

文章编号: 1005—8893 (2003) 03—0012—03

H₂O₂ 固相氧化法合成氧化淀粉及微波催化^{*}

全 易¹, 夏天喜¹, 王蕴华², 孙 玲³

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 用双氧水作氧化剂固相法合成了氧化淀粉。考察了催化剂及其用量、反应温度、反应时间、水量、双氧水的用量、微波等条件对氧化程度的影响。实验结果表明适宜的反应条件为: 淀粉:Cat3:水量的质量为 100:0.5:10, 70℃反应 5 h; 改变双氧水用量可以得到不同羧基含量的氧化淀粉; 微波能大大加快反应速度, 反应时间只需几分钟。

关键词: 双氧水; 氧化; 淀粉; 固相法; 微波

中图分类号: TQ 316.6

文献标识码: A

氧化淀粉是变性淀粉主要品种之一。和天然淀粉相比, 它具有糊化温度低、流动性好、糊液粘度低、稳定性高、透明度高、成膜性能好、胶粘力强等优点。氧化淀粉在造纸、纺织、食品等工业上有广泛的用途。估计国内氧化淀粉的年需用量在 20 万吨以上。合成氧化淀粉可用次氯酸钠、高锰酸钾、重铬酸钾等氧化剂^[1]。目前工业生产基本上都采用次氯酸钠为氧化剂的水法生产工艺。按此工艺, 产生废水多, 对环境影响很大。如采用次氯酸钠为氧化剂的固相法生产工艺, 则产品中反应物和副产物的残留量大, 产品纯度很差。若采用双氧水作氧化剂固相法合成氧化淀粉则有可能得到纯度高的产品, 过量的双氧水最终分解成水, 不会影响产品的纯度, 也不会影响环境, 是一个理想的绿色工艺。有文献 [2] 认为双氧水只能起漂白作用而不能氧化淀粉。但近来有文献 [3, 4] 报道在水法工艺中用双氧水也能氧化淀粉。本文研究了采用双氧水作氧化剂固相法合成氧化淀粉工艺的可能性。

近年来的研究表明微波除具有热效应外, 还具有非热效应引起的加速化学反应速度的催化效应, 引起聚合物分子链断裂等生化效应和磁效应等作用。微波在变性淀粉合成中的催化作用^[5], 近年来有了一些报道。本文也探索了在氧化淀粉合成中

微波的催化作用。

1 实验部分

1.1 主要试剂

淀粉为工业一级品; 其余双氧水 (纯度>30%)、氢氧化钠、盐酸、碳酸钠等均为化学纯。

1.2 仪器和装置

NDJ—79 型旋转式粘度计, 同济大学机电厂; 家用微波炉。

1.3 实验步骤

在自制的混合器中加入 20 g 淀粉, 边搅拌边喷入已配好的反应物 (双氧水, 自制的催化剂溶液等); 充分混合后转移至反应器中, 在一定的温度下反应直至氧化剂耗尽; 烘干得白色固状产品。

分析产品的羧基含量、粘度等各项性能指标。

1.4 产品分析方法

$$\text{羧基含量}(\%) = \frac{\text{羧基质量}(\text{g}) \times 100}{\text{绝干试样质量}(\text{g})}$$

羧基含量的测定采用酸碱中和法^[6]。

* 收稿日期: 2003—09—09

作者简介: 全易 (1943—), 男, 上海市人, 教授, 主要从事精细化工产品的研究与开发; 2—本院化学工程系 2003 届毕业生; 3—本院化学工程系 2000 届毕业生。

2 结果与讨论

2.1 催化剂筛选

实验表明在没有催化剂时, 双氧水不能氧化淀粉, 因此筛选到合适的催化剂是关键。通过大量实验, 筛选到了 3 种催化活性良好的催化剂。

在条件 20 g 淀粉, 2 g H_2O_2 及自制催化剂溶液在 65 °C 水浴下反应 3 h 的实验结果见表 1。

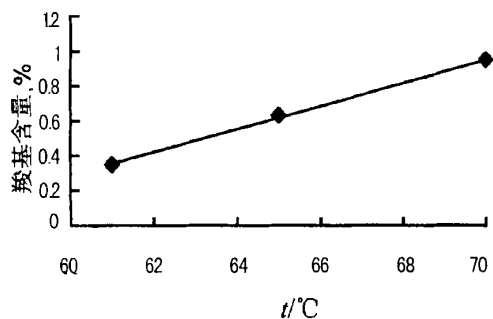
表 1 催化剂筛选

催化剂	Cat1	Cat2	Cat3	空白
羧基含量	0.987	0.835	1.036	0

但 Cat1、2 所得产物的色泽及糊液透明度均没有 Cat3 好, 故选择 Cat3 作为本实验的催化剂。

2.2 温度对羧基含量的影响

实验发现 50 °C 时 Cat3 反应效率不高, 65 °C 时反应效率较高, 但 80 °C 时产物颜色又会加深, 且有糊化现象发生。故在 60 ~ 70 °C 范围内对它进行了考察。结果如图 1 所示。



2 g H_2O_2 , 4 mL Cat3 溶液 (Cat3 净重 0.4 g), 水浴反应 3 h

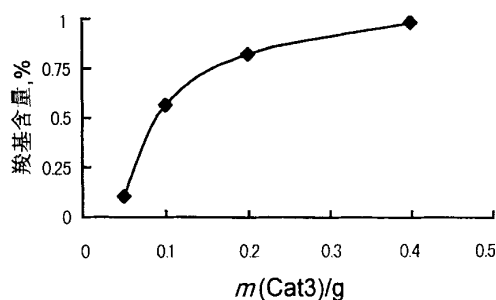
图 1 温度对羧基含量的影响

结果表明羧基含量随着温度的升高而增大。但氧化淀粉对热敏感, 高温下颜色会变深, 实验发现玉米淀粉超过 75 °C、小麦淀粉超过 65 °C 颜色就变深; 且氧化淀粉的糊化温度很低, 故玉米淀粉可在 70 °C 下反应, 但如遇热敏性的淀粉可选择较低的温度。

2.3 催化剂量对羧基含量的影响

实验考察了催化剂量对羧基含量的影响, 结果如图 2 所示。

结果表明羧基含量随着催化剂用量增大而提高, 考虑到工厂对氧化淀粉羧基含量的要求一般在 0.7 以下, 灰份则越少越好, 故催化剂的用量选择 0.1 g 为宜。

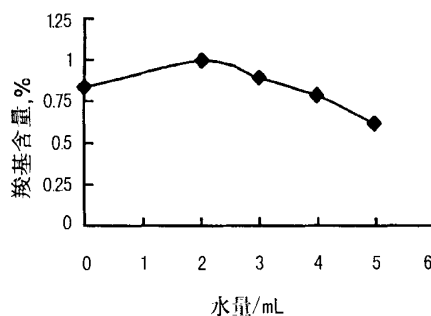


2 g H_2O_2 , 70 °C 水浴反应 3 h, 4 mL Cat3 溶液

图 2 催化剂量对羧基含量的影响

2.4 水量对羧基含量的影响

氧化淀粉糊化温度低, 若水量过多在 70 °C 下反应极易糊化, 因此在 0 ~ 5 mL 范围内对它进行了考察, 结果如图 3 所示。



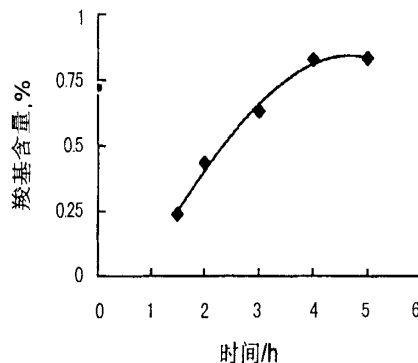
2 g H_2O_2 , 70 °C 反应 3 h, 0.1 g Cat3 配成溶液

图 3 水量对羧基含量的影响

结果表明, 水量在 2 mL 羧基含量最高。

2.5 反应时间对羧基含量的影响

在 1.5 h ~ 5 h 的范围内考察了反应时间对羧基含量的影响, 结果如图 4 所示。



2 g H_2O_2 , 0.1 g Cat3 配成 2 mL 溶液, 70 °C 反应

图 4 反应时间对羧基含量的影响

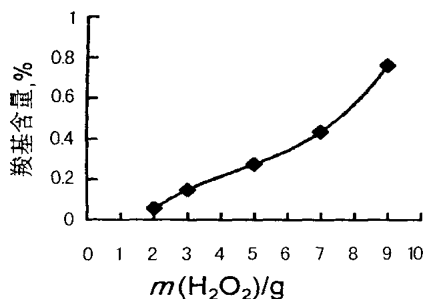
用氧化剂试纸检测反应物中氧化剂的残留量, 4 h 时双氧水已不多, 5 h 与 4 h 相比羧基含量相差

不大但糊化后透明度较好, 故选 5 h 为宜。

2.6 H₂O₂ 量对羧基含量的影响

考察 H₂O₂ 量对羧基含量的影响见图 5。

结果表明, 羧基含量随着 H₂O₂ 量的增大而增大, 由此可通过改变双氧水的用量得到不同取代度的氧化淀粉。



0.1 g Cat3 配成 2 mL 溶液, 70 °C 水浴反应 3 h

图 5 H₂O₂ 量对羧基含量的影响

2.7 羧基含量与粘度的关系

对不同羧基含量的氧化淀粉测定其粘度, 典型结果见表 2。

表 2 羧基含量与粘度的关系

羧基含量	0.043	0.058	0.069	0.100	0.623
粘度	30	17	8	2	1.5

实验数据表明, 粘度随着取代度的升高而降低。

2.8 微波催化

实验对微波在合成氧化淀粉中的催化作用进行了考察。微波作用温度范围在 60 ~ 70 °C 之间。在下面的条件下反应:

A: St 60 g, 0.15 g Cat3 配成 6 mL 溶液, 2 g H₂O₂; B: St 60 g, 0.3 g Cat3 配成 6 mL 溶液,

7 g H₂O₂, 实验结果见表 3。

表 3 微波催化实验结果及与水浴反应的比较

	反应条件	羧基含量	
A	微波照射 8 min	0.018	0.101
	水浴 70 °C, 5 h	0.106	0.114
B	微波照射 8 min	0.445	0.442
	水浴 70 °C, 5 h	0.435	0.440

用氧化剂试纸检测反应物中有无氧化剂以判定反应终点, 微波照射 8 min 时不但 H₂O₂ 已耗尽而且物料已经很干无须再烘干。结果表明: 微波能大大缩短反应时间, 但反应效率没有提高。

3 结 论

①在催化剂存在下, 用双氧水固相法氧化淀粉是可行的; ②固相法合成氧化淀粉的适宜反应条件为: 淀粉 : Cat3 : 水量的质量为 100 : 0.5 : 10, 70 °C 反应 5 h, 改变双氧水的用量可得到不同取代度的氧化淀粉; ③水溶液粘度随着取代度的升高而降低; ④微波催化合成氧化淀粉是有效的, 能大大加快反应速度, 反应时间只需要 8 min。

参考文献:

- [1] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 惠斯特勒 R L, 贝密勒 J N, 帕斯卡尔 E F. 淀粉化学与工艺学 [M]. 北京: 中国食品出版社, 1987.
- [3] 王彦斌, 苏琼. 双氧水氧化淀粉的机理初探 [J]. 西南民族学院学报 (自然科学版), 1997, (23): 278—280.
- [4] Ketola Hannu, Hagberg Peggy [Finland]. Modified Starch [P]. WO: 9912977, 1999—03—18.
- [5] 张宏梅, 陈玲, 李琳. 微波在淀粉改性中的应用 [J]. 现代化工, 2001, (21): 60—62.
- [6] 李浪, 周平, 杜定平. 淀粉科学与技术 [J]. 河南科学技术出版社, 1994.

Oxidized Starch Synthesized Using H₂O₂ as Oxidizer in Dry Process and Microwave Catalysis

QUAN Yi¹, XIA Tian-xi¹, WANG Yun-hua², SUN Ling³

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Oxidized Starch was synthesized using hydrogen peroxide as oxidizer in dry process. The effect of the amount of catalyst, reaction temperature, reaction time, amount of water and microwave radiation on the degree of oxidation was investigated. Experimental results showed that the suitable condition was that the weight ratio of starch : Cat3 : water was 100 : 0.5 : 10; reaction time 5 hours at 70 °C. Oxidized Starch with different carboxyl group contents could be obtained by using different amount of H₂O₂. Microwave radiation could greatly speed up the reaction rate. The reaction time needed was just a few minutes.

Key words: hydrogen peroxide; oxidation; Starch; dry process; microwave