

阳离子化淀粉的结构分析与性能表征方法

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 海洋环境工程学院, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 介绍了红外光谱、¹H NMR 光谱、¹³C NMR 光谱、空间排阻色谱-激光散射法、气相色谱、X 光散射、X 光衍射、显微镜等多种测试手段在阳离子化淀粉的官能团、取代度、区域选择性、相对分子质量、晶型和粒子形态等结构分析上的应用。并详细介绍了微分扫描热量测定和热重分析法在阳离子化淀粉溶胀温度、溶胀焓和热降解行为等性能表征上的应用。同时介绍了阳离子化淀粉应用性能表征的研究进展。

关键词: 阳离子化淀粉; 结构分析; 性能; 表征

中图分类号: Q539.1; O655.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2007)06-0940-03

Techniques for Characterization of Cationic Starches

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. College of Marine Environmental Engineering, Dalian Fisheries University, Dalian 116023, China)

Abstract: The applications of IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, size-exclusion chromatography-laser light scattering, GC, X-ray scattering, X-ray diffraction and microscopy to the structural analyses of functional groups, substitution degrees, regional selectivity, molar mass, crystalline and granular structure were introduced. The applications of differential scanning calorimetry, thermogravimetry-derivative thermogravimetry to the determinations of swelling temperature, swelling enthalpy and thermal degradation of cationic starches were also introduced. The research progress on the characterization of cationic starch was also discussed.

Key words: cationic starches; analysis of structures; properties; characterization

阳离子化淀粉是在造纸、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环境友好的淀粉衍生物。根据阳离子化功能基团的不同,可分为伯、仲、叔胺型、季铵型、铈及镧型,以叔胺型及季铵型阳离子化淀粉的应用最为普遍。近年来,除了醚化型即通常所指的阳离子淀粉外,酯化型及接枝共聚型阳离子淀粉也得到开发和应用。制备工艺不断改进,在湿法基础上发展起来的干法或半干法以其无需后处理,无环境污染,反应效率高,性能好而备受青睐。此外,阳离子化淀粉的性能在逐步提高,应用领域不断拓展,而且结构表征更加深入,使淀粉化学品的结构与性能之间的关系越来越清晰。为进一步提高阳离子化淀粉的应用性能,了解阳离子化淀粉结构及性能之间的关系非常重要,本文详细介绍了阳离子化淀粉在结构及性能表征方面的研究进展。

1 阳离子化淀粉的结构表征

红外光谱是表征阳离子化淀粉常用的方法,可以检测出淀粉及淀粉上引入的阳离子官能团。如 Grano^[1]对取代度为 0.2 的甜菜碱淀粉酯的红外光谱测定结果为: IR (cm⁻¹): 3 393 (br, —OH), 2 926 (s, —R), 1 756 (s, —CO), 1 490 和 1 478 (w, —>R), 1 412 (w, NMe), 1 256 和 1 201 (w, —CO₂—), 1 152 (m, —C—O—C—), 1 024 (m, —OH)。淀粉与 2-(二甲氨基)乙基异丁烯酸酯接枝共聚物的红外光谱显示出在 1 745 cm⁻¹和 2 678 cm⁻¹处的羧酸酯羰基峰和叔氨基峰^[2]。

¹H NMR 光谱和 ¹³C NMR 光谱在阳离子化淀粉表征上发挥的作用日益显著。2 羟丙基三甲基氯化铵淀粉的 ¹H NMR (D₂O, 60 °C): 3.5 (CH₃—N⁺), 3.7~4.60 (淀粉骨架和 CH₂—CH—CH₂), 5.6 (C₁H—

收稿日期: 2006-10-07; 修回日期: 2006-12-18

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目 (20525620)

作者简介: 张 敏 (1967-), 女, 辽宁鞍山人, 博士研究生; 通讯作者: 张淑芬, Tel: 0411-88993621,

E-mail: zhangshf@chem.dlut.edu.cn

starch), 5.9 ($C_1\text{H-starch}$)。 ^{13}C NMR (D_2O , 60 °C): 54.7 (CH_3-N^+), 60.9 (C_6), 65.5 ($\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$), 68.5 (CH_2-N^+), 70.6 ~ 80.7 (淀粉骨架和 $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$), 96.6 ($C_1\text{H-starch}$), 99.25 ($C_1\text{H-starch}$)^[3]。

醚化型和酯化型阳离子淀粉通常用取代度 (DS) 来表征淀粉的每个葡萄糖单元上以醚键或酯键相连的阳离子基团的平均数目。通常采用凯氏定氮法测定 DS, 时间较长, 样品一般需 5~10 g, 而采用元素分析或 ^1H NMR 谱, 则省时, 只需 10~20 mg 样品^[4]。元素分析即通过测定阳离子淀粉和原淀粉的氮含量来计算 DS。 ^1H NMR 谱是比较阳离子基团上的质子与葡萄糖异头质子 (一个质子) 的相对积分量来测定 DS^[4]。 Radosta^[5] 则将阳离子淀粉用三氟乙酸水解使糖苷键断裂后通过 ^{13}C NMR 谱确定取代度。

Heinze^[3] 通过 ^{13}C NMR 光谱确证了醚化型阳离子淀粉主要在淀粉的 C_2 位置发生取代, C_6 上的羟基实际上被取代得很少。 Goclik^[6] 则借助 GLC 测定阳离子淀粉的 DS 和淀粉阳离子化反应的区域选择性。 为了得到挥发性分析物, 样品需经过甲醇分解作用、N 脱烷基化作用、O 三甲硅烷基化作用、选择性水解、 NaBH_4 还原和 O 乙酰化作用。 气相色谱图可显示未取代、一、二、三和四取代的化合物所占的比率。 从这些摩尔分数计算出来的 DS 值与从元素分析或 NMR 得到的结果相当吻合。 而与元素分析相比, 该方法的优越性是无需纯品, 并且吗啉是比苯硫酚更好的 N 脱烷基化试剂。 经过甲醇分解作用、预甲基化作用和霍夫曼降解后可通过 GLC 测定淀粉阳离子化反应的区域选择性, 并证明了 C_2 位置最易被取代, 这主要是由于 C_2 位置受到相邻的缩醛的影响活性提高所致。 但 Grano^[1] 未能通过 ^{13}C NMR 光谱确定甜菜碱与淀粉酯化的位置, 原因是酯酰基峰分为两个等强峰 ($\delta 166.5$ 和 $\delta 166.0$) 而无法判断, 也表明 C_6 伯羟基的酯化活泼性并不比仲羟基高。

凝胶渗透色谱法 (GPC), 高效空间排阻色谱 - 多角激光散射法 (HPSEC - MALLS) 和空间排阻色谱 - 折射率或直角激光散射法等多种先进测试手段已用于阳离子化淀粉的结构表征上。 Radosta^[5] 等采用 HPSEC - MALLS 技术测得的由浆化法、半干法、糊化法和挤出法等不同衍生方法制备的阳离子淀粉的摩尔质量分布曲线, 可以清晰看出阳离子化过程都使淀粉发生降解, 衍生方法不同, 降解程度亦不同。 而甜菜碱淀粉酯及其水溶性和非水溶性部分经聚苯乙烯型交联共聚物柱上的色谱分析, 折射率或直角激光散射法两种测试方法都表明酯化了的水溶性甜菜碱淀粉酯的相对分子质量略低于未酯化的非水溶性部分^[1]。

光学显微镜、电子显微镜、X 光散射和 X 光衍射等可用来测定阳离子化淀粉的粒子形态和晶型。 Gruber^[7] 通过光学显微镜观察到接枝反应主要发生在易于接近、密度较低的淀粉颗粒的外层, 而不仅仅在表面上发生。 偏振光显微图像^[5] 显示浆化法阳离子淀粉的淀粉颗粒基本没被破坏, 而半干法产品则有一定的破坏。 至于糊化法和挤出法产品因淀粉颗粒结构完全被破坏了, 故通过偏光已无法检测。 此外, 广角 X 光散射也证明了干法阳离子化过程使部分淀粉的晶型结构受到了破坏。 X 光衍射证明了土豆淀粉及其浆化法和半干法制备的阳离子淀粉 ($\text{DS} = 0.10$) 都呈现 B 型衍射^[5], 玉米淀粉及其浆化法得到的阳离子淀粉都呈现 A 型衍射^[8], 说明了阳离子化主要在淀粉无定型颗粒上发生。

2 阳离子化淀粉的性能表征

阳离子化淀粉较原淀粉分散性高、水溶性好。 若阳离子淀粉中引入疏水基团, 水溶性会降低, 如 2 羟基 -3-(N,N 二甲基 N 十二烷基铵) 丙氧基淀粉冷水中不溶^[9]。 Radosta^[5] 发现阳离子淀粉水溶性易受衍生方法的影响, 挤出法产品呈显著的冷水溶解性, 半干法产品的冷水溶解性随 DS 的提高而增大, 糊化法产品在冷水中呈高溶胀性, 浆化法产品于冷水中不溶。 不同的衍生方法对淀粉颗粒结构的破坏程度不同是导致这些差异的主要原因, 若阳离子淀粉残留淀粉的颗粒结构, 在冷水中就会溶胀或部分溶解; 若淀粉颗粒结构完全被破坏, 则冷水溶解, 而各种衍生方法的产品均溶于热水。 不同的衍生方法也影响到阳离子淀粉的流变性。 由于阳离子化后相对分子质量都不同程度有所降低, 因此阳离子淀粉的粘度都低于原淀粉的粘度。 其中浆化法产品下降得最少, 糊化法产品的粘度降低得最多, 同时粘度还受到水溶性和取代度的影响。

通过热分析可表征阳离子淀粉的热降解行为, 同步 TG - DTG (热重分析法 - 衍生的热重分析法)^[8] 的测定结果显示阳离子直链淀粉 ($\text{DS} = 0.03$) 在 230 °C 就开始分解, 而直链淀粉则在 260 °C 才开始分解; 阳离子直链淀粉至 600 °C 时有 80% 的质量损失, 而直链淀粉则仅有 74% 的损失。 直链淀粉仅在

300 °C有一尖峰,说明此时失重显著,而阳离子直链淀粉随着温度的升高失重较平稳,并在 275 °C和 300 °C有双峰,表明阳离子直链淀粉中的阳离子化和未阳离子化淀粉同时降解的叠加结果。

微分扫描热量测定(DSC)可用于测定阳离子化淀粉的胶化焓、胶化温度及溶胀焓。浆化法和半干法两种工艺制备的不同取代度的 2-羟基-3-(N,N,N-三甲铵)丙氧基淀粉的 DSC测定结果表明无论浆化法还是半干法得到的阳离子化淀粉都使溶胀温度和溶胀焓有所降低,而且随着取代度的提高溶胀温度和溶胀焓都下降,尤其半干法产品降低得更显著,说明半干法使淀粉颗粒老化得更严重,同时表明带电淀粉颗粒更易于胶化。而糊化法和挤出法产品已不存在淀粉颗粒结构,故 DSC测定无任何效果。淀粉-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基-三甲基氯化铵-丙烯酰胺接枝共聚物的 DSC图呈现出随着接枝量的提高^[7],开始吸热时的温度明显下降,但完全胶化时的温度十分接近,而且 3 个样品的胶化热几乎相同,这表明接枝虽加速了淀粉的水合,但没有破坏淀粉颗粒,而且接枝使胶化速度下降了。

阳离子淀粉带有正电荷,对带有负电荷的物质具有很好的亲和力,因此广泛用作造纸工业的湿部添加剂、表面施胶剂和涂布粘合剂,纺织工业的纤维上浆剂,石油工业的降滤失剂和破乳剂,污水处理工业的絮凝剂等。近年来,阳离子化淀粉应用性能方面表征的研究也较多。Mohamed^[10-11]研究阳离子化淀粉对月桂酸铁的絮凝作用随氮含量的提高而增大,且顺序为伯<仲<叔<季胺型阳离子淀粉,而同种氨基类型,则接枝共聚型阳离子淀粉的絮凝效率高于醚化型阳离子淀粉。而阳离子化淀粉对阴离子染料的吸收性能则随氮含量的提高有一极大值,且接枝共聚型阳离子淀粉的吸收效率低于醚化型阳离子淀粉。Haack^[12]研究取代度接近 1 的阳离子淀粉对港口悬浮物的絮凝效果较好,而且支链淀粉含量较高的蜡质玉米淀粉的絮凝效果最好。具本植^[13]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^[14]在活性染料的无盐染色中应用阳离子淀粉预处理棉纤维,通过阳离子淀粉在棉纤维上的吸附作用降低棉纤维的电负性,可取得较好的染色效果,并且染色效果随着取代度的增加而提高。Maskasky^[15]以阳离子氧化淀粉作胶溶剂的感光乳剂,粘度降低,感光速度比凝胶作胶溶剂的感光速度高。Zhu^[16]研究发现交联阳离子淀粉对含羧基除草剂具有缓释作用。

3 小 结

阳离子化淀粉是功能强、适用范围广、环境友好的水溶性高分子化合物,但长期以来结构表征比较滞后,构性关系模糊,性能方面的一些不确定性得不到合理的解释及改进,一定程度上制约了阳离子化淀粉的开发与应用。借助先进测试手段进行表征,可深入了解阳离子化淀粉的性能与其结构间的关系,发现其变化规律,从而有助于阳离子化淀粉原料的筛选、生产工艺的选择、物理化学性质的预测、性能的改进、应用范围的扩大及使用效率的提高等。只有结构表征与制备及应用方面的研发同步发展,才能实现对阳离子化淀粉更有效的开发利用。

参考文献:

- [1] GRANO H, YLI-KAUHALUOMA J, SUORTTI T, et al [J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 41: 277 - 283
- [2] ZHANG L M, CHEN D Q [J]. Starch, 2001, 53: 311 - 316
- [3] HENZE T, HAACK V, RENSING S [J]. Starch, 2004, 56: 288 - 296
- [4] AYOUB A, BLAIR D C [J]. Starch, 2003, 55: 297 - 303
- [5] RADOSTA S, VORWERGW, EBERT A, et al [J]. Starch, 2004, 56: 277 - 287
- [6] GOCLIK V, MISCHNICK P [J]. Carbohydrate Research, 2003, 338: 733 - 741
- [7] GRUBER E, BOTHOR R, DARMSTADT [J]. Starch, 1998, 50: 257 - 264
- [8] AGGARWAL P, DOLLMORE D [J]. Thermochimica Acta, 1998, 324: 1 - 8
- [9] JONHED A, JÄRNSTRÖM L [J]. Starch, 2003, 55: 569 - 575
- [10] MOHAMED I K, AMAL A A [J]. Starch, 2001, 53: 84 - 89
- [11] MOHAMED I K, AMAL A A [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93: 227 - 234
- [12] HAACK V, HENZE T, OELMEYER G, et al [J]. Macromol Mater Eng, 2002, 287(8): 495 - 502
- [13] 具本植, 张淑芬, 杨锦宗. [J]. 化学研究与应用, 2001, 13(1): 59 - 62
- [14] ZHANG S F, MA W, JU B Z, et al [J]. Collocation Technology, 2005, 121: 183 - 186
- [15] MASKASKY J E, REED K J, SCACCA V P, et al [P]. US6090536, 2000 - 07 - 18
- [16] ZHU Z F, ZHUO R X [J]. Starch, 2000, 52: 58 - 63