

文章编号: 1009-038X(2000)06-0601-03

深度氧化淀粉的制备及助洗性能

张燕萍, 卢汝立, 吴嘉根

(无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 研究了用次氯酸钠氧化玉米淀粉制备高羧基含量的氧化淀粉并探索其在洗涤剂助洗方面的应用. 结果表明: 制备高羧基含量的氧化淀粉的最佳工艺条件为氧化剂用量 20%、反应 pH 为 9.0、反应时间为 3.0 h、反应温度为 45 °C; 氧化淀粉对模拟固体污垢 MnO_2 具有较理想的悬浮分散性及分散稳定性并具有一定的金属离子的封锁能力.

关键词: 深度氧化淀粉; 羧基含量; 助洗性能

中图分类号: TS236.9

文献标识码: A

The Preparation of High-oxidized Starch and Its Properties of Assistant Washing

ZHANG Yan-ping, LU Ru-Li, WU Jia-gen

(School of Food Science & Technology, Wuxi University Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract: The preparation of oxidized starch with high carboxyl by sodium hypochlorite and its application in scour assistant washing was studied. The results show that the optimum conditions to prepare the oxidized starch with high carboxyl are 20% for oxidant, pH 9.0, 3.0 h and 45 °C. The oxidized starch has abilities to stabilize the MnO_2 which is the solid sludge and the capacity of quarantine ion.

Key words: high-oxidized starch; content of carboxyl; the properties of assistant washing

在洗涤剂工业中, 如何有效地防止从衣物等被洗物上洗下来的污垢再次沉积或粘附到衣物等洗物上是关系到洗净效果的一个非常重要的问题. 目前洗涤剂中使用的再污染防止剂主要是多聚磷酸盐、羧甲基纤维素、聚氧化乙烯物及沸石等, 它们的主要作用是悬浮分散污垢, 使之随洗涤液排出. 这些再污染防止剂具有较好的悬浮分散能力, 但也存在许多不足, 例如水中的多聚磷酸盐超过正常值而产生水源肥化现象, 因此有必要研究开发代替多聚磷酸盐的助洗剂. 目前, 研究的方向大多是合成水溶性高分子化合物, 利用其好的悬浮分散能力及重

金属封锁能力, 以及易被生物降解利用等性质来达到防止污垢再沉积, 提高洗涤效果的同时又可以避免对环境的污染.

针对上述要求, 碳水化合物是潜在的新一代代用原料, 它不仅是价廉的可再生资源, 也是含糖残基多聚羧酸钠制剂的最好的原料, 它极易被环境中微生物降解.

氧化淀粉是变性淀粉品种中最常见的一种, 由于其糊化容易、糊粘度低、热糊稳定性高、糊透明度、成膜性好, 胶粘能力强等特性, 广泛应用于造纸、纺织、食品、建筑材料等工业.

收稿日期: 1999-05-08; 修订日期: 2000-10-10.

作者简介: 张燕萍(1964-), 女, 江西南昌人, 工学硕士, 副教授.

深度氧化淀粉的制备及其在洗涤剂助洗工业中的应用, 国外已有报导^[1], 国内报导极少. 作者以玉米淀粉为原料, 用次氯酸钠氧化淀粉制备高羧基含量的深度氧化淀粉, 并研究了其在洗涤剂助洗方面的应用.

1 材料与方法

1.1 材料

玉米淀粉, 无锡山北淀粉厂提供; 次氯酸钠, 无锡电化厂提供.

1.2 仪器

JF1 型定时电动搅拌器; PHS-2 型精密酸度计.

1.3 方法

1.3.1 氧化淀粉制备工艺 配制 40% 的淀粉乳, 用 3% 的氢氧化钠调 pH 值至所需值, 升高温度至一定值, 加入次氯酸钠恒温反应一定时间至所需的氧化程度, 用 3% 盐酸中和, 同时加入亚硫酸钠终止反应, 然后用水洗涤, 烘干, 粉碎即得成品. 通过单因素试验及正交试验确定最佳反应条件.

1.3.2 羧基含量的测定 淀粉糊滴定法^[2].

1.3.3 氧化淀粉对钙离子的封锁能力的测定 离子选择性电极法测定^[3].

1.3.4 氧化淀粉对固体污垢的悬浮分散能力的测定 以二氧化锰为模拟固体污垢^[3].

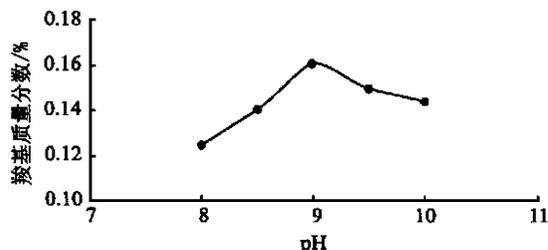
2 结果与讨论

2.1 深度氧化淀粉制备工艺条件的确定

次氯酸钠氧化淀粉在淀粉的分子链上引入了相邻的羧基, 因而氧化淀粉具有去污垢的能力.

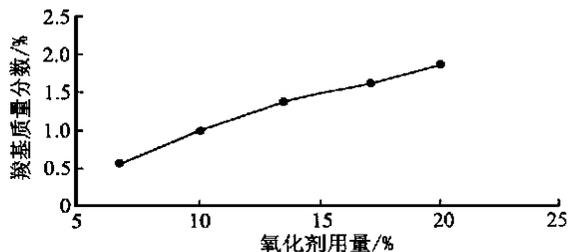
pH 值、氧化剂用量、反应温度、反应时间对产品羧基含量的影响分别见图 1~ 4.

从图 1 中可看出, 随着 pH 值的增加, 羧基含量增加, 当 pH 达 9.0 时为最大值, 随后羧基含量减小. 在反应过程中, 由于次氯酸钠的加入使 pH 值升高, 因此必须用稀的盐酸溶液控制 pH 值.



次氯酸钠用量为 0.8%, 反应温度为 25 °C, 反应时间为 2.5 h

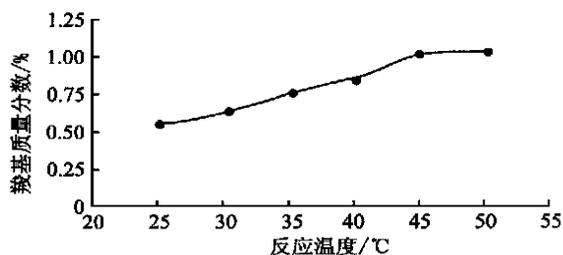
图 1 反应体系 pH 值对淀粉氧化反应的影响



反应 pH 9.0, 反应温度为 25 °C, 反应时间为 2.5 h.

图 2 氧化剂用量对淀粉氧化反应的影响

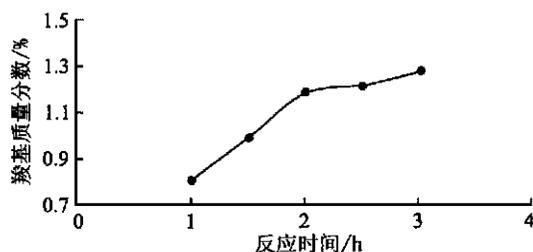
Fig. 2 The effects of oxidant dosages on the oxidation reaction



反应 pH 9.0, 氧化剂用量 6.7%, 反应时间 2.5 h.

图 3 反应温度对淀粉氧化反应的影响

Fig. 3 The effects of reacting temperature on the oxidation reaction



反应 pH 9.0, 氧化剂用量 13.4%, 反应温度 35 °C.

图 4 反应时间对淀粉氧化反应的影响

Fig. 4 The effects of reacting time on the oxidation reaction

从图 2 可看出, 氧化剂用量对氧化程度有较大的影响, 产物羧基质量分数随次氯酸钠用量的增加而增加, 两者几乎呈线性关系, 加大氧化剂用量可以明显加深氧化程度. 在实际生产中, 选择合适的氧化剂用量对得到既经济又稳定的产品具有重要意义.

从图 3 可以看出, 提高反应温度可以明显提高产物的羧基含量, 但反应温度不能过高. 这是因为过高的反应温度会使次氯酸钠发生歧化反应, 产生的氯酸钠不能作为氧化剂, 从而使有效氯降低.

从图 4 可以看出, 随着反应时间的延长, 羧基含量逐渐增加, 当反应时间达 2.0 h 时, 反应时间再延长, 羧基含量增加减缓. 在实验中用 KI 溶液来定

性检测 NaClO 的残余量, 反应 2.5 h 后, 已不能使 KI 变色, 说明次氯酸钠的氧化能力已基本用尽.

在单因素试验的基础上, 选择反应温度(A)、反应时间(B)、反应 pH(C) 及氧化剂用量(D) 4 因素, 安排 L₉3⁴ 正交试验, 试验结果见表 1.

表 1 L₉3⁴ 正交试验结果及分析

Tab. 1 The results and analysis of L₉3⁴ orthogonal test

实验号	A/ °C	B/h	C	D/ %	羧基质量分数/ %
1	40	2.0	8.5	10	1.48
2	40	2.5	9.0	15	1.64
3	40	3.0	9.5	20	1.70
4	45	2.0	9.0	20	1.92
5	45	2.5	9.5	10	1.52
6	45	3.0	8.5	15	1.77
7	50	2.0	9.5	15	1.47
8	50	2.5	8.5	20	1.75
9	50	3.0	9.0	10	1.60
R ₁	1.61	1.62	1.67	1.53	
R ₂	1.74	1.64	1.72	1.63	
R ₃	1.61	1.69	1.56	1.79	
极差 R	0.13	0.07	0.16	0.26	

从表 1 中极差大小可以看出, 影响次氯酸钠氧化淀粉反应的因素主次为氧化剂用量、pH、反应温度及反应时间. 其最佳工艺条件为 D₃C₂A₂B₃, 即氧化剂用量为 20%、反应 pH 控制为 9.0、反应时间为 3.0 h、反应温度为 45 °C. 在最佳反应条件下制备的氧化淀粉的羧基质量分数为 2.01%.

2.2 深度氧化淀粉在洗涤助剂中的应用

洗涤助剂要求有如下的功能:

- 1) 良好的污垢悬浮分散能力.
- 2) 良好的对重金属的封锁能力. 有效地封锁洗净水及污水中的重金属离子可以减少钙皂生成、降低

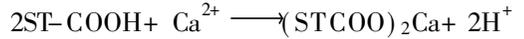
水的硬度, 这不仅能提高洗净效果, 减少洗涤剂用量, 而且还对纤维或织物染色前处理具有重要意义;

3) 良好的生物降解能力. 淀粉的可生物降解性高于其它高分子化合物, 因此将变性淀粉用于洗涤助剂中, 将不会对环境造成污染.

因此作者对深度氧化淀粉的前两个性能指标进行测试.

2.2.1 深度氧化淀粉对钙离子的封锁能力

氧化淀粉络合钙离子的反应式为:



溶液中的钙离子被络合后, 游离的钙离子浓度降低, 可通过用钙离子选择性电极测定电位, 以此来反映游离的钙离子浓度的高低. 一般来说, 测得电位越低, 游离的钙离子越少, 也即封锁钙离子的性能越好. 本实验制备的氧化淀粉对钙离子的封锁能力用 100 g 试样中所能封锁的重金属离子的克数来表示. 实验结果见表 2.

表 2 氧化淀粉对钙离子的封锁能力

Tab. 2 The capacity of oxidated starch on quarantine calcium ion

样品质量 (干基) / g	羧基质量分数 / %	电位 / mV	封锁能力 / (g/100g 淀粉)
0.0494	2.01	- 31	0.993

从表 2 可看出, 氧化淀粉对钙离子的封锁效率很高, 氧化的葡萄糖单元基本上都能与钙离子形成稳定的络合物. 因此氧化生成高羧基含量的氧化淀粉是提高对重金属离子封锁能力的最有效措施.

2.2.2 深度氧化淀粉对固体污垢的悬浮分散能力

氧化淀粉、多聚磷酸钠对模拟固体污垢二氧化锰的悬浮分散能力测定结果见表 3.

表 3 氧化淀粉等助洗剂对 MnO₂ 悬浮分散能力比较

Tab. 3 Comparison of oxidated starch to others in the ability of stabilizing the MnO₂ in suspension

助洗剂 质量分数/ %	MnO ₂ 分散能力/ (mg/ dL)		
	多聚磷酸钠	氧化淀粉/ (羧基质量分数 1.60%)	氧化淀粉/ (羧基质量分数 2.01%)
0.10	10.4	12.7	17.4
0.20	22.7	27.6	31.2
0.30	27.6	32.6	39.4
0.40	32.6	37.6	48.1
0.50	37.3	47.6	62.7

从表 3 可以看出, 氧化淀粉具有比较好的悬浮分散能力, 随着溶液浓度的增加和氧化淀粉羧基含量的增加, 对模拟固体污垢 MnO₂ 的悬浮分散能力也相应的增加. 和目前常用的多聚磷酸钠相比, 氧化淀粉对模拟固体污垢 MnO₂ 的悬浮分散能力优

于同浓度的多聚磷酸钠. 另外, 长时间的静置观察, 发现多聚磷酸钠分层较严重. 试验说明氧化淀粉对固体污垢的悬浮分散能力大, 悬浮稳定性好. 在悬 (下转第 635 页)

- [3] HANRAHAN P S, SALZMAN D B. A rapid hierarchical radiosity algorithm for unoccluded environments[R]. Realism and Physics in Computer Graphics, Springer-Verlag, 1990.
- [4] GORTLER S J. Wavelet Radiosity[J]. **Computer Graphics**, 1993, (8): 221~ 230.
- [5] COHEN M F. A progressive refinement approach to fast radiosity image generation[J]. **Computer Graphics**, 1988, 22(4): 75~ 84.
- [6] RUSHMEIER H E, TORRANCE K E. The zonal method for calculating light intensities in the presence of a participating medium[J]. **Computer Graphics**, 1987, 21(4): 293~ 306.
- [7] TROUTMAN R7, MAX N. Radiosity algorithms using higher order finite elements[J]. **Computer Graphics**, 1993, (8): 209~ 212.
- [8] LISCHINSKI D. Computer hierarchical radiosity and discontinuity meshing[J]. **Computer Graphics**, 1993, (8): 199~ 208.
- [9] GORTLER S J. Wavelet radiosity[J]. **Computer Graphics**, 1993, (8): 221~ 230.

(责任编辑:秦和平 李春丽)

(上接第603页)

浮污垢性能方面,氧化淀粉优于常用的多聚磷酸钠。

3 结 论

1) 氧化剂用量、反应温度、反应时间及 pH 值对淀粉的氧化反应都有影响,最佳工艺条件为氧化剂用量 20%、反应 pH 值为 9.0、反应时间为 3.0 h、反应温度为 45 ℃。在最佳反应条件下制得的氧化淀

粉的羧基含量为 2.01%。

2) 氧化淀粉对钙离子具有封锁能力,随着羧基含量的增加,其对钙离子的封锁能力增大。

3) 氧化淀粉对模拟固体污垢 MnO_2 具有比较好的悬浮分散性,且悬浮分散能力随着溶液的质量分数及羧基质量分数的增加而增加。

4) 氧化淀粉对模拟固体污垢 MnO_2 悬浮分散性及分散稳定性优于常用的多聚磷酸钠。

参考文献

- [1] 惠斯特勒. 淀粉的化学与工艺学[M]. 王雒文, 闵大栓, 杨家顺. 北京: 中国食品出版社, 1987.
- [2] 张友松. 变性淀粉中几种基团的测定方法[J]. 淀粉与淀粉糖, 1995(1): 40~ 44.
- [3] 刘德荣, 毛逢根, 颜杰. 羧甲基淀粉的助洗作用[J]. 日用化学工业, 1988(3): 9~ 12.

(责任编辑:朱明 李春丽)