



文章编号: 0253-9721(2009)07-0065-04

# $^{60}\text{Co}-\gamma$ 共辐射阳离子接枝淀粉的制备

汤月华<sup>1</sup>, 石婷婷<sup>1</sup>, 王晓广<sup>1</sup>, 陈波志<sup>2</sup>

(1. 武汉科技学院, 湖北 武汉 430073; 2. 武汉中升化学品厂, 湖北 武汉 430064)

**摘要** 采用辐射的方法对天然淀粉进行接枝改性, 将一定量的绝干玉米淀粉与 DMC 的水溶液均匀混合, 在  $^{60}\text{Co}-\gamma$  辐射场中辐射后, 经烘干、粉碎、离心萃取制备阳离子接枝淀粉。研究反应介质、预聚物配比、辐射剂量及辐射剂量率对样品制备的影响, 并分析产生这些影响的原因, 得出制备此种阳离子接枝淀粉的最佳工艺参数: 反应介质(水)配比 0.28、预聚物配比 0.06、辐射剂量 6 kGy、辐射剂量率 10 Gy/min。

**关键词** 共辐射; 阳离子接枝淀粉; 辐射剂量; 接枝改性; 工艺参数

中图分类号: TS 103.846 文献标志码: A

## Preparation of cation grafted starch by $^{60}\text{Co}-\gamma$ irradiation

TANG Yuehua<sup>1</sup>, SHI Tingting<sup>1</sup>, WANG Xiaoguang<sup>1</sup>, CHEN Bozhi<sup>2</sup>

(1. Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan, Hubei 430073, China;

2. Wuhan Zhongsheng Chemical Co., Wuhan, Hubei 430064, China)

**Abstract** The grafting modification of natural starch was carried out by the use of  $^{60}\text{Co}-\gamma$  irradiation. Cation grafted starch was prepared by three steps: first mix a certain amount of corn starch with DMC's aqueous solution uniformly, then the resultant product is radiated in the  $^{60}\text{Co}-\gamma$  radiation field, finally it is subjected to drying, crushing, and centrifugal extraction. The effects of reaction medium, monomer ratio, radiation dose and dose rate on the sample were investigated, and the affecting factors were analyzed. The best technical parameters of grafting cations onto the starch were determined: ratio of reaction medium(water), 0.28; monomer ratio, 0.06; radiation dose, 6 kGy; and radiation dose rate, 10 Gy/min.

**Key words** complex radiation; cation grafted starch; radiation dose; grafting modification; technical parameters

天然淀粉经化学或物理方法引发可得到接枝淀粉<sup>[1]</sup>, 物理引发中的  $^{60}\text{Co}-\gamma$  辐射引发具有低能耗、少公害等优点<sup>[2]</sup>。用辐照法制备接枝淀粉已有广泛深入的研究<sup>[3-4]</sup>, 并制备出淀粉与丙烯酰胺的接枝物<sup>[5]</sup>、玉米淀粉和 BA 的接枝物<sup>[6]</sup> 以及辐照淀粉与聚丙烯酰胺的接枝物<sup>[7]</sup>, 实验得出了接枝共聚反应规律和反应机制<sup>[8]</sup> 及反应的最佳工艺条件, 研究人员对辐射接枝淀粉接枝共聚规律所进行的研究基本是建立在充氮或真空保护条件下, 如  $\gamma$  辐射玉米淀粉-MMA 固相接枝<sup>[9]</sup>, 辐射引发淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物<sup>[10]</sup>, 但这种方式在现有的辐照装置上无法实现工业化生产。本文主要通过无保护条件下  $^{60}\text{Co}-\gamma$

共辐射制备玉米淀粉与 DMC 的接枝物, 从反应介质、预聚物配比、辐射剂量及辐射剂量率等方面来探讨辐射对制备阳离子接枝淀粉的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与设备

玉米淀粉(ST), 河北玉峰淀粉糖业有限公司; 甲基丙烯酸二甲胺基乙酯-一氯甲烷季铵(DMC), 烟台开发区三贡化工有限公司; 丙酮, 去离子水等, 均为分析纯。

$^{60}\text{Co}-\gamma$  辐射源, 湖北省农科院辐射加工研究所;

收稿日期: 2008-07-09 修回日期: 2009-12-16

作者简介 汤月华(1986—), 女, 硕士生。研究方向为纺织浆料改性及其性能。王晓广, 通讯作者, E-mail: wangxg1978w@sohu.com

TL80-2 型离心机, 姜堰市天堰医疗器械有限公司; 自改装 DFY-500 型摇摆式高速中药粉碎机, 本文统称混合器, 温岭市大德中药机械有限公司; DHG-9070 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海索谱仪器有限公司; KDN-04 型消化炉, 上海洪纪仪器设备有限公司; NDJ-97 旋转式黏度计; 微量凯式定氮仪; 自制微型喷雾器。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 阳离子接枝淀粉的制备

称取一定量的绝干玉米淀粉, 置于混合器中; 按样品制备需求, 将一定比例的去离子水与预聚物 (DMC) 混合溶解; 开动混合器搅拌, 搅拌稳定时, 用自制微型喷雾器将预聚物溶液缓慢地喷入, 使预聚物与淀粉搅拌混合均匀, 用聚乙烯自封口塑料袋进行分装密封, 完成制样准备。将样品放入<sup>60</sup>Co- $\gamma$  辐射场, 在常温辐射指定剂量; 将辐射后的反应物料取出, 置于 140 °C 烘箱中烘干, 粉碎装袋后得到接枝共聚粗产物。利用预聚物的溶解性能特点, 选用丙酮作为萃取剂, 在离心机中离心萃取除去接枝共聚物中的均聚物。

### 1.2.2 辐射阳离子接枝淀粉接枝参数的计算

由于 DMC 为季铵类阳离子预聚物, 从某种意义上讲, ST-*g*-DMC 淀粉属于阳离子型接枝淀粉浆料, 因此, 采用阳离子淀粉的相关指标对其进行表征, 这些指标包括取代度 *DS*、反应效率, 其测试方法参照常纺织浆料的检测方法。

**1.2.2.1 黏度的测定** 采用 NDJ-79 型旋转式黏度计测量浆料的黏度, 与纺织厂实际测试要求一致。将浆料配制成 6% 固含量溶液, 在水浴中搅拌加热, 搅拌器转速为 120 r/min, 浆液温度升至 95 °C 后保温 1 h, 用黏度计测定浆液黏度。

**1.2.2.2 取代度与反应效率的测定** 通过对含氮量的测试, 计算得到阳离子接枝淀粉的取代度与反应效率。

ST-*g*-DMC 淀粉的取代度为

$$DS = \frac{11.57 \times (W_N - W_{N_0})}{100 - \frac{M}{14}(W_N - W_{N_0})}$$

ST-*g*-DMC 淀粉预聚物反应效率 *RE* 为

$$RE = \frac{W_N - W_{N_0}}{\text{混配预聚物总含氮量}} \times 100\%$$

式中:  $W_N$  为 ST-*g*-DMC 淀粉含氮量, %;  $W_{N_0}$  为原淀粉含氮量, %; *M* 为 DMC 预聚物的摩尔质量, 207.5 g/mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应介质配比对样品制备的影响

淀粉丙烯酸类预聚物与淀粉共辐射接枝淀粉浆料, 在预聚物与淀粉的均匀混合过程中, 以水为介质, 故要考虑反应介质配比即水与 DMC 的质量比对接枝反应的影响。选取 5 组不同水配比的共混物进行辐射, 其辐射工艺为: 辐射剂量率 10 Gy/min、辐射剂量 6 kGy、DMC 的配比即 DMC 与淀粉的质量比为 0.06, DMC 以取代度、反应效率作为检测指标, 样品黏度作为参考指标。测试结果如表 1 所示。

表 1 反应介质配比对 DMC/淀粉(0.06)的影响

Tab.1 Effect of reaction medium ratio on DMC/starch (0.06)

反应介质配比	取代度	反应效率/%	黏度/(mPa·s)
0.00	0.009	23.4	8
0.14	0.018	39.4	13
0.28	0.025	46.5	14
0.36	0.025	50.7	20
0.42	0.026	51.3	21

由表 1 可以看出, 反应介质配比的变化对 ST-*g*-DMC 淀粉的辐射接枝制备有很大影响。当直接用干淀粉与预聚物共混辐射时, 其预聚物取代度很低、反应效率也很低, 这说明在没有任何反应介质(水)的情况下, 大部分的预聚物辐射发生了均聚反应或未发生反应, 随着反应介质配比的增大, 取代度和反应效率增大, 黏度也增大。其原因可能是配制样品过程中, 是先用溶解预聚物, 再通过雾喷工艺与绝干淀粉混合, 因此, 水含量的增加, 在一定程度上降低了预聚物在溶液中的浓度, 提高了预聚物与淀粉非均向混合的均匀性, 从而提高了取代度和反应效率。

### 2.2 预聚物配比对样品制备的影响

Fanta 等<sup>[11]</sup>的研究表明, 即使有少量接枝预聚物存在, 也能通过辐射获得黏附力高、浆膜柔韧性好及浆液黏度低而稳定的接枝淀粉, 且上浆性能优良, 因此, 有必要讨论预聚物配比即 DMC 与淀粉质量比与接枝淀粉制备的关系。实验参数为辐射剂量率 10 Gy/min、辐射剂量 6 kGy、DMC 以取代度、反应效率作为检测指标, 样品黏度作为参考指标。测试结果如表 2 所示。

表 2 预聚物对比对 DMC/淀粉的影响

Tab.2 Effect of monomer ratio on DMC/starch

预聚物配比	取代度	反应效率/%	黏度/(mPa·s)
0.02	0.004	48.5	13
0.03	0.011	50.0	12
0.06	0.025	46.5	14
0.09	0.039	42.5	14

由表 2 可以看出,随着预聚物配比的增加,阳离子淀粉的取代度随之上升。这可能是由于本文采用的是低预聚物配比(预聚物/淀粉小于 0.1)的接枝聚合,在此工艺条件下,淀粉分子的活性中心处于富余状态,因此,随着预聚物配比的增加,将会有更多的预聚物接枝到淀粉大分子之上,从而提高接枝率,但对预聚物的反应效率没有促进作用。在某种程度上可以认为,在固定的含水和辐射工艺条件下,在一定配比范围内,增加预聚物含量仅对接枝率起作用,其接枝反应效率维持在一个相对稳定的水平。同时,在一定辐射工艺条件下,随着接枝预聚物配比的增加,接枝淀粉的黏度略有增加。这可能与接枝率的增加有关,接枝率的提高增加了淀粉的分子质量和支链密度,在一定程度上影响黏度的大小,但是黏度的变化有限。

### 2.3 辐射剂量对样品制备的影响

辐射剂量可能在淀粉降解、取代度、反应效率等多方面产生影响,是辐射淀粉改性的工艺参数。将样品平放在 10 Gy/min 的等剂量线上,改变辐射时间,获得辐射剂量率为 10 Gy/min 的不同辐射剂量。具体工艺条件为:制样预聚物配比 0.06,水配比 0.28,辐射剂量率 10 Gy/min,辐射剂量 1、2、4、6、10 kGy,以取代度、反应效率作为检测指标,样品黏度作为参考指标,实验结果如表 3 所示。

表 3 辐射剂量对 DMC/淀粉(0.06)的影响

Tab.3 Effect of radiation dose on DMC/starch(0.06)

辐射剂量/kGy	取代度	反应效率/%	黏度/(mPa·s)
1	0.003	12.5	32
2	0.013	28.2	26
4	0.019	37.4	20
6	0.025	46.5	14
10	0.022	41.8	8

由表 3 可以看出,ST-g-DMC 接枝淀粉的取代度和反应效率都随辐射剂量的增加而急剧提高,并在辐射剂量达到 4~6 kGy 时进入一个平衡阶段,反应效率达到一个最大值范围。这是由于在较小剂量时,淀粉分子中产生的活性自由基数目较少,所以接枝反应程度较低,随着辐射剂量的增加,淀粉分子中

自由基数量随之增加,接枝聚合反应加剧,使得取代度、反应效率大幅提高。当辐射剂量达到 4~6 kGy 时,反应效率基本不发生变化,甚至在剂量超过 6 kGy 以后,反应效率有所下降,这可能与整个反应过程的饱和程度有关,当辐射剂量达到饱和,随着辐射剂量进一步增加,淀粉分子得到更大程度的降解,在此过程中,少量的接枝链由于化学键断裂而发生脱落,这也可以从黏度下降得到证实。

### 2.4 辐射剂量率对样品制备的影响

在辐射剂量率与辐射剂量一样,是辐射工艺的重要参数。将样品置于不同的等剂量线上,通过控制辐射时间,使样品获得相同的辐射剂量,从而在同一辐射剂量条件下,对辐射剂量率与辐射接枝淀粉性能的相关性进行讨论。其工艺条件为:DMC/淀粉配比 0.06,水配比 0.28,辐射剂量 5 kGy;测试结果如表 4 所示。

表 4 不同剂量率对 DMC/淀粉(0.06)的影响

Tab.4 Effect of radiation dose rate on DMC/starch(0.06)

辐射剂量率/ (Gy·min <sup>-1</sup> )	取代度	反应效率/%	黏度/(mPa·s)
2.5	0.030	54.1	6
3.5	0.027	50.2	8
8.0	0.025	46.5	12
10.0	0.025	46.5	16
12.0	0.022	42.4	16

由表 4 可看出,在相同辐射剂量的情况下,反应效率随着辐射剂量率的提高而降低,这可能与  $\gamma$  射线辐射的能量利用率有关,在辐射剂量率较低的情况下,相同辐射剂量时延长辐射时间,自由基的数量会有一个累积的过程,从而提高接枝率和反应效率。淀粉黏度随着辐射剂量率的降低而降低,说明辐射反应过程存在着累积因素,辐射剂量率降低,相同剂量条件下延长辐射时间,可使淀粉大分子持续降解的时间延长,表观上淀粉浆液黏度下降。

## 3 结 论

在共辐射制备阳离子接枝淀粉中,反应介质、预聚物配比、辐射剂量和辐射剂量率均对其有着重要的影响。随着反应介质加入量的增大,其取代度和反应效率增大;随着预聚物配比的增大,其取代度急

剧增大,但反应效率先增大后减小;随着辐射剂量的增大,其取代度和反应效率均先增大后减小;随着辐射剂量率的增大,其取代度和反应效率依次减小。通过单因素分析可得出制备共辐射阳离子接枝淀粉浆料的最佳工艺为:反应介质(水)配比 0.28、预聚物配比 0.06、辐射剂量 6 kGy、辐射剂量率 10 Gy/min,该工艺条件下制得的接枝淀粉取代度为 0.025,反应效率为 46.5%,黏度为 14 mPa·s。

FZXB

## 参考文献:

- [ 1 ] 张燕萍. 变性淀粉的制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.  
ZHANG Yanping. The Manufacture and Application of Modified Starch[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [ 2 ] 汪三刚, 程德山, 于伟东. 淀粉的 Co-60 辐射改性的效果分析[J]. 纺织导报, 2008(10): 108 - 110.  
WANG Sangang, CHENG Deshan, YU Weidong. Effects analysis of modified starch by Co-60 radiation[J]. China Textile Leader, 2008(10): 108 - 110.
- [ 3 ] EI Sisi F, ABDEL Hafiz S A. Starch size in loomstate cotton fabric accelerates grafting of metllacrylic acid induced by Potassium Permanganate/citric acid system [ J ]. Acta Polymerica, 1990, 41(6): 324 - 328.
- [ 4 ] ABDEL Hafiz S A. Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized poly-methacrylic acid-starch composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 55(1): 9 - 16.
- [ 5 ] 包华影, 贾海顺, 曲国翠, 等.  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  射线预辐照制备淀粉-丙烯酸胺[J]. 辐射研究与辐射工艺报, 2000, 18(4): 263 - 267.  
BAO Huaying, JIA Haishun, QU Guocui, et al. Grafting of starch-acrylamide by  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  ray pre-irradiation-effect of various conditions on grafting [J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2000, 18(4): 263 - 267.
- [ 6 ] 杨昭.  $\gamma$ -辐射引发淀粉-BA 的固相半干法接枝[D]. 郑州: 郑州大学, 2007.  
YANG Zhao. The process of starch-g-BA by  $\gamma$ -Irradiation initiation in semi-dry solid phase [ D ]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2007.
- [ 7 ] 王晓广, 汪三刚, 毛新华, 等. 辐照淀粉与聚丙烯酰胺共煮糊化特性[J]. 纺织学报, 2006, 27(8): 29 - 31.  
WANG Xiaoguang, WANG Sangang, MAO Xinhua, et al. Character of boiled gelatinization about radiated starch and polyacrylamide [ J ]. Journal of Textile Research, 2006, 27(8): 29 - 31.
- [ 8 ] 杨波, 赵榆林, 刘焯. 淀粉和丙烯酰胺的辐照接枝共聚反应研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6): 64 - 66.  
YANG Bo, ZHAO Yunlin, LIU Ye. Study on radiative graft copolymerization of starch/PAM [ J ]. Polymer Materials Science and Engineering, 2001, 17(6): 64 - 66.
- [ 9 ] 陈金周, 黄灵阁, 郑丙利, 等.  $\gamma$ -辐射玉米淀粉-MMA 固相接枝的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 286 - 288.  
CHEN Jinzhou, HUANG Lingge, ZHENG Bingli, et al. Solid phase graft polymerization of  $\gamma$ -Irradiated corn starch-MMA [ J ]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(5): 286 - 288.
- [ 10 ] 刘焯, 杨波, 赵榆林. 辐射引发淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的结构与性能[J]. 云南化工, 2001, 28(3): 1 - 4.  
LIU Ye, YANG Bo, ZHAO Yulin. Structure and properties of radiation induced grafted copolymer of starch/PAM [ J ]. Yunnan Chemical Technology, 2001, 28(3): 1 - 4.
- [ 11 ] FANTA, GEORGE F, ODLIDENE Weaver M, et al. Polymeric absorbent seeks problems to solve [ J ]. Chem Technol, 1974, 4(11): 675 - 676.