

对苯二甲酰氯交联酯化淀粉的制备及性质研究

梁逸超, 郭陈峰, 张本山

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 以对苯二甲酰氯为交联剂, 玉米淀粉为原料, 研究了交联酯化玉米淀粉的醇相制备方法及产品性质。通过单因素实验优化对苯二甲酰氯交联酯化淀粉的制备工艺, 以及利用现代分析仪器傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 及布拉班德粘度仪对制备的成品进行了微观表征, 检测对苯二甲酰氯交联酯化淀粉的透光率和抗盐性等理化性质, 为对苯二甲酰氯交联酯化淀粉的研究提供理论基础。实验发现: 红外光谱 (IR) 显示 1570 cm^{-1} 附近出现了苯环的特征吸收峰, 证明交联淀粉上成功引入了苯环。XRD 图谱显示交联淀粉与原淀粉同属 A 型结构, 但交联淀粉的结晶度降低的幅度很小, 说明交联反应对淀粉颗粒整体结构有所影响, 但没有对结晶区和亚结晶区造成严重的破坏。最佳制备工艺条件为对苯二甲酰氯用量为淀粉干基质量的 5%, 氢氧化钠用量为淀粉干基质量的 4%, 反应温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 7 h。

关键词: 交联淀粉; 对苯二甲酰氯; 制备工艺

文章编号: 1673-9078(2017)12-120-128

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.12.020

Preparation and Properties of Terephthaloyl Chloride Cross-linked Esterified Starch

LIANG Yi-chao, GUO Chen-feng, ZHANG Ben-shan

(School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The preparation method and the product properties of cross-linked esterified corn starch were studied by using terephthaloyl chloride as the crosslinking agent. Single factor experiment was used to optimize the preparation of terephthaloyl chloride cross-linked esterified starch, and the fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and brabender viscometer were used for the characterization of the prepared products. The physicochemical properties of terephthaloyl chloride cross-linked esterified starch such as light transmittance and salt resistance were measured, providing a theoretical basis of the study on terephthaloyl chloride cross-linked esterified starch. The results of infrared absorption spectrum (IR) showed that the characteristic absorption peak appeared at around 1570 cm^{-1} was attributed to benzene ring, which indicated that the benzene ring was successfully introduced on the cross-linked starch. XRD spectrum showed that crosslinked starch and original starch belonged to A-type structure, and the crystallinity of crosslinked starch decreased slightly, which indicated that crosslinking reaction had an effect on the overall structure of the starch granules. In addition, the crosslinking reaction did not cause serious damage to the crystalline and subcrystalline regions. The optimum preparation conditions were as follows: amount of terephthaloyl chloride 5% of dry starch, amount of sodium hydroxide 4% of dry starch, reaction temperature $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, reaction time 7 h.

Key words: cross-linked starch; terephthaloyl chloride; preparation technology

交联改性是一种常用的改性手段, 其改性原理是官能团与葡萄糖单元的醇羟基发生反应, 利用化学键如酯键实现分子链之间的连接, 使糖链不容易断裂。当淀粉糊液受到外界因素影响使温度改变或者 pH 变化时, 氢键很容易受到破坏, 粘度变化率很大; 而交

收稿日期: 2017-03-08

基金项目: 广州市对外科技合作项目 (201508030020)

作者简介: 梁逸超 (1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 功能碳水化合物化学材料理论与技术

通讯作者: 张本山 (1964-), 男, 副教授, 研究方向: 功能碳水化合物化学材料理论与技术

联淀粉颗粒受到网状结构的束缚, 形态相对稳定, 不会过量吸收水分使膨胀程度过大, 而且破碎的数量也会相对减少, 粘度很稳定, 所以交联淀粉热稳定性良好以及对强酸、强碱的耐受性较强^[1]。制备交联淀粉的常用条件是: 将淀粉配成淀粉乳, 加热至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 调节 pH 中性到适当的碱性。通常为了促进反应的进行可加入适量的碱, 但反应相的碱性不宜过大, 否则会使淀粉胶溶或膨胀, 影响反应的进行^[2]。杨小玲等使用戊二醛和 TDI 对低取代氧化淀粉进行交联, 得到交联氧化淀粉^[3]; 杨光等使用多聚磷酸钠制备交联淀粉, 发现成品的冻融稳定性较好, 通过单因

素实验及正交实验,优化多聚磷酸钠为交联剂制备交联淀粉的工艺条件^[4];徐忠等以三偏磷酸钠为交联剂,对玉米淀粉进行轻度交联,制备得到交联玉米淀粉,通过正交实验得到最佳制备工艺^[5]。杨小玲等以酶解淀粉和苯甲酰氯为原料,制备苯甲酸淀粉酯,通过单因素实验优化制备工艺,确定了最佳合成条件:活化淀粉用量 2.0 g,苯甲酰氯用量 3.0 mL,吡啶用量 2.0 mL,反应温度 55 ℃,反应时间 5 h^[6]。尹箜等使用季铵型阳离子淀粉淀粉,以苯甲酰氯作为酯化剂,制备季铵型阳离子淀粉苯甲酸酯,苯甲酰基取代度为 0.55,反应效率为 55%^[7]。对苯二甲酰氯交联酯化淀粉未见文献报道。

在制备交联淀粉的过程中,不同的交联剂用量,氢氧化钠用量,反应时间和反应温度对交联淀粉的性质会产生很大的影响,所得到的交联淀粉也拥有不同的交联度,低程度交联淀粉峰值粘度、冷糊粘度及稳定性都优于原淀粉;而高交联程度交联淀粉在高温下糊化程度低,没有明显粘度,不适于应用食品工业。低交联程度交联淀粉不仅具有高的峰值粘度和冷糊粘度,且具有很好耐高温、耐酸和抗剪切能力,可作为增稠剂和稳定剂广泛应用于食品工业,如罐头、果馅、布丁、色拉调味料及冷冻食品等。

本实验采用玉米淀粉作为原料,对苯二甲酰氯作为交联剂,以交联度为指标,以交联剂用量、pH 值、反应时间和反应温度作为四个变量,进行单因素实验和正交实验优化制备工艺。对所制备的交联淀粉使用红外光谱仪、X 射线衍射仪、扫描电镜和 Brabender 粘度测定仪进行性质表征。此外,对交联淀粉的透明度和抗盐性进行测定,为对苯二甲酰氯交联淀粉的进一步研究提供理论基础。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与设备

玉米淀粉(吉林中粮生化能源销售有限公司);对苯二甲酰氯(广州市天晋贸易有限公司);95%乙醇(国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(天津市福晟化学试剂厂);盐酸(天津市福晟化学试剂厂);氯化钠(江苏强盛功能化学股份有限公司);溴化钾(江苏强盛功能化学股份有限公司)。

J2000B 电子天平(上海梅特勒有限责任公司);D/max 2200 VPC 粉末 X 射线衍射仪(日本);BRUKER VECTOR-33 型傅里叶变换红外谱仪(德国);FEI QUANTA-400 型扫描电子显微镜(美国);TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公

司);Brookfield DV-I Prime 旋转粘度仪(美国);CS101-AB 型电热鼓风干燥箱(重庆实验设备厂)。

1.2 交联淀粉的制备

用电子天平称量 100 g 原玉米淀粉样品,与 95%乙醇混合,制成浓度为 25%的淀粉乳,称取所需的对苯二甲酰氯固体(95%的乙醇进行溶解),待溶解完全后加入淀粉乳中,称取 NaOH 固体制成 25%的 NaOH 溶液,加入淀粉乳中并缓慢搅拌均匀,水浴加热至实验设计的温度,恒温条件下反应若干小时。将反应液用稀盐酸调节至中性,经过抽滤、洗涤、烘干、粉碎和筛分得到对苯二甲酰氯交联淀粉。

1.3 对苯二甲酰氯交联淀粉沉降积的测定

交联度通常以淀粉分子中相邻两个交联键之间的相对分子量来表示,但一般难以测出淀粉分子链的相对分子量,有研究发现交联淀粉中存在以下规律:交联度越大,沉降积越小,两者呈负相关关系。本实验中交联淀粉的交联度以沉降积表示^[10]。

测定步骤如下:用电子分析天平准确称量 0.5 g 绝干淀粉样品,将样品置于烧杯中,用移液管移取 25 mL 蒸馏水加入到烧杯中配制成浓度为 2%的溶液搅拌均匀,在 80~85 ℃水浴锅中加热 2 min 后取出,冷却至室温,分别取 10 mL 糊液倒入 2 支离心管中,放入离心机中,设置速率为 4000 r/min,离心时间为 2 min。取出离心管,将上层清液倒入另一支相同离心管,读取上层清液体积,每个样品进行 2 次测试。计算得对苯二甲酰氯交联淀粉沉降积^[11]。计算公式为:

$$\mu=10-V$$

式中: μ 为沉降积; V 为上清液体积,mL。

1.4 单因素实验

按上述的制备方法,将对苯二甲酰氯用量进行梯度设置:对苯二甲酰氯用量为 1、2、3、4 和 5 g,通过沉降积测定,得较优设置条件。对氢氧化钠用量、反应时间和反应温度进行相同的实验探究,条件为:氢氧化钠用量为 1、2、4、6 和 8 g;反应时间为 4、5、6、7、8 和 9 h;反应温度为 40、45、50、55 和 60 ℃。

1.5 正交实验

根据统计学正交试验设计,以交联度为考察指标,对苯二甲酰氯用量,氢氧化钠用量,反应时间和反应温度为考察因素,每个因素取三水平,采用正交试验表 L₉(3⁴)进行实验设计,通过考察各因素对取代度的影响,优化对苯二甲酰氯交联淀粉制备工艺(表 1)。

表1 因素水平表

Table 1 Table of factor level

水平	因素			
	对苯二甲酰氯用量/%	氢氧化钠用量/%	反应时间/h	反应温度/℃
1	3.0	4.0	6.0	45.0
2	4.0	6.0	7.0	50.0
3	5.0	8.0	8.0	55.0

1.6 红外光谱检测

将玉米原淀粉和两种对苯二甲酰氯交联淀粉使用冷冻干燥机干燥 24~72 h, 除去样品中的游离水或结晶水, 保存于干燥器皿中。用电子天平称取 1.5 mg 绝干样品, 置于烧杯中, 加入 150 mg 溴化钾粉末混合均匀, 在研钵中进行充分研磨, 在超高压条件下抽真空 5 min, 压成厚度为 10~50 μm 的薄片, 设定波长宽度在中红外区, 约为 500~4000 cm^{-1} , 用傅立叶红外光谱仪进行光谱测定^[10]。

1.7 X射线衍射分析

玉米原淀粉、对苯二甲酰氯淀粉样品选择 Ni 片滤波, Cu-K α 射线, 波长为 0.1541 nm, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围即 2θ 为 4~60°, 扫描速度为 10°/min, 步长 0.03°, 狭缝 DS 为 0.5°, RS 为 8 mm, 积分时间为 0.1 min 的测试条件下进行 X-射线衍射分析, 得到这两种样品的 X 射线衍射图谱^[11,12]。

1.8 扫描电镜分析

在 110 °C 条件下干燥淀粉样品 4~5 h, 将绝干样品放置在干燥器中保存。使用显微镜观察之前, 往样品台上贴上双面胶, 将淀粉颗粒均匀涂抹在双面胶上, 再往淀粉颗粒表面镀金膜。通过对比交联淀粉颗粒和原淀粉颗粒的拍摄照片, 分析交联反应对原玉米淀粉颗粒的影响^[13]。

1.9 Brabender 粘度分析

在电子天平上称量 6.00 g 绝干淀粉, 与适量蒸馏水混合, 制成质量分数为 6% 的淀粉悬浊液, 搅拌均匀后移入 Brabender 粘度仪的样品容器中, 设定起始升温温度为 30 °C, 终点升温温度为 95 °C, 升温速率为 5.0 °C/min, 保持 95 °C 恒温 5 min, 降温速率为 5.0 °C/min, 终点降温温度为 50 °C, 保持 50 °C 恒温 5 min, 得到 Brabender 粘度随时间和温度变化的曲线。

1.10 透明度的测定

用电子天平称取绝干交联淀粉 1.00 g, 添加适量

蒸馏水, 制成质量分数为 1% 的淀粉悬浮液, 沸水浴中加热使交联淀粉充分糊化, 糊化完全后冷却至室温。设置蒸馏水的透光率为 100%, 将淀粉糊液加到 1 cm 比色皿, 在 620 nm 处测定透光率, 每个样品测定三次取平均值。

1.11 抗盐性的测定

用分析天平称取绝干淀粉 3.00 g, 与 97.00 g 蒸馏水混合, 制成淀粉乳, 分别添加相当于总质量 0%、1%、2%、3%、4% 和 5% 的食盐, 水浴加热样品至 95 °C, 保持恒温一段时间, 完全糊化后将糊液冷却至 25 °C, 用 DV-IP 型粘度计测定其粘度值, 并绘制出淀粉粘度随 NaCl 含量变化的曲线图。

1.12 实验数据分析

所有测定结果为三次测定后计算得出均值。采用 Origin 8.5 作图软件做图, 数据统计通过 Excel 2012 和 SPSS 16.0 进行分析, $p < 0.05$ 表示差异显著, $p < 0.01$ 表示差异极显著。

2 结果与讨论

2.1 单因素对交联度的影响

2.1.1 交联剂用量对交联度的影响

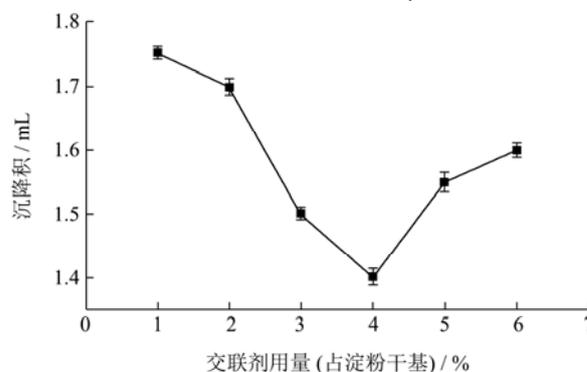


图1 对苯二甲酰氯对交联度的影响

Fig.1 Effects of terephthaloyl chloride on the degree of crosslinking

对苯二甲酰氯用量处于较低范围时, 交联淀粉沉降积是减少的, 表示交联度上升。反应相中淀粉先与

NaOH 结合成淀粉钠中间体, 当对苯二甲酰氯的浓度增大后, 反应速率加快, 交联度增大。当对苯二甲酰氯用量超过淀粉干基的 4%, 糊液沉降积最小为 1.4 mL, 此时交联度最大。用量继续增大则使交联度下降, 原因可能是对苯二甲酰氯在碱性条件下发生水解产生的氯化氢和对苯二甲酸与反应相中的氢氧化钠发生反应, 使反应体系 pH 降低, 反应活性中心减少, 到时交联反应难以发生; 交联剂浓度过高形成巨大的空间位阻, 交联反应难以进行; 随着反应不断进行, 反应相中副产物不断积累, 浓度上升, 阻碍新加入的交联剂与淀粉接触, 使交联度下降。由图 1 可知, 对苯二甲酰氯用量占淀粉干基质量 4% 时, 淀粉糊粘度下降很快, 综合考虑对苯二甲酰氯用量对交联度与粘度的影响, 对苯二甲酰氯用量占淀粉干基质量 3% 为宜。

2.1.2 氢氧化钠用量对交联度的影响

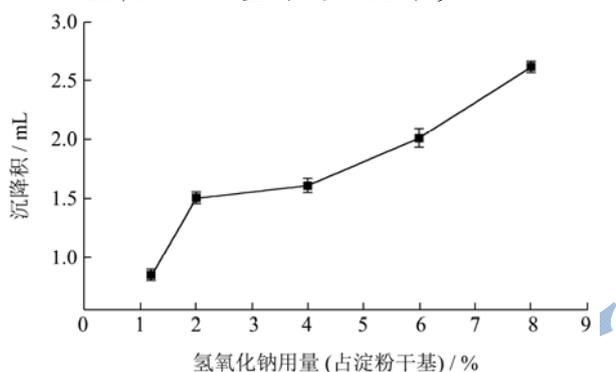


图 2 氢氧化钠用量对交联度的影响

Fig.2 The effect of NaOH content on the degree of crosslinking

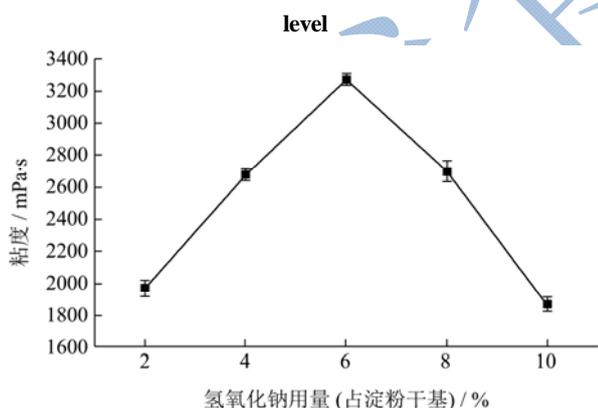


图 3 氢氧化钠用量对粘度的影响

Fig.3 Effects of NaOH on the viscosity

由图 2 可知, 溶液的碱性不断增加, 沉降积也一直增加, 即交联度一直减少。考虑到 4 h 的反应时间较短, 为确保有充足的反应活性中心, 使反应顺利进行, 需要较高的 NaOH 用量; 其次, 淀粉分子在碱性环境可以活化, 容易与对苯二甲酰氯发生反应; 而且, 由图 3 可知, NaOH 用量为淀粉干基质量的 6% 时粘度最高, 考虑到淀粉的实际应用, 选取粘度较高的点较

为合适, 因此综合以上三点, NaOH 用量为淀粉干基质量的 6% 较合适。

2.1.3 反应时间对交联度的影响

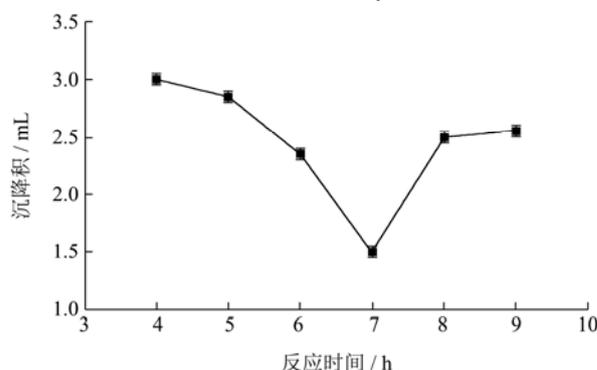


图 4 反应时间对交联度的影响

Fig.4 Effects of reaction time on the degree of crosslinking

反应物混合均匀需要一定的时间, 经过一段时间的搅拌, 淀粉和对苯二甲酰氯均匀分散在乙醇中, 有助于对苯二甲酰氯进入淀粉反应, 所以交联度上升。当实验进行到 7 h 时, 沉降积出现最小值为 1.5 mL, 此时交联度最大。当制备的时间超过 7 h, 淀粉的交联度下滑, 这有可能是因为反应在 7 h 已经达到平衡, 延长制备时间淀粉很难和交联剂继续反应, 不仅不会继续增大交联度, 反而容易导致原淀粉在持续的高温 and 搅拌作用下, 出现分子链断裂的现象, 而且交联淀粉也会在搅拌器的剪切作用下发生降解。因此交联反应时间在 7 h 比较适宜。

2.1.4 反应温度对交联度的影响

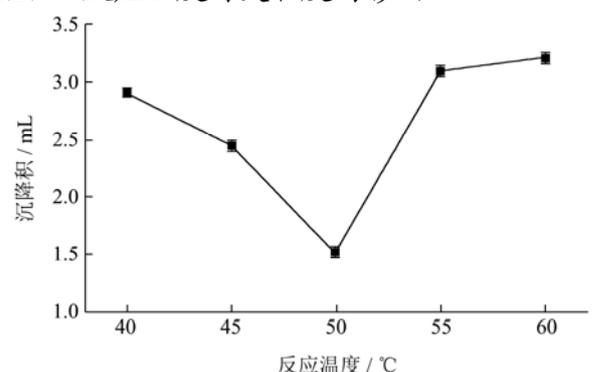


图 5 反应温度对交联度的影响

Fig.5 Effects of reaction temperature on the degree of crosslinking

升高反应温度直接提高了分子活化所需的能量, 溶剂内活化分子数量增加, 有助于淀粉与 NaOH 结合生成淀粉钠, 有效地提高反应速度, 导致交联度升高^[9]。反应温度上升到 50 °C 时, 沉降积出现最小值为 1.5 mL, 此时交联度最高。高温容易使淀粉颗粒出现局部糊化的现象, 使交联反应无法进行, 导致交联度下降, 所以较适宜的反应温度是 50 °C。

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal test

试验号	A	B	C	D	沉降积/mL
	交联剂用量/%	氢氧化钠用量/%	时间/h	温度/℃	
1	3.00	4.00	6.00	45.00	1.55
2	3.00	6.00	7.00	50.00	2.25
3	3.00	8.00	8.00	55.00	3.20
4	4.00	4.00	8.00	50.00	1.95
5	4.00	6.00	6.00	55.00	2.60
6	4.00	8.00	7.00	45.00	2.65
7	5.00	4.00	7.00	55.00	1.55
8	5.00	6.00	8.00	45.00	1.40
9	5.00	8.00	6.00	50.00	2.65
k1	2.33	1.68	2.27	1.87	-
k2	2.40	2.08	2.15	2.28	-
k3	1.87	2.83	2.18	2.45	-
R	0.53	1.15	0.09	0.58	-

2.2 正交实验

根据统计学正交试验设计,以交联度为考察指标,对苯二甲酰氯用量,氢氧化钠用量,反应时间和反应温度为考察因素,每个因素取三水平,采用正交试验表 L9 (3⁴) 进行实验设计,通过考察各因素对取代度的影响,以优化对苯二甲酰氯交联淀粉制备工艺,结果如表 2 所示。

通过表中数据分析可以看出对醇相法制备对苯二甲酰氯淀粉的影响因素顺序为氢氧化钠用量(B)>反应温度(D)>对苯二甲酰氯用量(A)>反应时间(C),最佳制备工艺组合为 A3B1C2D1,即交联剂用量为淀粉干基质量的 5%,氢氧化钠用量为淀粉干基质量的 4%,反应温度为 45℃,反应时间为 7h。在此最优条件下,制备同一批次样品,进行 3 次平行验证性实验,最后得到的对苯二甲酰氯交联淀粉的沉降积为 1.4 mL,通过与已制备的样品进行比较,发现与 8 号样品的沉降积一致,但从节约成本和试剂角度来说,优化的制备工艺更符合实际生产的要求,因此选择优化的制备工艺。结果表明通过正交优化制备工艺,得到的产品稳定可靠。

3 交联淀粉的性质分析

3.1 红外光谱分析

红外分析图谱如图 6 所示,图中两种交联酯化淀粉的制备条件为(反应条件为: 1、沉降积=2.6 mL,反应温度 50℃,反应时间 4h,氢氧化钠用量 8g,交联剂用量 3g; 2、沉降积=1.5 mL,反应温度 50℃,

反应时间 7h,氢氧化钠用量 6g,交联剂用量 3g) 淀粉糖环的特征吸收峰在 994、817 和 771 cm⁻¹ 均有出现,-OH 的伸缩振动吸收峰出现在 3000~3200 cm⁻¹ 处,-OH 面内弯曲和 -CH- 面外弯曲振动吸收峰出现在 1130~1280 cm⁻¹ 之间,-CH₂- 的伸缩振动吸收峰出现在 2930 cm⁻¹ 处,玉米淀粉和交联淀粉的红外吸收光谱都出现以上吸收峰,但交联淀粉的红外吸收光谱在 1572 cm⁻¹ 和 1576 cm⁻¹ 处出现了苯环的吸收峰,证实苯环已接入到淀粉分子中。而且随着沉降积的减少,吸收峰越明显,说明苯环的接入数量有所增加。

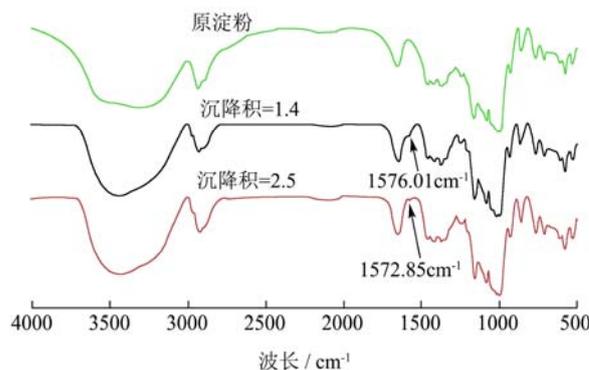


图 6 对苯二甲酰氯交联淀粉红外光谱图

Fig.6 Infrared spectrograms of terephthaloyl chloride cross-linked starch

3.2 X射线衍射分析

与玉米淀粉相似,交联淀粉在 15.3、17.1、18.2 和 23.5° 有衍射峰,判断为 A 晶型,和原淀粉晶型一致,但交联淀粉的衍射峰强度比原淀粉有所减弱,交联度越大峰强度也越弱,说明交联反应不仅发生在淀粉颗粒的非结晶区,也发生在和亚结晶区。交联淀粉

各个衍射峰的位置与强度与原淀粉类似，这表明交联反应略微改变淀粉的结晶结构，但影响很小，非结晶区域上发生了绝大多数的反应^[14]。

使用软件 MDI Jade，依照张本山法测定淀粉颗粒结晶度的原理，分析计算淀粉颗粒的相对结晶度^[15]。计算结果如表 3 所示，从表中数据可知，样品 B 和样品 C 的相对结晶度均比样品 A 有所降低，分别下降了 1.8% 和 3.5%，而且样品 B 的交联度比样品 C 低，即交联淀粉的相对结晶度会随着交联度的增大而降低得更多。这是因为交联淀粉中，大量的羟基与对苯二甲酰氯相结合，晶体的密度降低，但不足以改变淀粉颗粒的晶型。

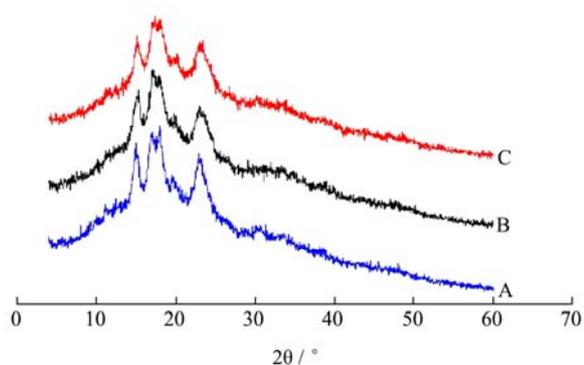


图 7 对苯二甲酰氯交联淀粉 X 射线衍射图

Fig.7 X-Ray diffraction patterns of terephthaloyl chloride cross-linked starch

注：A 为原玉米淀粉；B 和 C 均为交联淀粉，沉降积分别为 2.6 mL 和 1.5 mL。

表 3 交联淀粉的相对结晶度

Table 3 Relative crystallinity of terephthaloyl chloride cross-linked starch

样品	相对结晶度/%
A	26.43±0.14 ^a
B	24.58±0.21 ^b
C	22.92±0.16 ^c

注：A 为原淀粉，B 和 C 均为交联淀粉，沉降积分别为 2.6 mL 和 1.5 mL，表中的数据表示为平均值±标准差，同一列不同小写字母表示显著性差异 ($p < 0.05$, $n = 3$)。

3.3 扫描电镜观察

本实验采用扫描电子显微镜观察样品时放大倍数为 1500，玉米原淀粉、对苯二甲酰氯交联淀粉的颗粒形貌如图 8 所示。从照片 a 中可以观察到大部分玉米原淀粉颗粒外形为圆形和多角形，轮廓分明，表面紧

致平滑。将两张照片进行比较，可以发现，在对苯二甲酰氯作用下进行交联改性后，玉米淀粉的形状没有发生很大的改变，没有出现破碎现象，但部分颗粒外表出现了明显的裂纹，轮廓相对粗糙，表明对苯二甲酰氯成功与部分淀粉颗粒发生反应，裂纹和凹陷为反应之后留下的痕迹，但由于淀粉独特的层状结构，交联剂不能对颗粒造成很大的破坏，颗粒还能维持原来的形状，没有出现破碎的现象。

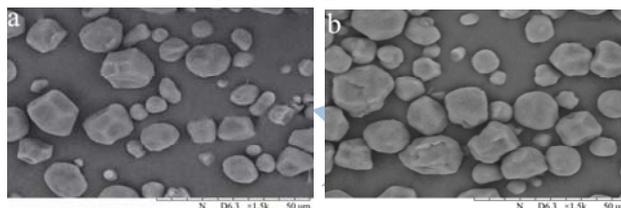


图 8 改性淀粉扫描电镜图

Fig.8 SEM of corn starch and terephthaloyl chloride cross-linked starch

注：a 为原玉米淀粉；b 为对苯二甲酰氯交联淀粉，沉降积为 1.5 mL。

3.4 Brabender 粘度分析

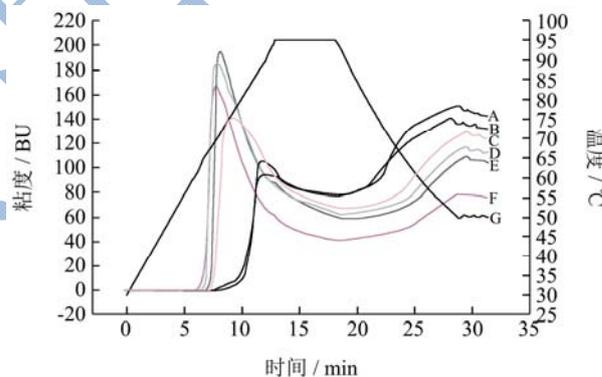


图 9 对苯二甲酰氯交联淀粉 Brabander 曲线

Fig.9 Brabender curve of terephthaloyl chloride cross-linked starch

注：A 为原玉米淀粉；B、C、D、E 和 F 为对苯二甲酰氯交联淀粉，沉降积分别为 0.85、1.4、2、2.6 和 2.9 mL；G 为温度曲线。

图 9 是 Brabender 粘度仪所测定的粘度曲线，表 4 是曲线上的特征参数。从图中可看出经交联改性后的淀粉同原玉米淀粉相比，峰值粘度显著提升，起糊温度降低。糊化温度的下降说明原淀粉经过交联改性后，得到的是酯化反应合成的单酯与交联反应合成的双酯的混合物，而不是单纯的交联淀粉。

表4 对苯二甲酰氯交联淀粉糊化特征值

Table 4 Pasting eigenvalue of terephthaloyl chloride cross-linked starch

样品	a/°C	b/BU	c/BU	d/BU	e/BU	f/BU	b-d/BU	g/%	e-d/BU
A	72.30	105.00	99.00	78.00	142.00	142.00	27.00	25.70	64.00
B	70.00	94.40	92.90	78.60	132.30	131.60	15.90	16.80	53.70
C	69.90	141.00	94.00	69.00	109.00	125.00	72.00	51.10	40.00
D	65.20	185.00	86.00	65.00	95.00	112.00	120.00	64.80	30.00
E	64.10	195.00	87.00	62.00	86.00	104.00	133.00	68.20	16.00
F	61.00	167.00	62.00	42.00	64.00	76.00	125.00	74.90	22.00

注: a, 起糊温度; b, 淀粉糊的峰值粘度; c, 温度上升至 95 °C 时的粘度值; d, 在 95 °C 保温 5 min 后的粘度值; b-d, 热糊粘度衰减值; $g=(b-d) \times 100/b$ 为热糊衰减百分比; e, 冷却至 50 °C 时的粘度值; f, 50 °C 保温 5 min 后的粘度值; e-d, 粘度回生值。

曲线 B、C、D、E 和 F 的热糊衰减百分比均比曲线 A 要高, 这说明交联淀粉中存在酯化产物(单酯)。百分比的逐渐上升表明随着交联度的增加, 表明淀粉中形成的单酯逐渐减少, 性质受交联度较大的影响, 较高交联度的淀粉热稳定性也较好。对苯二甲酰氯通过酯键将淀粉分子桥接在一起在高温下也能维持颗粒形态, 使热稳定性提高; 其次交联改性形成的网状结构以及空间位阻的加强, 淀粉分子不容易脱出和凝沉, 溶液的热糊粘度变化很小。

结合表中的数据来看, 曲线 B、C、D、E 和 F 的糊化温度分别比曲线 A 下降了 2.3、2.4、7.1、8.2 和 11.2 °C, 在交联度较低时酯化和轻度交联会减弱淀粉分子之间的氢键作用, 减少破坏化学键消耗的能量, 使糊化温度降低; 而交联度的增加使淀粉颗粒的键能增大, 需要更多的能量才能使其断裂, 因此糊化温度逐渐上升。

将图中曲线和表相结合分析, 可知曲线 C、D、E 和 F 的峰值粘度均比曲线 A 分别提高了 34%、76%、90% 和 59%, 峰值粘度的显著提高说明了交联淀粉中有单酯产物的存在, 这是由于对苯二甲酰氯通过酯键将淀粉分子桥接到一起, 低交联度的淀粉分子主要与对苯二甲酰氯进行酯化反应, 合成酯键并引入游离的苯甲酰基: 酯键使淀粉分子的亲水性增强, 游离的苯甲酰基提高分子量, 两者的综合作用导致粘度峰值有了很大的提高。而随着交联度的增加, 交联淀粉峰值粘度逐渐下降, 这是由于高交联度淀粉的分子通过对苯二甲酰氯桥接在一起, 淀粉分子难以吸水膨胀, 使峰值粘度减少。

综合以上三点特征分析, 可以推断在使用对苯二甲酰氯作为交联剂制备交联淀粉的过程中, 存在酯化反应和交联反应同步竞争的现象, 得到的产物是包含了单酯和双酯的混合物。

3.5 透明度

表5 原玉米淀粉和对苯二甲酰氯交联淀粉的透光率

Table 5 Light transmittance of native corn starch and terephthaloyl chloride cross-linked starch

组别	透明度/%
原淀粉	2.30±0.36 ^d
沉降积=1.5	8.40±0.46 ^c
沉降积=2.0	9.40±0.21 ^b
沉降积=2.6	11.70±0.46 ^a

注: 表中的数据表示为平均值±标准差, 同一列不同小写字母表示显著性差异 ($p < 0.05$, $n=4$)。

表5是透明度的检测结果, 可以看到对苯二甲酰氯交联淀粉的透明度比玉米淀粉高, 但透明度随着交联度的提高而下降, 这是因为制备对苯二甲酰氯交联淀粉的过程中发生酯化副反应, 淀粉糊液的透明度高与官能团的种类和数量有很大关系, 对苯二甲酰氯与淀粉分子间形成酯键, 在交联度较低时, 大部分的淀粉分子没有交联在一起, 反而酯键的形成使淀粉分子的疏水性减弱, 颗粒更容易吸水膨胀, 透明度升高^[16]。交联度不断增大, 淀粉分子逐渐交联在一起使分子量变大, 调高对光的折射率和反射率, 导致透明度降低。另外, 酯键的键能强度比氢键强得多, 淀粉分子能很牢固地桥接在一起, 阻碍交联淀粉的吸水膨胀, 使折射率升高, 因而透光率下降^[11]。

3.6 抗盐性

玉米淀粉糊液在 NaCl 含量为 1% 时, 粘度有微弱的上升, 原因如下: 一方面是 Na^+ 阳离子低水和淀粉之间的界面能, 有利于淀粉颗粒吸水膨胀, 从而提高了糊粘度^[17]; 另一方面可能是由于少量 NaCl 的加入减少了因淀粉过度膨胀而损失的粘度。原淀粉和交联

淀粉粘度值会随着 NaCl 含量的升高而降低,这是由于 NaCl 抑制淀粉吸水的作用不断加强,淀粉无法在水中分散开,因此粘度下降^[18]。从粘度下降的幅度方面分析,对二苯酰氯交联淀粉比玉米淀粉大,这是因为酯化副反应为淀粉分子引入含有游离的带正电荷的苯甲酰基基团,而强电解质 NaCl 的加入,会增强溶液中的离子作用,提高溶液的极性。溶液中存在的每个离子会结合同自身电荷相反的离子,形成“离子氛”。因离子氛的存在,水合离子的自由度降低,导致水分子对淀粉颗粒的渗透受到了抑制,从而糊液的粘度下降^[19]。

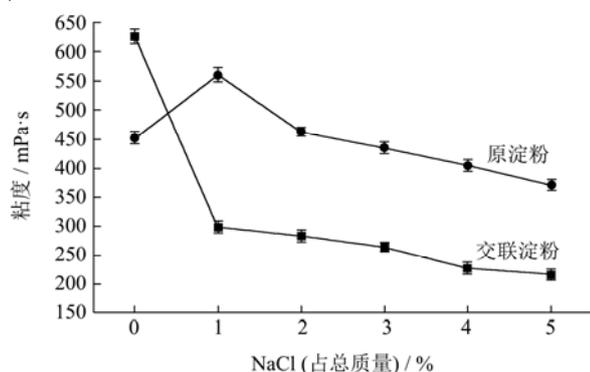


图 10 对苯二甲酰氯交联淀粉的耐盐性

Fig.10 Salt resistance of terephthaloyl chloride cross-linked starch

4 结论

4.1 通过正交实验进行工艺优化,结果说明醇相法制备对苯二甲酰氯交联淀粉的影响因素顺序为氢氧化钠用量>反应温度>对苯二甲酰氯用量>反应时间。最佳制备工艺条件为对苯二甲酰氯用量为淀粉干基质量的5%,氢氧化钠用量为淀粉干基的4%,反应温度为45℃,反应时间为7h,对苯二甲酰氯交联酯化淀粉未见文献报道。

4.2 Brabender 粘度特性曲线分析结果表明:与原玉米淀粉相比,对苯二甲酰氯交联淀粉的峰值粘度升高,起糊时间下降,当交联度提高到一定程度,能够提高淀粉糊的稳定性。在使用对苯二甲酰氯制备交联淀粉的过程中,存在酯化反应和交联反应同步竞争的现象,得到的产物中含有酯化反应形成的单酯以及交联反应形成的双酯。

4.3 低交联度的交联淀粉比原淀粉有更高的透明度,而交联程度的加深则使交联淀粉的透明度下降。交联淀粉的抗盐性比玉米淀粉略差。这两种现象的产生是因为制备出来的对苯二甲酰氯交联酯化淀粉是一种混合物,含有酯化反应形成的单酯以及交联反应形成的双酯。由于对苯二甲酰氯在苯环的对位上均有甲酰基

这个结构特点,制备过程中淀粉可以同时与苯环两端的甲酰基反应,通过双酯键将淀粉分子链上两个葡萄糖残基连接到一起,得到交联酯化淀粉;也可以只与一端的甲酰基反应通过酯键结合,得到淀粉单酯,制备的淀粉成品是两种衍生物的混合物,因此对苯二甲酰氯交联酯化淀粉的性质受到两种衍生物的影响。

参考文献

- [1] 毛杰.交联-羧甲基淀粉的制备及其理化特性研究[D].合肥:合肥工业大学,2005
MAO Jie. Preparation of cross-linked carboxymethyl starch and research on physical and chemical properties [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2005
- [2] 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,1999
ZHANG You-song. Modified starch production and application manual [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1999
- [3] 杨小玲,陈佑宁.交联氧化淀粉胶黏剂的制备及性能研究[J].化学与粘合,2013,35(3):13-16
YANG Xiao-ling, CHEN You-ning. Preparation and properties of cross-linked oxidized starch adhesive [J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(3): 13-16
- [4] 杨光,杨波,钱大钧.多聚磷酸钠交联淀粉的制备及理化性质研究[J].食品工业科技,2008,28(12):126-129
YANG Guang, YANG Bo, QIAN Da-jun. Preparation of sodium polyphosphate cross-linked starch and study on physical and chemical properties [J]. Food Industry Science and Technology, 2008, 28(12): 126-129
- [5] 徐忠,周美琴,杨成.交联淀粉的制备工艺研究[J].食品科学,2008,29(8):194-196
XU Zhong, ZHOU Mei-qin, YANG Cheng. Preparation of cross-linked starch [J]. Food Science, 2008, 29(8): 194-196
- [6] 杨小玲.酶解预处理制备苯甲酸淀粉酯及其性能评价[J].精细石油化工进展,2015,16(1):55-58
YANG Xiao-ling. Preparation of benzoic acid enzymatically hydrolyzed starch ester and performance evaluation [J]. Progress of Fine Petrochemicals, 2015, 16(1): 55-58
- [7] 尹荃.阳离子淀粉苯甲酸酯的制备及其性能研究[D].大连:大连理工大学,2007
YIN Quan. Study on preparation and properties of cationic starch benzoate [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007
- [8] 李欣欣.蜡质玉米变性淀粉的制备及其应用研究[D].长春:吉林大学,2013

- LI Xin-xin. Preparation and application of waxy maize modified starch [J]. Changchun: Jilin University, 2013
- [9] 方志林. 马铃薯交联淀粉的制备及理化性质的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2009
- FANG Zhi-lin. Preparation of potato cross-linked starch and study on physical and chemical properties [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2009
- [10] 翁秀兰, 王宇龙, 陈永新, 等. 红外光谱在材料研究中的应用[J]. 红外, 2011, 32(9): 43-46
- WENG Xiu-lan, WANG Yu-long, CHEN Yong-xin, et al. Application of infrared spectroscopy in the study of polymeric materials [J]. Infrared, 2011, 32(9): 43-46
- [11] Statton W O. An X-ray crystallinity index methods with application to poly (ethylenetereph) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1963, 7(3): 803-815
- [12] Wakelin J H, Virgin H S, Crystal E. Development and comparison of two X-ray methods for determining the crystallinity of cotton cellulose [J]. Journal of Applied Physics, 1959, 30(11): 1654-1662
- [13] Copeland L, Blazek J, Salman H, et al. Form and functionality of starch [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(6): 1527-1534
- [14] 陈忠祥, 胡政平, 蒋伟峰. 淀粉的糊化及添加剂对其糊化温度的影响[J]. 化学与粘合, 2003, 2: 91-93
- CHEN Zhong-xiang, HU Zheng-ping, JIANG Wei-feng. Effect of starch gelatinization and additives on gelatinization temperature [J]. Chemistry and Bonding, 2003, 2: 91-93
- [15] 陈福泉. 非晶颗粒态玉米淀粉半干法制备及机理[D]. 广州: 华南理工大学, 2010
- CHEN Fu-quan. Amorphous granular corn starch semi-dry preparation and mechanism [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010
- [16] Wang Z, Zhang G, Wang Y, et al. Investigation of the carboxymethyl hydroxypropyl guar gum cross-linked with metal ions [J]. Spectroscopy & Spectral Analysis, 1997, 17(3): 46-50
- [17] Lai V M F, Tomasik P, Yen M T, et al. Re-examination of the interactions between starch and salts of metals from the non-transition groups [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2001, 36(3): 321-330
- [18] 陈福泉, 刘环裕, 张本山, 等. 醇水相湿热处理对玉米淀粉颗粒性质的影响[J]. 现代食品科技, 2013, 29(10): 2388-2394
- CHEN Fu-quan, LIU Huan-yu, ZHANG Ben-shan, et al. Effects of moisture water treatment on grain properties of corn starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2388-2394
- [19] 郑艳娜. 戊二酸淀粉酯及其交联复合改性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015
- ZHENG Yan-na. Glutaric acid starch ester and cross-linked compound modification [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015