



## 高取代度阳离子淀粉合成反应动力学研究

刘泽华<sup>1,2</sup>, 双金玲<sup>1</sup>, 陈夫山<sup>1</sup>, 侯庆喜<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457;  
2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510641)

**摘要:** 研究了半干法制备高取代度阳离子淀粉的反应动力学过程, 讨论了不同温度、反应物料配比、催化剂用量等反应条件对淀粉醚化反应速率的影响。结果表明, 提高反应温度, 反应速率明显加快, 反应程度与体系黏度的变化并无直接关系, 淀粉阳离子化反应符合二级动力学的反应机理, 阳离子醚化反应的表观活化能  $E_a=76.5$  kJ/mol。醚化反应速率随着体系中醚化剂和催化剂浓度的增加而升高, 但副反应也逐渐加剧。

**关键词:** 阳离子淀粉; 反应动力学; 表观反应速率常数; 表观活化能

**中图分类号:** O636.1<sup>+</sup>2; TQ013.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-6510(2007)01-0001-04

## Study on the Synthesizing Kinetics of Cationic Starch with High Degree of Substitution

LIU Ze-hua<sup>1,2</sup>, SHUANG Jin-ling<sup>1</sup>, CHEN Fu-shan<sup>1</sup>, HOU Qing-xi<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin 300457, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** The synthesizing kinetics of cationic starch with high degree of substitution by half-dry process has been studied according to the degree of reaction or degree of substitution (*DS*). The influences of reaction conditions such as temperature, ratio of reacting mass and content of catalyst on the reaction rate have been discussed. The results show that the degree of reaction does not correlate directly with the viscosity of the reacting system. The reaction rate increases dramatically with the rising of reaction temperature, and the reactions follow the second-order reaction mechanism. The apparent activation energy achieved is 76.5 kJ/mol. The reaction rate also increases at higher concentration of ETA and catalyst while the side reactions aggravate gradually.

**Keywords:** cationic starch; kinetics; apparent rate constant of reaction; apparent activation energy

阳离子淀粉是由淀粉脱水葡萄糖单元中的羟基同阳离子醚化剂在碱催化作用下反应制得的一类重要的淀粉衍生物。高取代度阳离子淀粉具有高的正电荷密度、冷水可溶和生物降解等性质, 可广泛应用于造纸、黏合剂、化妆品、絮凝剂、印染、纺织、油田等行业<sup>[1-4]</sup>。

阳离子淀粉的合成方法很多, 一般包括溶剂法、湿法、干法和半干法。半干法是将淀粉与阳离子醚化剂、催化剂一起混合成含水 20%~30% 的淀粉料, 在

50~90℃反应完成, 具有干法反应的工艺简单、基本无三废、不必进行后处理等优点, 而且反应条件温和, 转化率高, 是目前淀粉改性方法的研究热点<sup>[5-8]</sup>。不过, 在高取代度阳离子淀粉制备过程中, 反应混合物要经历一个流动态到固态的迅速变化过程, 加之醚化剂开环反应放热, 极易使体系内部凝胶化, 在大规模生产中尤为突出, 这对产品的后处理及品质都会造成很大的影响。因此, 研究反应的动力学、热力学等数据及规律对于高取代度阳离子淀粉的合成具有重要的指导意义。

收稿日期: 2006-10-24

基金项目: 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室自然科学基金资助项目(200406)

作者简介: 刘泽华(1974—), 男, 河北沧州人, 副研究员, 博士。

本文采用半干法,研究淀粉在不同温度下阳离子化反应动力学过程,从而获得了相应反应条件下的表观反应速率常数 $k$ 和表观反应活化能 $E_a$ ,并考察了原料配比、催化剂用量等条件对反应的影响。

## 1 实验

### 1.1 药品及仪器

玉米淀粉,药用级,廊坊市淀粉厂; 1,2-环氧丙基三甲基氯化铵(ETA), $\geq 95\%$ ,东营国丰精细化工有限公司; 无水乙醇,AR,天津市北方天医化学试剂厂; NaOH,AR,天津市北方天医化学试剂厂。

IKA®-WERKE 电子搅拌器,德国; THCY-18Q 型高精度恒温水槽,宁波天恒仪器厂; FOSS TECATOR-10009557 凯氏定氮仪,瑞典; BROOKFIELD RVDV-II+ 旋转黏度计,美国。

### 1.2 合成方法

在 240 r/min 的转速搅拌下,向装有冷凝管和温度计的 250 mL 三口烧瓶中加入 93.5 g ETA、40 mL 去离子水,在高精度恒温水浴中加热至反应温度时,加入 100 g 淀粉和 10 mL 100 g/L 的 NaOH 水溶液,开始记录反应时间。为使温度保持稳定,淀粉和 NaOH 加入前也应加热至反应温度。不同反应时间下,分别从反应体系中移取 10 g 反应混合物,在无水乙醇中进行浸泡、充分洗涤、抽滤,重复 3 次后,于 75 °C 真空烘箱中干燥至恒重。

### 1.3 反应动力学

由于淀粉的最大取代度为 3 (即  $DS=3$ ),因此反应程度  $p$  可定义为

$$p = 1 - \frac{[ETA]}{[ETA]_0} = \frac{[StOH]_0}{[ETA]_0} DS \quad (1)$$

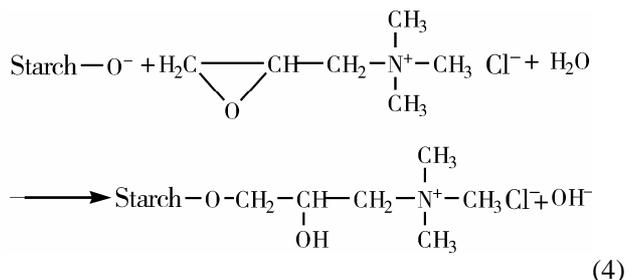
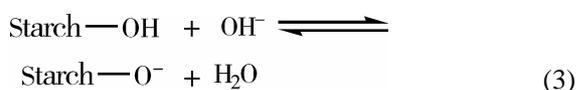
其中  $[ETA]$ 、 $[ETA]_0$  分别表示  $t$  时刻和起始醚化剂 ETA 的浓度,  $[StOH]_0$  表示起始淀粉的浓度,  $DS$  表示  $t$  时刻从反应体系取出样品的阳离子取代度。

$$DS = \frac{162N}{1400 - 151.5N} \quad (2)$$

其中  $N$  表示样品的含氮量 (%)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 淀粉阳离子化动力学方程<sup>[9,10]</sup>



由反应式 (3),平衡常数  $K$  可表示为

$$K = \frac{[StO^-][H_2O]}{[StOH][OH^-]} \quad (5)$$

进一步反应,根据反应式 (4),反应速率可表示为

$$\frac{d[St-ETA]}{dt} = k_1 [StO^-][ETA][H_2O] \quad (6)$$

将式 (5) 代入式 (6),得

$$\frac{d[St-ETA]}{dt} = k_1 K [StOH][ETA][OH^-] \quad (7)$$

由于 NaOH 作为催化剂,为简化求解,可以假设其浓度在反应过程中保持不变,因此式 (7) 可简化为

$$\frac{d[St-ETA]}{dt} = k_2 [StOH][ETA] \quad (8)$$

式中,  $k_1$ 、 $k_2$  均表示反应速率系数。

若以未反应的  $[ETA]$  表示,在  $StOH$  和  $ETA$  等摩尔比时,则可简化为

$$-\frac{d[ETA]}{dt} = k[ETA]^2 \quad (9)$$

其中,  $k$  为该反应的表观速率常数,  $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ 。积分得

$$\frac{1}{[ETA]} = kt + C \quad (C \text{ 为常数}) \quad (10)$$

将式 (1) 代入,并简化得

$$\frac{1}{1-p} = k[ETA]_0 t + 1 \quad (11)$$

### 2.2 反应条件对反应速率的影响

#### 2.2.1 反应温度的影响

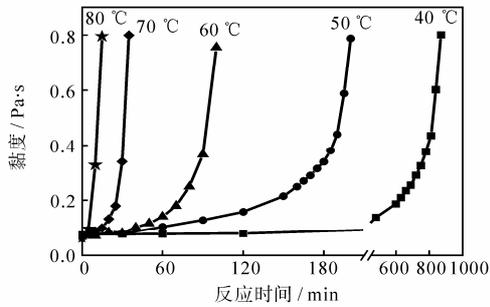
反应过程中体系的表观黏度变化如图 1。

当反应物混合初期,体系黏度很低,呈淡黄色乳状。随着反应的进行,体系黏度在某一阶段迅速变大直至体系固化,反应温度越高,突变开始的时间越早,突变过程也越短。例如在 40 °C 下反应,体系黏度直至 10 h 才开始明显变大,而 70 °C 条件下 20 min 开始变大,80 °C, 10 min 时黏度已经变得很大。对于温度较高条件下的反应 (>60 °C),固化后,体系内部出现严重的凝胶化现象。

不同反应温度下,不同反应时间时的取代度如图 2。

对比图 1 和图 2 可以看出,反应体系黏度并不能代

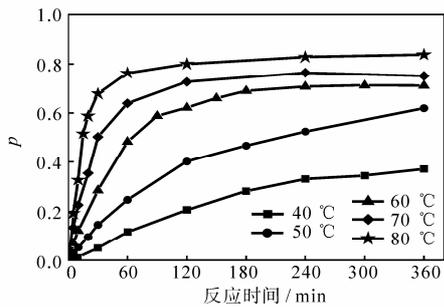
表取代度的变化,二者的变化趋势恰恰相反.反应初期,体系黏度虽然变化不大,但取代度却升高迅速;而反应后期,体系黏度迅速变大,而取代度却趋于平缓,延长反应时间,取代度变化不大,甚至出现降低.可见淀粉的醚化并不是造成体系黏度变化的主要因素,黏度变化主要是体系中的醚化剂、水等小分子向淀粉颗粒内部扩散造成的,而且温度越高,这种作用越明显.



$n(\text{St})/n(\text{ETA})=1/1$ , NaOH用量为淀粉质量分数的1%

图1 反应温度对体系黏度的影响

Fig.1 Effect of reaction temperature on the viscosity of reaction system



$n(\text{St})/n(\text{ETA})=1/1$ , NaOH用量为淀粉质量分数的1%,  $p=DS$

图2 反应温度对反应程度的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on the degree of reaction

从图2还可以看出,随着反应温度的提高,反应速度明显加快.在60 °C下反应6 h,反应程度只有0.3,而在80 °C下反应1 h,反应程度已达到0.8左右,并趋于反应平衡.相比而言,反应温度高,最终的取代度要稍高,这是由于阳离子试剂对淀粉颗粒的渗透程度不同造成的,因为淀粉颗粒包含晶区和非晶区,温度高有利于小分子试剂向晶区渗透.

按式(11)的动力学方程,将反应前期的 $1/(1-p)$ 对时间 $t$ 作图,如图3所示.可以发现,不同温度下的 $1/(1-p)$ 与 $t$ 呈直线关系,且相关系数均大于0.98,说明实验结果符合准二级动力学的反应机理(式(9)).

根据式(11),从直线的斜率可求得表观反应速率常数 $k$ .通常反应速率常数与绝对温度 $T$ 的关系遵循

Arrhenius方程:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12)$$

方程两边取自然对数得

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (13)$$

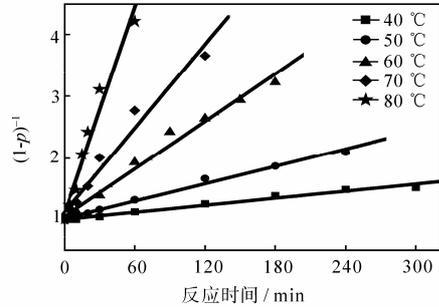


图3 不同反应温度下 $1/(1-p)$ 与 $t$ 的关系

Fig.3 Relation of  $1/(1-p)$  and  $t$  at different reaction temperature

将 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,如图4,可得线性关系曲线,斜率为 $-E_a/R$ ,由此可以得出,淀粉阳离子化反应的表现活化能 $E_a=76.5 \text{ kJ/mol}$ .

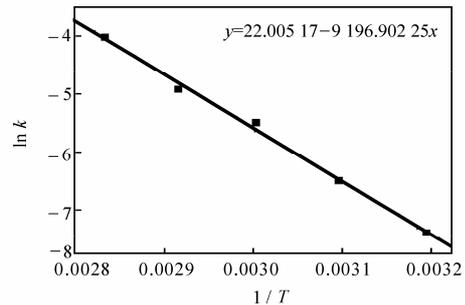
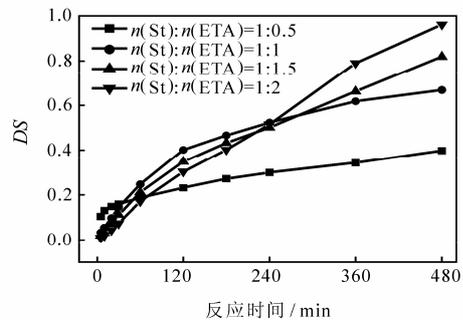


图4  $\ln k$ 与 $1/T$ 的线性拟合

Fig.4 Linear fit of  $\ln k$  and  $1/T$

### 2.2.2 反应物配比的影响

改变原料配比,即改变反应物的浓度,反应速率会发生变化.如图5所示,反应初期,情况看似反常,



反应温度 50 °C, NaOH 用量为淀粉质量分数的 1%

图5 不同原料比对取代度的影响

Fig.5 Effect of starch-ETA ratio on the DS

醚化剂ETA浓度越低,产品的取代度反而越高.这是因为刚刚开始反应时,主要发生在淀粉颗粒表面,此时ETA浓度的影响不大.体系中淀粉量不变,而催化剂的用量为淀粉质量分数的1%,因此体系中催化剂的相对浓度不同,ETA含量越低,体系中催化剂的浓度相对越高,反应速率越快.随着反应的进行,ETA浓度大,则取代度也越来越高.但是ETA的浓度越高,副反应的几率也变大,加之醚化剂对淀粉颗粒内部可及度的限制,反应效率越来越低,例如淀粉/ETA为1:0.5时,反应效率为79.6%,而淀粉/ETA为1:2时,反应效率仅为48.1%,数据见表1.

表1 淀粉/ETA配比对反应效率的影响

Tab.1 Effect of starch-ETA ratio on the reaction efficiency

$n(\text{St}): n(\text{ETA})$	1:0.5	1:1.0	1:1.5	1:2.0
反应效率 / %	79.6	66.9	54.6	48.1

2.2.3 催化剂用量的影响

催化剂用量对取代度的影响见图6.

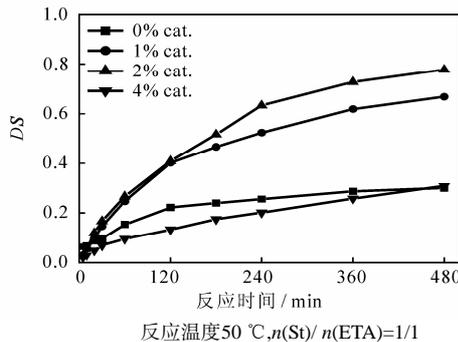
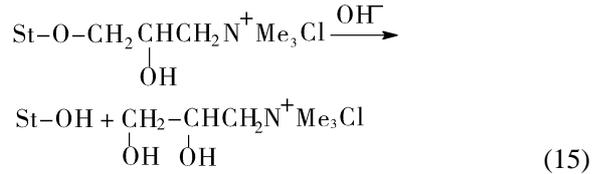
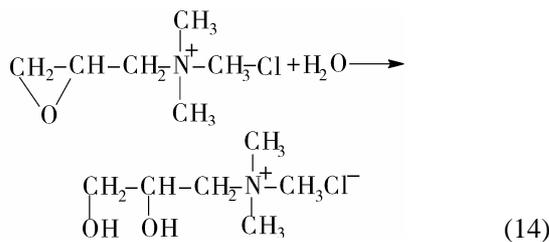


图6 催化剂用量对取代度的影响

Fig.6 Effect of dosage of catalyst on the DS

由图6可以发现,在0~2%范围内,反应速率随着催化剂用量的增加逐步提高,这是因为催化剂与淀粉反应生成了中间体(式(3)),降低了反应的活化能,从而使反应速率提高.但是催化剂用量为4%时,反应速率反而下降,甚至低于无催化剂的情况.其原因是催化剂NaOH在催化正反应的同时,对副反应(包括醚化剂的水解和阳离子淀粉醚键的水解)也具有催化作用<sup>[7]</sup>.其反应式如下:



3 结 语

通过研究淀粉与1,2-环氧丙基三甲基氯化铵反应过程可以得出:

(1) 反应程度与体系黏度的变化并无直接关系,黏度的变化主要是小分子向淀粉颗粒内部扩散造成的.

(2) 随着反应温度的提高,反应速率明显加快.淀粉阳离子化反应符合二级动力学的反应机理,阳离子醚化反应的表现活化能  $E_a=76.5 \text{ kJ/mol}$ .

(3) 醚化反应速率随着体系中醚化剂和催化剂浓度的增加而升高,但副反应也越来越明显,导致反应效率降低.

参 考 文 献:

- [1] 沈一丁,李勇进.高取代度阳离子淀粉的制备与应用[J].造纸化学品,2002(3):9—12.
- [2] 陈启杰,陈夫山,胡惠仁,等.高取代度阳离子淀粉的制备与应用[J].中国造纸,2004,23(1):9—13.
- [3] 陈启杰,王 萍,陈夫山.高取代度阳离子淀粉对废纸脱墨浆助留助滤的研究[J].中国造纸学报,2005,20(1):133—136.
- [4] 杨建洲,董旭飞,程芳玲.高取代度阳离子淀粉的水处理絮凝效果研究[J].陕西科技大学学报,2004,22(1):14—18.
- [5] 具本植,张淑芬,杨锦宗.干法制备高取代度阳离子淀粉的研究[J].精细化工,2000,17(3):167—169.
- [6] 陈启杰,陈夫山,王高升,等.半干法制备高取代度阳离子淀粉[J].造纸化学品,2004(1):24—27.
- [7] 杨建洲,董旭飞,王 雄,等.高取代度阳离子淀粉的制备研究[J].造纸化学品,2002(1):27—29.
- [8] Thomas Heinze, Vera Haack, Stephan Rensing. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization. 7. Preparation of Cationic 2-Hydroxypropyltrimethylammonium Chloride Starches[J]. Starch/ Stärke, 2004, 56(7): 288—296.
- [9] 董 琪,陈大俊.高直链淀粉的醋酸酯化反应动力学[J].化学世界,2004,12:635—637.
- [10] R Pieters, R A de Graaf, L P M Janssen. The kinetics of the homogeneous benzylation of potato starch in aqueous solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 51(4): 375—381.