

羧甲基淀粉制备及性能研究

诸爱士 吕福寅

(杭州应用工程技术学院化工系 杭州 310012)

摘 要 用玉米淀粉、氯乙酸和氢氧化钠为原料,在乙醇溶剂中反应制备羧甲基淀粉。考察了反应的影响因素,并研究了羧甲基淀粉糊的性能。

关键词 羧甲基淀粉 制备 性能

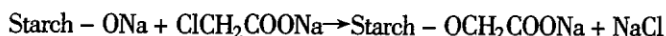
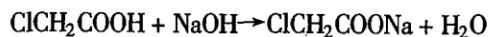
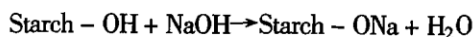
中图分类号 TQ432.2

羧甲基淀粉(简称 CMS)是淀粉与氯乙酸在碱性条件下发生醚化反应而制得的水溶性淀粉衍生物,可在许多场合部分代替羧甲基纤维素(CMC)。广泛用于洗涤用品、化妆品、石油钻井、纺织浆料、造纸、食品、建材、铸造、皮革、制药等众多领域,并且随着国内外对其研究的进一步深入,其应用领域还在不断地拓展,如医疗急救、种子包衣剂、化肥缓释控制剂等^[1,2]。

羧甲基淀粉有几种不同的制备方法^[1,3]:如干法、水媒法和溶媒法等,不同方法制得的羧甲基淀粉在性能和用途方面存在差异。本文的目的是制备适用于装饰用胶粘剂的羧甲基淀粉。研究了氯乙酸用量、氢氧化钠用量,反应温度及反应时间等因素对反应结果的影响,并考察了产品的性能。

1 实验部分

1.1 原理^[4]



1.2 材料

玉米淀粉(工业)、氯乙酸(工业)、30%氢氧化钠(工业)、乙醇(95%,工业)、盐酸(试剂)、添加剂。

1.3 实验方法

1.3.1 羧甲基淀粉制备方法 采用乙醇作溶剂,按一定的物料比例,将95%乙醇、氯乙酸、30%氢氧化钠溶液及玉米淀粉,依次加入反应器中,充分搅匀后移入恒温槽,继续搅拌,待物料升至反应温

度,保温反应.反应完成后加入盐酸、中和到 pH 7.0~8.0,过滤,用乙醇洗涤,加添加剂,在 70~80℃干燥,得到羧甲基淀粉产品.

1.3.2 羧甲基含量的分析 羧甲基淀粉中羧甲基团含量常用取代度(DS)表示. DS 是指每个脱水葡萄糖单位(AGU)中被取代羟基的平均数,用每个 AGU 对应的取代摩尔数表示. DS 越高,产品水溶性越好(溶胀快)、粘度越高^[5]. 测定羧甲基取代度的方法有酸洗法、灰化法、沉淀法、分光光度法、红外光谱法等等^[4]. 本研究采用灰化法.

1.3.3 羧甲基淀粉糊粘度测定、稠度及抗老化性观察 用 NDJ-1 型旋转粘度计在 25℃下测定含 CMS 2%的胶糊粘度. 在 50ml 烧杯中调含 CMS 4%的胶糊,观察其流动性,放置一定时间以其流动性变化来观察其抗老化情况.

2 结果与讨论

目的产品既要溶胀快(3min 左右溶解成糊)且有一定的粘度(大于 210~320cp),又要有一定的稠度(不流动)与抗老化性,而 DS 是隐性指标. 因此本文从粘度与稠度两项主要指标来考察氯乙酸用量、氢氧化钠用量、反应温度与反应时间等因素对反应结果的影响,并考察了相应的性能.

2.1 氢氧化钠用量的影响

在淀粉:氯乙酸=1:1 条件下,考察氯乙酸:氢氧化钠之摩尔比对产品粘度的影响,结果见表 1.

表 1 氯乙酸:氢氧化钠(摩尔比)对 CMS 粘度影响

序号	$(C_6H_{10}O_5)_n$:	$ClCH_2COOH$:	NaOH	粘度(cp)	DS
1	1	:	1	:	2.2	500	0.45
2	1	:	1	:	2.0	560	0.49
3	1	:	1	:	1.8	610	0.53
4	1	:	1	:	1.6	540	0.48
5	1	:	1	:	1.4	480	0.43

由表 1 数据可知: $ClCH_2COOH:NaOH=1:1.8$ 时较为理想,摩尔比过低或过高均导致粘度值下降. 这是由于 NaOH 在该反应中既是酸的中和剂,又是醚化反应的催化剂,且又能促使醚化剂水解,过低则量不足,过高则促进氯乙酸水解,降低醚化反应效率.

2.2 氯乙酸用量的影响

在确定 $ClCH_2COOH:NaOH=1:1.8$ 下,考察淀粉:氯乙酸的摩尔比对产品性能的影响,结果见表 2.

表 2 淀粉:氯乙酸(摩尔比)对 CMS 性能影响

序号	$(C_6H_{10}O_5)_n$:	$ClCH_2COOH$:	NaOH	DS	粘度(cp)	溶解及稠度情况
1	1	:	1	:	1.8	0.53	610	溶胀快、流动性强
2	1	:	0.8	:	1.44	0.44	490	溶胀快、流动性强
3	1	:	0.7	:	1.26	0.40	430	溶胀较快、流动性差
4	1	:	0.6	:	1.08	0.36	380	溶胀较快、不流动
5	1	:	0.5	:	0.90	0.31	310	溶胀慢、不流动、糊透明性差

实验表明氯乙酸用量的增加会使 DS 升高、产品溶胀速度加快、透明性增加、粘度升高,但糊的流动性亦增加;另外氯乙酸用量的增加亦会造成醚化效率下降,浪费氯乙酸。根据经济性,醚化效率、产品的性能符合要求等情况选定配料比为:淀粉:氯乙酸:氢氧化钠 = 1:0.6:1.08。

2.3 反应温度与反应时间的关系

在淀粉:氯乙酸:氢氧化钠 = 1:0.6:1.08, 达到相同的反应程度, 考察反应温度与反应时间的关系, 结果见表 3。

表 3 反应温度与反应时间的关系

温度/℃	10	15	20	25	35	45	55
时间/h	> 72	48	30	18	10	6	4

温度升高, 反应时间大幅度缩短, 但过高会发生糊化(< 55℃为宜), 且产品粘度会有所下降。

2.4 胶糊 pH 对粘度的影响

测定了 2% CMS 胶糊在不同 pH 值下的粘度值见表 4:

表 4 不同 pH 值下胶糊的粘度值

pH 值	4	6	7	8	9	10	12	14
粘度(cp)	195	220	341	380	350	300	230	215

发现在 pH 值为 8 左右时粘度最大, 偏酸性或偏碱性均不利于产品粘度的发挥, 尤其是酸性。这是由于酸性条件下产品变成了不溶于水的酸形式存在使粘度迅速下降; 碱性条件下由于 OH⁻ 对产品离子的排斥作用使高分子发生卷曲, 导致粘度下降, 产品使用时应注意该问题。

2.5 产品含盐量对粘度的影响

醚化反应过程中产生了 NaCl, 精制时洗涤, 洗涤的溶剂用量与洗涤次数会影响到产品的含盐量。因此作者考察了产品中含盐量对胶糊粘度的影响, 其结果见表 5。

表 5 产品含盐量对胶糊粘度的影响

NaCl 占 CMS 比率/%	0	1	3	5	7	9
粘度(cp)	480	400	350	320	270	260

结果表明: 随着含盐量的增加粘度迅速下降, 至一定程度下降减缓。这是由于 CMS 是高分子电解质, 在水溶液中受到盐类离子的排斥屏蔽影响使得 CMS 分子溶解伸展状态变差, 从而影响粘度。

2.6 添加剂用量对抗老化性影响

产品老化是指胶糊稠度的下降变稀状况。实验中发现: CMS 产品溶胀后, 会发生降解, 溶液变稀, 粘度下降, 所以我们采用添加添加剂来提高产品的抗老化性, 考察结果见表 6。

表 6 添加剂用量对胶糊抗老化性的影响

添加剂占 CMS 的比率 (%)	0	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5
抗老化情况(维持胶糊稠度符合要求时间 h)	1	6	12	36	> 60	> 60

上表数据表明:添加剂的加入明显改善胶糊的抗老化性。在添加量为1%左右即能满足产品施工的要求。淀粉糊出现老化现象,原因为淀粉自身降解,且通过羟基生成分子间氢键、重排、缔合发生沉淀。加入添加剂可以与CMS中的羧基或羟基形成氢键产生交联,使其自身与溶于水的淀粉分子共同形成网状结晶的多核络合物,降低淀粉分子间氢键的影响,同时添加剂具有杀菌作用,减缓其酶解,改善了抗老化性能。

3 结 语

(1)原料摩尔比为淀粉:氯乙酸:氢氧化钠=1:0.6:1.08时,合成的产品在溶胀时间、粘度、稠度及经济性等方面符合要求。

(2)反应时间随反应温度的升高而减少,考虑到加热,反应时间等因素,反应温度以控制在35℃左右为宜。

(3)产品中含盐会降低产品粘度,但同时会增加稠度,产品中含盐量应控制在1%以下;使用时应控制胶糊pH值在8左右。

(4)加入1%左右的添加剂可大大增强产品的抗老化性能。

参 考 文 献

- 1 武宗文.羧甲基淀粉生产应用现状及发展方向.郑州粮食学院学报,1998,19(2):82~86
- 2 聂王焰,周艺峰等.高取代度羧甲基淀粉的制备.现代化工,1997,(4):32~33
- 3 陈玲,杨连生等.制备羧甲基淀粉的研究.食品工业科技,1997,(2):9~12
- 4 张镜吾,吴达华.羧甲基淀粉钠的制备性质及应用.精细化工,1992,9(2):37~42
- 5 武宗文,崔国士等.高取代度羧甲基淀粉性能及应用研究.郑州粮食学院学报,1997,18(3):81~85

Preparation and studies on the properties of carboxymethyl starch

Zhu Aishi Lü Fuyin

(Hangzhou Institute of Applied Engineering, Hangzhou 310012)

Abstract Carboxymethyl starch was made from corn starch, chloroacetic acid and sodium hydroxide and with ethyl alcohol as solvent. The factors which affect the reaction are investigated and the paste properties are studied.

Key words carboxymethyl starch preparation properties