

淀粉酯的制备及性质

王书军 于九皋*

(天津大学理学院 天津 300072)

摘 要 本文详细综述了近年来淀粉酯的制备方法及其制备过程中反应参数如温度、浓度、介质的 pH 和反应时间等对酯化反应的影响,并对淀粉脂肪酸酯的性质如疏水性、热稳定性、糊粘度等性质进行了概括。文章总结了淀粉脂肪酸酯制备的现状,并展望了未来的发展趋势。

关键词 淀粉 淀粉酯 烷基脂肪酸 烯基脂肪酸

Preparation and Property of Starch Ester and its Development Progress

Wang Shujun, Yu Jiugao

(School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Several preparation methods of starch esters and parameters of influence on esterification are reviewed in recent years, these parameters are temperature, concentration, pH and time et al, moreover, the properties of hydrophobicity, thermal stability and paste viscosity are also introduced. At the same time, some prospects on the development of starch esters are also put forward in the future.

Key words Starch, Starch ester, Alkyl fatty acid, Alkenyl fatty acid

淀粉的来源非常广泛,如谷类作物的玉米、小麦和薯类作物的马铃薯、木薯、甘薯等^[1]。由于淀粉分子结构的独特性,使淀粉具有与其它多糖类聚合物不同的性质,淀粉的强亲水性便是其中之一。另外淀粉的化学性质也会随时间而变化^[2]。针对原淀粉存在的这些缺点,对淀粉进行酯化改性是最常用的方法之一。淀粉酯的发展已经有很长的历史,作为淀粉化学改性的一个重要方面,具有非常重要的意义。随着淀粉酯制备方法的不断发展,淀粉酯产品性质的不断完善,淀粉酯的发展已经进入了一个新的时期。尤以烷基或烯基链淀粉脂肪酸酯为主,近年来发展特别迅速,本文对其制备方法和产物性质进行综述。

1 烷基链淀粉脂肪酸酯的制备及性质

烷基链淀粉脂肪酸酯的制备主要是在惰性有机介质,如吡啶、甲苯、二甲基甲酰胺和三乙胺等^[3]中完成,其中最常用的是吡啶,具有用量少,淀粉降解程度最小的优点,且具有溶剂和催化剂的双重作用^[4]。所采用的酸主要以酸酐或酰氯形式,其中酰氯对于制备烷基链的淀粉酯更有效^[5]。到目前为止,人们已经制备了多种烷基链淀粉脂肪酸酯。包括 $C_2 \sim C_{18}$ 淀粉烷基链脂肪酸酯^[4,6-8]。制备方法基本相同,都是在有机溶剂中完成酯化反应的,其中大多是以吡啶做溶

王书军 男, 24 岁, 硕士生, 现从事天然聚合物修饰改性的研究。*联系人 E-mail: davidwa@eyou.com

2002-07-29 收稿, 2002-12-13 修回

剂, 兼具催化剂的作用。

为了研究吡啶在酯化反应中的作用, Praful 等^[9]对谷类和小颗粒苊薯类淀粉丁二酸半酯的制备条件进行了详细研究。最佳优化条件是在 115°C 下, 反应时间为 5h, 淀粉与吡啶的比例为 1:2。吡啶与淀粉的比例在该反应中起着重要的作用, 对丁二酰基的含量和取代度(DS)的影响非常大, 具体影响见表 1。

表 1 反应时间及吡啶与淀粉比例对 CSS 和 ASS 取代度和丁酰基含量的影响^[9]

Tab.1 Effect of time of reaction and ratio of starch/pyridine on the DS and % succinyl content of CSS and ASS

反应时间/h	CSS 丁酰基含量/%	DS	ASS 丁酰基含量/%	DS
2 ^a	1.08±0.056	0.016±0.002	0.95±0.451	0.015±0.003
3 ^a	2.12±0.026	0.033±0.003	1.00±0.101	0.016±0.013
2 ^b	7.01	0.10	9.12	0.15
3 ^b	9.10	0.15	11.01	0.20

b 是淀粉与吡啶比例为 1:2。a 是淀粉与吡啶比例为 1:1 时; CSS:谷类淀粉丁二酸酯; ASS:苊薯类淀粉丁二酸酯

吡啶可以很好地分散淀粉颗粒, 但不能和淀粉颗粒形成性质均一的溶液, 从而影响反应的产率和取代度。为了能更好的解决这个问题, Fang 等^[10]使用性质均一的氯化锂(LiCl)/二甲基己酰胺(DMAc)溶液作为酰化反应的溶剂, 使淀粉先均匀分散于溶剂中, 形成性质均一的淀粉溶液(氯化锂、二甲基己酰胺和淀粉形成了一个三元复合物), 然后再加入酰化试剂进行反应。由于使用了 LiCl/DMAc 溶液作为酰化反应的溶剂, 反应的效率和取代度都有了很大的提高, 反应的产率基本上都在 90%以上, 甚至对于丁二酸酯来说反应产率可以达到 98%, 反应的取代度也很高, 和理论数据比较接近, 表 2 可以很好的反映这一点。

表 2 淀粉酯化反应的数据^[10]

Tab.2 Data of esterification of starch

试剂	淀粉/试剂[mol]	理论 DS 值	实际 DS 值	产率/%
丁二酰氯	1:3.0	3.0	2.79±0.14	98
	1:1.5	1.5	1.52±0.08	98
	1:0.5	0.5	0.30±0.02	98
辛二酰氯	1:3.0	3.0	2.89±0.13	95
	1:1.5	1.5	1.48±0.05	97
	1:0.5	0.5	0.48±0.02	96
十六酰氯	1:3.0	3.0	3.00±0.15	90
	1:1.5	1.5	1.51±0.06	93
	1:0.5	0.5	0.50±0.02	95
十八酰氯	1:3.0	3.0	2.92±0.17	94
	1:1.5	1.5	1.51±0.06	96
	1:0.5	0.5	0.52±0.02	95

虽然使用有机碱作溶剂可以使淀粉颗粒较均匀地分散于介质中, 并且尽可能少地减少淀粉的降解, 但由于其价格高, 且为有机溶剂, 有悖“环境友好”这一思想。Aburto 等^[3]在无机溶剂存在的条件下, 制备了淀粉辛酸酯。其方法是: 首先将淀粉凝胶化, 然后与甲酸在室温下短时间反应, 生成淀粉甲酸酯, 减少淀粉羟基的数量促使淀粉链在介质中分散, 使剩余的羟基更易接近脂肪酰氯。最后在所需要的温度(105°C)下与辛酰氯反应, 同时通 N₂ 以带走所产生的 HCl,

防止淀粉的酸降解, 反应产生淀粉的甲酸、辛酸混合酯, 随着反应的进行, 由于甲酸酯基团的不稳定性, 反应后期被辛酸酯取代, 形成纯的淀粉辛酸酯。实验研究了甲酸和辛酰氯的浓度、温度和时间对取代度及产率的影响。在上述研究的基础上, Aburto 等^[11]进一步研究了马铃薯淀粉长链脂肪酸酯($C_8 \sim C_{18}$)的制备及性质, 研究了淀粉来源, 链长度对酯化反应的取代度(DS)及产率的影响。重点通过接触角的测量和差示扫描量热(DSC)分析对淀粉酯的憎水性及热稳定性进行了评价。表 3 是链长度对取代度、憎水性、热性质和产率的影响。

表 3 链长度对淀粉酯取代度、憎水性、热性质和产率的影响^[11]

Tab.3 Influence of the chain length on degree of substitution, hydrophobicity, thermal properties and yield

淀粉酯	C_n	DS_n	接触角 q_m°	$T_m^\circ C$	$T_g^\circ C$	产率/%
辛酸酯	8	1.7	72	380	66	89
癸酸酯	10	1.6	80	354	48	84
十二酸酯	12	1.7	85	321	22	76
十四酸酯	14	1.3	95	298	38	63
十六酸酯	16	1.1	100	287	—	59
十八酸酯	18	0.8	102	276	—	52

由表可见, 随着链长度的增加, 虽然淀粉酯的取代度有所降低, 但是淀粉酯与水相之间的接触角却逐渐增大, 说明疏水性随着链长的增加而增加。这主要是由于长脂肪酸链接枝到淀粉上以后, 抵消了大量羟基的亲水质。但是辛酸酯的接触角却比在吡啶作为溶剂中制得的要小, 在吡啶做溶剂合成的淀粉辛酸酯的接触角 $q=87^\circ$ ^[12,13], 然而在甲酸存在下接触角却只有 72° , 原因可能是吡啶可以很好的避免淀粉的酸解而甲酸却会使淀粉酸解, 导致淀粉的聚合度下降, 从而使淀粉酯的憎水性降低, 接触角变小。熔融温度和玻璃化转变温度都随着链长度的增加而减少, 熔融温度降低是由于在多数改性聚糖中缺少结晶性, 而结晶性是决定物质熔融温度和玻璃化转变温度的重要因素。

通过上面对烷基链淀粉脂肪酸酯的制备及影响反应的因素的讨论可以得出如下结论: 在有机相中反应可得到具有较高的取代度和产率的淀粉酯, 而在水溶液中却很难得到同样的结果。虽然如此, 在无有机溶剂的条件下制备淀粉酯仍应该是目前和今后的研究重点。

2 烯基链淀粉脂肪酸酯的制备及性质

淀粉除了可以和烷基链脂肪酸(酐)反应外, 还可以与烯基链脂肪酸(酐)进行酯化反应。对于与烯基链脂肪酸来说, 重点研究了影响酯化反应的因素。对淀粉糊的性质也进行了一定的研究, 重点考察了取代度及剪切速率对糊粘度的影响。

烯基链淀粉脂肪酸酯的制备方法包括湿法、有机相法和干法等。其中湿法工艺中常用的碱是氢氧化钠, 干法工艺中常用的碱是碳酸钠, 而有机相工艺中则一般使用有机碱直接作溶剂, 并且起到催化剂的作用, 也有人使用有机溶剂中加入无机碱(如碳酸钠)。在有机相制备方法中, Khalil 等^[14]通过使用十二烯基丁二酸酐(DSA)在二甲基甲酰胺(DMF)溶液里与西米淀粉进行酯化反应。反应物在 $120^\circ C$ 下反应 5h, 就可以使反应产率达到最大值。图 1 是反应时间和温度对质量百分数增加的影响。

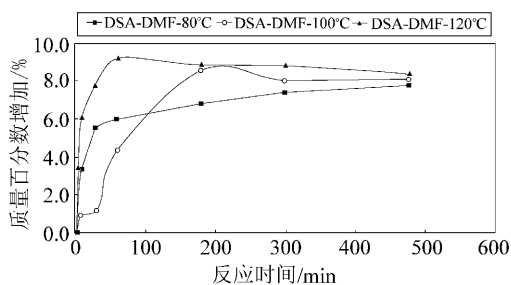
图 1 在各种反应温度下十二烷基丁二酸酐质量百分数的增加^[14]

Fig.1 WPG for 2-dodecen-1-yl succinic anhydride with DMF at various temperatures

有机相法可以使反应很均匀的进行,但由于其成本很高,并且对环境的污染也很大,因此最近几年对其研究并不是很广泛。人们将更多的重点放在湿法工艺,即在水浆体系中对烯基链淀粉酯进行研究。Jeon 等^[15]研究了淀粉与十二烷基丁二酸酐在水浆体系中的酯化反应。实验中发现,当酸酐浓度为 10%时,改变淀粉的浓度对反应效率几乎不产生任何影响,随着淀粉浓度的增加,淀粉的反应效率只有一个非常小的增加;进一步增加淀粉浓度至 65%,反应的效率仍只有 40%,原因可能是由于在该反应中存在酯化与水解两种反应的竞争,浓度的增加也同样会导致水解反应的加速。淀粉与酸酐的比例对取代度和反应效率的影响也是非常显著的(图 2)。

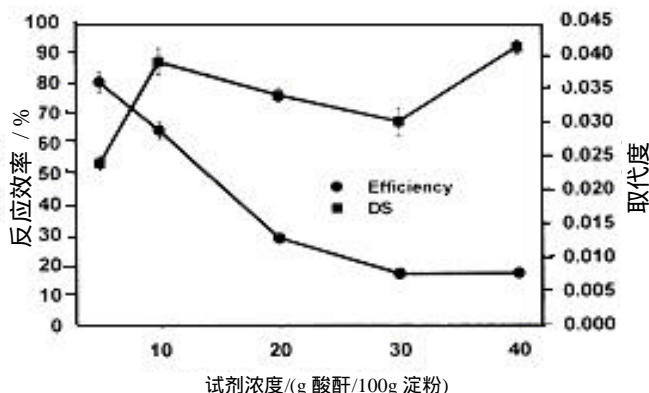
图 2 增加淀粉与酸酐的相对浓度对反应的影响^[15]

Fig.2 Effect of increasing the anhydride concentration(w/w) relative to starch

其它的反应条件如 pH 范围为 8.5~9.0 为反应的最佳 pH,这是因为 pH>9.0 会促使酸酐加速水解反应,而 pH<8.5 就不可能有效的激活淀粉的羟基对酸酐部分的亲核进攻。反应温度为 25~27°C,增加反应温度会增加烯基丁二酸酐在水相中的溶解度,即增加了水解性,但是较高的温度也会增加烯基丁二酸酐分散到淀粉颗粒中的速度,从而引起淀粉颗粒的膨胀进而增加了酯化反应的效率。随着链长度的增加,酯化反应的效率呈现了明显的下降,由 C₈ 时的 78% 下降到 C₁₈ 时的 30% 左右。这主要是由于随着链长度及憎水性的增加将会导致一个很高的油相粘度,致使烯基丁二酸酐分散到水相中及淀粉颗粒中的能力减弱。另外,支链淀粉较大的体积和较高的支化度也阻碍了长链烯基酸酐的分散。这与后来张健等^[16]的研究结果非常吻合。

由于长链烯基酸酐在水中的溶解性不好,为了提高反应效率和缩短反应时间,张健等^[16]采用一种预乳化方法,将酸酐乳化后加入到反应体系中。由图 3 可见,在相同反应时间里,预乳

化的酸酐(曲线 1)所消耗的碱液要远远大于未经乳化的酸酐(曲线 2)所消耗的碱液,说明预乳化的酸酐在淀粉水浆中的反应速率要明显高于未乳化的酸酐。反应 6h 后预乳化的酸酐不再消耗碱液,表明反应已经完成,而未经乳化的酸酐所消耗的碱液仅为预乳化的酸酐消耗碱量的 42%。他们的研究结果与 Jeon 等^[15]的基本一致。

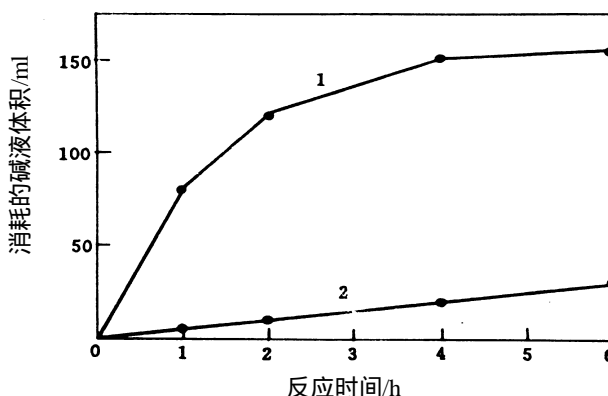
图 3 碱耗量与反应时间的关系^[16]

Fig.3 Plot of caustic consumption vs reaction time

在对淀粉进行乳化后进行酯化反应,淀粉的糊性质就成了一个非常重要的研究内容,在这方面,国内的报道比较多。黄强等^[17]就对十二烯基琥珀酸淀粉酯(SSDS)的糊粘度特性进行了研究。表 4 和图 4 分别是取代度和剪切速率对糊粘度的影响。

表 4 不同取代度的淀粉酯的表观粘度^[17]

Tab.4 Paste viscosity of starch esters with various degree of substitution

DS _n	0	0.0095	0.0271	0.0335	0.0339
表观粘度 30° C/Pa·s	48	1250	1380	1400	1500
表观粘度 55° C/Pa·s	40	750	890	900	1000

恒定剪切速率(10τ/min)下测定

从表 4 可以看出,在相同剪切速率下,淀粉酯的取代度越高,其表观粘度就越高,这表明表观粘度与淀粉分子中引入的烯基丁二酰基的数量有关,烯基丁二酰基引入淀粉分子链改变了淀粉分子链的构象和结构,并增加了淀粉分子链的支化度,随着取代度的增加,空间位阻作用加强,分子在剪切作用下移动更困难,表观粘度也就越大^[18]。

由图 4 可以看出,随着剪切速率的增加,SSDS 表观粘度呈急剧递减的趋势,出现剪切稀化现象,具有假塑性流体的特征。从图中还可以看出,淀粉经 DDSA 酯化后,表观粘度比原玉米淀粉增加很大。对此现象,陈克复和 Peterlin 有相似的解释:在淀粉糊静止时,分子支链段增加引起初粘度的增大;随着剪切速率的逐渐增加,分子顺向剪切方向使粘度减少^[19, 20]。

从上面的讨论可以看出,烯基链淀粉酯的制备在有机相中和水相中的反应趋势和烷基链淀粉酯的制备基本一致,目前存在的最大问题是如何解决高浓度的烯基酸酐很难取得高的效率,而低浓度的烯基酸酐又不能满足疏水衍生物对取代度的要求的矛盾

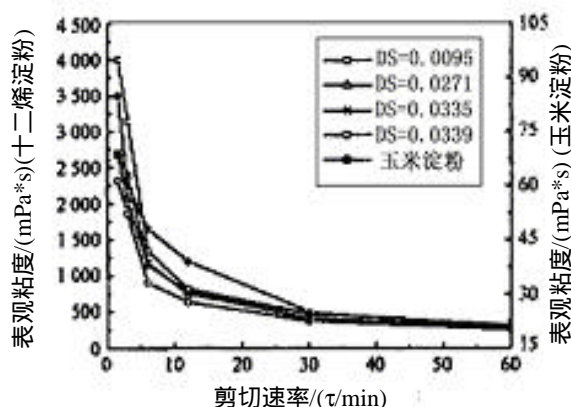
图 4 剪切速率对糊粘度的影响^[17](3%, 55°C)

Fig.4 Effect of mechanical shear velocity on paste viscosity(3%, 55°C)

3 其它淀粉酯的制备及性质

除了上面提到的脂肪族淀粉酯，芳香族淀粉酯也受到了人们的关注。Thakore 等^[21]通过邻苯二甲酸酐使淀粉转化成憎水性的淀粉衍生物。这样得到的淀粉邻苯二甲酸酯表现出了较高的结晶性质和很高的熔点，另外，脂肪族三元酸也被用来作为淀粉的酯化试剂。Wing 等^[22]使用柠檬酸与淀粉酯化反应制备了有离子交换能力的淀粉柠檬酸酯。Khalil 等^[23]研究了淀粉在无机酸或无机酸盐存在的条件下与尿素发生酯化反应，使用的酸是磷酸、硝酸和硫酸，无机盐有硫酸铵、硝酸铵、氯化铵和硫酸镁。其中无机酸在反应中起两种作用，首先，它可以阻止淀粉氨基甲酸酯的氨基与邻近的氨基或羟基的进攻，从而减少了交联反应的发生；另一方面，它可以使淀粉分子通过水解而降解，降低了分子尺寸，从而提高了溶解性。

4 总结

通过对淀粉脂肪酸酯的制备及性质可以看出，淀粉脂肪酸酯的性质取决于脂肪酸酯基团的性质、取代度等因素。淀粉经脂肪酸酯化后，改善了其亲水性能，提高了其热稳定性。另外，淀粉脂肪酸酯的糊性质与原淀粉相比也有了明显的提高，显示了良好的稳定性。随着淀粉改性方法的不断完善，相信在不久的将来，淀粉的酯化改性必会取得突破性的进展，并使其应用拓展到新的领域。

参考文献

- [1] 张力田. 变性淀粉. 广州:华南理工大学出版社, 1992: 1~6.
- [2] L Averous, C Fringant, L Moro. Starch/Stärke, 2001, 53:368~371.
- [3] J Aburto, I Alic, E Borredon et al. Starch/Stärke, 1999,51(4):132~135.
- [4] D Bikiaris, E Pavidou, J Prinios. Polym. Degrad. and Stab., 1998,60:437~447.
- [5] T Hideyuki. WO:96 27,616, 1996
- [6] C Rivard. Enzym. Microb. Technol., 1995,17(9):848~852.
- [7] S Thieaud, J Aburto, I Alric et al. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 65:705~721.
- [8] D Bikiaris, J Aburto, I Alric et al. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71: 1089~1100.
- [9] P N Bhandari, R S Singhal. Carbohydrate Polymer, 2002, 47:277~283.
- [10] J M Fang, P A Fowler, J Tomkinson et al. Carbohydrate Polymer, 2002, 47:245~252.

- [11] J Aburto, H Hamalili et al. *Starch/Stärke*, 1999, 51(8-9):302~307.
- [12] S Thiebaud, J Aburto, I Alric et al. *J Appl . Polym. Sci.*, 1997, 65:705~721.
- [13] J Aburto, S Thiebaud, I Alric et al. *Carbohydrate Polymer*, 1997, 34:101~112.
- [14] H P S Abdul, W C Chow, H D Rozman et al. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 2001, 40(3): 249~263.
- [15] Y S Jeon , C Ichon, A Viswanathan et al. *Starch/Stärke*, 1999, 51(2-3):90~93.
- [16] 张 健, 韩孝族. *应用化学*, 2001, 18(9):749~751.
- [17] 黄 强 等. *华南理工大学学报*, 2001, 29(12):42~45.
- [18] 许元泽. *高分子结构流变学*. 成都:四川教育出版社,1988.
- [19] 陈克复 等. *食品流变学及其测量*. 北京:轻工业出版社, 1989: 53~56, 292~310.
- [20] H.A.巴勒斯(著). 吴大诚, 古大治(译). *流变学导引*. 北京:中国石化出版社,1986: 1~22.
- [21] I M Thakore, S Desai, Sarawade et al. *European Polymer Journal*, 2001, 37:151-160.
- [22] R E Wing, I L Peoria. *Starch/Stärke*, 1996, 48(7-8):275~279.
- [23] M I Khalil, S Farag, A A Aly et al. *Carbohydrate Polymer*, 2002, 48:255~261.