

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.02.005

纸材料用淀粉接枝聚丙烯酰胺的制备与表征

刘晓艳¹, 曹国荣², 刘全校², 赵素芬¹

(1. 中山火炬职业技术学院 包装印刷系, 广东 中山 528436; 2. 北京印刷学院 包装材料实验室, 北京 102600)

摘要: 以过硫酸铵为引发剂, 制备了纸包装材料用淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物, 并采用红外光谱仪、热重分析仪和扫描电子显微镜研究了聚丙烯酰胺、淀粉以及淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物的结构。通过红外光谱分析, 确认淀粉已接枝上聚丙烯酰胺; 通过热重分析, 发现淀粉接枝聚丙烯酰胺比聚丙烯酰胺更稳定; 通过扫描电镜分析, 可知淀粉接枝聚丙烯酰胺是接枝在淀粉颗粒表面的, 呈网状结构。

关键词: 淀粉; 聚丙烯酰胺; 淀粉接枝聚丙烯酰胺; 表征

中图分类号: TB484; TB333.2+3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2012)02-0022-05

Preparation and Characterization of Graft Polymerization of Acrylamide onto Starch Used in Paper Packaging Material

Liu Xiaoyan¹, Cao Guorong², Liu Quanzhao², Zhao Sufen¹

(1. Department of Packaging and Printing, Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan Guangdong 528436, China;

2. Lab of Packaging Material, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: The preparation of graft polymerization of acrylamide onto starch used in paper packaging material was studied by using ammonium persulfate as initiator. The structures of starch graft polyacrylamide, starch and polyacrylamide were analysed through IR, TG, SEM. Through the analysis of FTIR, it showed the starch was grafted with polyacrylamide; Through the analysis of TG, it showed starch graft polyacrylamide was more stable than polyacrylamide; Through the analysis of SEM, it showed starch graft polyacrylamide was grafted on the superficial of starch and was of reticular structure.

Key words: starch; acrylamide; graft polymerization of acrylamide onto starch; characterization

0 引言

中国是一个农业大国, 其淀粉资源相对比较丰富, 因而可为淀粉的改性研究提供丰富而廉价的原材料^[1]。淀粉具有良好的环境相容性能, 符合当今倡导的环保要求, 因而其被改性后可做为纸材料的助

剂。但是, 在低温情况下, 淀粉的水分散性能比较差, 渗透力不好, 因而影响了其应用范围^[2]。聚丙烯酰胺 (polyacrylamide, PAM) 是国内外纸材料中大量使用的一种助剂, 主要用作纸浆纤维和添加剂的黏结剂, 但是由于 PAM 的价格比较高, 因而很大程度上限制了其应用范围。

收稿日期: 2012-02-01

基金项目: 北京市属市管高等学校人才强教计划基金资助项目 PHR (IHLB), 北京印刷学院人才引进基金资助项目 (06000039)

作者简介: 刘晓艳 (1982-), 女, 湖南株洲人, 中山火炬职业技术学院讲师, 硕士, 主要从事包装材料方面的教学与研究, E-mail: lxy85175412@foxmail.com

淀粉接枝聚合物,是指将廉价、来源广的天然淀粉与应用性能较优越而且具有一定聚合度的聚合物结合在一起而形成的一类共聚物。通过淀粉与聚合物的接枝作用,不仅可以提高淀粉的使用价值,扩大淀粉的应用范围,而且可以改善所合成的高分子聚合物的性能。对淀粉的改性问题进行深入研究,对发展中国家,如我国,充分而有效地利用天然资源,走可持续发展的道路具有重要意义。此外,在淀粉接枝共聚物的使用过程中,由于共聚物用量少且使用效果好,再加上部分价格高的聚合物被廉价的淀粉替代,因而可以大大降低生产成本,增加生产厂家的经济效益。

本文以过硫酸铵为引发剂、丙烯酰胺为单体,采用自由基聚合方式,制备了纸包装材料用淀粉接枝聚丙烯酰胺(starch grafted polyacrylamide, St-PAM)共聚物。并利用红外光谱(infrared spectroscopy, IR)仪、热重分析(thermogravimetric analysis, TG)仪和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)等,分别对淀粉接枝聚丙烯酰胺、聚丙烯酰胺和淀粉进行了表征。

1 实验

1.1 材料与设备

实验用主要材料和试剂有:玉米淀粉,工业级,由北京权丰淀粉有限公司生产;丙烯酰胺和过硫酸铵,均为分析纯,由天津市光复精细化工研究所生产;冰醋酸、乙二醇和丙酮,均为分析纯,由北京化工厂生产;蒸馏水,自制。

主要的实验设备为:FTIR-8400型红外光谱仪和SS-550型电子扫描电镜,均由日本岛津公司生产;TG-209型热重分析仪,由德国Netzsch公司生产;DZF-6020型真空干燥箱,由上海一恒科学仪器有限公司生产。

1.2 淀粉接枝聚丙烯酰胺的制备与预处理

1) 淀粉接枝聚丙烯酰胺的制备^[3]。首先,将一定量的玉米淀粉和蒸馏水加入装有搅拌器、温度计、氮气管和冷凝管的四口烧瓶中,再通入氮气并搅拌,在一定温度下糊化1 h。将糊化后的反应物降温至反应所需温度,然后加入一定量的过硫酸铵引发剂和丙烯酰胺单体,当反应时间达预先设定值后,终止反应,即得实验用粗样品。

2) 淀粉接枝聚丙烯酰胺的纯化^[4]。将所制得的淀粉接枝聚丙烯酰胺粗样品倒入烧杯中,加入丙酮,使其沉淀,并洗去样品上残留的丙烯酰胺单体和引

发剂,再真空干燥至恒重,称量,得到淀粉接枝聚丙烯酰胺粗产品。再将所制得的干燥产物粉碎,并且用体积之比为3:2的冰醋酸与乙二醇混合溶剂浸泡数小时,然后弃去上清液,重复上述步骤3~5次,以干净除去PAM均聚物。最后,将产物真空干燥至质量恒定,得到精产品,即纯淀粉接枝聚丙烯酰胺共聚物。

1.3 淀粉接枝聚丙烯酰胺的表征

1) 红外光谱分析。利用傅立叶红外光谱可以分析并确定聚合物,也可对同一系列聚合物进行鉴别,可以研究高分子反应动力学,包括聚合反应动力学、降解、老化过程的反应机理等,还可以研究共聚物的序列结构,以及共聚反应的转化率和竞聚率。此外,红外光谱还可以用于高聚物的结晶形态、取向和材料表面的性能研究^[5-6]。因此,本研究中采用红外光谱仪,对淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物的红外光谱进行分析与鉴定,具体的实验过程参照常用的KBr压片法。

2) 热重分析。热重分析广泛用于各类材料的研究开发、工艺优化和质量控制等方面,主要用于考查材料对象的稳定性、成分与挥发物的含量、分解过程等。因此,本文采用热重分析仪对淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物进行测定。实验过程中,采用氮气保护,升温速度为10 °C/min,测试范围为30~550 °C。

3) 扫描电镜分析。为了查看淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物的表面形态,对实验样品进行喷金处理,然后采用扫描电镜观察样品的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 淀粉接枝聚丙烯酰胺的红外光谱分析

本研究中,聚丙烯酰胺标准红外光谱图参照文献^[7-8],如图1所示。

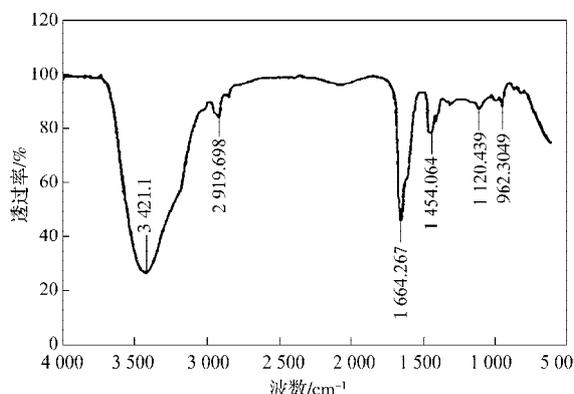


图1 聚丙烯酰胺标准红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of PAM

由图 1 所示的聚丙烯酰胺标准红外谱图可以看出, 聚丙烯酰胺的 IR 特征峰 $\nu_{C=O}$ 在 1640 cm^{-1} 附近振动; $=\text{CH}_2$ 的不对称振动特征峰在 $\nu_{as} 3080\text{ cm}^{-1}$ 附近, 对称振动特征峰在 $\nu_s 2970\text{ cm}^{-1}$ 附近; $=\text{CH}$ 的伸缩振动特征峰为 $\nu_{CH} 3020\text{ cm}^{-1}$ 附近, 面外弯曲振动特征峰为 $\nu_{CH} 1800\text{ cm}^{-1}$ 和 900 cm^{-1} 附近。 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动特征峰在 $\nu_{\text{NH}_2} 3450\sim 3225\text{ cm}^{-1}$, 该双峰是由于 $-\text{NH}_2$ 的对称伸缩振动产生的, $-\text{NH}_2$ 变形振动的特征吸收峰在 1620 cm^{-1} 附近, 和 $\text{C}=\text{O}$ 基特征峰靠得很近, 不易区分; $-\text{NH}_2$ 的面外弯曲振动吸收带在 $\nu_{\text{NH}_2} 625\text{ cm}^{-1}$ 附近。

所测得的玉米淀粉和淀粉接枝聚丙烯酰胺的红外光谱如图 2 和 3 所示。

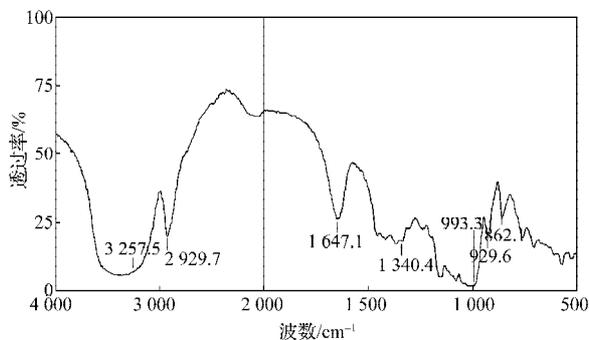


图 2 淀粉红外光谱图

Fig. 2 FTIR Spectrum of starch

从图 2 所示玉米淀粉的红外光谱图中可以看出: 淀粉的红外光谱中出现了一 OH、饱和烃 C—H 和 C—O 的伸缩振动特征吸收峰。具体为在 3400 cm^{-1} 附近出现了一个宽而强的一 OH 伸缩振动特征吸收峰, 在 2930 cm^{-1} 附近出现了一个明显的 C—H 伸缩振动特征吸收峰, 在 $1040\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 内有明显的 C—O 的特征频率。

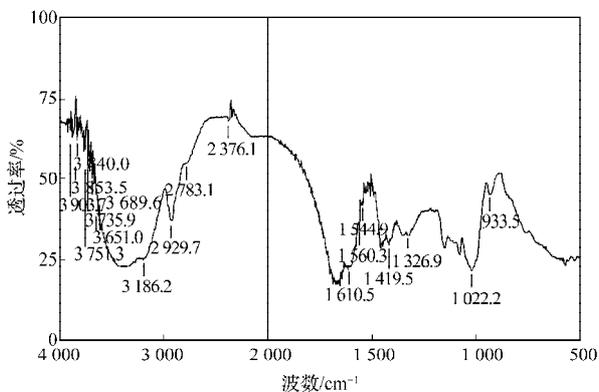


图 3 淀粉接枝聚丙烯酰胺红外光谱图

Fig. 3 FTIR Spectrum of St-PAM

将图 3 所示淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物的红外光谱图与图 2 所示的玉米淀粉的红外光谱图进行对

比, 可以发现, 这两者均在 1030 cm^{-1} 附近处出现了葡萄糖环的伸缩振动特征吸收峰。对于淀粉接枝聚丙烯酰胺的红外光谱图而言, 其在 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了一个特别明显的吸收肩峰, 这是由 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动吸收峰相互叠加产生的。 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动特征吸收峰本应是双峰, 可由于与强宽的一 OH 伸缩振动特征吸收峰相叠加了, 故只能看到一肩峰。

从图 3 所示淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物的红外光谱图中还可以看出, 其在 1660 cm^{-1} 附近出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动特征吸收峰, 在 $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 出现了 C—N 的特征吸收峰, 而这些都是聚丙烯酰胺应有的特征吸收峰 (参见图 1)。以上分析说明淀粉已经接枝上了丙烯酰胺。

综上所述, 通过对制得的聚合物产品红外光谱鉴定结果分析, 可确定所生成的聚合物即为玉米淀粉与丙烯酰胺的接枝共聚物。

2.2 淀粉接枝聚丙烯酰胺的热重分析

为了便于对比与分析, 分别对聚丙烯酰胺、淀粉和淀粉接枝聚丙烯酰胺共聚物做了热失重实验, 所得结果见图 4~6。

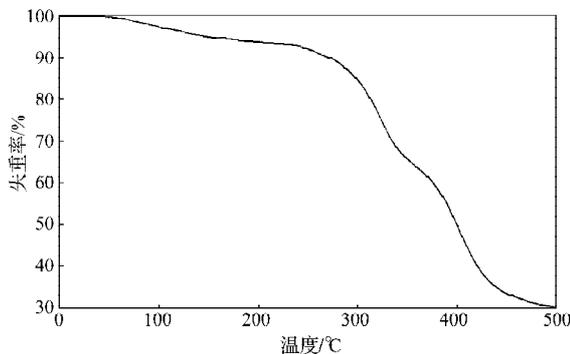


图 4 聚丙烯酰胺热重分析图

Fig. 4 Thermogravimetric Analysis of PAM

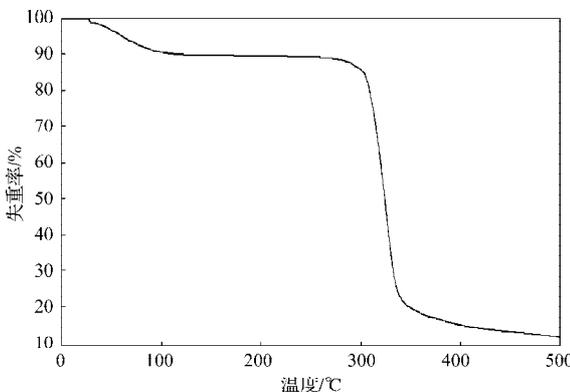


图 5 淀粉热重分析图

Fig. 5 Thermogravimetric Analysis of starch

由图 4 可以看出, 聚丙烯酰胺在 $300\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 范围

内,有2段明显出现了热失重现象,这一现象说明PAM的分解温度为400℃左右。而当实验温度达到450℃时,PAM已经大部分分解完毕,热失重率达到70.52%。但是,由于PAM是线性的长链,使得它对温度不是很稳定,未达其着火点就已经全部分解为小的气体分子,因而此图未能看到其碳化温度。

由图5所示淀粉热重分析图可以看出:

1) 淀粉在40~120℃之间有一个较小的热失重。这是因为淀粉有一定的亲水性,将淀粉表面所吸附的水脱除会失去一部分质量,这部分质量为8%左右,故此处为淀粉脱水失重,热失重率约为8%。

2) 淀粉在300~450℃之间有一个较大的热失重。这一阶段失重是由于淀粉中的一OH键、C—C键断裂,使得高分子淀粉分解为小分子物质造成的。该区域内,淀粉的质量减少近70%,也即此阶段淀粉的热失重率达70%。

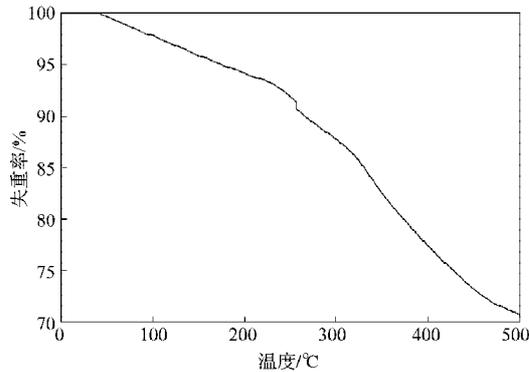


图6 淀粉接枝聚丙烯酰胺的热重分析图

Fig. 6 Thermogravimetric Analysis of PAM

由图6所示淀粉接枝聚丙烯酰胺的热重分析图可知:

1) 所得接枝聚合物在50℃附近出现了一个失重现象,这可能是因为洗涤液丙酮(纯化时有部分丙酮会附着在接枝聚合物上)的挥发所产生的热失重现象。

2) 所得接枝聚合物在300~450℃范围内出现了一个失重现象,但是失重较少。这可能是因为接枝上淀粉后的聚丙烯酰胺比淀粉和聚丙烯酰胺更加稳定,因而其在这一段失去的质量与淀粉和聚丙烯酰胺相比都要少,因而失重较小;并且失重比较平缓,总失重量也比淀粉和聚丙烯酰胺的少,剩余的碳量较高。

由此可得出结论:淀粉接枝聚合物比淀粉和聚丙烯酰胺的热稳定性好。

2.3 淀粉接枝聚丙烯酰胺的扫描电镜分析

为了查看淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物的表面形态,分别对聚丙烯酰胺、淀粉、淀粉接枝聚丙烯酰胺共聚物3种物质做了扫描电镜分析,所得结果如图7~9所示。

胺共聚物3种物质做了扫描电镜分析,所得结果如图7~9所示。

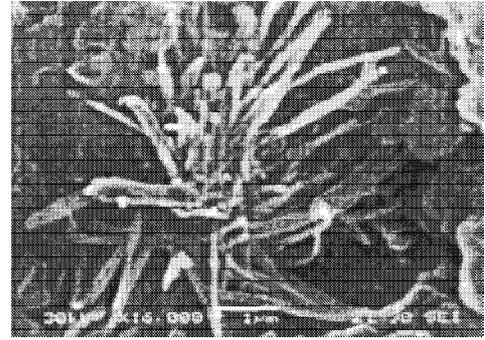


图7 聚丙烯酰胺的SEM照片

Fig. 7 SEM mammography of PAM

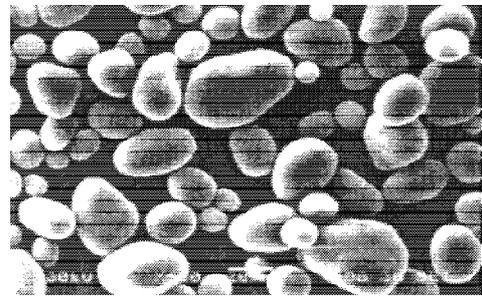


图8 淀粉的SEM照片

Fig. 8 SEM mammography of Starch

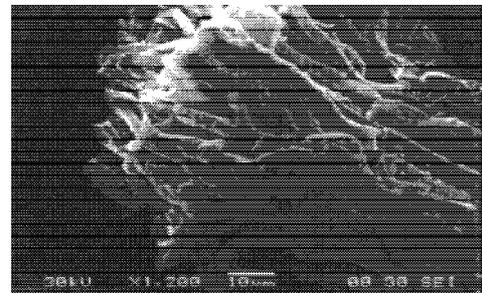


图9 淀粉接枝聚丙烯酰胺的SEM照片

Fig. 9 SEM mammography of St-PAM

从图7可看到,PAM的表面形态呈现出一些纤维状的结构,这与其线性长链的结构特点相符。从图8可看到,淀粉的表面形态为椭圆形的颗粒状,并且表面较光滑。从图9可以清楚地看到,淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物的表面形态为淀粉表面接枝了很多枝条状的聚丙烯酰胺支链,聚合物的表面不再像聚丙烯酰胺一样是一些各自独立的长链,而是将这些长链固定在了淀粉颗粒上,形成一种空间网状结构。可以想象,这些支链的存在,会使得淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物的表面积比淀粉要大很多,因而其对悬浮物的吸附能力和对细小纤维的滞留能力将会大大提高。

3 结语

本文以过硫酸铵为引发剂、淀粉和丙烯酰胺为原材料,制备了纸包装材料用淀粉接枝聚丙烯酰胺共聚物。并利用相应实验仪器,分别对聚丙烯酰胺、淀粉和淀粉接枝聚丙烯酰胺进行了表征与对比分析。通过FTIR分析,确认淀粉已接枝上聚丙烯酰胺;通过TG分析,得出了St-PAM比PAM更稳定的结论;通过SEM分析,可看出St-PAM为聚丙烯酰胺接枝在淀粉颗粒表面的一种网状结构。

根据对聚丙烯酰胺、淀粉以及淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物结构表征的结果,可看出淀粉接枝聚丙烯酰胺具有比聚丙烯酰胺更为优异的性能。

参考文献:

- [1] 张运明,陈耀坤. 亚热带农产品的化学加工[M]. 重庆:重庆大学出版社,1995:49.
Zhang Yunming, Chen Yaokun. Chemical Processing of Subtropical Agricultural Products[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1995: 49.
- [2] R J惠斯特勒, J N贝密勒, E F斯卡帕尔. 淀粉的化学与工艺学[M]. 王雒文,译. 北京:中国食品出版社,1987:646-650.
Whistler R J, Miller J N, Pascal E F. Starch Chemistry and Technology[M]. Wang Luowen, Translator. Beijing: Chinese Food Press, 1987: 646-650.
- [3] 刘晓艳,刘全校,曹国荣,等. 纸包装材料用淀粉/丙烯酰胺接枝共聚物制备工艺的研究[J]. 包装工程,2007,(9):42-44.
Liu Xiaoyan, Liu Quanzhao, Cao Guorong, et al. Study on the Preparation Technics of Acrylamide and Starch Graft Copolymer for Paper Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2007,(9): 42-44.
- [4] 邱广明,邱广亮. 淀粉与丙烯酰胺接枝共聚物的合成及絮凝助留性能[J]. 精细化工,2001,18(3):162-164.
Qiu Guangming, Qiu Guangliang. Graft Copolymerization of Acrylamide on Starch: Synthesis and Ability of Flocculation and Remaining Aid[J]. Fine Chemicals, 2001, 18(3): 162-164.
- [5] 陈洁,宋启泽. 有机波谱分析[M]. 北京:北京理工大学出版社,1996:78.
Chen Jie, Song Qize. Organic Spectrum Analysis[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1996: 78.
- [6] 陆路德,杨绪杰. 化学与材料学中的物理方法[M]. 南京:南京理工大学出版社,2001:79.
Lu Lude, Yang Xujie. Chemistry and Materials Science of Physics Method[M]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology Press, 2001: 79.
- [7] 刘汉兵. 淀粉接枝聚丙烯酰胺聚合物的合成及其在废水中的应用[D]. 武汉:武汉科技大学,2004.
Liu Hanbing. The Synthesis and Application of Graft Copolymer of Acrylamide onto Starch[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2004.
- [8] 降林华. 玉米淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的合成工艺及应用[D]. 安徽:安徽理工大学,2006.
Jiang Linhua. The Processing Technology and Application in Graft Copolymerization of Maize Starch-Acrylamide[D]. Anhui: Anhui University of Science and Technology, 2006.

(责任编辑:廖友媛)