文章编号:1009 - 038X(2000)05 - 0495 - 03

十二烯基琥珀酸淀粉酯的制备

陈 煦, 张燕萍, 张 煜, 张 煜, 吴嘉根
(无锡轻工大学食品学院,江苏无锡 214036)

摘 要:研究了十二烯基琥珀酸淀粉酯的合成机理,比较了几种制备方法,探讨了主要的影响因素.
关键词:变性淀粉;酯化;十二烯基琥珀酸酐
中图分类号:TS236 文献标识码:A

Preparation of Starch Sodium Alkcnyl Succinate

CHEN Xu, ZHANG Yan-ping, ZHANG Yu, WU Jia-gen
(School of Food Science & Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract: The research worked on the preparation of starch sodium alkenyl succinate. Various methods were compared and major factor was discussed.
Key words: modified starch; esterification; dodecenyl succinic anhydride

烯基琥珀酸淀粉酯(Starch Sodium Alkenylsuccinate),也称作烯基琥珀酸淀粉钠是一种具有乳化能力的变性淀粉,烯基包括各种双键化合物,淀粉也包括原淀粉及糊精.烯基琥珀酸淀粉酯作为增稠剂、乳化剂和微胶囊的壁材被广泛应用于食品、纺织、造纸和制药工业中[1~3]. 其中,在国内现有条件下易于合成的是十二烯基琥珀酸淀粉酯.

十二烯基琥珀酸酯淀粉酯(以下简称 SSAS)是通过十二烯基琥珀酸酐(Dodecenyl Succinic Anhydride,简称 DDSA)与淀粉进行酯化反应得到的. DDSA 与淀粉进行酯化反应,当酸酐的环被打开,其中一端以酯键与淀粉分子的自由羟基相结合后,另一端会产生一个羧酸,使反应体系的 pH 值下降,这就需要用碱性试剂去中和产生的羧酸,使反应向酯化反应的方向进行下去. SSAS 的制备方法包括湿法、有机相法和干法等.

1 材料与方法

1.1 主要实验材料

玉米淀粉 工业品 太湖淀粉厂生产;DDSA 进口 上海生物化学试剂公司分装.

1.2 主要实验设备

恒温磁力搅拌器 上海司乐仪器厂产品;电热鼓风干燥箱 南京市长江电器仪器厂产品;501 型超级恒温器 上海市实验仪器厂产品;pHs - 2 型酸度计 上海雷磁仪器厂产品;喷雾器 上海市嘉定县医疗设备厂产品.

1.3 实验方法

1.3.1 取代度测定的方法 称取样品1.5 g 于 80 mL 烧杯中,用 1.5 mL 乙醇润湿后,加入 20 mL 2.5 moL/L 盐酸的乙醇溶液酸化样品,搅拌 30 min 后,加入 40 mL 90%的乙醇,继续搅拌 10 min,移入 60 mL 的 3 号砂蕊漏斗中,用 90%的乙醇淋洗至洗

收稿日期:1999 - 11 - 26;修订日期:2000 - 06 - 30.
作者简介:陈煦(1970 -),男,四川成都人,工学硕士.

万方数据

出液中无氯离子为止，然后将砂蕊漏斗中的酸式SSAS移入 250 mL 的浇杯中，加入 7.5 mL 0.25 mol/L 的标准氢氧化钠溶液，加蒸馏水至 150 mL，沸水浴 20 min 后，加入 1% 酚酞指示剂 20 滴，搅拌，趁热用 0.05 moL/L 的硫酸溶液滴定至酚酞终点，记录消耗硫酸的体积．同时要用不加酸酐制备的样品作一空白．取代度的计算公式如下：

$$M_0 = 7.5 \times M_1 - V_0 \times M_2$$

$$M_X = \frac{(7.5 \times M_1 - V_2 \times M_2) - M_0}{2 \times W}$$

$$\mathrm{DS} = \frac{0.162 \times M_X}{1 - 0.265 \times M_X}$$

式中：M_0—每克空白样品所耗用的氢氧化钠毫摩尔数；M_X—扣除空白后每克样品所耗用的氢氧化钠毫摩尔数；M_1—氢氧化钠溶液的摩尔浓度；M_2—硫酸溶液的摩尔浓度；V_0—空白样品所耗用的硫酸溶液体积(mL)；V_X—样品所耗用的硫酸溶液体积(mL)；W—样品的质量(g)；

1.3.2 湿法制备 SSAS 的工艺 调30%的淀粉浆，搅拌并恒温至 50 ℃，用 2% 的氢氧化钠溶液调 pH 值 8.5～9.0．向淀粉浆中缓慢匀速地滴加含 10%(体积分数) DDSA 的有机溶剂稀释液，DDSA 用量为淀粉的 10%(淀粉干基)，控制滴入的速度使反应在一定的时间内完成．在反应的过程中用 2% 的氢氧化钠溶液维持反应体系的 pH 值在8.5～9.0．反应结束后用 2% 的盐酸溶液调反应体系的 pH 值为 6.5～7.0，将淀粉产品滤出，用 70% 的乙醇洗涤 3 次，最后在 50 ℃下烘干即得成品．

1.3.3 有机相制备 SSAS 的工艺 在1 000 mL 烧瓶中加 30 g 玉米原淀粉(干基)，悬浮于 300 mL 丙酮中，加入 10%(淀粉干基)的 DDSA 和一定量的无水碳酸钠，在水浴锅中升温至一定温度进行反应，同时进行搅拌．反应 10 h 后，将产品滤出，用 70% 的乙醇洗涤 3 次，最后在 50 ℃下烘干即得成品．

1.3.4 干法制备 SSAS 的工艺

工艺 1：取一定量的玉米原淀粉，放入一密封性良好的广口瓶中，加入 6%(淀粉干基)的无水碳酸钠，振动摇匀后向淀粉喷水，调节淀粉水分至一定湿度．然后再向淀粉中喷入以 2 倍体积的丙酮稀释的 DDSA 丙酮稀释液，DDSA 的量为 10%(淀粉干基)，放入 40 ℃烘箱中反应．在反应过程中要每隔 2 h 振动摇匀一次以使反应更加均匀．反应 6 h 后将产品取出，用 70% 的乙醇洗涤三次，最后在 50 ℃下烘干即得成品．

工艺 2：基本方法同干法工艺 1，只是碳酸钠和 DDSA 的丙酮稀释液均匀分为 6 份，每隔 1 h 加入一次．

工艺 3：方法同干法工艺 2，只是最后一次加料后，再多反应 6 h，总反应时间为 12 h．

2 结果与讨论

2.1 湿法制备 SSAS 的研究

DDSA 不仅粘度大，而且不溶于水，因此要用易溶于水的有机试剂将 DDSA 先稀释．此法不仅降低了粉浆粘度，而且稀释剂能在水相中快速扩散，达到自乳化的效果．用不同的稀释剂以不同的滴入速度进行反应，得到的产品取代度见表 1．

表 1 不同的 DDSA 稀释剂在不同的反应时间得到产品的取代度

Tab.1 The different replacement degree values using different DDSA diluents

稀释剂	反应时间/h	取代度
乙醇	5.0	0.01921
乙醇	9.5	0.01753
异丙醇	8.5	0.01806
丙酮	4.5	0.00799
丙酮	7.5	0.00823

可以看出，丙酮与乙醇、异丙醇相比，所得产品的取代度要低得多．尽管在 50 ℃的水中丙酮的扩散系数大于乙醇和异丙醇，但醇类能与水分子缔合，因此自乳化效果较好．醇的相对分子质量越小，扩散系数越大，自乳化的效果也越好．由于醇类物质要与酸酐类物质在 DDSA 稀释时会发生醇解反应生成酯，使 DDSA 的利用率下降，因此 DDSA 的醇类稀释液要现配现用．DDSA 稀释液滴入的速度也要控制在适当的范围内，如果太慢，反应时间太长，设备利用率下降．但滴入速度太快，在碱性的体系中 DDSA 水解的副反应就会大大加快，所产生的十二烯基琥珀酸是不具有反应活性的．

2.2 有机相制备 SSAS 的研究

用 6%(淀粉干基)的碳酸钠，以 90%(体积分数)的丙酮为介质，在不同的反应温度下得到产品的取代度如表 2 所示．

表 2 有机相反应温度对产品取代度的影响

Tab.2 The influence of reaction temperature on replacement degrees

反应温度/℃	取代度
35	0.0036
70 ± 3	0.0165

反应体系的沸点约为 60 ℃，从实验结果可以看出，反应温度较高得到的产品，取代度也较高．在

万方数据

反应体系的沸点下反应,丙酮体积分数的不同以及碳酸钠用量的不同也对酯化反应的效率有影响,结果见表 3.

表 3　丙酮体积分数和碳酸钠用量对产品取代度的影响

Tab.3　The influence of concentration of aacetone and addition of sodium carbonate on replacement degrees

碳酸钠用量/%	丙酮体积分数/%	取代度
6	100	0.00055
6	90	0.01670
6	70	0.00444
10	100	0.00050
10	90	0.00929
10	70	0.00350

可以看出,要提高取代度,反应体系中必需要有一定量的水存在.这是因为有水存在时,淀粉颗粒才能有一定的膨胀,反应物质才有可能渗透进入淀粉颗粒的非结晶区内,按照惠斯特勒的理论,取代反应绝大部分都发生在淀粉颗粒的非结晶区内.因此,反应物质向淀粉颗粒内非结晶区的渗入对于取代反应而言是极重要的.而水分含量过高则会使反应介质的极性升高,不利于 DDSA 的溶解,并且,体系内的水分过多,在有碳酸钠存在及在体系沸点的温度下,会使淀粉糊化.

从理论上说,DDSA 溶于有机相,反应为均相反应,因此反应效率极高,可以达到较高的取代度.但实际上用丙酮作为反应介质,以碳酸钠中和反应中产生的酸,反应并未体现出有机相反应所应有的高效率,这是因为碳酸钠是无机碱,在有机相体系中离解程度小,中和有机酸的能力较弱.

2.3　干法制备 SSAS 的研究

干法反应的优点在于反应体系中反应物质的浓度相对较高,因此能达到较高的反应效率,不同干法工艺的实验结果见表 4.

可以看出,采用工艺 2 分 6 次加入反应原料所得产品的取代度低于采用工艺 1 一次性加入原料得到产品的取代度,分次加入原料不利于产品取代度的提高.从反应时间上来看,工艺 3 比工艺 2 多反应 6 h 后得到产品的取代度并未有显著的提高,由此可知 6 h 的反应时间就已能使反应进行完全.

采用干法工艺 1,加入水量的不同对于产品的取代度也有影响,结果见表 5.

表 4　反应时间和分次加料对产品取代度的影响

Tab.4　The influence of reaction duration and the method of material adding on replacement degrees

方法	淀粉水分/%	取代度
工艺 1	20	0.01600
工艺 2	20	0.01455
工艺 3	20	0.01453

表 5　淀粉含水量对于取代度的影响

Tab.5　The influence of water content of starch on replacement degrees

淀粉水分/%	取代度
15	0.00966
20	0.01600
30	0.01533

如果反应体系中水分过少,淀粉颗粒膨润的程度不足,反应物质不易渗入淀粉颗粒的非结晶区,不利于取代反应的进行.如果反应体系中水分过多,不仅有可能使淀粉糊化,而且在淀粉颗粒之间存在的多余水分会阻止疏水性的 DDSA 向淀粉颗粒内非结晶区的扩散和 DDSA 在反应体系中的均匀分布,无法渗入淀粉颗粒中非结晶区的 DDSA 就会在淀粉颗粒之间与碳酸钠发生副反应,降低了取代反应的效率,因此,淀粉的含水量必须控制在一个适当的范围内,丙酮在这里的作用,不仅是 DDSA 的稀释剂,而且也是 DDSA 的扩散剂.

3　结　论

3 种方法相互比较,湿法工艺的优点是反应很均匀,缺点在于 DDSA 是不溶于水的,反应是两相反应,要采用自乳化的方法以增加反应速度,同时 DDSA 的水解副反应也是不容忽视的;有机相法工艺的优点是反应均匀,缺点是产品取代度并不很高,并且生产成本高,同时对环境的污染也很大;干法工艺的优点是工艺简单,成本低,反应效率也可达到很高,并且环境污染小,反应也很均匀.

SSAS 的制备工艺采用干法工艺,反应时间在 12 h 以内,DDSA 和碳酸钠采用一次性加入的方式,所得到的 SSAS 的取代度可达0.016.

参考文献

[1] 贝歇尔著.乳状液理论及实践[M].北京:科学出版社,1978.
[2] 谢端绶编.常用物料物性数据[M].北京:化学工业出版社,1982.
[3] 惠斯特勒著.淀粉的化学与工艺学[M].北京:中国食品工业出版社,1987.

(责任编辑:朱　明)