

# 生物化学发光测量仪在优化淀粉接枝共聚反应条件中的应用

顾正彪 吴加根 刘当慧

(无锡轻工大学食品学院,无锡 214036)

**摘要** 通过对淀粉与引发剂  $Mn^{3+}$  作用体系的研究,探讨了发光仪在预测淀粉接枝共聚反应的相对程度和工艺条件优化中应用的可行性。结果表明:在一定条件下,发光仪测得的  $Mn^{3+}$  引发淀粉后的发光值大小能反映出有关因素对淀粉接枝共聚反应的影响程度,即发光值越大,接枝共聚反应程度越大;并找出了配制好的  $Mn^{3+}$  有效性与其存放时间之间的关系;同时得出了  $Mn^{3+}$  用量在  $1.45 \times 10^{-5}$  mol/g 绝干淀粉时,单体转化率已达 92% 以上,过多地增加引发剂用量,并不能使接枝百分率和单体转化率更多提高等重要结论。

**关键词** 淀粉;淀粉自由基;丙烯腈;引发剂;接枝共聚反应;化学发光

**中图分类号** TS236.9

## 0 前言

淀粉接枝共聚反应是首先将淀粉引发成淀粉自由基,再与单体起连锁反应时,链不断增长<sup>[1]</sup>,最后,由于自由基与引发剂或是自由基之间偶合及电子的转移而消失<sup>[2]</sup>,从而终止链反应。因此,淀粉自由基的形成是淀粉与单体起接枝共聚反应的前题。

考察淀粉接枝共聚反应条件优劣的常用手段是分析反应结束后的单体转化率、接枝百分率和接枝效率大小,该方法操作复杂,费时费力。作者曾报道过:发光仪可用来测定淀粉自由基的发光特性,并可根据发光值大小比较淀粉自由基量的相对大小<sup>[3]</sup>。据此,在淀粉接枝共聚反应研究中,可利用发光仪测定淀粉与引发剂在不同条件作用下的发光值相对大小初步比较反应条件的优劣和优化工艺条件,使研究手续简单化。作者以  $Mn^{3+}$  引发淀粉与丙烯腈接枝共聚反应为例,通过对影响其反应效果的各种因素的变化和该条件下  $Mn^{3+}$  引发淀粉后发光值的变化相比较,来探讨发光仪在优化淀粉接枝共聚反应条件中应用的可能。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

玉米淀粉:秦皇岛淀粉厂生产,其中蛋白质 0.43%,脂肪 0.12%,灰份 0.09%。

收稿日期:1996-03-21

第一作者:顾正彪,男,1965年1月出生,工学博士,讲师

丙烯腈: 化学纯, 沸程 67~ 68°C, 上海试剂三厂产品

Mn<sup>3+</sup> 引发剂的配制: 由 2. 72% MnSO<sub>4</sub>, 0. 71% KMnO<sub>4</sub>, 4. 52% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 3% 盐酸和去离子水按一定比例混合而成

## 1. 2 实验仪器

SHG-1型生物化学发光测量仪 (简称发光仪), 上海技术监督局实验工厂生产

## 1. 3 实验方法

**1. 3. 1 淀粉接枝共聚物的制备** 在反应器中加入一定浓度的淀粉和适量丙烯腈, 放入恒温水浴中, 加入引发剂, 不断搅动反应。反应结束时, 用氢氧化钠溶液中和至 pH 6. 5~ 7. 0, 脱水、洗涤、干燥, 其流程见图 1。其中, 凡未加说明的引发剂为 3 ml MnSO<sub>4</sub>+ 3 ml KMnO<sub>4</sub>+ 12 ml Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+ 0. 6 ml 3% 盐酸+ 18. 9 ml 去离子水中的 30 ml。且接枝反应温度为 30°C, 反应时间为 100 min。

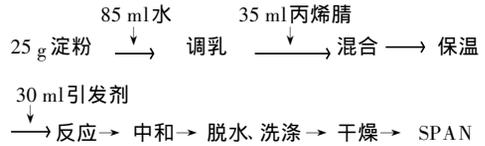


图 1 淀粉丙烯腈接枝共聚物 (SPAN) 制备工艺流程图

## 1. 3. 2 分析方法

SPAN 是指淀粉与丙烯腈单体通过自由基连锁反应连接而成的高分子。

均聚物: 是指丙烯腈单体自身经自由基连锁反应聚合而成的聚丙烯腈分子。

单体转化率 (CE%): 是指聚合成高分子单体总量占投入单体总量的百分比

接枝百分率 (G%): 是指接枝到 SPAN 分子上的聚丙烯腈量占 SPAN 总重的百分比

接枝效率 (GE%): 是指接枝到 SPAN 分子上的丙烯腈量占聚合成高分子的单体总量百分比, 接枝效率越大, 说明均聚物越少。

采用定氮法<sup>[4]</sup>测定产物中聚丙烯腈量计算单体转化率

采用二甲基甲酰胺溶剂先后 4 次洗涤 (每次二甲基甲酰胺体积用量为淀粉接枝共聚物重的 5 倍) 去除产物中均聚物, 再用定氮法测定接枝百分率 G%。

$$GE\% = \frac{10000 \times W_s \times G\%}{W_a \times CE\% \times (100 - G\%)}$$

其中:  $W_s$  为加入淀粉量 (干基, g),  $W_a$  为加入单体丙烯腈量 (g)

## 1. 3. 3 发光强度测定方法

微量吸液器准确吸取一定量的引发剂 (测定发光值时, 文中凡未加说明的引发剂配制比例均为 2. 72% MnSO<sub>4</sub>: 0. 71% KMnO<sub>4</sub>: 4. 52% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 32% HCl: H<sub>2</sub>O = 6. 67: 6. 67: 26. 67: 1: 26. 67, 用量为 0. 05 ml) 注入已有 2 ml 淀粉样品的样品瓶后, 立刻盖上瓶盖上下摇动 10 次 (一上一下为 1 次), 将摇匀的样品瓶放入发光仪样品室并转至暗室位置 (即测量室), 从引发剂加入样品瓶开始计时, 1 min 后读取发光值

所有发光值测定, 均以样品在 6 s 时间间隔内发光积分 1 次, 文中所列数据均为样品在第 1 个 6 s 的发光积分值, 数据大小表示待测物相对发光强度大小, 单位为仪器单位。

## 2 结果与讨论

### 2. 1 MnSO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 对接枝共聚反应的影响

引发剂 Mn<sup>3+</sup> 本身是非常活泼的, 在没有任何保护措施的情况下, 很容易发生歧化反

应,歧化成  $Mn^{2+}$  和  $Mn^{4+}$ , 一般无  $Mn^{3+}$  试剂, 而实验室所采用的  $Mn^{3+}$  引发剂是在一定条件下, 用  $KMnO_4$  氧化  $MnSO_4$  来制备<sup>[1,5-7]</sup>。在这样的体系中需要高酸度的环境来维持  $Mn^{3+}$  的稳定性<sup>[10]</sup>, 但在接枝共聚反应中, 过高的酸度易使淀粉链水解和接枝效率下降。因此, 为使  $Mn^{3+}$  较为稳定, 并使接枝共聚反应在较低酸度下进行, 常使用磷酸盐作其稳定剂<sup>[11]</sup>。

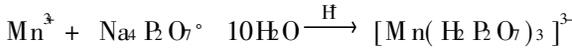


表 1 考察了  $MnSO_4$ ,  $KMnO_4$  和  $Na_4P_2O_7$  在  $Mn^{3+}$  引发淀粉与丙烯腈接枝共聚反应中的作用

作为引发剂的  $KMnO_4$  虽可以使淀粉与丙烯腈起接枝共聚反应, 但它与由  $MnSO_4$  和  $KMnO_4$  作用形成的引发剂  $Mn^{3+}$  相比, 单体转化率低 (6.98%), 接枝效率不大 (73.24%)。而  $Mn^{3+}$  中加入  $Na_4P_2O_7$  后, 可以使它稳定存在, 从而使单体转化率提高近 62 个百分点, 由此可见: 在用  $Mn^{3+}$  作为引发剂时, 添加  $Na_4P_2O_7$  是有必要的。

另一方面, 从表 1 的发光强度看出, 加入  $Na_4P_2O_7$  的体系发光强度也是最大的, 而只有  $KMnO_4$  的体系发光值最低, 说明了发光仪所测数据对恒量接枝共聚反应进行的程度是有效的。

表 1  $MnSO_4$ ,  $KMnO_4$  和  $Na_4P_2O_7$  对接枝共聚反应的影响 %

条 件	发光强度	接枝百分率	单体转化率	接枝效率
$Mn^{2+}/Mn^{3+} = 4$ , 加 $Na_4P_2O_7$	234	54.78	98.04	98.23
$Mn^{2+}/Mn^{3+} = 4$ , 不加 $Na_4P_2O_7$	48	30.72	36.21	97.34
$KMnO_4$ 量不变, 不加 $Na_4P_2O_7$ 和 $MnSO_4$	13	6.04	6.98	73.24

注: 1  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  为摩尔比, 接枝反应中, 从上至下的  $Mn^{3+}$  添加量分别为:

3 ml  $MnSO_4$ + 3 ml  $KMnO_4$ + 12 ml  $Na_4P_2O_7$ + 0.6 ml 32%  $HCl$ + 18.9 ml  $H_2O$  中的 30 ml.

3 ml  $MnSO_4$ + 3 ml  $KMnO_4$ + 0.6 ml 32%  $HCl$ + 30.9 ml  $H_2O$  中的 30 ml.

3 ml  $KMnO_4$ + 0.6 ml 32%  $HCl$ + 33.9 ml  $H_2O$  中的 30 ml.

2 发光强度测定时用的淀粉浓度为 13%, 测定温度为 30°C, 本底为 5. 引发剂分别取对应的引发剂 0.05 ml

## 2.2 $Mn^{3+}$ 稳定性试验

$Mn^{3+}$  是由  $MnSO_4$  和  $KMnO_4$  经氧化还原反应而得, 它虽经  $Na_4P_2O_7$  络合, 但仍处于酸度比较低的介质中, 长时间存放,  $Mn^{3+}$  的歧化反应仍不可避免。因此, 我们考察了随存放时间变化的  $Mn^{3+}$  稳定性。

图 2 说明了随着  $Mn^{3+}$  贮存时间延长, 它引发淀粉成自由基能力下降, 这与图 3 的结果淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的接枝百分率和单体转化率随着  $Mn^{3+}$  贮存时间变长而下降相一致。因此, 在实际生产中,  $Mn^{3+}$  应尽量现配现用, 也说明了  $Mn^{3+}$  引发淀粉成自由基后, 发光值大小能反映出淀粉与单体接枝共聚反应的趋势和程度。

## 2.3 $Mn^{3+}$ 添加量对接枝共聚反应的影响

图 4 说明, 在一定范围内, 随着  $Mn^{3+}$  用量的增加, 发光仪测得的发光值变大, 淀粉自由基的量增多。图 5 为  $Mn^{3+}$  添加量对淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的接枝百分率和单体转化率的影响。其结果与图 4 相一致, 在一定范围内, 随着  $Mn^{3+}$  用量的增加, 淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的接枝百分率和单体转化率增大。且引发剂  $Mn^{3+}$  用量在 0.064 ml/g 淀粉 (以

$\text{MnSO}_4$  的毫升数表示,此时相当于  $1.45 \times 10^{-5} \text{ mol Mn}^{3+} / \text{g}$  绝干淀粉)时,单体转化率已达 92% 以上

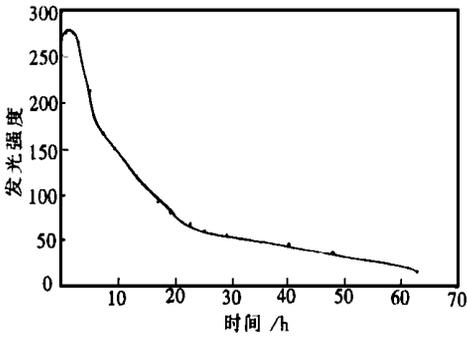


图 2  $\text{Mn}^{3+}$  贮存时间对其有效性的影响

- 1 样品为未糊化的玉米淀粉,浓度均为 20% (wb);
- 2 温度为  $30^\circ\text{C}$ ,本底值 5

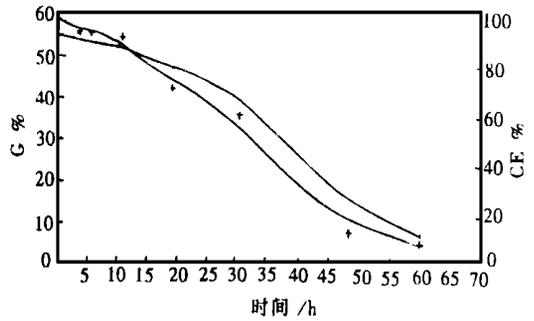


图 3  $\text{Mn}^{3+}$  贮存时间对接枝共聚反应的影响

—○— G% —+— CE%

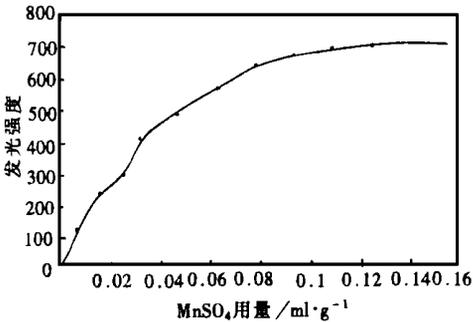


图 4 引发剂用量对玉米淀粉发光强度的影响

- 1 样品为 16% (湿基)未糊化的玉米淀粉悬浮液;
- 2 测定温度为  $27^\circ\text{C}$ ,本底为 4.5

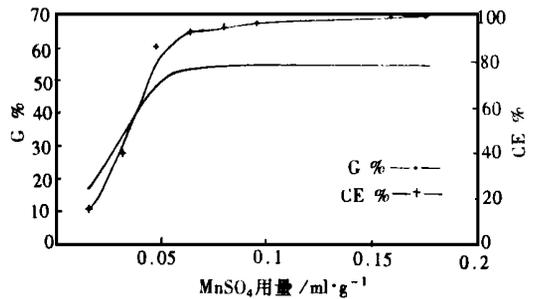


图 5  $\text{Mn}^{3+}$  用量对接枝共聚反应的影响

$\text{Mn}^{3+}$  添加量数值为所加  $\text{MnSO}_4$  的毫升数,  $\text{KMnO}_4$  用量与它等体积,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  用量是它的 4 倍 (体积), 32%  $\text{HCl}$  体积均为 1 ml. 其余用水补至 37.5 ml. 再吸其中 30 ml

## 2.4 体系 pH 值对接枝共聚反应的影响

反应体系 pH 值大小直接影响引发剂  $\text{Mn}^{3+}$  的稳定性和它对淀粉引发成自由基的效果。图 6 说明: 在一定用酸量范围内,  $\text{Mn}^{3+}$  引发淀粉成自由基的能力随着用酸量的增加而增大, 而 pH 值在 2 左右时,  $\text{Mn}^{3+}$  引发淀粉成自由基的效果便比较好了。

图 7 的结果与图 6 结果基本相一致, 即 pH 值在 1.5 左右时,  $\text{Mn}^{3+}$  引发淀粉成自由基的效果达最佳, 此时, 淀粉与丙烯腈接枝共聚反应的接枝百分率和单体转化率达最大。

在低 pH 值时, 随着 pH 值下降, 单体的转化率基本保持不变, 而接枝百分率和接枝效率都略有下降, 其原因可能是: 一方面, 低 pH 值的反应环境有可能导致淀粉降解成小分子, 当很小的淀粉分子与丙烯腈形成共聚物后, 在用溶剂二甲基甲酰胺抽提时, 易随均聚物溶出, 使得接枝百分率测定结果偏小; 另一方面, 在低 pH 值的反应环境中, 丙烯腈有可能皂化成易形成均聚物的丙烯酰胺或丙烯酸, 以丙烯酰胺为例, 其形成均聚物的机理如图 8。

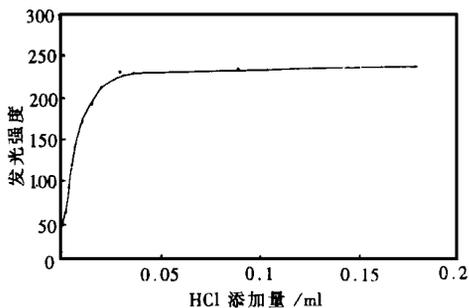


图 6 盐酸添加量对淀粉发光强度的影响

- 1 样品为 1% (湿基) 可溶性马铃薯淀粉;
- 2 按引发剂配制方法配制引发剂, 其中盐酸添加量为添加 32% HCl 的毫升数, 并用水体积来调节引发剂总体积不变, 添加量均为 0.05 ml;
- 3 温度为 25°C, 本底为 28

以上两点是导致实验结果中接枝百分率和接枝效率下降的原因, 因此, 应避免接枝共聚反应在较低 pH 值环境下进行, 这也是为什么在引发剂中加  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  来稳定  $\text{Mn}^{3+}$  的原因之一。

### 2.5 体系温度对接枝共聚反应的影响

图 9 说明了在其它条件相同的情况下, 随着温度升高,  $\text{Mn}^{3+}$  引发淀粉成自由基的能力增大。而在接枝共聚反应过程中, 开始接枝百分率和单体转化率随着温度升高而升高 (表 2), 这与图 9 完全一致; 而在较高温度下, 丙烯腈挥发性增加导致接枝百分率和单体转化率随着温度升高稍有下降, 与图 9 也并不矛盾, 因而, 发光值大小同样能反映出温度对淀粉接枝共聚反应影响的程度。

表 2 体系温度对接枝共聚反应的影响 %

温度 (°C)	接枝百分率	单体转化率	接枝效率
16	28.22	31.83	98.20
26	52.62	89.71	98.42
36	54.89	98.25	98.46
46	53.38	92.62	98.28

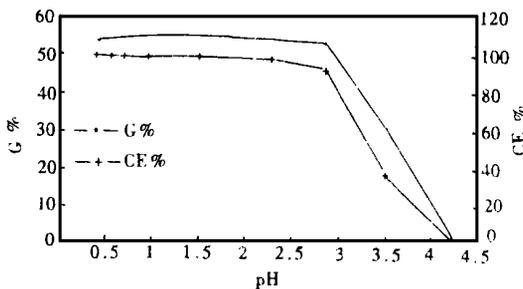


图 7 体系 pH 值对接枝共聚反应的影响

- 1  $\text{Mn}^{3+}$  添加量为 3 ml  $\text{MnSO}_4$  + 3 ml  $\text{KMnO}_4$  + 12 ml  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  + 19.5 ml (32%  $\text{HCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) 中的 30 ml;
- 2 32%  $\text{HCl}$  与水的体积变化目的是使 pH 值在设定值。如 pH 值为 1.52 时, 用 32%  $\text{HCl}$  0.6 ml。

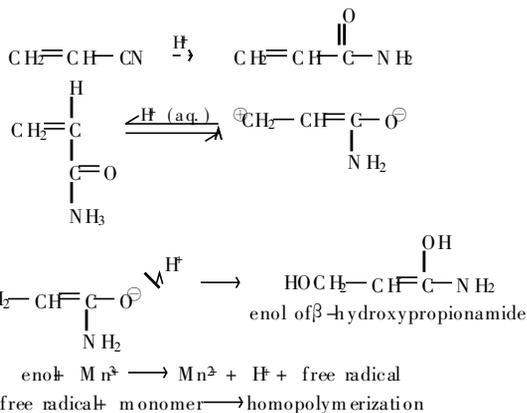


图 8 丙烯酰胺形成均聚物机理

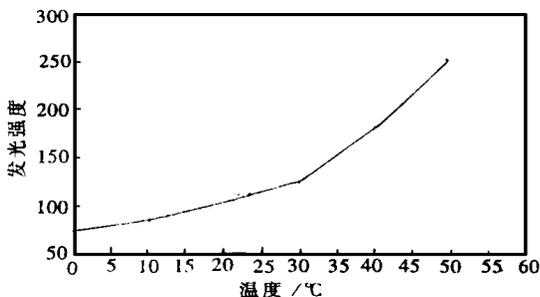


图 9 体系温度对淀粉发光强度的影响

- 1 样品为 8% (湿基) 未糊化玉米淀粉悬浮液;
- 2 引发剂已存放 24 h 后再使用;
- 3 本底为 6.5

### 3 主要结论

- 1) 发光仪对淀粉与引发剂  $Mn^{3+}$  作用后发光值测定能反映淀粉与丙烯腈接枝共聚反应相对程度的大小和趋势,即发光仪对淀粉与丙烯腈接枝共聚反应程度预测有一定指导意义。
- 2)  $KMnO_4$  虽可以使淀粉与丙烯腈起接枝共聚反应,但它远远不如  $Mn^{3+}$  的引发效率,同时,  $Na_4P_2O_7$  对  $Mn^{3+}$  有保护作用。
- 3) 引发剂  $Mn^{3+}$  用量在  $1.45 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  绝干淀粉时,单体转化率已达 92% 以上,过多地增加引发剂用量并不能使接枝百分率和单体转化率有进一步的提高。
- 4) 配制好的  $Mn^{3+}$  不宜长时间存放。

#### 参 考 文 献

- 1 Wurzburg O B. Modified Starches, Properties and Uses, 1986
- 2 成都科技大学,天津轻工业学院,北京化工学院. 高分子化学与物理学. 北京:轻工业出版社,1981
- 3 顾正彪等. 生物化学发光测量仪在  $Mn^{3+}$  引发淀粉成自由基体系中的应用. 木薯精细化工, 1996, 4 23
- 4 袁玉荪等. 生物化学实验. 北京:人民教育出版社,1979
- 5 Ranby B. New Methods for Graft Copolymerization onto Cellous and Starch, in Modified Cellulosics. Academic Press, 1978, 171
- 6 John W. Graft Polymerizations of Acrylonitrile and Methyl Acrylate onto Starch and Cellulose at Different Stirring Speeds. J Appl Polym Sci. 1984, 29 4449
- 7 张力田. 变性淀粉. 广州:华南理工大学出版社,1991

## Application of Surveying Biochemistry Light Instrument on the Optimization of Starch Graft Copolymerization Condition

Gu Zhengbiao Wu Jiagen Liu Danghui

(School of Food Science & Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

**Abstract** In this paper, the possibility of the use of Surveying Biochemistry Light Instrument (SBLI) in the prediction of relative degree of the graft copolymerization of starch and acrylonitrile (AN) and the optimization of reaction condition was discussed by researching the reaction system of starch and initiator  $Mn^{3+}$ . The results indicated: Under a given condition, the effective degree of various factors on the graft copolymerization of starch with AN could be made known by the intensity of light produced by the reaction of starch with  $Mn^{3+}$ , i. e. the more intensive the light was, the better the graft copolymerization was. Furthermore, the relation of the effectiveness of  $Mn^{3+}$  with stored time was also found. In addition, some important conclusions were also gained, e. g. the monomer conversion was more than 92% at the  $1.45 \times 10^{-5} \text{ mol Mn}^{3+}$  per gram starch under the dry state and the graft percent ratio and monomer conversion could not be further increased with more  $Mn^{3+}$ .

**Key-words** starch; starch free radical; acrylonitrile; initiator; graft copolymerization; chemiluminescence

(责任编辑:陈 娇)