

# Preparation of Hydrophobic Modified Corn Starch

Juan Kong, Haichao Liu, Ying Chen, Jiang Liu, Jingang Tian, Ruixin Shi\*

Department of Chemical Engineering, College of Science, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang  
Email: [shiruixin@nefu.cn](mailto:shiruixin@nefu.cn)

Received: May 29<sup>th</sup>, 2015; accepted: Jun. 20<sup>th</sup>, 2015; published: Jun. 23<sup>rd</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

2-Hydroxy-3-alkoxypropyl starches (AHPS) were synthesized by an environmentally-friendly process using alkyl glycidyl ether (AGE) as hydrophobic reagent, water as solvent and sodium hydroxide as catalyst. Effects of reaction time and reaction temperature on molar substitution degree and react efficiency were studied. The optimized reaction time is 5 h and the optimized reaction temperature is 75°C. IR and <sup>1</sup>HNMR were used to analyze the structure of modified products.

## Keywords

Starch, Hydrophobic Modification, Alkyl Glycidyl Ether

# 疏水改性玉米淀粉合成研究

孔娟, 刘海超, 陈影, 刘江, 田景罡, 史瑞欣\*

东北林业大学理学院化工系, 黑龙江 哈尔滨

Email: [shiruixin@nefu.cn](mailto:shiruixin@nefu.cn)

收稿日期: 2015年5月29日; 录用日期: 2015年6月20日; 发布日期: 2015年6月23日

## 摘要

本文以玉米淀粉为原料, 烷基缩水甘油醚(AGE)为疏水化试剂, 氢氧化钠作催化剂, 水为溶剂, 在较温

\*通讯作者。

和反应条件下合成了2-羟基-3-烷氧基丙基淀粉(AHPS)。考察了反应时间、反应温度对取代度和反应效率的影响,确定了最佳反应温度为75℃,最佳反应时间为5 h。用IR、<sup>1</sup>HNMR对产物结构进行了表征。

## 关键词

淀粉, 疏水改性, 烷基缩水甘油醚

## 1. 引言

淀粉是自然界中绿色植物贮存能源的主要形式,是一种葡萄糖聚合物。用于工业生产的淀粉品种主要为玉米、马铃薯、木薯、小麦和甘薯,其中以玉米淀粉产量最高。天然淀粉属于亲水性大分子物质,尽管具有一定的粘结性和成膜性而被应用于工业上如纺织,但是由于其缺乏流动性、冷水不溶、淀粉糊易凝沉、耐机械性能差、成膜性差、缺乏耐水性和乳化能力等缺点限制了其应用。因此有必要对天然淀粉进行处理,增加某些功能性质或引进新的特性,以适应现代化工业新技术、新工艺的要求。原淀粉可以通过物理、化学、生物等方法改性,生产出具有不同功能性的产品,可在高级纸张、可降解包装材料、食品乳化稳定剂、阿拉伯胶替代品、微胶囊壁材等高附加值领域应用。目前淀粉及其改性产物已被广泛应用于造纸、纺织、医药、石油、食品和塑料等工业中[1][2]。淀粉疏水化改性是在淀粉分子中引入长链烷基或芳基等疏水性基团,它是变性淀粉研究的一个新领域,已成为国内外研究的热点。国内外关于原淀粉疏水化改性的报道主要是淀粉有机酸酯[3][4]、烷基淀粉醚[5]和接枝淀粉[6],其中有一些产品已经得到了工业和生产应用。

考虑到目前一些方法由于使用了有毒的有机溶剂,且存在生产成本高和环境污染严重等问题,产品在应用上受到一定限制。本文选择一种经济和环境友好的疏水改性淀粉制备工艺,以烷基缩水甘油醚(C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>)为疏水化试剂,以玉米淀粉为原料,通过与烷基缩水甘油醚反应引入疏水基团的方法,合成3-烷氧基-2-羟基-丙基淀粉。利用IR、<sup>1</sup>HNMR和TG对产物结构与热稳定性进行了表征,为淀粉的疏水化改性及利用提供理论与实验依据。

## 2. 实验方法

### 2.1. 实验仪器与药品

玉米淀粉,食品级,百年家良调味品有限公司;氢氧化钠、无水硫酸钠、甲苯、正定醇、正辛醇、四丁基溴化铵、环氧氯丙烷、异丙醇、无水乙醇、丙酮、二甲亚砜、冰醋酸等,均为分析纯,购于天津富宇精细化工有限公司。

HH-S 恒温水浴锅,郑州长城科工贸有限公司;SHZ-D 循环水式真空泵,巩义豫华仪器厂;NJL07-3 无极调速增力型搅拌器,巩义豫华仪器厂; Nicolette360 红外光谱仪,美国 Nicolet 公司; INOVA500 超导核磁共振仪,美国 Varian 公司。

### 2.2. 疏水化试剂——烷基缩水甘油醚的合成

合成步骤:在500 mL三口瓶中加入醇0.80 mol、固体氢氧化钠1.20 mol、相转移催化剂四丁基溴化铵0.04 mol并倒入甲苯128 mL做溶剂,体系升温到50℃,用磁力搅拌器剧烈搅拌反应1 h。冷却下缓慢滴加1.20 mol环氧氯丙烷,滴加完毕,在50℃下继续反应2.5 h。反应结束后冷却到室温,过滤。用150 mL甲苯洗涤滤饼,合并有机相,饱和食盐水洗涤至中性。然后有机相用适量无水硫酸钠干燥半小时,过滤。减压蒸馏收集馏分,得到产物。

烷基缩水甘油醚的制备结果：1) 丁基缩水甘油醚，馏分温度 57°C~59°C/100mmHg；2) 辛基缩水甘油醚，馏分温度 102°C~105°C/6~7mmHg。

### 2.3. 3-烷氧基-2-羟基丙基淀粉(AHPS)的合成及精制

合成步骤：将 10.0 g (0.054 mol, 含水量 12%)玉米淀粉加入到 250 mL 三口瓶中，然后加入异丙醇(20 g)-水(13 g)混合溶液，搅拌下加入 0.87 g 固体氢氧化钠，升温至反应温度 75°C，碱化反应 60 min。在反应温度下，滴加疏水化试剂(7.0 g)，滴加完毕继续反应。反应结束后，冷却到室温。产物用冰乙酸中和至中性，过滤。用含水乙醇或丙酮洗涤 3~5 次，干燥 24 小时，称重，产物至于干燥器中保存。

产物精制：取少量样品，装入滤纸纸袋中，在索氏提取器中用体积比 95%的乙醇回流提纯 48 h。提取完毕，常压下 105°C干燥至恒重，用于 3-烷氧基-2-羟基丙基淀粉红外光谱和  $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR 的测定。

### 2.4. 红外光谱的测定

采用溴化钾压片法，利用 Nicolet 360 型红外光谱仪测定玉米淀粉、3-烷氧基-2-羟基丙基淀粉的红外光谱。压片时，玉米淀粉、2-羟基-3-丁氧基淀粉(HBPS)取 1 mg，KBr 均取 100 mg。

### 2.5. $^1\text{H}$ NMR 测定

使用 BrukerAMx500 型核磁共振仪测定  $^1\text{H}$ NMR，使用 DMSO- $d_6$  作为溶剂，于 25°C 测量，加入两滴  $\text{D}_2\text{O}$ 。浓度为 20 mg/0.5ml。

### 2.6. 取代度(MS)和反应效率(RE)的测定

在改性的淀粉中摩尔取代度(MS)定义为淀粉中平均每个葡萄糖单元(AGU)结合取代试剂的物质的量。本实验采用  $^1\text{H}$ NMR 来测定 AHPS 的 MS。MS 计算公式为：

$$\text{MS} = (\text{I}_{\text{CH}_3}/3)/(\text{I}_{\text{H}_1})$$

式中： $\text{I}_{\text{CH}_3}$  为  $^1\text{H}$ NMR 谱图中 0.6~0.9 ppm 处吸收峰面积，是取代基末端甲基的吸收峰， $\text{I}_{\text{CH}_3}/3$  值代表取代基的物质的量。 $\text{I}_{\text{H}_1}$  为  $^1\text{H}$ NMR 谱中 5.0~5.5 ppm 处吸收峰面积，为淀粉葡萄糖单元(AGU)上 1 位碳上的质子  $\text{H}_1$  的吸收峰， $\text{I}_{\text{H}_1}$  值代表 AGU 的物质的量，通过两者的比值可以计算出改性淀粉的取代度。

BGE 的反应效率(RE)定义为 MS 与  $[n(\text{BGE})/n(\text{AGU})]$  的比值。通过以下公式计算：

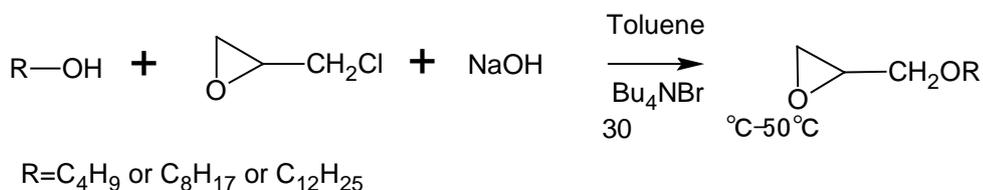
$$\text{RE}/\% = \frac{\text{MS}}{n(\text{BGE})/n(\text{AGU})} \times 100$$

式中： $n(\text{BGE})$ 表示疏水化试剂的物质的量； $n(\text{AGU})$ 表示淀粉的物质的量，淀粉质量为 162。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. AHPS 合成

正烷醇( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_8$ )与环氧氯丙烷反应生成烷基缩水甘油醚(以下简称 AGE)的反应式如下：



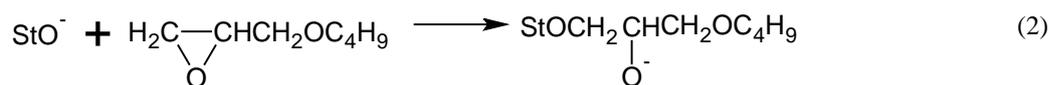
采用溶媒法，提高疏水化试剂 AGE 的反应效率，制备不同取代度的 AHPS。异丙醇可以防止淀粉颗

粒在碱化过程中糊化增粘,同时疏水化试剂 AGE 可以很好的溶解于溶剂中,有利于反应的进行,但是纯的异丙醇使淀粉膨胀程度很小;水可以通过氢键破坏淀粉颗粒中淀粉分子间的氢键作用,膨化淀粉颗粒,从而使小分子的反应试剂容易渗透、扩散至淀粉颗粒内部,有利于提高产物取代度,但纯水作为反应溶剂时,淀粉在碱化时易形成胶团导致反应难于进行。因此,选取异丙醇-水混合体系作为溶剂。

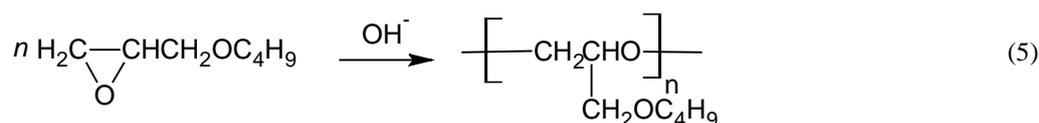
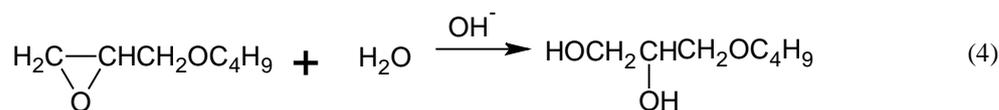
以丁基缩水甘油醚(BGE)为例,在碱的催化作用下,淀粉(以 StOH 表示)与 BGE 的反应淀粉首先发生碱化反应,产生的淀粉氧负离子与丁基缩水甘油醚(BGE)发生亲核取代反应,从水中夺氢,生成最终产物。

过程如下:

主反应:



可能的主要副反应:



从上述反应式可以看出,淀粉在碱催化下,生成淀粉氧负离子。淀粉与 BGE 的反应是一个 Williamson 反应,主反应过程不消耗碱。从一方面来讲碱用量越多反应效果越好,因为淀粉的碱化反应,淀粉羟基转变成负氧离子活性中心,从而具备很强的亲核性,形成的负氧离子活性中心越多,其亲核性反应速度越快,反应效率和取代度越高。另一方面,在高浓度碱中,BGE 可以发生副反应(4)和(5),即 BGE 的水解反应及自身聚合反应,产生的副产物无反应活性,从而将显著降低 BGE 反应效率,而且,过多碱可以使淀粉颗粒变黑,淀粉降解严重。因此,优化反应时间与反应温度,抑制副反应的发生,是达到高反应效率下制备高取代度 HBPS 的关键。

### 3.1.1. 反应时间对取代度和反应效率的影响

玉米淀粉用量为将 10.0 g (0.054mol,含水量 12%),  $n(\text{BGE})/n(\text{AGU}) = 0.6$ ,  $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{AGU}) = 2.0$ ,  $n(\text{NaOH})/n(\text{AGU}) = 0.5$ , 反应温度 70℃, 测定反应时间对取代度和反应效率的影响。

从图 1 中可以看出,反应 5 h 可达到最佳效果,取代度与反应效率均达到峰值。反应过程中,随反应时间的延长,淀粉颗粒的渐渐溶胀,疏水性试剂扩散、渗透到淀粉颗粒内部,使两者的反应几率变大,取代度和反应效率逐渐增大。反应时间超过 6 h 后,取代度和反应效率下降,因为主反应过程没有消耗氢氧化钠,随着反应时间的延长,疏水化试剂 BGE 基本被消耗完,淀粉与 BGE 的反应基本完成,但氢氧化钠可使淀粉的糖苷键断裂,同时也使生成的醚键发生断裂,导致 HBPS 渐渐开始分解,使反应效率和取代度又下降。因此,反应时间应控制在 5 h。

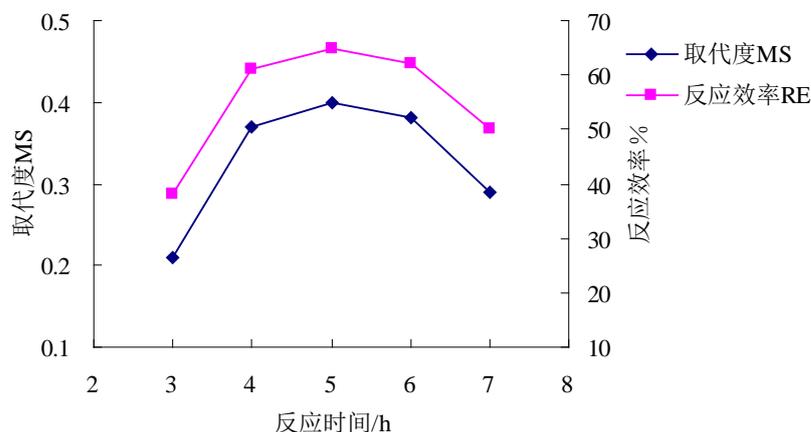


Figure 1. Effect of reaction time on MS and RE  
图 1. 反应时间对取代度 MS 和反应效率 RE 的影响

### 3.1.2. 反应温度对取代度和反应效率的影响

玉米淀粉用量为 10.0 g (0.054 mol, 含水量 12%),  $n(\text{BGE})/n(\text{AGU}) = 0.6$ ,  $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{AGU}) = 2.0$ ,  $n(\text{NaOH})/n(\text{AGU}) = 0.5$ , 反应时间 5 h, 通过改变反应温度测定反应的变化。

从图 2 中可以看出, 反应温度为 75°C 时, MS 和 RE 均达到最大值。在较低温度下, 分子的运动比较缓慢, 溶剂不能很好地与淀粉分子接触, 但是随着反应温度的升高, 分子运动加剧, 使反应分子间的有效碰撞几率增加, 反应速率增大, 因而取代度和反应效率增加; 环氧环的开环反应属于一个吸热反应, 因此提高温度有利于反应的进行, 使得反应速率加快, 随之取代度提高。但温度过高, 当超过 75°C 以后, 取代度和反应速率均下降, 因为升高温度, 加快主反应速率的同时也大大加快了 BGE 的水解反应速率, 但是总体上反应效率下降。所以反应温度控制在 75°C 左右时反应效果最好。

### 3.2. 红外光谱(IR)表征

未改性玉米淀粉、HBPS 红外光谱分析结果如图 3、图 4 所示。由红外谱图可知, 3400  $\text{cm}^{-1}$  左右处吸收峰归属于 -OH 的伸缩振动; 2790~2930  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰归属于 C-H 伸缩振动; 1460、1367  $\text{cm}^{-1}$  归属于 C-H 弯曲振动; 1020~1160  $\text{cm}^{-1}$  的峰为 C-O-C 伸缩振动; 572  $\text{cm}^{-1}$  处为淀粉脱水葡萄糖单元环的伸缩振动吸收峰; 在 1635  $\text{cm}^{-1}$  处为烯醇式 C-O 键伸缩振动峰。通过图 3 与图 4, HBPS 与未改性玉米淀粉比较, 由于烷基的引入, 使 2790~2930  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度增强; 同时 3400  $\text{cm}^{-1}$ 、1300  $\text{cm}^{-1}$ ~950  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度明显增强, 证明了缔合羟基的存在, 说明 BGE 成功与淀粉分子上羟基反应形成醚键。

### 3.3. $^1\text{H}$ NMR 谱图

图 5 为玉米淀粉和改性玉米淀粉的结构示意图, 比较图 6 和图 7, AGU 上 H1 的峰出现在 5.1 ppm, 通过 HBPS 与未改性的玉米淀粉比较, AGU 的部分 H1 受 O-2 位置发生取代反应的影响, 吸收峰出现在 5.9 ppm, 向低场移动约 0.8 ppm, 可以证明醚化反应的发生。AGU 上其他的 H 出现在 3.3~3.7 ppm, 2.5 ppm 为 DMSO 的溶剂峰, 取代基上 H7~H10 包含的 10 个 H 也处在 3.3~3.7 ppm 的范围, H11 的峰出现在 1.6 ppm, H12 的峰出现在 1.2 ppm 处。

## 4. 结论

以玉米淀粉与丁基缩水甘油醚(BGE)反应为例, 考察了反应条件对淀粉与烷基缩水甘油醚反应的影响, 优化了反应条件, 确定了最佳制备条件为: 反应温度应控制 75°C 左右, 回流反应 5 h。

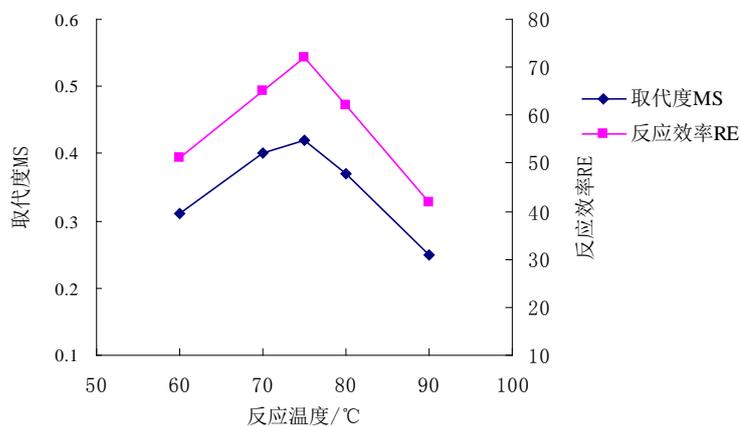


Figure 2. Effect of reaction temperature on MS and RE  
图 2. 反应温度对取代度 MS 和反应效率 RE 的影响

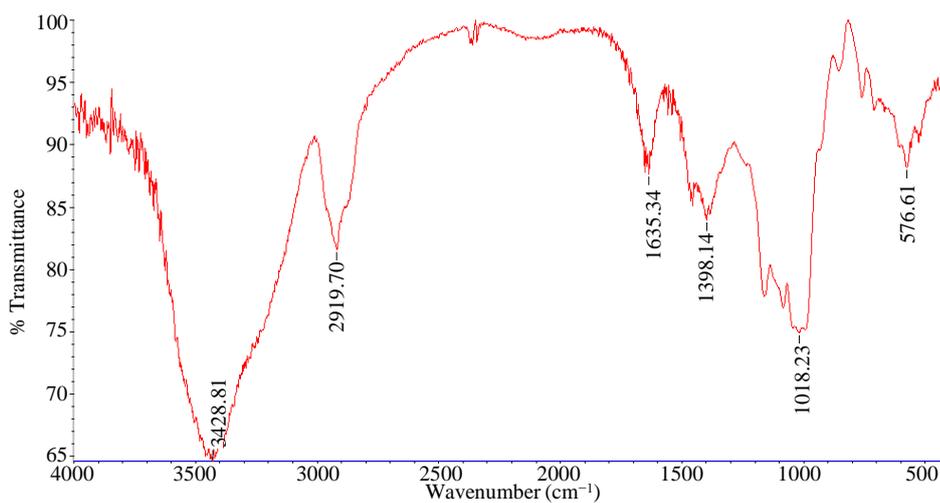


Figure 3. IR spectrum of cornstarch  
图 3. 玉米淀粉的红外扫描图

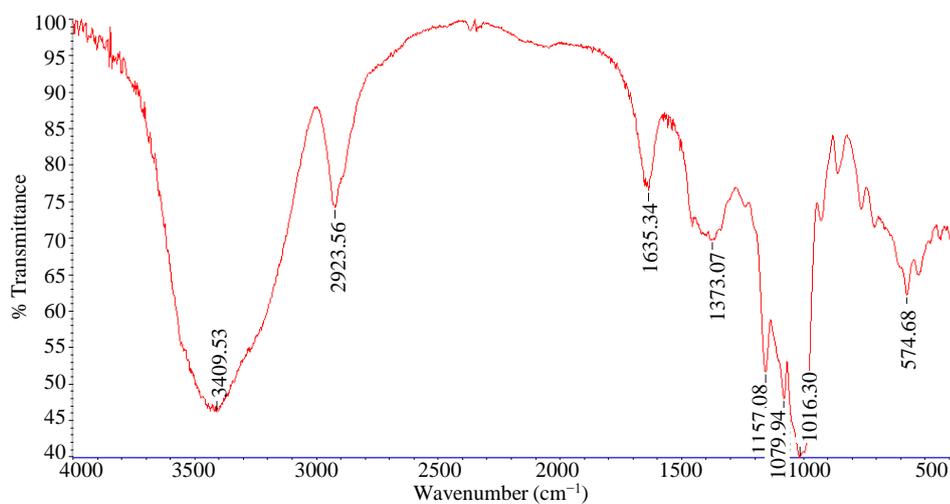


Figure 4. IR spectrum of HBPS  
图 4. HBPS 的红外扫描图

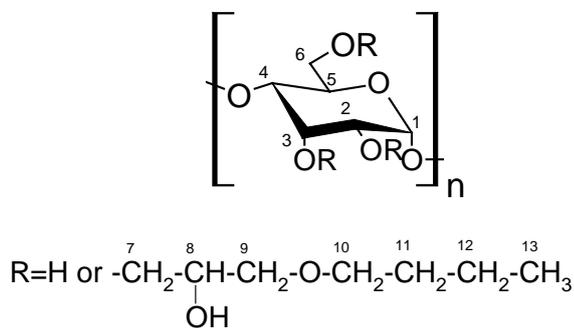


Figure 5. Structure of cornstarch and modified starch

图 5. 玉米淀粉及改性淀粉的结构

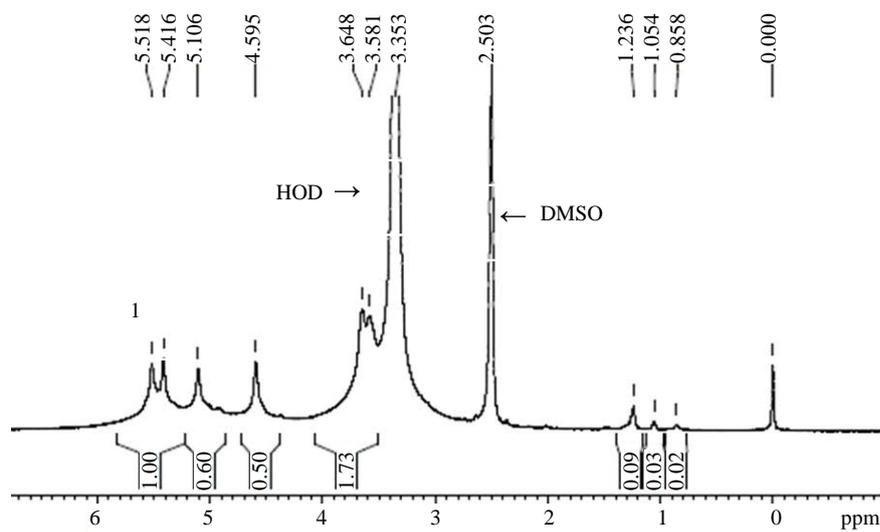


Figure 6. <sup>1</sup>H NMR spectrum of cornstarch

图 6. 玉米淀粉的 <sup>1</sup>H NMR 光谱图

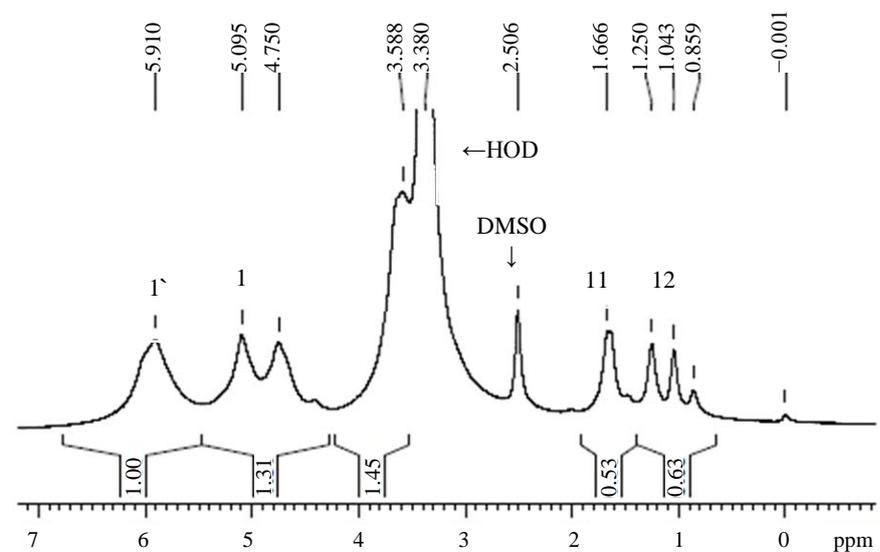


Figure 7. <sup>1</sup>H NMR spectrum of HBPS

图 7. HBPS 的 <sup>1</sup>H NMR 光谱图

## 基金项目

中央高校基本科研业务费专项资金资助，2572015CB26；黑龙江省博士后基金资助，LBH-Z11272。

## 参考文献 (References)

- [1] 张力田 (1999) 变性淀粉. 广州华南理工大学出版社, 广州.
- [2] Ellis, R.P., Cochrane, M.P., Dale, M.F.D., et al. (1998) Starch production and industrial use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **7728**, 311.
- [3] 具本植, 尹荃, 张淑芬, 杨锦宗 (2007) 疏水化淀粉衍生物研究进展. *化学通报*, **10**, 727-733.
- [4] 赵学智, 邵自强, 等 (2007) 淀粉衍生物的研究及应用. *广州化学*, **1**, 56-61.
- [5] 鄢冬茂, 具本植 (2010) 2-羟基-3-丁氧基丙基淀粉的制备. *精细化工*, **8**, 1-10.
- [6] Wan, S., Jiang, M. and Zhang, G. (2007) Dual temperature and pH-dependent self-assembly of cellulose-based copolymer with a pair of complementary craft. *Macromolecules*, **40**, 5552-5558.