

化学法和微波法引发淀粉与丙烯酸甲酯接枝共聚反应的比较

刘崑¹, 马涛² (1. 辽宁医学院食品科学与工程学院, 辽宁锦州 121001; 2. 沈阳农业大学, 辽宁沈阳 110161)

摘要 [目的] 探索淀粉与乙烯基单体接枝共聚物的制备方法。[方法] 分别采用化学法和微波法制备淀粉与丙烯酸甲酯的接枝共聚物, 并对其物理性质进行初步研究。[结果] 图 1(2)和图 2(1)的曲线走向基本相同, 与玉米淀粉的谱图比较, 在相同位置出现羰基的伸缩振动峰($1\ 734\ \text{cm}^{-1}$)和羟基的弯曲振动峰($1\ 436\ \text{cm}^{-1}$)。图 1(3)和图 2(2)中淀粉羟基的伸缩振动峰消失, 在 $2\ 954$ 、 $1\ 734$ 、 $1\ 457$ 及 $1\ 160\ \text{cm}^{-1}$ 处分别为酸解剩余物中 CH_2 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $\sigma\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。化学法制备淀粉接枝物的最佳反应温度为 $34\ ^\circ\text{C}$, 最佳反应时间为 $3.0 \sim 3.5\ \text{h}$; 微波法制备淀粉接枝物在 Defrost 档位下, 以 $(30\ \text{s} + 30\ \text{s})$ 的形式反应 $6\ \text{min}$ 的接枝效果最佳。微波法的反应时间是化学法的 $30 \sim 35$ 倍。[结论] 化学法的接枝百分率和接枝效率明显高于微波法, 微波法制备节约时间、能源。

关键词 化学法; 微波法; 丙烯酸甲酯; 玉米淀粉; 接枝共聚物

中图分类号 TS210.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)24-11358-02

Comparison on the Grafting Copolymerization Reactions of Starch and Methyl Acrylate Initiated by Chemical and Microwave Methods
LIU Kun et al (College of Food Science and Engineering, Liaoning Medical University, Jinzhou, Liaoning 121001)

Abstract [Objective] The purpose of the research was to explore the preparation method of the graft copolymer of starch and vinyl monomer. [Method] The graft copolymer of starch and methyl acrylate was prepared by chemical and microwave methods resp. and its physical properties were researched preliminarily. [Result] The curve trends in Picture 1 (2) and Picture 2 (1) were basically same, compared with the spectrogram of corn starch, there were stretching vibration band of carbonyl and bending vibration band of hydroxyl appeared at the same positions of $1\ 734\ \text{cm}^{-1}$ and $1\ 436\ \text{cm}^{-1}$. In Picture 1 (3) and Picture 2 (2), the stretching vibration band of starch hydroxyl disappeared and there were stretching vibration bands of CH_2 , $>\text{C}=\text{O}$, $\sigma\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ and $\text{C}-\text{O}-\text{O}$ in acidolysis residues appeared at $2\ 954$, $1\ 734$, $1\ 457$ and $1\ 160\ \text{cm}^{-1}$ resp. The optimum reaction temperature and time of preparing starch graft by chemical method were $34\ ^\circ\text{C}$ and $3.0 \sim 3.5\ \text{h}$. The grafting effect of preparing starch graft by microwave method under Defrost tap and reacting in the form of $(30\ \text{s} + 30\ \text{s})$ for $6\ \text{min}$ was best. The grafting reaction time of microwave method was $30 \sim 35$ times of that of chemical method. [Conclusion] The grafting percentage and grafting efficiency of chemical method was obviously higher than that of microwave method. Saving time and energy with microwave methods preparation.

Key words Chemical method; Microwave method; Methyl acrylate; Corn starch; Graft copolymer

淀粉与乙烯基单体接枝共聚是淀粉改性的重要方法之一, 该聚合物兼具有合成和天然高分子的优良性能, 特别是生物降解性, 利于环境保护同时减少对石油化学合成产品的依赖, 具有可观的经济、社会效益, 其开发应用前景广阔, 因而受世界各国关注^[1]。淀粉与乙烯基单体接枝共聚物的制备, 一般采用自由基引发, 即通过一定的方式, 先在淀粉的大分子上产生初级自由基, 然后引发接枝具有不饱和键的单体, 使淀粉自由基与其发生亲核连锁反应。引发淀粉成为自由基的手段主要有物理方法和化学方法两大类^[2]。物理法主要是用电子束或放射性线性元素的射线照射淀粉成自由基, 再与乙烯基单体反应; 化学法是指利用氧化还原反应引发淀粉成自由基, 再与具有不饱和键的单体反应。在总结国内外的研究资料的基础上, 笔者分别采用了化学法和微波法制备淀粉与丙烯酸甲酯的接枝共聚物, 并对其物理性质进行了初步的研究。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 玉米淀粉(StOH), 由北京权丰淀粉有限公司生产, 使用前在 $105\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中烘至恒重, 备用。丙烯酸甲酯(MA), 分析纯, 由北京益利京精细化学品有限公司生产, 使用前用浓度为 5% 的 NaOH 水溶液除去阻聚剂, 减压蒸馏($60 \sim 67\ ^\circ\text{C}/633.9\ \text{mmHg}$), 无水 Na_2SO_4 干燥后置于冰箱中备用。硝酸铈铵, 分析纯, 由北京市中联特化工有限公司生产, 使用前以稀硝酸配成一定浓度备用。

WD900SL23-2 格兰仕微波炉, $900\ \text{W}$ 。NEXUS470 傅立叶红外光谱仪由美国高力公司生产。

作者简介 刘崑(1978-), 女, 黑龙江绥化人, 讲师, 从事食品营养与安全研究。

收稿日期 2009-04-13

1.2 接枝共聚反应操作

1.2.1 化学法制备。 将淀粉加入配有电搅拌、充氮气管、冷凝管、温度计的四口反应瓶中, 加入预定量的蒸馏水, 搅拌, 通氮气, 在 $85\ ^\circ\text{C}$ 水浴中使淀粉糊化约 $30\ \text{min}$, 然后将其冷却至预定的反应温度, 在氮气保护下, 加入预定量的单体, 搅拌 $5\ \text{min}$ 后加入硝酸铈铵溶液, 在恒定的温度下反应预定时间。反应结束后用无水乙醇沉淀出产物, 再用蒸馏水洗涤 3 次, 离心干燥在 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥箱内至恒重, 得接枝粗产物。

1.2.2 微波法制备^[3-5]。 在烧杯中称取一定量淀粉, 加入去离子水, 将烧杯置于微波炉内转盘中心处, 在设定功率下定时加热, 其中每加热 X 秒, 取出搅拌器上搅拌 Y 秒, 微波加热间歇进行。反应时间以 $(X + Y)$ 累积计算。冷却。在已冷至室温的糊化淀粉中搅拌下加入一定量丙烯酸甲酯单体和硝酸铈铵引发剂, 将烧杯置于微波炉转盘中心处, 在设定的功率下定时反应 $(X + Y)$ 累积。反应结束后用无水乙醇沉淀出产物, 再用蒸馏水洗涤 3 次, 离心干燥在 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥箱内至恒重, 得接枝粗产物。

1.3 均聚物的去除 称取一定量的接枝粗产物, 用丙酮作溶剂, 在索氏提取器中萃取 $8\ \text{h}$ 以去除均聚丙烯酸甲酯, 将萃取后的剩余物置 $60\ ^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重, 即得纯接枝共聚物。按下列公式计算:

$$\text{接枝效率}(\%) = \frac{\text{粗产品重} - \text{原始淀粉重} - \text{均聚物重}}{\text{粗产品重} - \text{原始淀粉}} \times 100$$

$$\text{接枝百分率}(\%) = \frac{\text{粗产品重} - \text{原始淀粉重} - \text{均聚物重}}{\text{粗产品重} - \text{均聚物重}} \times 100$$

1.4 淀粉支链的去除 用 $1\ \text{mol/L}$ 的盐酸 $100\ \text{ml}$ 对已除去

均聚物的试样在 98 ℃ 水浴中回流水解 10 h, 将淀粉彻底水解, 水解程度用 I₂-KI 溶液检验。然后用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液中和, 过滤, 水洗至无 Cl⁻, 用 AgNO₃ 溶液检验, 所得不溶物即为接枝到淀粉上的高分子物, 将其在 105 ~ 110 ℃ 的烘箱中至恒重, 准确称重。

1.5 接枝共聚物的结构测试分析 将玉米淀粉、纯接枝共聚物、接枝侧链物分别以溴化钾压片, 用傅立叶变换红外光谱仪谱测其吸收光谱。

2 结果与分析

2.1 红外光谱验证 对化学法和微波法制备的淀粉与丙烯酸甲酯接枝共聚物进行红外光谱验证其结构。由图 1 中(2)

和图 2 中(1)为淀粉接枝丙烯酸甲酯的共聚物谱图, 二者曲线走向基本相同。通过对玉米淀粉的谱图比较可知, 在相同位置出现了新的峰, 即在 1 734 cm⁻¹ 处为羰基的伸缩振动峰, 在 1 436 cm⁻¹ 处为羟基的弯曲振动峰, 在 1 160 cm⁻¹ 处为甲酯特征吸收峰。由此说明丙烯酸甲酯被接枝在淀粉链上, 该共聚物是淀粉与丙烯酸甲酯的接枝共聚物; 图 1 中(3)和图 2 中(2)淀粉中的 OH 基伸缩振动吸收峰已消失, 接枝淀粉侧链已去除, 在 2 954、1 734、1 457 及 1 160 cm⁻¹ 处分别为酸解剩余物中 CH、>C=O、σCH₂·CH₃ 和 C-O-O 的伸缩振动吸收, 这说明酸解后的剩余物是接枝侧链聚丙烯酸甲酯。采用化学法和微波法均能得到淀粉接枝丙烯酸甲酯的共聚物。

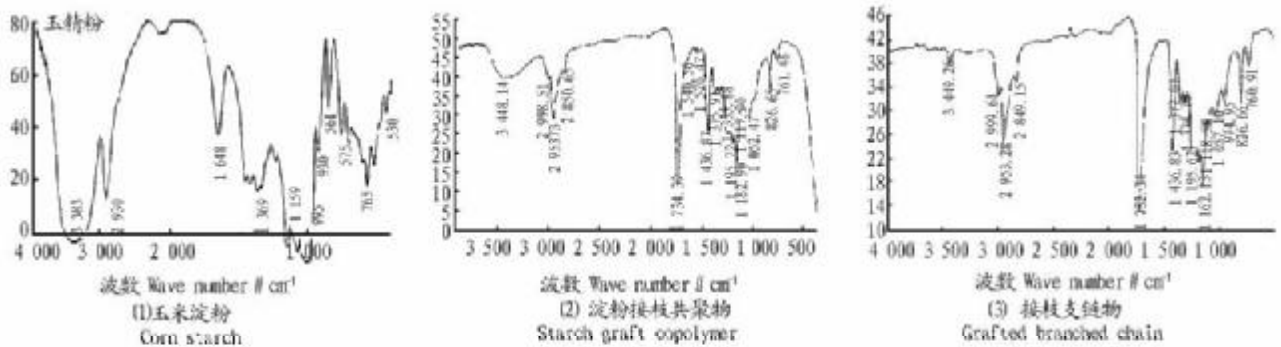


图 1 化学法制备淀粉接枝共聚物红外吸收光谱

Fig. 1 The infrared absorption spectrum of preparing starch graft copolymer by chemical method

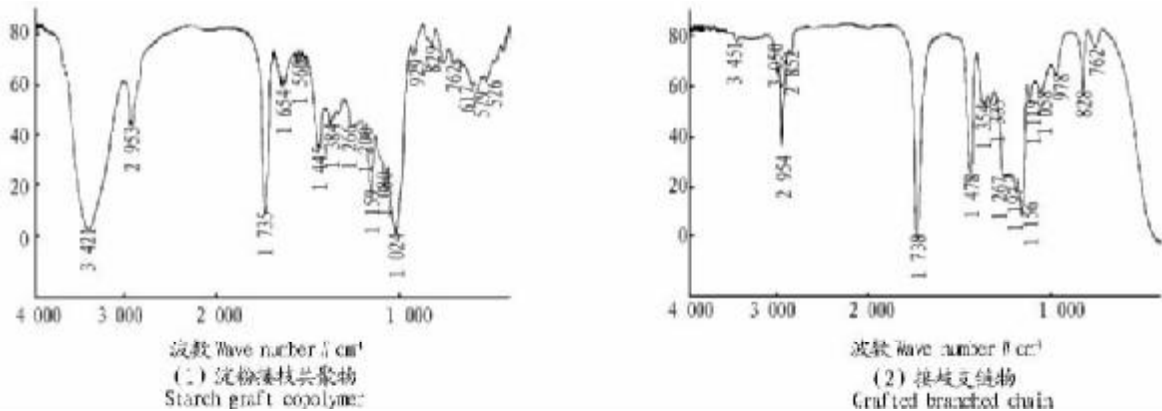


图 2 微波法制备淀粉接枝共聚物红外吸收光谱图

Fig. 2 The infrared absorption spectrum of preparing starch graft copolymer by microwave method

2.2 接枝参数比较 采用淀粉玉米与单体丙烯酸甲酯质量比为 1.0:1.5, 引发剂硝酸铈铵浓度为 3.10 × 10⁻³ mol/L, 分别用化学法和微波法进行接枝反应。通过试验可知, 化学引发法制备淀粉接枝物在反应温度 34 ℃ 左右, 反应时间为 3.0 ~ 3.5 h 接枝反应效果最佳; 微波引发法制备淀粉接枝物在 Defrost 档位下, 以 (30 s + 30 s) 的形式累计反应 6 min, 得到最佳接枝效果。由表 1 可知, 化学法制备的接枝百分率和接枝效率明显的比微波法高, 而接枝反应时间微波法是化学法制备的 30 ~ 35 倍。

3 讨论

(1) 化学法制备时的装置密闭性好, 单体丙烯酸甲酯挥发的较少, 因此接枝效率和接枝百分率相对较高; 微波法制备是采用家用的微波炉进行反应, 没有具体保护措施如氮气、搅拌、冷凝装置, 单体易挥发, 因而造成了微波法制备的接枝百分率、接枝效率低。

表 1 接枝参数比较

Table 1 Grafting parameters comparison			
方法 Method	接枝时间//min Grafting time	接枝效率//% Grafting efficiency	接枝百分率//% Grafting percentage
化学法 Chemical method	180 ~ 210	93.0	59.8
微波法 Microwave method	6	71.8	42.3

(2) 从接枝时间、能源的角度看, 化学法制备反应所需时间较长, 且反应过程是在水浴中进行, 反应过程中对温度控制要求高、后处理比较复杂, 难于工业化生产, 费用高且反应不均匀; 微波法制备反应时间短且操作方便, 副产物少, 应用

(下转第 11391 页)

2.2.5 苯丙氨酸解氨酶。在利用生物技术提高蒽醌产量的过程中,除了可以采用提高关键酶的表达效率外,还可以通过控制代谢流向以达到提高蒽醌产量的目的。Perassolo等^[21]研究表明,加入 100 $\mu\text{mol/L}$ 的氨基茛-2-磷酸 (Amidoin-dan-2-phosphonic acid),能使欧茜草 (*Rubia tinctorum*) 悬浮培养物中的蒽醌产量提高 50%。这是由于氨基茛-2-磷酸能够有效抑制苯丙氨酸解氨酶 (phenylalanine ammonia lyase, PAL) 的活性,阻断苯丙酸途径,使代谢流偏向生成蒽醌的途径,提高蒽醌的产量 (图 4)。

3 展望

国外在蓼科、茜草科植物蒽醌合成途径相关酶及基因方面的研究较多,国内研究较少,尚有大量酶及其基因未被克隆并进行性质与功能研究。随着生物芯片、RNAi 和蛋白质组学等生物技术的发展,通过对高等植物蒽醌生物合成步骤和相关酶 (尤其是关键酶) 的深入研究和不断延伸,可以在植物组织 (细胞) 进行基因操作,使关键反应酶的基因高效表达,以提高植物蒽醌或其衍生物的产量。

参考文献

- [1] YI T, LEUNG K S, LU G H, et al. Identification and determination of the major constituents in traditional Chinese medicinal plant *Polygonum multiflorum* Thunb by HPLC coupled with PAD and ESL/MS [J]. *Phytochemistry Analysis*, 2007, 18 (3): 181 - 187.
- [2] CHOI S G, KIM J, SUNG N D, et al. Anthraquinones, Cdc25B phosphatase inhibitors, isolated from the roots of *Polygonum multiflorum* Thunb [J]. *Natural Product Research*, 2007, 21 (6): 487-93.
- [3] BRINGMANN G, IRMER A. Acetogenic anthraquinones: biosynthetic convergence and chemical evidence of enzymatic cooperation in nature [J]. *Phytochemistry Reviews*, 2008, 7: 499 - 511.
- [4] DEWICK P M. Medicinal natural products [M]. New York: Academic Press, 2002: 193 - 202.
- [5] HAN Y S, HEIJDEN R V, VERPOORTE R. Biosynthesis of anthraquinones in cell cultures of the Rubiaceae [J]. *Plant Cell Tissue Organ Culture*, 2001, 67: 201 - 220.
- [6] HAN Y S, HEIJDEN R, LEFEBER A W M, et al. Biosynthesis of anthraquinones in cell cultures of *Cinchona 'Robusta'* proceeds via the methylerythritol 4-phosphate pathway [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 45 - 55.
- [7] YAMAMOTO H, TABATA M, LEISTNER E. Cytological changes associated with induction of anthraquinone synthesis in photoautotrophic cell suspension cultures of *Morinda lucida* [J]. *Plant Cell Rep*, 1987, 6: 187 - 190.
- [8] 张艳, 柴岩, 冯佰利, 等. 苦养和甜养查尔酮合成酶基因的克隆及序列

比较 [J]. *西北植物学报*, 2008, 28 (3): 447 - 451.

- [9] 廖海, 周嘉裕. 决明查尔酮合成酶基因的克隆及序列分析 [J]. *西北植物学报*, 2008, 28 (9): 1728 - 1733.
- [10] ABE I, TAKAHASHI Y, MORITA H, et al. Benzalacetone synthase: a novel polyketide synthase that plays a crucial role in the biosynthesis of phenylbutanones in *Rheum palmatum* [J]. *Eur J Biochem*, 2001, 268: 3354 - 3359.
- [11] JUNGHANNS K T, KENUSEL R E, BAUMERT A, et al. Molecular cloning and recombinant expression of acridone synthase from elicited *Ruta graveolens* L. [J]. *Plant Mol Biol*, 1995, 4: 681 - 692.
- [12] VALDIVIA A C R, HEIJDEN R, VERPOORTE R. Elicitor-mediated induction of anthraquinone biosynthesis and regulation of isopentenyl diphosphate isomerase and farnesyl diphosphate synthase activities in cell suspension cultures of *Cinchona robusta* How [J]. *Planta*, 1997, 203: 155 - 161.
- [13] MILLER B, HEUSER T, ZIMMER W. Functional involvement of a deoxy-D-xylulose 5-phosphate reductoisomerase gene harboring locus of *Synechococcus leopoliensis* in isoprenoid biosynthesis [J]. *FEBS Lett*, 2000, 481: 221 - 226.
- [14] HAN Y S, ROYTRAKUL S, VERBERNE M C, et al. Cloning of a cDNA encoding 1-deoxy-d-xylulose 5-phosphate synthase from *Morinda citrifolia* and analysis of its expression in relation to anthraquinone accumulation [J]. *Plant Science*, 2003, 164: 911 - 917.
- [15] WALTER M H, FESTER T, STRACK D. *Arbuscular mycorrhizal* fungi induce the non-mevalonate methylerythritol 4-phosphate pathway of isoprenoid biosynthesis correlated with accumulation of the 'yellow pigment' and other apocarotenoids [J]. *Plant J*, 2000, 21: 571 - 578.
- [16] TEGELENA L J P, BONGAERTS R J M, CROESA A F, et al. Isochorismate synthase isoforms from elicited cell cultures of *Rubia tinctorum* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51: 263 - 269.
- [17] TEGELENA L J, MORENO P R, CROESA A F, et al. Purification and cDNA cloning of isochorismate synthase from elicited cell cultures of *Catharanthus roseus* [J]. *Plant Physiol*, 1999, 119 (2): 705 - 712.
- [18] STALMAN M, KOSKAMP A M, LUDERER R, et al. Regulation of anthraquinone biosynthesis in cell cultures of *Morinda citrifolia* [J]. *J Plant Physiol*, 2003, 160 (6): 607 - 14.
- [19] RODRIGUEZ T J, VERBERNE M C, MULJONO R A B, et al. Isochorismate synthase transgenic expression in *Catharanthus roseus* cell suspension [J]. *Plant physiology and Biochemistry*, 2001, 39 (7): 595 - 602.
- [20] LANGE B M, SEVERIN K, BECHTHOLD A, et al. Regulatory role of microsomal 3-hydroxy-3-methylglutaryl-coenzyme A reductase for shikonin biosynthesis in *Lithospermum erythrorhizon* cell suspension cultures [J]. *Planta*, 1998, 204: 234 - 241.
- [21] PERASSOLO M, QUEVEDO C, BUSTO V, et al. Enhance of anthraquinone production by effect of praline and aminoindan-2-phosphonic acid in *Rubia tinctorum* suspension cultures [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, 41: 181 - 185.

(上接第 11359 页)

的是快速、节能的微波辐射技术来代替加热方法。若改进微波试验装置,使其能回流,连续搅拌,并且充氮反应,即可减少单体的挥发损失,使反应更充分,则接枝效率、接枝百分率还将进一步提高。

参考文献

- [1] 陈密峰, 张秀娟, 张晶蓉, 等. 淀粉与乙烯型单体接枝共聚物的应用研

究新进展 [J]. *化学世界*, 2002 (5): 268 - 271.

- [2] 张立田. 变性淀粉生产与应用手册 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [3] 黄明德, 阎学伟. 淀粉接枝丙烯腈共聚物的微波造化 [J]. *高分子材料科学与工程*, 1998 (2): 127 - 128.
- [4] 黄明德, 陈美珠. 研究丙烯腈与淀粉在微波加热时接枝共聚反应 [J]. *化学世界*, 1999 (8): 426 - 429.
- [5] 路建美, 朱秀林, 顾梅. 微波法合成聚丙烯酸钠高吸水性树脂 [J]. *高分子材料科学与工程*, 1996, 12 (4): 55 - 58.