

胡华宇,罗袁伟,张燕娟,等. 木薯酒糟机械活化固相醋酸酯化改性研究[J]. 江苏农业科学,2013,41(8):266-268.

木薯酒糟机械活化固相醋酸酯化改性研究

胡华宇¹, 罗袁伟¹, 张燕娟², 覃宇奔¹, 蒋 婷¹, 黄祖强¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 2. 广西化工研究院, 广西南宁 530001)

摘要:以木薯酒糟为原料、醋酸酐为酯化剂,在自制的搅拌球磨机中对木薯酒糟进行机械活化固相醋酸酯化改性。研究了醋酸酐用量、氯化锌用量、反应温度、反应时间等因素对木薯酒糟醋酸酯化产物增重率的影响,并采用红外光谱对酯化的木薯酒糟进行表征。结果表明:在反应时间 2.0 h、反应温度 80 ℃、氯化锌占木薯酒糟质量分数 30%、醋酸酐与木薯酒糟质量比为 3:1 条件下,所制得产物的增重率为 96.58%。红外光谱表明改性酒糟出现了酯化特征吸收峰,说明酒糟已经成功酯化。

关键词:机械活化;木薯酒糟;醋酸酐;酯化反应

中图分类号: TS215 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)08-0266-03

天然纤维的热塑性转化研究起于 20 世纪 80 年代对木粉的热塑性转化研究^[1]。为充分利用废弃木材,同时避免木制品吸湿、变形、腐蚀等缺陷,研究学者探讨了纤维类原料的热塑性转化方法,主要为酯化与醚化^[2-3]。但纤维素内部结晶度高,分子内氢键作用强,羟基活性低很难参与反应^[4],因此需对纤维素进行改性预处理。常见的预处理方法有化学(酸、碱、有机溶剂)预处理、高温辐射、臭氧处理、生物酶处理等^[5-6]。

机械活化是固体颗粒物质在摩擦、碰撞、冲击、剪切等机械力作用下,使晶体结构及物化性能发生改变,使部分机械能转变成物质的内能,从而引起固体的化学活性增加^[7-8]。本研究发

现,在机械力作用下,纤维素紧密的颗粒表面及晶体结构受到破坏,缔合氢键断开,无定形区增加,有效提高其化学反应活性^[9-10]。由此,考虑将机械活化应用到纤维素改性反应中。

木薯酒糟是工业木薯酒精生产的副产物,其粗纤维含量接近 80%,主成分为纤维素、半纤维素、木素,另含有少量的粗蛋白。木薯酒糟除部分用于生物饲料、生产包装用材料、锅炉燃料外,其余当作废物弃掉,综合利用率很低,既造成生物质浪费,也造成环境污染^[11-12]。本试验以木薯酒糟为原料,以醋酸酐为酯化剂,以搅拌球磨机为强化设备,采用边活化边反应的方法对酒糟进行固相酯化,以产品增重率为评价指标,探讨机械活化反应时间、反应温度、酯化剂用量、催化剂等因素对酯化效果的影响。

1 试验材料与方法

1.1 主要材料及试剂

木薯酒糟(广西农垦明阳生化集团股份有限公司生产);氯化锌、醋酸酐、无水乙醇(均为分析纯,西陇化工股份有限公司生产)。

1.2 仪器与设备

101A-2B 型电热鼓风干燥箱(上海试验仪器厂);AB204-N 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);

收稿日期:2013-01-28

基金项目:国家自然科学基金(编号:51163002);广西科学研究与技术开发项目(编号:桂科攻 11107022-8);南宁市科学研究与技术开发项目(编号:201106002A);广西大学研究生创新项目(编号:GXU11T32532)。

作者简介:胡华宇(1972—),男,广西南宁人,硕士,副教授,主要从事纤维化学加工与应用研究工作。E-mail: yuhuah@163.com。

通信作者:黄祖强,博士,教授,博士生导师。E-mail: huangzq@gxu.edu.cn。

参考文献:

- [1] 包锦渊,李军乔,韦梅琴,等. 藏药藏麻中直链淀粉和支链淀粉含量的测定[J]. 江苏农业科学,2012,40(3):281-283.
- [2] 郑 义,陆维忠,马鸿翔. 植物淀粉生物合成的研究进展[J]. 江苏农业科学,2009(6):13-16.
- [3] 谭义秋. 羧甲基淀粉的合成及应用研究进展[J]. 江苏农业科学,2009(4):291-293.
- [4] 韩立宏,刘立红. 马铃薯淀粉基高吸水树脂的微波干法合成研究[J]. 江苏农业科学,2009(5):242-243.
- [5] Miao Z C, Wang L, Ma S D, et al. Novel functional material of starch microsphere and the adsorption properties for divalent nickel[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2011, 21(4):832-835

- [6] Li Z J, Miao Z C, Wang L, et al. Preparation and adsorption performance of starch microspheres toward Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} [J]. Iranian Polymer Journal, 2008, 17(10):735-744.
- [7] Miao Z C, Li Z J, Deng D, et al. Novel crosslinked starch microspheres as adsorbents of Cu^{2+} [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(1):487-490.
- [8] 李仲谨,田晓静,杨 威,等. 可降解淀粉微球负载茶碱的研究[J]. 食品科技,2011,36(1):211-215.
- [9] 苏秀霞,杨祥龙,诸晓峰,等. 新型材料淀粉微球对 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的吸附机理研究[J]. 环境工程学报,2010,4(3):492-496.
- [10] 李仲谨,丁金皓,杨 威,等. 交联淀粉微球对对硝基苯酚的吸附行为及机理研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(5):2851-2854.
- [11] 李仲谨,王培霖,丁金皓. 多孔淀粉微球对 OH- 的吸附性能及动力学研究[J]. 食品科技,2011,36(2):233-237.

FTIR-8400S 型傅立叶变换红外光谱仪,日本岛津公司;机械活化装置,参见文献[13]。

1.3 试验方法

1.3.1 木薯酒糟醋酸酯的制备 在自制的搅拌球磨机上装上钢制的球磨罐,连接恒温循环水浴,通过循环水控制球磨罐内的温度,球磨罐中加入堆体积约为 500 mL 的直径为 5 mm 氧化锆球。

称一定量的木薯酒糟(m_0 , g)与氯化锌于研钵中预混合,再放入烧杯中与定量的醋酸酐(m_A)混合均匀,一起倒入球磨罐中,在一定温度(T_M , °C)下反应一段时间(t_M , min),停止反应,卸下球磨罐,倒入煮沸的蒸馏水,并不断搅拌,使球磨子与产物分离。用布氏漏斗减压抽滤,蒸馏水洗涤多次,直至滤液澄清,再用少量无水乙醇洗涤 2 次。滤渣在 60 °C 烘箱中干燥至恒重,得到酯化产物(M)。

另称取同质量木薯酒糟(m_0 , g)进行空白试验,所得产物质量为 m 。

1.3.2 木薯酒糟增重率的测定 酒糟的化学成分复杂,因而很难采用一般纤维素衍生物增重率的方法来计算酒糟的增重率,采用总物质的增重率来估价酒糟的酯化反应程度^[14]。其计算公式如下:

$$W = \frac{M - m}{m} \times 100\%$$

式中: W 为木薯酒糟酯化后产物的增重率,%; M 为产物的质量, g; m 为空白反应后原料的质量, g。

1.3.3 木薯酒糟醋酸酯的红外光谱分析 用日本岛津公司的 FTIR-8400S 型傅立叶变换红外光谱仪对样品的分子基团进行表征测定;红外灯照射下,将 2 mg 烘干试样和 200 mg KBr 混合研磨均匀,制成薄片后检测分析;扫描范围 500 ~ 4 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对木薯酒糟酯化效果的影响

固定催化剂用量占木薯酒糟质量分数 30%,反应温度 80 °C,醋酸酐与木薯酒糟质量比为 3 : 1,考察反应时间对木薯酒糟酯化效果的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可见,产物的增重率随反应时间的延长呈现先增大后减小的趋势,当反应时间为 2.0 h 时,增重率最大。这说明在边活化边反应过程中,由于机械力的作用使木薯酒糟颗粒受到破坏,结晶度下降,醋酸酐易于渗入酒糟颗粒内部与分子中羟基进行反应;同时,机械活化使木薯酒糟内部产生大量的晶格畸变,部分机械能转变为化学能,使木薯酒糟处于不稳定的高能状态,从而也

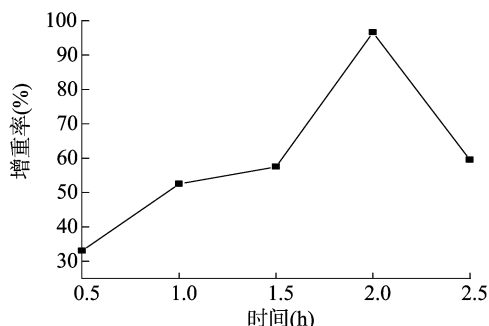


图1 反应时间对产物增重率的影响

使木薯酒糟的反应活性提高^[15]。反应时间过长,破碎的木薯酒糟小颗粒在机械力作用下部分重新发生团聚,反而不利于醋酸酐与木薯酒糟颗粒接触;另一方面,反应时间延长,脱水、缩合等副反应增多,形成的木薯酒糟醋酸酯在强机械力作用下也易结块变性,造成产量的下降,故反应时间以 2.0 h 为宜。

2.2 反应温度对木薯酒糟酯化效果的影响

固定反应时间 2.0 h,催化剂用量占木薯酒糟质量分数 30%,醋酸酐与木薯酒糟质量比为 3 : 1,考察反应温度对木薯酒糟酯化效果的影响,结果如图 2 所示。开始阶段,随着反应温度的提高,醋酸酐木薯酒糟酯的增重率增长缓慢;当温度超过 70 °C 后,增重率有明显升高,当温度为 80 °C 时增重率达到 96.58%;温度再进一步提高,增重率无明显变化。酯化反应是吸热过程,温度升高有利于正方向反应进行;在温度较低时,酯化反应生成的水无法去除,酯化副反应作用加强,酯化反应受阻^[16]。升温超过 70 °C 后,水分在高温高速搅拌下迅速挥发,催化剂吸水作用受到抑制,酯化反应正向速率变大,增重率明显提高。温度在超过 80 °C 后产物增重率趋于平稳,因此本试验选择较优的反应温度为 80 °C。

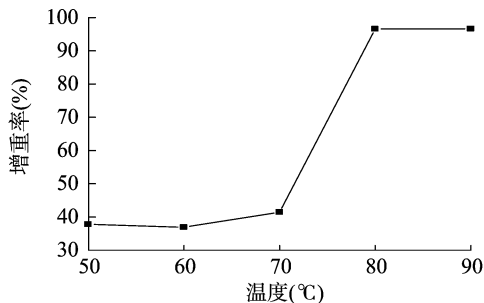


图2 反应温度对产物增重率的影响

2.3 醋酸酐用量对木薯酒糟酯化效果的影响

固定催化剂氯化锌用量占木薯酒糟质量分数 30%,反应温度 50 °C,反应时间 2.0 h,考察醋酸酐用量对木薯酒糟酯化效果的影响,结果如图 3 所示。

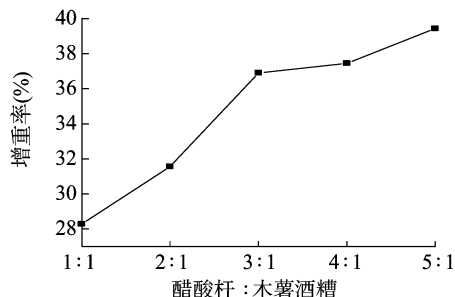


图3 醋酸酐用量对产物增重率的影响

由图 3 可知,随着醋酸酐占酒糟质量比例的增加,产物增重率逐渐增大。这是由于随着醋酸酐用量增大,酯化剂有效浓度提高,木薯酒糟分子周围可参与反应的羧基分子数目增多,使木薯酒糟中更多羟基能与醋酸酐更好地发生酯化反应,故增重率逐渐增大。醋酸酐与木薯酒糟的质量比达到 3 : 1 后,增重率达到 36.90%,继续增大比例,增重率上升速度变慢,说明反应已趋于饱和,从节约试剂的角度,选择较优的工艺条件为醋酸酐与酒糟的质量比为 3 : 1。

2.4 催化剂用量对木薯酒糟酯化效果的影响

固定反应温度 80 ℃, 反应时间 2.0 h, 醋酸酐与木薯酒糟质量比为 3 : 1, 考察催化剂氯化锌用量对木薯酒糟酯化效果的影响, 结果如图 4 所示。同条件下, 无催化剂时样品的增重率是 10.62%; 加入催化剂, 样品的增重率逐渐变大, 当催化剂用量达 30% 时, 增重率达到最大, 为 96.58%; 继续增大催化剂量, 增重率反而下降。催化剂能在一定条件下降低木薯酒糟中纤维素的聚合度, 减弱分子内氢键作用, 有利于酯化反应的进行^[17], 从而有助于产品增重率的提高。但催化剂用量过大, 会加剧木薯酒糟分子链的降解, 促使副反应发生, 使增重率降低。故催化剂用量占木薯酒糟质量分数 30% 为宜。

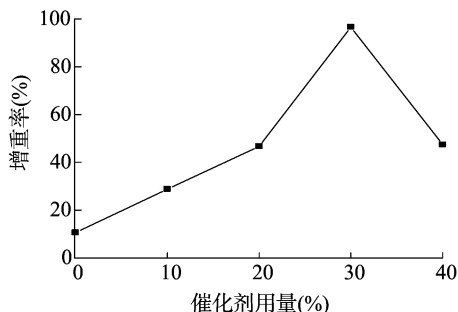


图4 催化剂用量对产物增重率的影响

2.5 红外光谱分析

木薯酒糟原料、机械活化 2.0 h 木薯酒糟、醋酸酐酒糟酯化产物的红外光谱如图 5 所示。

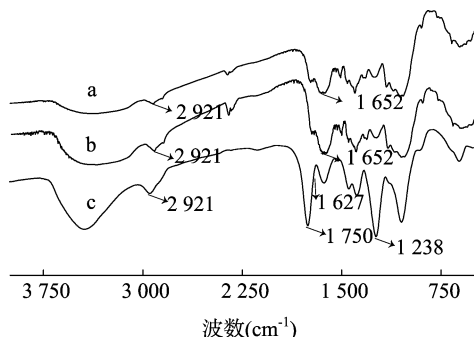


图5 木薯酒糟原料(a)、机械活化2.0 h原料(b)及酯化产物(c)的红外光谱图

图 5 中 2921 cm^{-1} 附近为 $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ 的不对称伸缩振动特征峰, 1652 cm^{-1} 为葡萄糖单元环上 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰。由图中 5-a、图 5-b 可见, 机械活化作用未改变木薯酒糟原有官能团, 没有产生新的基团。经过酯化反应改性后, 其化学结构发生变化, 在 1750 cm^{-1} 出现吸收峰, 归属于酯基基团, 葡萄糖单元环上 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰发生了平移至 1627 cm^{-1} , 而 $1850\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 处未出现 $\text{C}=\text{O}$ 反称吸收峰, 说明无酸酐的存在, 同时在 1238 cm^{-1} 有 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰^[18], 说明在反应中, 木薯酒糟与醋酸酐成功发生酯化反应。

3 结论

采用机械活化固相反应法对木薯酒糟进行酯化改性, 并

对制备工艺进行了优化。研究表明, 制备木薯酒糟醋酸酯的较优条件为: 反应时间 2.0 h, 反应温度 80 ℃, 催化剂占木薯酒糟质量分数 30%, 醋酸酐与木薯酒糟质量比为 3 : 1, 所得产物增重率为 96.58%。产物经过红外光谱分析, 在 1750 cm^{-1} 出现酯基特征吸收峰, 说明木薯酒糟成功酯化。

参考文献:

- [1] 余权英, 李国亮. 乙酰化木材的制备及其热塑性研究[J]. 林产化学与工业, 1994, 14(2): 33-38.
- [2] 于忠玺, 高善民. 纤维素的酸处理及醋酸酯化表面改性研究[J]. 化学与生物工程, 2009, 26(7): 83-88.
- [3] Nilsson H, Galland S, Larsson P T, et al. A non-solvent approach for high-stiffness all-cellulose biocomposites based on pure wood cellulose[J]. Composite Science and Technology, 2010, 70: 1704-1712.
- [4] Huang Z Q, Lu J P, Li X H, et al. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(1): 128-135.
- [5] 孙然, 冷云伟, 赵兰. 秸秆原料预处理方法研究进展[J]. 江苏农业科学, 2010(6): 453-455.
- [6] 李湘苏. 纤维素酶预处理小麦秸秆制备乙酰丙酸的效果研究[J]. 江苏农业科学, 2011, 39(3): 383-385.
- [7] Boldyrev V V. Mechanical activation of solid and its application to technology[J]. Journal de Chimie Physique, 1986, 83(11/12): 821-829.
- [8] 胡华宇, 黄红铭, 张燕娟. 机械活化固相法制备月桂酸淀粉酯的工艺研究[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(10): 225-227.
- [9] 黄祖强, 高利, 梁兴唐. 机械活化甘蔗渣的结构与表征[J]. 华南理工大学学报, 2009, 37(12): 75-79.
- [10] Huang Z Q, Liang X T, Hu H Y, et al. Influence of mechanical activation on the graft copolymerization of sugarcane bagasse and acrylic acid[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(10): 1737-1745.
- [11] 王宇飞, 田小杰, 张钰爽. 木薯发酵制备酒精后剩余残渣的综合利用[J]. 广东化工, 2008, 35(12): 78-81.
- [12] 夏其伟, 田阳, 成国祥. 利用木薯酒精糟生产生物饲料的方法[J]. 饲料研究, 2005(7): 24-26.
- [13] Huang Z Q, Xie X L, Chen Y, et al. Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches[J]. Comptes Rendus Chimie, 2008, 11(1/2): 73-79.
- [14] 万东北, 罗序中, 黄桂萍. 甘蔗渣苯甲基化改性研究[J]. 林业科技, 2005, 30(3): 57-59.
- [15] 江道海, 黄祖强, 胡华宇, 等. 机械活化甘蔗渣制备缓冲包装材料的研究[J]. 包装工程, 2011, 32(3): 1-4.
- [16] 余权英, 李国亮. 乙酰化木材的制备及其热塑性研究[J]. 纤维素科学与技术, 1994, 2(1): 47-53.
- [17] 熊健, 叶君. 纤维素在 ZnCl_2 水溶液中的溶解性能及再生结构[J]. 华南理工大学学报, 2010, 38(2): 23-27.
- [18] Sirisart O, Robert A. Preparation, structure and mechanical properties of all-hemp cellulose biocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(13): 2119-2126.