

微波法合成羧甲基淀粉的研究

李伟 辛文芳 安国荣

(青海省地质矿产测试应用中心,青海西宁 810008)

摘要 羧甲基淀粉是重要的变性淀粉之一,用途广泛。本试验以玉米淀粉为原料,在微波下反应制备了玉米羧甲基淀粉钠。该文较系统地研究了玉米淀粉改性方法及改性时间、原料配比、反应时间等因素对产物取代度的影响。结果表明,玉米淀粉微波改性 3.0 min,淀粉与氯乙酸用量比为 1.0:2.5,氢氧化钠用量 3.0 g 时 DS 有极大值。

关键词 微波法;羧甲基淀粉;取代度;应用

中图分类号 TS236.9 **文献标识码** A **文章编号** 1007-5739(2016)11-0310-02

Study on Synthesis of Carboxymethyl Starch in Microwave Method

LI Wei XIN Wen-fang AN Guo-rong

(Qinghai Geological and Mineral Resources Test Application Center, Xining Qinghai 810008)

Abstract Carboxymethyl starch is one of the most important denatured starch. In the present investigation, carboxymethyl corn starch was prepared in microwave method. The effects of the radiation time and method of the microwave, sodium hydroxide concentration, monochloroacetic acid concentration, reaction time on the carboxymethylation of corn starch were investigated. The other experiments were employed to determine the quality and the application of the different degree of substitution of product. The results showed that, the DS value was maximum when microwave modification of corn starch was 3.0 min, the ratio of starch and acetic acid was 1.0:2.5, dosage of sodium hydroxide was 3.0 g.

Key words microwave method; carboxymethyl starch; degree of substitution; application

淀粉在自然界中分布广泛,是高等植物中常见的组分,同时也是碳水化合物贮藏的主要形式。天然淀粉已经广泛应用于各个工业领域,随着工业生产技术的发展,新产品的不断出现,天然淀粉的性质已不适应于很多应用领域。因此,有必要根据淀粉的结构及理化性质进行变性处理,使之能符合应用的要求。

在正常的情况下淀粉中都含有一定量的平衡水分,微波对淀粉有一定的改性作用。微波对淀粉的改性效果在一定程度上依赖于淀粉中水分和金属盐的含量。采用微波加热,可以有效地保护淀粉的晶体结构不被破坏,且加热更均匀、更充分^[1]。本文选择用干法结合新兴的微波化学合成方法制取高粘度、高取代度及高纯度的羧甲基淀粉(CMS)。整个合成的过程中均无污染、易控制、符合现代绿色工业要求。该方法是一种高效、节能、省时、绿色无污染的新型合成方法——微波干法。研究结果将为改善玉米淀粉的性能,拓宽其应用范围,提高产品的附加值提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

试验材料:玉米淀粉(GB12309-90);氯乙酸(AR);氢氧化钠(AR);甲醇(AR);无水乙醇(AR);盐酸(AR);正丙醇(CP);无水碳酸钠(AR);硫酸铜(AR);无水氯化钙(AR);重铬酸钾(GR);化学浆料 348 型羧甲基纤维素;

试验仪器:BP-II 型架盘药物天平;WG900DSL23-K6 微波炉;JJ-4 型搅拌机;电子天平:梅特勒-托利多;SX2-4-10 型箱式电阻炉;KDM 型调温电热套;NDJ-79 型旋转式粘度计;721 分光光度计;2004 型恒温水浴锅;DF-II 型集热式磁力搅拌器。

1.2 试验方法

采用微波干法,先将玉米淀粉放入微波炉中进行改性,

然后加入适量的氢氧化钠粉末混合均匀,在微波下继续改性,最后加入适量的氯乙酸在微波下反应。反应结束后,将获得的粗产品溶于适量的蒸馏水中,再倒入体积比为 1:1 的甲醇与无水乙醇混合液,搅拌、静置、抽滤,用恒温干燥箱(70 ℃)烘干,得到白色粉末状的产品,保存于干燥器中备用。

1.3 测定方法

取代度:灰化法^[2]。经纯化的 CMS 在(700±25) ℃灼烧灰化后得到残渣氧化钠,然后用酸碱滴定氧化钠含量,并按氧化钠含量计算取代度(DS)。

乙酸钠基含量:

$$\omega_A(\%) = \frac{C_{HCl} V_{HCl} \times 0.081}{m} \times 100$$

式中: C_{HCl} —HCl 标准溶液的浓度(mol/L); V_{HCl} —滴定时消耗的 HCl 标准溶液的体积(mL); m —样品质量(g)。

$$DS = \frac{162 \omega_A}{8100 - 80 \omega_A}$$

粘度:按 GB1904-89^[3]规定进行测定;水溶液 pH 值以试纸目测;用 721 型分光光度计于波长 560 nm 处测定 1% 水溶液的透光率;电热套加热溶液测定产品糊化温度;把已经糊化的溶液置于冰箱的冷藏室中,以其粘度降低程度测定产品冷冻稳定性。

2 结果与分析

2.1 淀粉改性时间对羧甲基化的影响

固定微波功率为 180 W,淀粉用量为 4 g(计入淀粉水分)。淀粉微波改性时间为 1~4 min,氢氧化钠用量 2 g,淀粉和氢氧化钠混合物微波改性 2 min,氯乙酸用量 2.4 g,微波反应 2 min。反应结束后对产品的取代度进行分析,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,随着淀粉改性时间的加长,取代度有一定程度的提高,但时间超过一定长度后,取代度则急剧下降。其原因主要是随着淀粉改性时间的加长,淀粉温度升

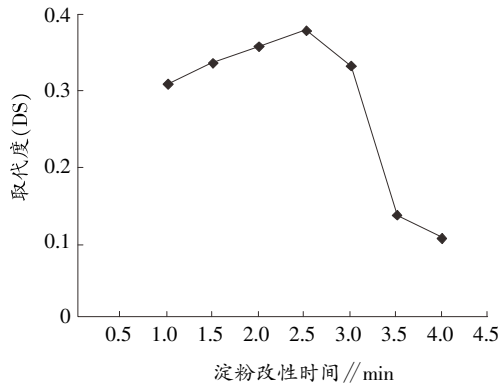


图1 淀粉改性时间对取代度的影响

高,已经有部分淀粉糊化,从而使 CMS 取代度降低。试验表明,淀粉改性时间 2.5 min 时为最佳。

2.2 反应时间对羧甲基化的影响

固定淀粉微波改性 2 min,反应时间 1~7 min。其他条件与 2.1 相同,反应结束后对产品取代度进行分析,结果如图 2 所示。

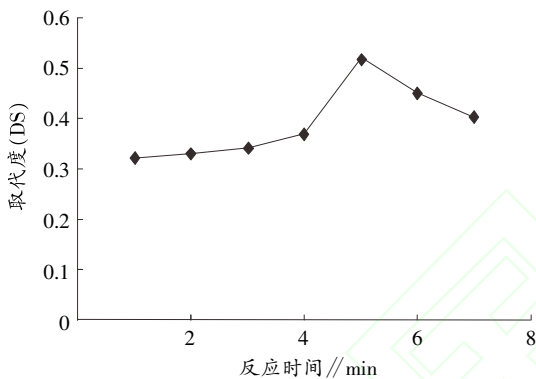


图2 反应时间对取代度的影响

从图 2 可以看出,当反应时间达到 5 min 时 DS 有最大值;之后,反应之间的平衡被打破,反应向着有利于副反应加强的方向进行,产品 DS 下降。试验表明,当反应达到 5.0 min 时达最佳。

2.3 淀粉与氯乙酸用量比对羧甲基化的影响

固定淀粉微波改性 2 min,固定氯乙酸用量 2.4 g,其他条件与 2.1 相同,反应结束后对产品取代度进行分析,结果如图 3 所示。

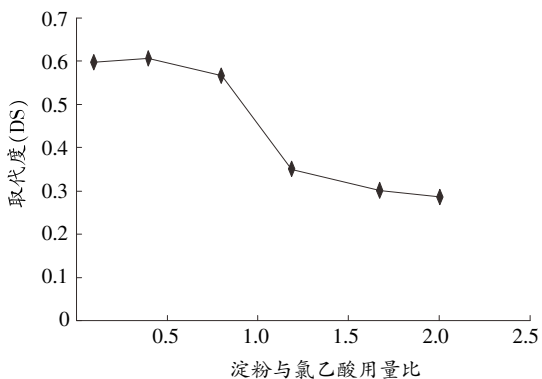


图3 淀粉与氯乙酸用量对取代度的影响

从图 3 可以看出,淀粉与氯乙酸用量比越少,产物的 DS 越高,此时氢氧化钠和氯乙酸都过量;当淀粉与氯乙酸

用量比为 2.0 时,DS 趋于固定值,这是由于此时淀粉大量过量,氢氧化钠不足以和每个淀粉分子生成淀粉钠,进而生成 CMS,产品的 DS 下降。试验表明,当淀粉与氯乙酸用量比为 0.4 时最佳。

2.4 氢氧化钠用量对羧甲基化的影响

固定淀粉微波改性 2 min,氢氧化钠用量 1.0~3.5 g,其他条件与 2.1 相同,反应结束后对产品的取代度进行分析,结果如图 4 所示。

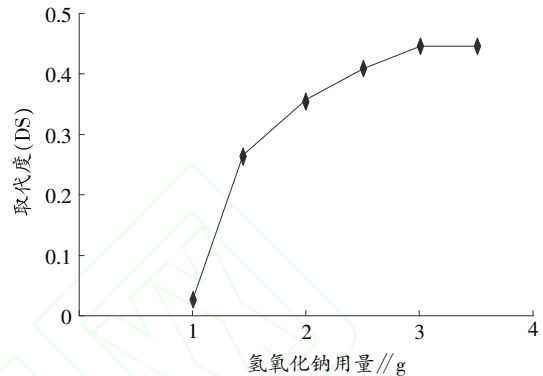


图4 氢氧化钠用量对取代度的影响

从图 4 可以看出,随着氢氧化钠用量的增加,产品的 DS 也随着增大,当氢氧化钠用量达到一定值时,产品 DS 基本保持不变。由此也看出,氢氧化钠不仅用于淀粉钠的生成,也用于羧基的中和反应^[4]。试验表明,当氢氧化钠用量为 3.0 g 达最佳。

3 结论与讨论

用微波法可以合成各种取代度性能优越的产品,合成过程操作简单,无三废污染,洗涤用试剂可回收利用,产品的稳定性良好,各种性能优越。对取代度而言,玉米淀粉微波改性 3.0 min,淀粉与氯乙酸用量比为 1.0:2.5,氢氧化钠用量 3.0 g 时 DS 有极大值;由极差分析可知,各个因素对产物取代度影响大小顺序为淀粉与氯乙酸用量比>氢氧化钠用量>淀粉微波改性时间>反应时间。

CMS 是一个非常理想的淀粉衍生物^[5-7],其原料来源方便,价格便宜,工艺操作简单,且品种多样,可根据用户需要选择不同的生产工艺。因此,在工业上已经广泛应用 CMS 代替羧甲基纤维素(CMC)。加快研制高品质 CMS 的进程,提高玉米淀粉的附加值,以创造更大的社会效益和经济效益是现实生活对我们提出的要求。

4 参考文献

- [1] 张宏梅,陈玲,李玉林.微波在淀粉改性中的应用[J].现代化工,2001,21(5):61-62.
- [2] 毛逢银,刘德荣.“微波固相法”合成羧甲基淀粉及其助洗性能的研究[J].化学研究与应用,2004,16(3):415-416.
- [3] 中华人民共和国化学工业部.食品添加剂:羧甲基纤维素钠:GB1904-1989[S].北京:中国石油和化学工业协会,1989.
- [4] 谭义秋,黄祖强,农克良.高取代度木薯羧甲基淀粉的合成及表征[J].过程工程学报,2010,10(1):173-178.
- [5] 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,1999:648-649.
- [6] 张淑芬,朱维群,杨锦宗.高取代度羧甲基淀粉的合成[J].精细化工,1999,16(1):55.
- [7] 刘钟栋,孙有宁,陈建慧.糯小麦羧甲基淀粉的微波合成性质研究[J].中国食品添加剂,2010(3):103-107.