

微波固相加热法淀粉磷酸酯合成新工艺研究

王清成 白进伟 马宏彬

(西南科技大学材料学院 四川绵阳 621002)

摘 要 以玉米淀粉、焦磷酸钠和磷酸氢二钠为原料,用微波固相加热法制备淀粉磷酸酯。探讨了磷酸盐与催化剂用量及反应时间等因素对产物取代度的影响,用偏钒酸铵分光光度计法测定了淀粉磷酸酯的取代度。确定的最佳工艺条件是:焦磷酸钠、磷酸氢二钠、淀粉和催化剂的质量比为 4:6:10:1,加热时间为 3min,反应的取代度为 0.15。

关键词 淀粉磷酸酯 微波固相加热法 取代度

Research on the New Technique of Solid-state Synthesis of the Phosphoric Starch Ester by the Method of Microwave Heating

Wang Qingcheng, Bai Jinwei, Ma Hongbin

(Material College, Southwest University of Science & Technology, Sichuan Mianyang 621002)

Abstract The starch phosphate ester was prepared through the solid phase reaction of the maize starch with the sodium pyrophosphate and the disodium hydrogen phosphate by the aid of the microwave irradiation. How do the quality of the phosphates and catalyst and reaction's time effect the substitution degree is investigated. The substitution degree of the product is determined by spectrophotometer method of NH_4VO_3 . The best technological condition is: the mass ratio of sodium pyrophosphate and the disodium hydrogen phosphate and starches and catalyst is 4:6:10:1; heat time is 3min; the substitution degree is 0.15.

Key words Starch phosphate ester, Solid phase method by microwave heating, Substitution degree

淀粉磷酸酯合成的经典方法是湿法^[1],该法能得到取代度较高的产品,但工艺流程较长,耗时多,能耗较高。为了解决湿法工艺耗时耗能多的弊端,目前采用半干法新工艺制备淀粉磷酸酯,但效果不是很理想。微波能作为高效利用的加热能,在无机物制备,有机与高分子合成等领域正逐渐成为人们关注的热点^[2~4]。另一方面,研究中、低温条件下的固相反应并开发其合成应用技术具有十分重要的意义^[5]。用微波作加热热源,采用固相法制备淀粉磷酸酯目前还未见到报道,本文对此法的可能性进行了初步研究,取得了一定的效果。

1 实验

1.1 实验原理

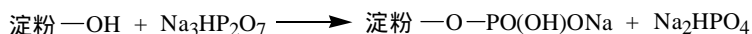
制备淀粉磷酸酯通常用三聚磷酸盐、正磷酸盐或者混合正磷酸盐作酯化剂,本文用焦磷酸

王清成 男,57岁,教授,主要从事化学与化工的教学工作及精细化工品的合成与应用研究。

四川省科学基金项目(川科计(2000)第14号)

2002-09-30 收稿,2003-06-06 修回

纳与磷酸氢二钠进行试验,基本化学反应可表示为:



1.2 主要仪器与药品

格兰仕微波炉(750W),分光光度计(7211 型),电热干燥箱,高温炉,磁力加热搅拌器(78-1 型),数字显示 pH 计(SPM-10 型)。

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、 KH_2PO_4 均为 AR 级, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为 CP 级,玉米淀粉(市售),其它为实验室常规仪器与药品。

1.3 实验

用四因素三水平正交设计表安排实验,见表 1。

表 1 正交设计表
Tab.1 Perpendicularity designing table

因素水平	A/g	B/g	C/g	D/min
1	2.0	4.0	0.0	3.5
2	4.0	6.0	0.5	2.5
3	0.0	0.0	1.0	1.5

A: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; B: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; C: $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; D: 微波加热时间

按设计方案,将焦磷酸钠与磷酸氢二钠混合,研磨为细粉,再加入 10g 淀粉、尿素继续研磨 1h 左右,放入微波炉加热规定时间,即得淀粉磷酸酯产物。

1.4 检测方法

用偏钒酸铵分光光度法测定淀粉磷酸酯中的结合磷与无机磷^[6],用电势滴定法判断磷酸酯产品中是否成在交联淀粉(双酯)^[7,8]。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

按文献[6]配制标准磷、偏钒酸铵、钼酸铵溶液及测定溶液,在 7211 分光光度计 460nm 处,用 1cm 比色皿,以无磷空白溶液作参比测定吸光度,以吸光度 A 对标准磷的体积 V 作图,结果见图 1。

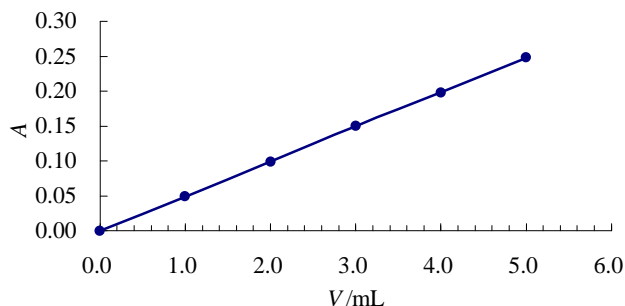


图 1 磷含量标准曲线图

Fig.1 Phosphorus contain the deal standard curve the diagram
(1mL 标准溶液 $\cong 0.2526\text{mg}$ 磷)

2.2 取代度测定

准确称取一定量已经洗掉游离磷酸盐并干燥的淀粉磷酸酯, 在坩锅中用乙醇浸湿, 碳化, 放入马福炉中在 550°C 灰化, 冷却。沿壁加入浓度为 $5.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HNO_3 混合均匀, 加盖, 在 100°C 保持 30min, 使磷转变为磷酸盐后移入 100mL 容量瓶中, 稀释到刻度。吸取 10mL 该溶液于 100mL 容量瓶中, 加入 $5.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HNO_3 、0.25% 的偏钒酸铵和 5.0% 的钼酸铵各 10mL, 稀释到刻度。以试剂为空白, 在 460nm 测定吸光度。由标准曲线查出磷的体积后, 用公式(1)计算磷的百分率 W_p , 用公式(2)计算取代度 DS:

$$W_p / \% = \frac{m \times V \times k \times 100}{m_0 \times 1000} \quad (1)$$

式中: m 为每毫升标准溶液对应的磷的质量(mg), V 为标准曲线上查得的磷的体积(mL), k 为体积的稀释倍数, m_0 为称取的产物质量(g)。

$$\text{DS} = \frac{W_p / 31}{(100 - 3.32 \times W_p) / 162} = \frac{5.23 \times W_p}{100 - 3.32 \times W_p} \quad (2)$$

2.3 试验结果

正交实验的结果见表 2。

表 2 正交试验结果表
Tab.2 Perpendicularity the table to experiment the result

	A	B	C	D	质量/g	吸光度 A	$W_p/\%$	DS
1	1	1	1	1	0.3810	0.045	0.56	0.030
2	1	2	2	2	0.3802	0.095	1.22	0.066
3	1	3	3	3	0.3800	0.140	1.81	0.100
4	2	1	2	3	0.4750	0.142	1.47	0.081
5	2	2	3	1	0.4750	0.255	2.66	0.153
6	2	3	1	2	0.4750	0.045	0.45	0.024
7	3	1	3	2	0.3800	0.094	1.21	0.066
8	3	2	1	3	0.4750	0.004	0.018	0.0009
9	3	3	2	1	0.4750	0.004	0.018	0.0009
K_1	0.065	0.059	0.018	0.061				
K_2	0.086	0.073	0.049	0.052				
K_3	0.023	0.042	0.106	0.061				
R	0.063	0.031	0.088	0.009				

2.4 讨论

由表 2 可以看出: (1) 催化剂对取代度的影响最大, 实验中催化剂用量为 1g 时取代度最高。再增大催化剂用量, 取代度还能提高, 但洗去无机磷时会产生凝胶; (2) 本实验用焦磷酸钠与磷酸氢二钠的混合物为磷酸化试剂, 取代度随磷酸盐用量增加而升高。但磷酸盐用量过多时产品发黄, 无机磷含量增大, 因而磷酸盐的最佳用量还需通过进一步的试验确定; (3) 增加微波加热时间, 取代度也增大, 但超过 3.5min 产物变黄, 甚至出现炭化现象, 取 3~3.5min 较为适宜。

另外, 将(洗掉无机磷的)产物用电势滴定法分析, 未检测出磷酸二酯。

2.5 与湿法比较

文献[1]介绍了一种用湿法制备高取代度淀粉磷酸酯的方法: 31.2g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20mL $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的水中, 冷却到 55°C 得到饱和溶液, 混入 18g 玉米淀粉, 搅拌 30min, 过滤、干燥, 滤饼在 $150 \sim 155^{\circ}\text{C}$ 下加热 6h, 产品含磷量高达 7.9% (取代度达到 0.56)。文献[9]用湿法工艺制

备淀粉磷酸单酯, 产物的取代度为 0.184。

本文用 4g 焦磷酸钠和磷酸氢二钠溶于 20mL 水中, 加入 1g 尿素, 用稀醋酸调节溶液的 pH=6.2, 加入 10g 淀粉、搅拌 30min、过滤、在 50°C 下干燥到滤饼含水率约 5%, 再于 150°C 下烘烤 4h, 产物的取代度为 0.17。

3 结论

借助于微波辐射技术, 以正磷酸盐与焦磷酸盐的混合物为原料, 用干法能够合成淀粉磷酸酯。适宜工艺条件为: 焦磷酸钠:磷酸氢二钠:玉米淀粉:尿素=4:6:10:1, 混合研磨 1~2h, 微波加热 3min, 产物磷的取代度为 0.15。

微波加热干法制备淀粉磷酸酯较好的解决了湿法工艺耗时多、能耗较高的弊病, 减少了废水处理量, 是一种具有应用前景的方法。

由于手工研磨很难将磷酸盐磨得非常细, 与淀粉混合的均匀程度受到限制, 本法的产物的取代度比用湿法稍低一些, 若采用改善微波频率与功率、改进研磨方式等措施有望进一步提高取代度。

参考文献

- [1] 张力田, 变性淀粉. 第二版, 广州:华南理工大学出版社, 1999: 190~197.
- [2] 樊兴君, 尤进茂, 谭干祖 等. 化学进展, 1998: 285~294.
- [3] 毕先钧, 谢小光, 王 真 等. 云南化工, 1998(2): 7~10.
- [4] 黄 艳, 彭 强, 谢明贵. 化学研究与应用, 2002, 14(1): 84~89.
- [5] A Stein, S W Keller, T E Mallouk. Science, 1993, 259: 1558.
- [6] 张小希, 胡天戈. 精细化工, 2001, 18(3): 178~180.
- [7] 北京矿冶研究总院编写组. 有机浮选药剂分析. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 45~49.
- [8] K D Fleischer, B C Southworth, J H Hodecker et al. Anal. Chem., 1985. 30: 152.
- [9] 王千杰, 柯景贞. 宁夏大学学报(自然科学版), 1997(3): 252~255.