

淀粉共聚物的合成与应用

丁有骏

(北京大学,北京,100871)

摘要 本文介绍了淀粉共聚物的合成方法,包括自由基引发、阴离子引发和其它引发方法等;以及共聚物的应用范围:增稠剂、絮凝剂、粘合剂、吸水剂和上浆剂等。

关键词 淀粉共聚物,共聚物的合成,共聚物的应用,共聚反应

1 前言

淀粉类聚合物早在60年代就已有人开始研究,但是直到近10年来才成为世界范围的众多科学家们越来越感兴趣的课题。近10年美国化学文摘中收录的有关这个题目的文章有数百篇之多,涉及的国家有美、英、法、德、前苏联、意、波、日、印度和中国等十几个主要国家,而且其中专利也有近200篇。为什么会出现这种情况呢?分析其主要原因可概括为两点:第一,随着石油资源日益减少且面临枯竭,从而导致世界范围出现了能源危机。因此,给以石油为原料路线的化工产品构成威胁,促使人们尤其是化学家们竞相寻找代用品,而作为天然资源极其丰富取之不尽又可不断再生的农副产品自然地引起人们极大的兴趣;第二,合成聚合物已经成为人们日常生活中的必需品而日益增多,但是随之而来的聚合物垃圾也给人们的生活和身心健康以及全球的生态平衡产生了不良后果,从而也向人们提出了如何使合成聚合物的污染减少?如何使聚合物也能进入自然界的良性循环而不产生污染等。有的国家如美国联邦政府和州的立法机构已下令要求塑料工业生产能自行降解(或生物降解)的塑料^[1]。作为能生物降解的天然聚合物如淀粉、纤维素等能自行分解而进入良性的生态平衡,所以,由淀粉与合成聚合物派生出来的聚合物材料有希望达到这一目的。

为此,目前世界各国科学家都先后就淀粉共聚物的合成方法、结构表征、结构与性能的关系以及共聚反应机理、淀粉共聚物材料的品种和应用等方面开展了大量的研究、试制和生产的工作。本文仅就淀粉共聚物的各种合成方法及原理以及淀粉共聚物的应用情况作一简要的综合介绍。

2 淀粉共聚物的合成方法

淀粉共聚物大多数是接枝共聚物,都是由未膨胀的淀粉与合成聚合物之间发生接枝共聚反应而成。淀粉接枝共聚物的制备方法一般是采用自由基引发,其中包括化学引发、辐射引发、机械粉碎或撕裂等引发、阴离子引发、偶联反应等。

2.1 自由基引发

大多数自由基引发方法都可用于合成淀粉接枝共聚物。在这类聚合反应中先是在淀粉链上产生自由基,然后同单体反应而生成接枝共聚物。虽然 Gaylord^[2]曾提出过交替共聚的说法,但实际证明仍是接枝共聚。而且在接枝共聚物中的侧链的分子量比较高的一般都是发生在沿着淀粉主链上的空间中。用于制造淀粉接枝共聚物的自由基引发方法可分为3种类型:化学引发、辐射引发及用机械方法使淀粉断链而产生大自由基(P·)。

2.1.1 化学引发 最广泛使用的是淀粉同铈盐如硝酸铈铵反应。这个方法首先由 Mino 和

Kaizerman^[7]于1958年提出的,并已应用于一系列单体接枝到多糖上的接枝共聚反应中。钾盐同醇的反应已经有人研究过^[4],Hintz等人研究了糖苷键单元同钾盐反应时的反应历程并对模型化合物的化学结构进行了测定^[5]。斯坦福研究所的 Reyes^[6]等人对用硝酸钾铵溶液处理淀粉后是否产生自由基进行了研究,实验证明这是一种自由基,而且是类似于 γ 射线照射过的淀

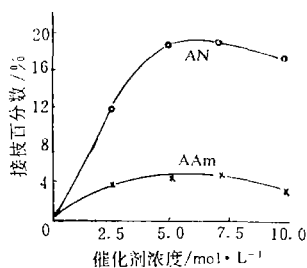


图1 催化剂浓度
对接枝的影响

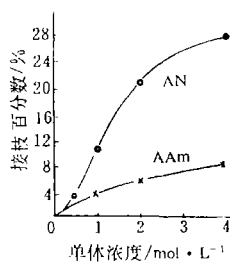
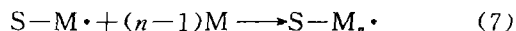
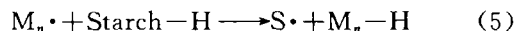
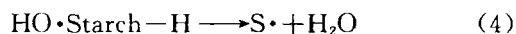
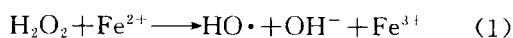


图2 单体浓度
对接枝的影响

粉产生的自由基谱图。Reyes^[7]等人就丙烯腈和丙烯酰胺用钾盐作引发剂与淀粉进行了接枝共聚反应,并且还研究了丙烯腈(AN)、丙烯酰胺(AAm)同谷类、小麦淀粉在二甲基甲酰胺的分散液中进行接枝共聚反应的影响因素。研究结果表明单体浓度、催化剂浓度是影响丙烯腈接枝的重要因素,而对丙烯酰胺影响较小,见图1、图2所示。增加单体浓度会促进均聚合反应,而增加催化剂浓度有利于接枝共聚。单体接枝率也与反应时间有关。在最佳条件下,接枝率的最大值对丙烯腈来讲可达87%,而对丙烯酰胺来讲则仅达43.8%。淀粉-钾盐络合物的形成及其稳定性已由 Gugliemelli^[8]及其同事的研究工作证实。在淀粉上生成自由基也可通过链转移反应实现。常见的实例是淀粉同过氧化氢在铁盐存在下(如硫酸铁铵盐)进行反应。由过氧化氢-铁离子体系中产生氢氧根自由基,然后这些自由基从淀粉链上摘取氢原子。其反应历程表示如下:



由上述反应历程可见,(4)(5)两式产生的是淀粉自由基 $\text{S}\cdot$ 。这个历程也说明了当用偶氮二异丁腈作引发剂进行接枝共聚时得到的几乎是90%的均聚物,而接枝共聚物几乎没有发现。这就证明接枝的发生主要是由过氧化氢或有机过氧化物同铁离子反应产生的氢氧根自由基进攻到淀粉上才产生淀粉自由基,从而导致接枝聚合物侧链的形成^[9]。

Brockway^[10]等人提出用有机过氧化物或无机过硫酸盐代替过氧化氢,用铁离子作还原剂,硫酸铁铵和抗坏血酸(Vc)也可作为氧化还原体系中的还原部分,如表1所列。

接枝共聚反应也可用淀粉经臭氧-氧混合物预处理后作为引发剂,这种预制的淀粉过氧化基团在加热或遇到还原剂时即分解而产生自由基,从而引发单体进行接枝共聚反应。Katai和 Schaerch^[11]研究了臭氧结合到糖上的机理,其历程如下页式(8)(9)所示。上述两种反应历程中(8)是亲电反应,先是臭氧作为亲电试剂进攻到葡萄糖苷 C_1 连接处,形成正碳离子,然后正碳离子与水分子反应而生成葡萄糖。(9)历程是自由基反应,其历程类似于著名的 Ruff 降解反应。首先,经臭氧氧化产生自由基,由于反应缺乏专一性而是高度杂乱的,故产生出过氧化物、羧基、羰基和内酮基等多种中间产物和产物〔式(a)~(h)〕。其它类型的化学引发在文献中也有披露。新增加了一类淀粉的偶氮衍生物,这种衍生物中含有偶氮基和正氮离子这两种取代基,该衍生物是通过正氮离子同存在普通淀粉中的痕迹量羧基的反应而获得的^[12]。偶氮取代基经热分解成自由基从而引发接枝共聚反应而生成接枝共聚物。淀粉接枝共聚物也可通过先制取不饱和的淀粉衍生物,例如烯丙基醚^[13]、丙烯酸酯^[14],然后将这些衍生物在自由基引发剂存

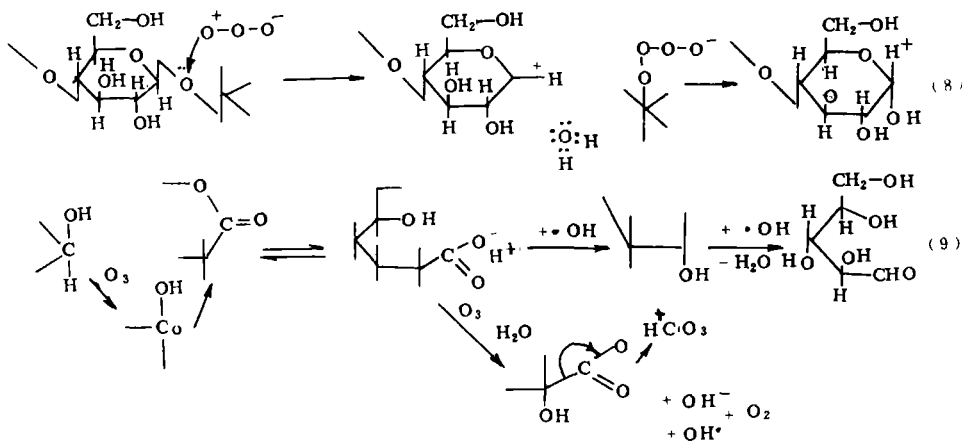


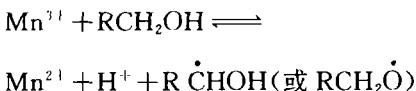
表1 产物在颗粒相和液相之间的分布

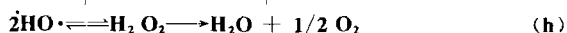
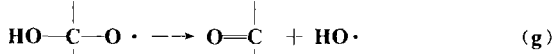
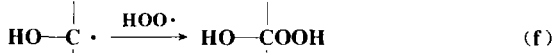
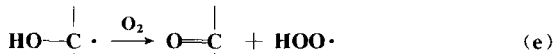
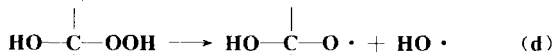
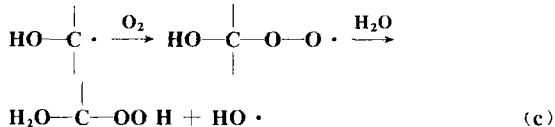
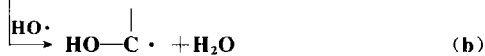
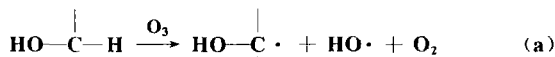
淀粉类型	样品号	MMA 部分	H ₂ O ₂ /FAS/Vc	实验条件	颗粒产物		滤液中的固体		
					干重 g	PMMA 重 g	总重 g	PMMA 重 g	淀粉重 g
未改性的淀粉	13D-51	100	100/1/10	A	196.4	100.8	2.66	0.20	1.20
	13D-60	50	100/1/10	A	148.5	51.2	2.00	0.07	0.67
	13D-52	100	10/1/0	A	198.9	103.8	0.80	0.00	0.63
	13D-61	50	10/1/0	A	148.9	52.7	0.55	0.00	0.38
	13D-63	100	10/10/0	A	195.0	95.0	1.63	0.00	0.00
	13D-64	50	10/10/0	A	148.7	50.4	1.56	0.00	0.00
	13D-65	100	100/10/0	A	202.5	97.6	1.82	0.00	0.08
	13D-66	50	100/10/0	A	147.7	48.2	1.73	0.00	0.00
	94E-31	无	100/1/10	A			2.56	0.00	1.30
氧化后的淀粉	13D-57	100	100/1/10	A	189.5	102.2	11.48	1.27	8.95
	13D-59	50	100/1/10	A	140.7	51.2	9.53	0.50	7.77
	35D-44	20	100/1/10	A	112.7	20.7	6.98	0.01	5.71
	35D-45	10	100/1/10	A	101.3	9.5	8.74	0.05	7.43
	94E-32	无	100/1/10	A			12.62	—	11.36
	13D-58	100	10/1/0	A	193.4	102.2	7.64	0.14	7.33
	13D-62	50	10/1/0	A	145.9	51.9	5.53	0.00	5.36
	13D-100	100	100/10/20	B	184.5	96.7	12.24	0.28	8.04
	13D-97	100	100/10/100	B	129.3	65.0	47.8	9.06	26.1
	35D-54	100	100/10/20	C	188.5	97.8	11.02	0.26	6.84
	35D-57	100	100/10/20	C	189.6	97.7	11.34	0.40	6.92

FAS 为硫酸铁铵;A、B、C 为不同的实验条件。

在下同单体反应而得到接枝共聚物。还有一种方法是将淀粉先用碱处理一下,然后同硫化羰(SCO)或二硫化碳(CS₂)反应而生成单的或双硫代碳酸酯衍生物^[15],这些衍生物用过氧化氢和单体作用时,就发生接枝共聚反应。H. Singh^[16]等人报道了用硫酸锰引发的接枝共聚反应,文中指出用硫酸锰在过量硫酸存在下能够与聚合物还原剂,如纤维素和聚乙烯醇形成一个

氧化还原体系。聚合物还原剂分子的作用是通过电子转移而产生锰离子(Mn³⁺),由此在聚合物分子上形成自由基,进而引发烯类单体的接枝共聚。作者认为锰离子(Mn³⁺)引发反应的历程类似于铈离子-二元醇体系,见下式。





他们还利用此引发体系研究了动植物纤维素、天然棉花、纤维、粘胶、淀粉、羧甲基纤维素和聚乙烯醇等聚合物。

2.1.2 辐射方法引发 Bovey^[17]、Chapiro^[18,19]和 Spinks^[20]等人都曾先后发表了有关辐射化学领域的综述,文章报道的主要是糖和淀粉的辐射。有关辐射淀粉样品的电子自旋共振谱也已有研究工作报道^[21~24]。

用 γ -Co⁶⁰射线和电子束辐射淀粉能产生淀粉自由基,这两种技术已经用于引发接枝共聚反应。在辐射方法中又分为同步辐射和异步辐射。在同步辐射中,是淀粉和单体混合一起同时辐射;异步辐射是淀粉先辐射活化后再同单体进行反应。比较这两种方法发现同步辐射中产生较多的均聚物,这是由于在同步辐射中短的活性自由基很易自动同单体反应而生成均聚物;而在异步辐射中,先辐射淀粉时单体还没加入反应。Walrath^[25]、Lee^[26]和 Reyes^[27]等人先后报道了用电子自旋共振方法测定由 γ 射线产生的淀粉自由基的浓度,并用此法检查浓度衰减情况。文中指出在低温、低湿度和避氧等情况下可以增加自由基的稳定性,在优异的条件下,于室温下经辐射淀粉产生的自由基的百分量可

保持几天不变。

Restaino^[28,29]在其专利中指出了一种改进的辐射技术,即辐射后的淀粉让其与氧反应生成氢过氧基团连在淀粉上,然后由活化淀粉同一个还原剂如硫酸铁盐和单体一起接枝共聚反应。

2.1.3 机械方法引发(包括塑炼、撕裂、粉碎)

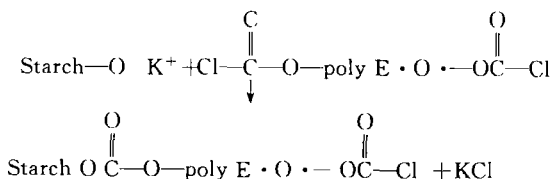
当淀粉受机械应力处理如塑炼、撕裂、粉碎等^[30~37]以及冷冻、融化^[38]等都能导致淀粉链断裂而生成大分子自由基。这些自由基的位置往往是在大分子链的末端也就是在聚合物链的断裂之处产生的。如果这种导致聚合物链断裂的机械解聚反应发生在有单体存在的情况下,则可发生由大分子自由基引发的共聚反应而得到一种淀粉的嵌段共聚物。如果单体被一个预先生成的聚合物链代替则也可同大自由基结合生成嵌段共聚物。Fanta^[39]等人采用带有单体的速溶凝胶淀粉,经过将此淀粉-单体-水的混合物加入到高沸点的有机溶剂中去的办法制得庞大的嵌段共聚物。

2.2 阴离子引发

Zilkha^[40]及其同事研究了几种单体用阴离子引发将单体接枝到淀粉和糊精上。共聚反应是通过单体同糖的碱金属烷氧衍生物反应进行的。这些衍生物是用碱金属同淀粉或糊精在液氨中相互反应而成,或者采用糖的无水二甲亚砜溶液同碱金属-萘的四氢呋喃溶液相互反应而成。一般说来,用阴离子引发得到的接枝共聚物的侧链的分子量是低的。

2.3 其它方法

有些淀粉接枝共聚物是采用既不是自由基类型方法又不是阴离子类型方法制取的。例如淀粉与聚氧乙烯接枝共聚物是由淀粉的烷氧化钾衍生物同带有氯甲酸端基的聚氧乙烯相互反应制得的^[41]:



这种反应属于聚合物之间的相互反应。氯甲酸端基的衍生物是由羟端基聚氧乙烯转化来的,然后再与淀粉的烷氧化钾衍生物反应生成上述共聚物。Takemoto^[42]采用类似的反应,将带有酸性氯化物端基的低分子量聚异丁烯同土豆淀粉在吡啶或吡啶-苯溶液中反应而得到,每个AGU(Anhydroglucose Units)多于一个侧链的接枝共聚物。Maher^[43]等人通过聚乙烯亚胺同淀粉的二硫酸碳酸钠衍生物反应而生成淀粉接枝共聚物。该衍生物是用淀粉同氢氧化钠和二硫化碳反应制得。Jarowenko^[44]在其专利报道中用乙烯亚胺同淀粉的第三氨基烷基醚和其酸式盐相互反应而得到一个接有聚乙烯亚胺侧链的共聚物。

3 淀粉接枝共聚物的应用^[45]

淀粉接枝共聚物在工业上应用范围日益广泛,其主要应用领域包括增稠剂、絮凝剂、粘合剂、吸液剂、上浆剂等。如皂化的淀粉-聚丙烯酸甲酯共聚物是一种用于水系的优异的增稠剂^[45]。Yamaguchi、Magoichi于1986年发表了丙烯酸-淀粉-苯乙烯类型的增稠剂专利^[46]。又如淀粉接枝共聚物作为泥浆、瓷土、煤渣液以及纸浆处理剂、污水、重金属离子废水等的絮凝剂和漂浮剂,其效果远比小分子絮凝剂要好得多。这是由于在淀粉上接上了具有絮凝功能的合成聚合物侧链。而这种侧链与被絮凝物质形成物理交联状态,使被絮凝物质沉淀下来。而一般小分子絮凝剂当被絮凝物质吸附在其周围时,被絮凝物颗粒之间产生斥力,起了一定的分散作用而影响絮凝效果,而高分子絮凝剂克服了这一缺点。如淀粉接枝聚[2-羟基-3-甲基丙烯酸-(代)丙基三甲胺]氯化物做成的共聚物是有效的絮凝剂已有专利报告^[47]。Ranby等人报道了由淀粉-丙烯酸共聚物制得一种高吸水性淀粉树脂。Masuda^[48]等人取得了用烯类单体接枝淀粉制取的高吸水性树脂的专利。我国山东大学叶传跃^[49]、吉林在学巫拱生^[50]、广州化学所唐康泰^[51]等人先后发表了有关高吸水性树脂的合

成、性能及影响吸水性的因素等文章。日本Kuraray、Matsumoto Yushi-Seiyaku和Kao Soap等公司先后在1980年到1984年间发表了9篇上浆剂专利^[52~60]。这些上浆剂贮藏稳定性好,粘接强度大。

4 参考文献

- 1 Ramani Narayan, Lu Zhong-Jing, et al. Polymer preprints, 1988, 29(2):106
- 2 Gaylord N. J. Polym. Sci, 1972, C37:153
- 3 Mino G and Kaizerman S. J. Polym. Sci, 1958, 31:242
- 4 Richardson W H. in Wiberg, K. B. Ed, Oxidation in Organic Chemistry. Academic Press, New York, 1965
- 5 Hintz H L and Johnson D C. J. Org. Chem, 1967, 32:556
- 6 Reyes Z, Rist C E and Russell C R. J. Polym. Sci, 1966, A-14:1031
- 7 ibid
- 8 Gugliemelli L A, Doane W M and Russell C R, et al. J. Polym. Sci, 1972, B10:415
- 9 Brockway C E and Moser K B. J. Polym. Sci, 1963, A1:1025
- 10 Brockway C E, Estes R R and Smith D R. U. S. Patent 3095391, 1963
- 11 Katai A A and Schuerch C. J. Polym. Sci, 1966, A-14:2685
- 12 Dekking H G G. U. S. Patent 3455853, 1969
- 13 Wilham C A, McGuire T A and Rudolphi A S, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1963, 7:1403
- 14 Brockway C E. J. Polym. Sci, 1965, A3:1031
- 15 Faessinger R W and Conte J S. US. Patent 3359224, 1967
- 16 Singh H, Thampy R T and Chipalkatti V B. J. Polym. Sci, 1965, A3:4289
- 17 Bovey F A. The Effects of Ionizing on Natural and Synthetic High Polymers. Interscience Publishers, New York, 1958
- 18 Chapiro A. High Polymers XV Radiation Chemistry of Polymeric Systems. Interscience Publishers, A division of John Wiley & Sons, Inc, New York, 1962
- 19 Chapiro A. Reactions Induced by Ionizing Radiation, under Radiation Induced Reactions. in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 11, 1969, 702-760
- 20 Spinks J W T and Wood R J. An Introduction to Radiation Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1964
- 21 Samec M, Blinc R and Herak K, et al. Staerke, 1964,

- 16;181
- 22 Blinc R and Samec M. Staerke, 1963,15:245
- 23 Adamic K. Staerke, 1968, 20: 3
- 24 Abagyan G V , Krutova Yu N and Putalova I N, et al. Biofizika, 1967, 12:820
- 25 Walrath R L , Reyes Z and Russell C R. Advan. Chem. Ser, 1962,34:87
- 26 Lee C C and Chen Ching -Hong. Cercal Chem, 1965, 42: 573
- 27 Reyes Z. Stanford Research Institute. Private Communication
- 28 Restaino and Reed W N. US. Patent 3561933, 1971
- 29 Restaino A J and Reed W N. US. patent 3635857, 1972
- 30 Abagyan G V and Butygin P Yu. Polym. Sci, USSR (Eng),1965,7:1563
- 31 Augustat S and Grohn H. Staerke, 1962, 14:39
- 32 Whistler R L and Goatley J L. J. Polym. Sci, 1962, 62: 5123
- 33 Angier D J , Ceresa R J and Watson W F. J. Polym. Sci, 1959, 34:699
- 34 Ceresa R. J. Polymer, 1961, 2: 213
- 35 Fanta G F , Burr R C and Doane W M, et al. Polym. Sci. Technol, 1973,2:275
- 36 Thewlis B H. J. Appl. Chem. (London)1963,13:249
- 37 Thewlis B H. Staerke, 1964, 16:279
- 38 Berolin A A , Penskaya E A and Volkova G I. J. Polym. Sci, 1962,56:477
- 39 Fanta G F and Burr R C. US. Patent 3089644, 1974
- 40 Zilkha A , Feit Bon - Ami and Bar - Nan A. US. Patent 3341483, 1967
- 41 Ezra G and Zilkha A. J. Appl. Polym. Sci. 1969,13: 1493
- 42 Takemoto K , Kondo M and Imoto M. Jap. Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ. 1964,6,221
- 43 Maher G G , Ernst A J and Heath H D, et al. Tappi. 1972, 55:1378
- 44 Jarowenko W. US. Patent 3331833, 1967
- 45 Gugliemelli L A and Weaver M O. Northern Regional Research Laborator Private Communication
- 46 Yamaguchi, Magoichi, Jpn. Kokai. Tokkyo, Koho JP 61 95006(86 95006) 1986
- 47 Jones D A , Fanta G F and Burr R C. US. Patent 3669915, 1972
- 48 U. S. Patent 4076663
- 49 叶传跃,姚克俊,于元章等. 山东大学学报. 1988,21(2):79
- 50 巫拱生,鲁德忠,孙艳霞等. 吉林大学自然科学学报. 1988, 1:122
- 51 唐康泰,王贞,邝建政等. 应用化学. 1989,6:1
- 52 Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80 116897
- 53 Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58 96665(83 96665)
- 54 Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 82 16996
- 55 Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81 14544
- 56 Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80 103369
- 57 Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81 26075
- 58 Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80 142772
- 59 Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58 04874 (83 04874)
- 60 Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81 91075

Synthesis and Application of the Starch Copolymers

Ding Youjun

(Peking University, Beijing 100871)

Summary Synthesis and application of the starch copolymer were described in this paper. The starch copolymer were prepared by various method for example; free radical initiator, anion initiator and other copolymerization method. The starch copolymer were applied for thickening agents, flocculant, floatation agent, absorbents for aqueous fluids, paper additives, sizing agents et al.

Key words Starch copolymer, Synthesis of copolymer, Application of copolymer, Copolymerization