

文章编号:1673-1689(2010)02-0167-05

高取代度阳离子淀粉的制备及其乳化 A KD 性能研究

陈夫山, 王尚玲, 王松林
(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 传统烷基烯酮使用阳离子淀粉作为乳化剂和稳定剂, 存在纤维上留着低、与纤维反应较慢和施胶熟化时间长等缺点。作者研究了高取代度阳离子木薯淀粉的制备工艺、A KD 乳液的乳化工艺和施胶性能。结果表明, 以木薯淀粉为原料和 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为醚化剂制备的淀粉阳电荷密度为 0.5 ~ 3.5 meq/g, 取代度大于 0.1 的阳离子淀粉, 对 A KD 蜡粉具有良好乳化稳定作用和纸张施胶性能。

关键词: 阳离子淀粉; 乳化; 烷基烯酮二聚体 (A KD); 施胶性能

中图分类号: TS 236.9

文献标识码: A

Synthesis and Application of High Substituted Cationic Starch in Emulsifying A KD

CHEN Fu-shan, WANG Shang-ling, WANG Song-lin

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this manuscript, a high substituted cationic starch was synthesized and then applied on the emulsification. The best performances of emulsification and sizing in papermaking were achieved at conditions: the cationic starch density of positive charge was 0.5 ~ 3.5 meq/g, substitution was more than 0.1, viscosity was less than 1 000 mPa · s.

Key words: cationic starch, emulsify, alkyl ketene dimers, sizing performance

阳离子淀粉是用各种含卤代基或环氧基的有机胺类化合物, 与淀粉分子中的羟基进行醚化反应而生成的一种含有氨基, 并在氮原子上带有正电荷的淀粉醚衍生物。阳离子淀粉由于其带有正电荷, 与带负电荷的细小纤维、填料能紧密结合, 因而广泛地应用于造纸湿部作助留、助滤、增强剂^[1-3]。

A KD 作为目前造纸工业使用最为广泛的中碱

性施胶剂, 其专用乳化剂的开发和研制已经成为研究热点。传统的 A KD 乳液采用阳离子淀粉作为乳化剂和稳定剂, 存在纤维上留着低、与纤维反应较慢和施胶熟化时间长等缺点。已出现的 A KD 的乳化剂有多种, 如高分子聚合物类乳化剂^[4], 但其成本昂贵, 存在污染环境等问题。为了克服传统阳离子淀粉型 A KD 乳液的缺点, 作者研究了高取代度

收稿日期: 2009-05-25

基金项目: 国家“十一五”科技支撑项目 (2006BAD32B05)。

作者简介: 陈夫山 (1963 -), 男, 河北沧州人, 教授, 博士生导师, 主要从事造纸助剂研究。

Email: chen - fushan @263. net. com

阳离子淀粉的制备工艺,探讨了 AKD 乳液的施胶性能。

关于阳离子淀粉的制备方法,研究较多的有干法^[5],半干法^[6-7],而以湿法制备阳离子淀粉的报道较少^[8]。作者采用均相水溶剂法工艺制备高取代度阳离子淀粉,以水作为分散介质,加碱加热糊化淀粉,以 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为阳离子醚化剂,制备对 AKD 具有乳化作用的液体型高取代度阳离子淀粉并研究乳化工艺。

1 材料与方法

1.1 实验材料

木薯淀粉:山东青州晨鸣变性淀粉有限公司产品;醚化剂:陶氏化工产品;氢氧化钠,冰醋酸,硫酸铜,硫酸钾,浓硫酸均为分析纯;漂白阔叶木浆:山东泉林纸业有限责任公司产品;全自动定氮仪:上海纪洪仪器厂产品。

1.2 实验方法

1.2.1 阳离子淀粉的制备 在三口烧瓶中加入 40 g 木薯淀粉和 130 g 蒸馏水,搅拌使其成为分散均匀的淀粉乳,水浴加热到 50 后缓慢加入碱液,升温至一定温度后保温 10 min,缓慢加入醚化剂,在一定温度下反应一定时间后,加入冰醋酸调节 pH 值为 5,降温得到均相的高取代度阳离子淀粉。

1.2.2 AKD 乳液的制备 将适量的阳离子淀粉加入到 20 g AKD 蜡粉中加热至 60 ,同时预热 160 g 蒸馏水(滴加醋酸控制其 pH=3),当 AKD 蜡粉完全熔融后,将预热好的蒸馏水在剪切搅拌下缓慢加入到 AKD 和阳离子淀粉的混合液中,利用高剪切乳化机高速剪切乳化 10 min 后,将 AKD 乳液快速冷却至室温。

1.2.3 阳离子淀粉取代度的测定 向 50 mL 液体阳离子淀粉中加入 100 mL 无水乙醇,搅拌,过滤,用 100 mL 质量分数为 80% 的乙醇洗涤 3 遍后烘干,研磨得到固体阳离子淀粉。精确称取 1.1~1.2 g 阳离子淀粉,置于干燥的消化管中,加入硫酸钾 7 g,硫酸铜 0.8 g,浓硫酸 13 mL,打开消化炉电源,设定温度 220 ,20 min 后升温至 420 ,反应至消化管中的液体变成绿色溶液为止。取 50 mL 硼酸溶液(质量分数 2%)置于 250 mL 锥形瓶中,滴加甲基橙-亚甲基蓝指示剂,收集从蒸馏装置蒸馏出的氨气,用盐酸标准溶液($C=0.1 \text{ mol/L}$)滴定至溶液由黄色变为红色且半分钟内不褪色。

$$\text{取代度计算公式: } DS = \frac{162 \times N \%}{(1400 - 151.5 \times N \%)}$$

式中:162 为淀粉中葡萄糖残基的相对分子质量;1400 为氮原子量 14×100 ;151.5 为取代基相对分子质量; $N\%$ 为样品中百分氮质量分数减去原淀粉的氮质量分数

1.2.4 阳离子电荷密度的测定 将标准阴离子滴定试剂和阳离子淀粉配制成质量分数为 0.01%,以甲苯胺兰为指示剂,采用微量滴定管以质量分数 0.01% 标准阴离子试剂滴定质量分数 0.01% 阳离子淀粉溶液,由蓝色滴定至紫红色且 30 min 不褪色为终点。

根据式(1)进行电荷密度的计算:

$$CD = \frac{C_{\text{标准物}}(V_{\text{标准物}} - V_{\text{空白}})}{m} \quad (1)$$

式中:CD 为电荷密度(charge density),meq/g; $C_{\text{标准物}}$ 为阴离子(PVSK)标准液的浓度, mol/L; $V_{\text{标准物}}$ 为滴定样品溶液所消耗的标准液体积, mL; $V_{\text{空白}}$ 为滴定空白溶液所消耗的标准液体积, mL; m - 滴定溶液中含有的样品的有效质量, g。

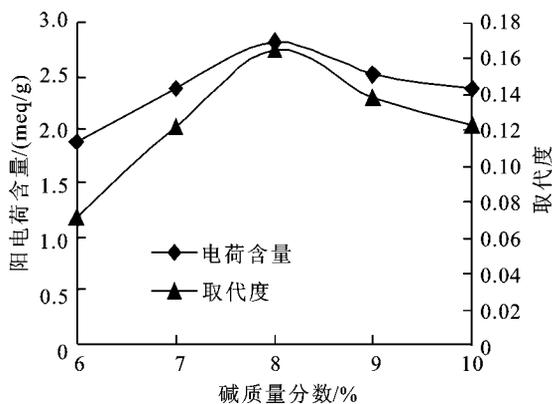
1.2.5 乳液分散性测定 分散性参照文献[9],分为 5 个等级,一级最好,五级最差。

一级:将蜡乳液滴入水中,能迅速地分散成带蓝色荧光雾状分散液,稍加搅拌后成蓝色或苍白色透明溶液;二级:将蜡乳液滴入水中,能迅速分散成蓝白色带荧光的分散液,稍加搅拌后成蓝色半透明溶液;三级:将蜡乳液滴入水中,呈白色云雾状或条状分散液,搅动后得到乳白色稍带荧光的不透明乳液;四级:将蜡乳液滴入水中,呈大颗粒浮在水面,搅动后仍能成为乳白色不透明的乳液;五级:将蜡乳液滴入水中,呈大颗粒浮在水面,搅动后虽能乳化,但立即发生分层,蜡上浮。

2 结果与讨论

2.1 影响阳离子淀粉取代度的因素

2.1.1 碱用量对阳离子淀粉取代度和阳电荷密度的影响 淀粉必须通过糊化来打破其分子的颗粒结构,使分子中的羟基充分扩张亲水,以便更好的和醚化剂反应。实验采用水浴升温加碱的方式实现淀粉的糊化,同时在适当的碱化作用下,淀粉中羟基形成负氧离子,作为亲核反应试剂与活性较强的阳离子醚化剂发生亲核取代反应,因而随着碱用量的增大取代度增大。当碱质量分数超过 8% 后取代度下降,这是由于浓度过高导致淀粉颗粒表面形成胶化层,阻止了醚化剂向淀粉颗粒内部渗透发生阳离子化反应。因而最佳碱用量为淀粉的 8%。结果见图 1。

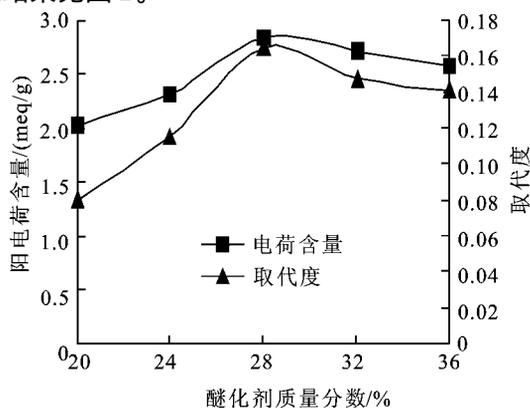


注:醚化剂用量为淀粉质量的 28%,反应温度 85,反应时间 3 h

图 1 碱质量分数对阳离子淀粉取代度和阳电荷含量的影响

Fig. 1 Effect of NaOH dosage on cationic starch DS and CD

2.1.2 醚化剂用量对阳离子淀粉取代度的影响 随着醚化剂用量的增加,产物的取代度和阳电荷密度迅速提高,但当其用量超过 28% 时,产物的取代度和阳电荷密度不再增长,且略有下降。这可能是由于淀粉分子中参加反应的羟基数量是一定的,当醚化剂取代羟基的数量达到一定极限后,继续取代其余羟基时的空间位阻会增大。醚化剂用量过大时,醚化剂自身的水解反应同样使产物的取代度降低,结果见图 2。



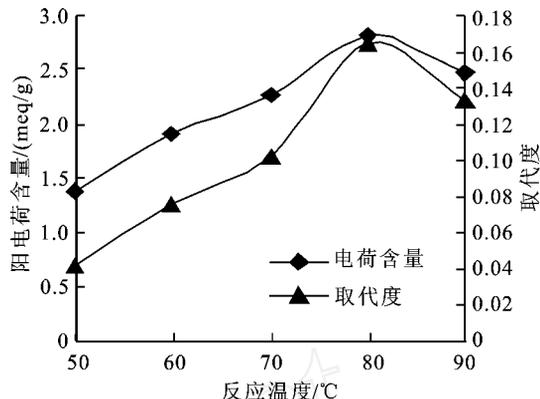
注:碱用量为淀粉质量的 8%,反应温度 85,反应时间 3 h

图 2 醚化剂用量对阳离子淀粉取代度和阳电荷密度的影响

Fig. 2 Effect of etherifying agent dosage on cationic starch DS and CD

2.1.3 反应温度对阳离子淀粉取代度的影响 可以看出,取代度随着反应温度的升高而增大,这是因为反应温度的升高有利于淀粉颗粒的膨胀和分子活性的增大,提高反应试剂的流动性继而增加了反应物分子的碰撞机会,使醚化剂和碱催化剂更易渗透到膨胀的淀粉颗粒中,提高了取代度。但是过高的温度也会引起醚化剂和阳离子淀粉的分解,当温度超过 90 之后,取代度开始下降。而且反应

温度过高容易导致淀粉发生胶化,导致醚化剂渗透到淀粉颗粒中的能力下降,因此反应温度为 80 时最佳。结果见图 3。

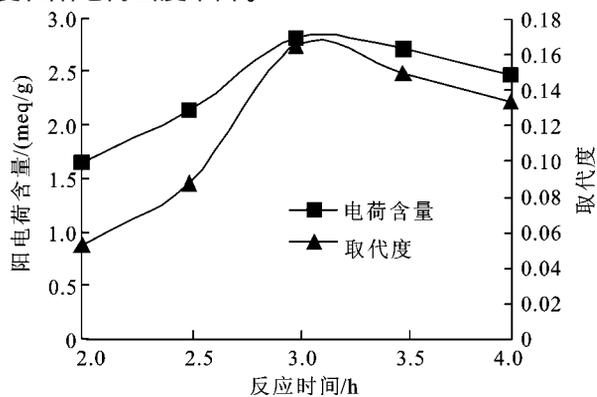


注:醚化剂用量为淀粉质量的 28%,碱用量为淀粉质量的 8%,反应时间 3.5 h

图 3 反应温度对阳离子淀粉取代度和阳电荷含量的影响

Fig. 3 Effect of temperature on cationic starch DS and CD

2.1.4 反应时间对阳离子淀粉取代度的影响 可以看出,随着反应时间的延长,阳离子淀粉的取代度和电荷含量先增长然后变缓,原因可能是在反应初期淀粉和醚化剂在碱的催化作用下进行充分的醚化反应,由图可以看出 3 h 醚化反应逐步达到完全反应,过度的延长反应时间,会导致醚化剂的分解和阳离子淀粉分子上醚化基团的脱落,造成取代度和阳电荷密度下降。



注:醚化剂用量为淀粉质量的 28%,碱用量为淀粉质量的 8%,反应温度 80

图 4 反应时间对阳离子淀粉取代度和阳电荷含量的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on cationic starch DS and CD

2.5 高取代度阳离子淀粉乳化 A KD 及其施胶应用

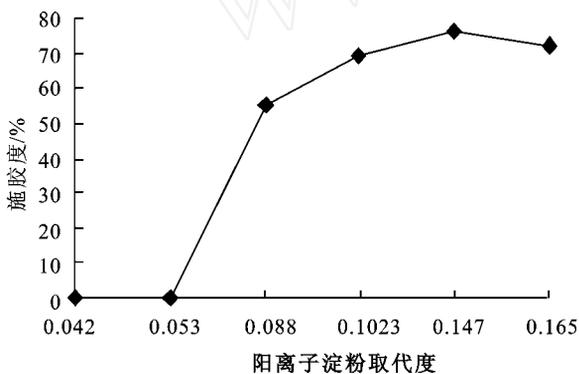
2.5.1 不同取代度的阳离子淀粉对 A KD 乳化性能的影响 由上图乳化数据可以看出,阳离子淀粉取代度太低,不能乳化 A KD。在一定范围内随着阳

离子淀粉取代度增大,对 AKD 蜡粉的乳化性能越强,所得乳液稳定性越好。这是因为淀粉和醚化剂的反应是对淀粉的一种改性,发生醚化反应后淀粉结构上增加了亲水基团,使得阳离子淀粉具有阳离子表面活性剂的性能,只有阳离子淀粉的取代度达到一定值后才具有对 AKD 的乳化性能。实验数据见表 1 和图 5,当阳离子淀粉的取代度值为 0.147 时,阳离子淀粉对 AKD 具有良好的乳化性能。

表 1 阳离子淀粉取代度对 AKD 施胶乳液性能的影响

Tab. 1 Effect of cationic starch DS on AKD emulsion

取代度	粘度/ (mPa·s)	粒径/ nm	Zeta 电位/ mV	分散 性/级	贮存稳定 时间/ d
0.042	不能乳化	-	-	-	-
0.053	不能乳化	-	-	-	-
0.088	47	1 077	22	四	2
0.102	28	852	25	三	45
0.147	22	667	27	三	65



注: $m(\text{CS})/m(\text{AKD}) = 1:1$; 施胶剂用量为绝干浆质量的 0.2%。

图 5 阳离子淀粉取代度对 AKD 乳液施胶性能的影响

Fig. 5 Effect of DS of cationic starch on AKD emulsion

2.5.2 阳离子淀粉用量对 AKD 乳液性能的影响

阳离子淀粉作为 AKD 的乳化剂,在预热搅拌作用下,乳化过程 AKD 熔融形成熔融珠滴,其表面会吸附上一层阳离子淀粉乳化剂,由于乳化剂带有正电荷使得 AKD 珠滴存在静电排斥力,能够形成稳定的乳状液体系。由上表可以看出,如果阳离子淀粉用量太低,不能将 AKD 充分乳化。当 $m(\text{CS})/m(\text{AKD}) > 0.75$ 时可以较好地乳化 AKD; 用量继

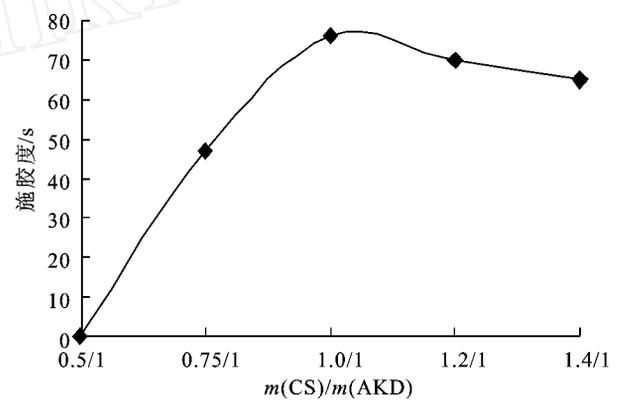
续增大,乳液粒径和 Zeta 电位提高,但是其施胶性能有所下降,这是因为阳离子淀粉是亲水性的,乳化剂用量过多,会使施胶后的纸页施胶度减小,结果见表 2 和图 6。

表 2 不同阳离子淀粉用量的 AKD 乳液的性能

Tab. 2 Effect of cationic starch dosage on AKD emulsion

$m(\text{CS})/m(\text{AKD})$	粘度/ (mPa·s)	粒径/ nm	Zeta 电位/ mV	分散性 等级	贮存稳定 时间/ d
0.5/1	不能乳化	-	-	-	-
0.75/1	47	1569	26	四	21
1/1	22	667	27	三	65
1.2/1	31	680	28.4	三	75
1.4/1	36	688	27.1	三	70

注: 乳化 AKD 所用阳离子淀粉的取代度为 0.147



注: 乳化 AKD 所用阳离子淀粉的取代度为 0.147

图 6 阳离子淀粉用量对 AKD 乳液施胶性能的影响

Fig. 6 Effect of cationic starch dosage on AKD emulsion

3 结语

1) 当碱质量分数为 7.5%, 醚化剂为 28%, 反应温度为 80, 反应时间为 3.5 h, 阳离子淀粉的取代度和电荷密度可以达到 0.165, 2.82 meq/g。

2) 取代度大于 0.1, 电荷密度大于 2.26 meq/g 的阳离子淀粉对 AKD 具有较好的乳化性能, 当乳化比例为 $m(\text{CS})/m(\text{AKD})$ 为 1:1 时, 可得性能稳定的阳离子淀粉型的 AKD 施胶乳液。

参考文献(References):

- [1] 肖华西, 吴卫国, 夏新剑. 制备季铵型阳离子变性淀粉的方法及取代度的测定[J]. *China Brewing*, 2007, 3(168): 66 - 69.
XIAO Hua-xi, WU Wei-guo, XIA Xin-jian. Preparation method of quaternary cationic starch and measurement of substitution degree[J]. *China Brewing*, 2007, 3(168): 66 - 69. (in Chinese)
- [2] 任海林. 季铵型阳离子木薯淀粉制备研究[J], 齐齐哈尔大学学报, 2007, 23(3): 10 - 12.

- REN Hai-lin, Study on preparation of quaternary alkaloid cationic tapioca starch[J]. *Journal of Qiqihar University*, 2007, 23(3):10-12. (in Chinese)
- [3] 刘华,刘温霞,刘谦.阳离子淀粉的制备以及在造纸工业中的应用[J]. *造纸化学品与应用*,2007,(2):32-34.
LIU Hua, LIU Wen-xia, LIU Qian. The preparation and application in the paper-making industry of cationic starch[J]. *Hunan Paper Making, Paper Science & Technology*,2007,(2):32-34. (in Chinese)
- [4] 许开绍,罗军,黄崇杏.AKD 专用高分子乳化剂的研制[J]. *纸科学与技术*,2002,21(5):26-29.
XU Kai-shao, LUO Jun, HUANG Chong-xing. The preparation of polymeric emulsifier of AKD emulsion[J]. *Paper Science & Technology*, 2002,21(5):26-29. (in Chinese)
- [5] 沈一丁,李勇进.高取代度阳离子淀粉的制备与应用[J]. *造纸化学品*,2002,(3):9-12.
SHEN Yi-ding, LI Yong-jin. Preparation of the highly substituted cationic starch and its application as the dry strengthening agent for papermaking[J]. *Paper Chemicals*, 2002,(3):9-12. (in Chinese)
- [6] 陈启杰,陈夫山,王高升.半干法制备高取代度阳离子淀粉[J]. *造纸化学品*,2004,16(1):24-27.
CHEN Qi-jie, CHEN Fu-shan, WANG Gao-sheng. Preparation of cationic starch with high substituted degree using half-dry process[J]. *Paper Chemicals*, 2004,16(1):24-27. (in Chinese)
- [7] 张晓宇,童群义.半干法制备低取代度阳离子淀粉研究[J]. *食品与生物技术学报*,2005,24(5):94-97.
ZHANG Xiao-yu, TONG Qun-yi. Preparations of cationic starch with low degree of substitution using the semi-dry process[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*,2005,24(5):94-97. (in Chinese)
- [8] Hassler, Thord G. Paper size and paper sizing process[P]. WO 97/35068,1997-09-25
- [9] GB11543-89.表面活性剂乳液的特性测试及其乳化能力的评定方法[S].北京:中国标准出版社,1989.

(责任编辑:朱明)

简 讯:

“健康经济绿色发展高层论坛”在上海举办

2010年3月23~25日,第14届中国国际食品添加剂和配料展览会在上海举办。自1996年以来,中国国际食品添加剂和配料展览会(简称FIC)经历了由标展向特展、由展览为主到技术交流互动为主、由技术层面向企业层面的质的转变,发展到现在形成了全球规模最大的行业性展会,并且保持持续升温,成为食品添加剂行业的一个晴雨表。今年,FIC重大转变在于重点推出天然安全健康配料,成为食品行业专家、科研院所和协会等交流的平台。这此次展览会上,中国发酵工业协会主办、山东省禹城市人民政府和保龄宝生物股份有限公司承办了“健康经济绿色发展高层论坛”。来自国际、国内300多名食品行业知名学者参加了此次会议,本刊编辑部应邀出席了此次论坛。