

微波法制备淀粉醋酸酯的研究

房健¹, 李朝霞, 陈洪兴

(盐城工学院 食品科学与工程系, 江苏 盐城 224003)

摘要:以淀粉为原料, 冰醋酸和醋酸酐为改性剂, 在微波加热条件下制备淀粉醋酸酯。探讨了微波火力、微波加热时间、淀粉种类及醋酸酐用量对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响。结果表明: 当玉米淀粉: 冰醋酸: 醋酸酐的质量分数比为 1: 1: 0.4 时, 在中火条件下微波加热 6 min, 制得的淀粉醋酸酯的取代度为 0.538 6, 反应效率为 84.78%; 在实验范围内, 随着醋酸酐加入量的增加, 制得的淀粉醋酸酯的取代度不断增加, 而反应效率呈下降趋势; 在相同的条件下, 木薯淀粉制得的淀粉醋酸酯取代度和反应效率高, 玉米淀粉次之, 马铃薯淀粉制得的淀粉醋酸酯取代度和反应效率较低。

关键词:微波加热; 淀粉醋酸酯; 取代度; 反应效率

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2007)03-0067-04

天然淀粉用途广泛, 但尚不能满足工业发展的特定需要, 如天然淀粉具有冷水不溶性、糊液不稳定、易老化、被膜差、耐机械搅拌性和稳定性不够、缺乏耐水性和乳化能力等。这些缺陷极大地限制了其在工业生产中的应用。为扩大淀粉的应用领域, 需对淀粉进行改性处理, 改善原淀粉的高分子属性或增加新的性状, 使它们具有比原淀粉更优良的性质, 从而满足各种不同用途的要求。

淀粉醋酸酯是一种重要的变性淀粉, 它是利用淀粉分子中部分 2, 3, 6-位的羟基与乙酰化剂进行取代反应而制备的, 通过乙酰化作用改善淀粉与溶剂的亲合力, 使其具有糊化温度较低、粘度高、凝沉性弱、储存稳定的特性, 可应用于食品、造纸、纺织、粘合剂等领域^[1]。

微波是一种波长从 1 mm 到 1 m 左右的电磁波, 微波在电场下对带电粒子产生作用, 导致了带电粒子的转动或移动, 从而使极性分子进一步极化^[2]。在电磁波的作用下, 带电粒子的转动或移动速度很快, 可促进单体或反应液快速升温, 且加热均匀, 避免了传统加热方式加热速度慢、受热不均匀等缺点。由于微波频率与化学基团的旋转振动频率接近, 因此可以使分子构象发生改变, 活化某些基团, 而对大分子链无损伤, 大大加快反应速

度。微波辐射技术在淀粉改性上的应用成为近期国内外研究热点。Koroskenyi 等^[3]发现微波加热可以促进淀粉乙酰化。赵海波等^[4]以玉米淀粉为原料, 以醋酸酐为乙酰化试剂, 氢氧化钠为催化剂, 利用微波加热合成淀粉醋酸酯。为了避免反应中生成醋酸钠等副产物, 提高反应效率, 本文以淀粉为原料, 以冰醋酸和醋酸酐为改性剂, 在微波加热条件下制备淀粉醋酸酯, 探讨了微波火力、微波加热时间、淀粉种类及醋酸酐用量对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

玉米淀粉: 河北燕南食品有限公司; 马铃薯淀粉: 宁夏固原六盘水淀粉公司; 木薯淀粉: 广西田阳县宏源实业有限公司; 醋酸酐: 分析纯, 天津市化学试剂二厂; 冰醋酸: 分析纯, 宜兴市第二化学试剂厂。

1.2 主要仪器

KJ21B-AF 微波炉, 广东美的公司; AY220 型电子分析天平, 日本岛津; 202-1 型数显式电热干燥箱, 上海浦东跃进科学仪器厂。

收稿日期: 2007-06-07

作者简介: 房健(1966-), 女, 江苏东台人, 副教授, 硕士, 主要研究方向为食品资源开发。

注:微波工作频率:2 450 MHz 微波输出功率:800 W

火力	微波输出功率/%
低火	18%
中低火	36%
中火	58%
中高火	81%
高火	100%

1.3 方法

1.3.1 淀粉预处理

使用前,经 105 ℃ 干燥 4 h。

1.3.2 玉米淀粉醋酸酯的制备

称取 10 g 经干燥的淀粉样品,加入 10 g 冰醋酸和一定量的醋酸酐,充分混匀,置于聚四氟乙烯容器中,封口。将容器放入微波炉转盘的中央,微波加热一定时间后,取出。打开容器,将产物移入盛有 50 mL 乙醇的烧杯中,搅拌使产物分散成小颗粒,静置,弃去上层清液,如此洗涤产物 4 次后倒入培养皿中,在 45 ℃ 条件下干燥 12 h,制得淀粉醋酸酯。

1.3.3 玉米淀粉醋酸酯取代度^[5]及反应效率的测定

称取折算为干基质量 5 g 的淀粉醋酸酯样品于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 蒸馏水,滴入 3 滴 1% 酚酞指示剂,用 0.1 mol/L NaOH 滴至微红色。加入 25 mL 0.5 mol/L NaOH 标准溶液,加盖震荡 30 min。用 0.5 mol/L HCl 标准溶液滴定至红色消失。记录 HCl 标准溶液消耗的体积 V_1 ;同时做原淀粉的空白试验,所用 HCl 标准溶液的体积为 V_2 。按下式计算乙酰基含量、取代度及反应效率。

$$\text{乙酰基含量 } \omega(\%) = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times 0.043}{m} \times 100$$

$$\text{取代度 DS} = \frac{162 \times \omega}{4300 - (43 - 1) \times \omega}$$

$$\text{反应效率 RE}(\%) = \frac{\text{DS}}{(W_{aa}/102)(W_{cs}/162)} \times 100$$

式中: V_1 为滴定淀粉醋酸酯消耗 HCl 标准溶液的体积(mL), V_2 为滴定原淀粉消耗 HCl 标准溶液体积(mL), c 为 HCl 标准溶液浓度(mol/L), m 为样品质量(g),0.043 为与 1 mL 浓度为 1.000 mol/L HCl 标准溶液相当的乙酰基质量(g), W_{aa} 为醋酸酐用量(g), W_{cs} 为原淀粉质量(g)。

43、1、102、162 为分别为乙酰基、H 原子、醋酸酐、原淀粉每个葡萄糖单元的相对分子质量,g/mol。

2 结果与讨论

2.1 微波火力的选择

玉米淀粉:冰醋酸:醋酸酐的质量分数比为 1:1:0.4,分别在低火、中低火、中火和中高火条件下微波加热 6 min,观察微波火力对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响,结果见表 1。

表 1 微波火力对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响

Table 1 Effect of power of microwave on the degree of substitution and reaction efficiency of starch acetates

微波火力	乙酰基含量/%	取代度	反应效率/%
低火	0.682 9	0.025 9	4.077
中低火	5.458	0.217 2	34.19
中火	12.54	0.538 6	84.78
中高火	13.01	0.561 3	88.35

表 1 显示,随着微波火力的增强,淀粉醋酸酯的取代度和反应效率逐渐增大。因为微波火力小,反应温度低,试剂不能充分活化,反应不充分;但在中高火条件下制备得到的淀粉醋酸酯色泽较深,这可能是由于反应温度过高,导致部分淀粉碳化。因此,选择中火加热为宜。

2.2 微波加热时间对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响

玉米淀粉:冰醋酸:醋酸酐的质量分数比为 1:1:0.4,在中火条件下加热不同时间,观察微波加热时间对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响,结果见图 1。

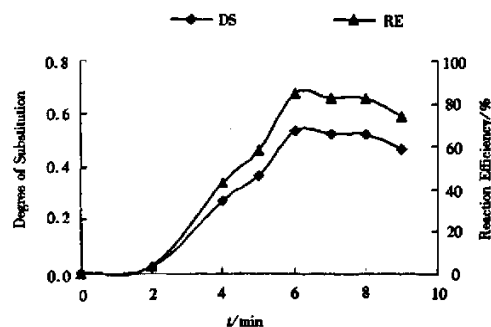


图 1 微波加热时间对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响

Fig.1 Effect of microwave heating time on the degree of substitution and reaction efficiency of starch acetates

由图 1 可以看出,随着微波加热时间的延长,淀粉醋酸酯的取代度和反应效率随之增加;当

加热时间到达 6 min 时,淀粉醋酸酯的取代度和反应效率最大,分别为 0.538 6 和 84.78%;继续延长加热时间,淀粉醋酸酯的取代度和反应效率有所下降。这是由于反应时间过短,反应不完全,取代度和反应效率较低;而反应时间过长,会引起反应物局部过热,导致部分淀粉碳化。可见,微波加热时间为控制在 6 min 较适宜。

2.3 淀粉种类对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响

淀粉:冰醋酸:醋酸酐的质量分数比为 1:1:0.4,在中火条件下微波加热 5 min,观察淀粉种类对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响,结果见表 2。

表 2 淀粉种类对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响

Table 2 Effect of starch type on the degree of substitution and reaction efficiency of starch acetates

淀粉种类	乙酰基含量/%	取代度	反应效率/%
玉米淀粉	8.928	0.368 5	58.00
马铃薯淀粉	8.497	0.349 1	54.95
木薯淀粉	12.31	0.527 2	82.99

由表 2 可知,在相同的反应条件下,用不同原料制备得到的淀粉醋酸酯的取代度和反应效率有差异。木薯淀粉的反应效率高,制得的淀粉醋酸酯取代度高;玉米淀粉次之;马铃薯淀粉制得的淀粉醋酸酯取代度和反应效率较低。

2.4 醋酸酐用量对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响

玉米淀粉:冰醋酸的质量分数比为 1:1,加入淀粉量 0.2~0.8 倍的醋酸酐,在中火条件下微波加热 6 min,观察醋酸酐用量对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响,结果见图 2。

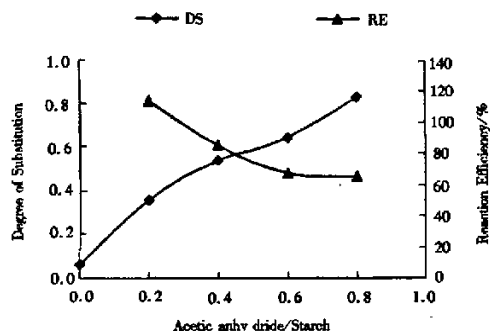


图 2 醋酸酐用量对淀粉醋酸酯取代度和反应效率的影响

Fig. 2 Effect of acetic anhydride content on the degree of substitution and reaction efficiency of starch acetates

图 2 显示,在实验范围内,随着醋酸酐加入量的增加,制得的淀粉醋酸酯的取代度不断增加,而反应效率呈下降趋势。这是因为淀粉量大,当醋酸酐用量增大时,淀粉分子中更多的羟基与乙酰化剂进行取代反应,使得淀粉醋酸酯的取代度不断增加;但随着醋酸酐用量的增大,醋酸酐不可能在短时间内反应完全,故反应效率逐渐下降。

3 结论

玉米淀粉:冰醋酸:醋酸酐的质量分数比为 1:1:0.4,在中火条件下微波加热 6 min,制得的淀粉醋酸酯的取代度为 0.538 6,反应效率为 84.78%。在实验范围内,随着醋酸酐加入量的增加,制得的淀粉醋酸酯的取代度不断增加,而反应效率呈下降趋势。在相同的反应条件下,木薯淀粉制得的淀粉醋酸酯取代度和反应效率高,玉米淀粉次之,马铃薯淀粉制得的淀粉醋酸酯取代度和反应效率较低。

参考文献:

- [1] 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,2001:257-261.
- [2] Koroskenyi B, McCarthy S P. Microwave-assisted solvent-free or aqueous-based synthesis of biodegradable polymers[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2002,10:93-104.
- [3] 邱怡,叶君,熊健. 微波辐射对淀粉结构及性质的影响[J]. 高分子通报,2007(2):57-62.
- [4] 赵海波,马涛,张治. 微波辐射合成醋酸酯淀粉的研究[J]. 粮油加工,2007(2):81-84.
- [5] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001:321-322.

Studies on Preparation of Starch Acetate Using Microwave Heating

FANG Jian, LI Zhao-xia, CHEN Hong-xing

(Department of Food Science and Engineering Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: Using starch as raw materials, acetic acid and acetic anhydride as modified agents to synthesize starch acetate in a microwave reactor. The factors such as power of microwave, heating time, starch type and acetic anhydride content were investigated. It was found that starch acetate of DS 0.5386 and RE 84.78% was made from dry corn starch/glacial acetic acid/acetic anhydride 1/1/0.4 (w/w/w) and reaction at middle power of microwave for 6 min. Values for DS increased with amount of acetic anhydride while RE declined in the range of experiments. At the same operating condition, DS value and RE of starch acetate decreased in the order cassava > corn > potato Starch.

Keywords: microwave heating; starch acetate; degree of substitution (DS); reaction efficiency (RE)

(上接第 66 页)

- [4] 朱兆奇. PP/EPDM/滑石粉体系的结晶熔融行为[J]. 江苏石油化工学院学报, 1995, 7(3): 1-7.
- [5] 朱晓光, 李兰, 王德禧, 等. 壳/核结构复合分散相对 PP/硅灰石/EPDM 体系力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(1): 115-118.
- [6] 杜国强, 张传贵, 何慧. 塑料工业手册 - 苯乙烯树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 181.

Research of PP Filled with Inorganic Particles and EPDM

LIU Fang, WANG Liang-liang, ZHENG Xue-qin

(Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: PP was modified by EPDM and inorganic particles such as white carbon black, talcum powder and kaolin. The mechanical and thermal properties of the modified PP, as well as the processability, were studied. The structures of blending polymers were characterized by SEM. The results showed that the combination property of blending polymers would be the best with a formula of PP/EPDM/white carbon black = 100/15/15.

Keywords: inorganic particle; EPDM; PP; blending; modify