

改性淀粉-醋酸乙烯酯的 接枝共聚反应研究

钱 欣 程 蓉 郑荣华

(浙江工业大学化工学院, 杭州 310014)

摘要:提出了以高替代率的淀粉醋酸酯与醋酸乙烯酯接枝共聚制备生物降解淀粉塑料的新工艺,研究了不同工艺条件对共聚反应的影响。结果表明当选用过硫酸铵作引发剂、且其浓度为 0.01 mol/L,单体浓度为 2.1 mol/L,反应温度 45℃,聚合时间 130 min 时,淀粉醋酸的接枝率与接枝效率较高,大大改善了纯淀粉接枝的工艺效率。

关键词:淀粉醋酸;替代率;接枝共聚

中图分类号:TQ316

文献标识码:A

Graft copolymerization of vinyl acetate onto modified corn starch

QIAN Xin, CHENG Rong, ZHENG Rong-hua

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A new technology was put forward of grafting vinyl acetate and starch acetate with high degrees of substitution copolymerized to prepare a kind of biodegradable material. The factors affecting the reaction was studied, and the results show the grafting degree and efficiency are higher under the following optimal conditions: using 0.01 mol/L ammonium persulfate as initiator, and 2.1 mol/L monomer, reacting under 45℃ for 130 min. The technology greatly improves technological efficiency of graft compared with that using pure starch.

Key words: starch acetate; degree of substitute; grafting copolymerization

近年来淀粉作为一种来源丰富的可生物降解材料,引起了人们极大的关注,但由于它存在加工困难、亲水、性脆等不足,通常用烯类单体对它接枝改性,扩大其应用范围,对此已有报道^[1~5]。但这些研究大都是对纯淀粉的接枝,总的来说改性效果不佳。Randal^[6]发现对淀粉上羟基的醋酸化能减少淀粉中氢键作用,改善淀粉的脆性。笔者首次提出了先将淀粉醋酸化,得到的淀粉醋酸酯(SA)再与醋酸乙烯酯(VAC)接枝共聚的新工艺,系统考察了接枝共聚反应规律。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

玉米淀粉,诸城兴贸开发有限公司,使用前经 50~60℃真空干燥;乙酸酐,AR 级,上海化学试剂有限公司;醋酸乙烯酯,AR,上海化学试剂有限公司,

使用前减压蒸馏;硝酸钾、过硫酸铵、CS₂、H₂O₂、NaOH 等均为 AR 级。

1.2 淀粉醋酸酯的合成

1.2.1 淀粉的酯化

在装有搅拌器、回流冷凝管的三颈烧瓶中按比例加入玉米淀粉、醋酸酐及 50% NaOH 溶液,升温回流 2 h。冷却后倒入冰水,洗涤过滤,产物于 40℃真空干燥至恒重,研磨成粉即得淀粉醋酸酯。

1.2.2 酯化度的测定^[7]

准确称取约 0.7 g 淀粉醋酸酯,溶于 10 ml 甲醇中,放置 1 h,然后加入 10 ml 水和 20 ml NaOH 溶液,回流 2 h 后,放置 10 h。再以酚酞为指示剂,用盐酸滴定至终点。酯化度的计算公式为:

$$\text{酯化度} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M}{1000w} \times 100\%$$

式中 V_1 为空白所消耗盐酸体积,ml; V_2 为样品所消

耗盐酸体积, ml; M 为淀粉醋酸酯的相对分子质量(246); w 为试样的重量, g。

1.3 淀粉醋酸酯-VAC 的接枝共聚

将一定量的淀粉醋酸酯与适量醋酸乙烯酯加入到装有搅拌器、回流冷凝管的三颈烧瓶中, 通 N_2 数分钟后再加入引发剂和去离子水。反应一定时间后用无水乙醇沉淀, 经过滤、洗涤, 产物于 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 真空干燥至恒重, 得接枝粗产物。

1.4 接枝粗产物的提纯及接枝率、接枝效率的测定

准确称取约 2 g 粗产品, 以丙酮作为溶剂, 在索氏提取器中抽提 8 h, 萃取物于 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 真空干燥至恒重, 得纯接枝共聚物。接枝率 (G) 和接枝效率 (E) 的计算按文献[5]进行。

1.5 接枝支链的分离

取上述纯接枝产物, 在 100 ml 1 mol/L 的盐酸中回流 1 h, 过滤, 水洗至中性, 真空干燥至恒重, 得聚醋酸乙烯酯(PVAC)接枝支链。

1.6 酯化产物及接枝产物的红外光谱分析

KBr 压片, 使用 Shimadzu IR 470 型红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 接枝产物的红外光谱研究

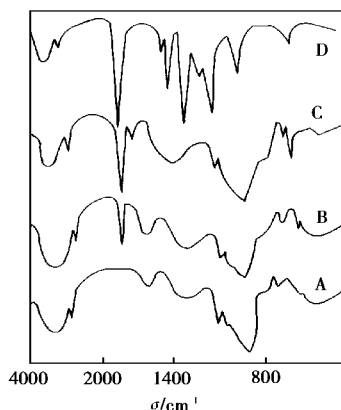


图 1 红外谱图

图 1 中, A、B、C、D 分别代表纯玉米淀粉、纯淀粉醋酸酯、接枝共聚物和接枝支链的红外谱图。曲线 A 在 $576, 763, 861\text{ cm}^{-1}$ 处为淀粉的特征吸收峰; 曲线 B 在 1745 cm^{-1} 处出现了很明显的羰基特征吸收峰, 淀粉确实已经被酯化; 曲线 C 的羰基特征吸收峰(1745 cm^{-1})较 B 大大加强, 其与淀粉特征峰的面积比值大于 B 中峰面积的比值, 说明羰基含量增加, 确实有醋酸乙烯酯接枝到淀粉醋酸酯上; D 曲线中淀粉的羟基吸收峰已消失, 该谱图与 PVAC 的

标准红外谱图完全一致, 表明酸解后得到的支链聚合物是 PVAC 均聚物支链。

2.2 酯化条件的确定

参考文献[6]的实验方案, 加入一定比例的单体, 考察不同的反应温度和反应时间对替代率(酯化度)的影响, 结果见表 1。随着时间的延长, 淀粉醋酸酯的替代率逐步提高, 说明酯化过程较缓慢。选择温度 $126 \sim 128^\circ\text{C}$ (若太高则淀粉易糊化), 反应时间 120 min。

表 1 温度与反应时间对酯化度的影响

$T/^\circ\text{C}$	t/min	m/g	$V_{\text{NaOH}}/\text{ml}$	V_{HCl}/ml	酯化度
124 ~ 126	53	0.6878	20	38.34	0.32
122 ~ 124	60	0.6077	20	32.31	1.70
124 ~ 126	80	0.7018	20	32.25	2.17
126 ~ 128	120	0.6653	20	29.95	2.32

2.3 各种因素对共聚反应的影响

2.3.1 引发剂种类

固定引发剂浓度为 0.015 mol/L , 单体浓度为 2.16 mol/L , 水溶液 40 ml, 分别加入 3 种不同的引发剂, 与等量的淀粉醋酸酯(36.8 g/ml) 在相同反应条件下(50°C , 150 min)接枝共聚。由表 2 可见, 以过硫酸铵为引发剂时, VAC 的接枝率 G (10.3%) 和接枝效率 E (52.4%) 最高。过硫酸铵属水溶性引发剂, 适用于水溶液聚合中, 故本工艺选择过硫酸铵引发剂。

表 2 引发剂的选择

引发剂	m_0/g	m_1/g	m_2/g	$G/\%$	$E/\%$
硝酸钾铵	2.11	2.11	1.91	3.8	25.93
过硫酸铵	2.03	2.03	1.94	10.33	52.63
$\text{CS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	1.97	1.20	1.15	2.61	36.86
无	1.70	1.70	1.48	0.68	4.35

注: m_0 为接枝粗产物的质量, m_1 为待用丙酮萃取的质量, m_2 为试样萃取后的质量。

2.3.2 引发剂浓度

由图 2 可见, 当引发剂浓度低于 0.01 mol/L 时, 随引发剂浓度的增加, G 和 E 上升很快, 此时体系中引发剂浓度较低, 分解出的自由基浓度也较少, 淀粉接枝活性中心的增加使 G 和 E 显著增大; 但当引发剂浓度超过 0.01 mol/L 时, 一部分自由基不再对接枝反应起主要作用, 可能产生自由基的偶合终止, 同时由于 VAC 单体本身活性低, 对自由基捕捉能力差, 为诱导分解创造了条件, 引发剂效率降低, 所以 G 和 E 下降。由此得知, 引发剂的最佳浓度为 0.01

mol/L。

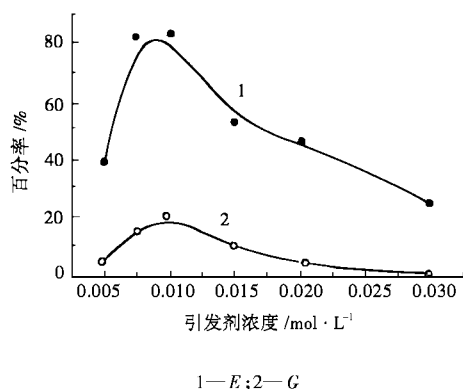


图 2 引发剂浓度对接枝反应的影响

2.3.3 单体浓度

醋酸乙烯酯浓度对接枝共聚的影响见图 3, 可见随着单体浓度的增加, G 和 E 先上升后下降, 在单体浓度为 2.1 mol/L 时分别达到最大值 21.5% 和 84.6% , 这可能是因为, 在一定浓度范围内单体浓度的增加使每个自由基平均引发接枝的单体数目增多, 故 G 和 E 增大。而单体浓度过大时, 单体均聚几率增加, 与接枝反应竞争活性链而发生链终止, G 和 E 下降, 故最佳单体浓度为 2.1 mol/L 。

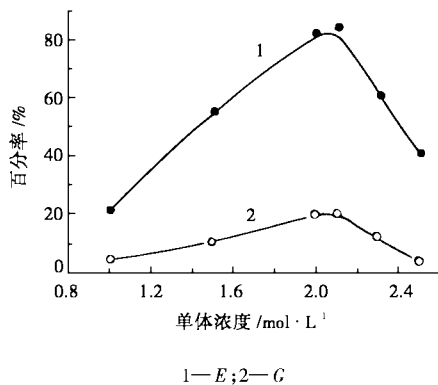


图 3 单体浓度对接枝反应的影响

2.3.4 反应温度

保持其他条件不变, 考察反应温度对共聚的影响见图 4。当温度低于 45°C 时, 随着温度的升高, 淀粉溶胀程度提高, 单体和引发剂易扩散到淀粉骨架附近, 同时引发剂分解速度增大, 自由基反应加快, 接枝易发生; 温度继续升高, G 和 E 反而下降, 由实验结果得出温度 45°C 适宜, 这与文献[8]报道的过硫酸铵最佳引发温度为 70°C 有出入, 笔者认为淀粉中的葡萄糖为有机还原剂, 与过硫酸铵组成氧化-还原体系降低了过硫酸铵的活化能的缘故。

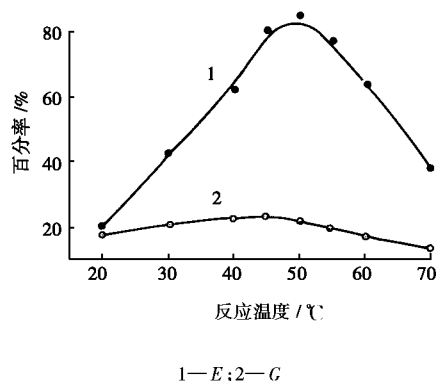


图 4 聚合温度对接枝反应的影响

2.3.5 反应时间

G 和 E 随反应时间的变化如图 5。聚合反应在 100 min 内已完成大部分, 然后 G 和 E 增加缓慢, 主要是由于反应体系中单体浓度随反应的进行不断下降, 链增长速率降低, 同时由于反应体系黏度增加, 阻止了单体向淀粉的扩散, 致使接枝率增加缓慢。到约 130 min 时 G 和 E 开始反常地下降, 笔者认为这是由于淀粉中的葡萄糖单元部分被氧化, 造成淀粉结构的变化的缘故, 长时间下还可能有少量淀粉发生了水解, 具体机理有待研究。多次实验结果说明, 并非时间越长越好, 而是以 130 min 为宜。

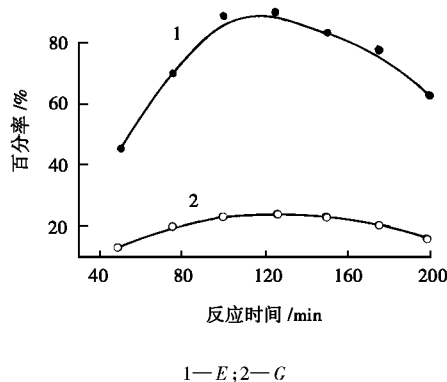


图 5 聚合时间对接枝反应的影响

3 结论

研究表明, 最佳工艺条件为选用过硫酸铵引发剂, 其浓度 0.01 mol/L , 单体浓度为 2.1 mol/L , 反应温度为 45°C , 聚合时间为 130 min 。此时淀粉醋酸的接枝效率高达 89.4% 。

参考文献

- [1] 张一烽, 殷雄, 沈之荃. 淀粉在 $\text{DS}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中与烯炔接枝共聚[J]. 高分子材料科学与工程, 2000(2): 47~50

(下转第 40 页)

行“煤代油”或“焦代油”,装置改动较大,投资也较高。因此,为了降低改造投资,渣油型大氮肥装置原结构的调整建议应以“渣油劣质化”为妥。

“渣油劣质化”目前可以选择的方案包括 3 种:采用委内瑞拉奥里油、渣油掺烧石油焦、溶剂萃取脱沥青。

1.2 产品结构调整的基本思路

(1)有依托的大氮肥装置,外供氢气、液氨或羰基合成气

对于依托石化联合企业的大氮肥装置,根据现场的具体情况,围绕与炼化装置建立原料和产品的互供关系,来考虑产品结构的调整。基本思路是将炼油装置的石油焦部分或全部作为大氮肥装置的原料,大氮肥装置副产的氢气、羰基合成气、液氨作为炼油装置、化工装置(己内酰胺、甲醇、丁辛醇)、化纤装置(丙烯腈)的基本原料,以提高装置的抗风险能力,并达到节能降耗、增大投资效益之目的。

(2)无依托的大氮肥装置,联产 C_1 化工或其衍生物产品

对于无依托石化联合装置的大氮肥装置,可以考虑配套建设大型化甲醇或醋酸装置(年产 20 万 t 甲醇或 15 万 t 醋酸),实现氮肥- C_1 化工联合装置生产,以达到改善产品结构、调剂产品供求的目的。尽管目前甲醇、醋酸市场起伏不定,但大型化甲醇、醋酸装置无论是在技术上,还是经济上是能够站得住脚的。

2 工艺技术方案

2.1 轻油型大氮肥装置工艺技术方案

轻油型大氮肥装置原料结构和产品结构调整的主要内容:新建合成气制备和新建合成气净化部分,因此其工艺技术方案确定主要取决于煤气化工艺技术和合成气净化工艺技术的选择。

2.1.1 煤气化工艺技术的选择

目前可供选择的煤气化工艺技术主要有 Texaco 水煤浆加压气化和 Shell 粉煤气化工艺,两者均是先进、成熟的煤气化技术。Shell 粉煤气化工艺与

Texaco 水煤浆气化工工艺相比,各有特点。

(1)Shell 粉煤气化的煤种适应范围广于 Texaco 水煤浆气化

Shell 煤气化工艺的原料是干煤粉,用高压 N_2 或 CO_2 气输送入气化炉,对煤种的适用范围宽,能够以任何煤种为原料,而且碳转化率超过 99%。该工艺过程对煤的特性(煤的粒度、粘结性、含水量、含硫量、含氧量及灰分含量)不敏感,但对于灰熔点较高的煤,须加入助熔剂(石灰石),以改变熔渣性能。在荷兰 Demkolec 工厂工业化装置上已使用过包括澳大利亚煤、哥伦比亚煤、印尼煤、南非煤、美国煤、波兰煤、石油焦等 14 个煤种进行气化,均能正常生产。只要有煤质分析数据,不需进行试烧、认定,即可根据用户提供煤种进行装置设计。

Texaco 煤气化工艺的原料是水煤浆,水煤浆要求有良好的稳定性、流动性,较低的灰熔点及易泵送等性质。这就要求在向磨煤机中加入煤、水的同时,再定量加入添加剂和助熔剂(石灰石),制成高质量的水煤浆。所制备的煤浆中煤的粒度分布有一定的要求。水煤浆制备系统要求较高,因此,Texaco 水煤浆气化的经济运行对原料煤的灰含量(要求小于 13%)、煤的灰熔点(要求低于 1300℃)、煤的水含量(要求小于 8%)、煤的可磨性、煤的成浆性以及煤的化学活性有一定的要求。

(2)Shell 粉煤气化的工艺指标好于 Texaco 水煤浆气化

Texaco 水煤浆气化工工艺为湿法进料,在气化炉中必须把占原料中质量分数为 35%~40%的水加热蒸发到 1400℃,原料煤能量的约 18.5%要被消耗掉,这从 Texaco 气化合成气的 CO_2 含量较高即得以体现;而 Shell 粉煤气化工艺为干煤粉进料,避免了湿法进料因水汽化和升温而带来的能量损失,用于加热蒸发煤中水的热量则要小得多。因此,在同等条件下,Shell 煤气化有效气体成分($H_2 + CO$)为 90%左右,而 Texaco 煤气化有效气体成分($H_2 + CO$)为 80%左右;Shell 煤气化比 Texaco 煤气化耗氧量至少低 20%;Shell 煤气化渣中含碳量 < 0.5%,且能量回

(上接第 38 页)

- [2] 彭锦华. 马铃薯淀粉与醋酸乙烯酯接枝共聚制生物降解淀粉塑料树脂的研究[J]. 山西农业大学学报, 1996, 16(2): 140~144
- [3] Fanta G F, Shogren R L. Modification of starch-poly copolymers by het (methylacrylate) graft cooking[J]. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 1021~1029
- [4] 由英才, 张保龙, 林志明, 等. 淀粉/甲基丙烯酸甲酯接枝共聚及生物降解性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1994(1): 33~37

- [5] 黄承亚, 李红. 甲基丙烯酸与木薯淀粉接枝共聚反应研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1996(4): 45~49
- [6] Shogren R L. Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates[J]. Carbohydrate Polymers, 1996, 29(1): 57~62
- [7] 杨敏丽, 王千杰, 赵卫平. 马铃薯淀粉醋酸酯的合成研究[J]. 宁夏大学学报, 2000(2): 159~160
- [8] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 26~27