

# 羧甲基淀粉的合成及粘度性质研究

全 易 夏天喜 赵崇敏 郑挹新

## 摘 要

本文探索了溶剂法合成羧甲基淀粉(CMS)的工艺条件对产品粘度性质的影响,制取了稳定性较好的高、中粘度的CMS。

## 一、前 言

羧甲基淀粉是淀粉和氯乙酸在碱作用下醚化反应的产物。它在食品、医药、石油、造纸、纺织等工业部门有着广泛的应用。在造纸、纺织,建筑等部门应用时要求CMS具有较高的粘度和稳定性。然而淀粉是一种分子结构不确定的天然高分子物质,不同的品种,不同的产地和成熟程度都会影响淀粉的分子量、直链和支链部分的比例。这些对产物性能都有明显的影响。在前人研究工作中对反应条件所起影响的报导各说不一,同时目前市售的CMS有些粘度较低,稳定性欠佳。

合成本品一般有三种工艺。水媒法在反应时不需添加有机溶剂,但使反应产物沉淀和洗涤仍需大量有机溶剂<sup>[1]</sup>。干混法则反应缓慢<sup>[2]</sup>。本文探讨了溶剂法。

通过试验,作者分析了影响粘度的原因并探索了反应温度、时间及物料配比等因素对产物粘度等性质的影响,制得了稳定性较好的高、中粘度的CMS。

## 二、实 验 部 分

### 1. 反应原理

主反应:  $R_n\text{OH} + \text{ClCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{NaOH}} R_n\text{OCH}_2\text{COONa} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

副反应:  $\text{ClCH}_2\text{COOH} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{COONa} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

### 2. 原料及规格

玉米淀粉	工业品	含水量	10~15%
氯乙酸	工业品		
NaOH	CP		
HCl	CP		
乙醇	工业品	95%	

### 3. 仪器

旋转粘度计, JD—79 型

#### 4. 合成方法

按淀粉: 氯乙酸: NaOH: 乙醇 = 1: 0.25~0.5: 0.1~0.3: 4~6 的比例, 先将氯乙酸溶解于乙醇后加入烧瓶中, 搅拌下加入淀粉, 把 NaOH 配成 30—40% 的水溶液, 搅拌下缓慢滴加 NaOH, 水浴加热 40—65℃, 加入稳定剂 0.02~0.1 份, 反应时间 0.5~3 小时。反应结束后用 10% HCl 中和至 pH 7~8, 随后真空抽滤, 用 80% 乙醇洗涤, 再经抽滤, 55℃ 下真空干燥 2 小时, 粉碎得成品。

#### 5. 粘度测定方法

准确称取 2 g CMS, 配成 2% 浓度的水溶液, 在 20℃ 下用旋转粘度计测定其粘度。

### 三、实验内容、结果和讨论

1. 在上述试验条件范围内改变各参数进行实验, 试验结果产物的粘度均小于 60 CP。其中五次的结果如图 1 所示。

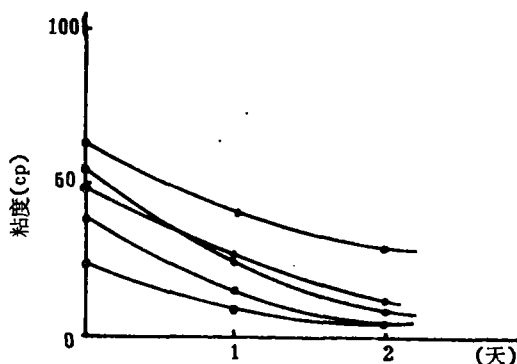


图 1 粘度——时间关系

一般来说粘度可表示为特性数值、浓度和聚合度的函数:

$$\eta = K_1 \cdot C \cdot P$$

式中:  $\eta$ ——粘度;

$K_1$ ——同一系列物质的特性数值, 也和溶剂有关;

$C$ ——浓度;

$P$ ——聚合度

可见粘度数值主要是受聚合度的影响, 分子量大, 粘度高。是什么原因使上述试验的产物粘度如此之低呢? 很可能是由于反应时在碱性条件下分子氧的存在促进了淀粉的降解。

2. 为了验证上面的假设, 做了下面的试验。

(1) 按淀粉: 氯乙酸: NaOH: 乙醇 = 1: 0.3: 0.2: 5 的比例, 反应温度 50℃, 反应时间 1 小时, 做了两个对比试验, 试验 1 用  $N_2$  气保护, 试验 2 不用  $N_2$  气保护, 试验结果如图 2 所示。结果表明在  $N_2$  气流保护下反应, 产物粘度可以提高, 这是由于  $N_2$  气保护减少了分子氧的缘故。

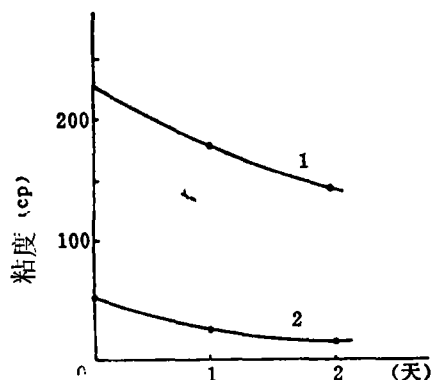
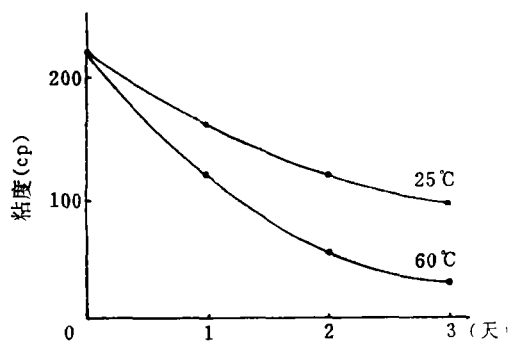
图2  $N_2$  气流保护对粘度影响

图3 温度对粘度的影响

(2) 将同一产物 2% 浓度的水溶液放置在不同的温度下, 定时测定粘度——时间关系。从图 3 可以看到放置温度高者稳定性差, 这是由于分子氧促进降解的反应速度在加温后加速的结果。

上面的试验结果表明分子氧降解是使粘度降低的重要原因。为了抑制这一因素, 我们在反应中加入一种稳定剂, 试验结果表明是有效的。在下面试验中稳定剂的添加量为 0.02~0.1 份。

## 2. 反应诸参数的影响

### (1) 反应温度的影响

在淀粉: 氢氧化钠: 氯乙酸 = 1: 0.5: 0.7 的配比、反应时间 1.25 小时的条件下, 改变温度得到反应产物粘度和反应温度的关系, 如图 4 所示。

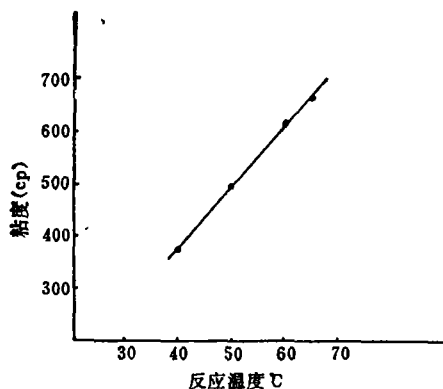


图4 反应产物粘度——反应温度关系

结果表明反应温度对粘度的影响较大, 粘度随温度而升高, 但不能高于糊化温度。另一方面温度升高使淀粉分子容易降解, 但温度的升高也加快了醚化反应速度, 从而缩短了反应时间, 有利于减少降解作用。两者相比, 后者是主要的。

### (2) 氯乙酸用量的影响

在反应温度 65°C, 反应时间 1.25 小时, 其它反应物配比恒定的条件下, 改变氯乙酸添

加量, 可得到氯乙酸用量和产物粘度之间关系, 如图5所示。结果表明, 在氯乙酸用量为37%时产物粘度有最高值, 同时也说明并非取代度越高粘度也越高。

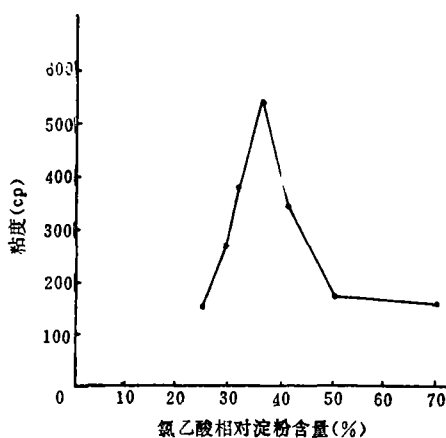


图5 氯乙酸用量对粘度的影响

### (3) NaOH 量的影响

在反应温度 65℃, 反应时间 1.25 小时, 其它反应物配比一定时, 改变 NaOH 的量对产物粘度的影响见图 6。在实验范围内, 粘度随 NaOH 的增加而增大。

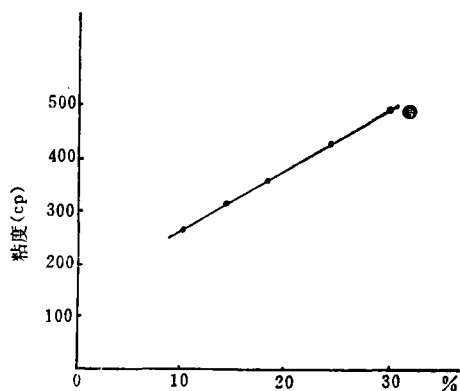


图6 NaOH—粘度关系

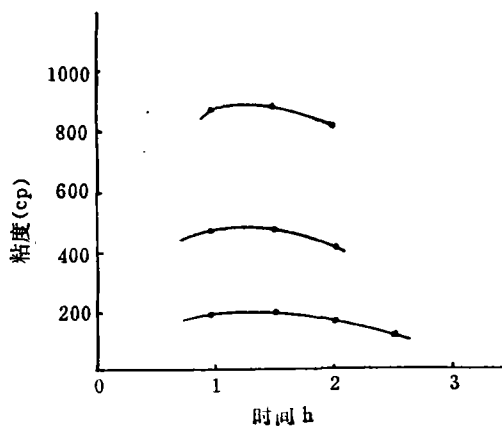


图7 反应时间——粘度关系

### (4) 反应时间的影响

在前述试验条件范围内, 变更配比, 得到高、中、低三个粘度的产物, 反应中定时取样测定粘度, 从图7中曲线可看出, 粘度最高值的反应时间一般在1~1.5小时左右。

所以要制得高粘度的 CMS, 反应时间不宜过长, 由于分子氧降解的作用, 时间越长, 粘度越低。

### 3. 产品性能比较

把二种市售 CMS 产品, 二种市售羧甲基纤维素 (CMC) 产品和二种本试验产品分别配

制成 2% 水溶液, 定时测定其粘度, 结果如图 8 所示。

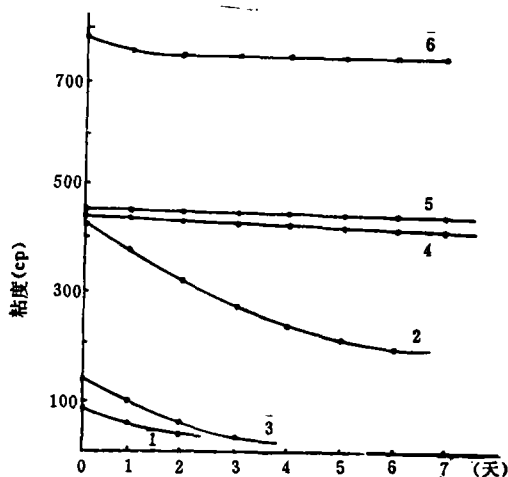


图 8 粘度——时间关系

1, 2—市售 CMS, 3, 4—市售 CMC, 5, 6—本实验 CMS

结果表明, 二种市售的 CMS 粘度稳定性较差, 本试验制得的二种 CMS 粘度稳定性较好, 至少和 CMC 相当或略高于 CMC。

本试验的产品稳定性较好的原因是由于稳定剂的存在减弱了分子氧降解的结果。

#### 4. 产品的红外光谱分析

产物的红外光谱图如图 9 所示。在波数  $1110\text{ cm}^{-1}$  和  $1125\text{ cm}^{-1}$  处有醚键特征吸收峰, 在波数  $1560\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  处有羧酸盐的特征吸收峰, 可以确定产物为 CMS。

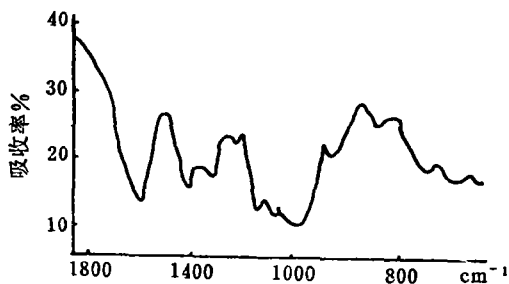


图 9 CMS 的红外光谱

#### 5. 取代度

用化学分析法<sup>[3]</sup>测定取代度, 本试验产品一般在 0.1~0.3 之间。

## 四、结 论

初步试验表明分子氧降解是影响粘度及稳定性的主要因素。用本试验的合成方法可以制

(下转第43页)

## Measuring of the Distributing Capacitance and the Zero-Sequence Inductance of A 10KV Transformer

Jiang Ping

### ABSTRACT

In this paper, a method of measuring the distributing capacitance and the zero-sequence inductance of a distribution transformer has been introduced. A set of the typical data of 10KV transformer has been obtained by experiment and the result has been analyzed.

(上接第 36 页)

得稳定性较好的高、中粘度的 CMS, 最高粘度可达 1500 cp, 在某些应用方面可以作为 CMC 的代用品。

### 参 考 文 献

- [1] Hebeish A. J. Starch, 1988; 40(4):147
- [2] GB 713,750
- [3] Mofei A. J. Starch, 1982; 34(11):375

## Study on Synthesis of Carboxy-Methyl Starch and its Viscosity Property

Quan Yi

### ABSTRACT

The paper reported the influence of technology factor synthesizing C.M.S. on viscosity. A C.M.S. with high and middle viscosity and good stability has been obtained.