

疏水改性淀粉的制备及其性能研究

杨亚提^a, 魏秀芝^a, 万卷敏^b, 王显蕾^b, 孟昭福^a

(西北农林科技大学 a 理学院, b 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

【摘要】 【目的】提出一种制备疏水改性淀粉的新方法,为淀粉的进一步开发和综合利用提供理论依据。【方法】以玉米淀粉为原料,用高锰酸钾作氧化剂,制得氧化淀粉;通过离子交换反应,用溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)对氧化淀粉进行疏水改性;研究了疏水改性淀粉对苯酚的吸附特性。【结果】氧化淀粉与 CTMAB 的离子交换反应符合一级反应。疏水改性淀粉的黏度随改性时间的延长呈先缓慢增加后急剧上升最后趋于稳定的变化趋势,说明交换量小时发生了分子内疏水性缔合作用,交换量大时发生了分子间疏水性缔合作用。与玉米淀粉和氧化淀粉相比,疏水改性淀粉的透光率明显下降,说明氧化淀粉疏水改性后分子变大。疏水改性淀粉对苯酚的吸附量随着 CTMAB 离子交换量的增加而增大,交换反应 8 h 时吸附量最大,表明分子间缔合增加了改性淀粉的疏水性,并相应地增加了其对有机物的吸附能力。【结论】获得了制备疏水改性淀粉的新方法,用该方法制备的疏水改性淀粉对水体中的有机污染物具有一定的吸附能力。

【关键词】 玉米淀粉;疏水改性;黏度;吸附

【中图分类号】 S153.3

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2009)12-0195-05

Preparation of the hydrophobically modified starch and study of its performance

YANG Ya-ti^a, WEI Xiu-zhi^a, WAN Juan-min^b, WANG Xian-lei^b, MENG Zhao-fu^a

(a College of Science, b College of Environment and Resources, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】A sort of new method to prepare hydrophobically modified starch was advanced, and provided theoretic basis for the starch further development application. 【Method】Taking corn starch as raw material, the potassium permanganate was made as the oxidant, and the oxidized starch was prepared. Through the ionic exchange response, the oxidized starch was carried on the hydrophobically modification with Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB), and its phenol adsorption characteristics were studied. 【Result】The ionic exchange reaction between the oxidized starch and the CTMAB conformed to the first-order dynamic reaction. With the modified time extension, the viscosity of the hydrophobically modified starch slowly increased first, then rose suddenly, finally remained stable, indicating that when exchangeable capacity is low, it is intramolecular associating; and when exchangeable capacity is high, it is intermolecular associating. Compared with the corn starch and the oxidized starch, the translucent rate of the hydrophobically modified starch dropped obviously, which indicates the molecules become bigger after hydrophobic modification. The absorbed amount of the hydrophobically modified starch for phenol increased with the increase of the CTMAB ionic exchange, and it was the biggest after reaction 8 h, which showed the intermolecular association increases the modified starch hydrophobic, simultaneously increasing it to organic matter adsorptive capacity. 【Conclusion】The new method of the hydrophobically modified starch has

* [收稿日期] 2009-04-07

[基金项目] 国家自然科学基金项目(40301021)

[作者简介] 杨亚提(1964—),女,陕西乾县人,副教授,博士,主要从事土壤环境化学和物理化学研究。

E-mail: yatiyang@nwsuaf.edu.cn

been obtained, and the hydrophobically modification starch has certain application potential in the organic waste water treatment aspect.

Key words: corn starch; hydrophobic modification; viscosity; absorption

淀粉主要由含有多个羟基的葡萄糖单元组成,实践证明,通过化学、物理和生物等方法对其进行深加工,可以制成性能优良、品种繁多的淀粉衍生物,广泛应用于食品、造纸、纺织、石油、建筑、医药及水处理等领域^[1]。淀粉及淀粉衍生物资源丰富,具有毒性低、易生物降解、同环境适应性好等优点。因此,对淀粉的深入开发和综合利用是现在以至将来的重要发展趋势。

现有的淀粉改性技术主要包括物理、化学和酶处理 3 种。其中化学改性淀粉最重要,应用也最广泛,包括氧化淀粉、酯化淀粉、醚化淀粉、交联淀粉、阳离子淀粉等^[2]。经过改性,淀粉在原有特性的基础上,增加了某些功能或引进了新的特性,使其更适用于特定的工业应用要求。近年来,在淀粉及其衍生物中引入长链烷基或芳基的疏水化改性研究越来越受到人们的重视。淀粉分子本身是亲水性高分子,引入疏水性基团后,这些疏水性基团在水溶液中发生疏水性缔合,从而对溶液的流变学性能及其他性能产生重要影响^[3-11]。

淀粉及其衍生物经疏水改性后具有更优良的物理和化学特性,此类研究在国外开始很早,并且在实际应用中也取得了一定成效。Cho 等^[12]报道,以苜蓿基氯为原料,在碱存在下向淀粉中引入苜蓿基,苜蓿基使淀粉具有疏水性质;又据报道,淀粉和具有 α 环氧基的环氧烷烃作用,可得到含有长链烷基的疏水化淀粉醚,环氧基的反应活性远远高于卤代烃的反应活性^[13];也可以通过酯化反应向原淀粉中引入疏水基团,淀粉与丙酸酐作用可获得淀粉丙酸酯^[14];长链溴代烷烃与一定取代度的羧甲基淀粉作用可制备部分疏水化的羧甲基淀粉^[15]。而我国在这方面的研究起步较晚,部分研究还仅仅停留在理论研究阶段,应用研究更少,有关氧化淀粉的疏水改性及其动力学研究尚未见报道。

本研究以玉米淀粉为原料,采用高锰酸钾作氧化剂,在淀粉中引入羧基,使阳离子表面活性剂与氧化淀粉进行离子交换反应,制得疏水改性淀粉,同时对玉米淀粉、氧化淀粉及疏水改性淀粉的黏度和透光率进行了对比;并研究了疏水改性淀粉对水体中苯酚的吸附特性,旨在为淀粉的进一步开发和综合利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

玉米淀粉(GB 8885-88),陕西西安下店玉米开发实业有限公司生产;溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)、分析纯,均购自天津市远航化学品有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 氧化淀粉的制备^[16] 称取一定量的玉米淀粉(折算成干基),配成 400 g/L 的淀粉糊,充分搅拌 2 h。之后依次快速加入所需的硫酸溶液和高锰酸钾溶液,在 56 °C 下恒温搅拌。其中, $m(\text{淀粉}) : m(\text{高锰酸钾}) : m(\text{硫酸}) = 100 : 4 : 6$ 。当反应混合液的颜色由深紫红色逐渐变为纯白色后,结束反应。将反应混合液冷却至室温后用玻璃砂芯漏斗过滤,并用去离子水洗涤,直至无 SO_4^{2-} (用 0.01 mol/L BaCl_2 溶液检验)和 Mn^{2+} (用 0.01 mol/L Na_2CO_3 溶液检验)被检测出为止。将制备的氧化淀粉放入 50 °C 干燥箱中干燥 24 h,用研钵研碎后过 0.15 mm 筛,将制好的样品装入广口瓶中。

1.2.2 疏水改性淀粉的制备 配制质量浓度为 1.25 g/L 的表面活性剂(CTMAB)溶液 500 mL,在 217 nm 波长处测定其吸光度(A_0)作为对比值。称取氧化淀粉 2.00 g,用 0.095 65 mol/L NaOH 标准溶液作催化剂,且 $n(\text{羧基}) : n(\text{氢氧化钠}) : n(\text{表面活性剂}) = 1 : 1.1 : 1.2$ 。称取 15 份 2.00 g 的氧化淀粉,分为 5 组(每组中设 1 份空白对照,另 2 份为试样),在 50 °C 水浴锅中分别振荡 2, 4, 6, 8, 10, 12 h 后,2 000 r/min 离心 20 min,取上清液,在 217 nm 波长处测定吸光度(A),绘制氧化淀粉与 CTMAB 作用的动力学曲线。测定完后,将离心管中所得的疏水改性淀粉,分别用去离子水在玻璃砂芯漏斗中洗至中性且无 Br^- (用 0.01 mol/L AgNO_3 溶液检验)被检测出为止。之后,将滤饼放入干燥箱中,于 55 °C 干燥 17 h 后,用研钵研碎后过 0.15 mm 筛,将制得的样品保存于干燥器中。

1.2.3 疏水改性淀粉对苯酚的吸附 用新蒸苯酚配制质量浓度为 1 mg/mL 的苯酚溶液 500 mL,取 1.00 mL 苯酚溶液,加入 19.00 mL 去离子水,用 UV-754N 紫外-可见分光光度计,于 280 nm 下测定溶液吸光度作为对比值。分别称取不同交换量的疏

水改性淀粉试样各 2 份,每份样品 0.50 g。1 份为空白,加入 20.00 mL 去离子水;另 1 份加苯酚溶液 1.00 mL,再加去离子水 19.00 mL。于室温下,在水浴振荡器中振荡 8 h;于 4 000 r/min 离心 20 min,取上清液,用 UV-754N 紫外-可见分光光度计,于 280 nm 下测定溶液吸光度。

1.3 测定项目及方法

1.3.1 氧化淀粉中羧基含量的测定 采用配位滴定法^[17]测定。

1.3.2 黏度、透光率的测定^[18] 分别称取玉米淀粉、氧化淀粉、疏水改性淀粉样品各 1.00 g(折算成干基),配成质量分数 1% 的淀粉乳,在 95 ℃ 的水浴上搅拌糊化 1 h 后,在 30 ℃ 下测其黏度;于室温下,在 580 nm 波长处测其透光率。

1.3.3 吸附量 根据 1.2.3 节所测溶液吸光度,通过工作曲线方程计算平衡溶液中苯酚的质量浓度。根据平衡前后苯酚质量浓度的变化,利用下式求疏水改性淀粉对苯酚的吸附量 q 。

$$q(\text{mg/g}) = V(C_0 - C_{eq})/m。$$

式中: V 为苯酚溶液总体积(mL); m 为疏水改性淀粉的质量(g); C_0 、 C_{eq} 分别表示吸附前后苯酚溶液的初始质量浓度和吸附达平衡时的质量浓度(mg/L)。

2 结果与分析

2.1 CTMAB 对氧化淀粉疏水改性的动力学机制

图 1 表明,在 50 ℃ 水浴中, $n(\text{羧基}) : n(\text{氢氧化钠}) : n(\text{表面活性剂}) = 1 : 1.1 : 1.2$ 时,反应 12 h,氧化淀粉与 CTMAB 阳离子的交换反应基本达到平衡。

根据动力学曲线的变化趋势,用一级动力学方程对图 1 中吸光度(A)与反应时间(t)关系进行拟合,得到的线性方程为:

$$\ln A = -0.0289t - 0.0929, R^2 = 0.9742。$$

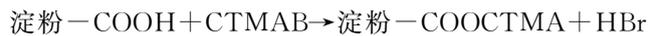
表 1 玉米淀粉、氧化淀粉和疏水改性淀粉黏度、透光率的比较

Table 1 Viscosity, translucent rate of corn starch, hydrophobically modified starch oxidized starch

样品 Sample	黏度/(mPa·s) Viscosity	透光率/% T translucent rate	羧基含量/(mmol·g ⁻¹) Carboxyl group content
玉米淀粉 Corn starch	2.053 2	27.4	—
氧化淀粉 Oxidized starch	0.968 7	56.2	0.176 0
疏水改性淀粉 Hydrophobically modified starch	1.956 1	14.8	—

由图 2 可以看出,经 CTMAB 疏水改性后,氧化淀粉黏度随改性时间的延长呈“S”型曲线变化,其中在 2~4 h 黏度缓慢增加,4~8 h 黏度急剧增加,8 h 后黏度基本保持不变。说明随着反应时间的延长,氧化淀粉分子结合的 CTMAB 分子数量增多,

由相关系数 R^2 可知,氧化淀粉与 CTMAB 的交换反应符合一级反应。由于淀粉氧化后引入 -COOH,其与 CTMAB 反应为:



该反应交换速率常数为 0.0289 h^{-1} 。

图 1 还表明,在反应开始后 0~4 h,氧化淀粉与 CTMAB 的阳离子交换反应为快反应阶段,之后该反应变得缓慢且趋于平衡。这是因为离子交换反应是一个可逆的过程,刚开始时由于表面活性剂浓度大,因浓度梯度作用,反应较快,交换出的 H^+ 与 Br^- 结合,可以促使反应快速达到平衡。

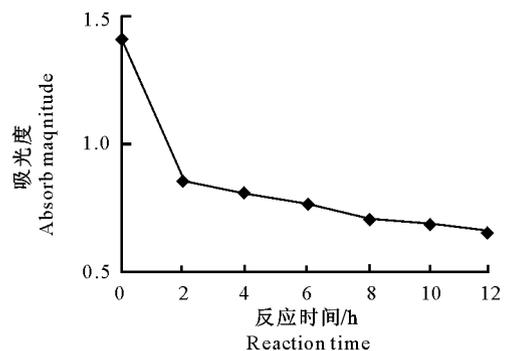


图 1 氧化淀粉与 CTMAB 作用的动力学曲线

Fig. 1 Dynamic curve of reaction between oxidized starch and CTMAB

2.2 疏水改性淀粉黏度、透光率变化及其结构特征

表 1 表明,玉米淀粉经氧化后黏度明显降低,透光率明显增加,说明淀粉氧化后分子解聚,分子质量减小。在氧化作用下,淀粉分子链糖苷键断裂发生降解,脱水葡萄糖单元上的醇羟基以及分子链上还原性末端的醛基受到氧化,生成羧基、羰基等变性基团。因此,随着氧化程度的提高,羧基含量也会增加,氧化淀粉中羧基含量为 0.176 0 mmol/g。氧化淀粉疏水改性后,黏度增加,透光率减小,说明分子变大。

制备的疏水淀粉分子变大。

胡红旗等^[6]研究指出,在水溶性高分子链上引入少量长链的疏水基团后,高分子依然保持其水溶性。但在水溶液中,疏水基团会由于疏水亲脂相互作用而发生聚集,其行为类似于有机小分子的簇集,

只是这种簇集受到溶解于水的高分子的约束,因此这种聚集被称为“疏水性缔合作用”;疏水性缔合作用可以发生在分子间,也可以发生在分子内。其最直接的外在表现是溶液黏度的变化,分子内缔合可引起分子链的蜷曲,使高分子体积收缩,因而溶液黏度下降;分子间缔合则相当于一种物理交联,可使溶液黏度大幅度上升。Iliopoulos 等^[7]研究了表面活性剂三甲基-十二烷基氯化铵(DTAC)与疏水改性高分子的相互作用,结果表明,当聚合物水溶液质量分数为 1%时,随着 DTAC 质量浓度从临界胶束浓度(CMC)以下逐渐增加,表面活性剂胶束与高分子疏水链之间形成类似共簇集体的微区,使分子间缔合大大加强,溶液黏度急剧上升;当 DTAC 质量浓度高于 CMC 之后,由于胶束数量的急剧增加,每个胶束内的高分子疏水链减少,分子内缔合的机会高于分子间缔合,并逐渐占据主导地位,因此溶液黏度急剧下降。庄东青等^[4]的研究也有同样结论。

综上所述,图 2 结果可以这样解释:作用开始时

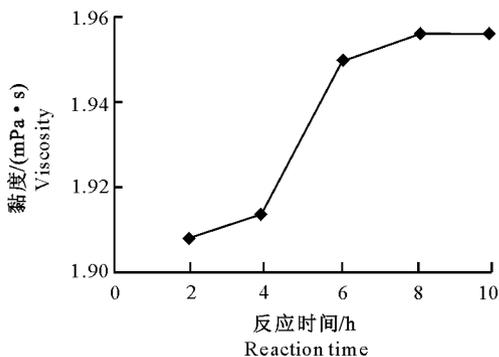


图 2 氧化淀粉疏水改性时间与黏度的关系

Fig. 2 Relation between hydrophobic modified time and viscosity of oxidized starch

2.3 疏水改性淀粉对苯酚的吸附特征

图 4 表明,随着 CTMAB 交换量的增加,疏水改性淀粉对苯酚的吸附量(q)增加。离子交换量为 0.70 mg/g(反应 8 h)时,所得的疏水改性淀粉对苯酚的吸附量最大,这与图 2 中黏度最大值出现的时间一致,表明分子间缔合增加了改性淀粉的疏水性,相应地增加了其对有机物的吸附能力。氧化淀粉本身带负电且亲水性强,而苯酚也属于弱酸性物质,所以其对苯酚不会产生吸附。氧化淀粉疏水改性后,由于表面活性剂较长的碳链形成的疏水微层,苯酚会以增溶的物理吸附方式结合在疏水微层上。但由于苯酚具有一定的亲水性,且苯环空间结构较大,所以其在疏水改性淀粉表面的吸附量较低。

(2~4 h),氧化淀粉表面结合的疏水基少,长链分子易自身蜷曲,并出现分子内缔合,黏度较低;作用 4~8 h 后,氧化淀粉表面结合的疏水基增多,疏水基分子间相互缔合,导致疏水淀粉黏度急剧增加,说明交换量小时发生了分子内疏水缔合作用,交换量大时发生了分子间疏水缔合作用,也说明反应时间影响了改性分子在水溶液中的结构;8 h 后黏度基本保持恒定,说明氧化淀粉中羧基的阳离子与 CTMAB 的交换反应达到平衡。

图 3 结果表明,疏水改性后 0~4 h,氧化淀粉透光率随着改性时间的延长而迅速下降,说明氧化淀粉疏水改性后分子变大;4 h 后透光率变化趋于平缓,与图 1 结果吻合。图 1 是氧化淀粉与 CTMAB 离子交换过程的动力曲线,反映了 CTMAB 浓度随改性时间的变化趋势,图 3 是氧化淀粉与 CTMAB 复合物大分子溶液的透光率随改性时间变化的曲线,这 2 种变化趋势趋于一致,说明氧化淀粉已得到了疏水改性。

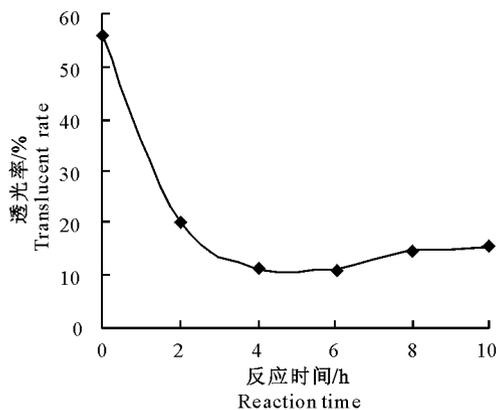


图 3 氧化淀粉疏水改性时间与透光率的关系

Fig. 3 Relation between hydrophobic modified time and translucent rate of oxidized starch

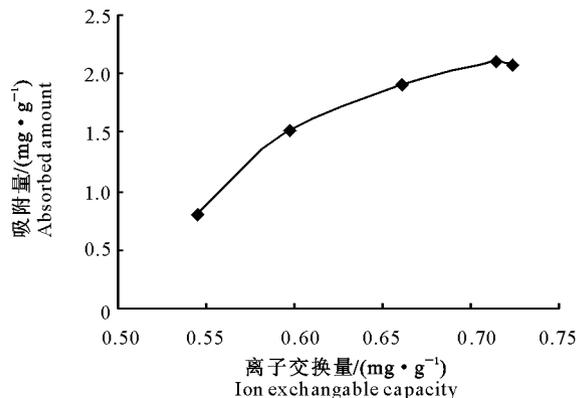


图 4 不同 CTMAB 交换量疏水改性淀粉对苯酚的吸附能力

Fig. 4 Absorption curve of phenol on hydrophobically modified starch with different ion exchangeable capacity

3 结 论

(1)玉米淀粉经高锰酸钾氧化后,引入了羧基基团,淀粉糊的黏度降低,透光率增加。

(2)氧化淀粉与 CTMAB 的阳离子交换反应符合一级反应,阳离子交换后淀粉得到疏水改性。

(3)疏水改性淀粉的黏度随离子交换时间延长,呈先缓慢增加后急剧增加最后趋于稳定的变化趋势,其透光率明显下降,说明疏水改性淀粉分子变大。

(4)疏水改性淀粉对苯酚的吸附量随着 CTMAB 交换量的增加而增大;交换反应 8 h 时所得的疏水改性淀粉对苯酚的吸附量最大,表明分子间缔合增加了改性淀粉的疏水性,相应地增加了其对有机物的吸附能力。因此淀粉疏水改性后对水体中的有机污染物具有一定的吸附能力,在污水处理方面具有一定的应用潜力。

[参考文献]

- [1] 徐丽英,何彦霏,奚昊敏. 氧化淀粉水处理剂的研究 [J]. 净水技术,2001(2):27-29.
Xu L Y, He Y F, Xi H M. Research on oxidized starch used as water treatment agent [J]. Water Purification Technology, 2001(2):27-29. (in Chinese)
- [2] 李永红,蔡永红,曹凤芝,等. 化学改性淀粉的研究进展 [J]. 化学研究,2004,15(4):71-74.
Li Y H, Cai Y H, Cao F Z, et al. Research progress on chemical modified starch [J]. Chemical Research, 2004, 15(4):71-74. (in Chinese)
- [3] 黄 强,李 琳,罗发兴. 淀粉疏水改性研究进展 [J]. 粮食与饲料工业,2006,4:28-29.
Huang Q, Li L, Luo F X. Development of study on hydrophobic modification of starch [J]. Cereal & Feed Industry, 2006, 4:28-29. (in Chinese)
- [4] 庄东青,黄海波,章云祥. 黏度法研究疏水改性聚丙烯酸与 $N_p7.5$ 的相互作用 [J]. 功能高分子学报,2001,14(1):12-16.
Zhuang D Q, Huang H B, Zhang Y X. Viscometric study on the interaction between hydrophobically modified poly (acrylic acid) and $N_p7.5$ [J]. Journal of Functional Polymers, 2001, 14(1):12-16. (in Chinese)
- [5] 罗开富,叶 林,黄荣华. 疏水缔合水溶性聚合物的溶液性质 [J]. 油田化学,1999,16(3):286-290.
Luo K F, Ye L, Huang R H. Solution properties of water-soluble hydrophobically associating polymers [J]. Oilfield Chemistry, 1999, 16(3):286-290. (in Chinese)
- [6] 胡红旗,陈鸣才,程熔时. 疏水性缔合作用的研究 [J]. 广州化学,2003,28(1):26-33.

- Hu H Q, Chen M C, Cheng R S. Studies on hydrophobic association [J]. Guangzhou Chemistry, 2003, 28(1):26-33. (in Chinese)
- [7] Iliopoulos I, Wang T K, Audebert R. Viscometric evidence of interactions between hydrophobically modified poly(sodium acrylate) and sodium dodecyl sulfate [J]. Langmuir, 1991, 7:617-619.
- [8] Zhou G, Julius L, Willett C J. Temperature dependence of the viscosity of highly starch filled poly (hydroxy ester ether) biodegradable composites [J]. Rheologica Acta, 2000, 39(6):601-606.
- [9] Tirtaatmadja V, Tam K C, Jenkins R D. Effects of temperature on the flow dynamics of a model HASE associating polymer in nonionic surfactant solutions [J]. Langmuir, 1999, 15:7537-7545.
- [10] Tan H, Tam K C, Jenkins R D. Rheological properties of semidilute hydrophobically modified alkali-soluble emulsion polymers in sodium dodecyl sulfate and salt solutions [J]. Langmuir, 2000, 16:5600-5606.
- [11] Tam K C, Guo I, Jenkins R D, et al. Viscoelastic properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion in salt solutions [J]. Polymer, 1999, 40:6369-6379.
- [12] Cho K, Lim S. Preparation and properties of benzyl corn starches [J]. Starch, 1998, 50:250-257.
- [13] Bien F, Wiede B, Warwel S. Hydrophobic modification of starch by alkali-catalyzed addition of 1,2-epoxyalkanes [J]. Starch, 2001, 53:555-559.
- [14] Breiting H G. Synthesis and characterization of 2,3-di-O-alkylated amyloses; Hydrophobic substitution destabilizes helical conformation [J]. Biopolymers, 2003, 69(3):301-310.
- [15] Henni W, Deyme M, Stchakovsky M, et al. Aggregation of hydrophobically modified polysaccharides in solution and at the air water interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281:316-324.
- [16] 王彦斌,苏 琼. 玉米淀粉氧化方法及高效催化剂表征研究 [J]. 化学世界,2000(6):306-308.
Wang Y B, Su Q. Study on oxidation method of corn starch and characterization of high efficiency catalyst [J]. Chemical World, 2000(6):306-308. (in Chinese)
- [17] 黄庭刚,张宝林. 配位滴定法测定氧化淀粉羧基含量 [J]. 河南化工,2005,22(8):46.
Huang T G, Zhang B L. Determination of carboxyl group content of oxidized starch by complex titration [J]. Henan Chemical Industry, 2005, 22(8):46. (in Chinese)
- [18] 项本平,陈亚萍. 变性淀粉的黏度与透光率关系的研究 [J]. 化工时刊,2005,19(1):26-29.
Xiang B P, Chen Y P. Study on the relation of viscosity and translucent rate of modified corn starch [J]. Chemical Industry Times, 2005, 19(1):26-29. (in Chinese)