

磷酸-氨基甲酸淀粉酯研究进展

郭 磊, 具本植, 张淑芬, 杨锦宗

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 磷酸-氨基甲酸淀粉酯是一种新型的两性淀粉, 与低取代度的磷酸淀粉酯相比它表现出更优越的物理化学性能, 从而将会大大拓宽变性淀粉的工业应用领域。评述了磷酸-氨基甲酸淀粉酯的合成及反应机理、分析方法、物化性能等。由淀粉、尿素与磷酸(或磷酸盐)通过真空干热反应可以来制备该产品; 指出通过调节淀粉、尿素与磷酸(或磷酸盐)三者的比例可以合成出不同取代度的磷酸-氨基甲酸淀粉酯。展望了该产品的研究方向及其潜在的应用领域。该产品优越的物理化学性能决定了其在某些方面的应用可以取代聚丙烯酸等石油化工产品。

关键词: 磷酸-氨基甲酸淀粉酯; 磷酸淀粉酯; 氨基甲酸淀粉酯; 淀粉; 尿素

中图分类号: TS236.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)04-0013-03

Advances of starch phosphate carbamate

GUO Lei, JU Ben-zhi, ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Starch phosphate carbamate is a new amphoteric starch, which shows more remarkable physicochemical behavior than starch phosphate with low degree of substitution and will be greatly extended the use of modified starch in industrial applications. This paper reviews the synthesis and mechanism, analysis, the physicochemical properties of starch phosphate carbamate. It can be synthesized by reacting starch with phosphoric acid or phosphate, and urea. A solid state technique in vacuum is used. The degree of substitution of phosphate and carbamide groups can be adjusted by the molar ratio of starch, phosphoric acid and urea, the reaction temperature, and time. The study direction and potential application scopes are also forecasted. The starch phosphate carbamate can be employed in some aspect instead of polyacrylate products owing to its good physicochemical behavior.

Key words: starch phosphate carbamate; starch phosphate; starch carbamate; starch; urea

淀粉是化工应用中重要的可降解和再生的绿色能源。天然淀粉因某些性质上的缺陷使其应用受到限制, 为了克服这些问题, 需要进行化学变性处理。磷酸淀粉酯是一个传统的研究课题, 产品的附加值较低, 虽然研究很多但其应用仍然局限于造纸、纺织、食品、化妆品等领域^[1-6]。氨基甲酸淀粉酯近年来一直有人研究^[7-8], 由于合成原料价廉及合成方法简单而很受关注, 但是较低的取代度和反应效率限制了这种改性淀粉的工业应用。

磷酸-氨基甲酸淀粉酯是一种新型的两性淀粉^[9-10], 它是由淀粉、尿素与磷酸(或磷酸盐)通过干热反应制备的。通过调节淀粉、尿素与磷酸三者的比例可以合成出不同取代度的磷酸-氨基甲酸淀粉酯。高取代度的磷酸-氨基甲酸淀粉酯表现出优越的物理化学性能, 如高溶胀性、强离子吸附能力及超强吸水性等。目前, 对于这种两性淀粉的研究国

外刚刚开始, 国内则未见文献报道。由于这种新型改性淀粉的合成方法简单, 应用前景广阔, 必将成为研究的热点。

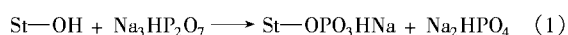
1 合成工艺与反应机理

1.1 淀粉与无机磷酸盐反应

淀粉与正磷酸盐反应可制取淀粉磷酸单酯, Sitohy 等优化了合成条件^[11], 用磷酸一氢钠和磷酸二氢钠在真空条件下通过干热法合成。当磷酸盐与淀粉葡萄糖单元摩尔比为 1, 调节 pH 值为 6, 真空度为 80 kPa, 在 160℃ 下反应 3 h 可以得到取代度为 0.17 的磷酸淀粉酯。混合过程中可以通过磷酸与氢氧化钠调节 pH 值。在 pH 值为 6 时可以得到最高磷含量的产品。低的 pH 值会导致淀粉的降解, 过高的 pH 值会影响所形成的磷酸淀粉酯键的稳定性。正磷酸盐完全以焦磷酸盐中间体的方式反应:

收稿日期: 2004-10-08; 修回日期: 2005-01-17

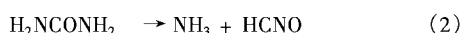
作者简介: 郭磊(1978-), 男, 博士生; 张淑芬(1960-), 女, 教授, 博士生导师, 长期从事精细化工方面的科研与教学工作, 通讯联系人, 0411-88993621, zhangshf@chem.dlut.edu.cn; 杨锦宗(1933-), 男, 中国工程院院士, 教授, 博士生导师, 主要从事精细化学品结构与性能方面的研究。



淀粉与多聚磷酸盐反应时会有少量的交联磷酸淀粉酯生成^[12]。

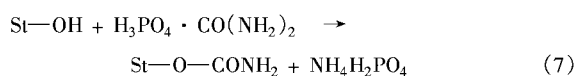
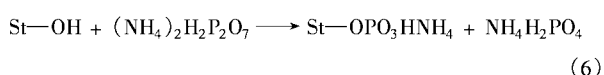
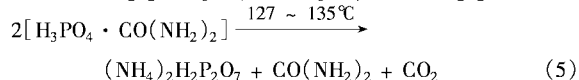
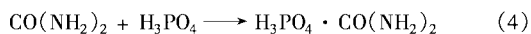
1.2 淀粉与尿素反应

淀粉与尿素反应可以制备氨基甲酸淀粉酯^[7]。以 0.2 g 氯化铜作催化剂, 10 g 淀粉与 5% 的尿素在 170℃ 下反应 30 min 可以得到氮质量分数为 1.43% 的产品, 此时尿素的反应效率最高为 57.8%。尿素在加热到其熔点附近时开始分解, 分解产物异氰酸与淀粉反应生成氨基甲酸淀粉酯:



1.3 淀粉、尿素与磷酸之间的反应

尿素和磷酸或者磷酸盐结合使用, 与淀粉反应有特定的效果^[13], 但以前的研究仅局限于少量(10% 以下)的尿素, 且其中的机理并不是很明确。自从 Khalil 等^[8]报道了淀粉、尿素与微量磷酸反应的机理之后, 这三者之间的反应开始受到关注。因为磷酸不但提高了尿素的反应效率, 而且还会与淀粉反应形成磷酸淀粉酯。淀粉、尿素与磷酸三者之间的反应比较复杂。Heinze 等^[9]详细研究了淀粉、尿素与磷酸三者之间的反应, 但是其中并没涉及反应机理的研究。尿素与磷酸会形成复盐磷酸脲, 当加热到 127℃ 时, 磷酸脲开始分解为焦磷酸铵; 当加热到 150℃ 时, 热分解产物除了正磷酸铵和焦磷酸铵外还有三聚磷酸铵和四聚磷酸铵等, 其中正磷酸铵和焦磷酸铵是主体, 三聚磷酸铵和四聚磷酸铵比较少^[14]。焦磷酸铵与淀粉的反应如 1.1 节所述。同时磷酸促进了尿素的热分解, 且在一定程度上限制了一些不期望的反应发生, 如尿素热解生成缩二脲, 氨基甲酸淀粉酯继续与淀粉反应生成交联碳酸淀粉酯等^[8]。其中所涉及的一些反应式如下:



Heinze 等^[9]用淀粉、磷酸(或正磷酸盐)和尿素按照淀粉中的葡萄糖单元(AGU)、磷酸化试剂、尿素的摩尔比为 1.0:(0.1~1.5):(0.3~4.0) 配比, 压力小于 13.6 kPa, 温度为 90~140℃ 条件下, 制备磷酸酯与氨基甲酸酯取代度为 0.01~1.00 的磷酸-氨基

甲酸淀粉酯。当 AGU、磷酸和尿素的摩尔比为 1.0:1.5:4.0, 在 4 kPa 的真空度、135℃ 的条件下反应 2 h 可以得到磷酸酯取代度为 0.99、氨基甲酸酯取代度为 0.89 的双变性淀粉。当用磷酸二氢钠作为磷酸化试剂, AGU、磷酸二氢钠和尿素的摩尔比为 1.0:0.2:4.0, 在 2 kPa 的真空度、140℃ 的条件下反应 3 h 可以得到磷酸酯取代度为 0.15、氨基甲酸酯取代度为 0.98 的双变性淀粉。与以前简单的合成单纯的磷酸淀粉酯以及氨基甲酸淀粉酯相比, 这种方法大大提高了磷酸化试剂的反应效率, 制备出取代度接近 1 的两性淀粉。

2 化学分析

对于磷酸-氨基甲酸淀粉酯, 最重要的是要分析其中的磷酸酯以及氨基甲酸酯的取代度。按照国标^[15]可准确测得磷酸淀粉酯中的磷含量, 当然也有一些改进的方法^[16-17]。而对于用 Ute Heinze 方法合成的两性淀粉中氨基甲酸酯取代度的计算则比较麻烦。其中的氮元素以铵盐和氨基甲酸酯 2 种形式存在。

德国 Helmut Körber 公司^[10]开发了一种计算氨基甲酸酯取代度的方法: 取适量的纯化过的磷酸-氨基甲酸淀粉酯样品与稍过量的碳酸钠溶液混合均匀, 形成均匀的悬浮液, 然后置于旋转蒸发器中蒸干, 加入适量水再次蒸馏直至蒸馏液中不再含有 NH_4^+ 。将蒸干的样品溶解并用醋酸调节 pH 值到 6, 再用甲醇沉淀, 最后将样品用甲醇-水溶液(体积比 3:1)反复洗涤。这样处理过的样品中氮元素全部以氨基的形式存在, 再用凯氏定氮法^[18]便可以计算出氨基甲酸酯的取代度。显然这种分析方法比较复杂, 如何利用这两种含氮基团稳定性的不同进行分离, 并建立一个简单的分析方法还有待于进一步研究。

利用磷核磁共振谱(^{31}P NMR)可以对磷酸淀粉酯中的磷酸酯基进行定位^[19-20]。磷酸淀粉酯中磷酸酯基的位置影响着它的物化性能。Muhrebeck 和 Tellier^[19]通过 ^{31}P NMR 研究了不同的磷酸淀粉酯, 指出结晶度和凝胶热随着 6 位磷酸酯含量的增加而降低, 而与 3 位的磷酸酯含量没有太大的关系。由磷酸-氨基甲酸淀粉酯的 ^{31}P NMR 谱图^[9]可以看到, 除了淀粉磷酸单酯($\delta = 0 \sim 4$)外, 还有部分淀粉磷酸二酯($\delta = -10 \sim -6$)以及极少量的三酯($\delta = -22 \sim -20$); 对于单酯同时也可以看出 3 个位置的酯化: C6($\delta = 4.3$), C3($\delta = 3.6$)和 C2($\delta = 3.2$)。这

同时可以证明前面所提到的反应机理,在磷酸脲的热解过程中生成部分三聚磷酸铵以及其他多聚磷酸铵等,这些多聚磷酸铵与淀粉反应可以生成淀粉磷酸二酯甚至三酯。

3 物化性能

与原淀粉相比,磷酸-氨基甲酸淀粉酯两性淀粉中引入了阴离子基团磷酸酯基和中性基团氨基甲酸酯基。通过控制反应条件可以合成出不同取代度的两性淀粉,这意味着这种两性淀粉的物化性能有很宽的变化范围。磷酸-氨基甲酸淀粉酯具有很好的水溶性以及水中膨胀性。由于分子中引入了带负电荷的磷酸根离子,淀粉分子中的氢键被破坏,这就大大提高了这种变性淀粉的持水性与吸水性。磷酸酯取代度为0.99、氨基甲酸酯取代度为0.89的这种两性淀粉的持水量可以达到其自身质量的60多倍^[10]。

磷酸-氨基甲酸淀粉酯对金属离子具有很强的吸附能力^[9]。它对 Cu^+ 的吸附能力随着磷酸酯取代度的增加而增大,而与氨基甲酸酯取代度并没有很大的关系。磷酸酯取代度为0.95、氨基甲酸酯取代度为0.13的这种两性淀粉对 Cu^+ 的吸附容量为2.25 mmol/g。能形成凝胶的这种产品可以除去水中的重金属离子,还可以用于硬水的软化。这种产品对于其他离子的吸附还有待进一步研究。

4 展望

用低毒原料合成的磷酸-氨基甲酸淀粉酯具有可生物降解性。控制原料比可以控制所合成产品的取代度,且取代度可在很宽的范围内(0.1~1.0)。磷酸酯与氨基甲酸酯的引入大大改变了淀粉的物化性质。单纯的低取代度磷酸淀粉酯很早就已经在工业应用中被采用,单纯的氨基甲酸淀粉酯的应用研究也有文献报道^[21-22]。而磷酸-氨基甲酸淀粉酯这种两性淀粉必将扩大单一改性产品的应用领域,且它所表现出的特有物化性能,如生物降解性、超强吸水性、强离子吸附能力等对于充分利用生物质资源,缓解石油资源日趋枯竭的危机必然有很大的帮助。加强这种双变性淀粉的结构(如取代度、相对分子量、取代基位置等)与具体应用之间关系的研究,对

于实现产品的工业化应用有很重要的现实意义。

参考文献

- [1] Sitohy M Z, El-Saadany S S, Labib S M, *et al.* [J]. *Starch/Stärke*, 2000, 52(4): 101 - 105.
- [2] National Starch and Chemical Investment Holding Corporation. Procède pour la production de papier, utilisant des associations de polymères d'amidon [P]. FR 2812669A1, 2002 - 02 - 08.
- [3] Zhu Zhifeng. [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54(1): 115 - 118.
- [4] National Starch and Chemical Investment Holding Corporation. Starch phosphate ester composition, process and method of use in food [P]. EP 1179543A2, 2002 - 02 - 13.
- [5] Pourille-Grethen Chrystel, Oreal. Cosmetic compositions containing starch phosphate and a cationic polymer and thereof [P]. WO 02/078654, 2002 - 10 - 10.
- [6] National Starch and Chemical Investment Holding Corporation. Starch phosphate ester as an expansion aid [P]. EP 1226762A2, 2002 - 07 - 31.
- [7] Khalil M I, Farag S, Mostafa Kh M, *et al.* [J]. *Starch/Stärke*, 1994, 46(8): 312 - 316.
- [8] Khalil M I, Farag S, Aly A A, *et al.* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 48(3): 255 - 261.
- [9] Heinze U, Klemm D, Unger E, *et al.* [J]. *Starch/Stärke*, 2003, 55(2): 55 - 60.
- [10] Helmut Kœrber. Starch phosphates, method for the production thereof and use [P]. US 6703496B1, 2004 - 03 - 09.
- [11] Sitohy M Z, Labib S M, El-Saadany S S, *et al.* [J]. *Starch/Stärke*, 2000, 52(4): 95 - 100.
- [12] Standard Brands Inc. Ammonium phosphate derivatives of starch [P]. US 3539553, 1970 - 11 - 10.
- [13] Krause Milling Co. Art of manufacturing modified amylaceous materials with condensed phosphates and urea [P]. US 3843377, 1974 - 10 - 22.
- [14] McCullough J F, Sheridan R C, Frederick I. L. [J]. *J Agric Food Chem*, 1978, 26(3): 670 - 675.
- [15] GB 12092—1989, 淀粉及其衍生物磷总含量测定方法[S].
- [16] 许文俭, 李靖靖, 高广颖, 等. [J]. *成都大学学报(自然科学版)*, 1996, 15(4): 25 - 28.
- [17] 杜连起. [J]. *分析化学*, 2000, 28(7): 923.
- [18] GB 12091—1989, 淀粉及其衍生物氮含量测定方法[S].
- [19] Muhrbeck P, Tellier C. [J]. *Starch/Stärke*, 1991, 43(12): 466 - 468.
- [20] Lee S A, Lim S T. [J]. *Cereal Chem*, 1998, 75(5): 690 - 694.
- [21] Khalil M I, Farag S. [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69(1): 45 - 50.
- [22] Khalil M I, Aly A A. [J]. *Starch/Stärke*, 2001, 53(7): 323 - 329. ■