

吸收剂量和反应物浓度对淀粉接枝丙烯酰胺 及二甲基二烯丙基氯化铵的影响

遆永周¹ 宋伟强² 吕晓华¹ 邓刚¹ 孟闯¹

¹ (河南省科学院同位素研究所有限责任公司 郑州 450015)

² (河南工业大学 郑州 450007)

摘要 采用水溶液辐射接枝技术,将丙烯酰胺(AM)和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)接枝到淀粉(St)大分子上,制备了 St-AM-DMDAAC 三元共聚物。采用重量法和滴定法研究了吸收剂量及反应物浓度对接枝效果的影响。接枝共聚物的接枝率(G)、接枝效率(E)和产率(Y)随吸收剂量的增加,先增加后下降;与之相反,阳离子化度(CD)和 DMDAAC 的接枝效率(RE)是先下降后上升。反应物浓度高时,接枝参数(包括 G 、 E 、 Y 和 CD 、 RE)值都增大;低浓度时,这些值都减小,而且随浓度改变,变化不明显。

关键词 辐射接枝, 淀粉, 丙烯酰胺, 二甲基二烯丙基氯化铵

中图分类号 L99, TQ311

淀粉(St)是自然界最丰富的生物物质之一,属于天然高分子聚合物,可再生。但由于淀粉的结构和性能特点,在许多情况下需要对淀粉进行物理或化学改性,使其能达到使用要求。将单体接枝到淀粉大分子上,制备接枝淀粉是对淀粉进行改性的重要方法之一。

通过物理方法(如 γ 射线或电子束照射)^[1]或化学方法(如过氧化物引发)^[2-8],可在淀粉大分子链上生成活性点,以单体和活性位点反应形成接枝链,制备阳离子型淀粉。作为一种阳离子型单体,二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)不易接枝到淀粉上,丙烯酰胺(AM)较易在淀粉上接枝。如果同时将 DMDAAC 和 AM 加入接枝体系,则丙烯酰胺单体可作为“桥接剂”,促进二甲基二烯丙基氯化铵在淀粉上的接枝^[9]。已有报道采用化学方法制备 St-AM-DMDAAC 接枝共聚物,但有关使用辐射接枝方法制备 St-AM-DMDAAC 接枝共聚物还未见文献报道。本工作采用重量法和滴定法,研究了不同吸收剂量及不同反应物浓度的 DMDAAC 和 AM 在淀粉大分子链上的接枝效果。

1 实验材料和方法

1.1 主要原料及试剂

玉米淀粉,食品级,河南永昌飞天淀粉糖有限

公司;二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC),工业级,65%水溶液;丙烯酰胺(AM),丙酮,乙酸,硝酸银,铬酸钾,均为分析纯;蒸馏水。

1.2 仪器及设备

恒温水浴箱,索氏抽提器,真空干燥箱,棕色容量瓶,棕色酸式滴定管。⁶⁰Co γ 射线放射源,活度 7.4×10^{15} Bq,河南省科学院同位素研究所。

1.3 辐射接枝工艺

6 g 淀粉溶解于 60 mL 蒸馏水中,85℃糊化 30 min,冷至室温。机械搅拌下,加入 9.8 g AM 和 4.2 g DMDAAC (即淀粉与单体的重量比是 6:14)。搅拌 1 h 使其均匀化。充氮气排除空气,密闭封口,置于辐照室内辐照。产物用乙醇沉淀、洗涤,60℃真空干燥至恒重,得到粗品,研磨成粉。

为考察反应物浓度对接枝效果的影响,将 6 g 淀粉溶解于不同体积的蒸馏水中,糊化后与 7 g AM 和 7 g DMDAAC 混合,重复上述步骤,辐照 3 kGy。

1.4 接枝共聚物分析方法

1.4.1 重量法 取粗品,用滤纸包好,置于索氏抽提器内,用体积比为 1:1 的丙酮/冰乙酸混合溶剂抽提。50℃真空干燥至恒重,得到纯化的淀粉/季

河南省中小企业创新基金(082203210050)资助

第一作者:遆永周,男,1965年11月出生,1987年毕业于南开大学,放射化学专业,研究员

通讯作者:宋伟强,Email:swq988@126.com

收稿日期:初稿 2011-09-05,修回 2011-11-04

铵盐/丙烯酸胺接枝共聚物。采用下列式子进行相关计算:

$$\text{产率 } Y = \frac{W_{\text{graft}}}{W_{\text{starch}} + W_{\text{AM}} + W_{\text{DM}}} \times 100\%$$

$$\text{总接枝率 } G = \frac{W_{\text{graft}} - W_{\text{starch}}}{W_{\text{starch}}} \times 100\%$$

$$\text{总接枝效率 } E = \frac{W_{\text{graft}} - W_{\text{starch}}}{W_{\text{AM}} + W_{\text{DM}}} \times 100\%$$

式中, W_{starch} 为淀粉的重量, 6 g; W_{AM} 为丙烯酰胺单体的重量; W_{DM} 为二甲基二烯丙基氯化铵单体的重量; W_{graft} 为抽提后样品的干重; W_{crude} 为提纯前样品的干重。

1.4.2 滴定法 准确称取纯制的样品 $W_{\text{接枝}}$, 溶解到一定量去离子水中(可以适当加热), 硝酸银溶液作为滴定液, 铬酸钾作为指示剂, 用化学滴定方法测定氯离子含量。采用下式计算阳离子化度:

$$CD = M \times \frac{0.05 \times (V - V_0)}{1000 W_{\text{接枝}}} \times 100\%$$

式中, M 为 DMDAAC 的分子量; 0.05 为硝酸银标准溶液的浓度, mol/L; V 为消耗硝酸银标准溶液的体积, mL; V_0 为空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积, mL; $W_{\text{接枝}}$ 为样品的质量, g。

根据阳离子度, 折合成 DMDAAC 的量, 用下式计算 DMDAAC 的接枝效率 RE:

$$RE = \frac{20CD}{W_{\text{DM}}} \times 100\%$$

2 结果和讨论

2.1 辐照剂量对总接枝效果的影响

在以前研究中发现, 采用水溶液辐射接枝技术制备 St-g-(DMDAAC-co-AM) 时, 如果保持辐照剂量不变(3 kGy) 和淀粉与单体总质量之比(6:14) 恒定, 只改变两种单体的重量比 $W_{\text{AM}}:W_{\text{DM}}$, 随着 $W_{\text{AM}}:W_{\text{DM}}$ 增加, 共聚物阳离子化度的变化总趋势是逐渐下降的, 而根据阳离子化度计算出的 DMDAAC 接枝效率在 $W_{\text{AM}}:W_{\text{DM}}$ 等于 1.86 时达到最大值 94.4%。此外, 通过重量法研究表明, 共聚物产率、总接枝率和两种单体的总接枝效率都随着 $W_{\text{AM}}:W_{\text{DM}}$ 增加而提高^[10]。

为进一步研究辐照剂量对接枝效果的影响, 辐照剂量在 1.0—5.0 kGy 范围内改变, 而淀粉和单体

的重量比固定为 St/AM/DMDAAC=6:9.8:4.2, 根据重量法测定的接枝率、单体接枝效率和产率随剂量的变化如图 1 所示。由图 1 可见, 在 1—4 kGy 范围内, 产物的接枝率、单体接枝效率和产率都随着吸收剂量的增加先上升而后下降, 而在 5 kGy 时出现较高值, 分别达到 172%、74% 和 82%。

据分析, 接枝产物的重量与两方面因素有关, 一方面是单体在淀粉大分子链上接枝而使重量增加, 另一方面是因淀粉辐射降解而使较多的可溶性成分进入水中, 从而造成重量降低。在本实验条件下, 这两方面因素应该同时存在。

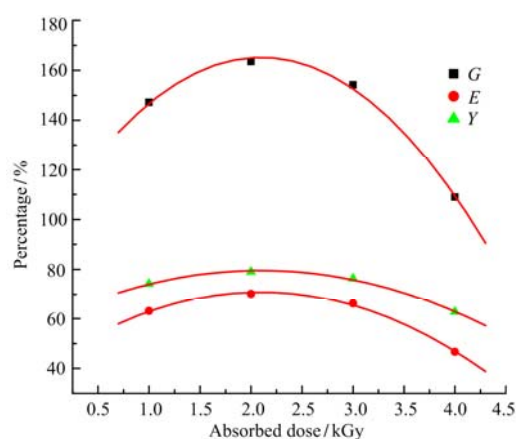


Fig.1 Effect of absorbed dose on grafting ratio (G), grafting efficiency of monomers (E) and yield of starch copolymer (Y)

在水溶液中, 淀粉在高能射线作用下会同时发生辐射降解、辐射交联以及单体在淀粉大分子链上的接枝反应。淀粉的辐射降解和辐射交联相比, 辐射降解占优势, 总体表现为辐射降解。辐射降解的结果使淀粉可溶性成分增加, 但单体在大分子上的接枝又使其重量上升。在低剂量范围内, 剂量增加提高了在淀粉大分子链上形成的活性点的数量, 相应地会引发更多的单体在其链上接枝。因而在这个剂量范围内, 采用重量法得到的各接枝参数都随着剂量增加而提高。

如果进一步提高剂量, 由于在低剂量时单体几乎都参与聚合(包括接枝共聚和非接枝共聚)了, 游离的单体很少, 因而通过单体接枝使产物重量提高的幅度开始小于辐射降解使产物重量下降的幅度, 采用重量法得到的各接枝参数会随着剂量增加而下降。降解形成的低分子量部分在溶剂或提取液中的溶解度高, 尤其是这部分链段上接枝有 AM/DMDAAC 接枝链时更易于进入溶剂或提取液中而被除去^[11]。

在 5 kGy 时接枝参数之所以出现高值, 可能是由于辐射导致接枝链和均聚物链之间发生联接造成的。丙烯酰胺水溶液辐射聚合时往往形成凝胶。形

成凝胶的原因在于, 在聚合物过程中丙烯酸单体参加亚胺化而在分子链上形成悬挂双键, 该悬挂双键引发增长会导致形成交联结构^[12]。

2.2 辐照剂量对产物阳离子化度和 DMDAAC 接枝效率的影响

采用化学滴定方法得到的接枝共聚物阳离子化度 (CD) 以及根据阳离子化度计算出的 DMDAAC 的接枝效率 (RE), 随吸收剂量的变化情况如图 2 所示。对比图 1 和图 2 可以看出, CD 和 RE 对吸收剂量的依赖性与 G 、 E 和 Y 对吸收剂量的依赖性几乎是相反的, CD 和 RE 随着剂量的增加而下降, 随后又上升。

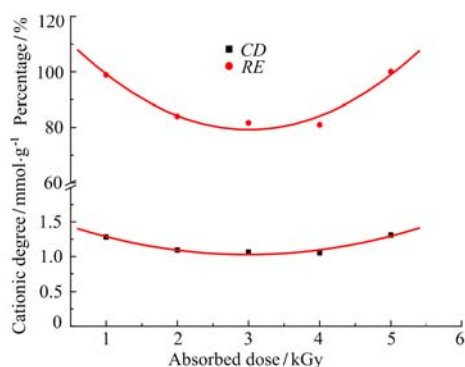


Fig.2 Effect of absorbed dose on cationic degree (CD) and grafting efficiency of DMDAAC (RE)

G 、 E 和 Y 是采用重量法测定的, 反映的是 AM 和 DMDAAC 两种单体总的接枝效果; 而 CD 和 RE 是采用滴定法测定的, 反映的是 DMDAAC 一种单体的接枝效果。在低剂量范围内, CD 和 RE 随剂量增加而降低的原因可能在于, 淀粉降解形成的低分子量部分, 其链段上接枝有较多的 DMDAAC 链节时更易于进入溶剂或提取液中而被除去。剂量进一步提高, CD 和 RE 增加, 其可能原因在于 AM/DMDAAC 接枝链的辐射交联效应。在稍低剂量下由于淀粉主链断链形成的低分子量部分, 由于其链段上接枝的 AM/DMDAAC 接枝链进行辐射交联, 而被重新结合到淀粉接枝共聚物中, 剂量越高交联度越高, CD 和 RE 增加随之而增加。

2.3 反应物浓度对接枝效果的影响

无论是淀粉的化学法接枝或是辐射法接枝, 都有干法、半干法和湿法等多种工艺, 不同工艺各有优缺点。这些工艺的根本差别在于反应物浓度不同, 导致接枝反应速率、淀粉接枝率、单体接枝效率、接枝链长短、接枝点在体系中的分布均匀程度等出现变化。为研究在一定辐射剂量下, 反应物浓度对

接枝效果的影响, 将淀粉和单体的总量确定为 $St/AM/DMDAAC=6:7:7$, 辐照 3 kGy, 淀粉糊化所用蒸馏水的体积对 G 、 E 和 Y 的影响如图 3 所示。

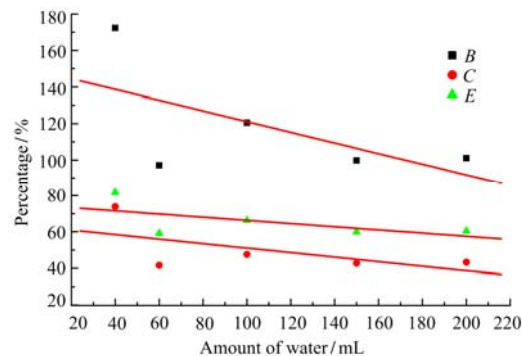


Fig.3 Effect of amount of water on grafting ratio (G), grafting efficiency (E) and yield of starch copolymer (Y)

溶剂量为 40 mL 时反应物浓度最大, 产物的接枝率、单体总的接枝效率以及产率都较高。溶剂量在 60 mL 至 120 mL, 接枝率、单体总的接枝效率以及产率都较低, 而且相差不大。反应物浓度高时, 淀粉和接枝单体的浓度都高, 这样在淀粉大分子链上形成的活性点与游离单体很容易相互接近, 并引发聚合, 因而接枝率、单体总的接枝效率以及产率都高^[13,14]。

图 4 所示的是反应物浓度对产物阳离子化度 (CD) 和 DMDAAC 接枝效率 (RE) 的影响。由图 4 可见, 随着溶剂量增加或者说反应物浓度减小, CD 和 RE 下降。溶剂量超过 100 mL 后, CD 和 RE 相差不大。

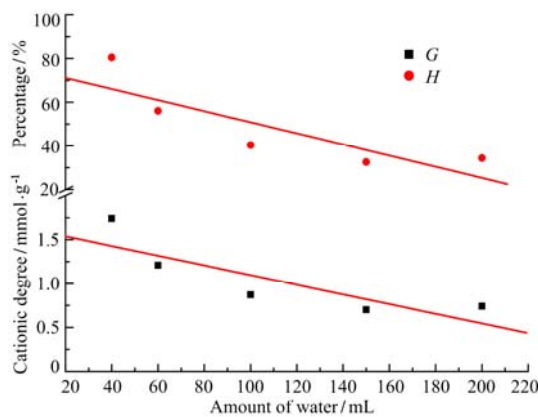


Fig.4 Effect of amount of water on cationic degree (CD) and grafting efficiency of DMDAAC (RE)

3 结论

(1) 在 1—4 kGy 范围内, 淀粉接枝 AM 和 DMDAAC 的接枝率、接枝效率和接枝物产率随着吸收剂量的增加, 先上升而后下降; 与此相反, 接

枝共聚物的阳离子度和 DMDAAC 的接枝效率则随着吸收剂量的增加, 先下降而后上升。而在 5 kGy 时, 接枝参数值都比较高。这说明, 在较低剂量下可以得到高阳离子化度的接枝淀粉, 提高剂量对得到较高阳离子度的接枝淀粉并不是总有益的。要得到接枝率、产率和阳离子化度均高的接枝淀粉, 需要提高辐照剂量(如 5 kGy)。

(2) 提高反应物浓度有利于得到高接枝率、产率、单体转化率和阳离子化度的接枝淀粉, 另外也有利于提高生产效率, 降低成本。

参考文献

- 1 汤月华, 石婷婷, 王晓广, 等. ^{60}Co γ 共辐射阳离子接枝淀粉的制备. 纺织学报, 2009, **30**(7): 65-68
TANG Yuehua, SHI Tingting, WANG Xiaoguang, *et al.* Preparation of cation grafted starch by ^{60}Co γ -irradiation. J Tex Res, 2009, **30**(7): 65-68
- 2 Liu Q X, Li J L, Xu W C. Preparation and propeties of cationic starch with high degree of substitution. Mater Sci Forum, 2011, **663-665**: 1264-1267
- 3 Liu Q X, Li J L, Xu W C. Preparation and application of starch-acrylamide-diallyl dimethyl ammonium chloride graft copolymer. Mater Sci Forum, 2011, **675-677**: 403-406
- 4 鲁娇, 彭勃, 李明远, 等. 阳离子淀粉改性絮凝剂的合成及性能评价. 中国石油大学学报(自然科学版), 2009, **33**(1): 127-130, 135
LU Jiao, PENG Bo, LI Mingyuan, *et al.* Synthesis and performance evaluation of cationic flocculants modified from starch. J Chin Univ of Pet, 2009, **33**(1): 127-130, 135
- 5 宋辉. 季铵盐淀粉基强阳离子高分子聚合物的制备及应用. 应用化工, 2010, **39**(6): 870-873
SONG Hui. Preparation and application of quaternary ammonium type strong cationic high molecular polymer with starch. Appl Chem Ind, 2010, **39**(6): 870-873
- 6 马喜平, 邵定波, 王纾, 等. 淀粉-DMDAAC 接枝共聚物的研究. 西南石油学院学报, 1998, **20**(4): 75-77, 4
MA Xiping, SHAO Dingbo, WANG Shu, *et al.* Study on graft co-polymer of dimethyldialyl ammonium. J Sout Pet Institute, 1998, **20**(4): 75-77, 4
- 7 达超超, 闫沙沙, 赵亚洲, 等. S-DMDAAC-AM 阳离子型高分子絮凝剂的合成及性能研究. 化工技术与开发, 2011, **40**(3): 1-3, 13
DA Chaochao, YAN Shasha, ZHAO Yazhou, *et al.* Synthesis of S-DMDAAC-AM cationic flocculants and properties. Tech & Dev Chem Ind, 2011, **40**(3): 1-3, 13
- 8 范宏, 陈卓. 淀粉/DMDAAC-AM 接枝共聚物的合成及表征. 高分子材料科学与工程, 2002, **18**(5): 62-65
FAN Hong, CHEN Zhuo. The synthesis and characterization of starch-DMDAAC-AM graft copolymer. Poly Mat Sci Eng, 2002, **18**(5): 62-65
- 9 胡子恒, 张黎明. 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. 中山大学学报(自然科学版), 2001, **40**(1): 51-53, 57
HU Ziheng, ZHANG Liming. Study of water-soluble polysaccharose I. Graft Copolymerization of starch with acrylamide and dimethyldialyl anunonium chloride. Acta Sci Nat Uni Sun, 2001, **40**(1): 51-53, 57
- 10 逯永周, 吕晓华, 宋伟强, 等. 单体配比对淀粉/DMDAAC-AM 辐射接枝的影响. 辐射研究与辐射工艺学报, 2011, **29**(6): 336-340
TI Yongzhou, LÜ Xiaohua, SONG Weiqiang, *et al.* Effect of the mass ratio of irradiation graft copolymerization of starch and mixtures of DMDAAC and AM. J Radiat Res Radiat Process, 2011, **29**(6): 336-340
- 11 Hofreiter B T. Amylose graft polymers made by ^{60}Co γ -irradiation. J Appl Polym Sci, 1977, **21**(3): 761-772
- 12 唐康泰, 孙吕维, 张自成. 丙烯酰胺水溶液辐射聚合过程中聚合物交联反应机理的探讨. 广东化工, 1989, **15**(2): 17-22
TANG Kangtai, SUN LÜwei, ZHANG Zicheng. Investigation on the cross-linking mechanism during the radiation polymerization of acrylamide in Aqueous solution. Guangdong Chemical Industry, 1989, **15**(2): 17-22
- 13 Fanta G F, Burr R C, Doane W M. Graft polymerization of acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid onto starch. J Appl Polym Sci, 1979, **24**(9): 2015-2023
- 14 Reyes Z, Rist C E, Russell C R. Grafting vinyl monomers to starch by ceric ion. I. Acrylonitrile and acrylamide. J Polym Sci Chem, 1966, **4**(5): 1031-1043

Effects of absorbed dose and reactant concentration on graft copolymers of starch/AM/DMDAAC

TI Youzhou¹ SONG Weiqiang² LÜ Xiaohua¹ DENG Gang¹ MENG Chuang²

¹(Isotope Institute Co. Ltd., Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450015, China)

²(Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

ABSTRACT Starch graft copolymers were prepared from AM/DMDAAC by radiation grafting method in water media, and the resulting copolymers were analyzed by weight measurement and titration method. It was found that grafting ratio and grafting efficiency increased and then decreased with increasing absorbed doses meanwhile cationic degree and grafting efficiency of DMDAAC decreased and then increased with increasing absorbed doses. All of grafting ratio, grafting efficiency of total monomers, cationic degree and efficiency of DMDAAC were high at high reactant contents and low at low reactant contents in the polymerization recipe at absorbed dose of 3 kGy by use of 6:7:7 (w/w/w) ratio with starch:AM:DMDAAC.

KEYWORDS Radiation grafting, Starch, Acrylamide, Dimethyl dially ammonium chloride

CLC TL99, TQ311