

Preparation of Cassava Starch Laurate through in Situ Activation of Carboxylic Acid

Xue-qiong Yin¹, Ye-ting Lin¹, Qin He¹, Yang Cao^{1,*}, Jiang Wang^{1,2}

¹Ministry of Education Key Laboratory of Application Technology of Hainan Superior Resources Chemical Materials, Hainan university, Haikou 570228, PR China

²Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Danzhou, Hainan, 571737, PR China
Email: yinxq7584@yahoo.com.cn

Abstract: In this paper, cassava starch laurate was put through in situ activation of lauric acid with p-toluenesulfonyl chloride in pyridine. Starch laurate (SI) was characterized with FTIR spectra. DS of SI arranges from 0.53 to 2.72 with the variation of molar ratio of lauric acid and cassava starch (1.14: 1, 2.28: 1, 4.55: 1, 9.11: 1 mol/mol AGU), reaction time (2 h, 3 h, 4 h), and reaction temperature (80°C, 90°C, 100°C, 110°C). The highest DS 2.72 was obtained at the following conditions: molar ratio of lauric acid and cassava starch being 4.55: 1 mol/ mol, reacted for 3 h at 100 °C.

Keywords: Cassava starch, hydrophobic modification, starch laurate

羧酸原位活化法制备木薯淀粉月桂酸酯

尹学琼¹, 林叶挺¹, 何琴¹, 曹阳^{1,*}, 王江^{1,2}

¹海南大学海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室, 海口, 海南 570228

²中国热带农业科学院橡胶研究所, 儋州, 海南 571737

Email: yinxq7584@yahoo.com.cn

摘要: 本文采用对-甲苯磺酰氯 (TosCl) 原位活化法, 在吡啶介质, 以月桂酸对木薯淀粉进行疏水化改性, 合成了木薯淀粉月桂酸酯, 以 FTIR 对产物进行了结构表征, 酸碱滴定法测得产物取代度为 0.53-2.72。考察了反应物配比、反应时间、反应温度等条件对取代度的影响, 发现月桂酸与木薯淀粉的摩尔比为 4.55: 1、反应时间 3h、反应温度 100°C 条件下, 产物取代度最高, 达 2.72。

关键词: 木薯淀粉; 疏水改性; 淀粉月桂酸酯

1 前言

化石能源日益枯竭和环境污染日益严重的社会现状, 使得以可再生、可生物降解的天然高分子材料 (如淀粉、纤维素和甲壳素) 制备功能材料、精细化学品受到人们越来越广泛的关注^[1]。木薯种植容易, 淀粉含量高, 在我国产量大富, 以木薯淀粉作为化学原料不影响粮食生产消费, 发展空间广阔^[2]。目前, 变性淀粉如氧化淀粉、羧甲基淀粉、羟乙基淀粉等是淀粉化学品的主要产品, 以前淀粉的化学改性研究主要集中在淀粉结构中引入小相对分子质量的亲水基团^[3-4]。向亲水性高分子链的淀粉分子链骨架上引入具有疏水基团, 如长链烷基或芳基等, 可使淀粉分子具有“双亲结构”, 并增加

淀粉的脂溶性, 改善其物理化学性能, 扩大其应用领域^[5]。本文在吡啶介质中, 采用对-甲苯磺酰氯 (TosCl) 原位活化法, 以月桂酸对木薯淀粉进行疏水化改性, 探讨了反应物配比、反应时间、反应温度等条件对反应的影响。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

红外光谱仪 (Paragon 1000); 月桂酸、甲苯-4-磺酰氯 (TosCl)、吡啶 (Py)、无水乙醇、甲醇、盐酸、氢氧化钠 (国药集团化学试剂有限公司), 所用药品均为市售 AR。

2.2 淀粉的干燥

将木薯淀粉置于烘箱中 105°C 烘至恒重, 取出待其冷却后置于干燥器中保存, 备用。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50863002); 木薯农业产业体系专项 (3-57), 中央公益院所基本科研业务费专项 (sjsywfzx-200919)。*: 通讯联系人
尹学琼 (1975—), 女 (汉族), 四川射洪人, 博士, 教授, 主要从事多糖生物资源开发及利用研究

2.3 淀粉的酯化

将 15 mL Py 和 2.0 g (0.0123 mol) 经干燥的木薯淀粉加入到 100 mL 烧杯中, 在 20,000 rpm 下均质 1 分钟。将 10.7 g TosCl (0.056 mol) 和烧杯中混合物加入到 100 mL 三口烧瓶中, 在氮气环境下磁力搅拌, 将月桂酸 (0.056 mol) 缓慢加入到三口烧瓶中, 在 100℃ 下反应 3 小时, 产物用乙醇沉降, 多次反复洗涤过滤, 50℃ 下真空干燥 24 小时, 得白色木薯淀粉月桂酸酯。

2.4 结构表征

2.4.1 对产物及原料做红外检测

采用 KBr 压片法用 Paragon 1000 傅里叶红外光谱仪测定了原料及产物的红外光谱, 扫描范围为 4000-400 cm⁻¹。

2.4.2 取代度(DS)测量^[6]

用酸碱滴定法测量产物的取代度, 操作步骤如下:

精确称取 0.5 g 月桂酸酯淀粉于 250 mL 碘量瓶中。加入 25 mL DMSO 和 3 滴酚酞指示剂, 混匀, 再加入 25 mL 0.5 mol / L NaOH 标准溶液, 摇匀, 放在电磁搅拌器上皂化 60 min。用 0.5 mol / L HCl 标准溶液滴定至红色消失即为终点, 记录体积 V₁。用原淀粉做空白实验, 记录体积 V₂。按公式 (1)、(2) 计算取代度。

$$DS = 162B / 182(m-B) \quad (1)$$

$$B = (V_2 - V_1) \times c \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中, V₂、V₁ 分别为淀粉和月桂酸酯淀粉滴定时所用 HCl 的体积(mL), c 为 HCl 的浓度(mol / L), m 为月桂酸酯淀粉样品的质量(g)。

3 结果与讨论

3.1 产物的红外光谱图

本文采用 KBr 压片法, 测试了木薯淀粉、木薯淀粉月桂酸酯的红外光谱图, 结果如图 1。

图 1 是木薯淀粉和木薯淀粉月桂酸酯的红外谱图, 由图可见, 木薯淀粉在 3440 cm⁻¹ 左右的宽峰是缔合-O-H 的伸缩振动吸收峰; 2954 cm⁻¹ 处是 CH₂ 伸缩振动吸收峰; 1377 cm⁻¹ 和 1463 cm⁻¹ 处的吸收峰分别是甲基、亚甲基的反对称和对称弯曲振动吸收峰; 1164 cm⁻¹ 处是葡萄糖糖苷中的 C-O-C 结构的 C-O 非伸缩对称振动峰, 1030 cm⁻¹ 处 C-O 振动吸收峰, 在 1633 cm⁻¹

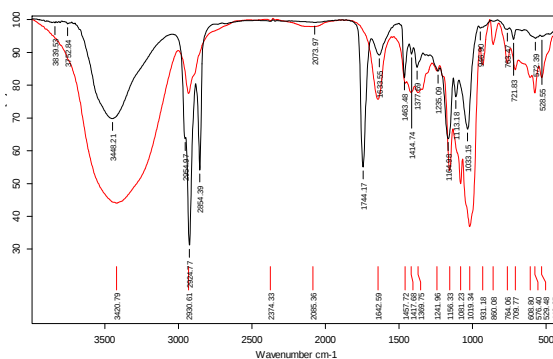


Figure1. IR spectra of cassava starch and cassava starch laurate (DS 2.72)

图 1. 木薯淀粉和木薯淀粉月桂酸酯 (DS 2.72) 的红外谱图

Table1. Effect of lauric acid amount on the degree of substitution
表 1. 月桂酸用量对取代度的影响

样品	月桂酸和淀粉摩尔比	取代度
SJX-1	1.14: 1	0.53
SJX-2	2.28: 1	1.75
SJX-3	4.55: 1	2.72
SJX-4	9.11: 1	2.05

处有吸附水峰^[7]。在淀粉酯的红外谱图中, 1740 cm⁻¹ 附近出现尖锐而明显的酯键中羰基伸缩振动的吸收峰, 表明酯基的存在, 由于长链脂基的引入, 淀粉月桂酸酯在 2930、2854 cm⁻¹ 出现强吸收峰, 对应 C-H 伸缩振动吸收峰。

3.2 反应条件对酯化反应的影响

3.2.1 月桂酸和淀粉用量对酯化反应的影响

本文将反应时间定为 3 h, 反应温度为 100℃, 考察了月桂酸和淀粉摩尔比 (1.14: 1, 2.28: 1, 4.55: 1, 9.11: 1 mol/mol AGU), 化学滴定测定了各个产物的取代度, 结果如表 1。由表 1 可见, 月桂酸和淀粉用量为 4.55: 1 时取代度最高。当于月桂酸用量较少时, 没有足够的疏水剂和木薯淀粉反应, 产物取代度较低, 随月桂酸用量的增加, 酯化产物的取代度不断增加。但疏水剂用量过多, 一方面造成局部反应加剧, 阻止疏水剂进一步向木薯淀粉分子链上扩散, 另一方面使得体系酸性增强, 导致分解反应速度加快, 产物取代度减小。

3.2.2 反应时间对酯化反应的影响

本实验采用月桂酸和淀粉摩尔比为 4.55: 1; 温度为 100℃; 考察了反应时间 2 h, 3 h, 4 h 条件下的反

Table 2. Effects of reaction time on the degree of substitution
表 2. 反应时间对取代度的影响

样品	反应时间(h)	取代度
SJX-5	2	1.50
SJX-3	3	2.72
SJX-6	4	2.13

应情况,结果如表 2。由表 2 可见,反应 3 h 产物取代度最高。单从酯化反应的理论来看,反应的时间越长,酯化反应越充分。但是由于酯化反应和分解反应是可逆过程,在反应的初始阶段,月桂酸淀粉酯的浓度比较低,酯化反应占据主导地位,但反应一段时间后,分解反应速率超过酯化反应而处于主导地位,取代度降低。因此,反应 3 h 对获得高取代度木薯淀粉月桂

酸脂较适宜。

3.2.3 反应温度对酯化反应的影响

本实验分别采用月桂酸和淀粉摩尔比为 4.55: 1, 1.14: 1, 反应 3 h, 考察了温度在 80℃, 90℃, 100℃, 110℃) 条件下的反应情况, 结果如表 3。由表 3 可见, 当月桂酸和淀粉摩尔比为 4.55: 1 及 1.14: 1 时, 均为 100℃ 下取代度最高。当温度过低时, 反应物获得的能量低, 分子热运动太慢, 不利于分子扩散, 酯化反应速度慢; 温度过高会导致分解反应加剧, 取代度下降, 而且很容易发生糊化、焦糖化, 造成成品颜色较深。对比不同温度产物取代度可以发现, 在 80-110℃ 范围内, 淀粉月桂酸脂的取代度差异并不十分明显, 说明该温度范围均适合本反应的进行。

Table 3. Effects of reaction temperature on the degree of substitution
表 3. 反应温度对取代度的影响

样品	SJX-7	SJX-8	SJX-3	SJX-9	SJX-10	SJX-11	SJX-1	SJX-12
月桂酸和淀粉摩尔比	4.55: 1	4.55: 1	4.55: 1	4.55: 1	1.14: 1	1.14: 1	1.14: 1	1.14: 1
反应温度/℃	80	90	100	110	80	90	100	110
取代度	2.62	2.65	2.72	2.63	0.47	0.49	0.53	0.43

4 结论

本文采用对甲苯磺酰氯为活化剂, 在吡啶介质中对月桂酸进行原位活化, 制备了木薯淀粉月桂酸酯, 获得取代度 0.53-2.72 淀粉酯。考察了反件对反应的影响, 在月桂酸和淀粉摩尔比为 4.55: 1, 酯化时间为 3 h, 酯化温度为 100℃ 条件下, 木薯淀粉月桂酸酯取代度最高, 达 2.72。对甲苯磺酰氯原位羧酸活化法反应条件温和, 反应时间短, 容易获得高取代度酯化产物, 可广泛用于多糖类物质的温和酯化反应。木薯淀粉存在产量大, 不影响粮食产量价格等优势, 以木薯淀粉为原料开发多种不同功能材料及精细学品具有独特优势, 发展前景可观。

References (参考文献)

[1] Zhang L. N. Natural Polymer Materials and Science. Science

Press. 2008, Beijing

- [2] Jiang X. J., Lv F. J., Tai J. X., Li K. M. et al.. Processing Technology and Functional Properties of Cassava Flour. Chinese Journal of Tropical Crops. 2009, 30(6): 872-876
- [3] Li Y. F., Zhao G. L., Zhang Zh. Q., Xue X. H.. Advances on Chemical Modification of Cassava Starch. Chinese Journal of Tropical Crops. 2007, 27(5): 64-67, 72
- [4] Khalil Mohamed I, AlyAmal A. Preparation and evaluation of some anionic starch derivatives as flocculants[J]. Starch, 2002, 54(3-4): 132-139.
- [5] Henni W, Deyme M, Stchakovsky M, etal. Aggregation of hydrophobically modified poly saccarides in solution and at the air-water interface [J]. Journal of colloid and Inter-face science, 2005, 281: 316-324.
- [6] Wang W. J., Zhao X. Z, Shao Zh. Q. Synthesis and characterization of starch acetate of high degree of substitution [J]. Applied Chemical Industry. , 2006, 35(4): 281-283.
- [7] Zhao W. X., Zheng W. W., Li J. H. Lin H. H. Synthesis and characterization of starch fatty acid esters. Modern Chemical Industry. 27 (Suppl.) : 281-283