

玉米淀粉制备双醛淀粉的试验

张继武¹, 朱友益², 张 强¹, 林兴盛³

(1 北京科技大学; 2 石油勘探开发科学研究院; 3 中国农业大学)

摘 要: 双醛淀粉用途广泛,但在国内几乎没有生产和应用。文中对双醛淀粉的制备工艺进行了系统研究,得出了制备双醛淀粉的最佳工艺条件。试验结果表明:在所选参数下,高碘酸钠氧化淀粉时,高碘酸钠应稍过量; NaIO_4 Starch 摩尔比= 1.161; NaIO_4 浓度为 0.7 M;反应温度 35~40℃;反应时间控制在 3 h;pH 值在 1.2~1.5 为好;所得产品中淀粉的醛基含量在 95% 以上。

关键词: 淀粉; 双醛淀粉; 高碘酸钠

中图分类号: TS235.1

文献标识码: B

文章编号: 100226819(2002)0320135204

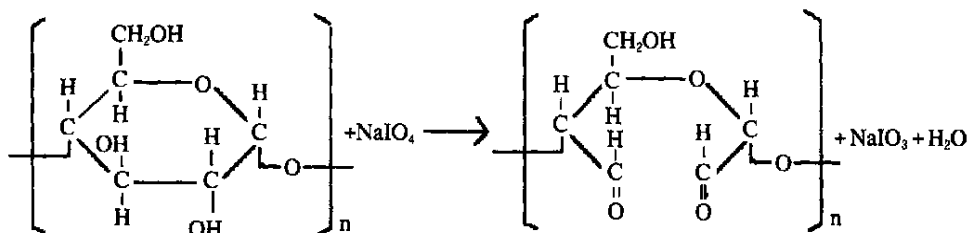
淀粉资源丰富,价格低廉,可以通过物理、化学的变性和生物降解制得性质各异、适用于不同应用领域的变性淀粉产品。双醛淀粉是变性淀粉的一种,是一种重要的化工原料。双醛淀粉(DAS)分子中含有许多易反应的醛基官能团,因而具有许多优良的特性^[1],如碱溶性、易交联接枝、粘接力强、容易糊化和不易发霉等。双醛淀粉用途广泛,已应用于造纸、皮革、食品、医药、建材和日用品等领域。双醛淀粉最早由美国农业部北方研究所于 19 世纪 50 年代开发出来,以后又有许多改进,国外已实现大规模工业化生产,在我国双醛淀粉的生产和开发几乎是空白。我国淀粉资源和碘资源都很丰富,因此,开发制备双醛淀粉是十分必要和切实可行的。

双醛淀粉的整个制备过程涉及原料配比、操作条件、固液分离、水洗、干燥等环节,而每一环节将影响到产品的性能。因此,寻求最佳的制备条件至关重要。由于制备双醛淀粉所用的高碘酸钠价格昂贵,使产品 DAS 的成本增高。因此,降低生产成本的关键就是使副产物碘酸钠再生成高碘酸钠,循环使用。

1 原理和方法

1.1 原理

用高碘酸及其盐类与淀粉反应,淀粉分子中葡萄糖单体的 C₂ 和 C₃ 碳原子上的羟基可选择性地被 IO_4^- 氧化成醛基,此环状分子开裂,其反应式如下:



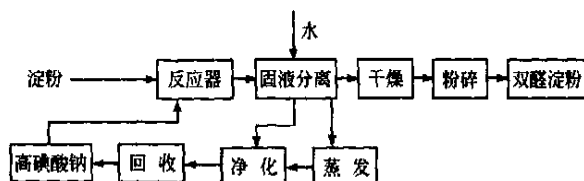
1.2 仪器与试剂

电热恒温水浴锅(江苏省东台市电器厂)、电动搅拌机(杭州仪表电机厂)、pHS225 型酸度计(上海雷磁仪器厂)。所用试剂除特别注明外均为分析纯试剂,玉米淀粉(北京红星淀粉厂),高碘酸钠(工业级唐山市前进化工厂),溶液以蒸馏水配制。

1.3 双醛淀粉的制备

将天然淀粉悬浮在某一浓度、某一 pH 值的高碘酸钠的溶液中,搅拌 5 min,将其充分搅匀,然后放入一定温度的水浴锅内,不断搅拌,按规定的时间

在恒温反应器里使之进行反应,取出抽滤、洗涤、脱水,加入丙酮(防止干燥时结块),在 40℃ 下干燥,即得双醛淀粉。将滤液和经浓缩后的洗涤液一起送至中间回收槽使副产物碘酸钠再生成高碘酸钠,循环利用。其简单的生产工艺流程如下。



1.4 试验测定项目、分析方法

双醛淀粉醛基含量的测定: 淀粉分子是由数目

较多的葡萄糖单位经由 A—1, 4 糖苷键和 A—1, 6 糖苷键组成的多糖, 据前人的研究, 高碘酸及其盐氧化淀粉, 反应具有专一性, 脱水葡萄糖单位的 C₂ 和 C₃ 碳原子上的羟基被氧化成醛基, C₂—C₃ 碳键断裂, 其氧化程度用双醛含量表示。测定醛基含量的方法有多种, 如碱溶法^[2], 该方法适应性广, 抗干扰能力强, 操作简便; 氢硼化钠还原法^[3], 该方法所用装置需专门制作, 应用受限制; P2 硝基苯肼分光光度计法^[4], 该方法重现性差。本试验分析醛基含量采用的方法为碱溶法^[2], 其原理是双醛可以发生分子内坎尼扎罗反应, 然后, 用酸碱滴定, 确定双醛含量。

精密称取 0.15~0.20 g 已知湿含量的双醛淀粉, 放入 100 mL 锥形瓶中, 精密加入 0.25 M NaOH 溶液 10 mL, 振荡烧瓶使样品溶解, 然后迅速置烧瓶于 70℃ 水浴锅中(浸入约 1 cm)加热 2 min, 取出烧瓶, 迅速在流动的自来水中冲洗 1 min, 使之冷却, 精密加入 0.125 M 硫酸溶液 15 mL, 然后加入 30 mL 蒸馏水, 再加酚酞指示剂 5 滴, 用 0.25 M NaOH 溶液滴定至终点, 按下式计算醛基含量:

$$\text{醛基含量}(\%) = \frac{M_1 V_1 - 2M_2 V_2}{G \times 160 \times 1000} \times 100\%$$

式中 M_1 ——NaOH 浓度, mol/L; V_1 ——NaOH 溶液体积, mL; M_2 ——H₂SO₄ 溶液浓度, mol/L; V_2 ——H₂SO₄ 溶液体积, mL; G ——双醛淀粉干基质量, g; 160——双醛淀粉反复出现单元的分子量。

2 结果分析与讨论

参考对变性淀粉的研究资料, 认为影响双醛淀粉产品性能的因素有高碘酸钠的浓度、反应的 pH 值、反应时间、反应温度及高碘酸钠—淀粉的 mol 比等, 为了探求最佳的制备条件, 采用轮换比较法进行试验, 即变换某一因子的水平而固定其它因子的水平, 下面将逐一进行研究。

2.1 反应时间对双醛淀粉醛基含量的影响

固定条件: pH 值 1.4, NaD₄ 浓度 0.6 M, NaD₄ 与 Starch (mol 比) = 1:10, 反应温度 37℃。

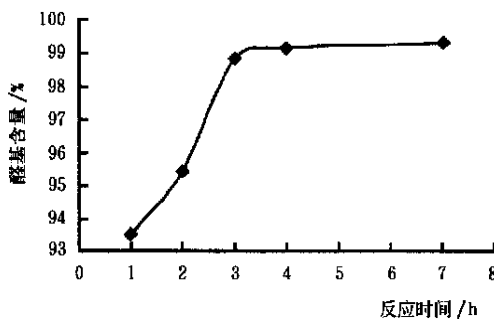


图 1 醛基含量与反应时间的关系

Fig 1 The effect of reaction time on dialdehyde content

如图 1, 醛基含量随着反应时间增加, 但增加的幅度很小, 高碘酸钠氧化淀粉的反应速度很快, 反应在最初 1~2 h 内已达到很高的氧化程度, 再增加时间氧化变慢。这是因为表面氧化较迅速, 而高碘酸根离子渗透到淀粉粒子内部氧化较困难^[1], 如果要求氧化到理论量的 95%~100%, 则需要很长时间, 作为工业应用, 有的要求氧化程度越高越好, 但高氧化度需要更长时间, 综合考虑, 一般以 3 h 为宜。

2.2 高碘酸钠浓度对双醛淀粉醛基含量的影响

将淀粉加入高碘酸钠溶液中, 开始温度上升, 3 min 左右温度达到峰值, 浓度越高, 温度上升越高, 因此, 要注意淀粉的初期糊化。由图 2 可见, 双醛淀粉的醛基含量随浓度的增加而增加, 在此操作条件下其醛基含量都能够达到 90% 以上。浓度小, 对反应的影响不大, 但是, 要完成同样产量, 需要加大反应器的容积, 经济上不可行; 浓度太大, 淀粉粒子分布不均, 反应趋于激烈, 产物可能成为含羧物。当 NaD₄ 浓度为 1.2 M 时, 不能完全溶解, 且试验后发现滤布上有结晶析出, 过滤洗涤困难; 因此应注意温度的变化对 NaD₄ 溶解度的影响, 温度低时, NaD₄ 浓度相应小些。试验证明: 在此反应条件下, NaD₄ 浓度以不大于 0.7 M 为宜。

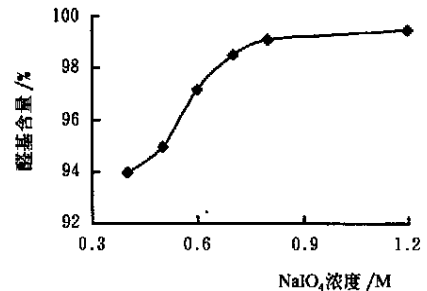


图 2 醛基含量与 NaD₄ 浓度的关系

Fig 2 The effect of concentration of NaD₄ on dialdehyde content

固定条件: pH 值 1.4, NaD₄ 与 Starch (mol 比) = 1:1, 反应温度 37℃, 反应时间 3 h。

2.3 高碘酸钠与淀粉摩尔比对双醛淀粉醛基含量的影响

固定条件: pH 值 1.4, NaD₄ 浓度 0.7 M, 反应温度 37℃, 反应时间 3 h。

从图 3 看出, 改变高碘酸钠与淀粉的摩尔比可制得不同氧化度的双醛淀粉。随着其摩尔比的增加, 淀粉的氧化度提高, 当摩尔比达到 1:1 以上时, 醛基含量基本不变, 再增加摩尔比, 对反应没有什么问题, 但是浪费掉了昂贵的高碘酸钠。从淀粉与高碘酸钠的反应方程式可以看出, 其定量关系为 1:1, 而从试验结果上看, 制备高氧化度的双醛淀粉, 高碘酸

钠应稍过量, 其摩尔比在 1.1~1.5 较合适。

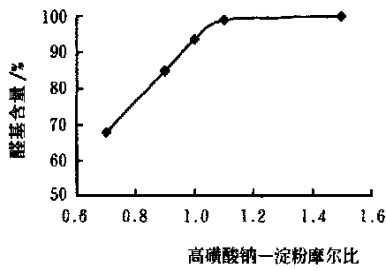
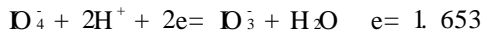


图 3 醛基含量与高碘酸钠-淀粉摩尔比的关系

Fig 3 The effect of mole ratio of sodium periodate to starch on dialdehyde content

2.4 pH 值大小对双醛淀粉醛基含量的影响

一般来说, 对有 H^+ 或 OH^- 参加的电极反应, 酸度会对电极电势产生一定的影响, 氧化剂的氧化能力也随着溶液的酸碱度而变化。高碘酸钠氧化玉米淀粉是在酸性条件下进行的, 这可从标准电极电势, 清楚地看到这一点。



介质 pH 值不同, 所得双醛淀粉的醛基含量也不同, 试验中发现, 当 pH 值增加时, 双醛淀粉的醛基含量有所增加; 当 pH 值大于 2.0 时, 在相同抽力下, 滤饼里的水分含量稍多些, 这样会延长干燥所需的时间, 而且干燥后粒子有尖角, 研磨费劲; pH 值达 5.0 时, 淀粉粒子糊化, 难于过滤、洗涤; pH 值大于 6 时, 发现高碘酸钠变成了沉淀物, 转化成不溶性的仲高碘酸钠, 在本试验中, 0.7 M 的 $NaIO_4$ 溶液的 pH 值为 3.8, 一般来说为防止结晶出现, pH 值小于 3.8, 但 pH 值过小, 反应速度稍慢些, 导致醛基含量少, 若想达到某一氧化度, 需要延长反应时间, 这

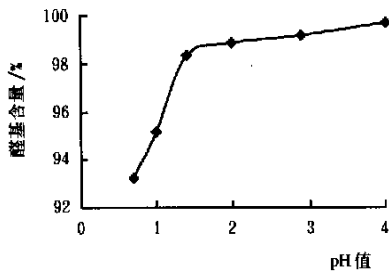


图 4 醛基含量与 pH 值的关系

Fig 4 The effect of pH value on dialdehyde content

在经济上不利。综合考虑: pH 值在 1.2~1.5 较合适。

固定条件: $NaIO_4$ 浓度 0.7 M, $NaIO_4$:Starch (摩尔比) = 1.1~1.5, 反应温度 37℃, 反应时间 3 h。

2.5 反应温度对双醛淀粉醛基含量的影响

固定条件: pH 值 1.4, $NaIO_4$ 浓度 0.7 M, 反应

时间 3 h, $NaIO_4$:Starch (mol 比) = 1.1~1.5。

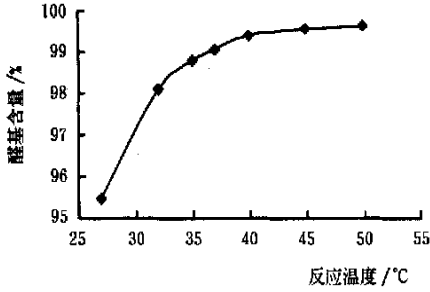


图 5 反应温度与醛基含量的关系

Fig 5 The effect of reaction temperature on dialdehyde content

从热力学因素考虑, 温度对氧化剂的氧化能一般影响不大; 从奈斯特方程式 $E = E^\circ + (0.059/n) \lg[\text{氧化型}]/[\text{还原型}]$, 可以看出 E° 取决于电极, 有关温度的影响就包括在此项中, 所以在通常的情况下, 温度对电极电势的影响是非常小的。但从动力学因素考虑, 升高温度, 提供能量, 可使大部分普通分子变成活化分子, 增加有效碰撞, 使反应速度加快。对于某一反应, 如果热力学上可以反应, 动力学上有利于反应, 就可以控制条件, 使反应向着需要的方向进行。从 2.4 中的电极电势可知, 反应进行的倾向是大的, 另外, 在室温下, 分散在水中的玉米淀粉分子是表面光滑的球形颗粒状, 升高温度可使玉米淀粉分子伸长, 易反应的基因裸露在外面, 更易于与氧化剂作用发生氧化还原反应。从试验可知, 温度增加, 双醛淀粉的醛基含量增加, 温度在 40℃ 以上时, 双醛淀粉的醛基含量无多大差别, 说明反应基本完成; 若温度太高, 会引起淀粉颗粒迅速溶胀破坏了晶体结构, 并使淀粉颗粒产生糊化, 使化学反应生成的碘酸根离子和高碘酸根离子无法除掉, 因此反应温度应以控制在 40℃ 以下为宜; 若温度太低, 反应速度慢, 达到某一醛基含量所需的时间相应延长, 对工业生产不利; 同时温度太低, 可能有结晶生成, 对过滤、洗涤不利, 所以一般控制在 35~40℃ 为宜。

3 结 论

1) 玉米淀粉来源广泛, 成本低廉, 特别是近年来产量增大, 急于寻找新的出路。双醛淀粉是由淀粉与高碘酸及其盐, 通过湿法反应, 使淀粉分子的 C_2 、 C_3 上的羟基氧化为醛基, C_2-C_3 键断裂而实现的。

2) 双醛淀粉的制备受多种因素的影响, 其影响因素为反应时间、高碘酸钠浓度、高碘酸钠-淀粉摩尔比、反应 pH 值及反应温度。制备醛基含量达 95% 以上的淀粉, 较为适宜的反应条件是: 高碘酸钠氧化淀粉时, 高碘酸钠应稍过量, $NaIO_4$:Starch 摩尔比

= 1.10;NaD₄ 浓度为 0.7M; 反应温度 35~ 40 左右; 反应时间控制在 3 h;pH 值为 1.2~ 1.5。
3) 制备不同氧化度的产品, 可通过改变 NaD₄Starch 摩尔比来实现。

[参 考 文 献]

[1] 西南化工研究院有机二部淀粉利用专题组 双醛淀粉的用途和开发[J] 天然气化工, 1986, (4): 32~ 38
[2] Hofreiter B. T., Alexander B. H. Rapid estimation of

dialdehyde content of periodate oxystarch through quantitative alkali consumption [J] Anal Chem, 1955, 27, 1930
[3] Rankin J. C., Mehlretter C. L. Determination of dialdehyde units in periodate oxidized cornstarches[J] Anal Chem, 1956, 28, 1012
[4] Wise C. S., Mehlretter C. L. Colorimetric method for determining dialdehyde content of periodate oxidized starch[J] Anal Chem, 1958, 30, 174

Experiment of Preparing Dialdehyde Starch With Corn Starch

Zhang Jiwu¹, Zhu Youyi², Zhang Qiang¹, Lin Xingsheng³

(1. Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China;

2 Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China;

3 China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Dialdehyde starch was extensively used abroad but it is scarcely produced and applied in China. The technology for producing dialdehyde starch was systematically studied in this experiment. The optimal conditions for producing dialdehyde starch was obtained. The experimental results show that dialdehyde starch can be prepared at 35~ 40 for 3 h with other conditions of sodium periodate2starch mole ratio of 1.1, sodium periodate concentration of 0.7M and pH value of 1.2~ 1.5 and the dialdehyde content of final product is more than 95%.

Key words: starch; dialdehyde starch; sodium periodate