

淀粉-丙烯腈接枝共聚体水解产物的结构表征

赵新 刘钧臣 陈芝平

(中国科学院新疆物理研究所)

摘要 本文用元素分析、红外光谱、X射线衍射和扫描电镜等手段,对 γ 射线和四价铈盐分别引发并制备的淀粉-丙烯腈接枝共聚体水解产物,进行了其大分子聚集态结构的研究。结果表明,尽管它们的引发方式不同,但在其聚集态内部,由于接枝侧链的“搭桥”,都存在着大小不同的孔洞,呈现无规交联结构,并在其大分子链中都含有 $-\text{COONa}$ 基团和 $-\text{CONH}_2$ 基团,它们分别在 1400 cm^{-1} 和 1652 cm^{-1} 带存在着较强的红外吸收。这些结构特征与产物的吸水性能相关。

关键词 淀粉-丙烯腈接枝共聚体的水解产物; γ 辐射引发;大分子聚集态结构;吸水性淀粉材料。

引言

G. F. Fanta^[1~3]等人最早用四价铈盐引发体系,使淀粉与丙烯腈接枝共聚,再经水解,制备出了淀粉系的高级吸水性材料。由于这种材料能够吸收自身重量数百倍的去离子水,因而引起了人们的极大兴趣。我们分别采用 γ 射线和四价铈盐的引发体系,也制出了这种高吸水性材料。为了探讨不同引发体系对材料结构的影响,以及由此引起的吸水性能的变化。进一步改进辐射引发体系的工艺条件,我们采用元素分析、红外光谱、X射线衍射和扫描电镜等分析手段,对不同引发体系制备的淀粉系吸水材料,进行了聚集态结构的研究。

实验部分

1. 样品

本文研究的样品共三种,其制备方法分述如下:

(1) 辐射法接枝共聚样品 I 的制备 淀粉作为本体系的接枝基体,其胶化与否,直接影响到接枝侧链分子量的增长及接枝频率。为此,我们将定量的玉米淀粉与蒸馏水加入三颈瓶中,在氮气保护下搅拌,升温至 80°C ,保温半小时,进行淀粉的胶化处理。经胶化处理的淀粉和丙烯腈单体,组成接枝共聚体系,在室温下,用 ^{60}Co γ 射线辐射引发,进行共辐照接枝共聚反应。剂量为 $6 \times 10^5\text{ rad}$,剂量率为 $6 \times 10^6\text{ rad/h}$ 。接枝共聚体系除去未接枝的淀粉和均聚物后,接枝共聚物再经 90°C 碱水解,制成接枝共聚体水解产物。

(2) 辐射法接枝共聚样品 II 的制备 除了玉米淀粉未经胶化处理外,其余条件同样品 I 的制备。

(3) 化学法接枝共聚样品的制备 经胶化处理的玉米淀粉与丙烯腈单体组成接枝共聚体系,在室温和氮气保护下,用四价铈盐引发接枝共聚反应。接枝共聚体系除去均聚物后,再经 90°C 碱水解制成接枝共聚体水解产物。

2. 仪器及测试方法

(1) 元素自动分析仪:日本柳本公司 MT-3 型;工作条件为:燃烧温度 1050°C ,燃烧时间为 5 min ;(2) 红外分光光度计:日本 IR-27 G 型, KBr 压片,全扫描;(3) X-射线衍射仪:国产 Y-3 型衍射仪,工作条件:辐射 $\text{CuK}\alpha$,管压为 32 kV ,管流为 20 mA ,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$,放大倍数为16倍,时间常数为10,量程为 4×10^3 ,基压为 1.2 V ,闪烁计数器纸速为 8 mm/min 。

2 θ 从 11°~35°。(4) 电子显微镜: 美国 AMRAY 公司生产 AMRAY-1000 型扫描电镜观察拍照, 工作电压为 30 kV。

结果和讨论

1. 样品的元素分析和吸水性能

样品的接枝率和主要元素含量及吸水性能如表 1 所示。水(蒸馏水)保持率: 用 100 目/时筛网滤过法测定, 以 g/g 表示。

表 1 三种淀粉-丙烯腈接枝共聚体水解产物的性能
Table 1. The property of three hydrolyzed graft copolymers of acrylonitrile onto starch

样 品 Sample	接枝率(%) Grafting rate (%)	主要元素含量(%) Chief element content (%)				水保持率 (g/g) Water retention (g/g)
		C	H	N	Na	
辐射法(淀粉经胶化处理) Radiation method(gelatinized starch)	57.20	41.25	6.06	5.69	6.43	633.3
辐射法(淀粉未经胶化处理) Radiation method(ungelatinized starch)	47.61	40.00	5.70	4.18	6.43	333.3
化 学 法 Chemical method	60.20	40.15	5.42	4.18	7.73	714.0

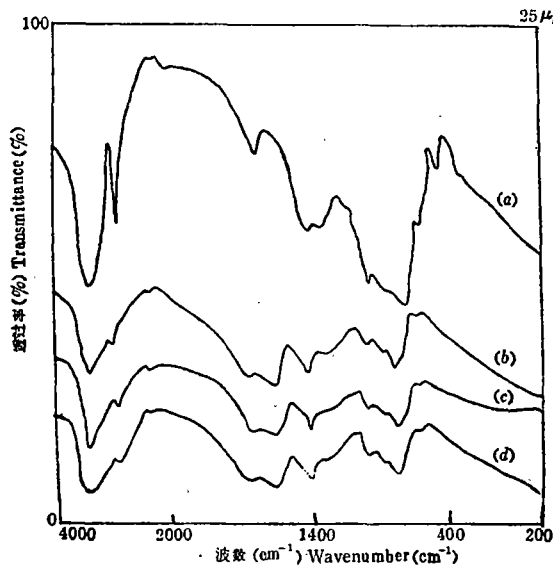


图 1 玉米淀粉及其接枝共聚体水解产物的红外光谱图。

Fig. 1 IR spectra of corn starch and its hydrolyzed graft copolymers

(a) 未接枝的玉米淀粉, (b) 辐射法接枝共聚样品 II, (c) 辐射法接枝共聚样品 I, (d) 化学法接枝共聚样品
(a) Ungrafted corn starch, (b) Sample II of grafted copolymer by radiation method, (c) Sample I of grafted copolymer by radiation method, (d) Sample of grafted copolymer by chemical method.

通过对样品的元素分析可以看出, 三种样品的主要元素含量相近, 但是淀粉的胶化与否, 则直接影响到接枝侧链的分子量增长, 从而影响到产物的吸水性能。

2. 样品的红外光谱

为了观察淀粉-丙烯腈接枝共聚体水解产物的官能团变化, 我们进行了红外光谱的分析。同时也对玉米淀粉进行了红外光谱的分析, 以资对比, 其红外光谱图如图 1 所示。

由图 1 中的 IR 谱图可以看出, 无论是未接枝的玉米淀粉, 还是淀粉接枝共聚体水解产物, 它们都在 1027~1155 cm^{-1} 和 3440 cm^{-1} 带出现了一 C—O—C—及—OH 基团的吸收带。这清楚的表明了玉米淀粉就是接枝共聚体水解产物的接枝主链。同时在三种淀粉接枝共聚体水解产物的谱图中, 都在 1559 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 带出现了一COONa 和一CONH₂ 基团的特征谱带。这是淀粉-丙烯腈接枝共聚物经碱皂化水解后, 由接枝侧链上的一CN 基团转变为—COONa 和一CONH₂ 基团之故。这是二个具有不同亲水能力的基团, 其数量的多少, 也

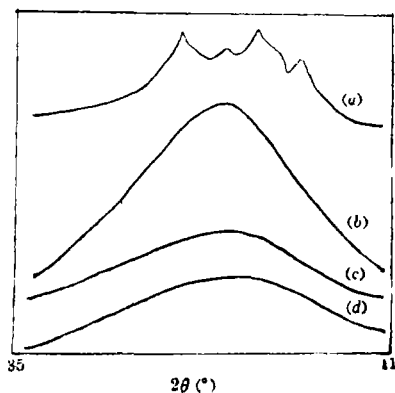


图2 玉米淀粉及其接枝共聚体水解产物的X射线($\text{CuK}\alpha$)衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of corn starch and its hydrolyzed graft copolymers.

(a) 未接枝的玉米淀粉, (b) 辐射法接枝共聚样品Ⅱ, (c) 辐射法接枝共聚样品Ⅰ, (d) 化学法接枝共聚样品
(a) Ungrafted corn starch, (b) Sample Ⅱ of grafted copolymer by radiation method, (c) Sample Ⅰ of grafted copolymer by radiation method, (d) Sample of grafted copolymer by chemical method.

就是接枝共聚物的水解程度。这显然是影响其吸水性能的重要因素之一。

3. 样品的相态

为了考察淀粉及其接枝共聚体水解产物的大分子聚集态结构, 我们对它们分别进行了X射线衍射分析, 其X射线($\text{CuK}\alpha$)衍射图如图2所示。

从图2的对比中可以看出, 未接枝的玉米淀粉在 2θ 分别为 $15.4(^{\circ})$, $18.4(^{\circ})$, $20.3(^{\circ})$ 和 $23.6(^{\circ})$ 处有四个敏锐的结晶衍射峰出现, 其大分子聚集态结构呈现出结晶性高聚物的结构特征。而淀粉接枝共聚体水解产物, 则显示出强度不同的非晶弥散峰, 具有典型的非晶态结构特征。如果进一步以这三种样品的非晶弥散峰在 2θ 为 $21(^{\circ})$ 处, 作弥散强度的相对比较, 还可以看出, 其弥散强度与吸水性能有一定的关系。当它们的非晶弥散峰强度分别为49.3, 63.0和100时, 其相应的水保持率则分别为714、633.3和333.3 g/g。由此可知, 大分子聚集态的弥散强度愈小, 其内部分子链堆

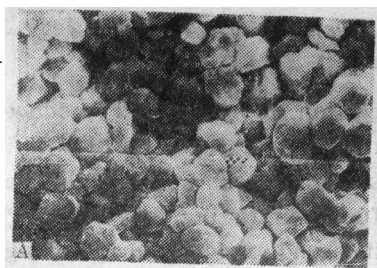


图3-a 未接枝的玉米淀粉的SEM照片

Fig. 3-a SEM photograph of ungrafted corn starch

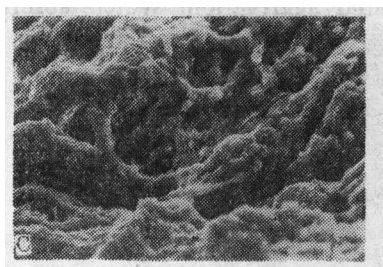


图3-c 化学法接枝共聚样品的SEM照片

Fig 3-c SEM photograph of sample of grafted copolymer by chemical method,

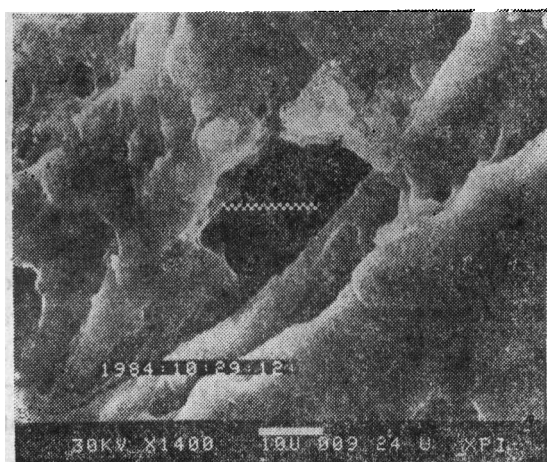


图3-b 辐射法接枝共聚样品Ⅰ的SEM照片

Fig 3-b SEM photograph of sample I of grafted copolymer by radiation method.

砌的愈规整, 体系之熵也愈小。当水分子克服了大分子的部分内聚能, 方可进入体系的内部, 进而被大分子链上的亲水基团所“俘获”。

我们还用扫描电镜(SEM)对样品进行了表面形态的观察, 如图3所示。从SEM照片上, 我

们可以清楚的观察到, 未接枝的玉米淀粉呈圆球状颗粒, 其聚集态呈密集的堆砌结构, 而用 γ 辐照引发或化学法制备的淀粉-丙烯腈接枝共聚体水解产物, 则呈珊瑚枝状, 形成了松散且具有孔洞的无规交联结构。我们由此推想, 这些“孔洞”结构正是水分子赖以渗入, 并通过亲水基团的作用而储留的区域, 从而赋予这类材料具有高吸水性的性能。

本文的 X 射线衍射和 SEM 的照片, 得到我所王天雕, 何去奢, 刘涛、王滔, 任桂兰等同志大力协助, 在此对他们深表谢意。

参 考 文 献

- [1] G. F. Fanta, R. C. Burr, C. R. Russell, C. E. Rist, J. Appl. Polym. Sci., 10, 929 (1966).
- [2] L. A. Gugliemelli, M. O. Weaver, C. R. Russell, C. E. Rist, J. Appl. Polym. Sci., 13, 2007 (1969).
- [3] R. C. Burr, G. F. Fanta, C. R. Russell, C. E. Rist, J. Macromol. Sci., A1, 138(1967).

(1985 年 2 月 7 日 收到)

THE STRUCTURE CHARACTERIZATION ON HYDROLYZED PRODUCT OF GRAFT COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE ONTO STARCHES

Zhao Xin Liu Junchen Chen Zhiping

(Xingjiang Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT The state of macromolecular aggregation of hydrolyzed product of graft copolymers of acrylonitrile onto starches prepared by γ -ray and Ce(IV) initiator respectively was investigated with elemental analysis, IR spectrum, X-ray diffraction and SEM. The results indicate that in a spite of different initiating, by “bridging” of graft side chains there are the various sizes of cavities and random crosslinking in the state of aggregation. and the macromolecular chains include $-\text{COONa}$ and $-\text{CONH}_2$ groups, which show stronger infrared absorption 1400 cm^{-1} and 1652 cm^{-1} bands respectively. The structure characterization is associated with water retention.

KEY WORDS Hydrolyzed product of graft copolymers of acrylonitrile onto starches; γ radiation initiation; State of macromolecular aggregation; Water absorbing starch resins.