

羧甲基淀粉干法制备工艺*

张 慧¹ 侯汉学¹ 董海洲¹ 邱立忠² 王希功²

(山东农业大学食品科学与工程学院,泰安 271018) (山东诸城兴贸玉米开发有限公司,诸城 262200)

摘 要 采用干法制备了羧甲基淀粉,研究了各反应因素对羧甲基淀粉取代度和 CH_2ClCOOH 反应效率的影响,并以取代度为指标,利用二次通用旋转试验建立了相应的回归方程,确定了其最佳工艺参数为: NaOH 与 CH_2ClCOOH 摩尔比为 3.2,反应体系水的质量分数为 20%,反应温度为 66°C ,反应时间为 3.7 h。当 CH_2ClCOOH 与淀粉摩尔比为 0.4 时,取代度可达 0.35。

关键词 羧甲基淀粉 取代度 反应效率 干法工艺

羧甲基淀粉(carboxymethyl starch),简称 CMS,是淀粉在碱性条件下与 CH_2ClCOOH 或其钠盐起醚化反应生成的一种能溶于冷水的高分子电解质。羧甲基淀粉的化学结构、性质及功能均与羧甲基纤维素(CMC)相似,由于近年来 CMC 供应日趋紧张且价格昂贵。因此,在某些领域 CMS 正逐步取代 CMC,而且还在不断开发新的用途,开发应用前景广阔^[1]。

在国外,其应用领域已涉及食品、医药、造纸、纺织、印染、石油、日化等行业,是一种重要的淀粉衍生物^[2]。我国在 1980 年代中期开始研制羧甲基淀粉,目前国内 CMS 生产大多采用水溶法与有机溶剂法^[4~6]。水溶法生产副反应严重,反应效率低,成本高,能耗大,产品质量差;有机溶剂法生产工艺及设备较复杂,成本高,应用受到一定限制。而干法制备工艺溶剂加入少、污染小、流程短、能耗低、设备简便,并且,干法生产大大提高了反应效率,可以制备高取代度变性淀粉,从而拓宽变性淀粉的应用领域^[6,7]。本文对干法制备羧甲基淀粉的影响因素及工艺参数进行了研究,旨在为生产实践提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

1.1.1 试验材料

玉米淀粉:工业品,诸城兴贸玉米开发有限公司提供; NaOH 、 CH_2ClCOOH 、无水乙醇、甲醇、 HCl 均为分析纯。

1.1.2 试验仪器

AY220 电子分析天平,日本岛津公司;仪表恒温水浴锅,黄骅市卸甲综合电器厂;SHZW-C 型循环水

式多用真空泵,河南巩义市英峪仪器厂;pHS-25 酸度计,上海伟业仪器厂;干法反应釜,自制。

1.2 试验方法

1.2.1 试验反应机理^[7]

羧甲基淀粉的制备是利用淀粉分子葡萄糖残基上 C_2 、 C_3 和 C_6 上的羟基所具有的醚化反应能力,与 CH_2ClCOOH 在 NaOH 的碱性环境中发生 $\text{S}_\text{N}2$ 双分子亲核取代反应,反应分两步进行:

第 1 步为碱化反应, $\text{ROH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{RONa} + \text{H}_2\text{O}$ (1)

NaOH 的作用是使葡萄糖残基上羟基变为负氧离子,提高其亲核性,并使淀粉颗粒膨胀,利于反应试剂渗透到淀粉颗粒内部。

第 2 步为醚化反应, $\text{RONa} + \text{CH}_2\text{ClCOOH} \rightarrow \text{ROCH}_2\text{ClCOONa} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (2)

同时, NaOH 还可与 CH_2ClCOOH 发生下列副反应, $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{COONa} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (3)

1.2.2 样品制备

将定量淀粉与固体 NaOH 加入反应釜中,充分搅匀后以喷雾方式加入一定量的水,进行碱化反应。碱化一定时间后,将固体状 CH_2ClCOOH 加入反应釜,在醚化温度下反应一定时间,反应结束后冷至室温,干燥、粉碎,得羧甲基淀粉产品。

1.2.3 取代度的测定(酸化法)^[7]

准确称取 0.5 g 样品,置于 50 mL 小烧杯中,加入 2 mol/L HCl 溶液 40 mL,用电磁搅拌器搅拌 3 h,过滤,再加体积分数 80% 的甲醇溶液,洗涤酸化后的样品至洗涤液中不含氯离子。用 0.1 mol/L 的 NaOH 标准溶液 40 mL 溶解,在微热条件下,使溶液呈透明状,立即用 0.1 mol/L 的标准 HCl 溶液反滴至酚酞指示剂的红色刚退去,记录所消耗的 HCl 标准溶液的

第一作者:硕士研究生(董海洲教授为通讯作者)。

* 国家“十五”重大科技专项课题资助(No. 2001BA501A19)

收稿时间:2004-10-13,改回时间:2004-11-29

体积。取代度(DS)按下式计算:

$$DS = \frac{0.162 A}{1 - 0.058 A}$$

$$A = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH} - V_{HCl} C_{HCl}}{m} \times 100\%$$

式中: A , 中和 1 g 酸式羧甲基淀粉所消耗的 NaOH 的毫摩尔数; V_{NaOH} , 加入的 NaOH 标准溶液的体积, mL; V_{HCl} , 滴定过量的 NaOH 标准溶液消耗的 HCl 标准溶液的体积, mL; C_{NaOH} , NaOH 标准溶液的浓度, mol/L; C_{HCl} , HCl 标准溶液的浓度, mol/L; m , 用于测定的酸式羧甲基淀粉的质量, g; 0.162, 淀粉的失水葡萄糖单元的毫摩尔数; 0.058, 失水葡萄糖单元中一个羟基被羧甲基取代后, 失水葡萄糖单元毫摩尔质量的净增值。

1.2.4 反应效率的计算^[8]

反应效率, 简称为 RE, 即反应物的利用率。反应效率按下式计算:

$$RE = \frac{N}{N_0} \times 100\%$$

式中: N , 参加反应的 $CH_2ClCOOH$ 摩尔数; N_0 , 加入的 $CH_2ClCOOH$ 摩尔数。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 NaOH 与 $CH_2ClCOOH$ 摩尔比值对取代度和反应效率的影响

固定 $CH_2ClCOOH$ 与淀粉摩尔比值为 0.27, 反应体系中水的质量分数为 17%, 醚化温度 60℃、醚化时间 3 h 为试验条件, 对 NaOH 与 $CH_2ClCOOH$ 之摩尔比值对取代度和反应效率的影响进行了研究, 结果见图 1。

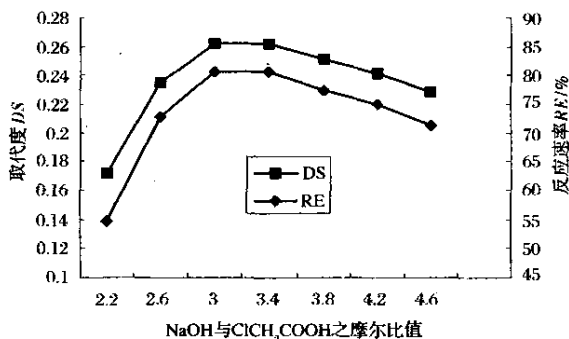


图1 NaOH 与 $CH_2ClCOOH$ 之比值对取代度和反应效率的影响

由图 1 可知, 随着 NaOH 用量的增加, 取代度和

反应效率均逐渐升高, 在 NaOH 与 $CH_2ClCOOH$ 摩尔比值达到 3.0 后开始下降。这是因为在淀粉的羧甲基化反应过程中, 随着碱量增加, NaOH 分子能更快的渗入淀粉颗粒的无定型区和晶格之间, 破坏淀粉分子间的氢键, 使晶格间距增大、变形或发生破坏, 淀粉颗粒膨胀, 与淀粉分子中羟基的作用机会增多, 生成的淀粉钠盐增加, 从而提高醚化反应的活性和 $CH_2ClCOOH$ 的利用率, 使取代度和反应效率提高。但当进一步增加碱用量时, 过量的碱将导致副反应速度加快, 并且, 碱浓度过高时, 在淀粉颗粒表面可形成胶化层, 阻止了 $CH_2ClCOOH$ 渗透到淀粉颗粒中, 导致取代度、反应效率下降。因此 NaOH 与 $CH_2ClCOOH$ 摩尔比值选择 3.0 较合适。

2.1.2 $CH_2ClCOOH$ 加入量对取代度和反应效率的影响

固定体系中水的质量分数为 17%, NaOH 与 $CH_2ClCOOH$ 摩尔比值为 3.0, 醚化温度 60℃, 醚化时间 3 h 为试验条件, 对 $CH_2ClCOOH$ 的加入量对取代度和反应效率的影响进行了研究, 结果见图 2。

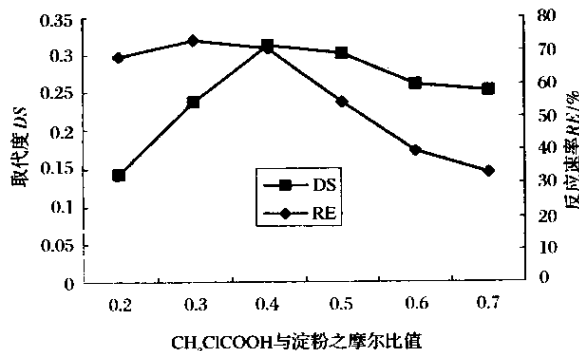


图2 $CH_2ClCOOH$ 加入量对取代度和反应效率的影响

由图 2 可知, 在 $CH_2ClCOOH$ 用量增加时, 取代度的变化趋势为先升高后降低, 反应效率的总趋势是逐渐降低的。在 $CH_2ClCOOH$ 与淀粉的摩尔比值为 0.4 时取代度达到最高, 在比值为 0.3 时反应效率达到最高。分析其原因, 一方面由于 $CH_2ClCOOH$ 用量增加, 淀粉分子周围可利用的 $CH_2ClCOOH$ 分子增多, 因而羧甲基化程度大, 取代度增加; 另一方面, 随着 $CH_2ClCOOH$ 的增加, 加剧了副反应的进行, 增大了形成羟基乙酸钠的几率, 因此反应效率下降。综合考虑产品成本与产品对取代度的要求, $CH_2ClCOOH$ 与淀粉的摩尔比值定为 0.4。

2.1.3 醚化温度对取代度和反应效率的影响

固定体系中水的质量分数为 17%, $CH_2ClCOOH$

与淀粉摩尔比值为 0.4, NaOH 与 CH_2ClCOOH 摩尔比值为 3.0, 醚化时间 3 h 为试验条件, 对醚化温度对取代度和反应效率的影响进行了研究, 结果见图 3。

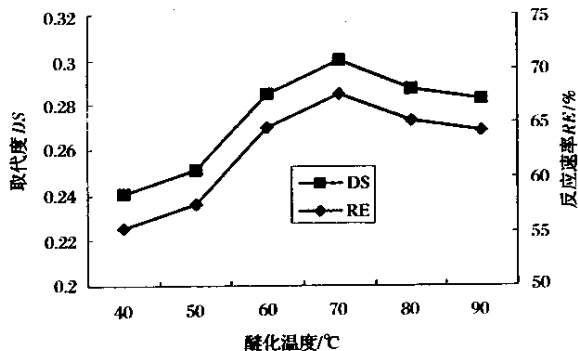


图3 醚化温度对取代度和反应效率的影响

由图3可知, 随醚化温度的升高, 取代度和反应效率的变化趋势为先上升后下降, 在70℃时取代度及反应效率均达到最高。这可能是因为, 在一定反应温度范围内, 温度的升高有利于淀粉颗粒的膨胀和提高离子及反应试剂的流动性, 使NaOH和 CH_2ClCOOH 容易渗透到淀粉颗粒中, 提高羧甲基化反应速度, 但温度过高淀粉易降解、糊化, 副反应加剧, 并且体系发粘, 操作困难, 取代度和反应效率均下降。同时发现, 温度过高产品色泽发黄。考虑到对产品取代度、反应效率的要求及对产品外观品质的要求, 最佳醚化温度为70℃。

2.1.4 醚化时间对取代度和反应效率的影响

固定体系中水的质量分数为17%, CH_2ClCOOH 与淀粉摩尔比值为0.4, NaOH与 CH_2ClCOOH 摩尔比值为3.0, 醚化温度70℃为试验条件, 对醚化时间对取代度和反应效率的影响进行了研究, 结果见图4。

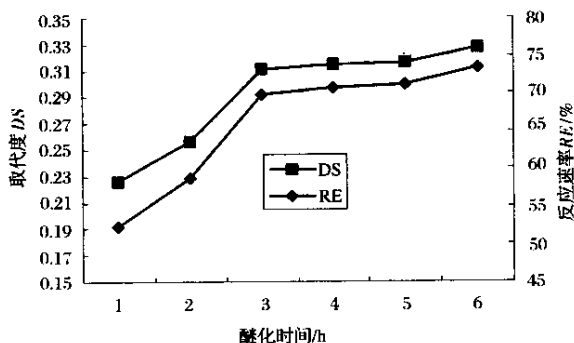


图4 醚化时间对取代度和反应效率的影响

由图4可知, 随醚化时间的延长, 取代度和反应效率皆增大, 当反应的时间为3 h时, 取代度和反应

效率分别为0.31、69.9%, 反应时间超过3 h后取代度和反应效率增加缓慢。这是因为随着醚化时间的增加, 各反应物间的接触时间增加, 羧甲基化反应程度提高, 因而取代度、反应效率提高, 但反应达到一定时间后, 反应基本趋于平衡, 随着反应时间的继续延长, 取代度与反应效率的变化不大, 故醚化反应时间以3 h为宜。

2.1.5 体系含水量对取代度和反应效率的影响

以 CH_2ClCOOH 与淀粉摩尔比值为0.4、NaOH与 CH_2ClCOOH 摩尔比值为3.0、醚化温度70℃、醚化时间3 h为试验条件, 对体系含水量对产品取代度和反应效率的影响进行了研究, 结果见图5。

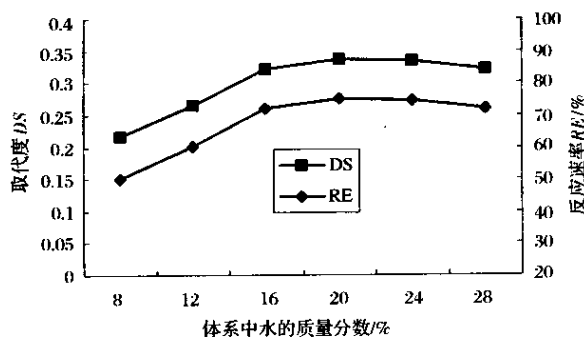


图5 体系含水量对取代度和反应效率的影响

由图5可知, 随着体系含水量的增加, 取代度和反应效率呈现先升高后降低的趋势, 在体系含水量为20%时, 取代度和反应效率均达到最大。固体状NaOH和 CH_2ClCOOH 分子不易渗入不含水的淀粉团粒内部, 但易渗入水合后的淀粉颗粒内部, 水是淀粉碱化溶胀和羧甲基化反应的介质, 一定的含水量有利于淀粉颗粒的溶胀和反应的进行。从碱化过程的化学平衡方程式来看, 体系内水的含量越少, 平衡向右移动, 淀粉与NaOH生成的活性中心数目越多, 结晶结构破坏得越充分。过少的含水量会影响碱和羧甲基化试剂向淀粉内部的渗透, 从而影响反应和产品的均一性, 但含水量过大, 加速了副反应的进行, 使淀粉糊化、降解, 反应体系发粘, 反应难以进行, 导致取代度和反应效率降低, 所以体系含水量必须控制在一定范围之内。这也是水溶法工艺不能制得高取代度产品的原因, 干法反应的特点就是通过控制反应体系含水量, 使反应物保持在未糊化状态下进行固相反应, 从而显著提高反应效率, 生产高取代度的产品。

2.2 二次通用旋转试验设计

根据前期单因素试验结果可知, 反应各因素对羧

甲基淀粉的干法合成均有影响,故采用四因子二次通用旋转试验设计,统计分析干法制备羧甲基淀粉的工艺参数对产品最终指标的影响,并确定最佳工艺参数。根据产品要求固定 CH_2ClCOOH 与淀粉摩尔比值为 0.4,选择 NaOH 与 CH_2ClCOOH 摩尔比值 (X_1)、体系含水量 (X_2)、醚化温度 (X_3)、醚化时间 (X_4) 作为试验因素,以取代度 (Y) 为指标,四因子二次通用旋转试验设计的因子水平编码表(见表 1)和试验设计及结果表(见表 2)。

表 1 因子水平编码表

编码值	因 子			
	X_1	X_2	X_3	X_4
2	4.2	0.24	80	4
1	3.7	0.21	72	3.5
0	3.2	0.18	64	3
-1	2.7	0.15	56	2.5
-2	2.2	0.12	48	2

表 2 试验计划及结果表

试验号	X_1	X_2	X_3	X_4	Y
1	1	1	1	1	0.339 7
2	1	1	1	-1	0.316 0
3	1	1	-1	1	0.323 5
4	1	1	-1	-1	0.301 6
5	1	-1	1	1	0.279 0
6	1	-1	1	-1	0.277 1
7	1	-1	-1	1	0.268 3
8	1	-1	-1	-1	0.263 3
9	-1	1	1	1	0.334 8
10	-1	1	1	-1	0.334 7
11	-1	1	-1	1	0.330 6
12	-1	1	-1	-1	0.327 8
13	-1	-1	1	1	0.308 9
14	-1	-1	1	-1	0.302 9
15	-1	-1	-1	1	0.303 7
16	-1	-1	-1	-1	0.302 3
17	2	0	0	0	0.262 4
18	-2	0	0	0	0.293 4
19	0	2	0	0	0.334 2
20	0	-2	0	0	0.251 6
21	0	0	2	0	0.309 5
22	0	0	-2	0	0.299 0
23	0	0	0	2	0.344 7
24	0	0	0	-2	0.318 5
25	0	0	0	0	0.343 0
26	0	0	0	0	0.353 3
27	0	0	0	0	0.344 6
28	0	0	0	0	0.347 3
29	0	0	0	0	0.346 6
30	0	0	0	0	0.347 7
31	0	0	0	0	0.342 9

2.2.1 回归方程

根据试验结果,通过统计分析,建立了干法制备羧甲基淀粉的取代度与各影响因素之间的回归方程:

$$Y = 0.346\ 485\ 5 - 9.966\ 668^{-3} X_1 + 1.868\ 334^{-2} X_2 + 0.003\ 875 X_3 + 0.004\ 8 X_4 + 5.187\ 493^{-3} X_1 X_2 + 2.387\ 505^{-3} X_1 X_3 + 7.125\ 028^{-4} X_2 X_3 + 0.002\ 637\ 5 X_1 X_4 + 2.137\ 499^{-3} X_2 X_4 + 3.750\ 436^{-5} X_3 X_4 - 1.602\ 557^{-2} X_1^2 - 1.352\ 558^{-2} X_2^2 - 9.438\ 068^{-3} X_3^2 - 2.600\ 581^{-3} X_4^2$$

对回归方程进行失拟检验 (F_1)、拟和检验 (F_2):

对于方程 Y ,失拟检验 $F_1 = 3.796\ 368 < F_{0.05}(10, 6) = 4.06$,差异不显著,拟合检验 $F_2 = 50.684\ 99 > F_{0.01}(14, 16) = 3.45$,差异极显著。失拟检验不显著,说明没有不可忽视的因子存在对响应值产生影响,此回归方程足以反映试验中产品指标的变化。拟和检验显著说明此方程在本试验中有意义。

2.2.2 最佳工艺参数的确定及试验验证

对于方程 Y 进行主成分分析,特征根均为负值,根据设计原理可知 Y 有最大值。从理论上讲可以找到某一参数组合,使得产品的取代度达到最大值。通过计算机对 Y 的优化,得到了使 Y 有最大值的组合: $X_1 = -0.068$ (NaOH 与 CH_2ClCOOH 摩尔比值为 3.17), $X_2 = 0.779$ (反应体系含水量为 20.3%), $X_3 = 0.228$ (醚化温度为 65.8℃), $X_4 = 1.21$ (醚化时间为 3.65 h),取代度 $Y_{\max} = 0.357$ 。

按最佳工艺参数进行验证试验,平均取代度为 0.351,与预测值差异为 1.5%,说明回归方程与实际吻合较好,能够较真实反映羧甲基淀粉干法合成中的内在规律。

实际值虽未达到理论值 0.357,但明显高于其他工艺参数的取代度,因此认为此优化工艺参数可行。为了操作方便和减少误差,确定将最佳工艺条件确定为: NaOH 与 CH_2ClCOOH 摩尔比值为 3.2,反应体系含水量为 20%,反应温度为 66℃,反应时间为 3.7 h。

3 结 论

(1) CH_2ClCOOH 加入量、 NaOH 与 CH_2ClCOOH 摩尔之比、体系总含水量、反应温度、反应时间等反应因素对羧甲基淀粉的干法制备的取代度与反应效率均有一定影响。

(2) 通过四因子二次通用旋转设计建立了干法制备羧甲基淀粉的取代度与各影响因素之间的回归方程为: $Y = 0.346\ 485\ 5 - 9.966\ 668^{-3} X_1 + 1.868$

$$334^{-2}X_2 + 0.003\ 875X_3 + 0.004\ 8X_4 + 5.187\ 493^{-3}X_1X_2 + 2.387\ 505^{-3}X_1X_3 + 7.125\ 028^{-4}X_2X_3 + 0.002\ 637\ 5X_1X_4 + 2.137\ 499^{-3}X_2X_4 + 3.750\ 436^{-5}X_3X_4 - 1.602\ 557^{-2}X_1^2 - 1.352\ 558^{-2}X_2^2 - 9.438\ 068^{-3}X_3^2 - 2.600\ 581^{-3}X_4^2$$

(3) 确定出干法制备羧甲基淀粉的最佳工艺参数为: NaOH 与 CH_2ClCOOH 摩尔比值为 3.2, 反应体系水的质量分数为 20%, 反应温度为 66°C , 反应时间为 3.7 h。当 CH_2ClCOOH 与淀粉摩尔比值为 0.4 时, 取代度达 0.35。

(4) 以玉米淀粉为原料, 采用干法制备的羧甲基淀粉能达到中等取代度羧甲基淀粉产品的标准, 该法反应效率高, 操作简便, 污染小, 可应用于生产。

参 考 文 献

1 张力田. 变性淀粉 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1999

- Hassan E A, Salama J Y. Synthesis and study of polyacids from soluble starch and chloroacetic acids [J]. Starch, 1982, 34: 375 ~ 379
- Hebish A. Chemical Factors affecting preparation of carboxymethyl starch [J]. Starch, 1988, 40: 147 ~ 150
- 武宗文. 羧甲基淀粉生产应用现状及发展方向 [J]. 郑州粮食学院学报, 1998(6): 82 ~ 86
- 徐文烈, 梁 晖, 卢 江. 淀粉的羧甲基化研究 [J]. 中国胶粘剂, 2000, 10(5): 25 ~ 28
- 伍琨贤, 李敏谊, 杨小双. 半干法合成崩解剂羧甲基淀粉及其性能研究 [J]. 精细化工, 1997(14): 14 ~ 17
- 张友松. 变性淀粉生产与应用手册 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001
- Kyler R W, Klug E D, Floyd D. Determination of degree of substitution of sodium carboxymethylcellulose [J]. Anal Chem, 1947: 19 ~ 24

Study on Dry Preparation of Carboxymethyl Starch

Zhang Hui¹ Hou Hanxue¹ Dong Haizhou¹ Qiu Lizhong² Wang Xigong²

¹(Department of Food Science and Engineering, Shandong Agriculture University, Taian, 271018, China)

²(Shandong Zhucheng Xingmao Corn Developing CO., LTD. Zhucheng, 262200, China)

ABSTRACT The carboxymethyl starch was dry prepared. The effect of 5 factors have been studied in a systematic way, and by using quadratic general rotary experiment design, the regression equation of the degree of substitution with factors was established. The optimum technology conditions were confirmed as follows: the NaOH/ CH_2ClCOOH ratio being 3.2, the water content being set as 20%, reaction temperature being at 66°C , 3.7 h for reaction time. When the CH_2ClCOOH /starch ratio is 0.4, the degree of substitution is up to 0.35.

Key words carboxymethyl starch, degree of substitution, dry preparation

行业动态

燕京投资 1 亿元 RMB 在佛山建厂

日前, 燕京啤酒发布公告宣布, 为了进一步实施燕京啤酒在全国市场的战略布局, 燕京啤酒决定投资 7 500 万元人民币与北京(企业)啤酒有限公司在广东佛山南海区合资设立广东燕京啤酒有限公司。

2004 年 12 月 10 日, 燕京啤酒股份有限公司和北京(企业)啤酒有限公司在京签署《关于合资经营广东燕京啤酒有限公司合同》。据悉, 合资公司注册资本为 1 亿元, 其中燕京啤酒出资 7 500 万元, 持股比例为 75%, 北京(企业)啤酒有限公司出资 2 500 万元, 持股比例为 25%。由于北京企业通过北京燕京啤酒有限公司间接持有燕京啤酒 55% 的股权, 且燕京啤酒与北京企业的法人代表为同一人, 因此, 本次交易行为构成关联交易。

自 1999 年以来, 燕京啤酒一直没有停止对外扩张的步伐。此次燕京在广东佛山建厂, 燕京啤酒高层解释主要有 3 个原因: 一是佛山提供了很好的投资环境; 二是佛山经济发达, 消费水平高, 啤酒销售市场好; 三是从全国布局来看, 燕啤在山东、浙江、福建等沿海地区都设了厂, 唯独广东仍然是空白, 需要靠北京总部生产的啤酒长途运输。因此, 新公司成立后, 一期工程计划年产 10 万 t 燕京啤酒, 提供给华南地区市场, 预计 2005 年 6 月投产。