

文章编号:1673-1689(2005)05-0094-04

半干法制备低取代度阳离子淀粉研究

张晓宇, 童群义

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 采用 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为醚化剂, 半干法合成低取代度阳离子淀粉。采用单因素实验、正交实验确定了获得高反应效率的最优条件为: 催化剂与醚化剂的摩尔比 1.6、反应温度 100 °C、反应时间 3 h、反应中水分质量分数为 25%、醚化剂用量 1.7 g。

关键词: 半干法; 阳离子淀粉; 反应效率; 取代度

中图分类号: TS 236.9

文献标识码: A

Preparations of Cationic Starch with Low Degree of Substitution Using the Semi-Dry Process

ZHANG Xiao-yu, TONG Qun-yi

(School of Food Science and Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The cationic starch with low degree of substitution was prepared via reacting starch with 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride (CHPTMA) using the semi-dry process. Through single factor tests and orthogonal tests, it was concluded that under the conditions that sodium/amine molar ratios 1.6, temperature 100 °C, reaction duration 3 h, the contents of water 25%, and amine 1.7 g, the optimized reaction efficiency was obtained; under the conditions that sodium/amine molar ratios 1.6, temperature 100 °C, reaction duration 2.5 h, the contents of water 25%, amine 3.75 g, the optimized and relatively high DS was obtained.

Key words: semi-dry process; cationic starch; reaction efficiency; degree of substitution

阳离子淀粉广泛应用于造纸、纺织、石油钻井行业。作为粘合剂、污水处理剂、洗涤剂 and 化妆品的助剂也有着极为广泛的用途。取代度在 0.01~0.07 的阳离子淀粉称为低取代度阳离子淀粉, 通常应用于造纸湿部添加的助留、助滤和增强剂, 用量很大^[1,2]。目前国内有许多生产阳离子淀粉的厂家, 但主流产品采用的是湿法变性。与干法生产相比, 湿法反应周期长, 一般需要 10 h 左右, 操作麻烦, 能耗大, 反应效率低(湿法生产的反应效率一般在 70%

左右, 只能生产低取代度产品), 而且产生大量废水会对环境造成污染。干法生产克服了以上缺点, 具有良好的社会效益和经济效益。但是干法反应对设备的要求较高, 生产出的产品缺乏稳定性, 制约了干法生产的推广应用。半干法克服了湿法和干法的缺点, 具有广阔的工业化前景。国内报道过采用干法生产高取代度阳离子淀粉^[3], 所用醚化剂为自制的 N-(2,3-环氧丙基)三甲基氯化铵(GTA), 但考虑到 GTA 性质不稳定, 作者采用 3-氯-2-羟丙基三

收稿日期: 2004-07-10; 修回日期: 2004-10-20.

作者简介: 张晓宇(1979-), 男, 河南许昌人, 制糖工程硕士研究生。

万方数据

甲基氯化铵为醚化剂,用半干法工艺合成了低取代度的阳离子淀粉.

1 材料与方法

1.1 实验材料

普通玉米淀粉:山东寿光玉米淀粉公司产品;3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTMA):纯度 69%,张家港飞翔化工厂产品.其它试剂均为分析纯试剂.

1.2 实验方法

1.2.1 阳离子淀粉的制备 将一定量氢氧化钠与醚化剂 CHPTMA 在低于 10 ℃ 混合溶于水中,活化 10 min.称取水分质量分数为 13.27%的淀粉 50 g,将活化过的药品均匀的喷入淀粉中,再用搅拌机搅拌 30 min.在一定的温度时间下反应,制得阳离子淀粉.

1.2.2 阳离子淀粉取代度测定 含氮量测定参照 GB 12091-89 进行.

$$\text{取代度 } DS = \frac{11.57 \times (X_1 - X_0)}{100 - 13.44(V_1 - V_0)}$$
$$\text{反应效率 } RE = \frac{DS}{(n_{\text{CHPTMA}}/n_{\text{starch}})}$$

式中: X_1 为阳离子淀粉氮质量分数,%; X_0 为原淀粉氮质量分数,%; T 为用于滴定标准硫酸溶液的摩尔浓度,mol/L; V_0 为空白测定所用硫酸溶液的体积,mL; V_1 为样品测定所用硫酸溶液的体积,mL; m 为样品的质量,g; n_{CHPTMA} 为醚化剂的摩尔数,mol; n_{starch} 为所用绝干淀粉的摩尔数,mol.

1.2.3 水分和最终产品 pH 值测定 水分测定按 GB12087-89 进行.pH 值测定时将淀粉配成 3%的淀粉乳液再在 90 ℃ 糊化 0.5 h,25 ℃ 时用 pH 计测定其 pH 值.^[4]

1.2.4 黏度和凝沉性测定 黏度测定:将 6%淀粉(干基)浆液置于密闭容器中糊化 0.5 h,于 95 ℃ 下用 NDJ-79 型黏度计测黏度;凝沉性测定:配制 1%的淀粉乳 100 mL 在 90 ℃ 糊化 0.5 h,室温下在 100 mL 量筒中观察糊液是否分层.

1.2.5 阳离子淀粉工艺条件研究

- 1) 单因素实验
- 分别研究氢氧化钠与醚化剂的摩尔比,反应温度,反应时间,醚化剂用量,水分含量对反应的影响.
- 2) 正交实验确定最佳工艺条件
- 据单因素实验结论,设计正交实验,因素和水平设计见表 1.选择 $L_9(3^4)$ 正交表安排实验.

表 1 阳离子淀粉制备因素水平表

Tab.1 The factor and level of orthogonal experiments

因素	温度 A/℃	反应时间 B/h	氢氧化钠与 醚化剂摩尔比	醚化剂 用量 D/g
			C	
1	80	2.5	1.0	1.70
2	100	3.0	1.3	2.50
3	120	3.5	1.6	3.75

2 结果与讨论

2.1 催化剂与醚化剂的摩尔比对反应的影响

分别取氢氧化钠与醚化剂的摩尔比为 0.7~1.9,于 80 ℃ 反应 2 h,淀粉 50 g,淀粉水分质量分数为 25%,醚化剂用量为 2.5g(醚化剂与淀粉干基摩尔比即理论取代度为 0.03427).图 1 显示了氢氧化钠与醚化剂的摩尔比与所得产品取代度、反应效率的关系.可以看出氢氧化钠与醚化剂的摩尔比由 0.7 增加到 1.3 时,所得产品的取代度逐步增加至 0.01625,反应效率升高到 46.82%.当这个比例进一步增大时,反应效率反而下降.其主要原因可能是参与醚化反应的物质是 N-(2,3-环氧丙基)三甲基氯化铵(GTA),等摩尔的碱首先将 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTMA)转化为环氧化物 GTA,过量的碱会使淀粉的羟基活化,所以两者比由 0.7 升高到 1.3 时,反应效率提高.但是当碱量进一步增加时,会引起副反应的发生.因此半干法生产阳离子淀粉时催化剂与醚化剂的摩尔比最好控制在 1.3 左右.

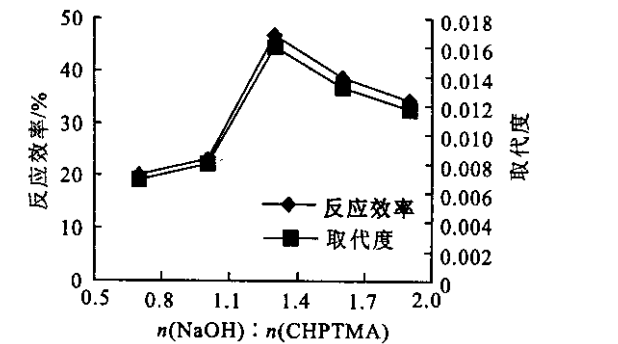


图 1 氢氧化钠与醚化剂的摩尔比对反应的影响

Fig.1 Effect of sodium/ amine molar ratios on the re-action

2.2 反应温度对反应的影响

取氢氧化钠与醚化剂摩尔比为 1.3,反应时间 2 h,淀粉 50 g,反应中淀粉水分质量分数为 25%,考察制备理论取代度 0.034 27(即加 2.5g 醚化剂)的阳离子淀粉时,60, 80, 100,120 ℃ 时的反应情

况. 图 2 是反应温度对反应影响的关系图.

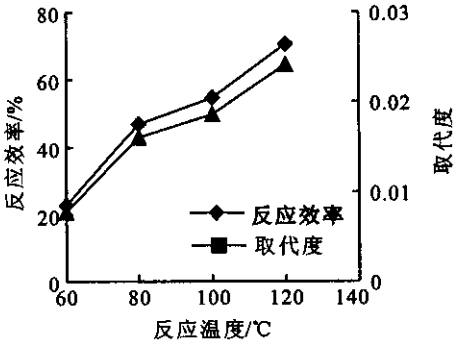


图 2 反应温度对反应的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the reaction

从图中可以看出随着反应温度的升高,反应效率提高,取代度增加,反应温度为 60 ℃时,取代度仅是 0.007 81、反应效率分别为 22. 79%. 反应温度达到 120 ℃,取代度为 0.024 16,反应效率 70. 50%. 可以认为升温有利于醚化反应的进行,温度升高有助于提高反应效率,缩短反应时间. 但是温度过高有可能使淀粉发生降解,况且半干法含有相对多的水分,会使淀粉部分糊化变黄,本试验经反复摸索其反应温度不能超过 120 ℃.

2.3 反应时间对反应的影响

在取氢氧化钠与醚化剂摩尔比为 1. 3,反应温度 80 ℃,淀粉 50 g,水分质量分数 25%,反应时间分别取 1、2、3、4、5 h,考察制备理论取代度为 0. 03427(即加 2. 5 g 醚化剂)的阳离子淀粉时反应时间对反应的影响.

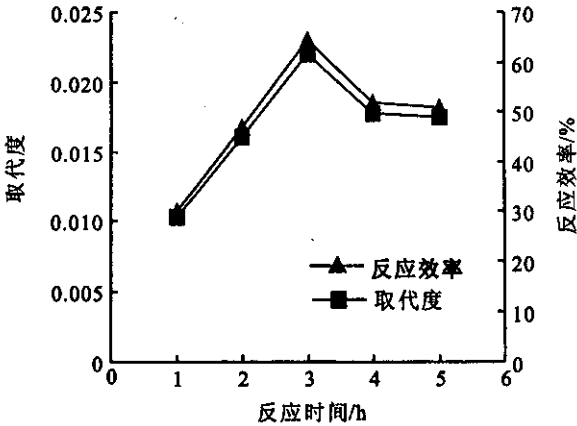


图 3 反应时间对反应的影响

Fig. 3 Effect of reaction duration on the reaction

图中显示反应时间与反应效率仍然是正相关的,随着反应时间的延长,反应效率增加,但是当反应时间超过 3 h 后,反应效率反而降低. 反应时间为 3 h,取代度为 0.022 06,反应效率达最大,为 64. 37%. 说明反应时间不能太长,太长可能导致副反应的发生使反应效率降低.

2.4 醚化剂用量对反应的影响

在取氢氧化钠与醚化剂摩尔比为 1. 3,反应温度 80 ℃,反应时间取 2 h,反应中水分质量分数 25%,分别考察制备理论取代度为 0.023 31, 0. 034 27,0. 051 41,0. 077 12 的阳离子淀粉时的反应情况如图 4 所示.

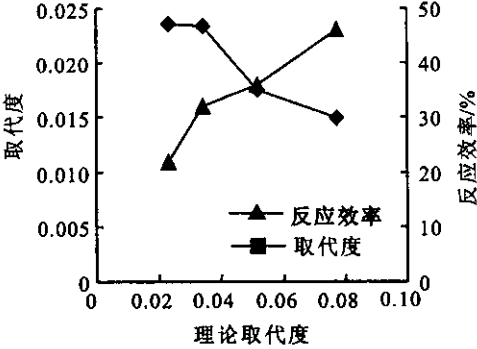


图 4 醚化剂加入量的对反应的影响

Fig. 4 Effect of amine/starch molar ratios on the reaction

图中显示醚化剂用量增加,取代度增大,反应效率下降. 这是由于被活化的羟基的数量是一定的,醚化剂加入量增加会使环氧化物 GTA 与淀粉结合的机率相对减小,这是导致反应效率下降的原因所在.

2.5 水分质量分数对反应的影响

取氢氧化钠与醚化剂摩尔比为 1. 3,反应时间 2 h,反应温度 80 ℃,理论取代度 0. 034 27(即加 2. 5g 醚化剂)时,反应中水分质量分数分别为 20%,25%,30%,35%,40%时的反应效率.

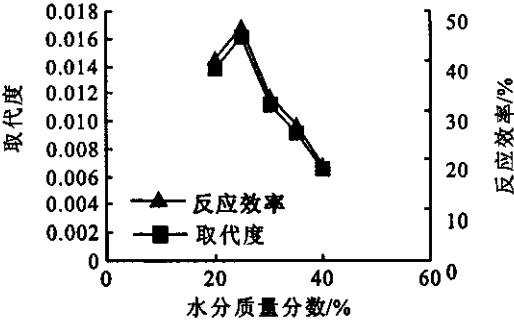


图 5 水分质量分数对反应的影响

Fig. 5 Effect of the contents of water on the reaction

从图中表示出,水分质量分数为 20%,取代度为 0.013 81,反应效率 40. 31%. 水分质量分数为 25%时,取代度为 0.016 05、反应效率 46. 82%,达到最大. 此后水分质量分数分别为 30%、35%、40%时,反应效率下降至 32. 65%、26. 89%、18. 98%. 可见在水分质量分数为 20%时,不足以使醚化剂渗入淀粉分子内部,在此基础上把水分质量分数增加到

25%，有利于醚化剂的渗透，反应效率相应提高。但再增加水分质量分数时反应效率又下降，这是由于过多的水分引起副反应的结果。因而反应中要注意水分使醚化剂易于渗透与水会引起副反应两者的竞争性平衡。实验证实水分对反应影响是较大的，水分质量分数在 25% 为最佳。所以本文正交试验中均采用 25% 的水分质量分数。

2.6 最佳反应条件的确定

2.6.1 获得最佳反应效率条件的确定 制备阳离子淀粉的正交试验方案与结果见表 2，依据正交试验的统计计算可知，各因素对淀粉的醚化反应都有显著影响。最佳反应效率的工艺条件为 $A_2B_2C_3D_1$ ，与实验条件 5 一致，即反应温度 100℃，反应时间 3 h，氢氧化钠与醚化试剂摩尔比为 1.6，醚化剂的加入量为 1.7 g，制备的阳离子淀粉的取代度为 0.01899，反应效率达到 83.14%。

2.6.2 获得较高取代度产品条件的确定 根据正交实验结果，获得较高取代度产品条件为 $A_2B_1C_3D_3$ ，即反应温度 100℃，反应时间 2.5 h，氢氧化钠与醚化试剂摩尔比为 1.6，醚化剂的加入量为 3.75 g，经过实验验证取代度为 0.03812，反应效率为 74.10%，优于正交实验条件 4 取代度为 0.03091，反应效率为 60.13% 的结果。

表 2 阳离子淀粉制备正交实验结果

Tab. 2 The results of orthogonal experiments

实验号	反应效率/%	取代度
1	55.43	0.012 92
2	49.05	0.016 81
3	57.81	0.029 72
4	60.13	0.030 91
5	83.14	0.018 99
6	50.21	0.017 21
7	39.25	0.013 45
8	38.38	0.019 73
9	39.89	0.009 321

参考文献：

[1] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.

[2] 姚献平, 郑丽萍. 淀粉衍生物及其在造纸中的应用技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999,8:82.

[3] 具本值, 张淑芬, 杨锦宗. 干法制备高取代度阳离子淀粉研究[J]. 精细化工,2000,17(3):167—169.

[4] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

[5] Khalil M L, Farag S. Preparation of some cationic starches using the dry process[J]. *Starch*,1998, 50(6):267—271.

(责任编辑:朱 明)

2.7 产品性能测试

2.7.1 最佳反应效率条件下产品性能 根据以上正交实验结论,在最佳反应效率条件下所得产品的性能如下:(1)95℃下,6%淀粉糊黏度为 1000 MPa,(2)产品最终的 pH 值为 8.96,(3)对凝沉性能的测试结果表明糊稳定性较好,24 h 内不分层。经过变性淀粉厂中试投产,所得阳离子淀粉用于造纸厂的湿部添加效果优良。

2.7.2 较高取代度产品性能 根据正交实验结论,在获得较高取代度产品的条件 $A_2B_1C_3D_3$ 下,所得产品性能如下:(1)95℃下,质量分数为 6%的淀粉糊黏度为 1 200 MPa,(2)产品最终 pH 值为 8.40,(3)凝沉性能的测试,淀粉糊 48 h 内不分层。经过变性淀粉厂中试投产,所得阳离子淀粉用于造纸厂的湿部添加效果优良。

3 结 论

1) 用半干法生产阳离子淀粉是完全可行的,可以有效减少反应工序,减少污染,降低生产成本。

2) 本实验得出最佳反应效率的反应条件为氢氧化钠与醚化剂摩尔比为 1.6,反应温度 100℃,淀粉 50 g,水分质量分数为 25%,反应时间在 3 h,醚化剂的用量为 1.7 g(理论取代度为 0.023 31),取代度为 0.018 99,反应效率达到 83.14%,所制得的阳离子淀粉优于市场上同类产品性能,适合于造纸湿部添加。

3) 实验证实获得较高取代度产品最优条件为水分质量分数 25%,反应温度 100℃,反应时间 2.5 h,氢氧化钠与醚化试剂摩尔比为 1.6,醚化剂的加入量为 3.75 g,经过实验验证取代度为 0.038 12,反应效率为 74.10%,最终产品适合作为造纸湿部添加剂。