

文章编号:1673-1689(2005)06-0024-05

# 酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯的接枝 共聚反应研究( II )

李兆丰, 顾正彪\*

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

**摘要:** 以过硫酸铵为引发剂, 研究了酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯的接枝共聚反应. 探讨了淀粉与单体比例对接枝共聚反应的影响; 选择接枝反应温度、pH 值为自变量, 应用中心组合设计, 考察淀粉接枝反应过程中接枝百分率、接枝效率和单体转化率的变化, 采用多元二次回归和响应面分析等手段, 对接枝反应进行优化. 研究发现, 酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯接枝共聚反应的最佳条件为单体与淀粉质量比为 80 : 100、接枝反应温度为 70℃ 左右、pH 值为 4 左右, 对应接枝百分率为 28.2%, 接枝效率为 49.1%, 单体转化率为 99.8%.

**关键词:** 淀粉; 醋酸乙烯酯; 接枝共聚; 响应面

中图分类号: TS 236.9

文献标识码: A

## Study of Graft Copolymerization of Vinyl Acetate onto Acid-Thinned and Oxidized Starch ( II )

LI Zhao-feng, GU Zheng-biao\*

(School of Food Science and Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** Reaction of grafting copolymerization of vinyl acetate onto acid-thinned and oxidized starch using ammonium persulfate as initiator was investigated. The effects of mass ratio of monomer and starch on the graft copolymerization of starch were analyzed. With the aim of assessing the effects of reaction temperature and pH, on grafting percent ratio, grafting efficiency and monomer conversion efficiency during grafting copolymerization, temperature of grafting reaction and pH were varied based on a central composite design. The response surface analysis was used to determine the optimum level of the above mentioned operating variables. The results showed that when controlling mass ratio of monomer and starch, temperature of grafting reaction, and pH at 80%, 70 °C, and 4.0, the grafting percent ratio, grafting efficiency and monomer conversion efficiency could reach the maximal levels of 28.2%, 49.1%, and 99.8%, respectively.

**Key words:** starch; vinyl acetate; grafting copolymerization; response surface analysis

淀粉接枝共聚是淀粉改性的一种新型和重要的方法, 它通过淀粉分子形成自由基, 再与具有不

饱和键的单体发生接枝共聚反应, 形成一种新的共聚物, 该共聚物既保留了淀粉自身的特性, 又具有

收稿日期: 2004-09-22; 修回日期: 2004-11-20.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20276027)资助课题.

作者简介: 李兆丰(1979-), 男, 湖南益阳人, 制糖工程硕士研究生; \* 通讯作者.

合成高分子的特性,从而使淀粉具有更好的使用性能,其在农林园艺、生理卫生、环境保护、化学化工、轻工纺织、食品等领域有着广阔的应用前景<sup>[1~3]</sup>。

为了使淀粉接枝共聚物具有更优良的使用性能,在接枝反应前首先对淀粉进行酸解氧化处理。和原淀粉相比,这种预处理的淀粉能改善接枝效果,有利于生物降解;另外,酸解氧化淀粉的接枝共聚物在糊化状态下具有较低的粘度,可以配置较高浓度的糊液,有利于其在化工行业的应用。作者以过硫酸铵为引发剂,醋酸乙烯酯为单体,对酸解氧化淀粉进行接枝共聚,探讨了单体与淀粉质量比对接枝共聚反应的影响;选择接枝反应温度、pH 值为自变量,合理选择相应的水平,应用中心组合设计,考察淀粉接枝反应过程中接枝百分率、接枝效率和单体转化率的变化。采用多元二次回归和响应面分析等手段,对接枝反应进行了优化。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料和仪器

玉米淀粉,山东诸城兴贸玉米开发有限公司产品;过硫酸铵(AR),上海爱建试剂厂有限公司产品;醋酸乙烯酯(AR),中国医药集团上海化学试剂公司产品;电热恒温水浴锅;6511 型强力搅拌器;PHS-3B 型精密 pH 酸度计。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 酸解氧化淀粉醋酸乙烯酯接枝共聚物的合成** 在装有搅拌器、回流冷凝器的四颈烧瓶中,加入一定量的玉米淀粉和过硫酸铵,再加入 0.5 mol/L 的盐酸溶液,配成质量分数为 30% 的淀粉乳,在 60 °C 条件下酸解氧化,同时预引发 1 h,然后调节接枝反应温度和 pH 值,稳定 10 min 后开始滴加醋酸乙烯酯,每隔一定时间加入一定比例的引发剂,反应一段时间后结束。中和、脱水、洗涤、干燥即可得到成品。

**1.2.2 优化接枝共聚反应条件的试验设计** 在根据单因素实验确定了其它反应条件的基础上<sup>[4,5]</sup>,主要对接枝反应温度、pH 值等两个最主要因素进行响应面分析,确定其与接枝百分率  $G$ 、接枝效率  $GE$  和单体转化率  $CE$  之间的函数关系。响应面分析采用中心组合设计。中心组合设计法每个因素取 3 个水平,以  $(-1, 0, 1)$  编码。根据相应的实验表进行实验后,对数据进行二次回归拟合,得到带交互项和平方项的二次方程,分析各因素的主效应和交互效应,最后在一定的水平范围内求出最佳值。根据中心组合设计原理,以接枝反应温度和 pH 值

为自变量(分别以  $X_1, X_2$  为代表),以接枝参数  $G$ 、 $GE$  和  $CE$  为响应值设计了 2 因素 3 水平 10 个实验点的响应面分析实验。

**1.2.3 接枝粗产物的提纯** 称取约 5 g 的粗接枝共聚物,置于套袋内,将套袋装入索氏提取器中,用 100 mL 丙酮抽提 24~48 h 以除去均聚物,回流温度在 75 °C 左右。提取结束后,取出接枝共聚物,放入恒温干燥箱中,50 °C 下干燥至恒重,得到纯接枝共聚物<sup>[6,7]</sup>。

**1.2.4 接枝支链的分离** 称取约 1 g 的纯淀粉接枝共聚物于三颈瓶中,加入 80 mL 浓度为 1.0 mol/L 的盐酸溶液,于 90 °C 下回流至溶液遇碘不变色为止。冷却、洗涤后将所得沉淀置于恒温干燥箱中,50 °C 下干燥至恒重,得到接枝支链<sup>[8]</sup>。

**1.2.5 淀粉接枝共聚物各参数的计算** 根据共聚物的处理和分离结果<sup>[9,10]</sup>,按下式计算各接枝参数:

$$\text{接枝百分率}(G) = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率}(GE) = \left( \frac{m_2}{m_2 + m_3} \right) \times 100\%$$

$$\text{单体转化率}(CE) = \left( \frac{m_2 + m_3}{m_4} \right) \times 100\%$$

上列各式中: $m_1$  为淀粉接枝共聚物绝干质量; $m_2$  为接枝支链绝干质量; $m_3$  为均聚物绝干质量; $m_4$  为单体质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体与淀粉质量比对接枝共聚反应的影响

单体与淀粉质量比对  $G$ 、 $GE$  和  $CE$  的影响结果如表 1 所示,随着单体与淀粉质量比的增加,起始阶段接枝参数  $G$ 、 $GE$  均有所增加,这主要是由以下原因引起:在一定范围内增加单体浓度,每个自由基平均引发接枝的单体数目增多;单体浓度提高,增加了单体向活性链的扩散速率。随着单体用量的继续增加, $GE$  和  $CE$  则有所下降,说明随着单体与淀粉质量比的进一步升高,对接枝共聚反应产生不利影响,原因主要是:①单体浓度过高,与接枝反应竞争的均聚反应、链转移反应的两种反应速率提高;②单体浓度过高,过多的均聚物使体系粘度增大,阻碍了单体向淀粉分子上活性点扩散;③单体在水中的溶解度有限,进一步提高单体浓度,对接枝反应速率影响不大。因此,单体用量不宜过大,以单体占淀粉质量比为 80% 为宜,同时可以根据应用需要进行改变。

表 1 单体与淀粉质量比对接枝共聚反应的影响

Tab. 1 The effect of mass ratio of monomer and starch on graft copolymerization

质量比	G/%	GE/%	CE/%
40 : 100	4.57	14.28	83.88
60 : 100	6.84	13.59	90.03
80 : 100	11.77	17.38	95.96
100 : 100	13.14	15.83	95.56
120 : 100	14.27	16.13	86.01

## 2.2 响应面分析

### 2.2.1 实验设计结果与分析 实验设计及结果分别见表 2、表 3。

表 2 响应面分析的因素—水平表

Tab. 2 The factors and levels of response analysis

变量名称	符号	单位	间距	代码		
				-1	0	1
接枝反应温度	$X_1$	°C	5	65	70	75
pH 值	$X_2$	-	1.5	3.0	4.0	5.0

注:过硫酸铵浓度 30 mmol/L,接枝反应时间 3 h,单体滴加时间为 1.5 h。

表 3 实验设计与结果

Tab. 3 The design and results of response analysis

实验序号	$X_1$	$X_2$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$
1	-1	1	24.41	44.70	90.31
2	-1	0	25.52	45.91	93.31
3	-1	-1	24.17	42.76	93.18
4	0	1	27.71	48.97	97.82
5	0	0	28.21	49.13	99.98
6	0	-1	27.04	48.07	96.38
7	1	1	22.88	38.52	96.29
8	1	0	23.88	40.31	97.25
9	1	-1	23.66	40.00	96.83
10	0	0	28.15	49.09	99.78

如表 3 所示,10 个实验点可分为两类,其一是析因点,自变量取值在  $X_1$ 、 $X_2$  所构成的二维顶点,共有 9 个析因点;其二是零点,为区域的中心点,零点实验重复 1 次,用以估计实验误差。以  $G$ 、 $GE$  和  $CE$  为响应值。经回归拟合后,各实验因子对响应值的影响可用下列函数表示: $Y=A_0+A_1X_1+A_2X_2+A_{12}X_1X_2+A_{11}X_1^2+A_{22}X_2^2$ ,其中, $A_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_{11}$ 、 $A_{12}$ 、 $A_{22}$  为系数。

运用 SAS PROC REG 程序对 10 个实验点的响应

值进行回归分析,方差分析结果和回归方程见表 4。

表 4 以接枝百分率为指标的响应面方差分析结果

Tab. 4 The response analysis result of variance according to grafting percent ratio

方差来源	自由度	平方和	均方和	$F$	Prob> $F$	显著性
一次项	2	2.259 883	1.129 942	10.46	0.025 8	*
二次项	2	34.462 403	17.231 2	159.54	0.000 2	**
交互项	1	0.260 1	0.260 1	2.41	0.195 6	
回归和	5	36.982 386	7.396 477	68.48	0.000 6	**
误差和	4	0.432 024	0.108 006			

$$G(\%) = -686.45/8571 + 19.937333X_1 + 10.557381X_2 - 0.141829X_1^2 - 0.051X_1X_2 - 0.870714X_2^2$$

用上述回归方程描述各因子与接枝百分率之间的关系时,由于回归方程的  $F=68.48 > F_{0.01}(5, 4)=15.52$ ,所以因变量与全体自变量之间的线性关系是高度显著的,回归复相关系数  $R^2=0.9885$ ,说明回归方程的拟合程度很好。表 4 回归方程各项的方差分析结果表明,方程一次项的影响显著,二次项的影响高度显著,而交互项影响不显著,说明所选两个因素之间的交互效应较小。由于误差和很小,因此,可以用该回归方程代替实验真实点对实验结果进行分析。

通过 SAS 分析知稳定点(即曲面斜率为 0 的点)为最大值点,它的估计值为 28.239 932,进一步得到最佳点见表 5。

表 5 接枝百分率最佳响应值的分析

Fig. 5 The best results of response analysis to grafting percent ratio

因素和结果	编码	理论值	实际值
接枝反应温度/°C	-0.087 397	69.563 015	69.6
pH 值	0.025 240	4.025 240	4.0

用上述回归方程描述各因子与接枝效率之间的关系时,由于回归方程的  $F=103.41 > F_{0.01}(5, 4)=15.52$ ,所以因变量与全体自变量之间的线性关系是高度显著的,回归复相关系数  $R^2=0.9923$ ,说明回归方程的拟合程度很好。表 6 回归方程各项的方差分析结果表明,方程一次项、二次项的影响均高度显著,交互项影响显著,说明所选两个因素之间的交互效应较大。由于误差和很小,因此,可以用该回归方程代替实验真实点对实验结果进行分析。

通过 SAS 分析知稳定点(即曲面斜率为 0 的点)为最大值点,它的估计值为 49.657 893,进一步得到最佳点见表 7。

表 6 以接枝效率为指标的响应面方差分析结果

Tab. 6 The response analysis result of variance according to grafting efficiency

方差来源	自由度	平方和	均方和	F	Prob>F	显著性
一次项	2	35.543 533	17.771 767	60.43	0.001 0	**
二次项	2	113.603 783	56.801 892	193.13	0.000 1	**
交互项	1	2.924 100	2.924 100	9.94	0.034 4	*
回归和	5	152.071 416	30.414 283 2	103.41	0.000 3	**
误差和	4	1.176 424	0.294 106			

$$GE/(%) = -1.275.068 571 + 37.079 333X_1 + 21.602 381X_2 - 0.263 429X_1^2 - 0.171X_1X_2 - 1.175 714X_2^2$$

表 7 接枝效率最佳响应值的分析

Fig. 7 The best results of response analysis to grafting efficiency

因素和结果	编码	理论值	实际值
接枝反应温度/°C	-0.194 840	69.025 799	69.0
pH 值	0.167 241	4.167 241	4.2

用上述回归方程描述各因子与接枝效率之间的关系时,由于回归方程的  $F=12.19 > F_{0.05}(5,4) = 6.26$ ,所以因变量与全体自变量之间的线性关系是显著的,回归复相关系数  $R^2 = 0.938 4$ ,说明回归方程的拟合程度较好.表 8 回归方程各项的方差分析结果表明,方程一次项、二次项的影响均显著,而交互项影响不显著,说明所选两个因素之间的交互效应较小.由于误差和较小,因此,可以用该回归方程代替实验真实点对实验结果进行分析.

表 8 以单体转化率为指标的响应面方差分析结果

Tab. 8 The response analysis result of variance according to monomer conversion efficiency

方差来源	自由度	平方和	均方和	F	Prob>F	显著性
一次项	2	31.337 633	15.668 82	12.21	0.019 8	*
二次项	2	45.530 503	22.765 25	17.74	0.010 3	*
交互项	1	1.357 225	1.357 225	1.06	0.361 9	
回归和	5	78.225 361	11.491 51	12.19	0.015 6	*
误差和	4	5.132 649	1.283 162			

$$CE/(%) = -644.213 571 + 20.458 333X_1 + 6.202 381X_2 - 0.146 229X_1^2 + 0.116 5X_1X_2 - 1.835 714X_2^2$$

通过 SAS 分析知稳定点(即曲面斜率为 0 的点)为最大值点,它的估计值为 99.760 689,进一步得到最佳点见表 9.

表 9 单体转化率最佳响应值的分析

Fig. 9 The best results of response analysis to monomer conversion efficiency

因素和结果	编码	理论值	实际值
接枝反应温度/°C	0.306 077	71.530 386	71.5
pH 值	-0.040 868	3.959 132	4.0

方差数据

2.2.2 响应面图分析 以接枝百分率、接枝效率和单体转化率为指标,分别作接枝百分率、接枝效率和单体转化率对接枝反应温度和 pH 值的响应面图,分别见图 1~3.由响应面图可以直观的看到接枝反应温度和 pH 值对响应值的影响.

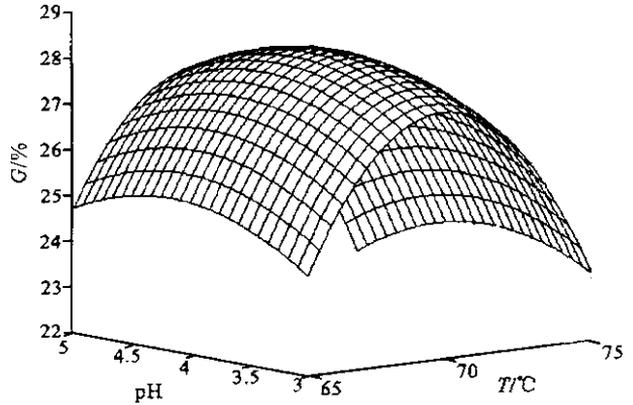


图 1 接枝百分率对接枝反应温度和 pH 值的响应面图  
Fig. 1 The response surface diagram of grafting percent ratio to temperature of grafting reaction and pH value

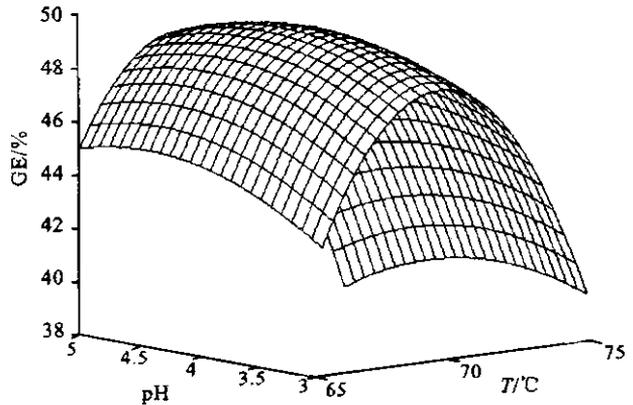


图 2 接枝效率对接枝反应温度和 pH 值的响应面图  
Fig. 2 The response surface diagram of grafting efficiency to temperature of grafting reaction and pH value

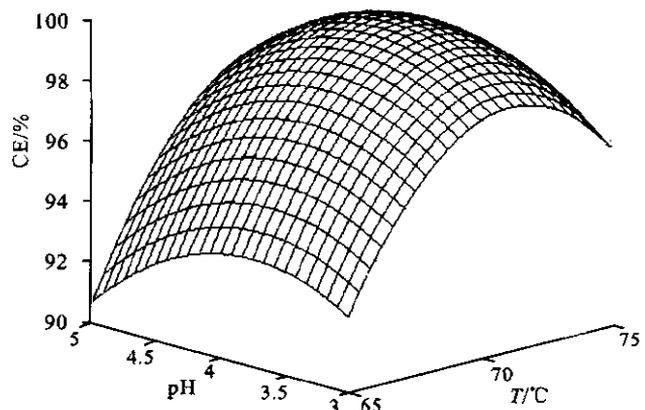


图 3 单体转化率对接枝反应温度和 pH 值的响应面图  
Fig. 3 The response surface diagram of monomer conversion efficiency to temperature of grafting reaction and pH value

从图 1~3 可以看出,接枝百分率、接枝效率和

单体转化率随接枝反应温度和 pH 值的变化趋势基本相似,响应面图均呈现为一个明显的凸面.因此,接枝百分率、接枝效率和单体转化率对接枝反应温度和 pH 值的响应面图上均存在一个最大值点,并且,根据上述分析可以发现,三个最大值点均出现在接枝反应温度为 70 ℃、pH 值为 4 附近,则可以近似地取接枝反应温度为 70 ℃、pH 值为 4 在此条件下进行重复实验,实验值与模型预测值基本一致,表明可以用该回归方程预测实验结果.

## 参考文献:

- [1] 尚小琴,梁红,郑成,等.  $Ce^{4+}$  引发体系对淀粉接枝共聚反应的影响研究[J]. 化学世界,2001,5:245-247.
- [2] 陈密峰,李昕,张晶蓉. 化学引发合成淀粉接枝共聚物的研究进展[J]. 化学世界,2000, 41(9):451-454.
- [3] 沈勇,张成林,夏远亮. 淀粉接枝丙烯酸酰胺聚合中几种引发剂的研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报,2002, 14(4):88-89.
- [4] 吴有炜. 试验设计与数据处理[M]. 苏州:苏州大学出版社,2002:135-143.
- [5] 李兆丰,顾正彪. 酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯的接枝共聚反应研究(I)[J]. 食品与生物技术学报,2005,24(5):11-15.
- [6] 卓仁禧,黄龙,祝志峰. 乙烯基类单体结构与淀粉接枝共聚物的接枝效率[J]. 武汉大学学报(自然科学版),1998, 44(2): 163-166.
- [7] Athawale V D, Rathi S C. Graft polymerization of N-methylolacrylamide onto starch using  $Ce^{4+}$  as initiator[J]. **Journal of Polymeric Materials**, 1996, 13:335-340.
- [8] Gom I, Gurruchaga M, Valero M, *et al.* Graft polymerization of acrylic monomers onto starch fractions. I. Effect of reaction time on grafting methyl methacrylate onto amylose[J]. **J Polym Sci Polym Chem Ed**, 1983, 21(8):2573-2580.
- [9] Fanta G F, Burr R C, Doane W M. Polymerization of alkyl acrylates and alkyl methacrylates with starch[J]. **J Appl Polym Sci**, 1980, 25: 2285-2294.
- [10] Tucker P S, Millson B M, Dollberg D D. Determination of polyacrylate super absorbent polymers in air[J]. **Analytical Letters**, 1993, 26(5): 965-980.

(责任编辑:朱明)

(上接第 18 页)

## 参考文献:

- [1] Georgieva R, Tsevi R, Kossev K, *et al.* Immobilization of aminothiols on poly(oxyalkylene phosphates). Formation of poly(oxyethylene phosphates)/cysteamine complexes and their radioprotective efficiency[J]. **J Med Chem**, 2002,45(26): 5797-5801.
- [2] Szabo S, Reichlin S. Somatostatin in rat tissue is depleted by cysteamine administration[J]. **Endocrinology**, 1981,109 (2): 2255-2257.
- [3] Xiao D, Lin H R. Effects of cysteamine—a somatostatin-inhibiting agent—on serum growth hormone levels and growth in juvenile grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*)[J]. **Comparative Biochem And Physiol (part A)**, 2003,134: 93-99.
- [4] 吴建设,黄建国,李军. 半胱胺对中华宫廷黄鸡生长及相关生理生化指标的影响研究[J]. 动物营养学报,2001,13(4):24-27.
- [5] 周玉清,赵茹茜,陈伟华,等. 半胱胺对高邮鸭增重及相关激素分泌和基因表达的影响[J]. 中国兽医学报,2002,22(2): 160-162.
- [6] 艾晓杰,韩正康. 半胱胺对小鹅血浆中  $\beta$ -END 和某些激素的影响[J]. 畜牧兽医学报,1998,29(3):285-288.
- [7] 范自营,王艳玲,惠参君. 不同剂量半胱胺对绵羊增重及饲料转化率的影响[J]. 动物营养学报,2000,12(1):62-64.
- [8] Jeitner T M, Lawrence D A. Mechanisms for the cytotoxicity of cysteamine[J]. **Toxicological Sciences**, 2001, 63:57-64.
- [9] Justino L, Welner S A, Tannenbaum G S, *et al.* Long-term effects of cysteamine on cognitive and locomotor behavior in rats: relationship to hippocampal glial pathology and somatostatin levels[J]. **Brain Research**, 1997,76:127-134.
- [10] Kwok R P S, Cameron J L, Faller D V. Effects of cysteamine administration on somatostatin biosynthesis and levels in rat hypothalamus[J]. **Endocrinology**, 1992,131: 2999-3009.

(责任编辑:朱明)