

一种合成季铵盐阳离子瓜尔胶的新方法

吴萌,陈雁南,孙立田,卢亚平
(北京矿冶研究总院,北京 102600)

摘要:以瓜尔胶胚乳片为原料,3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为阳离子醚化剂,在水媒介中合成阳离子瓜尔胶。利用 FTIR 光谱对阳离子瓜尔胶进行结构表征。通过正交试验研究碱的用量、阳离子醚化剂用量、反应温度、反应时间对产物的取代度的影响。结果表明,在胚乳片为 100 g,NaOH 为 12 g,3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为 50 g,45 ~ 50℃ 反应 60 min 条件下,可以得到取代度 >0.08 的季铵盐瓜尔胶,其中碱量和阳离子醚化剂用量对产物取代度影响较大。

关键词:瓜尔胶;阳离子瓜尔胶;取代度

中图分类号:063

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)07-0113-03

A new synthetic method for cationic guar gum

WU Meng, CHEN Yan-nan, SUN Li-tian, LU Ya-ping

(Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 102600, China)

Abstract: The cationic guar gum is synthesized by guar gum and (3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethyl ammonium chloride in aqueous medium. The structure of cationic guar gum is characterized by FTIR. The effects of the alkali dosage, the amount of cationic etherifying agent, reaction temperature and reaction time on the degree of substitution of the product are studied by orthogonal test. The results show that cationic guar gum can be obtained under the following conditions: 100 g of guar gum split, 12 g of NaOH, 35 g of (3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethyl ammonium chloride, 45 ~ 50℃ of reaction temperature and 60 minutes of reaction time. The dosages of alkali and cationic etherifying agent have a great inflation on degree of substitution (DS).

Key words: guar gum; cationic guar gum; degree of substitution

瓜尔胶是一种天然高分子,其主要成分为半乳甘露聚糖。由于其特殊的分子结构:多羟基和高支化结构(支链半乳糖和主链甘露糖比例为 1:2),使得瓜尔胶具有良好水溶性,即使在冷水中也能得到高黏度水溶液。因此,他作为增稠剂和稳定剂应用在多种领域,如食品加工、石油压裂、陶瓷工业、建筑工业等^[1]。为赋予瓜尔胶更好的使用性能,通常对瓜尔胶进行改性。阳离子瓜尔胶就是通过化学反应对瓜尔胶进行化学改性,使瓜尔胶分子中带有正电荷。这样不仅能够增加其在水溶液中的分散性,还能与负电性物质作用,改善表面性质^[2-6]。

目前阳离子瓜尔胶常用的合成方法为有机溶剂法^[7-8]:以大量的乙醇、甲醇或异丙醇等有机溶剂作为反应媒介,使用阳离子醚化剂对瓜尔胶原粉进行 Williamson 醚化反应。合成方法中用到的瓜尔胶原粉需要通过瓜尔胶胚乳片经粉碎后得到,因此,整个合成工艺要经过 2 步完成。笔者提出一种全新的合成方法,直接以瓜尔胶胚乳片作为初始原料,使用阳离子醚化剂对其进行 Williamson 醚化反应,获得阳离子瓜尔胶。该方法的主要优点是将瓜尔胶原粉的生产与瓜尔胶的化学改性合二为一,极大地简化工艺流程;以水媒介代替有机溶剂媒介,减少了化学试

剂的损耗,降低生产成本的同时,提高了生产过程中的安全性。如图 1 所示。

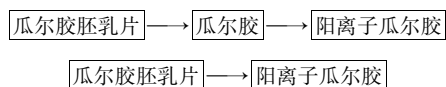


图 1 阳离子瓜尔胶常用工艺和新工艺对比

1 实验

1.1 实验原料与设备

瓜尔胶胚乳片(印度)、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、氢氧化钠、盐酸均为分析纯。自制恒温反应釜;锤式粉碎机;傅里叶红外光谱仪(Bruker,德国生产);旋转黏度计(Brookfield RVDV-Ⅱ,美国生产)。

1.2 阳离子瓜尔胶的合成

瓜尔胶胚乳片 100 g 置于自制恒温反应釜内,加入氢氧化钠溶液,搅拌 10 min,使得瓜尔胶胚乳片充分溶胀,并加入一定量的 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵,保持反应釜温度为 40 ~ 60℃,并充分搅拌,反应 60 min,然后加入一定量盐酸溶液进行中和,最后使用锤式粉碎机进行粉碎。

1.3 结构的测定

利用傅里叶红外光谱(FTIR)对合成后的阳离

子瓜尔胶进行结构表征。具体操作如下:分别取瓜尔胶和阳离子瓜尔胶 5 mg 和固体 KBr 100 mg 均匀混合,并取混合物 40 mg 压片,在室温下,使用 FTIR 对 4 000 ~ 400 cm⁻¹ 范围内扫描。

1.4 阳离子瓜尔胶取代度的测定

用 75% 的乙醇多次洗涤阳离子瓜尔胶,除去杂质,然后采用凯氏定氮法确定阳离子瓜尔胶的含氮量 $N\%$ [9]。采用同样的方法测定原料瓜尔胶胚乳片的氮含量,记作 $N_0\%$ 。则取代度(DS)为:

$$DS = 162(N - N_0)\% / [14 - 151.5(N - N_0)\%]$$

其中,162 是半乳甘露聚糖分子中一个单糖的相对分子质量,14 为 N 的相对原子质量为 14,151.5 是阳离子取代基的相对分子质量。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 图

季铵盐瓜尔胶 FTIR 图如图 2 所示,季铵盐阳离子瓜尔胶除了具有瓜尔胶原粉的特征吸收峰,在波数为 870.64 cm⁻¹ 处出现了 1 个吸收峰,为 N—H 吸收峰;在 1 157 cm⁻¹ 处出现 1 个吸收峰,为 C—N 吸收峰;在波数为 1 479 cm⁻¹ 出现了 1 个吸收峰,这是季铵基团上碳氢键伸缩振动吸收峰。这些特征峰的出现表明了季铵基团成功地引入到原瓜尔胶上,使之变成了阳离子瓜尔胶,从而证实了使用胚片改性制备阳离子瓜尔胶是可行的。

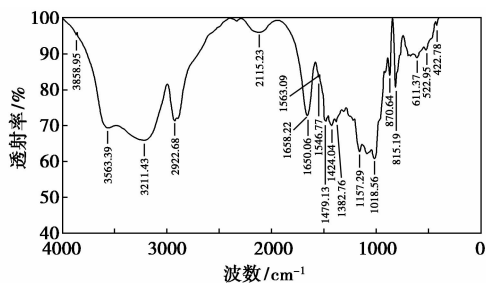


图 2 季铵盐阳离子瓜尔胶(CTAG)红外谱图

2.2 反应原理

反应的机理依然是 Williamson 醚化反应,瓜尔胶分子与季铵盐阳离子醚化剂发生双分子亲核取代反应 [10],如图 3 所示。

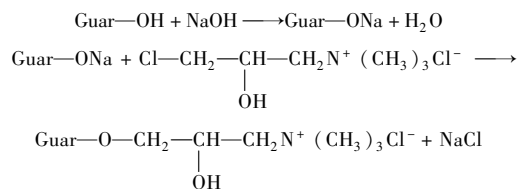


图 3 季铵盐阳离子瓜尔胶反应原理

由于反应原料是较厚且坚硬的瓜尔胶胚乳片,所以需要热的 NaOH 水溶液,不仅起到活化羟基的作用,而且起到软化胚乳片的作用。在反应中,不使用有机溶剂,唯一的介质是水。各种反应试剂以水溶液的状态与胚乳片作用,利用胚乳片的吸水性将反应试剂带入到胚乳片内部进行反应。水的存在会对 Williamson 醚化反应(双分子亲核取代反应)产生不利的影响 [11]。但从图 2 来看,取代反应能够较好完成。

2.3 反应的影响因素

碱的用量、阳离子醚化剂用量、酸的用量、反应温度、反应时间等都会影响季铵盐瓜尔胶的反应程度(通过取代度 DS 来衡量),而且各因素间存在着相互作用。在这里通过一组正交试验来研究这些因素及其相互作用对反应程度的影响,如表 1 所示。

表 1 实验因素水平表

因素	水平		
	1	2	3
A $m(\text{碱量})/m(\text{胚片})$	0.08	0.10	0.12
B $m(\text{阳离子醚化剂})/m(\text{胚片})$	0.40	0.50	0.60
C 温度/°C	40 ~ 45	45 ~ 50	50 ~ 55
D 时间/min	30	45	60

表 2 正交试验结果及分析

	A	B	C	D	DS
1	1	1	1	1	0.012
2	1	2	2	2	0.025
3	1	3	3	3	0.013
4	2	1	2	3	0.088
5	2	2	3	1	0.071
6	2	3	1	2	0.064
7	3	1	3	2	0.068
8	3	2	1	3	0.096
9	3	3	2	1	0.053
K_1	0.050	0.168	0.154	0.136	
K_2	0.205	0.192	0.209	0.139	
K_3	0.217	0.112	0.152	0.197	
k_1	0.017	0.056	0.051	0.045	
k_2	0.068	0.064	0.070	0.046	
k_3	0.072	0.037	0.051	0.066	
极差 R	0.056	0.027	0.018	0.019	
因素主次顺序	A > B > D > C				
优水平	A3	B2	C2	D3	

通过极差分析,得到对取代度的影响顺序为: A > B > D > C,表明了碱量和阳离子醚化剂用量对

反应程度影响较大。发现在实验范围内最优条件为 A3、B2、C2、D3, 即胚乳片质量为 100 g, NaOH 质量为 12 g, 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵质量为 50 g, 反应温度为 45 ~ 50℃ 和反应时间为 60 min, 在该条件下可以得到取代度 > 0.08 的季铵盐瓜尔胶。下面以正交试验得到最优条件为基础, 分别改变碱量、阳离子醚化剂用量, 考察其对取代度的影响。

2.3.1 碱量对阳离子瓜尔胶取代度的影响

碱量对阳离子瓜尔胶取代度的影响如图 4 所示。

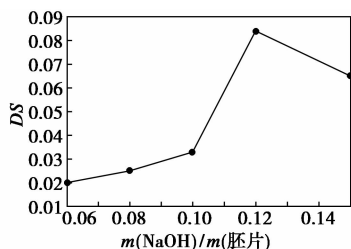


图 4 碱量对产物取代度的影响

由图 4 可知, 随着 NaOH 的增加, 取代度明显增大。这是因为, NaOH 的存在使得瓜尔胶分子上的羟基转化成烷氧负离子, 增强瓜尔胶羟基的亲核取代能力。同时, NaOH 的增加, 使活性中心的数目增加, 可以显著提高产物的取代度。

2.3.2 阳离子醚化剂用量对阳离子瓜尔胶取代度的影响

阳离子醚化剂用量对阳离子瓜尔胶取代度的影响如图 5 所示。由图 5 可知, 随着 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵用量的增加, 取代度先增加, 在 $m(\text{CTG})/m(\text{胚片})$ 为 0.5 时达到最大值, 然后降低。说明反应物浓度的增加, 取代度增加, 当反应物浓度增加到一定值后, 反应趋于平衡, 取代度不再继续增加。

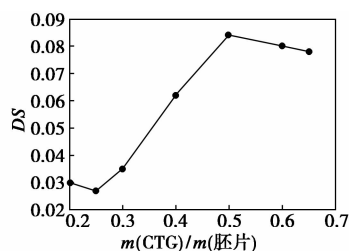


图 5 阳离子醚化剂(CTG)对产物取代度的影响

2.3.3 反应温度对阳离子瓜尔胶取代度的影响

本反应属于放热反应, 因此反应的温度不宜太高^[10]。反应温度对阳离子瓜尔胶取代度的影响如表 3 所示。由表 3 可以看出, 反应温度达到 45℃

后, 产物取代度就可以达到 0.08 以上, 在 45 ~ 55℃ 之间取代度达到最大值, 随后略有降低。但总体来说 45 ~ 65℃ 之间, 取代度变化不大, 这符合温度对产物取代度的影响较小的正交试验结果。

表 3 反应温度对产物取代度的影响

反应温度/℃	40 ~ 45	45 ~ 50	50 ~ 55	55 ~ 60	60 ~ 65
DS	0.046	0.084	0.083	0.08	0.08

2.3.4 反应时间对阳离子瓜尔胶取代度的影响

反应时间对阳离子瓜尔胶取代度的影响如表 4 所示。由表 4 可以看出, 随着反应时间的延长, 取代度增加, 在 60 min 时达到最大; 时间继续延长, 取代度不再增加, 反而略有降低。这是因为在使用 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵醚化剂时, 氮原子的 3 个取代基为甲基时, 加热反应时间过长会导致三甲胺被游离释放出来, 会导致阳离子基团脱落。因此, 控制反应时间在 60 min 就可以达到 DS 在 0.08 以上的季铵盐瓜尔胶。对比原粉的阳离子改性反应(反应时间约在 3 ~ 5 h), 而本反应所需的时间只是其 1/3 或更短。这说明瓜尔胶胚片和瓜尔胶原粉相比, 阳离子醚化剂更容易进入胚片内部与半乳甘露聚糖分子反应。

表 4 反应时间对产物取代度的影响

反应时间/min	30	45	60	75	90	105
DS	0.057	0.063	0.085	0.085	0.083	0.078

3 结论

瓜尔胶胚乳片可以代替瓜尔胶原粉直接与阳离子醚化剂作用, 以水作为反应媒介进行醚化反应。经试验确定反应的最优条件为胚乳片为 100 g, NaOH 为 12 g, 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为 50 g, 反应温度为 45 ~ 50℃ 和反应时间为 60 min, 在该条件下可以得到取代度 > 0.08 的季铵盐瓜尔胶。

参考文献

- [1] 张洁, 费砚良, 刘金鉴, 等. 新经济作物——瓜尔豆[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [2] 贝斯·约翰逊. 向优化头发调理剂进军[J]. 日用化学品科学, 2006, 29(11): 18-21.
- [3] Fewkes K A, Cottrell I W, Martino G T. Keratin treating cosmetic compositions containing high DS cationic guar gum derivatives: WO, 0197761[P]. 2001-12-27.
- [4] Mishina Yukie, Sato Shin, Ando Shuzo. Shampoo composition; EP, 1037600[P]. 2000-09-27.

组件的填充密度较大时,由于膜丝之间排布紧密,容易引起壳程偏流现象。陈迁乔^[1]则认为烟气脱硫时 SO₂ 和 NaOH 的反应为瞬间反应,液相在壳层的传质阻力非常小,通常可以忽略,因此不考虑壳层传质阻力。

正由于学者们对壳层传质的观点各不相同,所以本文中基于空隙率等操作条对膜接触器烟气脱硫过程中壳层传质进行研究,为后期壳层传质方程的开发提供基础数据。

1 理论推导

1.1 中空纤维膜烟气脱硫传质模型

烟气脱硫过程的三相传质模型是基于双膜理论得出的,总传质系数表达式^[6]为:

$$1/K_G = 1/k_g + 1/k_m + 1/H_{SO_2} k_L \quad (1)$$

式中, K_G 为总传质系数; k_g 为气相分传质系数; k_m 为液相分传质系数; k_L 为膜相分传质系数; H_{SO_2} 为 SO₂ 的溶解度系数。

1.2 总传质系数、气相传质系数、膜相传质系数的计算方法

总传质系数由亨利定律和热质比原理推导得到^[9]:

$$K_G = (Q_g/A) \ln(C_{g,in}/C_{g,out}) \quad (2)$$

式中, Q_g 为气体流量; A 为总传质面积; $C_{g,in}$ 为膜丝内气相进口浓度; $C_{g,out}$ 为膜丝内气相出口浓度。

在层流状态下,管程传质关联式可用 Graetz-Leveque 式^[10]来表示:

$$Sh_g = k_g d_i / D_G = 1.615 [(d_i/L) Re / S_c]^{1/3} \quad (3)$$

式中, d_i 为膜丝内径; L 为膜丝有效长度; D_G 为溶质在气体中的扩散系数; Re 为雷诺数, S_c 为施密特数。

膜相传质系数通常采用 Fick 定律来表达,其数学表达式为^[11]:

$$k_m = D_M \varepsilon / \delta \tau \quad (4)$$

式中, δ 为膜厚度; D_M 为溶质在膜孔中的扩散系数; ε 为膜孔隙率; τ 为膜曲折因子。

1.3 壳层传质研究

研究者对壳程进行大量研究发现,壳程流体的

传质阻力绝大多数情况下不能忽略,而且有时是主要的传质阻力。本文中主要考察空隙率等条件对壳层传质的影响。

膜组件的空隙率可以表达为:

$$\Phi = 1 - N_f (d_o / D_i)^2 \quad (5)$$

式中, Φ 为空隙率; N_f 为膜丝根数; d_o 为膜丝外径; D_i 为膜接触器内径。

壳层传质系数计算表达式:

$$1/H_{SO_2} k_L = 1/K_G - 1/k_g - 1/k_m \quad (6)$$

2 实验部分

2.1 实验材料及流程

本实验所使用实验仪器及实验流程如图 2 所示。

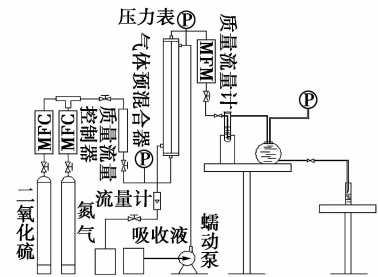


图2 膜接触器模拟烟气脱硫的工艺流程图

膜接触器中的聚丙烯中空纤维膜丝是天津蓝十字公司生产的,具体的参数见表 1。聚丙烯中空纤维膜丝被封装在膜组件后,膜组件的上下两端为气相出入口,而膜组件两侧则为液相出入口。气体走管程,液体走壳层。气体为模拟烟气(SO₂ 和 N₂),吸收液为 NaOH,气体通过膜孔与吸收液接触,从而达到脱硫的目的。

表 1 聚丙烯中空纤维膜丝参数

参数	膜丝内径/mm	膜丝外径/mm	孔隙率/%	平均孔径/ μm
数值	0.38	0.55	0.6	0.15

图 3(a) 为自制空隙率 > 85% 的膜接触器膜丝,可见膜丝平行均匀分布;图 3(b) 为空隙率 < 85% 的膜接触器,可见膜丝随机非均匀分布。

(上接第 115 页)

[5] 赵艳娜. 瓜尔胶改性及在造纸工业中的应用[J]. 造纸化学品, 2007, 26(5): 41-44.

[6] 王军利, 陈夫山, 刘忠. 瓜尔胶及改性瓜尔胶的性质及应用[J]. 纸和造纸, 2003, 1(1): 59-60.

[7] 赵艳娜. 相转移催化法制备阳离子瓜尔胶[J]. 江苏化工, 2007, 35(1): 29-31.

[8] 施晓旦, 李丽. 阳离子瓜尔胶及其制备方: CN, 101077892A

[P]. 2007-11-28.

[9] GB/T 22427.10-2008. 淀粉及其衍生物含氮量测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009-03-01.

[10] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.

[11] Daniela Risica, Mariella Dentini, Vittorio Crescenzi. Guar gum methyl ethers. Part I. Synthesis and macromolecular characterization[J]. Polymer, 2005, 45: 1224-1225. ■