[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 251/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02818131.X

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1285632C

[22] 申请日 2002.7.15 [21] 申请号 02818131.X
[30] 优先权
[32] 2001.7.16 [33] DE [31] 10134560.7
[86] 国际申请 PCT/EP2002/007829 2002.7.15
[87] 国际公布 WO2003/008473 德 2003.1.30
[85] 进入国家阶段日期 2004.3.16
[71] 专利权人 弗劳恩霍弗实用研究促进协会
地址 德国慕尼黑
共同专利权人 舒德祖克股份公司曼海姆/奥克森富特公司
[72] 发明人 S·布鲁扎诺 N·西弗尔林
W·耶格 A·H·贝利
审查员 危 峰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邰 红 马崇德

权利要求书 5 页 说明书 11 页

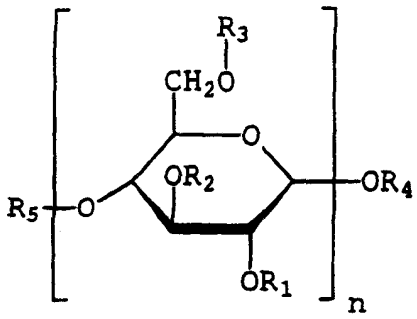
[54] 发明名称

由淀粉,叔烷基偶氮氰基羧酸酯制成的接枝共聚物的制备方法以及该接枝共聚物及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种主链由淀粉和/或其衍生物构成的接枝共聚物的制备方法。该制备是通过下述的淀粉的叔烷基偶氮氰基羧酸酯实施的，所述淀粉经自由基反应与乙烯基单体相连接。本发明还涉及淀粉的接枝共聚物、其分散体以及所述接枝共聚物的应用。

1. 制备一种主链由淀粉和/或其衍生物构成的接枝共聚物的方法，其中作为原料使用通式I的直链淀粉



I

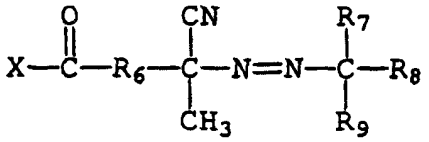
和/或由其衍生的支链淀粉，

式中，

R_1－R_5 彼此独立地代表 H、SO_3Na、$PO(ONa)_2$、NO_2、C(S)-SNa、具有 1～20 个碳原子的烷基或酰基，或者芳基，是阳离子、阴离子、疏水和/或两亲取代的，其中也以一定的方式选择基团 R_3 使得通过该 R_3 实现与进一步的葡糖单元连接，同时形成支链淀粉并且 n 介于 300～60,000

按下列步骤实施：

a) 该淀粉在通式II叔烷基偶氮氰基羧酸衍生物的酸受体存在下转化



II

其中

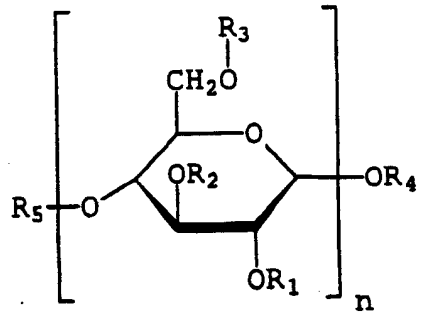
R_6 代表 1～20 个碳原子的烷基基团或羧烷基基团，R_7、R_8 和 R_9 彼此独立地是 1～5 个碳原子的烷基，或者是苯基，并且

X 代表卤素或 ROO-，其中 R 代表烷基-、芳基-或芳烷基；

b) 加入至少一种乙烯基单体；

c）通过在 25～120℃的热活化生成淀粉自由基实现聚合反应的引发，同时分离出氮气。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于，步骤 a)中的转化在含水溶剂或有机溶剂中实施。
3. 权利要求 1 的方法，其特征在于，步骤 a)中的转化在水悬浮体中进行。
4. 权利要求 1 的方法，其特征在于，步骤 a)中的转化以不含溶剂的固相反应形式实施。
5. 权利要求 1～3 中之一的方法，其特征在于，作为叔烷基偶氮氰基羧酸衍生物，采用琥珀酸的酰氯或混合酸酐。
6. 权利要求 1～3 中之一的方法，其特征在于，在 b)中采用至少部分地可溶于水的乙烯基单体。
7. 权利要求 6 的方法，其特征在于，乙烯基单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的季或中性酯或酰胺、苯乙烯、甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、丁二烯、丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-甲基-N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、二烯丙基-二甲基氯化铵及其混合物。
8. 权利要求 1～3 中之一的方法，其特征在于，乙烯基单体以 0.1～4.0 mol/l 的浓度存在。
9. 权利要求 1～3 中之一的方法，其特征在于，乙烯基单体以 0.7～1.5 mol/l 的浓度存在。
10. 权利要求 1～3 中之一的方法，其特征在于，步骤 b)在含水溶剂或有机溶剂中进行。
11. 一种淀粉和/或其衍生物的叔烷基偶氮氰基羧酸酯，由通式 III的直链淀粉

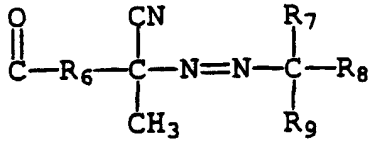


III

和/或由其衍生的支链淀粉出发制备，

式中，

R_1～R_5彼此独立地代表 H、SO_3Na、$PO(ONa)_2$、NO_2、C(S)-SNa、具有 1～20 个碳原子的烷基或酰基，是阳离子、阴离子、疏水和/或两亲取代的，其中也以一定的方式选择 R_3 使得通过该 R_3 与进一步的葡糖单元连接，同时形成支链淀粉并且残基 R_1～R_5 至少之一是通式IV的基团



IV

其中，

R_6 代表 1～20 个碳原子的烷基基团或羧烷基基团且被或不被杂原子中断及取代，

R_7、R_8 和 R_9 彼此独立地是 1～5 个碳原子的烷基基团或者是苯基基团并且

n 介于 300～60,000.

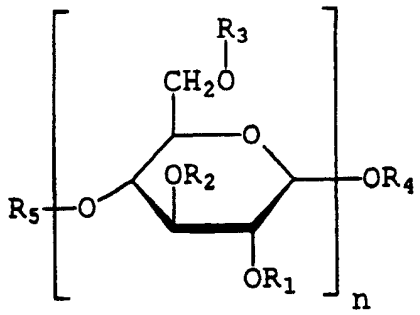
12. 权利要求 11 的叔烷基偶氮氰基羧酸酯，其特征在于，残基 R_1～R_5 彼此独立地选自基团氨基-烷基或烷基氨基-烷基、铵烷基、羧基-烷基、烷基、芳基、芳基-烷基和羟基-烷基。

13. 权利要求 11 或 12 之一的叔烷基偶氮氰基羧酸酯，其特征在于，该叔烷基偶氮氰基羧酸酯的摩尔质量为 5000～10000000 g/mol 。

14. 权利要求 11 或 12 之一的叔烷基偶氮氰基羧酸酯，其特征在于，该叔烷基偶氮氰基羧酸酯的摩尔质量为 10000～5000000 g/mol。

15. 权利要求 11 或 12 之一的叔烷基偶氮氰基羧酸酯，其特征在于，残基 R_1～R_5 的 DS-值为 0.00～0.9，且通式IV的基团的 DS-值为 0.01～0.9。

16. 一种淀粉和/或其衍生物的接枝共聚物，由通式III的直链淀粉

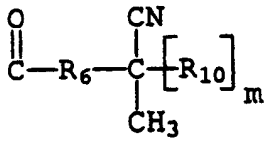


III

和/或由其衍生的支链淀粉出发制备，

其中

R_1～R_5彼此独立地代表H、SO_3Na、$PO(ONa)_2$、NO_2、C(S)-SNa、1～20个碳原子的烷基或酰基，是阳离子、阴离子、疏水和/或两亲取代的和/或是通式V的残基



V

其中，

R_6代表1～20个碳原子的烷基基团或羧烷基基团且被或不被杂原子中断及取代，

R_{10}代表乙烯基单体，其中m=10～10,000，其中

也以一定的方式选择R_3使得通过该R_3与进一步的葡糖单元连接，同时形成支链淀粉。

17. 权利要求16的接枝共聚物，其特征在于，残基R_1～R_5彼此独立地选自基团氨基-烷基或烷基氨基-烷基、铵烷基、羧基-烷基、烷基、芳基、芳基-烷基、羟基-烷基、-CO-R和-CO-NHR，其中R=烷基、芳基和芳基-烷基。

18. 权利要求16和17之一的接枝共聚物，其特征在于，淀粉主链的摩尔质量介于5000～10000000 g/mol。

19. 权利要求16和17之一的接枝共聚物，其特征在于，淀粉主链的摩尔质量介于10000～5000000 g/mol。

20. 权利要求16～17之一的接枝共聚物，其特征在于，残基R_1～R_5的DS-值介于0.00～0.9，且通式V的基团的DS-值介于

0.01～0.9。

21. 权利要求 16～20 之一的接枝共聚物的分散体。

22. 权利要求 16～20 之一的接枝共聚物作为絮凝剂的应用。

由淀粉，叔烷基偶氮氰基羧酸酯制成的接枝共聚物的制备方法以及该接枝共聚物及其应用

技术领域

本发明涉及一种主链由淀粉和/或其衍生物构成的接枝共聚物的制备方法。与此同时，该制备是通过下述的淀粉的叔烷基偶氮氰基羧酸酯来实施的，所述淀粉经自由基反应连接到乙烯基单体上。本发明还涉及淀粉的接枝共聚物、其分散体以及该接枝共聚物的应用。

淀粉是大量应用的易于大规模获得的天然聚合物。淀粉以其天然形式在技术领域以及食品工业中已获得多方面应用。其综合应用的潜力可通过对淀粉分子的改性来拓展和优化。

淀粉的改性例如可通过有机化学的普通反应来实现。然而，这样做在所要求的应用性能上的某些仅取得不尽人意的改进。合理的方案是将淀粉分子与合成聚合物组合在一起，其中合成聚合物以共价和梳状方式键合到淀粉分子上。此种淀粉的接枝共聚物例如可参见 G.F. Fanta 等人:《聚合物科学与技术大全》，增补卷 2,665～699 和 G.F. Fanta，《嵌段和接枝共聚》，卷 1,665～699。这些产物通常是通过先在淀粉分子上生成自由基，然后该自由基再引发乙烯基单体的聚合而制取的。

自由基的产生既可通过化学方法也可通过物理手段实现。利用α-、β-或紫外辐照物理地产生自由基很不特效，一般导致相当数量接枝用乙烯基单体的均聚物成分(部分)的生成。在淀粉分子上通过化学方式产生自由基可利用氧化还原反应来实现。铈和锰盐常常被用作氧化剂。而且，建议使用首先生成低分子自由基如羟基自由基的氧化还原体系。由它们将其自由基性质传递给淀粉。这方面的例子是在酸存在下的高锰酸盐、过硫酸盐或过氧化氢/铁(II)盐体系。

采用这类以化学方式生成淀粉自由基的方法也在一定程度上生成相当数量均聚物，结果也存在接枝共聚物、均聚物和未改性淀粉的不确定混合物。

另一个缺点是采用重金属盐，这些金属离子难以从最终产物中除掉，而且这里的反应又是以一种非常不确定的方式进行的，以致不可

能制成任何专门定制的产物.

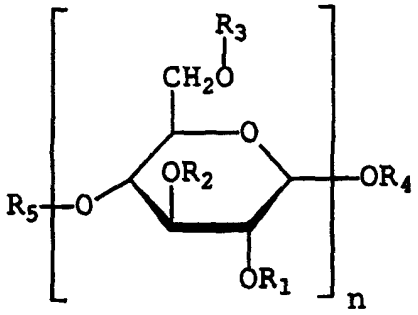
另一种引发类型是在淀粉分子中引入可热裂解[可分的]基团.它基于这样的事实:在主要化学反应中首先用含有可热裂解[可分的]基团的低分子化合物来转化淀粉分子.过氧和偶氮基团被作为可热裂解基团.含偶氮基团的淀粉的制备描述在DE 3430676 A1和EP 0173517 A2中.该制备是通过用偶氮-二羧酸的二酰氯转化淀粉来实施的.然而,该方法的缺点是转化进行得不完全.按此法,热活化也导致低分子量引发剂自由基的生成,后者导致生成均聚物.

第二类方案是在淀粉中生成醛基团或酮基团,此类方法在由三种聚合物类似的转化组成的复杂顺序中导致生成淀粉的偶氮化合物,其中两个葡糖酐单元通过偶氮双氧基基团连接.这里,特别不利的是,随着热活化的进行,生成的自由基非常容易再结合,从而导致变性成分的生成.

针对上述及现有技术的缺点,本发明的目的是研发一种方法,它能制备不含均聚物并可应用于各种不同乙烯基单体的接枝共聚物.

这一目的是由根据本发明的方法实现的.该目的进一步借助根据本发明的叔烷基偶氮氧基羧酸酯和根据本发明的的接枝共聚物来实现.本发明还涉及该接枝共聚物的分散体,本发明还涉及按照本发明所述的该接枝共聚物的应用.在本发明的其他实施方式中,本发明还规定了另一些有利的形式.

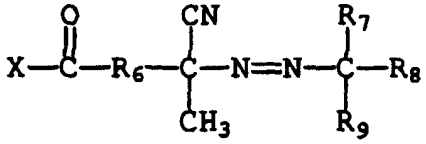
本发明提供制备一种主链由淀粉和/或其衍生物构成的接枝共聚物的方法,其中作为原料使用通式I的直链淀粉



和/或由其衍生的支链淀粉.式中,R_1~R_5彼此独立地代表H、SO_3Na、$PO(ONa)_2$、NO_2、C(S)-SNa、1-20个碳原子的烷基或酰基,或者芳基,可以是阳离子、阴离子、疏水和/或两亲(既亲水又亲油)取

代的。也以一定的方式选择基团 R_3 使得通过该 R_3 实现与进一步的葡糖单元连接，同时形成支链淀粉。这就是平均 25 个葡糖结构单元以后导致枝状支链淀粉生成的经典 1,6 键合的情况。结构单元数 n 介于 300～60,000。随后，该方法按下列步骤实施：

a) 具有所描述的结构的淀粉在通式II的酸受体存在下的转化



其中 R_6 可代表 1～20 个碳原子的烷基基团或羧烷基基团。R_7、R_8 和 R_9 彼此独立地是 1～6 个碳原子的直链或支链烷基基团，或者是苯基基团。通式II中的基团 X 可代表卤素以及成酐的基团 ROO-，其中残基 R 可代表任何烷基-、芳基-或芳烷基基团。

b) 在下一个步骤中，加入至少一种乙烯基单体

c) 最后，通过在 25～120℃的热活化生成淀粉自由基实现聚合反应的引发。这样，便发生氮的分离。与此同时，生成两种自由基，一种是引发乙烯基单体的自由基聚合反应的活性大自由基，另一种是对给定聚合反应为惰性的非活性叔烷基自由基。

淀粉及其衍生物可用作本发明方法的起始化合物。物理和化学改性的衍生物都属于此类衍生物。水解的、离子的、疏水的或两亲的衍生物都属于化学改性衍生物。

该方法可在各种不同的介质中进行。在第一种方案中，叔烷基偶氮氰基羧酸衍生物的转化可在含水溶剂或有机溶剂中实施，其中淀粉以溶解形式存在。

另一种替代方案的代表是在步骤 a) 中的转化以固相反应的形式进行。按此方案，可完全摆脱溶剂的使用。唯一需要的是对反应物进行充分的混合。

作为第三方案，步骤 a) 中的转化也可在水悬浮体中进行。随后，在悬浮体中存在的淀粉颗粒上进行转化。

优选的是，在步骤 a) 中使用叔烷基偶氮氰基羧酸酰氯或者还有叔烷基偶氮氰基羧酸与另一种酸，尤其优选琥珀酸，的混合酸酐。

在优选的实施方案中，在方法的步骤 b) 中，使用至少部分地可溶

于水的单体。这些单体可以是离子的及阴离子的、两亲（amphotic）的或者中性的。同样可能的是，使用具有上述性质的乙烯基单体的混合物。

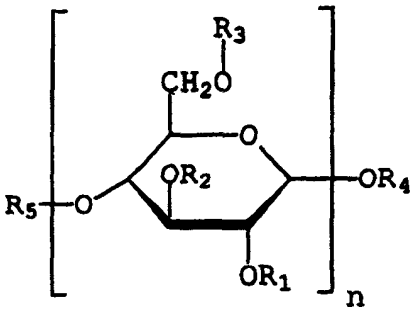
丙烯酸或甲基丙烯酸的衍生物尤其被考虑作为阳离子乙烯基单体。这些酸的季酯或酰胺尤其可作为此类单体。二烯丙基-二甲基氯化铵可用作另一种阳离子乙烯基单体。

优选使用丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸和/或苯乙烯磺酸。

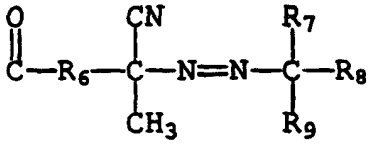
丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-甲基-N-乙烯基乙酸酯酰胺（acetateamide）、N-乙烯基吡咯烷酮和/或 N-乙烯基己内酰胺优选用作中性乙烯基单体。

与此同时，这些乙烯基单体优选以 0.1～4.0 mol/l，尤其优选 0.7～1.5 mol/l 的浓度使用。同时，该转化可在含水溶剂及在有机溶剂中进行。

按照本发明，淀粉和/或其衍生物的叔烷基偶氮氰基羧酸酯同样也可从通式III的直链淀粉



和/或由其衍生的支链淀粉出发制备。式中，R_1～R_5 彼此独立地选自 H、SO_3Na、$PO(ONa)_2$、NO_2、C(S)-SNa、1～20 个碳原子的烷基或酰基，可以是阳离子、阴离子、疏水和/或两亲取代的。也以一定的方式选择基团 R_3 使得通过该 R_3 实现与进一步的葡糖单元连接，同时形成支链淀粉。这就是平均 25 个葡糖结构单元以后导致枝状支链淀粉分子生成的经典 1,6 键合的情况。在整个直链淀粉分子和/或支链淀粉分子中，残基 R_1～R_5 至少之一以通式IV的基团形式存在



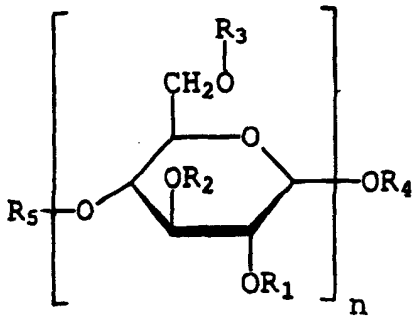
其中，R_6代表 1～20 个碳原子的烷基基团或羧烷基基团且可被杂原子中断及取代。R_7、R_8和 R_9彼此独立地是烷基基团，可以是直链或支链的，带有 1～6 个碳原子，或者是苯基基团。结构单元数 n 可介于 300～60,000。

优选的是，残基 R_1～R_5彼此独立地选自基团(烷基)氨基-烷基、铵烷基、羧基-烷基、烷基、芳基、芳烷基和羟烷基。

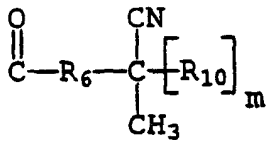
叔烷基偶氮氧基羧酸酯的摩尔质量优选介于 5000～10000000 g/mol，尤其优选 10000～5000000 g/mol。

残基 R_1～R_5的取代度(DS-值)可介于 0.00～0.9。通式IV的叔烷基偶氮氧基羧酸基团的取代度优选介于 0.01～0.9，其中在这两种情况下取代度都可按规定目标通过工艺参数的确定来调整。

按照本发明，淀粉和/或其衍生物的接枝共聚物可从通式III的淀粉



和/或由其衍生的支链淀粉出发制备。式中，R_1～R_5彼此独立地选自 H、SO_3Na、$PO(ONa)_2$、NO_2、C(S)-SNa、1～20 个碳原子的烷基或酰基，可以是阳离子、阴离子、疏水和/或两亲取代的。也以一定的方式选择基团 R_3使得通过该 R_3实现与进一步的葡糖单元连接，同时形成支链淀粉。这就是平均 25 个葡糖结构单元以后导致枝状支链淀粉生成的经典 1,6 键合的情况。在整个直链淀粉分子和/或支链淀粉分子中，这些残基至少之一同时是通式V的基团



其中，R_6代表 1～20 个碳原子的烷基基团或羧烷基基团且可被杂原子中断和取代。R_{10}代表乙烯基单体，其中重复率 n 介于 10～10,000。

优选的是，残基 R_1～R_5彼此独立地选自基团(烷基)氨基-烷基、铵烷基、羧基-烷基、烷基、芳基、芳烷基、羟烷基、-CO-R 和-CO-NHR，其中 R 选自烷基、芳基和芳烷基。

淀粉主链的摩尔质量优选介于 5000～10000000 g/mol，尤其优选 10000～5000000 g/mol。

残基 R_1～R_5的取代度可介于 0.00～0.9，其中该取代度可根据规定的目标通过工艺参数的确定来调整。叔烷基偶氮氰基羧酸基团的取代度(DS-值)也可按照规定目标来调整，介于 0.01～0.9。

聚合反应也可采用基本上或完全不溶于水的单体在作为载体相的水中进行。与此同时，首先将单体按通常的方式在叔烷基偶氮氰基羧酸酯存在下精细地分散。随后，借助热活化实现聚合反应的引发，其中温度优选介于 30～90°。不需要进一步加入乳化剂便可获得聚合的乙烯基单体的稳定分散体。与此同时，通过选择反应物的浓度可将粒度设定在 80～800 nm，优选 100～300 nm 之间。替代地，粒度的此种按预定目标的获取可通过少量普通乳化剂的加入而得到促进。与此同时，可单独或组合地使用范围广泛的不饱和化合物。这些当中优选的是苯乙烯、甲基苯乙烯和丁二烯。丙烯酸酯也可使用。

该接枝共聚物在许多应用领域具有明显改进的应用可能。用阳离子乙烯基单体制造的接枝共聚物是用于将悬浮固体物质与含水体系分离的优异絮凝剂。在相同用量条件下，可达到比采用传统阳离子淀粉显著改善的快速沉淀，这是根据残余混浊度的例子来度量的。

实例 1:

使 5.0 g 蜡状玉米淀粉水解产物 St^{900} 的干物质(M_{AGR}=162.1 g/mol; 30 mmol, Mw=900000 g/mol)溶解在 100 ml 二甲基乙酰胺(DMA)中，然后加热至约 170℃，以便在 N2 气流下蒸出 30 ml DMA。

让溶液冷却至室温，将其注入到 150 ml 带夹套的反应器中。在搅拌下加入 3.64 g 三乙胺(M=101.2 g/mol, 0.036 mol)与 10 ml DMA 的混合物。

所得溶液随后冷却至 8℃，然后将 1.20 g4-叔丁基偶氮-4-氰基戊酰氯 t-BACVSC(M=229.7 g/mol; 5.2 mmol)慢慢滴加到 10 ml DMA 中。

反应混合物在 8℃搅拌 24 h。随后，该淀粉衍生物在 1 L 甲醇中进行沉淀，然后再将该体系在水中处理并在 4℃下渗析几天。经冷冻干

燥获得 DS 等于 0.05 的淀粉酯。

该 DS 可通过改变试验参数(表 1)按预定目标地调整。

表 1:

No.	t-BACVSC	TEA	St^{900}	DS
1	0.040 mol	0.070 mol	0.030 mol	0.72
2	0.010 mol	0.100 mol	0.030 mol	0.05
3	0.010 mol	0.070 mol	0.060 mol	0.04
4	0.025 mol	0.085 mol	0.030 mol	0.14
5	0.025 mol	0.070 mol	0.045 mol	0.13
6	0.010 mol	0.085 mol	0.045 mol	0.04
7	0.020 mol	0.080 mol	0.040 mol	0.10
8	0.030 mol	0.075 mol	0.035 mol	0.60
9	0.015 mol	0.090 mol	0.035 mol	0.07
10	0.005 mol	0.036 mol	0.031 mol	0.05

实例 2:

使 5.27 g 三甲基铵丙基淀粉醚 St^{+}的干物质(M_{AGE}=175.7 g/mol; 30 mmol, DS 0.1, Mw=700000 g/mol)溶解在 100 ml 二甲基乙酰胺(DMA)中，然后加热至约 170℃，以便在 N_2 气流下蒸出 30 ml DMA。

让溶液冷却至室温，滤掉凝胶颗粒，然后将其注入到 150 ml 带夹套的反应器中。在搅拌下加入 3.64 g 三乙胺(M=101.2 g/mol, 0.036 mol)与 10 ml DMA 的混合物。

所得溶液随后冷却至 8℃，然后将 1.20 g4-叔丁基偶氮-4-氰基戊酰氯 t-BACVSC(M=229.7 g/mol; 5.2 mmol)慢慢滴加到 10 ml DMA 中。

反应混合物在 8℃搅拌 24 h。随后，该淀粉衍生物被直接注入到渗析软管中并在 4℃水中渗析几天。经冷冻干燥获得 DS 等于 0.05 的淀粉酯。

实例 3:

60.0 g 苄基淀粉 TS(M=173.7 g/mol, 0.35 mol, DS 0.1, Mw~10000 g/mol)和 0.50 g 二甲基苄基三癸基氯化铵悬浮在 400 ml 室温水中，然后用 1N 氢氧化钠调节到 pH8。按分批的方式在其中悬浮 43.4 g 叔丁基偶氮氰基丙基琥珀酸酐(M=251 g/mol, 0.173 mol)，其间在等于 8 的恒定 pH 值下搅拌。模头 pH 值的控制是通过连续计量加入氢

氧化钠溶液实现的。经过 24 h 反应之后离心分离出凝胶状、不溶于水的成分，并让上层清液向水中渗析。经冷冻干燥获得 DS 等于 0.05 的叔丁基偶氮氰基丙基琥珀酸的苄基淀粉半酯。

实例 4:

将 5.00 g 干燥蜡状玉米淀粉水解产物 St^{300} (M_{AGE}=162.1 g/mol; 31 mmol, Mw=300000 g/mol)、3.64 g 三乙胺(M=101.2 g/mol)和 1.20 g4-叔丁基偶氮-4-氰基戊酰氯(M=229.7 g/mol; 5.22 mmol)在 30 ml 干燥二乙基醚中搅拌淤浆化。随后，在 30℃、低真空(200 mbar)和连续搅拌的条件下抽出醚。残余物放在 4℃下放置 14 天。将残余物随后在水中处理并在 4℃条件下进行渗析几天。经冷冻干燥获得 DS 等于 0.01 的淀粉酯。

反应混合物的均化可采用能恒温的捏合装置实施，不需要另外使用醚。

实例 5:

7.56 g75%甲基丙烯酰氧基乙基二甲基苄基氯化铵 MADAM-BQ 的水溶液(M=283.4 g/mol)和 3.44 g4-叔丁基偶氮-4-氰基戊酸酯的蜡状玉米淀粉水解产物酯 t-BACVS-St^{637} (Mw=637000 g/mol) (M=171.8 g/mol)，以蒸馏水注满至 200 ml。将该溶液注入到带夹套反应器中，该反应器能恒温并控制其内部温度、配备锚式搅拌器、回流冷却器、温度探头(Pt 100)和气体引入管。随后，该设备在搅拌下以低氩气流量在 10℃彻底清洗几小时。然后将反应混合物搅拌下温热至 70℃ 180 min 后，溶液以 100 ml 冷 1%氢醌水溶液稀释，注入到渗析软管中并向水中渗析几天。经冷冻干燥后获得纯净接枝共聚物。

单体 MADAM-BQ C_M 的浓度和淀粉酯 t-BACVS-St^{637} 的浓度 $C_{t\text{-}BACVS\text{-}St}$ 及其取代度 DS(0.01～0.15 水溶性)如下表所示变化。获得的转化率和结合的聚-MADAM-BQ 成分的质量份数等变量载于表 2、3、4 中。未观察到接枝聚合期间有任何均聚物聚-MADAM-BQ 的生成。

表 2: 引发剂浓度 $C_{t\text{-BACVS-St}}$ 的变化 (DS=0.05, C_M=0.1 M)

No.	$C_{t\text{-BACVS-St}}$ [M]	转化率 [%]	w [%]
1	0.10	84	58
2	0.20	89	48
3	0.30	89	45
4	0.40	83	32

表3: DS的变化 (C_M=0.1 M)

No.	DS	$C_{t\text{-BACVS-St}}$ [M]	转化率 [%]	w [%]
5	0.05	0.20	89	48
6	0.10	0.10	93	57

表4: 单体浓度变化 C_M (DS=0.05, $C_{t\text{-BACVS-St}}$=0.25 M)

Nr.	C_M [M]	转化率 [%]	w [%]
7	0.05	56	16
8	0.10	85	47
9	0.15	92	61
10	0.20	95	66

类似的聚合反应可在二甲基乙酰胺中进行。按此方式可应用 DS 高达 0.9 的、取代度更高的 t-BACVS-St[637]。

实例 6:

带夹套的压热釜，能恒温并控制其内部温度、配备螺旋桨式搅拌器、防爆片、U 形管测压计、断流器、温度探头(Pt 100)和具有气体引入管的，气体量管，向其中注入 19.2 g 刚刚蒸馏的苯乙烯(M=104.15 g/mol)、16.0 g4-叔丁基偶氮-4-氰基羧酸的淀粉水解产物酯(DS=0.02; Mw=25000 g/mol)和 400 g 去离子水。设备随后在不断搅拌下、在 10℃下以低氩气流量充分吹洗几小时。随后，将 12.8 g 丁二

烯(M=54.09 g/mol)通过气体量管计量加入到反应器中。反应混合物加热到 70℃，然后在恒速(400 rpm)搅拌下维持反应器内部温度。生成低粘度聚合物分散体，固体含量 SMC=9.8%。该胶乳通过向蒸馏水渗析进行提纯。苯乙烯/丁二烯颗粒的流体动力学直径可通过动态光散射确定，结果为 190 nm。根据 NMR(核磁共振)分析，颗粒的芯由苯乙烯/丁二烯按 1:1 的比例构成。

实例 7:

带夹套的反应器，能恒温并控制其内部温度、配备锚式搅拌器、回流冷却器、温度探头(Pt 100)和气体引入管，向其中注入 4 g 蒸馏的苯乙烯、20 mg SDS(十二烷基硫酸钠)和 40 g 去离子水。随后，设备在不断搅拌下以低氩气流量充分清洗几小时，反应混合物加热到 70℃。随后，通过隔膜向反应器中加入 2 g 溶解在 10 g 去离子、脱氧水中的 4-叔丁基偶氮-4-氰基羧酸酯(DS=0.02;Mw=50000 g/mol)。在恒速(400 rpm)搅拌下维持该反应温度过夜。获得固体物质含量 SMC=10.26 的低粘度聚合物分散体。颗粒的流体动力学直径可采用动态光散射确定。结果为 103 nm。

通过在 Berghof 测定池中的超过滤(50 nm 膜)对胶乳进行提纯(滤液根据在 258 nm 的吸收来控制)。

实例 8:

固体物质悬浮在水中的絮凝行为试验

在玻璃比色杯(光学波长～5 cm)中，300 μl 的 0.1%阳离子淀粉接枝共聚物溶液(3 ppm)被计量加入到高岭土溶液(18 g/l，100 ml)中，其间维持在浊度计仪器中的搅拌。

搅拌在 60 s 后中断，并通过浊度测定考察高岭土絮凝物的沉降。在 400 s 时测定剩余残余物的浊度。

表 5 给出来自实例 5 的产物 1～4 号的絮凝结果。

表 5:

No.	w [%]	残余浊度 [%] 3 ppm
1	58	13
2	48	17
3	45	24
4	32	30