

阳离子化淀粉的制备方法及其应用

张敏^{1,2}, 张淑芬¹, 具本植¹, 杨锦宗¹

(1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116012; 2. 大连水产学院, 辽宁大连 116023)

摘要:介绍了醚化型、酯化型及接枝共聚型3种阳离子淀粉在制备及应用方面的研究,指出干法与极限条件的结合将成为制备阳离子淀粉的主要方法;通过改变阳离子化试剂结构,调节阳离子淀粉的溶解性和亲水亲油性,从而调控阳离子淀粉性能。详细介绍了由天然阳离子化试剂甜菜碱合成完全可生物降解阳离子淀粉的2种制备方法。

关键词:阳离子化淀粉;制备;应用

中图分类号:

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)02-0067-03

Synthesis and uses of cationic starch

ZHANG Min^{1,2}, ZHANG Shu-fen¹, JU Ben-zhi¹, YANG Jin-zong¹

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Dalian College of Fisheries, Dalian 116023, China)

Abstract: The research progress about etherified, esterified and grafted cationic starch in preparation and application are reviewed. It's pointed out that the combination of dry process with extreme conditions can be a main method in preparation of cationic starch, and the properties of cationic starches, such as solubility and hydrophile-lipophile balance (HLB), can be controlled by changing the structure of cationizing reagents. The two synthesizing methods of starch betainate which is completely bio-degradable by a natural cationizing reagent-betaine are introduced.

Key words: cationic starch; preparation; application

淀粉其丰富资源、低廉价格、独特的结构和反应性使其可以通过结构修饰拥有更多、更好的性能,取代由石油产品合成的难以降解的一些高聚物。几十年来设计及合成各种淀粉衍生物是一个非常活跃的研究领域,很多功能性官能团以各种方式被引入淀粉中从而形成诸如醚化淀粉、接枝共聚淀粉、交联淀粉、酯化淀粉等多种淀粉衍生物。其中阳离子化淀粉自20世纪60年代国外开始工业化生产以来,已成为在造纸、纺织、油田钻井、污水处理、日用化学品等许多领域得到广泛应用的淀粉衍生物。

1 阳离子化淀粉的制备

阳离子化淀粉品种繁多,就阳离子化功能基团而言,既有伯、仲、叔胺型和季铵型,也有脲及■型,且以叔胺型及季铵型阳离子化基团的应用最为普遍。尤其季铵型阳离子化淀粉,因其无论在酸性、碱性还是中性条件下都呈阳离子状态,性能优越,已成为研究及应用最广的阳离子化淀粉^[1-2]。

1.1 反应方式分类

阳离子化淀粉以淀粉的阳离子化反应方式来划

分,可分为醚化型、酯化型及接枝共聚型阳离子淀粉,且以醚化型居多,即通常所指的阳离子淀粉。

醚化型阳离子淀粉是淀粉分子中的羟基与阳离子醚化剂通过醚化反应结合而成,比酯化型及接枝共聚型阳离子淀粉的开发早,研究较深入。目前应用最广的阳离子醚化剂是3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和2,3-环氧丙基三甲基氯化铵,后者更为活泼^[3]。在碱催化条件下,阳离子化反应的同时常伴随着醚化剂和阳离子淀粉的水解等副反应。

醚化型阳离子淀粉的研究主要是开发新型阳离子化试剂和提高阳离子淀粉的取代度,从而提高阳离子淀粉的应用性能。Kaki Jouko^[1]采用胆碱的衍生物如5,6-环氧-1-三甲基氯化铵-3-氧己烷、12,13-环氧-1-三甲基氯化铵-3,10-二氧十三烷、14,15-环氧-1-三甲基氯化铵-3,6,9,12-四氧十五烷等醚化剂来制备阳离子淀粉,并通过改变醚化剂的链长度来调节阳离子淀粉的溶解性和亲油亲水性,从而可根据实际性能的需要制备相应的阳离子淀粉。Giuseppina^[4]则以三聚氰胺盐,尤其三聚氰胺盐酸盐合成了可含高价阳离子基团的阳离子淀粉,可有效

收稿日期:2005-11-17

作者简介:张敏(1967-),女,博士生;张淑芬(1960-),女,博士,教授,主要研究方向为染料化学与光化学、生物质化学品开发应用基础研究、精细化工合成新技术,通讯联系人,0411-88993621, zhangshf@chem.dlut.edu.cn。

提高阳离子淀粉的使用效率。

目前工业用醚化型阳离子淀粉的取代度(DS)一般低于0.2。高取代度的阳离子淀粉性能好,但较难制备,反应效率较低,成本较高。如 Thomas Heinze^[3]制备了取代度为1.05的阳离子淀粉,反应效率仅为52%。再以DS低于1.0的阳离子淀粉与醚化剂(摩尔比1:10)进行二次醚化,制备了DS高达1.5的阳离子淀粉,但反应效率最高仅为10%。除了制备工艺因素外,生成的低取代度阳离子淀粉因空间位阻及本身带正电荷,也抑制了其发生进一步的取代。

酯化型阳离子淀粉是淀粉分子中的羟基与阳离子化剂通过酯化反应结合而成的,研究较少,但值得关注的是用天然季铵型阳离子化试剂——甜菜碱合成的酯化型纯天然、完全可降解阳离子淀粉。淀粉既可与甜菜碱直接发生酯化,也可与甜菜碱酰氯进行反应,后者更容易进行。

文献[2,5]分别制备得到了甜菜碱淀粉酯,但二者制备方法所用催化剂和溶剂均不是环境友好的试剂,而且取代度和反应效率也不高,合成方法还有待进一步改进。

接枝共聚型阳离子淀粉是淀粉与阳离子单体发生接枝共聚的产物,其阳离子化程度取决于接枝效率。近年来在造纸、石油开采、污水处理方面很有应用前景的水溶性接枝共聚型阳离子淀粉的制备研究较多,主要是阳离子单体、引发剂及制备方法等方面的报道。如 Erich Gruber^[6]以硝酸铯铵作引发剂,使淀粉分别与2-(甲基丙烯酰氧基)乙基-三甲基氯化铵、3-(甲基丙烯酰氨基)丙基-三甲基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵接枝共聚。Zhang Liming^[7]以高锰酸钾-硫酸为引发剂,使淀粉与2-(二甲氨基)乙基异丁烯酸酯在水溶液中进行接枝共聚。Lu Shaojie^[8]以硫酸铯-过硫酸钾作引发剂合成了淀粉-接枝-聚(丙烯酰胺-共聚-氯化二烯丙基二甲基铵)。Lu Shaojie^[9]合成淀粉-接枝聚丙烯酰胺反相乳液,再利用 Mannich 反应,使其与二甲胺和甲醛的加成产物反应而阳离子化,而不是使其先与甲醛反应,再与二甲胺反应,从而避免了交联,使转化率高达80%以上。

1.2 制备工艺分类

阳离子化淀粉的制备工艺一般分为湿法和干法,湿法又可分为水溶剂法和有机溶剂法。水溶剂法可分为浆法和糊法,其特点是反应条件温和,生产设备简单,但反应时间长,反应效率低,还需加抗胶

凝剂等,后处理困难,“三废”问题严重。有机溶剂法反应效率较高,操作简便,反应条件温和,不必加抗胶凝剂,但需使用大量昂贵的有机溶剂,反应设备庞大,成本高,安全性差。干法是继湿法之后发展的新工艺,因无需后处理,不必加抗胶凝剂,无环境污染,取代度和反应效率高,性能好而备受青睐,但对设备要求较高^[10]。

醚化型阳离子淀粉的制备工艺成熟,尽管工业上以湿法为主,但干法也在日趋成熟。目前酯化型阳离子淀粉的制备主要采用有机溶剂法,而接枝共聚型阳离子淀粉的制备主要采用水溶剂法。

若在干法工艺中应用电磁能和波辐射技术,可缩短反应时间,提高反应效率,将使干法最具有实施价值。Ali Ayoub^[11]所使用的干法有所不同,首先将增塑剂甘油和淀粉于175℃加热45 min,使淀粉吸收增塑剂具有可塑性后,加入氢氧化钠溶液和阳离子醚化剂溶液于反应器中反应,含增塑剂淀粉在低温(120℃)和低水量(15%水)下易熔化,于是在熔化状态下进行阳离子化,反应非常迅速,仅需几分钟,低取代度的反应效率较高,而且低取代度阳离子淀粉的吸水能力随取代度的提高而增大,黏度测定表明了平均分子量有所下降。碱浓度的提高和淀粉颗粒的破坏都促进反应,但增塑剂浓度提高不利于反应。

2 阳离子化淀粉的主要应用

阳离子化淀粉具有可降解性、好的水分散性、低凝沉性、抑菌性等特点,特别是其带有正电荷,对带有负电荷的纤维、悬浮液中的固体颗粒等具有良好的亲和力,在许多领域得到应用,如在造纸工业用作湿部添加剂、表面施胶剂、涂布粘合剂等,纺织工业用作纤维上浆剂,石油工业用作油田降滤失剂、破乳剂、黏土和页岩的水合抑制剂等,污水处理及采煤工业用作絮凝剂,浮选矿石方面用作选矿沉降剂等。此外醚化型和酯化型阳离子淀粉在日用化学品和医药方面亦用作添加剂^[5-6,12-14]。

改进阳离子淀粉的应用性能,扩大其应用领域的研究在不断深入,如 Vera Haack^[15]研究DS接近1的阳离子淀粉絮凝效果较好;具本植^[16]研究高取代度交联阳离子淀粉(DS=0.95)对活性染料具有优异的脱色效果;Zhang Shufen^[17]应用阳离子淀粉于无盐染色中,经阳离子淀粉预处理的棉纤维可取得较好的染色效果,使阳离子淀粉有望取代活性染料染色中所使用的大量盐,进而降低环境污染;Maskasky^[18]

以阳离子氧化淀粉作胶溶剂的感光乳剂黏度低,感光速度比凝胶作胶溶剂的感光速度高;Zhu Zhifeng^[19]研究了交联阳离子淀粉对含羧基除草剂的缓释作用,使阳离子淀粉有望成为农药的缓释剂。而由甜菜碱与淀粉合成的酯化型纯天然、完全可降解阳离子淀粉将提高阳离子淀粉在化妆品、医药、食品等方面的应用。

参考文献

- [1] Jouko K, Hendrik L, Kari N, *et al.* A new type of cationic starch product, preparation thereof and its use: WO, 0190199[P]. 2001-11-29.
- [2] Grano H, Yli-Kauhaluoma J, Suortti T, *et al.* Preparation of starch betainate: a novel cationic starch derivative[J]. *Carbohydr Polym*, 2000, 41:277-283.
- [3] Heinze T, Haack V, Rensing D. Starch derivatives of high degree of functionalization. 7. Preparation of cationic 2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride starches[J]. *Starch*, 2004, 56:288-296.
- [4] Giuseppina C. Process for production of cationic starch: IT, 1303768[P]. 2001-02-23.
- [5] Dubief C, Rinaudo M, Auzely-Velty R. Preparation of betainate type compound of polysaccharide, compound obtained, its use and composition containing it: JP, 2003192701[P]. 2003-07-09.
- [6] Gruber E, Bothor R. Cationisation of starch granules by graft copolymerisation[J]. *Starch*, 1998, 50:257-264.
- [7] Zhang Liming, Chen Danqing. Grafting of 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate onto potato starch using potassium permanganate/sulfuric acid initiation system[J]. *Starch*, 2001, 53:311-316.
- [8] Lu Shaojie, Lin Songbai, Yao Kangde. Study on the synthesis and application of starch-graft-poly(AM-co-DADMAC) by using a complex initiation system of CS-KPS[J]. *Starch*, 2004, 56:138-143.
- [9] Lu Shaojie, Lin Tong, Cao Deyong. Inverse emulsion of starch-graft-polyacrylamide[J]. *Starch*, 2003, 55:222-227.
- [10] 具本植, 张淑芬, 杨锦宗. 阳离子淀粉干法制备研究进展[J]. *精细化工*, 2001, 18(1):46-49.
- [11] Ayoub A, Bliard C. Cationisation of glycerol plasticised wheat starch under microhydric molten conditions[J]. *Starch*, 2003, 55:297-303.
- [12] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001:180-183.
- [13] Grano H, Hase A, Yli-Kauhaluoma, *et al.* New cationic starch, its preparation and use: WO, 2000015669[P]. 2000-03-23.
- [14] Zhang Liming. A review of starches and their derivatives for oilfield applications in china[J]. *Starch*, 2001, 53:401-407.
- [15] Haack V, Heinze T, Oelmeyer G, *et al.* Starch derivatives of high degree of functionalization, synthesis and flocculation behavior of cationic starch polyelectrolytes[J]. *Macromol Mater Eng*, 2002, 287:495-502.
- [16] 具本植, 张淑芬, 杨锦宗. 交联阳离子淀粉(DS=0.95)的干法制备及其脱色性能[J]. *化学研究与应用*, 2001, 13(1):59-62.
- [17] Zhang Shufen, Ma Wei, Ju Benzhi, *et al.* Continuous dyeing of cationised cotton with reactive dyes to improve dyeability[J]. *Coloration Technology*, 2005, 121:183-186.
- [18] Eastman Kodak Company(Rochester, NY). Photographic emulsions and elements of increased sensitivity: US, 6090536[P]. 2000-07-18.
- [19] Zhu Zhifeng, Zhuo Renxi. Crosslinked quaternary ammonium cornstarch matrix for slow release of carboxylic groups-containing herbicides[J]. *Starch*, 2000, 52:58-63. ■

欢迎订阅 2006 年《中国石油和化学工业经济运行分析报告》

定期以月度分析报告、季度报告和年度报告的形式出版(全年 11 期)。本报告的特点是以数据为依据,从定量分析入手,对我国石油和化学工业发展的基本状况作出评价和判断,全面、真实、准确、及时地反映经济运行动态,揭示增长、结构、效益及其相互关系。报告分为四个部分:基本数据与效益指标、中化信指数、化工进出口贸易分析、专题分析,全年 11 期。定价:电子版 860 元/年;印刷版 860 元/年。

订阅汇款办法:可以通过银行转帐或邮局汇款

通讯地址:北京市安定门外小关街 53 号《现代化工》编辑部(100029)

电 话:010-64444025/033 转 842

传 真:010-64437104

E-mail: yangry@cheminfo.gov.cn

开 户 行:农行亚运村支行营业室

户 名:北京中化信深达信息技术有限责任公司

账 号:230101040001610

注 意:请注明所订书名