

苗宗成, 张永明, 张东霞, 等. 基于丙烯酸接枝淀粉微球的制备及表征[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(8): 264–266.

基于丙烯酸接枝淀粉微球的制备及表征

苗宗成, 张永明, 张东霞, 霍小平, 王登武

(西京学院基础部, 陕西西安 710123)

摘要: 为了获得粒度更加均一的淀粉微球, 并降低淀粉微球的水溶胀性, 提高淀粉微球的应用效果和应用领域, 采用丙烯酸接枝淀粉制备出一种新型的淀粉微球。丙烯酸的钠盐与环氧氯丙烷反应, 生成含有可聚合双键的环氧活性中间体, 利用活性环氧基团与羟基的开环加成反应, 将双键接枝到淀粉分子上, 通过后续的悬浮自由基聚合制备了这种新型的淀粉基微球, 着重探讨了丙烯酸与环氧氯丙烷用量、环氧中间体的反应时间、聚合反应温度对微球平均粒径的影响, 所获得的微球使用傅里叶变换红外光谱仪进行特性基团表征。

关键词: 淀粉; 丙烯酸; 环氧氯丙烷; 聚合; 微球

中图分类号: O636.1⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2013)08–0264–02

作为农业主要产物, 淀粉随着人类的发展而发展, 人类也一直非常重视淀粉在农业、工业和科学技术等领域的应用^[1]。天然淀粉主要包括谷类淀粉、薯类淀粉和豆类淀粉, 也有其他来源的淀粉, 如以菱粉、藕粉、荸荠、橡子、百合、慈姑、西米等为原料加工成的淀粉^[2]。淀粉微球属于淀粉衍生物, 淀粉衍生物是由天然淀粉经化学、物理等方法进行深加工改性而成的, 通常比天然淀粉具有更优良的性质^[3–4]。淀粉基微球具有优良的生物降解性和生物相容性, 对环境和生物体没有任何毒性, 是一种理想的功能性材料^[5–7]。有研究表明, 淀粉基微球在负载药物^[8]、负载催化剂^[9]、吸附有机化合物^[10]及调节水溶液 pH 值^[11]等领域均表现出独特的性能。

本研究结合前沿科学发展的需求, 通过一种新的方法制备出一种全新的淀粉基微球, 这种方法在国内外的文献中均未见报道。首先丙烯酸与环氧氯丙烷反应制备带有双键的环氧活性中间体, 随后利用环氧基团与淀粉分子中的羟基进行开环加成反应, 可实现对淀粉分子的接枝, 最后通过悬浮自由基聚合制备出这种新型的淀粉基微球。研究过程中对影响微球形成过程的影响因素, 如丙烯酸的中和度、丙烯酸的使用量、引发剂使用量等进行详细的探讨, 获得制备这种淀粉基微球的最佳合成工艺, 并通过傅里叶变换红外光谱对所制备的微球进行特征基团的表征。

1 材料与方法

1.1 试验材料

可溶性淀粉(ST)购自四川省彭州市军乐化工厂; 丙烯酸、氢氧化钠、环氧氯丙烷、Span60、环己烷、Tween60、亚硫酸氢钠、过硫酸胺、乙酸乙酯、无水乙醇等试剂购自陕西和平化玻有限公司, 以上均为分析纯试剂, 使用前未经进一步纯化。

1.2 制备方法

收稿日期: 2013–01–15

基金项目: 西京学院科研基金(编号: XJ120230); 陕西省教育厅科研项目(编号: 12JK1074)。

作者简介: 苗宗成(1979—), 男, 山东青岛人, 博士, 讲师, 主要从事天然高分子材料改性研究。E-mail: miaozongcheng@163.com。

准确量取 1 mol 丙烯酸钠加入到反应容器中, 加入环氧氯丙烷 0.9 mol, 于 25 °C 条件下搅拌反应 8 h。然后, 继续向反应容器中加入 10 g 可溶性淀粉和 20 mL 蒸馏水, 保持 25 °C 条件下搅拌反应 24 h。反应结束后, 向容器中加入 20 mL 环己烷、0.4 g Span60 和 0.2 g Tween60, 搅拌均匀后, 加入引发剂亚硫酸氢钠和过硫酸胺, 于 70 °C 下进行聚合反应。离心分离出的固体产物, 依次用乙酸乙酯、无水乙醇洗涤 3 次, 干燥后得到固态淀粉微球成品。反应方程式如图 1 所示。

1.3 淀粉微球粒度分布的测定

使用 SKC–2000 型粒度分析仪测定微球平均粒径和粒度分布, 溶剂为无水乙醇。

2 结果与分析

2.1 丙烯酸与环氧氯丙烷的用量对微球平均粒径的影响

丙烯酸和环氧氯丙烷作为 2 个重要的反应原料, 对最终产物微球的粒径有重要的影响。过多的丙烯酸用量, 导致余富的丙烯酸在后续的聚合过程中自身聚合成球, 形成反应体系中的杂质, 需要作进一步的纯化处理。而且, 丙烯酸的自聚消耗一定量的引发剂, 造成引发剂用量不足, 这是导致最终产物微球粒径过大的重要影响因素。同样, 环氧氯丙烷用量过多, 游离的环氧氯丙烷会与淀粉分子发生接枝作用, 在后续的反应中发生水解作用, 生成含有 2 个羟基的 1,2–二丙基醇, 这会导致微球的亲水性急剧增加, 溶胀性能超出预期的理想值。因此, 适合的丙烯酸和环氧氯丙烷用量为制备淀粉基微球的重要因素。由图 2 可知, 当丙烯酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 0.9 时, 可获得平均粒径为 35 μm 左右的淀粉基微球, 摩尔比较高或较低, 均对平均粒径带来负面影响。

2.2 丙烯酸与环氧氯丙烷反应时间对微球平均粒径的影响

丙烯酸与环氧氯丙烷反应时间(即环氧活性中间体生成反应的时间)对微球粒径的影响主要表现在 2 个方面: 一是反应时间过短, 体系中会游离大量的反应原料, 在后续的接枝、聚合过程中, 过量的丙烯酸与环氧氯丙烷会带来大量负面的影响; 二是反应时间过长, 投料时过量的环氧氯丙烷会进一步与环氧中间体发生反应, 消耗环氧中间体, 导致不能发生有效的后续接枝聚合反应。由图 3 可知, 最佳的反应时间为 8 h。

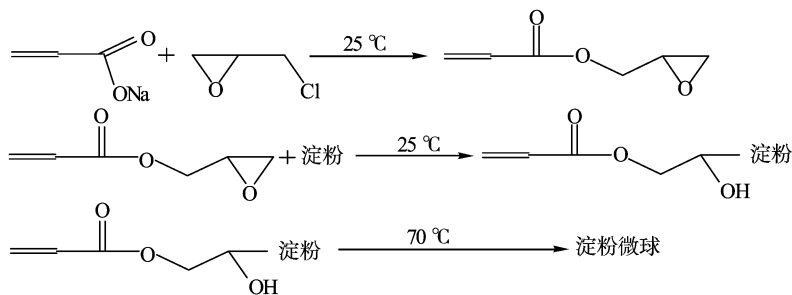


图1 微球的制备方法

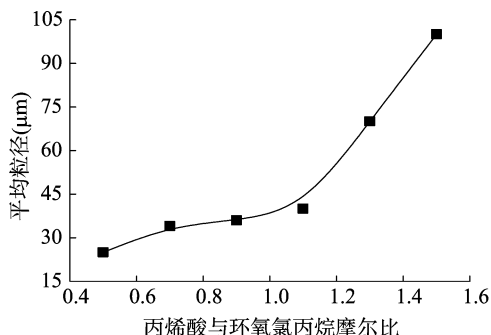


图2 丙烯酸与环氧氯丙烷摩尔比对微球平均粒径的影响

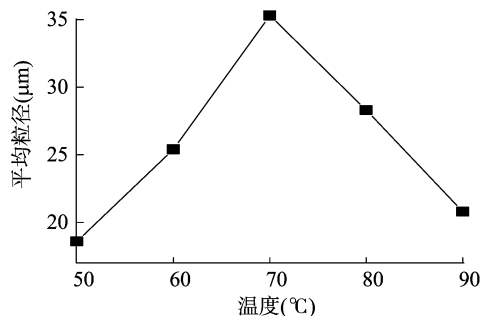


图4 接枝聚合反应温度对微球平均粒径的影响

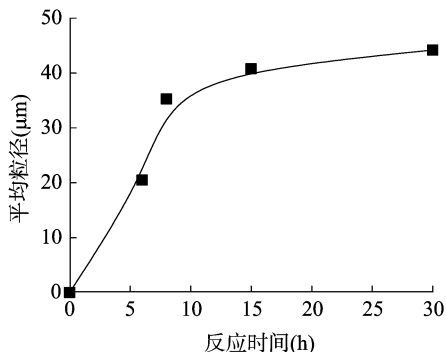


图3 环氧中间体生成的反应时间对微球平均粒径的影响

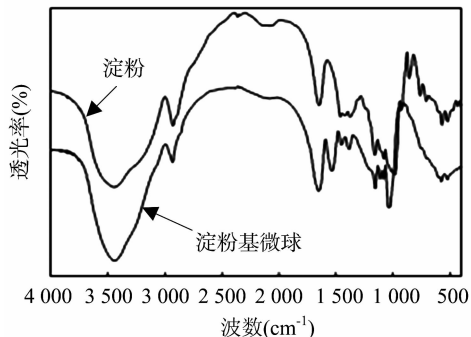


图5 可溶性淀粉与淀粉基微球的红外光谱

2.3 聚合反应温度的对微球平均粒径影响

反应温度对接枝聚合反应尤其是微球的平均粒径有很大的影响,本试验采用的引发剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是一种高效且活化能力较低的引发剂,升高温度,引发剂的分解速率加快,促进接枝共聚反应的进行。温度较低时,接枝聚合的速率较慢,可聚合单体不能形成有效的交联网络结构形成微球;温度过高时,链引发、链转移、链终止的反应速率均增大,可能导致接枝反应概率下降,链转移的可能性增加,形成较多低分子量的均聚物,而且温度过高会引起暴聚,导致微球的粒径分散不均匀。由图4可知,反应温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 最佳。

2.4 红外光谱

淀粉晶形、淀粉链的构象以及螺旋结构对淀粉的FT-IR谱图的影响十分敏感,因此FT-IR光谱是分析鉴定微球分子结构及相关性质的有效方法之一。使用德国布鲁克公司的红外光谱仪对所制备的淀粉基微球进行红外吸收测定,将微球与KBr混匀,压片后测定,结果如图5所示。

由图5可知,微球与原料淀粉均在 3500 cm^{-1} 处出现强而宽的一OH伸缩振动吸收带,这种特征频率的出现与变化和醇羟基的存在以及彼此之间氢键的形成与消除有关。生成

淀粉基微球使一OH的氢键缔和作用减弱,所以微球的吸收峰峰形变窄、吸收强度增大并略向高频区位移。出现在 $2928, 2927\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于淀粉葡萄糖单元中的C—H伸缩振动, $1383, 1384\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是C—H的面内变形振动所致, 1154 cm^{-1} (微球)和 1162 cm^{-1} (淀粉)处的吸收峰归属于C—C的伸缩振动, 1109 cm^{-1} (微球)和 1082 cm^{-1} (淀粉)处的吸收峰分别与C—O—C的伸缩振动有关, 1140 cm^{-1} (微球)和 1050 cm^{-1} (淀粉)处的吸收峰是C—OH的伸缩振动所致,说明所制备淀粉基微球的生成并未使淀粉分子的基本结构单元发生明显的变化。

3 结论

采用接枝、悬浮自由基聚合制备了一种新型的淀粉基微球,根据微球的成球过程,讨论影响微球平均粒径的因素,如丙烯酸和环氧氯丙烷的用量、环氧中间体生成的反应时间、接枝聚合反应温度。本研究发现,当丙烯酸和环氧氯丙烷的摩尔比为0.9、环氧中间体生成的反应时间为8 h、接枝聚合反应温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,可获得平均粒径为 $35\text{ }\mu\text{m}$ 左右的淀粉基微球。

胡华宇,罗袁伟,张燕娟,等. 木薯酒糟机械活化固相醋酸酯化改性研究[J]. 江苏农业科学,2013,41(8):266-268.

木薯酒糟机械活化固相醋酸酯化改性研究

胡华宇¹, 罗袁伟¹, 张燕娟², 覃宇奔¹, 蒋 婷¹, 黄祖强¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 2. 广西化工研究院, 广西南宁 530001)

摘要:以木薯酒糟为原料、醋酸酐为酯化剂,在自制的搅拌球磨机中对木薯酒糟进行机械活化固相醋酸酯化改性。研究了醋酸酐用量、氯化锌用量、反应温度、反应时间等因素对木薯酒糟醋酸酯化产物增重率的影响,并采用红外光谱对酯化的木薯酒糟进行表征。结果表明:在反应时间 2.0 h、反应温度 80 ℃、氯化锌占木薯酒糟质量分数 30%、醋酸酐与木薯酒糟质量比为 3:1 条件下,所制得产物的增重率为 96.58%。红外光谱表明改性酒糟出现了酯化特征吸收峰,说明酒糟已经成功酯化。

关键词:机械活化;木薯酒糟;醋酸酐;酯化反应

中图分类号: TS215 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)08-0266-03

天然纤维的热塑性转化研究起于 20 世纪 80 年代对木粉的热塑性转化研究^[1]。为充分利用废弃木材,同时避免木制品吸湿、变形、腐蚀等缺陷,研究学者探讨了纤维类原料的热塑性转化方法,主要为酯化与醚化^[2-3]。但纤维素内部结晶度高,分子内氢键作用强,羟基活性低很难参与反应^[4],因此需对纤维素进行改性预处理。常见的预处理方法有化学(酸、碱、有机溶剂)预处理、高温辐射、臭氧处理、生物酶处理等^[5-6]。

机械活化是固体颗粒物质在摩擦、碰撞、冲击、剪切等机械力作用下,使晶体结构及物化性能发生改变,使部分机械能转变成物质的内能,从而引起固体的化学活性增加^[7-8]。本研究发

现,在机械力作用下,纤维素紧密的颗粒表面及晶体结构受到破坏,缔合氢键断开,无定形区增加,有效提高其化学反应活性^[9-10]。由此,考虑将机械活化应用到纤维素改性反应中。

木薯酒糟是工业木薯酒精生产的副产物,其粗纤维含量接近 80%,主成分为纤维素、半纤维素、木素,另含有少量的粗蛋白。木薯酒糟除部分用于生物饲料、生产包装用材料、锅炉燃料外,其余当作废物弃掉,综合利用率很低,既造成生物质浪费,也造成环境污染^[11-12]。本试验以木薯酒糟为原料,以醋酸酐为酯化剂,以搅拌球磨机为强化设备,采用边活化边反应的方法对酒糟进行固相酯化,以产品增重率为评价指标,探讨机械活化反应时间、反应温度、酯化剂用量、催化剂等因素对酯化效果的影响。

1 试验材料与方法

1.1 主要材料及试剂

木薯酒糟(广西农垦明阳生化集团股份有限公司生产);氯化锌、醋酸酐、无水乙醇(均为分析纯,西陇化工股份有限公司生产)。

1.2 仪器与设备

101A-2B 型电热鼓风干燥箱(上海试验仪器厂);AB204-N 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);

收稿日期:2013-01-28

基金项目:国家自然科学基金(编号:51163002);广西科学研究与技术开发项目(编号:桂科攻 11107022-8);南宁市科学研究与技术开发项目(编号:201106002A);广西大学研究生创新项目(编号:GXU11T32532)。

作者简介:胡华宇(1972—),男,广西南宁人,硕士,副教授,主要从事纤维化学加工与应用研究工作。E-mail: yuhuah@163.com。

通信作者:黄祖强,博士,教授,博士生导师。E-mail: huangzq@gxu.edu.cn。

参考文献:

- [1] 包锦渊,李军乔,韦梅琴,等. 藏药藏麻中直链淀粉和支链淀粉含量的测定[J]. 江苏农业科学,2012,40(3):281-283.
- [2] 郑 义,陆维忠,马鸿翔. 植物淀粉生物合成的研究进展[J]. 江苏农业科学,2009(6):13-16.
- [3] 谭义秋. 羧甲基淀粉的合成及应用研究进展[J]. 江苏农业科学,2009(4):291-293.
- [4] 韩立宏,刘立红. 马铃薯淀粉基高吸水树脂的微波干法合成研究[J]. 江苏农业科学,2009(5):242-243.
- [5] Miao Z C, Wang L, Ma S D, et al. Novel functional material of starch microsphere and the adsorption properties for divalent nickel[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2011, 21(4):832-835

- [6] Li Z J, Miao Z C, Wang L, et al. Preparation and adsorption performance of starch microspheres toward Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} [J]. Iranian Polymer Journal, 2008, 17(10):735-744.
- [7] Miao Z C, Li Z J, Deng D, et al. Novel crosslinked starch microspheres as adsorbents of Cu^{2+} [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(1):487-490.
- [8] 李仲谨,田晓静,杨 威,等. 可降解淀粉微球负载茶碱的研究[J]. 食品科技,2011,36(1):211-215.
- [9] 苏秀霞,杨祥龙,诸晓峰,等. 新型材料淀粉微球对 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的吸附机理研究[J]. 环境工程学报,2010,4(3):492-496.
- [10] 李仲谨,丁金皓,杨 威,等. 交联淀粉微球对对硝基苯酚的吸附行为及机理研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(5):2851-2854.
- [11] 李仲谨,王培霖,丁金皓. 多孔淀粉微球对 OH⁻ 的吸附性能及动力学研究[J]. 食品科技,2011,36(2):233-237.