

以 $\text{Pb}-(\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-)$ 为媒介间接电氧化 合成双醛淀粉

陈妮娜¹, 陈日耀², 郑 曦², 陈 晓², 陈 震^{2*}

(1. 漳州城市职业学院, 福建 漳州 363000; 2 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要: 应用间接氧化法, 以 Pb 为阳极, $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$ 为氧化媒介, 电氧化淀粉制备双醛淀粉. 研究了温度、硫酸与淀粉浓度对电合成过程的影响. 在 35 ℃, 阳极液 $W_{\text{NaBr}} = 2\%$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.05 \text{ mol/L}$, $W_{\text{淀粉}} = 10\%$, 电流密度 15 mA/cm^2 的实验条件下, 电流效率为 50%.

关键词: $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$; 电合成; 双醛淀粉

中图分类号: O646

文献标识码: A

双醛淀粉 (DAS, dialdehyde starch) 具有易交联接枝、粘接力强、碱溶性好、不易发霉等优点, 已广泛应用于烟草、纺织、造纸、皮革等行业中^[1-3]. 化学法制备 DAS, 原料昂贵、回收困难、产品黏度低. 本文应用电化学法间接电合成双醛淀粉, 控制电流密度可获得一定氧化度的双醛淀粉, 相关研究尚未见文献报道.

1 实 验

1.1 药品和仪器

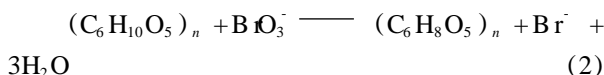
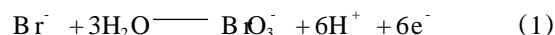
NaBr , 淀粉, 浓硫酸 (国药集团化学试剂有限公司).

自制带隔膜的平板双室电解槽、Nafion 阳离子交换膜; DF1720SB5A 型直流稳压电源 (宁波中策); AVATAR360 型红外光谱仪 (美国尼高力); DF101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; B-260 恒温水浴; DZF-6020 型真空干燥箱 (上海恒科技).

1.2 合成体系

以 Nafion 膜作为两室电解槽的隔膜, 铅为阳极, 碳棒作阴极, 硫酸、溴化钠、淀粉混合水溶液为阳极液, 0.05 mol/L 硫酸为阴极液, 阳极室附磁力搅拌, 电极反应如下:

阳极反应:



阴极反应:



如上所示, 于阳极室生成的 BrO_3^- 作为中间媒介在淀粉电氧化的过程中 (式 2) 往复循环. 电解之后, 抽滤阳极液, 滤饼以蒸馏水和丙酮交替洗涤数次, 得白色固体. 置于真空干燥箱中, 40 ℃ 干燥 5 h, 即得双醛淀粉 (DAS).

1.3 双醛淀粉含量的测定^[5]

采用“碱消耗法”测定双醛淀粉的含量. 称取已充分干燥的产物样品 $0.15 \sim 0.20 \text{ g}$ 于 100 mL 锥形瓶中, 精确加入 0.25 mol/L 的 NaOH 标准溶液 10 mL , 振荡锥形瓶使样品溶解, 得到淡黄色溶液, 然后迅速放在 70 ℃ 水浴中加热 2 min , 以流动自来水淋冷 1 min , 再加入 0.125 mol/L 的 H_2SO_4 标准溶液 15 mL 和蒸馏水 30 mL , 以酚酞为指示剂, 用 0.25 mol/L NaOH 标准溶液滴定至终点, 按下式计算产物的双醛淀粉含量:

$$\text{双醛淀粉}(\%) = (V_1 \times C_1 - 2V_2 \times C_2) \times 161 / W$$

$\times 100\%$ (5)

此处, W 为样品质量 (g); C_1 , NaOH 浓度 (mol/L); V_1 , 为 NaOH 消耗总体积 (L); C_2 , H_2SO_4 的浓度 (mol/L); V_2 , H_2SO_4 的体积 (L); 161 为淀粉链节中一半转化为双醛淀粉时的平均分子量。

2 结果与讨论

2.1 $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ 循环伏安曲线

图 1 是 $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ 电对在 0.05 mol/L NaBr 和 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液中于 Pb 电极上的循环伏安曲线。如图所示, 正向扫描时, 分别在 0.5 V (I) 和 1.3 V (II, 肩峰) 处各出现 1 个氧化峰。反向扫描时, 对应的还原峰分别出现在 1.2 V 和 0.5 V 处。上述峰电位相对于 $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ 电对的氧化还原反应 (式 1)。

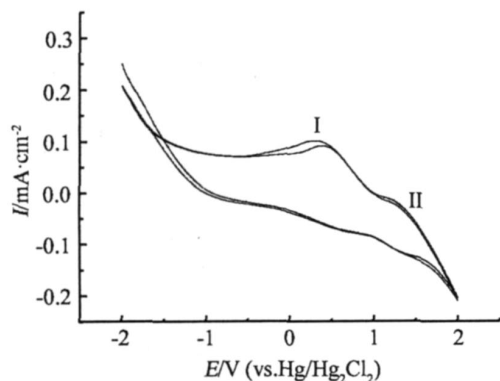


图 1 $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ 电对在 Pb 电极上的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ in 0.05 mol/L H_2SO_4 and 0.05 mol/L NaBr solutions at Pb electrode scan rate: 0.03 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

2.2 影响淀粉电氧化极化的因素

1) 温度

图 2 示出 $\text{Pb}-(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$ 体系在 0.05 mol/L 硫酸、10% 淀粉和 2% NaBr 阳极液、0.05 mol/L 硫酸阴极液中, 不同温度下淀粉电氧化的极化曲线。35

下在 1.1 ~ 1.6 V 区间电流密度缓慢增大。而当反应温度升至 45 时, 1.3 V 之后的电流密度迅速上升, 氧化速率明显增大^[6], 析氧速率加快。倘如反应温度过高, 则易导致 DAS 的醛基被过氧化为酸基^[7~9], 实验表明反应温度应控制在 50 以下 35 左右为宜。

2) 硫酸浓度

图 3 示出 $\text{Pb}-(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$ 体系 (35) 在不同硫

酸浓度、10% 淀粉和 2% NaBr 阳极液中淀粉电氧化的极化曲线。由图可见, 随着阳极液硫酸浓度的增大, 电流密度迅速上升。虽然酸度增加有利于淀粉的电氧化, 但阳极上的析氧速率也随之加快。

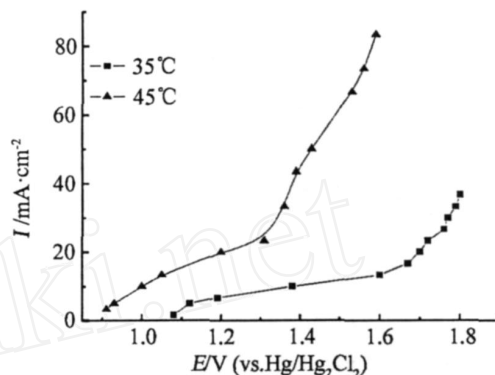


图 2 温度对电氧化极化曲线的影响

Fig 2 Polarization curves of electro-oxidation of starch with different temperatures system: $\text{Pb}-(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$, anolyte: 0.05 mol/L H_2SO_4 , 10% starch and 2% NaBr , catholyte: 0.05 mol/L H_2SO_4

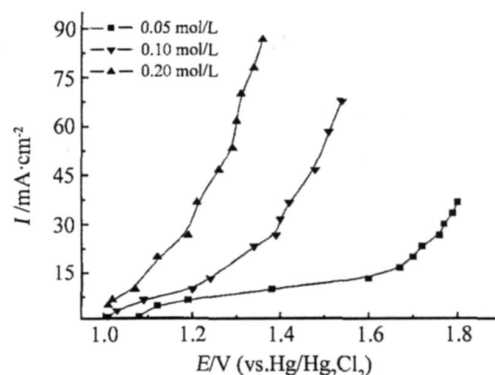


图 3 阳极液硫酸浓度对电氧化极化曲线的影响

Fig 3 Polarization curves of the electro-oxidation of starch with different concentrations of sulfuric acid system: $\text{Pb}-(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$, anolyte: 0.05 ~ 0.20 mol/L H_2SO_4 , 10% starch, and 2% NaBr , catholyte: 0.05 mol/L H_2SO_4 solution

3) 淀粉浓度

图 4 示出 $\text{Pb}-(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$ 体系 (35) 在不同淀粉浓度、0.05 mol/L H_2SO_4 和 2% NaBr 阳极液中淀粉电氧化的极化曲线。图中示明当淀粉浓度较小 (5%) 时, 析氧副反应明显延缓。

2.3 双醛淀粉的红外谱图

表 1 电催化氧化合成双醛淀粉的实验结果

Tab 1 Experimental results of electro-production of DAS

Run No	$t/$	$H_2SO_4 / mol \cdot L^{-1}$	Starch / %	Current density / $mA \cdot cm^{-2}$	/ %	DAS / %
1	35	0.05	10	15	53.55	7.7
2	45	0.05	10	15	44.11	6.4
3	35	0.10	10	15	41.46	6.0
4	35	0.05	7	15	51.60	10.6
5	35	0.05	5	15	49.78	14.1
6	35	0.05	10	30	39.08	11.3
7	35	0.05	10	40	25.16	12.8

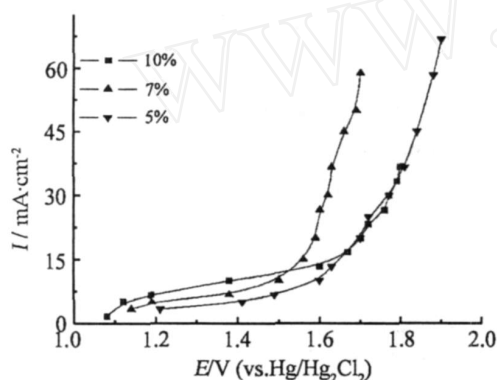


图 4 阳极液淀粉浓度对淀粉电氧化极化曲线的影响

Fig 4 Polarization curves of the electro-oxidation of starch with different concentration of starch
system: $Pb-BiO_3^- / Br^-$, anolyte: 0.05 mol/L H_2SO_4 , 5% ~ 10% starch, and 2% $NaBr$, catholyte: 0.05 mol/L H_2SO_4 solution, $t=35$

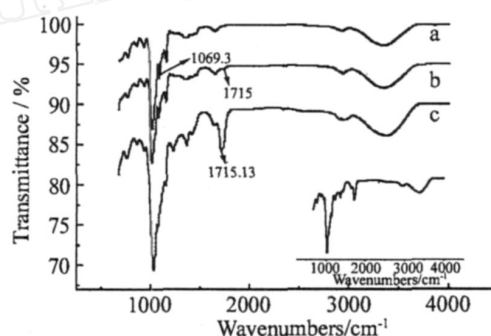


图 5 淀粉 (a) 及其电氧化产物 DAS (b: 4h, c: 12h) 的红外谱图 (插图为 DAS 的标准谱图)

Fig 5 Infrared spectra of starch (a) and DAS (b: 4h; c: 12h)
insert: infrared spectra of standard DAS

图 5 是淀粉 (a) 和电解 4 h (b) 及 12 h (c) 后得到的双醛淀粉的红外谱图。插图 of 双醛淀粉的标准谱图。淀粉氧化后, 糖环 C2、C3 处形成了双醛, 于 1715 cm^{-1} 处出现了醛羰基的 $C=O$ 吸收峰, 1069 cm^{-1} 处出现羟基的 $C-O$ 吸收峰 (较弱); 与图 5b 相比, 电解 12 h 后 (c) 的淀粉其氧化度更高, 于 3350 cm^{-1} 处出现强的双醛淀粉中 $C=O$ 与水结合的伸缩振动峰。

$Pb-BiO_3^- / Br^-$ 体系氧化合成双醛淀粉的实验结果如表 1 所示。

3 结 论

应用 $Pb-BiO_3^- / Br^-$ 体系电氧化淀粉合成双醛淀粉表明, 最适宜的电合成条件是: 35, 阳极液

为 $W_{NaBr} = 2\%$, $C_{H_2SO_4} = 0.05\text{ mol/L}$, $W_{淀粉} = 10\%$, 阴极液为 $0.05\text{ mol/L } H_2SO_4$, 电流密度 15 mA/cm^2 下电流效率大于 50%。若反应温度太高 ($> 50^\circ$), 会引起淀粉颗粒迅速溶胀, 破坏晶体结构并产生糊化, 导致电流效率和双醛淀粉含量降低。增大阳极液中 H^+ 浓度有利于提高离子交换膜的导电和 Pb 电极的催化活性, 降低槽电压, 但阳极上的析氧速率随之加快。增大电流密度, 致阳极电位升高, 析氧加剧, 电流效率和双醛淀粉含量下降。当反应溶液中淀粉浓度 $> 10\%$, 易出现积料现象, 电解液阻抗和槽电压随之增大。

参考文献 (References):

- [1] Wang Li-juan (王丽娟), Liu Zheng (刘峥), Wang Li (王莉). Preparation and characterization of magnetic dialdehyde starch microspheres [J]. Materials Review (in Chinese), 2007, 21 (9): 153-154.

- [2] He Xue-jun (何学军), Shen Bin (沈斌), Liu Xiao-ning (刘小宁). Production and application on dialdehyde starch [J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering (in Chinese), 2004, 2(3): 1-4.
- [3] Xia Lie-wen (夏烈文), Luo Xing-qi (罗兴琪). Preparation and water absorption of dialdehyde starch cross-linked gelatin [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 26(2): 232-234.
- [4] Zhang Ji-wu (张继武), Zhu You-yi (朱友益), Zhang Qiang (张强), et al. Experiment of preparing dialdehyde starch with com starch [J]. Transactions of the CASE (in Chinese), 2002, 18(3): 135-138.
- [5] Wang Xing-chao (王兴超), Chu Dao-bao (褚道葆). Study on preparation of starch adhesive with electrochemical oxidation method [J]. China Adhesives (in Chinese), 2003, 12(4): 52-54.
- [6] Li Ke-chang (李克昌), Zhang Heng-bin (张恒彬), Liu Jia (刘佳), et al. Study on electrooxidation of 2-methylpyridine [J]. Journal of Molecular Science (in Chinese), 2005, 11(3): 7-10.
- [7] Lin Xian-feng (林险峰), Pang Zhen-xiang (庞振祥). A comparative research on the application of property-modified com starch adhesion agent oxidizer [J]. Journal of Jilin Normal University (Natural Science Edition) (in Chinese), 2004, 12(4): 8-10.
- [8] Dai Hong-qi (戴红旗), Xu Wen-juan (徐文娟), Jing Yi (景宜). Preparation of dialdehyde starch as wet-strengthen agent [J]. Transaction of China Pulp and Paper, 2002, 17(2): 78-81.
- [9] Liu Feng (刘峰), Sun Guang-jie (孙光洁), Shen Shou-qing (申守清), et al. Indirect electrosynthesis of double aldehyde starch [J]. Fine Chemicals, 2002, 17(2): 72.

Indirect Electrosynthesis of Double Aldehyde Starch Using $\text{Pb}-(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$ as Electro-catalytic Mediator

CHEN Ni-na¹, CHEN Ri-yao², ZHENG Xi², CHEN Xiao², CHEN Zhen^{2*}

(1. Zhangzhou City University, Zhangzhou 363000, Fujian, China;

2. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, Fujian, China)

Abstract: In this paper, Nafion membrane was used as the separator in the electrolysis cell to indirectly electro-generating the double aldehyde starch (DAS) with $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ as a redox mediator and Pb as an anode. Effects of temperature, concentration of sulfuric acid and starch on the electro-oxidation of DAS were discussed. The steady state polarization curves were obtained. The experiment results showed that the current efficiency was over 50% when the electrolysis current density was $15\text{mA}/\text{cm}^2$.

Key words: $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$; electrosynthesis; dialdehyde starch