

邻苯二甲酸淀粉单酯的制备与表征

黄理耀 萧聪明 郑辉锦 黄华珍

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

摘要 阐述由可溶性淀粉与邻苯二甲酸酐进行的酯化反应, 探讨制备具有一定取代度的邻苯二甲酸淀粉单酯的方法. 研究反应温度和反应时间对产物取代度的影响. 试验用红外光谱法验证反应产物的结构, 经 X-射线衍射分析, 结果表明淀粉酯化后, 其结晶度有所降低.

关键词 邻苯二甲酸淀粉单酯, 可溶性淀粉, 邻苯二甲酸酐, 结构表征

中图分类号 O 636 O631.6

文献标识码 A

淀粉是一种可再生的天然高分子, 通过物理变性、化学变性、酶法变性和复合变性等方法进行改性, 可制成各种各样的淀粉衍生物, 适用于食品、造纸、纺织等各行业. 自从 20 世纪 70 年代起, 淀粉衍生物的开发便引起人们广泛的关注^[1]. 淀粉分子链上含有众多羟基功能基, 可进行诸如酯化、醚化和交联等化学反应. 因此, 化学变性是制备淀粉衍生物的一种常用方法^[2,3]. 目前, 尚未见有关邻苯二甲酸淀粉单酯制备的报道. 本文将邻苯二甲酸酐与可溶性淀粉进行酯化反应, 得到具有一定取代度的邻苯二甲酸淀粉单酯. 此外, 本文利用 FTIR 和 X-射线衍射等分析手段, 表征了邻苯二甲酸淀粉单酯的结构.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

可溶性淀粉(CP 级, 广州医药站化学试剂公司, 于 110 °C 下干燥 4 h 后使用), N,N'-二甲基甲酰胺(AR 级, 汕头市西陇化工厂), 吡啶(AR 级, 上海试剂厂), 均用适量无水氯化钙(AR 级, 江苏金土云县试剂厂)浸泡除水. 邻苯二甲酸酐(汕头市西陇化工厂), 重结晶后使用. 盐酸(CP 级, 汕头市西陇化工厂), 质量分数为 0.95 的乙醇(CP 级, 上海试剂总厂), 均直接使用. D8 ADVANCE X-射线衍射仪(XRD, 德国布鲁克公司), Nexus 470 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国尼高力公司).

1.2 邻苯二甲酸淀粉单酯的制备

于三颈瓶中加入 6.0 g 干燥过的可溶性淀粉、60 mL 无水 N,N'-二甲基甲酰胺. 在沸水浴中搅拌 5 h, 使可溶性淀粉充分溶解. 稍冷, 加入 20.0 g 邻苯二甲酸酐和 12 mL 的无水吡啶, 在一定温度下搅拌, 反应一定时间. 然后, 用质量分数为 0.03 的 HCl 溶液调节反应物的 pH 值至 6.0 左右. 倾去上层清液, 用大量的蒸馏水洗涤 4~5 次, 直至 pH 值为 7.0 左右. 抽滤, 产物置于 45 °C 的烘箱内干燥至恒重, 粉碎后即得粉末状的邻苯二甲酸淀粉单酯.

1.3 取代度和酯化度的测定

采用滴定法可测定取代度^[4]和酯化度^[5]. 操作时称取一定量的无水 Na₂CO₃, 配成一定浓度的标准溶液, 以甲基红作指示剂标定 HCl 溶液. 然后, 以酚酞作指示剂, 用 HCl 溶液标定 NaOH 溶液, 从而确定 HCl 溶液和 NaOH 溶液的浓度. 最后, 准确称取 3 份试样, 加入适量 NaOH 溶解, 以酚酞作指示剂, 用 HCl 溶液滴定至终点. 计算取代度 DS, 并有

收稿日期 2003-10-08

作者简介 黄理耀(1945-), 男, 实验师, 主要从事新型材料的研究. E-mail: xcm6305@hqu.edu.cn

基金项目 福建省青年科技人才创新基金资助项目(2002J021); 华侨大学科研基金资助项目(01BS303)

$$DS = 162 \times A / (1 - M \times A).$$

上式 A 为 1 g 取代物所消耗 NaOH 的摩尔数, M 为失水葡萄糖单元中一个羟基被邻苯二甲酸酐取代后, 失水葡萄糖单元摩尔质量的净增值, 162 为淀粉基本单元的分子量. 酯化度 ED 表示为

$$ED = [V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCL}} \times N_{\text{HCL}}] \times M \times 100 / m.$$

式中, V_{NaOH} 为溶解淀粉邻苯二甲酸酯试样的体积, N_{NaOH} 为氢氧化钠的浓度, V_{HCL} 为滴定至指示剂为终点时所消耗盐酸的量, N_{HCL} 为盐酸的浓度, M 为失水葡萄糖单元中一个羟基被邻苯二甲酸酐取代后, 失水葡萄糖单元摩尔质量的净增值, m 为试样的质量.

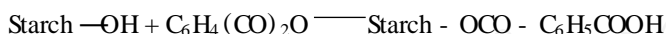
1.4 FTIR测定和 XRD 分析

取少量反应产物的二甲基亚砷(DMSO)溶液涂膜, 淀粉则与 KBr 一起研磨成粉末、压片, 分别在 Nexus 470 FTIR 仪上测其红外吸收光谱. 另外, 取少量经充分干燥、研磨后的产物粉末置于试样装载片上, 压实、刮平, 放到 X-射线衍射仪中进行测定.

2 结果与讨论

2.1 反应机理

在吡啶催化下, 淀粉(Starch)上的羟基与邻苯二甲酸酐发生酯化反应, 生成邻苯二甲酸淀粉单酯. 其反应方程式为



为了使上述大分子化学反应得以充分进行, 采用极性溶剂 N,N'-二甲基甲酰胺溶解淀粉, 以破坏其氢键和结晶性, 从而提高淀粉的反应活性. 此外, 反应需在无水的条件下进行, 否则将发生副反应. 即



2.2 取代度和酯化度的影响因素

反应时间(t)和反应温度(T)是影响酯化反应的主要因素. 首先, 在反应温度为 80℃ 情况下, 考察反应时间对淀粉的邻苯二甲酸酐酯化过程, 如图 1 所示. 结果表明, 随着反应时间延长, 取代度 DS 和酯化度 ED 均提高. 这与酯化反应的一般规律是一致的. 由此可见, 延长反应时间可使邻苯二甲酸酐与淀粉酯化反应更加充分, 从而提高取代度. 然后, 在反应时间为 8 h 下, 考察反应温度对酯化度和取代度的影响, 如图 2 所示. 结果表明, 随着反应温度的升高, 取代度和酯化度略有下降, 而且在较高的反应温度下所得产物的颜色较深, 呈黄色. 这可能是反应温度过高, 将引起氧化和降解等副反应所致.

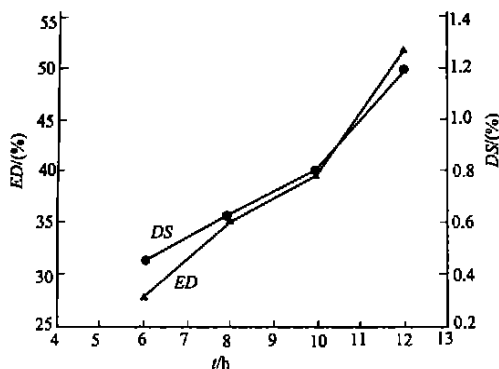


图 1 反应时间对酯化度和取代度的影响

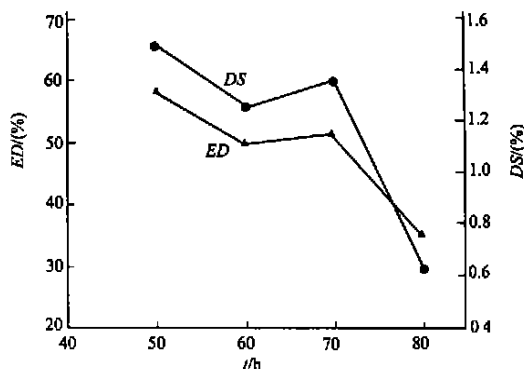


图 2 反应温度对酯化度和取代度的影响

2.3 红外光谱分析

可溶性淀粉反应前和酯化后的 FTIR 谱图, 如图 3, 4 所示. 比较两者的特征吸收峰, 发现反应产物在 1716 cm^{-1} 出现羰基伸缩振动吸收峰. 此外, 在 1600 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} 和 1437 cm^{-1} 分别出现苯环的特征吸收峰. 因此, 基本上可断定可溶性淀粉与邻苯二甲酸酐的反应产物即为邻苯二甲酸淀粉单酯.

2.4 结晶度的变化

可溶性淀粉和淀粉邻苯二甲酸单酯的衍射峰出现位置相仿, 如图 5, 6 所示. 由图可以看出, 可溶性淀粉在 2θ 为 16.9° 处出现尖锐的衍射峰, 表明淀粉具有一定的结晶性. 邻苯二甲酸淀粉单酯则在 2θ 为

21 附近出现一个弥散峰,表明邻苯二甲酸淀粉单酯是非晶聚合物^[6].由此说明,酯化改变了淀粉分子链

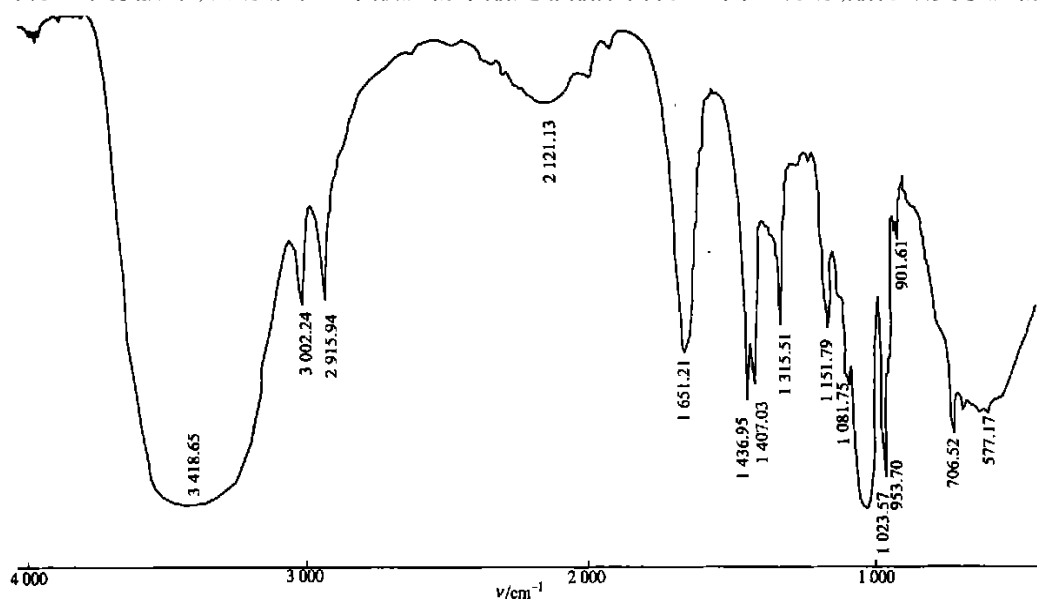


图 3 可溶性淀粉反应前的 FTIR 谱图

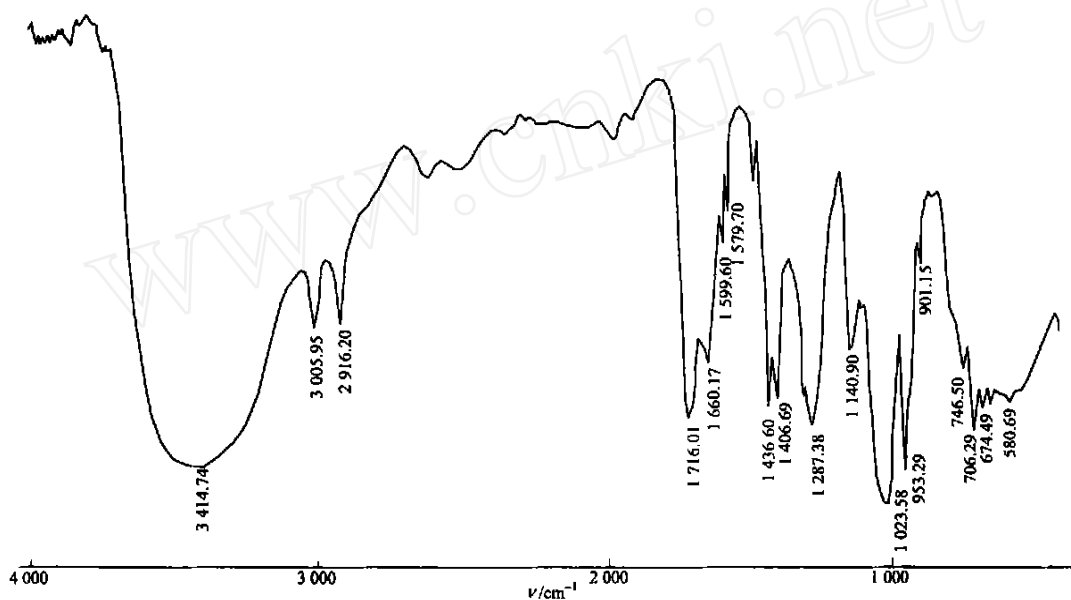


图 4 酯化后的可溶性淀粉的 FTIR 谱图

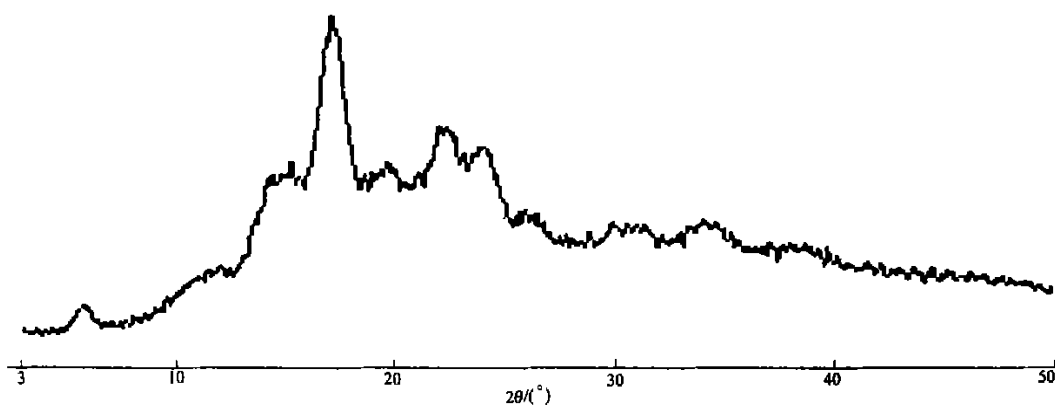


图 5 可溶性淀粉的 XRD 谱图

的结构,破坏了淀粉分子链间的氢键,导致结晶度下降.

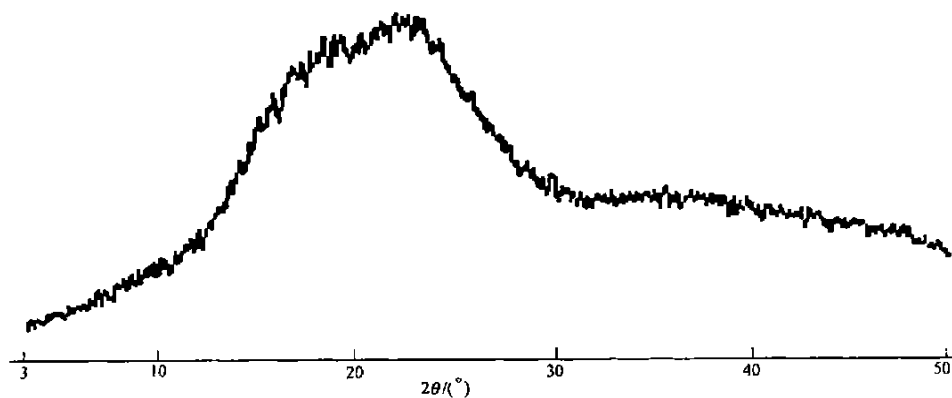


图6 邻苯二甲酸淀粉单酯的 XRD 谱图

3 结束语

本文探讨了可溶性淀粉与邻苯二甲酸酐的酯化方法和反应条件,并由红外吸收光谱验证了反应产物的结构.淀粉经邻苯二甲酸酐酯化后,结晶度明显降低.至于邻苯二甲酸淀粉单酯的用途,有待于进一步研究.

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,2001.323~324
- 2 何立红,赵京波,杨万泰.淀粉乙酸酯的阴离子接枝己内酯聚合研究[J].高分子学报,2002(4):509~514
- 3 孙建平,孟令杰.改性淀粉与乙烯基单体的接枝共聚反应[J].高分子材料科学与工程,2003,19(2):89~92
- 4 许晓秋,李景庆.高取代度淀粉醋酸酯的制备研究[J].化学工业与工程,2002,19(6):426~429
- 5 Santayanan R, Wootthirahokkam J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch blended polyester polyurethane[J]. Carbohydrate, Polymers, 2003,51(1):17~24
- 6 由英才,朱常英,焦京亮等.淀粉 DL-丙交酯接枝共聚物的合成和生物降解研究[J].高分子学报,2000,(6):746~749

Preparation and Characterization of the Monoester of Phthalic Acid and Starch

Huang Liyao Xiao Congming Zheng Huijin Huang Huazhen

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China)

Abstract Beginning with an analysis on the esterification of soluble starch and phthalic anhydride, the authors inquire into the method of preparing monoester of phthalic acid and starch with a certain degree of substitution. Emphasis is put on the effect of reaction temperature and reaction time on the degree of substitution of products. The structure of reaction product is verified by infrared spectrometry. The crystallinity of starch tends to decrease after esterification, as shown by the result of ray diffraction analysis.

Keywords monoester of phthalic acid and starch, soluble starch, esterification, characterization of structure