

文章编号: 1005- 8893 (2004) 03- 0025- 03

季铵型阳离子变性淀粉的合成^{*}

杨柳新¹, 徐以撒¹, 陈 阳², 陈可泉²

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 研究了制备季铵型阳离子变性淀粉的工艺条件, 其最佳工艺条件是: 反应体系的 pH 应控制在 11.5, 反应时间为 7 h, 醚化剂用量为淀粉投料量的 28%, 反应温度应为 50 ℃, 所得产品取代度达到 0.05, 应用本工艺制备季铵型阳离子变性淀粉反应条件温和, 生产工艺简单, 产品取代度较高, 颜色较白, 产品品质较好。

关键词: 变性淀粉; 醚化; 取代度

中图分类号: TQ 314.253

文献标识码: A

淀粉的化学结构式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ (其中 n 为不定数), 它是由葡萄糖单元组成的多糖高分子化合物, 有直链状和支叉状两种分子, 分别称为链状淀粉和支淀粉。前者是脱水葡萄糖单位间由 α -1,4 糖甙键连接; 后者支叉位置是 α -1,6 糖甙键连接, 其余为 α -1,4 糖甙键连接。如图 1 和图 2。

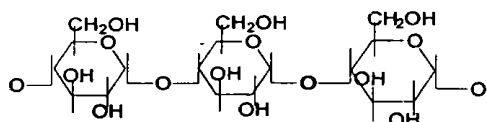


图 1 链淀粉分子结构

Fig. 1 Structure of chain starch molecule

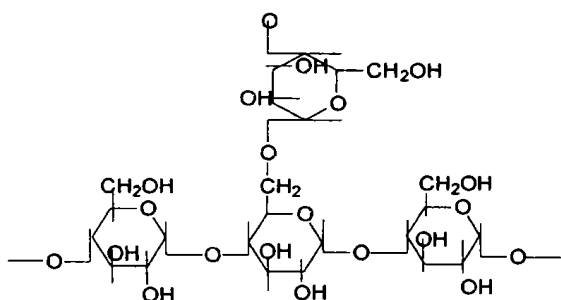


图 2 支淀粉分子结构

Fig. 2 Structure of branch starch molecule

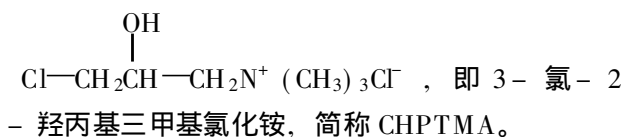
天然淀粉的许多性质可以通过降解、酯化、醚

化、交联等方法进行改造, 制成各种性质的变性淀粉, 使其更适合于食品、造纸、纺织等行业的应用。天然淀粉的属性明显影响着变性淀粉的化学组成、胶化温度、糊液透明度、凝沉倾向、淀粉膜的性质、溶解性、胶粘性和应用功能。因此要根据不同的应用目的选择不同的天然淀粉及相应的化学变性技术^[1~3]。

阳离子淀粉是淀粉与阳离子试剂反应制得的。它是一类很重要的变性淀粉。其实用性的关键正是在于它对带阴电荷物质的亲和性, 广泛用于造纸、纺织、油田、粘合剂、采矿业和化妆品等。

与叔胺淀粉醚相比, 季铵淀粉醚阳离子性较强, 且在广泛的 pH 范围内均可适用, 深受造纸厂的欢迎。尤其是随着中性造纸的发展, 季铵淀粉醚有了迅速的发展。

阳离子淀粉生产中所用醚化剂种类较多^[4~7], 但一般情况下, 带有右边结构的醚化剂活性最大, 它属于季铵盐。最常用的醚化剂为:



1 实 验

* 收稿日期: 2004- 04- 20

作者简介: 杨柳新 (1969-), 男, 江苏常州人, 实验师, 主要从事实验技术、实验教学管理及科研工作; 2- 本院 99 级本科毕业生。

1.1 实验仪器和药品

玉米淀粉 (工业级), 醚化剂 3- 氯- 2- 羟丙基三甲基氯化铵 (工业级), 氯化钠 (工业级) 氢氧化钠 (AR), 硫酸 (AR), 硫酸铜 (AR), 硫酸钾 (AR), 硼酸 (AR), 酚酞 (AR)。

GS12 电子恒速搅拌机一台 (上海医械专机厂), 水浴锅一只 (自制), PHS- 10A 数字酸度计一台 (萧山市科学仪器厂), 温度计一支。电炉、CHNT- 调压变压器一套 (中国正泰集团公司), 分析天平一台 (上海新航仪器厂), 抽滤装置一套 (自制)。

1.2 阳离子淀粉的制备工艺^[8~ 10]

在碱性条件下, 将 50 g 玉米淀粉调成 30% 的悬浮液, 添加 10 g 氯化钠以防止淀粉膨胀, 醚化剂与淀粉的质量分数为 5% ~ 35%, 控制在 50 ℃ 左右, 反应约 4 h, 中和, 过滤, 洗涤, 干燥即得产品。

1.3 阳离子淀粉氮含量测定方法

所谓氮含量即指淀粉及其衍生物样品中水解产生的游离氨基酸和含氮化合物的氮含量, 以样品中氮含量对样品原质量百分比来表示。

采用凯氏定氮法^[6]测定淀粉及其衍生物的氮含量, 在催化剂作用下, 用硫酸硝化裂解淀粉及其衍生物, 然后碱化反应物, 并进行蒸馏使氨释放, 同时用硼酸溶液吸收氨气, 用已标定的 HCl 标准溶液滴定, 记录 HCl 标准溶液所消耗的体积数, 氮含量计算方法如下:

$$X = \frac{1.4c(V_1 - V_0)}{m}$$

式中: X ——样品氮含量, %; c ——HCl 标准溶液的浓度, mol/L; V_0 ——测定空白样品所耗用 HCl 标准溶液的体积, mL; V_1 ——测定样品所耗用 HCl 标准溶液的体积, mL; m ——样品的质量, g。

阳离子淀粉取代度:

$$DS = \frac{11.57(X - X_0)}{100 - 13.44(X - X_0)}$$

式中: X ——阳离子淀粉样品的含氮量; X_0 ——原淀粉的含氮量。

2 实验结果与讨论

2.1 醚化剂的用量的影响

按 1.2 所述方法制备季胺型阳离子变性淀粉, 通过改变醚化剂用量来考察其对反应的影响, 用 1.3 所述方法测定所得产品的最终取代度, 结果见表 1。

表 1 醚化剂用量与羟基取代度的关系

Table 1 Relation of dosage etherification/ degree substitution

醚化剂用量/g	4	8	10	14	18
取代度	0.015	0.018	0.020	0.021	0.021

如表 1 所示, 在不改变其他反应条件的情况下, 阳离子淀粉醚的取代度随醚化剂用量的增大而增大。但从取代度变化规律来看, 当醚化剂用量增大到 14 g 以后, 阳离子淀粉醚的取代度基本不变, 所以该反应条件下, 醚化剂的最佳用量应为 14 g。

2.2 pH 的影响

按 1.2 所述方法制备季胺型阳离子变性淀粉, 通过改变反应体系的 pH 来考察其对反应的影响, 用 1.3 所述方法测定所得产品的最终取代度, 结果见表 2。

表 2 pH 与取代度的关系

Table 2 Relation of pH/ degree substitution

pH= 11.5		pH= 11.0		pH= 10.0	
反应时间	取代度	反应时间	取代度	反应时间	取代度
7 h	0.052 1	7 h	0.034 9	7 h	0.015 8

从表 2 可以看出, 在相同的时间段, pH 越高, 反应的取代度越大。反应过程中, pH 的控制非常重要, pH 大于 12 时, 会引起淀粉糊化; 因而, 反应体系的 pH 应控制在 11.5。

2.3 反应时间的影响

按 1.2 所述方法制备季胺型阳离子变性淀粉, 通过改变反应体系的反应时间来考察其对反应的影响, 用 1.3 所述方法测定所得产品的最终取代度, 结果见表 3。

表 3 反应时间与取代度的关系

Table 3 Relation of reaction time/ degree substitution

反应时间/h	1	2	3	4	6	7	8
取代度	0.005	0.006	0.014	0.027	0.031	0.040	0.040

如表 3 所示, 随着反应时间的增加, 变性淀粉的取代度也相应增加, 但当反应时间增加到 7 h 后, 取代度不再增加, 所以, 该反应条件下, 最佳的反应时间应为 7 h。

2.4 反应温度的影响

按 1.2 所述方法制备季胺型阳离子变性淀粉, 通过改变反应体系的反应温度来考察其对反应的影响, 用 1.3 所述方法测定所得产品的最终取代度, 结果见表 4。

表 4 反应温度与取代度的关系

Table 4 Relation of reaction temperature/ degree substitution					
反应温度/℃	30	40	50	60	70
取代度	0.01	0.01	0.03	0.03	易糊化

如表 4 所示, 随着反应温度的增加, 变性淀粉的取代度也相应增加, 但当反应温度增加到 50℃ 后, 取代度的增加并不明显, 所以, 该反应条件下, 最佳的反应温度应为 50℃。

3 结 论

由实验看出, 应用本工艺制备季胺型阳离子变性淀粉的最佳反应条件是: 反应体系的 pH 应控制在 11.5, 反应时间为 7 h, 醚化剂用量为淀粉投料量的 28%, 反应温度应为 50℃, 所得产品取代度能达到 0.05。应用本工艺制备季胺型阳离子变性淀粉反应条件温和, 生产设备简单, 所得产品取代

度较高, 颜色较白, 产品品质较好。

参考文献:

[1] 张力田. 变性淀粉 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1999.

[2] 姚献平, 郑丽萍. 变性淀粉及其在造纸中的应用技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.

[3] 范洪波. 改性淀粉絮凝剂的研制及在含油废水中的应用 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15 (4): 25- 27.

[4] 顾正彪. 变性淀粉生产中的几个问题 [J]. 淀粉与淀粉糖, 2000, (2): 4- 8.

[5] 宋国安. 我国变性淀粉亟待开发 [J]. 陕西粮油科技, 1995, (1): 28- 30.

[6] GB12091- 89, 淀粉及其衍生物氮含量测定方法 [S].

[7] 徐永红, 尹成日, 田官荣. 电导滴定法测定氧化淀粉中羧基含量的研究 [J]. 延安大学学报 (自然科学版), 1995, 21 (3): 21- 24.

[8] 张永华, 朱惠菊. 阳离子淀粉含氮量的测定研究 [J]. 淀粉与淀粉糖, 1999, (1): 42- 44.

[9] 周立华. 一种阳离子淀粉的试验报告 [J]. 淀粉与淀粉糖, 1994, (2): 27- 28.

[10] 李巧云, 曾小君, 翟春. 过氧化氢——碱体系氧化淀粉制备淀粉胶粘剂的研究 [J]. 嘉兴学院学报, 2001, 13 (3): 77 - 78.

Study of Quaternary Amine Cation Modified Starch
YANG Liu- xin¹, XU Yi- sa¹, CHEN Yang², CHEN Ke- quan²
(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The synthesis of quaternary amine cation modified starch was studied. Reaction condition is gentle, with simplicity in product treament and high degree of substitution. The product is of good quality. The optimum reaction conditions are as follow: pH is 11.5, reaction time is 7 hs, the dosage of etherification is 28% of starch, temperature is 50℃, the degree of substitution of final product is up to 0.05.

Key words: modified starch; etherification; degree of substitution