

提高淀粉耐水性能的研究

郑玉婴* 王灿耀 许小平 张 星 傅明连

(福州大学化学化工学院 福州 350002)

摘 要 用乙二醛交联剂、有机硅烷偶联剂、十二烷基琥珀酸酐乳液(DDSA)酯化剂分别对淀粉进行改性 ,通过正交试验得到耐水性能较好的改性淀粉的合成配方及反应条件为 :10 g 淀粉 ,0.3 g 氯化镁 ,4.5 mL 乙二醛 ,在 40 ℃ 下反应 35 min ,所得交联淀粉的吸水率为 19.48% ,比原始木薯淀粉的吸水率 35.4% 低得多 ;KH-570 有机硅烷偶联剂的量为 8 mL ,pH 值控制在 8.5 左右 ,所得硅烷化淀粉的吸水率为 20.85% ;DDSA 的量为 7.5 mL , $n(\text{DDSA}):n(\text{壬基酚聚氧乙烯醚琥珀酸酯磺酸钠}):n(\text{H}_2\text{O})=1:25:46$,pH 值控制在 8 左右 ,所得酯化淀粉的吸水率为 26.62%。红外分析结果表明 ,改性后淀粉的—OH 减少 ,从而使耐水性得到提高。

关键词 淀粉 ,交联 ,偶联 ,酯化 ,耐水

中图分类号 :O636

文献标识码 :A

文章编号 :1000-0518(2005)10-1108-04

原淀粉冷水不溶、糊液热稳定性差、抗剪切性能低、冷却后易脱水、老化以及成膜性差、缺乏耐水性和乳化能力 ,从而限制了淀粉在各个领域中的应用。改性淀粉是用化学方法将天然淀粉的分子链切断或重排、或氧化 ,或引入其它化学基团^[1,2]。近年来 ,国内外有关淀粉改性的研究报道大多偏重于提高吸水性、稳定性、改善其加工性能、提高淀粉在合成树脂中的分散性和分散稳定性等^[1~5]。而有关提高淀粉疏水性的研究 ,尤其是提高木薯淀粉疏水性的研究则很少。本文采用毒性较小的乙二醛作为交联剂、有机硅烷作为偶联剂及十二烷基琥珀酸酐乳液作为酯化剂对木薯淀粉进行了改性研究 ,并通过正交试验得到耐水性能较好的改性淀粉的合成配方及反应条件 ,为制备耐水性淀粉制品提供理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PHS-3C 型精密酸度计 ;19050 series 耐压测试器 ;AVATAR360 智能型红外光谱仪(美国)。木薯淀粉(福州衡盛淀粉厂) ;乙二醛溶液、氯化镁、KH-570 硅烷偶联剂均为分析纯试剂 ;氢氧化钠、十二烷基琥珀酸酐、壬基酚聚氧乙烯醚琥珀酸酯磺酸钠盐(MS-1)均为化学纯试剂 ;砂含泥量 3% ;二次蒸馏水。

1.2 淀粉的改性

将 10 g 淀粉 ,20 mL 二次蒸馏水及 9 组不同配料的乙二醛和氯化镁加入三口烧瓶中 ,搅拌均匀后 ,缓慢升温至 40 ~ 50 ℃ ,反应 20 ~ 35 min ,生成乳白色的交联改性淀粉液体。

表 1 淀粉交联改性的基本配方

Table 1 Formulation of crosslinked starch

$n(\text{MgCl}_2)/\text{g}$	$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$t/^\circ\text{C}$	Time/min	WA/%	$n(\text{MgCl}_2)/\text{g}$	$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$t/^\circ\text{C}$	Time/min	WA/%
0.3	3	40	20	19.82	0.35	4.5	40	25	20.58
0.3	4	45	25	20.96	0.4	3	50	25	19.83
0.3	4.5	50	35	21.89	0.4	4	40	35	21.61
0.35	3	45	35	20.63	0.4	4.5	45	20	20.21
0.35	4	50	20	19.95					

$n(\text{Starch})=10\text{ g}$, $V(\text{H}_2\text{O})=20\text{ mL}$, WA :water absorption rate.

将 10 g 淀粉和 20 mL 水加入反应瓶中 ,室温下搅拌 ,调整 pH 值至碱性 ,边搅拌边慢慢滴入 4 ~ 8 mL KH-570 有机硅烷偶联剂 ,20 min 后 ,停止反应 ,得到淡黄色的硅烷化偶联淀粉液体。

2004-12-22 收稿 ,2005-04-06 修回

福建省自然科学基金(E0410013) ;福建省发展计划委员会项目(闽计高技 2002 J161)

通讯联系人 :郑玉婴 ,女 ,1959 年生 ,教授 ,博士生导师 ;E-mail :jyzyzheng@fzu.edu.cn ;研究方向 :高分子材料改性和功能高分子材料

表 2 淀粉硅烷化改性的基本配方
Table 2 Formulation of silane-modified starch

pH	V(KH-570)/mL	WA/%	pH	V(KH-570)/mL	WA/%
7.5	4	21.16	8.5	8	21.04
7.5	6	19.18	9	4	20.51
7.5	8	20.89	9	6	20.36
8.5	4	20.54	9	8	20.48
8.5	6	20.73			

$m(\text{Starch}) = 10\text{ g}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 20\text{ mL}$, WA :water absorption rate.

分别配制 $m(\text{DDSA}):m(\text{MS-1}):m(\text{H}_2\text{O})$ 为 1:10:46、1:15:46 和 1:25:46 这 3 种乳液 ,在室温下快速搅拌 2 min ,形成稳定的分散体系 ,然后将 10 g 的淀粉于搅拌下加入 20 mL 的去离子水中 ,以 3% 碱液调整水浆的 pH 值 ,将 DDSA 或上述 DDSA 乳液于 2 h 滴加完毕 ,滴加过程中不断地补充碱液 ,以保持设定的 pH 值范围 ,待体系酸度不再变化时反应完成得酯化改性淀粉液体。

表 3 淀粉酯化改性的基本配方
Table 3 Formulation of esterified starch

pH	V(DDSA)/mL	$m(\text{DDSA}):m(\text{MS-1}):m(\text{H}_2\text{O})$	WA/%	pH	V(DDSA)/mL	$m(\text{DDSA}):m(\text{MS-1}):m(\text{H}_2\text{O})$	WA/%
7	5	1:10:46	26.32	8	10	1:10:46	27.18
7	7.5	1:15:46	27.00	9	5	1:25:46	27.11
7	10	1:25:46	27.08	9	7.5	1:10:46	26.57
8	5	1:15:46	27.41	9	10	1:15:46	26.89
8	7.5	1:25:46	27.66				

$m(\text{Starch}) = 10\text{ g}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 20\text{ mL}$, WA :water absorption rate.

将实验得到的交联、硅烷化和酯化淀粉液体分别真空抽滤 ,得到的淀粉沉淀在 30 ~ 40 ℃ 烘干 ,用研钵将其研成粉状。

将得到的交联、硅烷化和酯化淀粉液体分别在淀粉生产车间进行 α 化处理 ,将得到的片状淀粉固体用研钵研成粉状。

将砂和占砂质量分数为 3% 的改性淀粉混合在一起 ,2 min 后加入质量分数为 10% 的水 ,搅拌混砂 (约 5 ~ 8 min) ,放入模块中打成试样。

1.3 改性淀粉耐水性能和干强度的测试

将研磨成粉状的淀粉在 120 ℃ 的烘箱中脱水处理 3 h ,将各组改性淀粉 (m_1) 同时放入模拟饱和水浴的干燥器中进行耐水性能的测试。3 d 后取出 ,测量吸水后淀粉的质量 m_2 。淀粉的吸水率 WA 为 :

$$WA(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

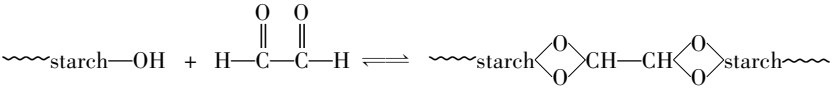
在炉温 160 ℃ 时放入砂试样 ,升温到 200 ℃ 左右 ,保温 0.5 h 出炉 ,冷却至室温 ,得到模型。在耐压测试器下测得其干强度。

2 结果与讨论

2.1 淀粉的交联改性

淀粉有较强的亲水性 ,含水量一般在 10% ~ 12%。淀粉颗粒的水分参与结晶结构 ,随水分含量的降低 ,X 射线衍射峰明显降低 ,在 180 ℃ 高度干燥后结晶结构基本消失 ,在 210 ~ 220 ℃ 干燥后呈现无定形结构。原始淀粉所含的水分不利于反应 ,因此必须先将其进行干燥。

从淀粉交联前后的 IR 谱 (图 1) 可看出 ,由于交联前后化学键基本相同 ,所以吸收峰位置大致相同。交联后在 930 和 860 cm^{-1} 处出现了环醚键的吸收峰 ,说明淀粉与乙二醛发生了反应 ,其反应式如下 :



以乙二醛、氯化镁用量、反应温度、反应时间4因素进行正交试验。通过极差分析得出对吸水率的影响大小依次是交联剂乙二醛的用量、反应时间、催化剂氯化镁的用量和反应温度。实验得到的耐水性较好的交联淀粉的合成配方及反应条件如下:淀粉10 g,催化剂氯化镁0.3 g,交联剂乙二醛4.5 mL,温度为40℃,反应35 min。所得交联淀粉的吸水率为19.48%,比原始淀粉的吸水率低得多(原木薯淀粉的吸水率为35.4%)。

淀粉与乙二醛交联后, —OH 含量减少, 也减少了氢键的形成, 提高了耐水性, 但如果乙二醛的用量较少时, 交联度过低, 耐水性提高不多; 乙二醛用量过多时, 由于未参加反应的乙二醛具有水溶性而使淀粉更易受潮。催化剂氯化镁的用量过多或过少, 交联淀粉的耐水性均不好, 其原因是催化剂用量过少时, 催化作用不明显; 用量过多, 又会促进产物水解的发生。反应时间过短或温度过低, 交联的程度较低, 而时间过长或温度过高, 可能由于交联淀粉发生水解而使其耐水性降低, 因此需严格控制反应时间和温度。

2.2 淀粉的硅烷化改性

由于硅烷偶联剂是油状物质, 改性后的硅烷化淀粉层有油状薄膜, 无法进行红外光谱分析。通过极差分析可知 KH-570 偶联剂的用量对吸水率的影响最大, 其次是 pH 值。实验得到的耐水性较好的硅烷化淀粉的合成配方及反应条件为: 淀粉10 g, KH-570 偶联剂8 mL, pH 值8.5左右。所得硅烷化淀粉的吸水率为20.85%, 比原始淀粉的吸水率低。经偶联剂处理后, 淀粉团粒的球晶结构并未破坏, 其疏水性的提高可能是球晶表面发生了类似水解的 CaCO_3 颗粒表面的偶联化反应^[6], 从而在淀粉团粒外层形成一层有机层, 同时偶联剂可以使淀粉具有较低的表面能, 以保护淀粉表面在水中或潮湿的环境中不受侵蚀。反应过程中, 变性淀粉对 pH 值的变化比较敏感, pH 值太大或太小, 变性淀粉都会发生水解, 实验表明 pH 值保持在7.5~9.0之间, 反应才能顺利进行。

2.3 酯化淀粉

酯化淀粉是指淀粉的—OH 被无机酸或有机酸酯化而得到的产物, 故可分为淀粉无机酸酯和淀粉有机酸酯2大类^[5]。本文所得的酯化淀粉为淀粉有机酸酯。

图2为淀粉酯化前后的红外光谱图。在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 附近有较强且宽的振动吸收峰, 这是—OH 的特征峰。改性后该处峰强度变弱, 表明酯化后, 淀粉的—OH 明显减少。酯化后淀粉—OH 的减少将会提高其耐水性, 同时酯化反应抑制了淀粉结构中—OH 基团的“缔合”, 使淀粉易于在水中分散而不沉淀。

以 pH 值、DDSA 用量、DDSA 乳液的配比3个因素进行正交试验。极差分析结果表明, DDSA 乳液的对比对吸水率的影响最大, 然后依次是 pH 值和 DDSA 的用量, 得到的耐水性较好的酯化淀粉的合成配方及反应条件为: 淀粉10 g, DDSA 7.5 mL, $m(\text{DDSA}):m(\text{MS-1}):m(\text{H}_2\text{O})=1:25:46$, pH 值8左右。所得酯化淀粉的吸水率为26.62%。

当 DDSA 过多时, 不能在淀粉中很好地分散, 很难与淀粉进一步发生反应; 用量过少时, 取代度低, 耐水性提高不多, 本实验控制 DDSA 的用量在

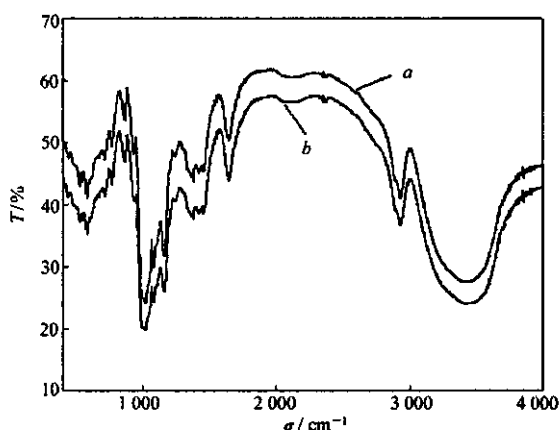


图1 交联前后淀粉试样的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of (a) primary starch and (b) crosslinked starch

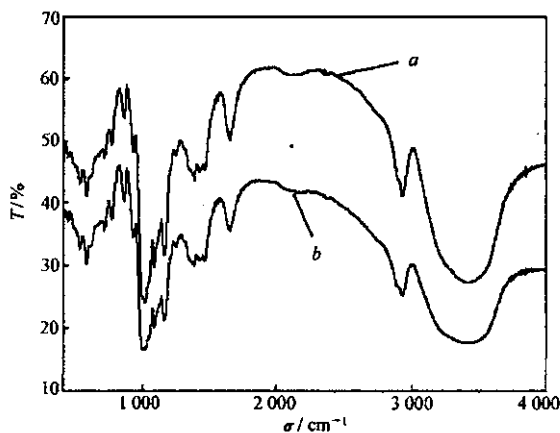
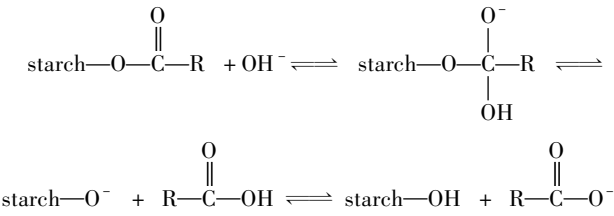


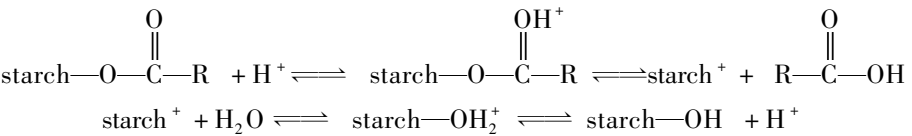
图2 酯化前后淀粉试样的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of (a) primary starch and (b) esterified starch

7.5 mL左右。pH 值也是反应发生的重要条件 ,应控制在 7~9 ,高于或低于此范围 ,酯化淀粉都会发生水解 ,其强碱条件下的水解机理如下 :



其强酸条件下的水解机理如下 :



2.4 改性淀粉模型性能

木薯粉 α 淀粉干强度(初始)1.6~1.8 MPa ,在 95% 湿度下保持 80 h ,吸潮性 0.03 左右 ,干强度为 0.7~0.8 MPa。交联 α 化淀粉既无干强度更无吸潮后的强度 ,硅烷 α 化淀粉和酯化 α 化淀粉的干强度同样为 1.1~1.2 MPa。在湿度 70%(26 ℃)的环境下放置 80 h ,干强度降为 0.4~0.6 MPa。在湿度为 90%~95%(25 ℃)的环境下放置 80 h ,其干强度为 0.25~0.3 MPa。

由此可见 ,改性淀粉的耐水性得到较大的提高 ,但经 α 化、制成模型后 ,其吸潮后的干强度反而不如未改性的 ,因此经上述方法改性的淀粉不适宜 α 化 ,但可以用来制备一次性餐具等对耐水性能要求较高的器具和用品。

参 考 文 献

1 YIN Ping(尹平). *Tropic Agr Eng*(热带农业工程 [J]) 2001 (1) 22
2 YANG Jin-Zong(杨锦宗) , CAO Ya-Feng(曹亚峰) , LIU Zhao-Li(刘兆丽) , *et al.* *Chin J Appl Chem*(应用化学 [J]) , 2003 **20**(8) : 768
3 ZHANG Jiar(张健) , HAN Xiao-Zu(韩孝族). *Chin J Appl Chem*(应用化学 [J]) 2001 **18**(9) 749
4 HUANG Yu-Jie(黄裕杰) , ZHANG Xiao-Ping(张晓萍). *Chem World*(化学世界 [J]) , 1998 (8) : 42
5 Lindstrom M J , Savolainen R M. *J Disp Sci Tech*[J] , 1996 **17**(3) 281
6 TIAN Mu-Chuan(田慕川) , WU Li-Feng(吴立峰). *Plastic*(塑料 [J]) , 1994 **23**(4) 22

Improvement of the Water-resistance of Starch

ZHENG Yu-Ying* , WANG Can-Yao , XU Xiao-Ping , ZHANG Xing , FU Ming-Lian
(College of Chemistry and Chemical Engineering , Fuzhou University , Fuzhou 350002)

Abstract Glyoxal , organic silane coupling agents , and dodecyl succinic anhydride(DDSA) latex were used to treat tapioca starch individually. When 10 g of starch was mixed with 0.3 g of catalyst , and 4.5 mL of the crosslinking agent for 35 min at 40 ℃ , the crosslinked starch exhibited a rate of water uptake of 19.48% which was less than that of tapioca starch ; when starch was 10 g , KH-570 was 8 mL , and the pH was controlled at 8.5 , the water uptake ratio of the coupled starch thus-produced was 20.85% ; when the volume of DDSA was 7.5 mL , *m*(DDSA) : *m*(MS-1) : *m*(H₂O) was 1 : 25 : 46 , and the pH was controlled at 8 , the water uptake of the esterified starch was 26.62% . After the treatment , the hydrophilicity of the starch was reduced because of the decrease of —OH groups , which was validated by FTIR.

Keywords starch , crosslinking , coupling , esterification , water-resistance