热处理对玉米淀粉颗粒性质的影响[J].现代食品科技,2013,29(10):2388-2394
CHEN Fu-quan, LIU Huan-yu, ZHANG Ben-shan, et al. Effects of heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures on properties of corn starch granule [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2388-2394
- [14] 周维斌,肖兵,周怡,等.淀粉与丙烯酰胺/丙烯磺酸钠接枝共聚物的研究[J].精细石油化工进展,2010,11(7):43-46
ZHOU Wei-bin, XIAO Bing, ZHOU Yi, et al. Study on graft copolymer of starch and acrylamide/sodium propylene sulfonate [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2010, 11(7): 43-46
- [15] 张杨.羧甲基玉米淀粉钠—硬脂酸淀粉酯的制备、性质及应用[D].无锡:江南大学,2012
ZHANG Yang. Preparation, properties and application of carboxymethyl corn starch sodium-stearic acid stearate [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012
- [16] 冯承,张燕萍.滚筒法制备的交联-羧甲基木薯淀粉的性能研究[J].粮食与饲料工业,2005,4:23-25
FENG Cheng, ZHANG Yan-ping. Study on the Properties of Crosslinked-Carboxymethyl Tapioca Starch Prepared by Roller Method [J]. Cereal & Feed Industry, 2005, 4: 23-25
- [17] 张林香,崔杏雨,宋景选.过硫酸钾引发丙烯酰胺与玉米淀粉接枝共聚反应规律的研究[J].西北大学学报(自然科学版), 1994,6:511-514
ZHANG Lin-xiang, CUI Xing-yu, SONG Jing-xuan. Study on the graft copolymerization of acrylamide with corn starch by potassium persulfate [J]. Journal of Northwest University(Natural Science), 1994, 6: 511-514
- [18] 杜卫刚,陆佳,王佳佳,等.凹凸棒石/聚丙烯酰胺复合增稠剂的流变性能及其增稠机理探讨[J].硅酸盐通报,2015,34(4): 1133-1138.
DU Wei-gang, LU Jia, WANG Jia-jia, et al. Discussion on rheological properties and thickening mechanism of attapulgite/ polyacrylamide composite thickener [J]. Bulletin, 2015, 34(4): 1133-1138
- [19] 赵军宁,杨宗邃,马建中.乙烯基类化合物接枝改性淀粉的研究进展[J].中国皮革,2004,11:15-19
ZHAO Jun-ning, YANG Zong-xi, MA Jian-zhong. Research progress in graft modification of vinyl compounds [J]. China Leather, 2004, 11: 15-19
- [20] 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: 17-21
PAN Song-han, WANG Zhen-zhi, WANG Zhen, et al. Study on graft copolymerization of starch-acrylamide initiated by manganese salt [J]. Polymer Science and Engineering, 1991, 4: 17-21
- [21] 梅小峰,朱谱新,吴大诚.过硫酸钾引发淀粉与丙烯酸丁酯的接枝共聚[J].纺织导报,2005,2:70-72,80
MEI Xiao-feng, ZHU Pei-xin, WU Da-cheng. Graft copolymerization of starch and butyl acrylate initiated by potassium persulfate [J]. Textile Review, 2005, 2: 70-72, 80
- [22] 商菊清,黄可龙,刘素琴.改性淀粉的交联度和红外光谱性质的研究[J].当代化工,2003,3:132-134,155
SHANG Ju-qing, HUANG Ke-long, LIU Su-qin. Study on the crosslinking degree and infrared spectral properties of modified starch [J]. Contemporary Chemical Industry, 2003, 3: 132-134, 155
- [23] 李蕾,王光华,李文兵,等.淀粉接枝聚丙烯酰胺的结构研究[J].应用化工,2006,3:213-216
LI Lei, WANG Guang-hua, LI Wen-bing, et al. Study on the structure of starch grafted polyacrylamide [J]. Applied chemical industry, 2006, 3: 213-216
- [24] 周雪.羟丙基及辛烯基琥珀酸复合改性淀粉的制备及性质研究[D].广州:华南理工大学,2012
ZHOU Xue. Preparation and characterization of compound modified starches with hydroxypropyl and octenyl succinate anhydride [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012
- [25] 刘培丽.羧甲基淀粉接枝聚丙烯酰胺的合成反应及应用研究[D].郑州:郑州大学,2012
LIU Pei-li. Synthesis and application of carboxymethyl starch grafted polyacrylamide [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012
- [26] 尚小琴,赖雅平,陈展云,等.淀粉丙烯酰胺表面控制反应机理及接枝产物结构表征[J].化工学报,2007,8:2110-2114
SHANG Xiao-qin, LAI Ya-ping, CHEN Zhan-yun, et al. Surface control reaction mechanism of starch acrylamide and structural characterization of grafted products [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 8: 2110-2114