

微波场中 APS 引发丙烯酸丁酯与淀粉的接枝

武海良⁽¹⁾ 吴长春⁽³⁾ 王 耀⁽⁴⁾ 顾振亚⁽²⁾
(西安工程科技学院,西安,710048) (天津工业大学)

摘要:研究在微波场中用 APS 引发土豆淀粉与丙烯酸丁酯的接枝共聚规律。结果表明,淀粉的干、湿状态,APS 的用量以及微波辐射的方式是影响丙烯酸丁酯与土豆接枝共聚反应的关键。

关键词:丙烯酸丁酯 淀粉 微波辐射 接枝共聚

中图分类号:TS 103.846 文献标识码:A

在溶液或乳液中实现淀粉与烯类单体聚合,过程复杂,时间长,产物不易分离。微波化学的发展使淀粉的固相接枝、反应过程简单化成为可能。作者曾在微波场中合成了纺织经纱上浆用土豆淀粉-丙烯酸丁酯接枝聚合物,与传统合成方法相比,反应时间大大减少。在微波场中淀粉接枝聚合除时间短的优势外,还有能源消耗少、无污染的特点。

过硫酸铵(APS)是淀粉接枝共聚中应用最早的引发剂,由于其价廉、无毒而得到广泛应用。用 APS 引发淀粉与 V_{AC}、MMA 等接枝效果良好。可以合成经纱上浆用接枝淀粉的单体有多种,但有些单体如丙烯酸(AA)、丙烯腈(AN)等作为主要成分与淀粉接枝共聚时,浆料成膜后硬脆,玻璃化温度高,上浆干分绞时落渣多,被称为硬单体,为了使浆料成膜后柔软有韧性,淀粉接枝聚合时要加一些软单体,如丙烯酸丁酯(BA)。研究微波场中 APS 引发淀粉与丙烯酸丁酯接枝聚合规律,对于开发适合于纺织经纱上浆的接枝淀粉具有重要意义。

1 原料与仪器

原料:丙烯酸丁酯(BA),去离子水,丙酮(分析

纯),土豆淀粉(工业品),过硫酸铵(APS,分析纯),二甲基亚砷(DMSO,分析纯),盐酸。主要仪器:Galanz 微波炉,工作频率 2 450 MHz,输出功率 0 ~ 800 W;德国 PERKIN ELMER 红外光谱仪,稀释型乌氏粘度计,³ 玻璃砂心漏斗,带温控的恒温水槽一套。

2 实验部分

2.1 接枝聚合工艺

将一定量的 APS 溶于适量的去离子水和二甲基亚砷(DMSO)中,搅拌混合均匀,称取适量混合液加入已称好的淀粉中。然后在冷水冷却下加入丙烯酸丁酯单体,搅拌混合均匀。将混合物放入微波炉中,在一定的辐射强度下,按照不同的时间间隔辐射混合物,得淀粉接枝共聚粗产物。对粗产物在索氏抽提器中,以丙酮为溶剂抽提 36 h 以上,利用乌氏粘度法测试接枝分子链分子量,并按下述公式计算接枝率。

接枝率 $G = (\text{反应物经丙酮抽提后干燥至恒重的质量} - \text{淀粉质量}) / \text{淀粉质量} \times 100\%$

接枝效率 $GE = (\text{抽提后产物质量} - \text{淀粉质量}) / (\text{反应物干燥至恒重的质量} - \text{淀粉质量}) \times 100\%$

产品得率 $PE = \text{接枝产物干重} / (\text{原淀粉干重} + \text{单体重}) \times 100\%$

2.2 接枝物的表征

2.2.1 红外光谱 从图 1、图 2、图 3 看出,经抽提后的接枝聚合物和经水解后的接枝分子链在 1735 cm^{-1} 附近具有相同的吸收峰。

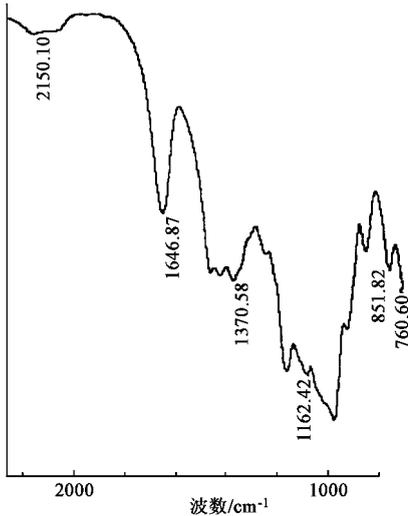


图 1 原淀粉红外光谱图

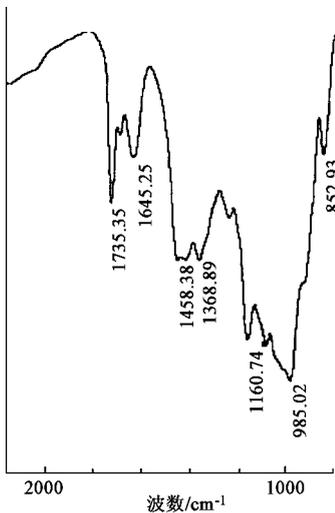


图 2 接枝共聚物红外光谱图

2.2.2 扫描电镜 图 4(a)、(b)、(c) 分别为原淀粉、抽提后的接枝共聚物和与接枝反应同样条件下不加引发剂、界面剂和单体等的淀粉的 SEM 图。从图 4 看出,原淀粉颗粒规则光滑,呈分散状,而淀粉接枝物的颗粒则变形,且互相粘连,经同样微波辐射条件下的淀粉外观与原淀粉完全一样,可以认为,淀粉与丙烯酸丁酯确实发生了接枝共聚反应。

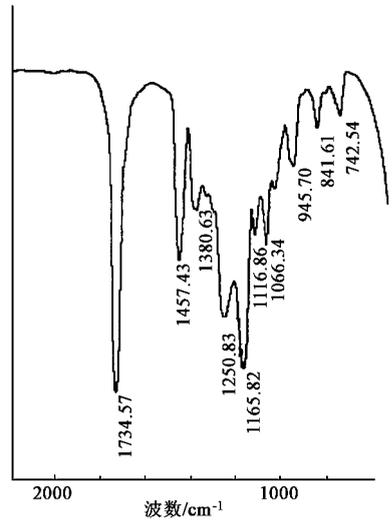


图 3 接枝分子链红外光谱图

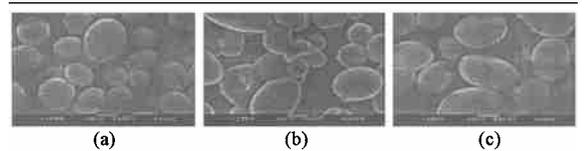


图 4 原淀粉 抽提后的淀粉接枝共聚物及无引发剂 和单体等条件下的淀粉的 SEM 照片

2.3 接枝分子链分子量的测定

接枝分子链分子量用稀释型乌氏粘度计按文献 [5, 6] 测其特性粘度,用 Mark-Houwink 方程式:

$$[\eta] = KM^a$$

式中, $[\eta]$ 为特性粘度; M 为粘均分子量; K, a 为常数,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $K = 6.86 \times 10^{-3}$, $a = 0.75$; 计算接枝链粘均分子量 M 。

3 结果与讨论

3.1 淀粉状态对接枝规律的影响

APS 引发接枝反应的过程是:



$\text{SO}_4 \cdot$ 和 $\text{HO} \cdot$ 引发淀粉均裂氧化,生成 $\text{St} \cdot$, 与单体反应。在微波场中,淀粉经 APS 引发与丙烯酸丁酯接支共聚,不同于溶液聚合过程,基本上是淀粉与界面剂、引发剂和单体经混合后在微波场中的固相接枝共聚。工业用淀粉含有一定的回潮率,淀粉中存在的这种均匀回潮率,对处在微波场中的淀粉接枝反应具有积极的效果。从红外光谱图中看出,烘干后的淀粉与丙烯酸丁酯接枝聚合物和湿淀粉与丙烯酸丁酯接枝聚合物的红外光谱吸收峰具有明显差异。由于 APS 可溶于水,适当的水不仅对反应有利,并可使引发剂与淀粉接触更均匀,有利反应进

行。

3.2 APS 用量对接枝规律的影响

增大引发剂浓度, 自由基浓度及接枝活性中心增加, 接枝率、接枝效率提高, 但引发剂量过大, 均聚反应和偶合终止反应加剧, 接枝率和接枝效率增加不大, 甚至反而下降, 图 5 是引发剂用量与接枝率的关系图。

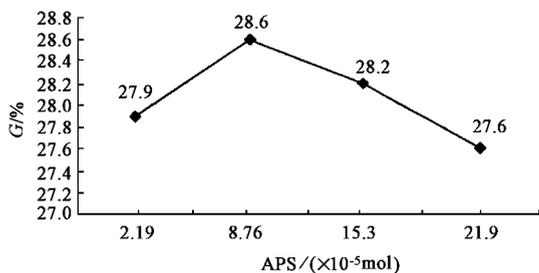


图 5 APS 用量与接枝率的关系

在反应过程中, 发现当 APS 含量过高时, 会使淀粉烧焦。这主要是因为, 反应体系中的 APS 以 $S_2O_8^{2-}$ 形式存在, 而过二硫酸在 338 K 时熔化并分解, 具有极强的氧化性, 它不仅能使纸炭化, 还能烧焦石蜡^[7]。在微波场中, APS 在微波辐射下, 温度快速升高将淀粉炭化。

3.3 辐射方式对接枝的影响

淀粉在微波场中的接枝共聚反应过程中, 由于微波良好的加热性能, 连续辐射时间不能过长, 否则, 可能使淀粉烧焦。但辐射时间不够, 单体不能与淀粉完全反应, 所以, 为了满足微波场中的这种特性, 实验中采用间歇式辐射法。图 6 是不同辐射时间间隔下的接枝率 $G(\%)$ 、接枝效率 $GE(\%)$ 、产品得率 $PE(\%)$ 随每次间隔时间长短的关系图。从实验情况看, 当每次辐射时间超过 5 min 后, 淀粉容易被烘焦, 每次辐射时间以不超过 5 min 为好。在这个时间范围内, 随时间增长, 接枝率、接枝效率、产品得率都有提高趋势。

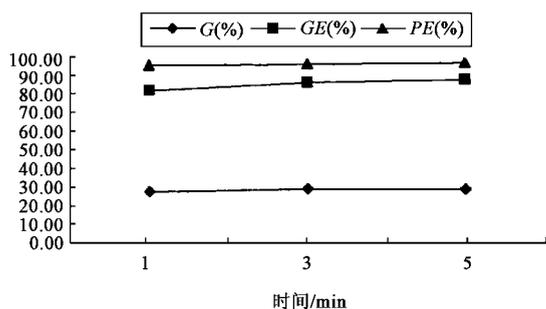


图 6 间歇式辐射时间间隔对接枝率的影响

3.4 接枝侧链分子量的测定

接枝淀粉能否成为经纱上浆用的优良浆料, 接枝支链的分子量起着重要作用。因为, 接枝支链分子量的大小, 直接关系到浆料的玻璃化温度。而浆料的玻璃化温度对浆膜的柔软性、耐磨性等都起着重要作用。表 1 是每次不同辐射间隔时间下接枝聚合物接枝分子链的分子量。

表 1 接枝分子链的分子量情况

辐射间隔时间(min)	1, 3, 5	3
接枝链分子量	6.27×10^5	1.972×10^4

表 1 表明, 可以通过不同的辐射方式, 控制接枝链的分子量, 最终控制接枝聚合物的玻璃化温度。

4 结 论

1. 微波场中淀粉与丙烯酸丁酯接枝共聚反应, 原淀粉在自然回潮状态下不烘干直接反应, 对反应进程有利。反应过程中, 先将引发剂溶于溶剂中, 有利于引发剂与淀粉充分接触。
2. 在反应过程中, APS 的量以 8.76×10^{-5} mol 为佳。
3. 微波辐射方式以 3 min 间隔为好。时间短反应体系温度不高, 引发剂效能不能发挥; 时间过长, 反应体系温度过高, 链终止反应加剧, 共聚物产量下降。
4. 辐射方式可以控制接枝链的分子量。分子量大小将影响接枝聚合物的玻璃化温度, 进而影响到浆料成膜后浆膜的柔软性。

参 考 文 献

- 1 Lutfor Rahman et al. Graft Copolymerization of Methyl Acrylate onto Sago Starch Using Ceric Ammonium Nitrate as an Initiator. Journal of Applied Polymer Science, 2000: 516 ~ 523.
- 2 M. Mostafa. Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Starch Using Potassium Permanganate Acid (Redox System). Journal of Applied Polymer Science, 1995: 263 ~ 269.
- 3 樊兴君等. 微波促进有机化学反应研究进展. 化学进展, 1998 (3): 285 ~ 294.
- 4 沙耀武等. 微波促进的有机反应. 精细石油化工, 2000(11): 21 ~ 24.
- 5 柳明珠等. 丙烯酸丁酯与土豆淀粉接枝共聚反应规律研究. 高分子材料科学与工程, 1993(5).
- 6 中国棉纺织行业协会浆料生产应用部. 常用纺织浆料质量与检测. 1997: 19, 94 ~ 98.
- 7 北京师范大学等. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 2002: 470.