

脂肪醇聚氧乙烯醚催化干法制备阳离子淀粉

陈广德* 毛学锋

(西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

关键词 阳离子淀粉,脂肪醇聚氧乙烯醚,干法制备

中图分类号: O636. 1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002) 08-0783-03

阳离子淀粉是淀粉与阳离子试剂反应制得的一类很重要的淀粉衍生物,已广泛用于造纸、纺织、食品、油田、粘合剂、化妆品和污水处理等行业^[1,2]。阳离子淀粉传统的制备方法是溶液法,因反应时间长、溶剂消耗量大、产品成本高、对环境污染严重等,从而使产品的开发和应用受到限制。自 Caesar 等^[3,4]发现干法制备阳离子淀粉的方法以来,受到了变性淀粉研究工作者的重视。在用 NaOH 作催化剂,干法制备季铵型阳离子淀粉方面,国内也做了许多研究工作,取得了许多研究成果^[5-7]。岳世泰等^[8]也报道了用电磁干法制备阳离子淀粉的研究成果。本文在干法制备阳离子淀粉的基础上,进行了催化剂的筛选和对制备反应的影响研究。发现在碱性条件下,用脂肪醇聚氧乙烯醚 (FAPE) 作催化剂,可使季铵型阳离子淀粉的制备反应由单纯以 NaOH 为催化剂^[6]时的 2.5 h 缩短为 50 min,反应效率由 83% 提高到 92%。这一新催化制备方法尚未见报道。

玉米淀粉 (甘肃临泽淀粉厂),环氧氯丙烷 (成都医药公司化学试剂部, AR),盐酸三甲铵 (上海试剂三厂, CP), NaOH 乙醇均为 AR 级市售试剂,脂肪醇聚氧乙烯醚 (FAPE, 江苏海安石油化工厂, 工业品) 等。装有电动搅拌器的 500 mL 不锈钢混合器 (自制), PHS-10A 酸度计 (萧山科学仪器厂) 等。

N-(2,3-环氧丙基)三甲基氯化铵 (GTA) 按文献 [9] 方法制备。

阳离子淀粉的制备: 在自制的不锈钢混合器中加入 90 g 淀粉, 13 mL 质量分数为 8% 的 NaOH 水溶液, 室温搅拌反应 10 min, 加入 31 g GTA, 继续室温搅拌混合均匀后, 加入 2.5 mL FAPE, 加热至 80℃, 强力搅拌反应 50 min, 得基本干燥的白色固体粗产品。该粗产品 1% 糊液的 pH 值为 8~9, 因此可不经洗涤和干燥直接用于造纸等工业。粗品经 75% 乙醇洗涤、干燥得白色阳离子淀粉。

用凯氏定氮法^[10]测定产品中氮的质量分数, 并按下列公式计算取代度 (DS) 和反应效率 (RE):

$$DS = \frac{162 \times (k/152.5)}{100 - (151.5 \times k/152.5)}; \quad RE = DS \times \frac{n(\text{starch})}{n(\text{GTA})} \times 100\%$$

式中, 162 为淀粉每个葡萄糖单元的相对分子质量; 151.5 和 152.5 分别为 GTA 与淀粉反应前和反应后的摩尔质量; k 为取代物的质量分数 (由测得的氮的质量分数计算)。

结果与讨论

干法反应与溶液法反应有很大不同。在溶液中的反应因为溶剂的作用, 可以保证物料混合均匀, 热量交换稳定。在干法反应中, 物料不能充分接触, 物料间的能量交换受到了限制。而干法反应的发生是起始于反应物分子的扩散接触, 接着发生化学作用, 生成产物分子。因此, 在干法反应中除剧烈的搅拌或研磨外, 催化剂起着十分重要的作用。目前在干法制备阳离子淀粉的方法中, 常用的催化剂有 NaOH, KOH, Ca(OH)₂ 等, 而以 NaOH 为最常用。这些催化剂均能不同程度地促进淀粉的阳离子化反应, 而且随着碱用量的增加, 阳离子化反应效率和取代度成正比增加。但碱用量超过一定程度时会引起阳离子化试剂中环氧基和季铵基的水解反应, 同时也加速了形成的阳离子淀粉的分解, 反而使反应效率降低。另外, 产品需用酸中和, 使产品中的含盐量增加, 给后处理带来困难。此外, 碱催化反应速度慢, 时间长, 对制备取代度 0.3 左右的产品, 反应 2.5~3.0 h 左右, 造成能源消耗大。因此有必要选用一种

2001-12-15 收稿, 2002-05-26 修回

甘肃省自然科学基金资助项目 (ZS011-A25-046-C)

通讯联系人: 陈广德, 男, 1953 年生, 高级工程师; E-mail: chengdnw@163.com; 研究方向: 固相合成及淀粉化学改性

新的催化剂,要求这种催化剂既能提高反应效率,又能给阳离子淀粉干法制备工业化带来方便。经实验我们发现,在碱性条件下,采用脂肪醇聚氧乙烯醚作催化剂,使醚化反应时间大大缩短,醚化效率显著提高,而且产品不需中和即能达到造纸工业的使用要求。本文对 FAPE用量,反应时间,反应温度,反应体系含水量,NaOH用量等对干法制备反应的影响进行了研究

FAPE用量与反应时间对反应效率的影响:图 1结果表明,FAPE用量在 0.4~ 0.8 g和反应时间在 30~ 80 min范围内,随着 FAPE用量的增加,反应效率增加。当 FAPE用量为 0.6和 0.8 g时,50 min后即可达到实验条件范围内最高的反应效率(分别为 91.8%和 92.1%),而 FAPE用量为 0.4 g时,反应 50 min仅达到 70% 的反应效率

我们所选用的 FAPE是一种非离子型表面活性剂,在碱中有良好的稳定性,可在强碱条件下使用。在碱性条件下,当淀粉与 GTA进行阳离子化反应时,由于 FAPE对淀粉分子的良好的表面润湿和渗透作用,促进了淀粉颗粒的膨化,可以使阳离子化试剂更容易渗透到淀粉颗粒中,增强了淀粉与 GTA分子的扩散接触,从而提高了反应效率。因此,随着 FAPE用量的增加,反应效率增加。当 FAPE用量为 0.6 g(占淀粉的质量分数为 3.7%),反应时间为 50 min时,反应效率为 91.8%。FAPE用量过多,反应时间过长时,反应效率增加不明显。由此可见,FAPE用量和反应时间分别选择 0.6 g和 50 min较为合适。

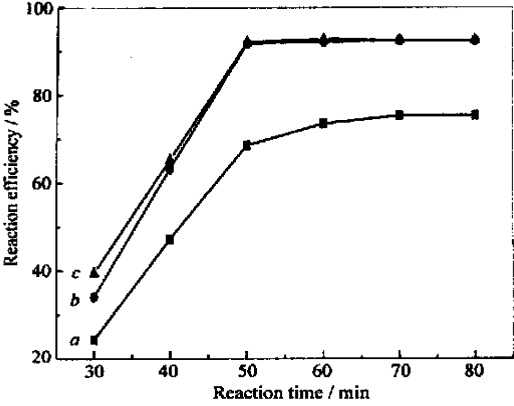


图 1 FAPE用量和反应时间对反应效率的影响

Fig. 1 Plots of FAPE and reaction time vs reaction efficiency

Reaction condition corn starch= 18 g; GTA= 6.3 g;
 $t = 80^{\circ}\text{C}$; sodium hydroxide solution(8%) = 3 g;
 $m(\text{FAPE})/\text{g}$ a. 0.4; b. 0.6; c. 0.8

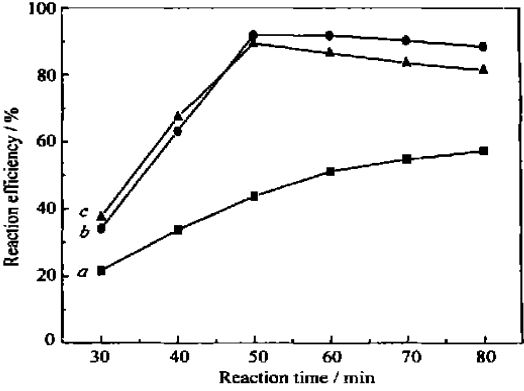


图 2 反应温度和反应时间对反应效率的影响

Fig. 2 Plots of reaction temperature and time vs reaction efficiency

Reaction condition FAPE= 0.6 g;
others see Fig. 1
 $t/^{\circ}\text{C}$: a. 50; b. 80; c. 90

反应温度和反应时间对反应效率的影响:在反应温度为 50~ 90℃,反应时间为 30~ 80 min范围内,考察了反应温度和反应时间对反应效率的影响,结果见图 2。由图 2可以看出,反应温度和反应时间对反应效率有很大的影响。80℃时,反应 50 min后,即可达到实验条件范围内的最高反应效率(92.1%),而后随着反应时间的增加,反应效率反而下降。而 50℃反应时,50 min后反应效率只有 43.8%,随着反应时间的增加,反应效率继续上升,但 60 min后反应效率增加变慢。

反应温度的提高,有利于淀粉颗粒的膨胀和加剧了反应物的分子活性,提高了分子的平均能量,降低了反应的活化能,增加了反应物分子的碰撞,使反应试剂和催化剂更容易渗透到膨胀的淀粉颗粒中,从而提高了反应速率和反应效率。但温度过高时,反应效率反而下降,这可能是由于温度过高引起阳离子化试剂和生成的阳离子淀粉分解所致。

为了获得最大的时效比,反应温度和反应时间分别选择 80℃和 50 min为宜。

NaOH用量和反应体系中含水量对反应效率的影响:在其它反应条件相同(淀粉 = 18 g, GTA= 6.3 g, FAPE= 0.6 g,反应温度 80℃,反应时间 50 min)的条件下,考察了 NaOH用量和反应体系含水

量对反应效率的影响

在淀粉与 GTA 的阳离子化反应中,反应体系中碱的存在使淀粉的羟基转变成负氧离子,从而增强了淀粉羟基的亲核能力。同时碱又能使淀粉颗粒膨胀,有利于反应试剂渗透到淀粉颗粒中,从而提高了反应效率。因此,随着碱用量的增加,反应效率提高。但过多的碱同时又能加速阳离子化试剂中环氧基的水解反应和引起阳离子淀粉的分解,反而使反应效率降低。在 FAPE 催化条件下,实验选择 NaOH 用量为淀粉质量分数的 1.3% 为最佳。

反应体系中的含水量对反应影响很大。这是由于含水量太小时阳离子化试剂和碱不能很好地溶解,影响试剂在淀粉中的扩散渗透。同时,由于含水量太小使 FAPE 在反应体系中的分散受到影响,降低了 FAPE 对淀粉的表面润湿能力和渗透能力,从而使反应效率降低。当反应体系中水含量太大时,水溶剂引起了阳离子化试剂的水解反应,降低了阳离子化试剂的有效浓度,水溶剂同时能使生成的阳离子淀粉分解,从而使反应效率降低。另外,随着反应的进行和温度的升高,过多的水溶剂使反应物粘性增大,反应物与水形成包裹的硬块,给制备反应和后处理带来困难。实验表明,在 FAPE 催化条件下,当反应体系中含水量为淀粉质量分数的 20% 左右时,反应效率最高。

参 考 文 献

- 1 Wurzburg O B(O B沃兹堡) Chief-Edr(主编). SHEN Yan-Xing(沈言行), ZHOU Yong-Yuan(周永元) Trans(译). Modified Starch: Property and Uses(变性淀粉的性能与应用) [M]. Beijing(北京): Textile Industry Press(纺织工业出版社), 1989: 155
- 2 ZHOU You-Song(周友松) Chief-Edr(主编). Handbook of Production and Uses of Modified Starch(变性淀粉生产与应用手册) [M]. Beijing(北京): Light Industry Press(轻工业出版社), 1999: 147
- 3 Caesar G V. US 3 422 087, 1969
- 4 Billg J M, Seguin J A. US 3 448 101, 1969
- 5 MAO Feng-Yin(毛逢银), YANG Jin-Zong(杨锦宗). *Fine Chem*(精细化工) [J], 1994, 11(5): 53
- 6 JU Ben-Zhi(具本植), ZHANG Shu-Fen(张淑芬), YANG Jin-Zong(杨锦宗). *Fine Chem*(精细化工) [J], 2000, 17(3): 167
- 7 JU Ben-Zhi(具本植), ZHANG Shu-Fen(张淑芬), YANG Jin-Zong(杨锦宗). *Fine Chem*(精细化工) [J], 2001, 18(1): 46
- 8 YUE Shi-Tai(岳世泰), ZHANG Li-Jun(张丽君), LIU Guo-Qin(刘国勤). *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报) [J], 1990, 11(10): 1 153
- 9 YANG Jian-Zhou(杨建洲), DONG Xu-Fei(董旭飞), LI Shi-Min(李时民), et al. *Fine Chem*(精细化工), 2001, 18(6): 345
- 10 GB 12091-89, 1989

Preparation of Cationic Starch in Dry Process Catalyzed by Fatty Alcohol Polyoxyethylene Ether

CHEN Guang-De^{*}, MAO Xue-Feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract The cationic starch was prepared via reaction of starch with *N*-(2, 3-glycidyl) trimethyl ammonium chloride (GTA) using fatty alcohol polyoxyethylene ether (FAPE) as a catalyst in dry process. The effects of the catalyst, reaction time, reaction temperature, amounts of FAPE and sodium hydroxide on the reaction efficiency were discussed. With 0.6 g catalyst the reaction efficiency achieved 92.1% in 50 minutes.

Keywords cationic starch, fatty alcohol polyoxyethylene ether, preparation, dry process