

高取代度丁二酸酯玉米淀粉的半干法 制备及性能研究

吴修利¹, 吴修顺², 刘冰许^{3*}

(1. 长春大学 生物科学技术学院, 吉林 长春 130022;

2. 公主岭市电视大学, 吉林 公主岭 136100; 3. 郑州市动物园, 河南 郑州 450008)

摘要: 为给丁二酸酯淀粉的工业化生产提供理论依据, 以玉米淀粉为原料、NaHCO₃ 为催化剂、丁二酸酐为酯化剂, 利用半干法工艺合成高取代度丁二酸酯淀粉, 探讨了不同反应参数对丁二酸酯淀粉取代度的影响, 结果表明: 在丁二酸酐用量为淀粉质量的 9%、反应体系含水量为 25%、NaHCO₃ 用量为淀粉质量的 4%、135 °C 反应 2 h 的条件下可获得取代度为 0.163 3 的高取代度丁二酸酯淀粉; 与原淀粉相比, 丁二酸酯淀粉结构发生了一定程度的变化, 出现了新的特征吸收峰, 证实了丁二酸酯淀粉中丁二酸酯基的存在, 并且其糊化温度降低、峰值黏度增加。

关键词: 玉米淀粉; 高取代度; 丁二酸酯淀粉; 半干法; 制备

中图分类号: TS236.9 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2013)01-0135-04

Study on Preparation and Properties of High DS Succinate Cornstarch by Semi-dry Process

WU Xiu-li¹, WU Xiu-shun², LIU Bing-xu^{3*}

(1. College of Biological Science and Technology, Changchun University, Changchun 130022, China;

2. Gongzhuling TV University, Gongzhuling 136100, China; 3. Zhengzhou Zoo, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: Preparation of succinate starch with high degree of substitution (DS) by semi-dry process was studied using cornstarch as raw material, succinic anhydride as esterifying agent, and sodium bicarbonate as catalyst. The effects of different parameters on the DS were discussed with the aim to provide a theoretical basis for the industrial production. The results showed that the suitable parameters for the preparation of succinate starch were as follows: amount of succinic anhydride 9% (in proportion to starch, *m/m*), water content 25% (*m/m*), amount of NaHCO₃ 4% (in proportion to starch, *m/m*), reaction temperature 135 °C, reaction period 2 h. The DS was 0.163 3 under the suitable parameters. Some changes in the structure of succinate starch with high DS were discovered, a new characteristic absorption peak emerged, the gelatinization temperature was decreased and the peak viscosity was increased.

Key words: cornstarch; high DS; succinate starch; semi-dry process; preparation

淀粉作为天然聚合物之一, 因具有无毒、价廉、可再生、生物降解、生物兼容等突出特点而受到广泛关注^[1]。但淀粉固有的特性如水不溶性、糊液不稳定性等限制了其进一步的应用。通过物理或化学方

法可对淀粉进行变性处理, 从而改变其原有特性, 以满足工业加工利用的广泛需求^[2]。

丁二酸酐可与淀粉发生化学反应生成丁二酸酯淀粉。丁二酸酯淀粉属于阴离子型高分子电解质,

收稿日期: 2012-10-11

基金项目: 吉教科合字[2011]第 222 号

作者简介: 吴修利(1974-), 男, 吉林公主岭人, 讲师, 在读博士研究生, 研究方向: 变性淀粉。E-mail: ccwxl0323@sina.com

* 通讯作者: 刘冰许(1969-), 男, 河南郑州人, 高级畜牧师, 本科, 主要从事动物饲养与管理方面的研究。

E-mail: 1067573282@qq.com

根据其取代度高低可分为低取代度和高取代度 2 种。低取代度丁二酸酯淀粉(取代度 <0.07)现已工业化,具有黏度高、糊化温度低、糊液透明、成膜性好等优良性能,广泛用作食品增稠剂、医药崩解剂、造纸工业的表面施胶剂^[3];而高取代度丁二酸酯淀粉(取代度 ≥ 0.07),因其具有高的负电荷密度,可作为絮凝剂和金属螯合剂用于工业废水的处理。

目前,丁二酸酯淀粉制备方法有干法和湿法 2 种。干法工艺通常体系含水量小于 20%,存在淀粉与化学药品难以混合均匀及高温易形成有色物质等问题^[4];而湿法工艺在碱性条件下,水溶液会加速体系中丁二酸酐和丁二酸酯淀粉水解副反应的发生,致使反应效率降低,甚至还会出现胶凝现象^[5]。鉴于此,本试验采用半干法工艺,在反应过程中加入少量水,以促进化学试剂在淀粉中的扩散、渗透,考察了不同反应参数对制备高取代度玉米丁二酸酯淀粉的影响,旨在为其工业化生产提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

玉米淀粉购自长春大成集团,丁二酸酐购自国药集团化学试剂有限公司,其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器

电热恒温鼓风干燥箱购自天津博迅医疗设备厂,AL104 电子天平购自梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司,Viscograph-E 型 Brabender 黏度仪购自德国 Brabender 公司,Spectrum One (Version BM) FTIR 购自美国 PE 仪器公司。

1.3 方法

1.3.1 丁二酸酯玉米淀粉的制备 将 10 g 干燥玉米淀粉与溶于适量水中的 NaHCO_3 (占淀粉质量的 0~10%)充分搅拌(体系含水量为 0~35%),使淀粉羟基活化,然后加入丁二酸酐(为淀粉质量的 1.5%~12%)混合均匀,置于烘箱(90~135 °C)中反应一段时间(1~3 h),得到白色固体粗产品,研磨过筛(孔径 150 μm),用乙醇溶液洗涤 2~3 次,干燥,得粉末状丁二酸酯淀粉,取代度采用酸碱滴定法测定^[6]。

1.3.2 布拉班德(Brabender)黏度曲线测定 将淀粉干基为 6%的淀粉乳,置于布拉班德黏度仪测量杯中,从 45 °C 开始计时升温,以 5.0 °C/min 升温至 92 °C,保温 15 min,然后再以 5.0 °C/min 降温至 50 °C,保温 10 min,即得样品 Brabender 黏度曲线。在 Brabender 黏度曲线上的特征点 A 为糊化温度,即黏度开始上升时的温度;B 为峰值黏度,即升温期间

淀粉糊化时达到的最高黏度值;C 为升温到 92 °C 时的黏度;D 为淀粉糊在 92 °C 保温 15 min 的黏度值;E 为淀粉糊冷却到 50 °C 时的黏度值;F 为淀粉糊在 50 °C 保温 10 min 后的黏度值。其中,B-D 称为降落值或破损值,表示黏度的热稳定性,降落值越小,热稳定性越好;E-D 称为回升值,反映淀粉糊老化或回生的程度,也可表示冷却时形成凝胶性的强弱,差值大则凝胶性强,易于老化。

1.3.3 丁二酸酯淀粉的傅里叶红外光谱(FTIR)分析 取少量淀粉与 KBr 一起在玛瑙研钵中研磨,经过压片机压片后放入红外分析仪中进行红外光谱表征。扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} ,测试前,样品在 50 °C 条件下真空干燥至恒质量。

2 结果与分析

2.1 丁二酸酐用量对丁二酸酯淀粉取代度的影响

当 NaHCO_3 用量占淀粉质量的 4%,体系含水量为 20%,在 135 °C 反应 2 h 的条件下,研究丁二酸酐不同用量对丁二酸酯淀粉取代度的影响。由图 1 可知,随着丁二酸酐用量的增加,丁二酸酯淀粉取代度随之迅速增加。主要原因是当丁二酸酐用量增加时,淀粉分子周围可利用的酸酐分子增多,因而酯化程度增大,取代度增加。但丁二酸酐含量过高,不仅增加了反应成本,而且由于淀粉结构单元可反应的羟基量也相对减少,从而使丁二酸酐和羟基互相碰撞的几率相对降低,反应速度减慢。因此,综合考虑,本研究选择丁二酸酐较适用量为淀粉质量的 9%。

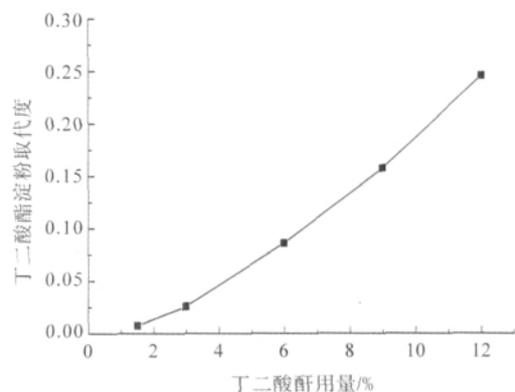


图 1 丁二酸酐用量对丁二酸酯淀粉取代度的影响

2.2 NaHCO_3 用量对丁二酸酯淀粉取代度的影响

当丁二酸酐用量占淀粉质量的 9%,体系含水量为 20%,在 135 °C 反应 2 h 的条件下,研究 NaHCO_3 不同用量对丁二酸酯淀粉取代度的影响。由图 2 可以看出,随着 NaHCO_3 用量的增加,丁二酸酯淀粉取代度呈先增大后减小的趋势。当 NaHCO_3 用量为淀

粉质量的 4% 时,丁二酸酯淀粉取代度达到最大值为 0.157 1;而后丁二酸酯淀粉取代度急剧下降。这可能是因为,在碱性条件下,淀粉分子中的羟基易变成活性更高的氧负离子,大大增强与酸酐反应的亲核能力,从而有利于酯化反应的发生,提高丁二酸酯淀粉取代度;但当 NaHCO_3 加入量超过一定程度后,不仅加速了酯化反应,同时也加剧了已合成丁二酸酯淀粉的分解反应,造成丁二酸酯淀粉取代度下降。因此, NaHCO_3 最佳的用量为淀粉质量的 4%。

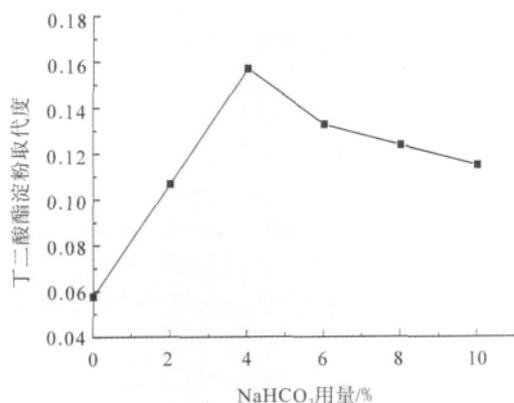


图 2 NaHCO_3 用量对丁二酸酯淀粉取代度的影响

2.3 反应温度和反应时间对丁二酸酯淀粉取代度的影响

当丁二酸酐用量为淀粉质量的 9%, NaHCO_3 用量为淀粉质量的 4%, 体系含水量为 20%, 改变反应温度和反应时间, 研究丁二酸酯淀粉取代度的变化。由图 3 可知, 相同反应时间下, 升高反应温度有利于酯化反应速率的提高, 但反应温度过高容易形成有色物质, 同时也加剧丁二酸酯淀粉的水解副反应, 故反应温度选择 135 °C 为宜。在相同反应温度下, 丁二酸酯淀粉取代度随反应时间的延长而提高, 当反应时间达到 2 h 时, 丁二酸酯淀粉取代度达到最大值, 而后呈下降趋势。因此, 反应时间控制在 2 h 为宜。

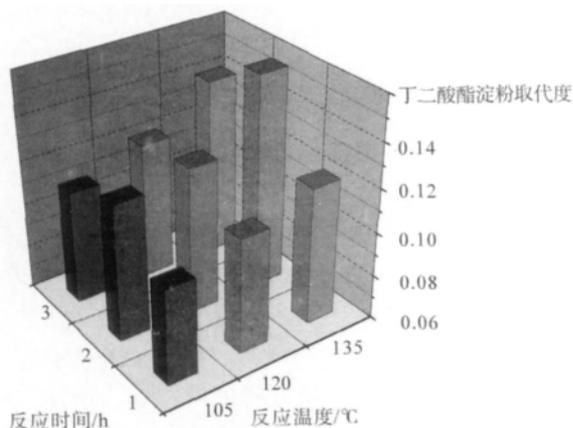


图 3 反应温度和反应时间对丁二酸酯淀粉取代度的影响

2.4 反应体系含水量对丁二酸酯淀粉取代度的影响

当丁二酸酐用量为淀粉质量的 9%, NaHCO_3 用量为淀粉质量的 4%, 在 135 °C 反应 2 h 的条件下, 研究体系含水量对丁二酸酯淀粉取代度的影响。由图 4 可以看出, 随着反应体系含水量的增加, 丁二酸酯淀粉取代度随之提高, 当体系含水量为 25% 时, 取代度达到最高值 (0.163 3), 而后呈降趋势。这主要是因为, 体系含水量过低, NaHCO_3 和丁二酸酐不能很好地在淀粉中扩散、渗透及参与反应, 致使丁二酸酯淀粉取代度较低; 而体系含水量过高, 虽然有利于化学试剂的扩散渗透, 但同时也加速了丁二酸酯淀粉在碱性条件下的水解反应, 致使丁二酸酯淀粉取代度下降。因此, 最佳的体系含水量为 25%。

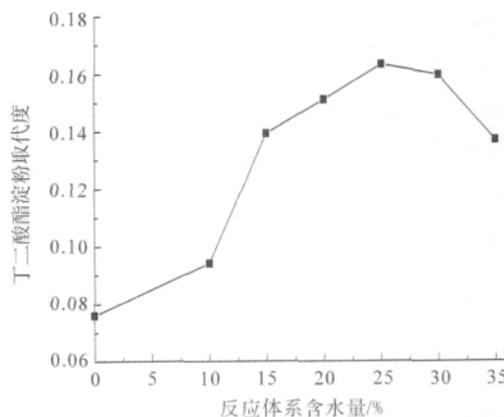


图 4 反应体系含水量对丁二酸酯淀粉取代度的影响

2.5 丁二酸酯淀粉的 Brabender 黏度分析

对取代度为 0.163 3 的丁二酸酯淀粉进行 Brabender 黏度分析发现, 丁二酸酯淀粉糊化温度为 66.4 °C, 低于原淀粉糊化温度 (74.1 °C); 而丁二酸酯淀粉峰值黏度为 626 BU, 明显高于原淀粉峰值黏度 382 BU (表 1)。这主要是因为淀粉酯化反应引入了体积较大的丁二酸盐亲水基团, 淀粉链发生伸展, 黏度增加; 同时淀粉酯化反应也破坏了淀粉分子

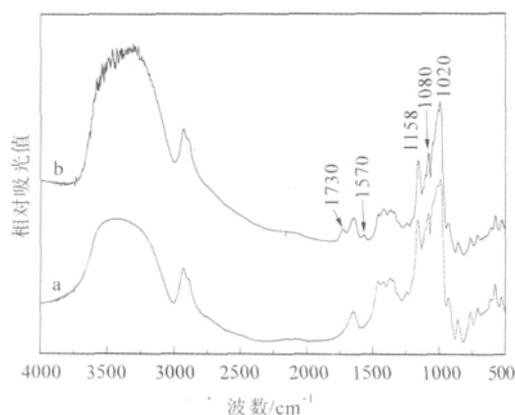
表 1 原淀粉及丁二酸酯淀粉 Brabender 特征值

特征指标	原淀粉	丁二酸酯淀粉
A / °C	74.1	66.4
B / BU	382	626
C / BU	382	393
D / BU	349	624
E / BU	467	757
F / BU	459	654
(B-D) / BU	33	2
(E-D) / BU	118	133

间的部分氢键,致使结合紧密度变得疏松,导致水分子较容易进入淀粉颗粒中,从而较容易发生糊化,因此糊化温度降低。从表 1 可以看出,与原淀粉相比,丁二酸酯淀粉降落值(B-D)较小,说明其热稳定性较好;丁二酸酯淀粉回升值(E-D)较大,说明其凝胶性强,但 David 等^[7]研究认为,丁二酸酯淀粉回升值较大表明其在加热-冷却加工过程中的稳定性较好。

2.6 丁二酸酯淀粉的红外光谱分析

由图 5 可以看出,与原淀粉的红外光谱相比,丁二酸酯淀粉除在指纹区 1 158、1 080、1 020 cm^{-1} 处具有典型的淀粉葡萄糖环特征吸收峰外,还在波数 1 730 cm^{-1} 和 1 570 cm^{-1} 附近出现了新的吸收峰,分别归属于酯羰基伸缩振动和羧酸盐不对称伸缩振动^[8-9]。从这些新增的吸收峰可知,丁二酸酐与淀粉发生了酯化反应生成丁二酸酯淀粉。



a. 玉米淀粉; b. 取代度=0.163 3 的丁二酸酯淀粉

图 5 玉米淀粉和丁二酸酯淀粉的红外光谱

3 结论

采用半干法工艺制备丁二酸酯玉米淀粉,当丁二酸酐用量为淀粉质量的 9%,体系含水量为 25%,催化剂 NaHCO_3 用量为淀粉质量的 4%,在 135 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h 的条件下,可制备取代度为 0.163 3 的高取代度丁二酸酯玉米淀粉。

淀粉酯化反应引入了阴离子基团,淀粉结构发生很大变化,出现了新的特征吸收峰。生成的取代度为 0.163 3 的丁二酸酯淀粉与原淀粉相比较,糊化温度降低,峰值黏度增加。

半干法工艺制备高取代度丁二酸酯玉米淀粉,具有流程短、能耗低、操作简单、绿色环保等优点,经济效益和社会效益明显,工业化前景广阔。

参考文献:

- [1] Wang X Y, Li X X, Chen L, *et al.* Preparation and characterization of octenyl succinate starch as a delivery carrier for bioactive food components[J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(3): 1218-1225.
- [2] Fleche G. Chemical modification and degradation of starch[M]. Van Beynum G M, Roels J A. *Starch conversion technology*. New York: Marcel Dekke Inc. 1985: 73-87.
- [3] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 109.
- [4] Wang L F, Shogren R L, Willet J L. Preparation of starch succinates by reactive extrusion[J]. *Starch/Stärke*, 1997, 49(3): 116-120.
- [5] Zhu C Y, Wang B, Zhao F K, *et al.* Preparation of starch succinate with intermediate DS by aqueous slurry reaction[J]. *Chinese Journal of Reactive Polymers*, 2001, 10(2): 179-185.
- [6] 刘亚伟. 淀粉生产及其深加工技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 275-276.
- [7] David B A, Elodia G C, Eduardo C H, *et al.* Chemical modification of jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch by succinylation[J]. *Starch/Stärke*, 2002, 54(11): 540-546.
- [8] Chi H, Xu K, Wu X L, *et al.* Effect of acetylation on the properties of corn starch[J]. *Food Chemistry*, 2008, 106(3): 923-928.
- [9] Song X Y, He G Q, Ruan H, *et al.* Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified early indica rice starch[J]. *Starch/Stärke*, 2006, 58(2): 109-117.