

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.018

## 交联淀粉微球微波辅助反相乳液法合成及性能研究\*

潘建新<sup>1</sup> 林亲铁<sup>1,2\*\*</sup> 林亲录<sup>2</sup> 王文英<sup>1</sup>

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州, 510006; 2. 中南林业科技大学稻谷及副产物深加工国家工程实验室, 长沙, 410004)

**摘要** 以甲基紫吸附去除效率作为考核指标,研究了淀粉(ST)、交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、引发剂(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/NaHSO<sub>3</sub>)用量、聚合温度以及聚合反应时间等因素对微波辅助反相乳液法制备交联淀粉微球(CSM)的影响,利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、电镜扫描仪(SEM)、比表面积分析仪等对CSM进行了表征,对比了优化条件下水浴和微波两种不同加热方式合成CSM的吸附效率.结果表明,MBAA成功与淀粉交联成类球状聚合物,聚合微球平均粒径约为9.253 μm,聚合微球明显增加了微孔面积,微波加热合成的CSM对甲基紫的吸附率高于水浴加热合成的CSM.

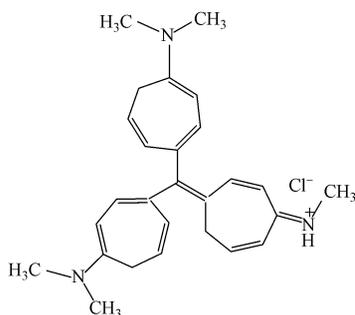
**关键词** 淀粉微球, 反相乳液, 微波, 交联, 吸附.

淀粉(ST)是天然可再生的高分子碳水化合物,由α-D-六环葡萄糖基单元组成<sup>[1]</sup>;淀粉分子拥有大量的羟基,可通过接枝或交联得到变性淀粉<sup>[2]</sup>.淀粉微球(CSM)是天然淀粉的人造衍生物,具有空间网状结构、较大的比表面积、表面粗糙多孔和可生物降解<sup>[3-4]</sup>等特点,被广泛用作药物吸附载体和控释剂<sup>[5]</sup>、化妆品的吸附载体<sup>[6]</sup>和重金属吸附剂<sup>[7]</sup>等.

反相乳液聚合法是最近十年发展起来的一种制备CSM的新型技术方法,与其他方法相比,其制备的CSM具有粒径均一且可达纳米级别等特点<sup>[8-10]</sup>.但是反相乳液聚合法制备CSM产率较低、反应时间长.微波属于频率在0.3—300 GHz的电磁波,微波应用在有机合成中可实现化学反应的清洁、绿色与环境友好<sup>[11]</sup>.在有机聚合反应和多糖接枝反应中引进微波加热不但能提高产率和加快反应速率,而且能减小微球粒径<sup>[12-13]</sup>.

色素吸附法常用来衡量吸附材料的吸附性能<sup>[14]</sup>.甲基紫是一种三苯甲烷型阳离子染料,其分子结构如下所示,其最大吸收波长为583 nm,且吸收值与其含量呈线性关系,甲基紫已成为确定新材料吸附性能的一种重要吸附质<sup>[15-16]</sup>.

甲基紫的分子结构式:



本文结合微波加热与反相乳液聚合法的优点,采用微波辅助反相乳液聚合法制备CSM,考察了ST、交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、引发剂(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/NaHSO<sub>3</sub>)用量、反应温度、反应时间以及不同加热方式对CSM吸附甲基紫的影响,并运用红外光谱仪、扫描电镜和比表面积及孔结构仪等仪器对CSM进行了表征.

2013年2月25日收稿.

\* 科技部科研院所技术开发研究专项资金(2012EG111121); 环保部公益性行业科研专项(201109024); 广州市污染防治新技术、新工艺开发项目; 稻谷及副产物深加工国家工程实验室开放课题资助.

\*\* 通讯联系人, Tel:13826421156; E-mail:qintlin@sina.com

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

玉米淀粉(ST,食品级)、氢氧化钠、硫酸、环己烷、吐温 60(化学纯)、司盘 60(化学纯)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、过硫酸钾、亚硫酸氢钠、蒸馏水、乙酸乙酯、无水乙醇、甲基紫(均为分析纯). 恒温水油浴锅(F-1L,巩义市予华仪器责任有限公司)、微波炉(P70D20TL-40,佛山市顺德区格兰仕微波炉有限公司)、电动搅拌器、超声清洗器(KQ-500D,东莞市科桥超声设备)、微波化学反应器(MCR-3,巩义市科瑞仪器)、六联磁力搅拌器(CJJ-6A,江苏麦普龙仪器制造)、紫外分光光度计(UV-752,上海佑科仪器)、台式低速离心机(TD5A,湖南赫西仪器装备有限公司)、真空干燥箱(DJF-6050,广州市康恒仪器)、红外光谱仪(NICOLET380,美国)、扫描电子显微镜(S-3400N-II,日本)、全自动比表面及微孔物理吸附分析仪(ASAP2020M,中国).

### 1.2 聚合原理

交联反应始于自由基  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  ( $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ) 的生成,在  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  ( $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ) 的作用下进一步生成淀粉自由基,同时,微波通过对淀粉分子结构周围的极性水分子振动加热,把能量传递给淀粉分子,增加淀粉分子的活性,使得淀粉分子更容易受到自由基的攻击,从而使淀粉结构上的 C2 与 C3 之间的键断裂,生成自由基,而且微波对淀粉分子产生的非热效应也引发了淀粉结构上 C2 与 C3 之间的键断裂,生成自由基<sup>[17-19]</sup>. 自由基的形成促使了交联反应的发生,这些交联反应既可以在同一淀粉分子内部的糖元之间发生,也可发生在不同的淀粉分子之间. MBAA 在初级自由基的引发下增长成短链自由基,更有利于在淀粉分子结构的外围发生交联反应<sup>[20]</sup>. 此外,微波热效应提高了水相的混乱度,使得 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的不饱和双键更容易与淀粉结构上的自由基碰撞聚合形成具有空间网络结构的聚合微球. 随交联度上升,淀粉分子内(间)链节间作用力增强,结构更紧密,最终形成新的空间网状结构微球体并从水相中析出. 聚合机理如图 1 所示.

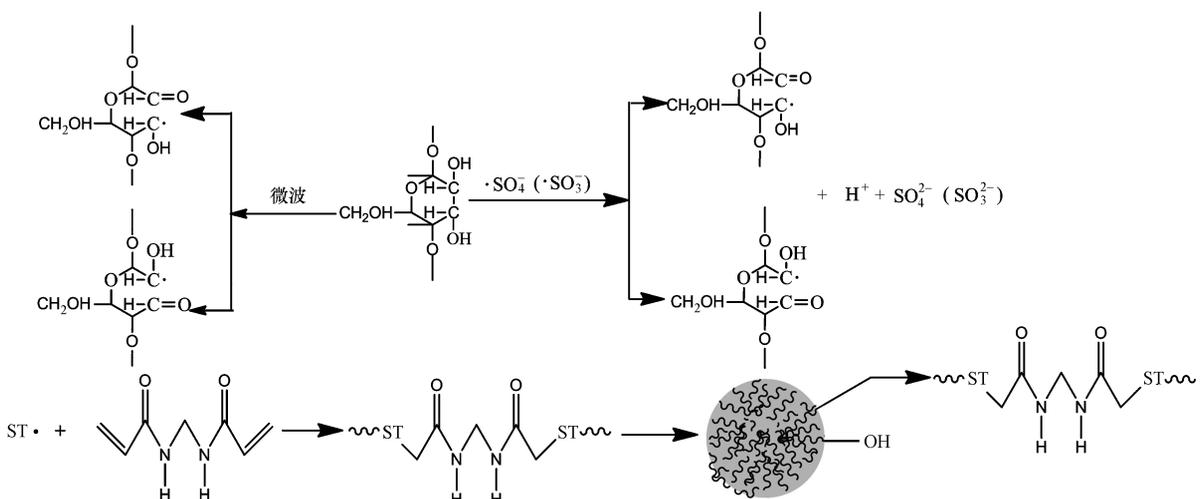


图 1 交联淀粉微球聚合机理示意图

Fig. 1 Synthesis of cross-linked starch microsphere

### 1.3 CSM 合成

配置一定浓度的淀粉溶液 50 mL,调节 pH 值为 8.0 后置于微波炉,中低火功率(280 W)下糊化 2 min 后作为水相待用. 取与淀粉质量比为 1:5 的乳化剂(司盘 60/吐温 60 质量比为 85:15)加入到 150 mL 的环己烷中,置于 55 °C 水浴搅拌至乳化剂完全溶解后作为油相. 在机械搅拌和超声(800 W)条件下将水相滴入油相,持续搅拌(2000  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )和超声乳化 20 min. 再加入一定质量的 MBAA 搅拌 2 min,依次加入过硫酸钾和亚硫酸氢钠( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$  物质的量之比 2:1),置于微波化学反应器,在一定温度下反应一段时间后取出,在 4000  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  下离心,依次使用乙酸乙酯和无水乙醇洗涤. 最后的

产物置于 60 °C 真空干燥箱中 12 h, 100 目研磨待用.

#### 1.4 吸附测定

称取 0.5 g CSM 加入 100 mL 50 mg·L<sup>-1</sup> 的甲基紫溶液, 置于摇床中室温下 150 r·min<sup>-1</sup> 振荡 3 h 后 4000 r·min<sup>-1</sup> 离心 5 min, 取上清液于最佳波长 (583 nm) 测定吸光度. 根据标准曲线来计算吸附后甲基紫溶液浓度和 CSM 对甲基紫的吸附去除率:

$$Z = (1 - X/50) \times 100\%$$

式中,  $Z$  为 CSM 对甲基紫的吸附去除率,  $X$  为吸附后的甲基紫浓度 (mg·L<sup>-1</sup>).

#### 1.5 表征

NICOLET380 红外光谱仪测定样品的成分及结构, 采用 KBr 压片法, 将样品制成 KBr 压片, 进行红外吸收测量, 记录 ST、CSM 和 MBAA 在 400—4000 cm<sup>-1</sup> 范围的红外光谱图. S-3400N-II 扫描电子显微镜测定 ST、CSM 的形貌, 在测定之前进行真空镀金预处理. ASAP2020M 全自动比表面及微孔物理吸附分析仪测定 ST 和 CSM 的比表面积、微孔结构及平均粒径, 测定之前在温度 333 K 下干燥样品.

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响淀粉微球 (CSM) 制备的因素分析

#### 2.1.1 引发剂用量

在淀粉 (ST) 浓度为 20%、交联剂 (MBAA) 浓度为 0.3 g·g<sup>-1</sup> ST、微波聚合温度 ( $T$ ) 333 K、聚合反应时间 ( $t$ ) 为 40 min 条件下, 考察引发剂用量对合成 CSM 吸附甲基紫的影响, 结果如图 2 所示. 由图 2 可见, CSM 对甲基紫的吸附效率随引发剂的浓度先增加后减小, 在引发剂浓度为 0.15 g·g<sup>-1</sup> ST 时达到最大 (95.76%). 因为在较低剂量范围内, 随引发剂用量增加, 自由基生成速率增加, 体系中产生了更多的反应活性中心, 提高了交联度. 但当引发剂浓度达到一定程度之后, 无机自由基之间终止机率增大, 反而减少了淀粉结构上自由基的数量, 使得与 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的交联聚合不足, 降低了对甲基紫的吸附效率.

#### 2.1.2 淀粉 (ST) 浓度

在引发剂浓度为 0.15 g·g<sup>-1</sup> ST、交联剂浓度为 0.3 g·g<sup>-1</sup> ST、微波聚合温度 333 K、聚合反应时间为 40 min 条件下, 考察 ST 浓度对 CSM 吸附甲基紫的影响, 结果如图 3 所示. 由图 3 可见, CSM 吸附甲基紫效率随 ST 浓度先增加后减小, 在 ST 浓度为 10% 时达到最大 (97.28%). 因为随着 ST 浓度的提高, 乳化后的液珠中拥有更多淀粉, 在其他条件不变的情况下更容易聚合成大粒径微球, 降低了对甲基紫的吸附效率. 但如果 ST 浓度太低, 同样会减少 ST 结构上自由基的数量, 从而导致与 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的交联聚合不足而降低对甲基紫的吸附效率.

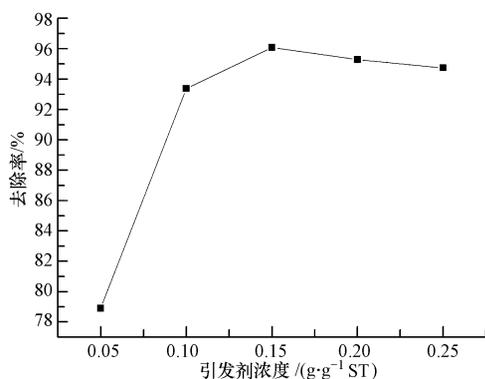


图 2 引发剂浓度对 CSM 吸附效率的影响

Fig. 2 Effect of initiator concentration on CSM adsorption efficiency of MV

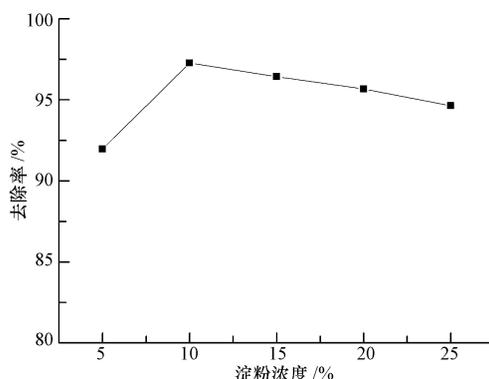


图 3 ST 浓度对 CSM 吸附甲基紫的影响

Fig. 3 Effect of starch concentration on CSM adsorption efficiency of MV

#### 2.1.3 交联剂

在淀粉 (ST) 浓度为 10%、引发剂浓度为 0.15 g·g<sup>-1</sup> ST、聚合温度 333 K、聚合反应时间为 40 min 条

件下,考察交联剂用量对 CSM 吸附甲基紫的影响,结果如图 4 所示.图 4 可见,CSM 吸附甲基紫效率随交联剂浓度先增加后减小,但增减幅度较小,在交联剂浓度为  $0.3 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  ST 时达到最大(97.28%).这可能是随着 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺浓度的提高,增加了与淀粉结构上自由基的交联聚合机率,形成交联度更高的聚合物,继而增加了对甲基紫的吸附效率;但当交联剂剂量过大时,MBAA 与淀粉分子竞争引发剂产生的自由基,形成一种低分子量的均聚物,而这种均聚物在洗涤过程中被去除掉,对甲基紫的吸附效率没有任何影响,反而减少了淀粉分子结构上的自由基,导致了与 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联聚合不足.此外,交联剂剂量过大时,MBAA 自聚倾向增加也会降低交联度.

#### 2.1.4 聚合温度

在 ST 浓度为 10%、交联剂浓度为  $0.3 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  ST、引发剂浓度为  $0.15 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  ST、聚合反应时间为 40 min 条件下,考察水浴、微波两种加热方式、不同温度对 CSM 吸附甲基紫的影响,结果如图 5 所示.图 5 可见,CSM 吸附甲基紫效率随温度先增加后减小,不论水浴还是微波加热均在 333 K 处达到最大,水浴为 95.55%,微波为 97.28%;这可能是随着温度的提高,自由基的生成速率加快,淀粉分子链间的氢键与分子间作用力被削弱,表面分子链可以向水溶液中自由伸展,交联反应活性点增多,在时间固定的条件下淀粉分子能生成更多的自由基与 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联聚合,但当温度超过一定程度后,会在体系中短时间产生大量的无机自由基,而这些自由基相互终止的机率增大,继而影响了与 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的交联聚合,降低了对甲基紫的吸附效率.微波辅助法制备的 CSM 对甲基紫的吸附率普遍高于水浴法制备的 CSM,这可能是因为微波独特的热效应增加了淀粉分子的活性,使其更容易受到自由基的攻击生成淀粉自由基,同时微波对淀粉分子产生的非热效应也引发了淀粉结构上 C2 与 C3 之间的键断裂,引发了淀粉自由基的生成,继而与 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联聚合.

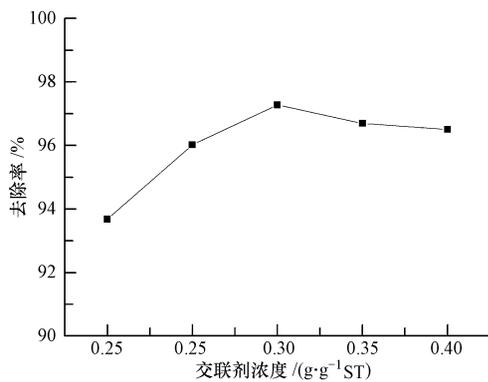


图 4 交联剂浓度对 CSM 吸附甲基紫的影响

Fig. 4 Effect of cross-linking agent concentration on CSM adsorption efficiency of MV

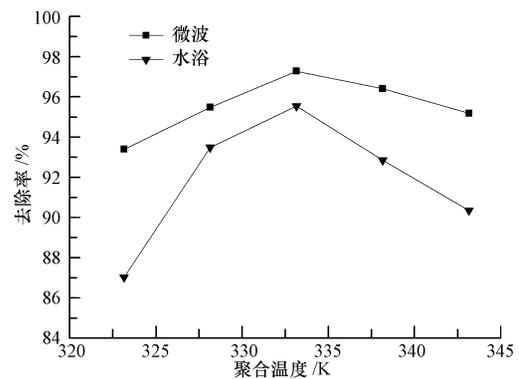


图 5 聚合温度对 CSM 吸附甲基紫的影响

Fig. 5 Effect of polymerization temperature on CSM adsorption efficiency of MV

#### 2.1.5 聚合时间

在 ST 浓度为 10%、交联剂浓度为  $0.3 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  ST、引发剂浓度为  $0.15 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  ST、微波聚合温度 333 K 条件下,考察不同聚合时间对 CSM 吸附甲基紫的影响,结果如图 6 所示.图 6 可见,CSM 吸附甲基紫效率随聚合时间先增加后减小,在 40 min 处达到最大,为 97.28%.因为随着聚合时间的增加,体系中自由基的量增加,使得淀粉结构上能生成更多的自由基与 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联聚合,继而提高了对甲基紫的吸附效率;但当聚合完成后,再延长聚合时间,体系的温度会破坏聚合物结构,降低了对甲基紫的吸附效率.

### 2.2 结构表征

#### 2.2.1 红外光谱分析

ST、MBAA、CSM 的红外光谱如图 7 所示.由图 7 可以看出,CSM 在  $3425.65 \text{ cm}^{-1}$  出现了 ST 的—OH 伸缩振动吸收带,由于—OH 的氢键缔合作用减弱,CSM 的吸收峰增强并略向低波数方向移动;在  $2928.26 \text{ cm}^{-1}$  出现了 ST 葡萄糖单元中的 C—H 伸缩振动吸收峰,吸收峰并没有发生明显变化;在

1155.89  $\text{cm}^{-1}$  出现了 ST 的 C—O—C 不对称伸缩振动吸收峰;CSM 在 1658.57  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 MBAA 的 C=O 伸缩振动吸收峰;在 1536.11  $\text{cm}^{-1}$  出现了 MBAA 的仲酰胺结构重要特征吸收峰;以上分析说明 ST 与 MBAA 成功交联.

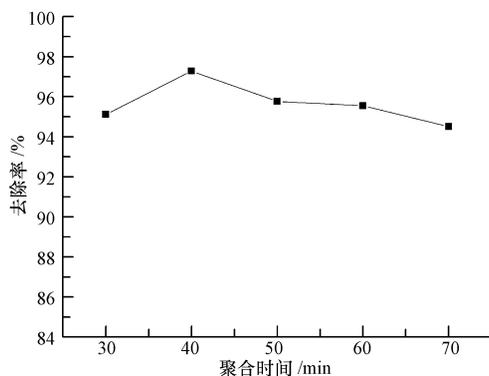


图 6 聚合时间对 CSM 吸附甲基紫的影响

Fig. 6 Effect of polymerization time on CSM adsorption efficiency of MV

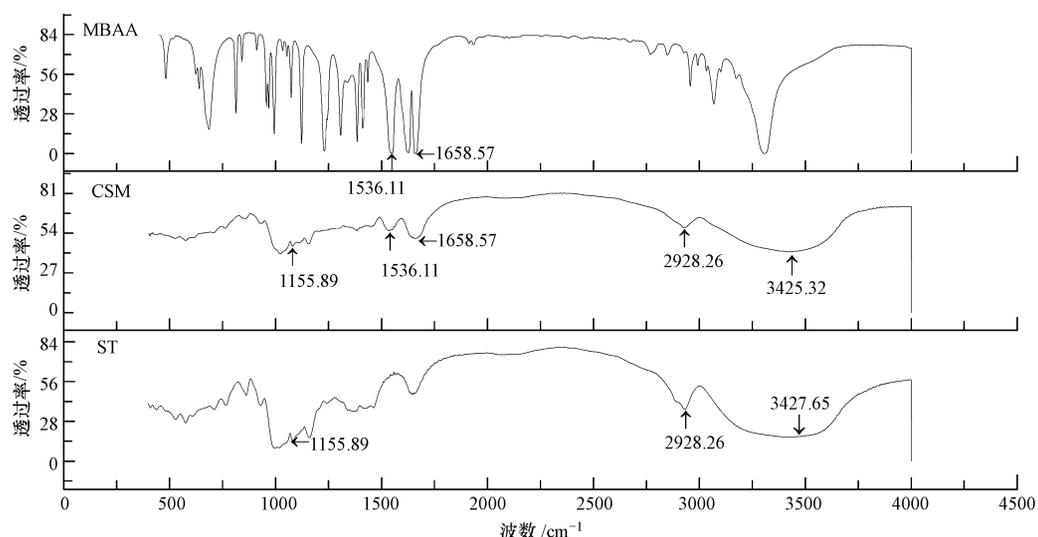


图 7 MBAA、CSM 和 ST 的红外光谱图

Fig. 7 IR spection of MBAA,CSM and starch

### 2.2.2 电镜扫描

由图 8 可见,交联聚合前后淀粉的外型发生了巨大的变化,原淀粉表面光滑、密实,尽管分布有一些孔洞,但数量少;而聚合后微球表面粗糙蓬松、凹凸不平,布有大量的孔洞,为吸附作用的发生提供了有利条件.

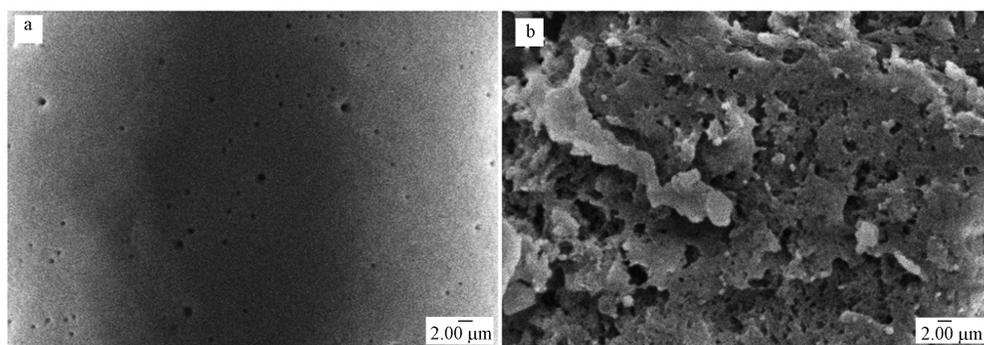


图 8 ST(a)和 CSM(b)的 SEM 图

Fig. 8 SEM micrographs of starch(a) and starch microspheres(b)

### 2.2.3 比表面积及孔结构分析

经全自动比表面及微孔物理吸附分析仪测定,原淀粉的平均粒径为 4.155  $\mu\text{m}$ ,外表面积为 1295  $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ,微孔面积为 15.8  $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均吸附孔径 2.54 nm;CSM 的平均粒径为 9.253  $\mu\text{m}$ ,CSM 外表面积为 523.2  $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ,微孔面积为 125.2  $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均吸附孔径为 19.94 nm.结果表明,由于原淀粉粒径较小,使得原淀粉的比表面积高于 CSM,但真正起吸附作用的微孔面积却是 CSM 显著高于原淀粉,因而,淀粉对甲基紫溶液的吸附率仅为 CSM 的 50% 左右,远远低于 CSM 的吸附率.

## 3 结论

(1)以 ST 为原料、MBAA 为交联剂、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$  为引发剂,采用微波辅助反相乳液法制备了 CSM,最优合成反应条件为:ST 浓度 10%、MBAA 0.3  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  ST、引发剂为 0.15  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  ST、聚合温度为 60  $^\circ\text{C}$ 、反应时间 40 min

(2)优化反应条件制备的 CSM 表面粗糙蓬松、凹凸不平,布有大量的孔洞,平均粒径为 9.253  $\mu\text{m}$ ,CSM 外表面积为 523.2  $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ,微孔面积为 125.2  $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均吸附孔径为 19.94 nm,为吸附作用的发生提供了有利条件,对 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的甲基紫吸附去除效率为 97.28%.

(3)与水浴加热相比,微波加热制备的 CSM 对甲基紫的吸附性能有所提高.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Tester R F, Karkalas J, Qi X. Starch-composition, fine structure and architecture[J]. Journal of Cereal Science, 2004, 39: 151-165
- [ 2 ] Kaur B, Ariffin F, Bhat R, et al. Progress in starch modification in the last decade[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 26: 398-404
- [ 3 ] Li Z J, Yu L L, Zhu L. FTIR and XRD analysis of the enzymatic degradation of crosslinked starch microspheres[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(1): 134-137
- [ 4 ] Hamdi G, Ponchel G. Enzymatic degradation of epichlorohydrin crosslinked starch microspheres by alpha-amylase[J]. Pharmaceutical Research, 1999, 16(6): 867-875
- [ 5 ] Fang Y Y, Wang L J, Li D. Preparation of crosslinked starch microspheres and their drug loading and releasing properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 379-384
- [ 6 ] 朱强. 淀粉微球的制备及其在化妆品中的应用[D]. 大连:大连工业大学硕士学位论文, 2008
- [ 7 ] Miao Z C, Li Z J, Deng D. Novel crosslinked starch microspheres as adsorbents of  $\text{Cu}^{2+}$  [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(1): 487-490
- [ 8 ] 张永春, 李艳, 马毅. 淀粉微球的制备及应用进展[J]. 山东轻工业学院学报, 2010, 24(4): 55-57
- [ 9 ] 冀国强, 邵秀芝. 淀粉微球研究进展[J]. 粮食与油脂, 2009, 8: 1-3
- [ 10 ] Zhao X F, Li Z J, Wang L. Synthesis, characterization and adsorption capacity of crosslinked starch microspheres with N, N'-methylenebisacrylamide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(4): 2571-2575
- [ 11 ] Leonelli C, Mason T J. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry[J]. Chemical Engineering and Processing, 2010, 49(9): 885-900
- [ 12 ] Lidstrom P, Tierney J, Wathey B. Microwave assisted organic synthesis — A review[J]. Tetrahedron, 2001, 57(51): 9225-9283
- [ 13 ] Singh V, Kumar P, Sanghi R. Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides — A review[J]. Progress in polymer science, 2012, 37(2): 340-364
- [ 14 ] 崔大鹏. 微孔淀粉、交联微孔淀粉以及交联微孔淀粉微球的制备及其应用研究[D]. 兰州:兰州大学博士学位论文, 2010
- [ 15 ] Liu R C, Zhang B, Mei D D, et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes[J]. Desalination, 2011, 268: 111-116
- [ 16 ] Li P, Su Y J, Wang Y, et al. Bioadsorption of methyl violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179: 43-48
- [ 17 ] 谭德新, 王艳丽, 徐国财, 等. 不加引发剂微波合成高吸水性树脂的性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(1): 30-32
- [ 18 ] 马涛, 修娇. 微波辐射合成多元接枝型互穿聚合物网络结构超吸水树脂[J]. 中国农业大学学报, 2009, 14(3): 118-122
- [ 19 ] 吴校彬, 傅和青, 黄洪, 等. 淀粉接枝共聚改性研究进展[J]. 化学工程师, 2006, 127(4): 37-40
- [ 20 ] 赵新法, 李仲谨, 王磊, 等. N, N'-亚甲基双丙烯酰胺交联淀粉微球的合成与表征[J]. 功能材料, 2007, 38(8): 1356-1359

## Synthesis in a microwave-assisted inversed emulsion system and adsorption performance of crosslinked starch microspheres

PAN Jianxin<sup>1</sup> LIN Qintie<sup>1,2\*</sup> LIN Qinlu<sup>2</sup> WANG Wenyong<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China;

2. National Engineering Laboratory for Rice and By-product Deep Processing, Center South University of

Forestry and Technology, Changsha, 410004, China)

### ABSTRACT

Crosslinked starch microspheres (CSM) were prepared in a microwave-assisted inversed emulsion system, using methyl violet (MV) as a targeted compound, the influence of the CSM conditions of preparation, such as starch, cross-linking agent, initiator, polymerization temperature and polymerization time on MV removal efficiency was evaluated. The structure and morphology of starch microspheres were characterized by scanning electron microscope (SEM), FT-IR spectroscopy and BET surface area measurement. In addition, the adsorption efficiency of starch microspheres prepared by microwave heating and water bath heating were compared. The results indicated that the starch was successfully cross-linked in near-spherical polymer with MBAA, and the average particle diameter was 9.2  $\mu\text{m}$ . Compared with native starch, the polymer dramatically increased micro hole area. The adsorption efficiency of the polymer prepared by microwave heating for methyl violet was higher than that prepared by bath water heating.

**Keywords:** starch microspheres, inversed emulsion, microwave, crosslinking, adsorption.