

## 科研与开发

## 氨基甲酰乙基淀粉的半干法制备

具本植<sup>1,2</sup> 张淑芬<sup>1</sup> 杨锦宗<sup>1</sup> 王文霞<sup>3</sup>

(1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;

2. 厦门涌泉集团有限公司, 福建 厦门 361023;

3. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

**摘要:**以水为反应介质,在氢氧化钠碱催化剂存在下,半干法制备了氨基甲酰乙基淀粉。考察了碱用量、反应温度、反应时间、丙烯酰胺浓度对反应效率和取代度的影响。当淀粉为 5.7 g、丙烯酰胺 2.2 g、水 2 mL 时,最佳反应条件为:氢氧化钠/葡萄糖剩基的摩尔比为 0.32、反应温度 60℃、反应时间 2 h,此时取代度可达 0.64,反应效率为 64%。随着丙烯酰胺浓度的提高,取代度逐渐增加,反应效率逐渐下降。

**关键词:**氨基甲酰乙基淀粉;半干法;制备

中图分类号:TS235

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)08-0022-03

## Preparation of carbamoylethyl starch using a semi-dry process

JU Ben-zhi<sup>1,2</sup>, ZHANG Shu-fen<sup>1</sup>, YANG Jin-zong<sup>1</sup>, WANG Wen-xia<sup>3</sup>

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

2. Xiamen Yongquan Group Co., Ltd, Xiamen 361023, China;

3. Dalian Institute of Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract:** In the presence of sodium hydroxide and in water reaction medium, carbamoylethylstarch was prepared by using a semi-dry process. The effects of sodium hydroxide, reaction temperature, reaction time, acrylamide concentration on the reaction efficiency and degree of substitution were studied. When the amount of starch, acrylamide and water are 5.7 g, 2.2 g and 2 mL respectively, the optimum reaction conditions are as follows: the sodium hydroxide/anhydroglucose unit molar ratio is 0.32, reaction temperature, 60℃, and reaction time, 2 h. Under these conditions the degree of substitution is 0.64, the reaction efficiency is 64%. The degree of substitution increases with increasing acrylamide/starch unit molar ratios, the reaction efficiency decreases with increasing acrylamide/starch unit molar ratios.

**Key words:** carbamoylethylstarch; semi-dry process; preparation

天然淀粉某些性质上的缺陷使天然淀粉的应用领域受到限制,为了克服这些问题,淀粉必须进行化学变性处理。常见的化学变性方法有氧化、水解、醚化、酯化、接枝、交联等,其中通过醚化反应制得的化学变性淀粉可用于纺织、造纸、食品、医药、污水处理等行业<sup>[1]</sup>。天然淀粉的醚化反应为非均相的一步反应,在碱催化剂存在下,首先是淀粉羟基上形成亲核基团,随后形成的亲核基团进攻醚化试剂发生亲核取代反应或亲核加成反应形成醚化淀粉。氨基甲酰

乙基淀粉(以下简称 CES)属于后一种,是在碱催化剂存在下,淀粉和丙烯酰胺通过迈克尔加成反应而得到的。

CES 和其他醚化淀粉一样主要制法为湿法或浆法:在碱性条件下,将淀粉分散在大量水中,配成一定浓度的悬浮液(一般固含量为 33%),在中等温度条件下与丙烯酰胺反应而制得的,用此法制得的 CES 取代度最高只能达到 0.4。另外由于使用了大量的水,引起许多副反应,存在着反应效率低、碱用

收稿日期:2003-05-20

收稿日期:国家自然科学基金资助项目(29776009)

作者简介:具本植(1962-),男,博士(后),副教授,主要从事多性淀粉的制备与应用研究,0411-3631333-3297, jubenzhi@yahoo.com.cn;杨锦宗(1932-),教授,博导,中国工程院院士,主要研究领域为生态染料、物质化学品及专用化学品。

量大、反应时间长(20 h)、环境污染严重等问题<sup>[2-3]</sup>。为了尽可能避免环境污染和最大限度降低生产成本,近年来发展了半干法制备 CES 的方法<sup>[4]</sup>。据文献报道,半干法制备 CES 时使用的反应介质为丙酮或异丙醇等价格较贵的有机溶剂,且碱用量大(氢氧化钠/葡萄糖剩基的摩尔比为 0.8),反应效率降低。为了提高反应效率、降低生产成本、减少环境污染,笔者以水为反应介质,在少量碱催化剂存在下,以较高反应效率的半干法制备了 CES。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

玉米淀粉,含水(质量分数)为 12%,黄龙食品工业有限公司;丙烯酰胺,大庆石油管理局;其他化学药品为 AR 或 CP 级试剂。

### 1.2 CES 的制备

装有搅拌器的筒状玻璃瓶中,加入玉米淀粉和丙烯酰胺,用冰浴控制温度,在低温下搅拌 10 min 后,加入适量的碱催化剂氢氧化钠和反应介质水,继续在低温下搅拌 1 h。在指定的温度和时间下反应,得到干燥的淡黄色的粗产品。粗产品用含有适量乙酸的 80% 乙醇溶液浸泡、洗涤,过滤后再用无水乙醇浸泡、洗涤、过滤、干燥(105℃, 4 h),即得白色粉末状氨基甲酰乙基淀粉。

### 1.3 CES 中氮质量分数的测定及取代度和反应效率的计算

用凯氏定氮法测定样品中氮含量  $w_N(\%)$ <sup>[5]</sup>,并按下列公式计算取代度( $D_s$ )和反应效率( $\eta$ ):

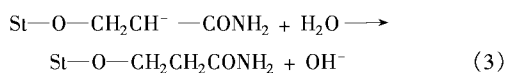
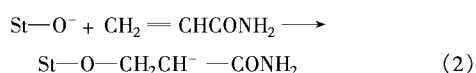
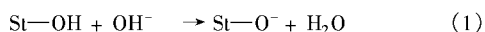
$$D_s = \frac{162 \times (w_N\%)}{1400 - 71 \times w_N\%}$$

$$\eta(\%) = \frac{D_s}{n(\text{丙烯酰胺})/n(\text{葡萄糖剩基})}$$

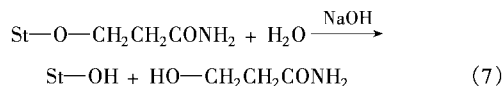
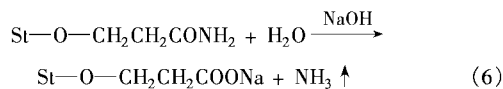
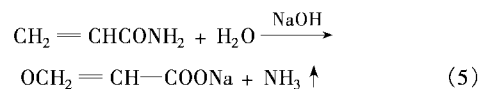
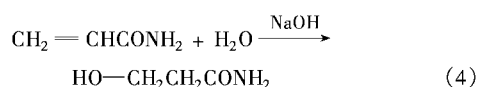
## 2 结果与讨论

在碱催化剂存在条件下,淀粉与丙烯酰胺的反应过程如下:

### (1) 醚化反应



### (2) 副反应



从上述反应过程可以看出在大量水介质和高浓度碱催化剂存在下,可发生很多副反应。因此,用半干法尤其在低浓度碱催化剂存在下制备 CES 时,可最大限度抑制上述副反应,从而大大提高 CES 的取代度和反应效率。以下考察了在低浓度碱催化剂存在下,以水为反应介质,半干法制备 CES 时,氢氧化钠用量、反应温度、反应时间、丙烯酰胺浓度对反应效率和取代度的影响。

### 2.1 氢氧化钠用量对反应效率和取代度的影响

在淀粉 5.7 g、丙烯酰胺 2.2 g、水 2 mL、反应温度 60℃、反应时间 2 h 的条件下,氢氧化钠用量(0.1~0.8 g)对反应效率和取代度的影响见图 1(2 条曲线重合)。氢氧化钠可以使淀粉中羟基转变为负氧离子,大大增强了淀粉羟基的亲和能力。另外,氢氧化钠可渗透到淀粉颗粒的无定型区和晶格之间,破坏淀粉分子间的氢键,使晶格间距增大、变形或者发生破坏,而淀粉中形成的活性中心——淀粉羟基负离子越多,结晶结构破坏越充分,随后加入的丙烯酰胺越容易渗透到淀粉颗粒中,越容易发生亲核加成反应,从而提高反应效率。

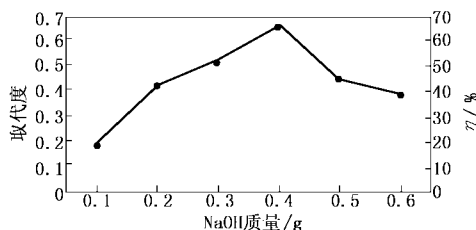


图 1 氢氧化钠用量对反应效率和取代度的影响

淀粉颗粒发生反应需要淀粉颗粒膨化或结构松弛,膨化或结构松弛程度控制着反应效率。适量的氢氧化钠有利于膨化或结构松弛,但氢氧化钠浓度过高时,在淀粉颗粒表面可形成胶化层,阻止碱催化剂渗透到淀粉颗粒中使淀粉颗粒膨化或结构松弛<sup>[6]</sup>。同时也阻止了醚化试剂渗透到淀粉颗粒中发生醚化反应。更为重要的是氢氧化钠过量会加速副反应的发生,如反应式(4)~(7),导致反应效率和取代度下降。当氢氧化钠用量超过 0.4 g 时,反应效

率和取代度显著下降,这一结果与干法制备阳离子醚化淀粉的结论是一致的<sup>[7]</sup>。

可见,丙烯酰胺/葡萄糖剩基摩尔比为 1:1 时,碱催化剂氢氧化钠用量选择 0.4 g(氢氧化钠/葡萄糖剩基摩尔比为 0.32)较为合适。

## 2.2 反应温度对反应效率和取代度的影响

在 50~90℃ 范围内,考察了反应温度对取代度及反应效率的影响(见图 2,2 条曲线重合,反应条件:淀粉 5.7 g、丙烯酰胺 2.2 g、水 2 mL、氢氧化钠 0.4 g、时间 2 h)。反应温度的提高有利于淀粉颗粒的膨胀和提高离子及反应试剂的流动性,使碱和丙烯酰胺容易渗透到淀粉颗粒中,从而提高反应效率和取代度。但温度过高时,由于淀粉发生胶化,导致丙烯酰胺和碱催化剂渗透到淀粉颗粒中的能力下降,同时也加速了副反应速度,结果反应效率和取代度均下降。因此温度超过 70℃ 后,反应效率和取代度又开始下降。但 60℃ 与 70℃ 比较相差不大,且从节能角度考虑,反应温度选择 60℃ 较佳,此时反应效率与取代度分别为 64% 与 0.64。

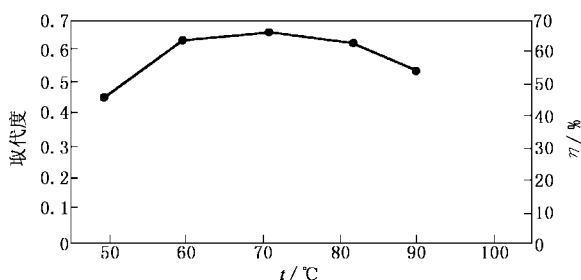


图 2 反应温度对反应效率和取代度的影响

## 2.3 反应时间对反应效率和取代度的影响

实验中还考察了 1~6 h 内,反应时间对产物取代度及反应效率的影响。结果表明,与氢氧化钠用量和反应温度相比反应时间在 1~6 h 范围内对反应效率和取代度影响很小。反应 2 h 后达到实验范围内最高反应效率(64%)和取代度(0.64)。

## 2.4 丙烯酰胺浓度对反应效率和取代度的影响

在氢氧化钠/淀粉摩尔比及反应体系含水量相同、淀粉 5.7 g、反应温度 60℃、反应时间 2 h 的条件下,丙烯酰胺/葡萄糖剩基摩尔比在 1~3 时对产品取代度和反应效率的影响如图 3 所示。在摩尔比 2 时取代度达到最大值为 0.94,然后丙烯酰胺/葡萄糖剩基摩尔比再增加,产物取代度变化不大。而反应效率在所有摩尔比范围内,随着丙烯酰胺/葡萄糖剩基摩尔比的增加而下降。

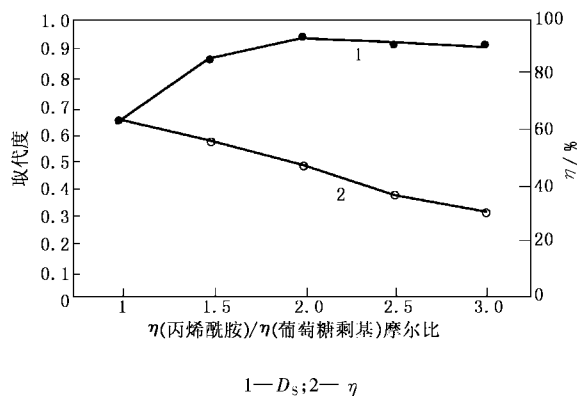


图 3 丙烯酰胺浓度对反应效率和取代度的影响

随着丙烯酰胺/葡萄糖剩基摩尔比的增加淀粉附近可反应的丙烯酰胺分子增多,因而取代度逐渐提高。但在淀粉量一定的情况下,反应体系中可反应的羟基量也是一定的。因此,随着丙烯酰胺浓度增加,可反应的羟基量是相对减少的,丙烯酰胺和羟基相互碰撞发生反应几率相对降低,相对反应速度减慢,这样势必造成反应体系中存留大量未能参与反应的丙烯酰胺。存留得越多,时间越长,丙烯酰胺在碱性条件下发生水解等副反应几率越大,反应效率就会下降。同时在高浓度丙烯酰胺存在下,由于副反应消耗碱催化剂量增多,使醚化反应很难进一步进行下去,使产物取代度不能进一步提高。

## 3 结语

在半干法制备 CES 过程中,以水为分散介质、用少量碱催化剂可最大限度地抑制副反应的发生,从而提高了反应效率和 CES 的取代度。与湿法相比,半干法制备 CES 操作简便,反应效率高,生产成本低,而且可以避免因使用大量溶剂而造成的高能耗、环境污染、毒害性等。

## 参考文献

- [1] Wurzburg O B 著.变性淀粉的性能与应用[M].沈言行,周永元译.北京:纺织工业出版社出版,1989.
- [2] Haggag K, Kantouch F A, Abd Ei - Thalouth I. [J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1989, 168: 169 - 179.
- [3] Inano M, Kondo M. [J]. Kogyo Kagaku Zasshi, 1967, 70: 1546 - 1554.
- [4] Khalil M I, Beliakova M K, Aly A A. [J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 46: 217 - 226.
- [5] GB 12091 - 89.淀粉及其衍生物含氮量的测定方法[S].
- [6] Hauber R J, Bemiller J N, Fannon J E. [J]. Starch, 1992, 44: 323 - 332.
- [7] 具本植,张淑芬,杨锦宗. [J]. 大连理工大学学报, 2002, 42(3): 290 - 293. ■