

辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备研究

(陕西科技大学化学与化工学院, 咸阳 712081) 陈均志 银 鹏

摘 要: 对水相体系法制备辛烯基琥珀酸淀粉酯的工艺过程中, 淀粉乳浓度、辛烯基琥珀酸酐用量、体系 pH、反应温度和反应时间等因素对产品取代度的影响进行了详细讨论, 并通过一次回归正交试验设计方案确立了最佳工艺参数为: 淀粉乳浓度 30%, OSA 用量 5% (对淀粉干重), 体系 pH 8.5~9.0, 反应温度 30℃, 反应时间 8h。

关键词: 淀粉, 辛烯基琥珀酸, 酯化反应, 取代度

Abstract: This paper deals with the engineering condition of producing octenyl succinic starch ester in water medium, by using OSA as modifying agent. It mainly discussed the influences of several important parameters to the product. These parameters define the original concentration of starch slurry, amount of OSA added to the slurry, the pH range of the reaction system, the reaction temperature and the reaction period. With orthogonal experiments the optimum technological condition were determined: concentration of starch slurry is 30%, amount of OSA is 5%, react at the pH range of 8.5~9.0, at 30℃ and for 8 hours or so.

Key words: starch; octenyl succinic anhydride; esterification; substitution degree

中图分类号: TS202.3 文献标识码: A
文章编号: 1002-0306(2003)10-0128-03

烯基琥珀酸淀粉酯是以淀粉为原料, 添加一定量的烯基琥珀酸酐等反应而制得的具有优良生物降解和安全性高的乳化增稠剂, 广泛应用于食品、纺织、造纸和制药工业中^[1]。

早在 1953 年, Caldwell 和 Wurzburg 就申请了辛烯基琥珀酸淀粉的专利, 在 1997 年被列入美国食品添加剂范畴。用于淀粉酯化的烯基琥珀酸酐主要有辛烯基琥珀酸酐、癸烯基琥珀酸酐、十二烯基琥珀酸酐、十八烯基琥珀酸酐等^[2]。近年来, 国内陆续有人用十二烯基琥珀酸酐与淀粉进行酯化, 制备出十二烯基琥珀酸淀粉酯(简称 SASS), 主要作为微胶囊壁材

和造纸施胶剂使用。但有关辛烯基琥珀酸酐的研究因原料难得, 尚未见有报道。辛烯基琥珀酸酐(以下简称 OSA) 因具有适当的侧链长度, 制得的淀粉酯既有疏水性又有亲水性, 因此具有其它改性淀粉无法兼有的优良乳化性能和增稠性能。本文探讨了辛烯基琥珀酸淀粉酯(以下简称 OSAS) 的制备工艺, 得到了最佳工艺参数, 为国内此类淀粉酯的研究和工业化生产提供了依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玉米淀粉 西安下店淀粉厂; OSA 日本东京化成株式会社; 无水乙醇 分析纯, 天津化学试剂厂; 异丙醇 分析纯, 蚌埠化学试剂厂。

电子恒温水浴锅 深圳国华仪器厂; JJ-1 型精密电动搅拌器 深圳国华仪器厂; pH8-25B 型数字酸度计 上海大普仪器有限公司; NDJ-4 型旋转粘度计 上海精密科学仪器有限公司; 红外光谱仪(IR) 日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 水相体系 OSAS 的制备 在反应器中, 将淀粉配制成一定浓度的水乳液, 在一定温度下分批加入用 1:10 (体积比) 乙醇溶解成一定浓度的 OSA, 为防止 OSA 醇解, 必须现场配制。反应过程中用 3% 的 NaOH 溶液不断调整体系 pH, 保持其稳定。控制 OSA 在 2h 内加完, 继续反应至体系 pH 不再下降为止^[3]。之后用 3% 的 HCl 调 pH 至 7.0, 过滤, 用 70% 乙醇洗涤 3 次, 以除去残余辛烯基琥珀酸钠盐及脂肪类物质, 乙醇回收再用, 然后将滤饼于 40℃ 烘箱内干燥, 粉碎后即得粉末状的 OSAS。

1.2.2 取代度的测定 化学变性使葡萄糖单位的化学结构发生了变化, 其变性程度用每个脱水葡萄糖单位中羟基被取代的数量表示, 称为取代度, 用 DS 表示。本文用酸洗法^[2]测定辛烯基琥珀酸基的取代度, 其计算公式如下:

收稿日期: 2003-03-02

作者简介: 陈均志(1950-), 教授, 主要从事应用化学教学和轻工材料及助剂的科研开发。

$$\text{取代度} = \frac{0.1624n}{1-0.210n}$$

式中 n 为每 1g 辛烯基琥珀酸淀粉酯所耗用的 0.1mol/L NaOH 的物质的量 (mmol)。

1.2.3 单因素与正交实验 首先采用单因素实验, 确定水相体系制备 OSAS 过程中淀粉乳浓度、反应温度、体系 pH、OSA 用量以及反应时间等对产物取代度的影响^[4], 再拟定 A(淀粉乳浓度)、B(反应 pH)、C(反应温度)、D(反应时间)四因素三水平, 依正交表进行实验, 考察各因素对产物取代度 (DS) 的影响。

2 结果与讨论

2.1 淀粉初始浓度的影响

水相体系 OSAS 的制备是在碱性条件下的酯化反应, 该反应属控速反应。本实验控制 OSA 加量为淀粉干重的 5%, 反应温度 35℃, 维持体系 pH8.5~9.0, 反应时间 6h, 取淀粉乳浓度分别为 20%、25%、30%、35%、40%, 得到产品取代度与淀粉乳浓度的关系, 如图 1 所示。

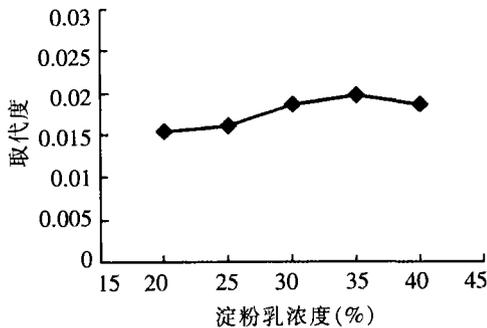


图 1 取代度与淀粉乳浓度关系图

由图 1 可以看出, 随着淀粉乳浓度的增加, 产物取代度依次增大, 当增至 35% 以后, 取代度又开始下降, 这是由于酯的生成和水解是一个相互竞争的可逆过程, 提高淀粉乳浓度, 体系中水含量减少, 酯化反应速度大于水解反应, 产物取代度增加。但当淀粉乳浓度继续提高时, 体系粘度升高, 搅拌困难, 不利于 OSA 在体系中的扩散, 从而减少了与淀粉上羟基与 OSA 的接触几率, 取代度下降。

2.2 OSA 用量的影响

实验中固定其它条件均相同, 分别选用了 3%、5%、8%、10%、12% 的 OSA 加量对玉米淀粉进行改性, 得到 OSA 用量对产物取代度的关系, 如图 2 所示。

由图 2 可看出, OSA 用量由 3% 提高到 5% 时, 产物取代度明显增大; 当用量由 5% 提高到 15% 时, 取代度提高不明显。因为 OSA 本身为油状物, 而反应体系是水相, OSA 要与淀粉分子进行反应, 必须充分分散于淀粉乳中, 高的 OSA 处理量在短时间内不能充分反应, 因而不利于反应。OSA 用量过高不但增加成本, 且过量的 OSA 存于淀粉乳中, 增加了清洗困难。根据美国食品药品监督管理局 (FDA) 批准的标准, 含 3% 辛

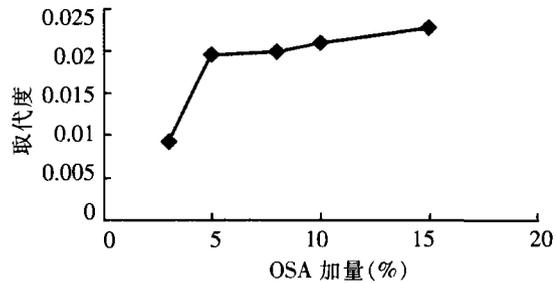


图 2 OSA 加量对取代度的影响

烯丁二酸、DS 约为 0.02 的淀粉酯可在食品中使用^[2], 所以食品用 OSAS 处理量最高限量为 5%。

2.3 反应温度的影响

水相体系 OSA 改性淀粉的反应属酯化放热反应, 在较高温度下 OSA 和生成的淀粉酯水解速度都会较高, 对反应不利。控制其它条件均相同, 分别在 25、30、35、40、45℃ 五个不同温度下进行实验, 得到反应温度与产物取代度的关系, 如图 3 所示。

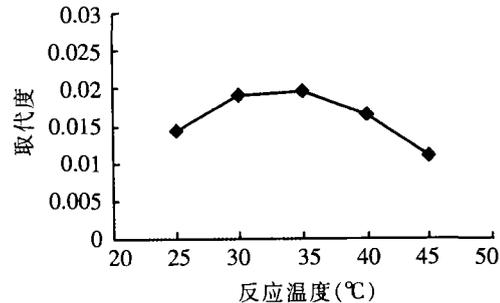


图 3 取代度与反应温度关系图

由图 3 可看出, 起初温度升高会使产物取代度有所上升, 温度超过 35℃ 以后, 产物取代度逐渐下降。说明在一定范围内, 温度升高有利于酯化反应速度的提高, 但温度升高到一定程度, 水解副反应速度会增加较快, 以至于使最终产物的取代度下降。同时, 在高碱性条件下, 高温易引起淀粉局部糊化成团, 使产品回收率下降, 因此温度控制在 35℃ 以下为宜。

2.4 pH 的影响

对于酯化反应来说, 反应体系的 pH 是一个重要的影响因素。本实验在其它条件均相同的情况下, 分别在不同的 pH 条件下进行反应, 得到取代度与 pH 的关系, 如图 4 所示。

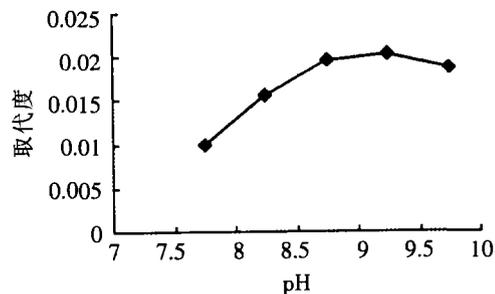


图 4 pH 与取代度关系图

由图4可以看出,pH接近中性时产物取代度较低;之后随着pH的升高,产物取代度逐渐升高;当pH接近10时,取代度又有所下降。这可能是因为在pH偏低时(pH<8.0),淀粉上的羟基没有最大程度地活化,以致于使酯化反应受限^[5];pH过高又会使生成的淀粉酯水解速度加快,产物取代度下降,因此反应pH以8.5~9.0为合适。

2.5 反应时间的影响

如图5所示,当pH为8.5~9.0、温度35℃、5% OSA加量、淀粉乳浓度35%,在一定范围内随反应时间的延长,产物取代度逐渐提高。但从反应具体情况看,反应6h后,体系pH已经趋于稳定,且再反应2h取代度提高幅度已不大,因此,从取代度和生产效率综合考虑,反应时间以8h为宜。

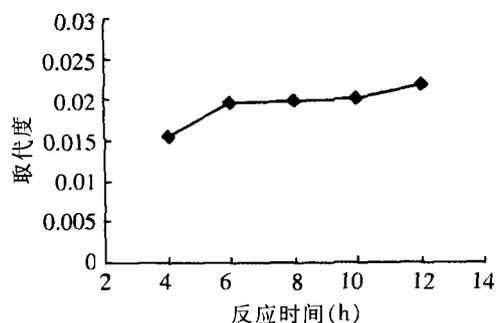


图5 反应时间对取代度的影响

2.6 正交试验设计

根据以上单因素实验,确立四因素三水平表,见表1,并以取代度(DS)为衡量指标进行了正交实验(正交表略)。通过极差分析可得到四个因素对产物取代度的影响主次顺序为:B>C>D>A,即体系pH>反应温度>反应时间>淀粉乳浓度,最佳因素水平组合为A₁B₂C₁D₃,即淀粉乳浓度30%,体系pH8.5~9.0,反应温度30℃,反应10h。此条件除反应时间外,其它均与单因数实验结果相吻合,在此最佳条件下反应,可在5%(对淀粉干重)的OSA用量下获得较高取代度的产品。

表1 正交试验因素水平表

	A 淀粉乳浓度(%)	B pH	C 反应温度(℃)	D 反应时间(h)
1	30	8.0~8.5	30	6
2	35	8.5~9.0	35	8
3	40	9.0~9.5	40	10

2.7 OSAS产品的IR光谱图

比较图6、图7可以看出,谱图2除了原玉米淀粉的特征吸收外,在1710~1740cm⁻¹之间出现了酯羰基(νC=O)伸缩振动吸收;在1550~1610cm⁻¹是

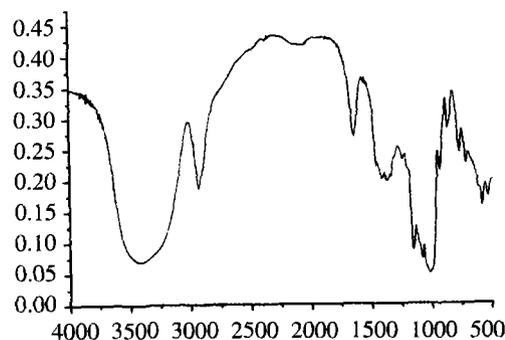


图6 原玉米淀粉IR光谱图

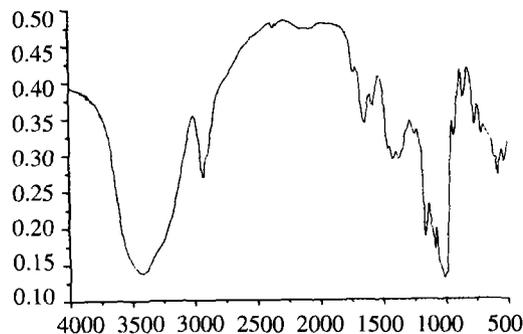


图7 OSAS的IR光谱图

RCOO⁻的特征吸收。由于工艺中未反应的辛烯基琥珀酸盐已被乙醇抽提出去,所以可以断定辛烯基琥珀酸酯基团已经接到淀粉分子上,产物为OSAS。

3 结论

水相法制备OSAS的工艺中,体系的pH是影响反应的关键因素,能否维持体系pH稳定直接影响酯化反应的进程。其次,反应温度不宜过高,超过40℃会使取代度下降,淀粉乳浓度以30%~35%为宜,反应8~10h,即可得到取代度为0.02、兼具优良乳化性和增稠性能的食品级OSAS。

参考文献:

- [1] 刘莲芳.中国食品添加剂的新品种、新进展[J].食品工业科技,1999(3):3.
- [2] 张友松主编.变性淀粉生产与应用手册[M].北京:轻工业出版社,1999.349~350.
- [3] Fitton,Michael G.Starch ester. U.S.5505783,1993-04-09.
- [4] 陈煦,张艳萍.十二烯基琥珀酸淀粉酯的制备[J].无锡轻工大学学报,2000(5):495~497.
- [5] 黄强,杨连生.水相体系十二烯基琥珀酸淀粉钠的制备研究[J].食品与发酵工业,2001(2):19.
- [6] 邓宇.淀粉化学品及其应用[M].北京:化学工业出版社,2002.167~168.

全国中文核心期刊

轻工行业优秀期刊