

摘 要

羟乙基淀粉(HES)是一种半合成的水溶性多糖,其突出特点是醚键的稳定性高,受电解质和 pH 的影响小,能在较宽的 pH 条件下使用,因此被广泛应用于许多领域,但是它的稳定性差、易分层、透明性不高,并且合成时间较长。羧甲基淀粉(CMS)也是一种重要的淀粉衍生物,具有优良的水溶、粘结、膨胀和分散功能,但是它受电解质和 pH 的影响较大。因此,本课题拟通过对羟乙基淀粉二次改性得到性质优良的羧甲基-羟乙基复合变性淀粉,使两种淀粉的优点互补。

采用甲醇溶剂法工艺,将原料玉米淀粉在碱性条件下与 2-氯乙醇反应生成 HES;并在羟乙基化反应结束后,在该混合体系中补充溶剂甲醇,添加醚化剂氯乙酸,使之在碱性条件下反应生成羧甲基-羟乙基多元复合变性淀粉。为了缩短羟乙基化的反应时间,引入相转移催化剂(PTC),并从两种典型的相转移催化剂体系——季铵盐和聚乙二醇中选出催化活性最佳的催化剂。以羟乙基取代度(MS)为指标,以四正丁基溴化铵、四丁基氯化铵、四乙基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵四种季铵盐和分子量分别为 200、400、600、800 和 1000 的聚乙二醇为催化剂分别合成羟乙基淀粉,比较这几种季铵盐和聚乙二醇的催化活性。结果表明,在此反应中,季铵盐的催化活性较聚乙二醇高,其中四正丁基溴化铵(TBAB)是最佳 PTC。

在工艺优化过程中,以羟乙基化水用量、催化剂用量、2-氯乙醇用量、反应时间以及羧甲基化 NaOH 用量、氯乙酸用量等六个因素为变量,以羧甲基取代度(DS)和羟乙基摩尔取代度(MS)为试验指标,建立 $L_{25}(5^6)$ 正交试验,得出最佳工艺条件为:淀粉:催化剂:2-氯乙醇:NaOH:氯乙酸=25:0.75:10.0:8.0:10.5(W/W),羟乙基化反应时间为 6h,每 100 克淀粉中加水 36ml。根据最佳工艺条件制得的羟乙基-羧甲基淀粉 DS=0.3502, MS=0.2419。

此外,初步探讨了羟乙基化催化反应动力学。结果表明对反应物 2-氯乙醇 TBAB 催化合成羟乙基淀粉反应表现为一级反应,反应最佳温度是 45℃,反应活化能为 $372.035\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词:羧甲基-羟乙基淀粉,相转移催化,反应动力学

Abstract

Hydroxyethyl starch (HES) is a water soluble semisynthetic polysaccharide. Its outstanding advantage is the high stability of the ether linkage, and hardly be influenced by the electrolyte and the pH, and can be also used under a wide range of pH. These characteristics make it useful in many fields. However, its stability and transparency are so poor, and the synthesis of HES with a certain degree of hydroxyethyl molar substitution needs a comparably long period of time. Carboxymethyl starch(CMS) is also a kind of important starch derivatives and it has good functions of water-solubility, mucosity, swelling power and dispersion, whereas it is easily influenced by the electrolyte and the pH. For this, in this paper, hydroxyethyl starch is reshaped to get the carboxymethyl - hydroxyethyl starch, a kind of multiple modified starches, which has fine properties that belonged to both kinds of starches mentioned above.

The carboxymethyl hydroxyethyl starch was produced with maize starch by the wet process, which was prepared with 2-chlorine ethanol under alkaline conditions and then more methyl ethanol was added into this mixture and chloroacetic acid was additive directly in the condition of alkaline catalysis. In order to short the time of hydroxyethylation which reacts between the solidoid and the liquidoid, phase transfer catalyst is introduced. The best phase transfer catalyzer can be selected between two physical phase transfer catalyst systems: polyethylene glycol and quaternary ammonium salts. Taking DS and MS as the experiment index, the four quaternary ammonium salts—Tetrabutyl ammonium bromide(TBAB), Tetrabutyl ammonium Chloride, Tetraethyl ammonium Bromide and Cetyl trimethyl ammonium bromide and polyethylene glycol with molecular weights of 200, 400, 600, 800 and 1000 as phase transfer catalysts, hydroxyethyl starches are prepared. Compare these starches, the results indicated that the catalysis capability of quaternary ammonium salts were more predominant than polyethylene glycol, and the best phase transfer catalyzer was Tetrabutyl ammonium bromide(TBAB).

In the preparation, taking the dosage of water, the dosage of catalyst, the dosage of 2 - chlorine ethanol and reaction time in the process of hydroxyethylation, and the

dosage of NaOH and the dosage of chloroacetic acid in the process of carboxymethylation as the variables, DS and MS as the experiment index, and using $L_{25}(5^6)$ orthogonal experiment, we can obtain the following optimum processing conditions for preparation : starch: catalyst: 2-chlorine ethanol: NaOH: chloroacetic acid=25: 0.75: 10.0: 8.0: 10.5(W/W), the reaction time of hydroxyethylation is 6 hours, and 9ml water is added when a hundred of starch is used. The MS and DS of carboxymethyl hydroxyethyl starch which is made according to the optimum processing conditions are 0.3502 and 0.2419.

Furthermore, reaction kinetics was studied. The results indicated that phase-transfer catalysis reaction of TBAB may be viewed as a quasi-one order reaction and the best reaction temperature was 45°C.

Key word: carboxymethyl hydroxyethyl starch; phase transfer catalyze; reaction kinetics

独 创 性 声 明

本人声明,所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签 名: 龙燕青 日期: 2009年12月15日

学位论文使用授权书

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定,即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅。本人授权武汉理工大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或其他复制手段保存或汇编本学位论文。同时授权经武汉理工大学认可的国家有关机构或论文数据库使用或收录本学位论文,并向社会公众提供信息服务。

(保密的论文在解密后

应遵守此规定)

研究生(签名): 龙燕青 导师(签名): 张世凡 日期 2009年12月15日

前 言

淀粉是一种价格低廉、资源丰富、易于取得、应用广泛的可再生资源，然而天然淀粉因其结构和性能上的缺陷，在现代工业中的应用，特别是在新技术、新工艺、新设备采用的情况下是有限的。人们根据淀粉结构和理化性质开发淀粉变性技术，即运用物理、化学或酶等方法，对原淀粉进行处理，使其具有适合某种特殊用途的性质，这一过程称为淀粉变性，其产品称为变性淀粉。变性淀粉广泛应用于食品、医药、纺织、造纸、环保、建材、能源、冶金、石油、饲料、日化、农业等许多领域。羟乙基淀粉(hydroxyethyl starch,HES)^[1]是变性淀粉中的一种，目前主要用于造纸、纺织和医药工业。它是理想的表面施胶剂，能有效改善纸张的物理性能；它可用于纤维的经纱上浆及织物的永久抗皱整理或者用作纺织印花糊料^[2, 3]；羟乙基淀粉还可用作医药上的血浆填充剂^[4]。国外研究羟乙基淀粉的历史较长，已形成系列产品，以适应各种条件下造纸的要求，而我国对羟乙基淀粉的研究不多。因此，开发羟乙基淀粉在工业上的应用将具有十分重要的意义。

改性淀粉因其独特的性能，用途越来越广，是淀粉综合利用的新领域。但羟乙基淀粉作为单一改性淀粉在性能和应用方面还存在许多局限性，比如制备时间较长(一般16h-24h)，取代度低，而且其分散稳定性和透明性不够理想等。因此，需要引入催化剂提高羟乙基化的反应速率，并且对羟乙基淀粉进行二次改性，使其成为具有多元、复合功能的变性淀粉。本论文引入相转移催化剂制备羟乙基淀粉，缩短羟乙基化反应时间，并对其进行二次改性，得到透明性好、热稳定性高的羧甲基-羟乙基淀粉，扩大了应用范围。同时，研究了羟乙基化催化反应动力学，为工业生产提供理论基础和数据准备。

第 1 章 文献综述

1.1 改性淀粉

天然淀粉因结构和性能上的缺陷,限制了其应用范围。随着工业技术的不断提高,天然淀粉正一步步退出高新技术的舞台,取而代之的是结合淀粉的结构和理化性质,开发淀粉改性技术,生产出的具有更优良性质的改性淀粉。

改性淀粉有物理改性、酶法改性和化学改性三大类。其中,化学改性淀粉最重要、应用也最广泛^[5]。化学改性淀粉又分为醚化淀粉、氧化淀粉、酯化淀粉、阳离子淀粉、接枝淀粉等。改性淀粉在纺织、食品、造纸等多个工业部门有着广泛的应用^[6-7]。

目前应用较广、研究较多的改性淀粉是羟乙基淀粉和羧甲基淀粉。

1.1.1 羟乙基淀粉

1.1.1.1 羟乙基淀粉的制备

通常羟乙基淀粉是淀粉在碱性条件下与醚化剂(如:氯乙醇、环氧乙烷)发生反应生成的,即淀粉经过碱处理后生成淀粉离子,淀粉离子再与醚化剂进行亲核取代反应,最终得到产品羟乙基淀粉。在羟乙基化反应中,醚化剂不仅能与脱水葡萄糖单位中的 3 个羟基的任何一个起反应,还能与已取代的羟乙基起反应,形成氧乙烯支链。这种连锁反应的结果使得有大于 3 个分子的醚化剂与一个葡萄糖单元反应,从而得到大于理论上最大取代度的表观取代度。因而羟乙基淀粉与磷酸酯,阳离子等许多变性淀粉不一样,要用摩尔取代度表述葡萄糖单元上羟基的平均数。

1) 水媒法制备羟乙基淀粉

水媒法是最常见的方法^[8],适用于制备低取代度的产品(摩尔取代度 $MS \leq 0.1$)。该方法一般是将淀粉配成质量浓度为 5%~45%的淀粉乳,加入重量为干淀粉质量的 5%~10%的盐类抑制淀粉溶胀,加入干淀粉质量 1%~2%的氢氧化钠作为催化剂,为避免局部碱液过浓导致淀粉糊化,将氢氧化钠配成为质量浓度为 5%的水溶液,缓慢滴加。在加入环氧乙烷前用氮气排空,反应常在 308~323K 进行。较高的温度会使淀粉颗粒膨胀,造成过滤困难;较低的温度则反应时间太长。反应结束后用酸中和,过滤除去盐和可溶性的有机副产品,干燥得

产品。水媒法的优点是反应温和, 安全性好, 比较经济, 淀粉能保持颗粒状态, 产品易于过滤、水洗, 可得纯度较高的产品; 缺点是反应时间较长, 因环氧乙烷在水介质中易水解成乙二醇使反应效率及取代度较低^[9], 而且易产生废水, 副反应多。

2) 干法制备羟乙基淀粉

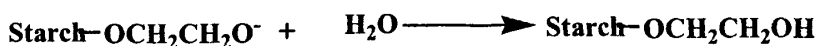
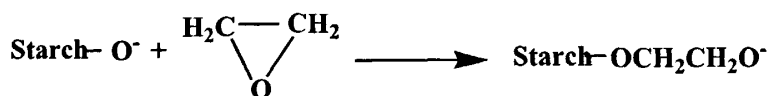
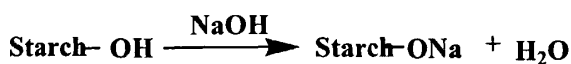
干法是指淀粉颗粒直接与环氧试剂的气固相反应。常用的催化剂有碱、磷酸盐、硫酸盐、羧酸盐、叔胺等。由于水媒法存在上面提到的一些缺点, 因此很早就有人建议进行气固相的羟乙基化反应。文献介绍的方法是将催化剂(NaOH)磨成粉末, 大小为 0.02~0.04 mm, 再与淀粉均匀混合, 淀粉含水量为 7%~15%, 水分过低, 则反应缓慢。反应前用氮气净化反应釜, 358K 时于 0.3MPa 下反应, 反应后再引入氮气, 并用干柠檬酸中和。曾有人对环氧乙烷在淀粉颗粒中的气固相反应进行了动力学方面的研究, 推导出一定温度下反应时间与反应速度、取代度、淀粉的水分含量之间的定量关系^[10], 这样可以通过控制反应时间获得所需的取代度的产品, 十分方便。也有其它气固相反应的报道: 如在搅拌振动流动床反应器中淀粉的羟乙基化反应, 可以在高温、高碱下进行。但是干法生产得到的产品往往存在不少杂质, 若要用于食品生产中, 则需要用 50%~90% 乙醇清洗, 并调 pH 值至 5.5~6.5, 然后过滤、洗涤、干燥得出无味、无嗅的产品。干法的优点是可以得到洁白粉状、取代度高的羟乙基淀粉, 缺点是环氧乙烷爆炸浓度极宽, 而且在高温、高压和碱催化剂条件下容易发生聚合反应, 所以目前很难工业化。

3) 溶媒法制备羟乙基淀粉

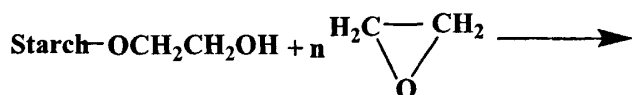
溶媒法是指淀粉在有机溶剂的介质中进行醚化反应。常用的有机溶剂有质子型的甲醇、乙醇和异丙醇等, 非质子型的苯、甲苯和丙酮等。溶媒法适于制备较高取代度的产品。

a 环氧乙烷作醚化剂

以环氧乙烷为醚化剂时, 淀粉与环氧乙烷的反应首先是淀粉在碱的作用下生成淀粉负离子, 淀粉负离子再与环氧乙烷进行亲核取代反应, 其反应机理为:



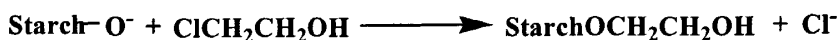
此外, 环氧乙烷还能与羟乙基继续反应:



具实验体方法是: 将淀粉分散在等量的含有占淀粉干基质量 3% 的氢氧化钠的异丙醇中, 加入环氧乙烷并将此混合物放入密闭容器中, 在 313~323K 温度下反应 16~24h。颗粒状产物用醋酸酸化, 过滤, 并用乙醇洗涤除去醋酸钠和低分子量的有机副产物, 干燥得最终产品。因环氧乙烷与空气混合易爆炸, 因此, 通入环氧乙烷前必须先通入氮气以排净反应器中的空气。

b 氯乙醇作醚化剂

羟乙基化反应中醚化剂除了环氧乙烷外, 也可用卤代醇代替。具体方法是将淀粉均匀分散于有机溶剂中, 用适量的氢氧化钠固体进行碱化处理后, 加入氯乙醇, 在温度低于 323K 的情况下反应 16~24 h, 最后将反应产物中和、过滤、洗涤、干燥制得成品。一般认为, 淀粉与氯乙醇的反应按如下过程进行^[11]:



1.1.1.2 羟乙基淀粉的应用

羟乙基淀粉的突出优点是醚键的稳定性高。在水解、氧化、交联、羧甲基化等化学反应过程中, 醚键不会断裂, 而且受电解质和 pH 的影响小, 能在较宽的 pH 条件下使用。这些特性使得它在许多领域中得到广泛应用。

在造纸工业中, 羟乙基淀粉因其糊化温度低, 常以颗粒形式用作配料添加剂, 使纸张强力增大。由于羟乙基压抑了淀粉分子间氢键, 使得羟乙基淀粉薄膜性质得到改善。它不仅成膜性好, 薄膜光滑、透明、易弯曲, 且没有微孔,

抗脂性好,因此,它能提高材料的光泽及对油脂类物质的抵抗性。而且羟乙基淀粉是非离子性的,能与大多数的胶液配方及涂层颜色相容。优良、连续的成膜性是羟乙基淀粉用于纸张上浆、具有良好抗油性的主要原因。因此,羟乙基淀粉特别适用于胶纸带、铜板纸类的施胶。

在纺织工业中,羟乙基淀粉应用于经纱上浆,其稳定性确保了上浆的均匀性,从而提高了织造的效率。与合成的上浆剂不一样,羟乙基淀粉用一种简单的酶水解溶液处理就容易褪掉。羟乙基淀粉也适用于纺织品整理中,特别是永久抗皱整理^[12]。这种整理,突出的优点是羟乙基与热固体性树脂的高反应性,它给织物带来持久的手感变化。羟乙基淀粉良好的水溶性、糊液稳定性、强分散能力,高给色量、易洗除性等特性,很适宜做印花糊料。天津纺织学院研制出的 QYH-1 印花糊料^[13],可用作真丝、纯棉等织物的印花。此外,还有浙江省化工研究院研制的羟乙基淀粉印花糊料,适用于丝绸、化纤和织物。国外类似的糊料有荷兰 Solvitose 系列和德国的 VverdickngKI.100 等系列。

在医药方面,羟乙基淀粉可用作血浆体积增量剂^[14~16]及冻结或融化期间作为保护血细胞的介质^[17]。它增容的机理是:羟乙基淀粉输入人体后,有血清 α 淀粉酶不断降解,平均分子量下降,当一些颗粒的分子量小于 70000 时,很快经肾小球滤过膜排出。目前欧洲应用最广泛的一种血浆名为“贺斯”的羟乙基淀粉^[18],它与右旋糖酐和 706 代血浆相比,贺斯的疗效更佳。至于作为冷冻血细胞的保护剂,则是由于羟乙基淀粉处于血细胞外面起保护作用,易于洗掉^[19]。

在石油工业中,羟乙基淀粉可以代替羟乙基纤维素,是一种新发展起来的钻井液添加剂,在饱和盐水降解液、淡水降解液和人工海水降解液中均具有优异的降失水性能,并具有良好的抗钙、抗镁能力。将羟乙基淀粉阳离子化制得的复合变性淀粉在絮凝、破乳方面具有优异的性能,可以作为污水处理剂,原油破乳剂^[10]。

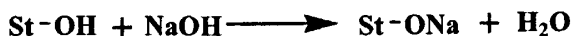
羟乙基淀粉还可以部分代替价格昂贵的羟乙基纤维素用做涂料增稠剂,不但能使涂料增稠,同时还能赋予涂料优异的流变性。

1.1.2 羧甲基淀粉

1.1.2.1 羧甲基淀粉的制备

羧甲基淀粉是把淀粉均匀分散在有机溶剂和水的混合液中,经过碱处理使之在没有糊化之前,或者在搅拌成高浓度的糊液时,与一氯乙酸反应而得,利

用淀粉分子葡萄糖残基上的第六、第二和第三碳原子上的羟基所具有的醚化反应能力，使淀粉和氯乙酸在氢氧化钠的碱性环境条件下发生双分子亲核取代反应，将羧甲基阴离子引入淀粉分子。在碱处理过程中，氢氧化钠与淀粉中羟基形成的活性中心越多，羧甲基淀粉取代效果越好，一氯乙酸利用率越高。其反应式如下^[20]：

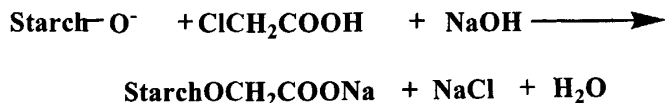


除主反应外还可与NaOH发生如下副反应：

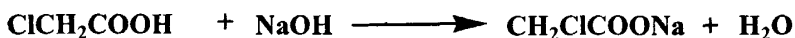


羧甲基淀粉的合成工艺有三种：干法、半干法和湿法。半干法和干法很少或几乎不使用溶剂，因此成本低。但合成反应在固相体系中进行，试剂小分子很难渗透到淀粉颗粒内部，所以产品的取代度一般较低。并且，取代基仅分布于颗粒表面，致使溶解性较差或在溶液中有较多的不溶物。湿法反应有称溶剂法，是羧甲基淀粉合成的主要方法。它需要经过三步工艺：一是丝化反应。在丝化过程中，淀粉处在碱性介质中，碱溶剂中的小分子能渗透到淀粉颗粒内部，与结构单元上的羟基反应，生成淀粉钠盐。二是羧甲基化反应。丝化反应中的淀粉钠和氯乙酸在碱性条件下进行羧甲基化反应，生成羧甲基淀粉；在羧甲基化反应的同时，伴随着氯乙酸钠生成羟基乙酸钠的水解反应。三是羧甲基淀粉的精制。羧甲基淀粉的精制可根据不同的使用要求进行。一般精制过程是先用水中和，然后用醇-水混合溶液进行洗涤，除去反应所生成的氯化钠等不利物质。经固液分离后，在一定温度下干燥、粉碎，获得白色粉状的羧甲基淀粉。湿法反应所获得的羧甲基淀粉产品均匀性好，取代度高，但不足之处是在反应过程中好用大量的有机溶剂。在工业生产中，合理的生产工艺，首推湿法工艺。该法的反应如下^[21]：

主反应：



副反应：



1.1.2.2 羧甲基淀粉的应用

羧甲基淀粉为无毒无臭的白色或淡黄色粉末，亲水性强，透明度高，冻溶稳定性好，糊粘度高，而且成本较低，在许多工业部门都已得到应用^[22]。

羧甲基淀粉可用于食品工业中的增稠剂、稳定剂、保鲜剂和改良剂，改善产品性能，提高产品质量。用于面包和糕点加工，制成品具有优异的形状，色泽和味道，并能延长保存期。用于果酱、沙司、肉汁等食品中，可使其平滑、稠浓、透明。羧甲基淀粉稀释水溶液喷洒到肉制品、蔬菜、水果等食品表面可形成一种薄膜，能长期保持食品的鲜嫩，是很好的保鲜剂^[23]。

在纺织工业中可代替羧甲基纤维素(CMC)用于涤/棉等混纺纱的上浆剂，也可代替海藻酸钠与PVA相溶制成抗油性和抗水性的胶料用于印花糊料中^[24]。它黏高，粘和力强，成膜性好，浆膜柔韧，浆液渗透性好，能增强纤维间粘合力，分纱不易断头，也无起毛现象，适合织机高速化和织物高档化的需求，其退浆性也好，有优良亲水性和分散性，有利于后面的漂白及染色工艺。

高黏度的CMS可用作医药中的崩解剂，其效果是淀粉和CMS的数千倍，使用CMS的药物流动性好，用它能直接打片。还可用作血浆体积扩充剂，滋补型制剂的增稠剂，口服药物的悬浮剂和分散剂，膏药、软膏、药丸和片剂的基粒及粘合剂。

在造纸时加入CMS后可作稳定剂起增强粘结作用，使纸张光泽，改善纸张的印刷性能，并能提高增加纸张的抗压与破裂，抗褶皱破裂及耐磨助留滤作用等，可使涂布具有优良的均涂性和黏度稳定性。此外CMS用于造浆洗涤剂中，成本低，稳定性好。

CMS在洗涤剂中用作抗污垢再沉淀剂，对疏水性合成纤维织物的洗涤效果比CMC更好，且成本比CMC低。CMS除上述作用外，还可用作皮革的上光剂、着色剂，橡胶浆的稳定剂，泡沫灭火机的泡沫稳定剂，农药塑料中的分散剂、稳定剂和乳化剂，油漆脱膜剂，离子交换树脂和重金属的螯合剂以及种子包衣剂等行业中。

1.2 相转移催化

相转移催化反应是 20 世纪 60 年代后期出现的一项技术^[25-29]。相转移催化的方法，不需要特殊的仪器设备，也不需要价格昂贵的无水溶剂或非质子溶剂，并且反应条件温和，操作简便，副反应少，选择性高。利用相转移催化，能使许多在一般反应条件下反应速度很慢或不能进行的反应，大大提高反应速度而顺利进行。国内外研究已证明相转移催化在烃基化、亲核取代、消去以及氧化还原等各种类型的有机反应中，都有着广泛的应用。因此相转移催化方法在科研和化工生产中越来越受到重视，应用范围不断扩大，在有机合成中显露出重大的使用意义。

1.2.1 相转移催化剂的分类

相转移催化剂有两类^[30]：一类是表面活性剂，包括阳离子型的季铵盐 **a** 和季磷盐 **b** 及非离子型的聚环氧乙烷 **c**；另一类是大杂环化合物，包括冠醚 **d** 和双环氧氮杂穴状化合物 **e**。这五种相转移催化剂的基本结构如图 1-1 所示。

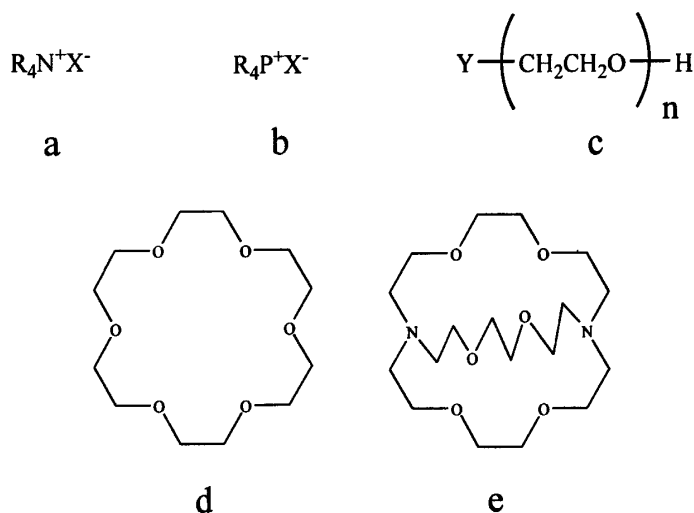


图 1-1 五种相转移催化剂基本结构

Fig.1-1 The basic structures of the five phase transfer catalyzers

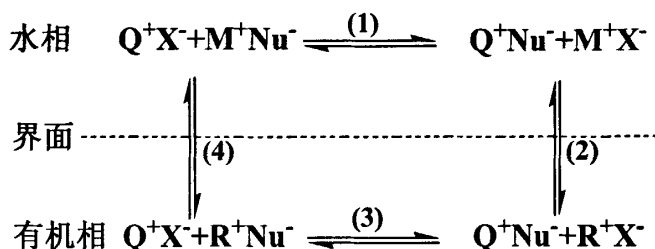
1.2.2 常用相转移催化反应机理

在互不相溶的两相之间进行反应，反应物之间难以充分的相互接触，反应不能发生或反应速度很慢。相转移催化剂(PTC)的作用就在于将分子水平上的化

学反应与宏观上相的概念联系在一起,PTC与反应物的相互反应产生中间体化合物,然后转入另一相中再次反应,通过PTC对反应机理的改变使得互不相溶的物相不再成为反应的障碍,从而可以取得满意的反应效果。最常用的相转移催化剂有季铵盐和聚乙二醇两种,其反应机理分别如下:

1) 季铵盐催化反应机理

有机合成中,常遇到非均相反应,通常是两个互不相溶的液相,水相中的 M^+Nu^- 与有机相中的 R^+X^- , 由于接触面小而反应缓慢,当加入 PTC 后。由于其亲脂性阳离子在水相与有机相中都有着一一定的溶解度, 它便与水相中的阴离子发生离子交换, 进入有机相, 再与 RX 反应生成产物 RNu 。其反应历程如下式:



其中, Q^+X^- 表示相转移催化剂, Q^+ 表示季铵盐离子, M^+Nu^- 表示溶于水的反应物, Nu^- 表示反应试剂中的亲核基团^[31]。

从上式可以看出, 除从反应(4)可得到产物外, 经反应(1)→(2)→(3)也得到产物, 而且相转移催化剂 Q^+X^- 还可以自动再生。这样, 使用极少的 Q^+X^- 即可获得大量产物。相转移催化剂实际上也是一种表面活性剂, 既溶于水相也溶于有机相, 这种过程实质上是一种萃取过程, 水相中相转移催化剂通过离子交换和扩散作用将 Nu^- 萃取进入有机相, 反应后, 催化剂的鎇阳离子又将底物离去基团 X^- 带回水相, 不断来回穿过界面, 将 Nu^- 萃取到有机相反应中心, 使反应连续进行。

季铵盐类 PTC 很多, 例如: 用于电解反应的四丁基溴化铵(TBAB)、四丁基硫酸氢铵(TBAS); 具有结构为 $(C_8\sim_{10}H_{17\sim_{21}})$, $N^+CH_3Cl^-$ 的季铵盐 A-1; 用于杂环反应和过渡金属配合物催化反应的四丁基氯化铵(TBAC)、三乙基苄基氯化铵(TEBA)等。

2) 聚乙二醇类催化反应机理

以聚乙二醇类(PEG)为相转移催化剂(PTC), 其催化机理是由于链节可以折迭成螺旋状并自由滑动的链, 如下所示^[32]:

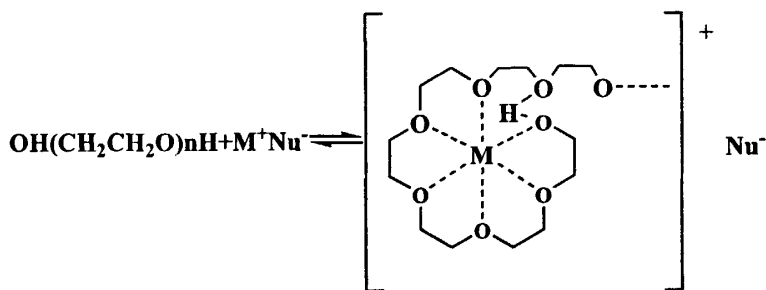


图 1-2 PEG 形成的螺旋状链

Fig.1-2 The helical chain of PEG

其中氧原子位于内侧，形成 7~8 个氧原子处于同一平面的假环状结构，而其余氧原子则弯伸于平面的一侧，与反应试剂的 M^+ 结合，生成伪有机阳离子，从而使亲核试剂 Nu^- 裸露，使之具有较高的反应活性，同时从水相转移至有机相中，形成目标产物。PEG 可分为 PEG200、PEG400、PEG600、PEG800 等，随着 PEG 相对分子质量的增大，PEG 与亲核试剂的结合能力有所提高，产物收率有所增加，催化作用更加明显。

1.2.3 相转移催化反应的影响因素

虽然影响相转移催化反应的因素较多，但主要决定的因素有催化剂、有机相溶剂、搅拌速度、水的浓度等。

1) 有机相中催化剂对反应的影响

在许多相转移催化反应中，当改变有机相时，会增加或减少催化剂阳离子在有机相的分配，从而影响在有机相中的反应速度。因而对于同一反应来说，选择不同的催化剂其反应速度的常数相差很大^[33]。

2) 催化剂用量对反应的影响

在相转移催化反应中，增加催化剂用量一般对反应速度有所提高，但多数反应的用量为反应物的 1~5% 摩尔。但也有随着催化剂用量的增加反应速率反而下降的^[34]。

3) 溶剂对催化反应的影响

无论有机反应物是固体还是液体，一般都需要溶剂。溶剂影响离子对的溶解度，以及由水相转移到有机相中的负离子是否被溶剂化。一般应采用对于离子对萃取能力强的溶剂，使离子对容易转移到有机相中，另外，还要求溶剂本身有一定的稳定性。

4) 搅拌速度对催化反应的影响

在有机合成反应中往往为了使反应物的均匀分散或使两相物质增加接触的机会，搅拌是必不可少的。在两相催化过程中，搅拌也是必须的。搅拌可以使水相的负离子和催化剂形成的离子对迅速向有机相转移，一般地反应速度随着搅拌速度的增加而提高，但当搅拌速度达到可以消除两相的浓度梯度的数值时，相转移催化反应不受搅拌速度的影响。

对于不同的反应，消除两相之间浓度梯度的最低搅拌速度是不同的，不同的作者研究结果见表 1-1。

表 1-1 消除两相之间浓度梯度的最低搅拌速度

Table 1-1 The lowest stirring speed for eliminating gradient between two phase

作者	最低搅拌速度 (rpm)
C.M.Starks ^[35, 36]	250
A.W.Herriott ^[32]	200
D.Landini ^[37, 38]	350

5) 水对催化反应的影响

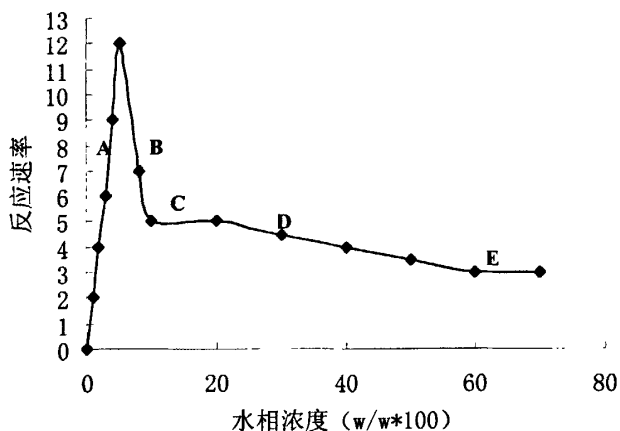


图 1-3 水对相转移催化反应的影响

Fig.1-3 Effect of different dosages of H₂O on Phase-transfer catalysis

在两相反应中，有时为使反应物溶解或离子化，需要加入少量的水，但是水量过多会降低反应物浓度而使反应速度下降。图 1-3 为固-液两相反应体系的

反应速率随水的含量变化的情况^[39]。随着反应物、催化剂、溶剂、反应温度的不同,变化曲线及最高峰的位置都会有所不同。由图 1-3 可见:

A 0~5%水的含量(相对于固体盐的质量),在绝对无水的条件下,反应速率为零,随着痕量水的加入,反应速率急剧上升,这是由于在绝对无水的情况下相转移催化剂 QX 不能与固体亲核试剂 MY 发生离子交换形成 QY,从而不能将亲核试剂中的阴离子带入有机相中,致使反应不能进行,而水可以通过溶解或水合的形式在亲核试剂表面形成一层水膜,增大表面积,克服晶格能,加快反应离子的传质速度,使反应速率加快。

B 约 5~10%水的含量,虽然在固体盐的表面形成水膜,加快参加反应的阴离子的传质速度,但同时由于水被带入到有机相中,亲核体的水合程度加大,反应活性急剧下降。

C 10~30%水的含量,反应速率几乎不能随水的加入而变化,无机盐仍以固体形式存在,有机相中的水处于饱和状态。

D 30~60%水的含量,随着水的加入,整个反应体系成为液-液两相体系,反应速率慢慢下降。

E 60~100%水的含量,已经有足够量的水使无机盐以均相的液态存在,阴离子完全水合。如果所用的催化剂水溶性较强,则催化剂在水相中的分布也增大,催化效果明显降低。

1.3 反应动力学

化学动力学研究浓度、压力、温度以及催化剂等因各种因素对反应速率的影响,还研究反应进行时要经过哪些步骤即所谓反应的机理。通过动力学的研究,可以知道如何控制反应条件,提高主反应速率的速率,以增加目标产物的产量;通过对反应速率的研究还可以为科研成果的工业化进行最优化设计和最优控制、为现有生产选择最适宜的操作条件。从催化剂的定义不难看出,催化作用实际上考虑的是反应速率,催化反应动力学就是要研究催化反应的速率与过程变量之间的关系。本文就是对相转移催化合成羟乙基淀粉过程中反应速率方程以及活化能进行研究。

1.3.1 反应速率与反应级数

不论机理是否知道,研究化学动力学问题总要从实验测定得出速率方程。

表示一化学反应的反应速率与浓度等参数间的关系式，或浓度与时间等参加间的关系式，称为化学反应的速率方程式，简称速率方程，或称为动力学方程。所谓速率方程的确定，就是确定动力学参数 k 和 n 。

表 1-2 各级反应的速率方程及其特征

Table 1-2 The reaction rate equation and characteristics of all levels reactions

级数	速率方程		特征	
	微分式	积分式	k 的单位	直线关系
0	$-\frac{dc_A}{dt} = kt$	$c_{A,0} - c_A = kt$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$c_A - t$
1	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt$	s^{-1}	$\ln c_A - t$
2	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$	$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = kt$	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{1}{c_A} - t$
3	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^3$	$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A,0}^2} \right) = kt$	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{1}{c_A^2} - t$
n	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$	$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right) = kt$	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} - t$

1.3.2 活化能

活化能是表征化学反应特征的一个重要参数，其物理意义可以解释为分子发生反应时需要越过一定的能垒。活化能的大小时反应难易程度的一种标志。活化能高，反应难以进行；活化能低，反应容易进行。

定量的表示 k 与 T 的关系式有著名的阿伦尼乌斯(Arrhenius S A)方程。其不定积分式为：

$$\ln k = -(E_a / RT) + \ln A$$

$$k = Ae^{-E_a / RT}$$

式中 A 为指前因子，单位与 k 相同。

若有一系列不同温度 T 下的速率常数 k 值，可作图 $\ln k - 1/T$ 图，应成一直线，由直线的斜率和截距可求得活化能 E_a 及指前因子 A 。

上述讨论时温度对反应速率影响的一般情况，但有时会遇到更为复杂的特殊情况，如下图所示。

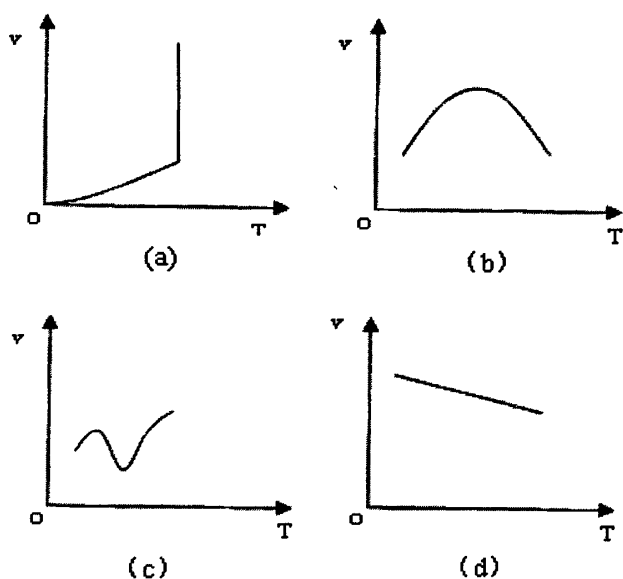


图 1-4 不同温度对反应速率的影响

Fig.1-4 Effect of different temperatures on reaction rate

(a) 表示爆炸反应，温度达到燃点是，反应速率突然增大。

(b) 酶催化反应，温度太高或者太低都不利于生物酶的活性；某些受吸附速率控制的多相催化反应，也有类似情况。

(c) 有的反应，如碳的氧化，可能由于温度升高时，副反应产生较大影响，而复杂化。

(d) 温度升高速率反而下降，如 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ 就属于这种情况。

1.4 本文研究的主要内容

羟乙基淀粉的突出优点是醚键的稳定性高。在水解、氧化、交联、羧甲基化等化学反应过程中，醚键不会断裂，而且受电解质和 pH 的影响小，能在较宽的 pH 条件下使用。这些特性使得其在许多领域中得到广泛应用。但是它的稳定

性差易分层、透明性不好尚需改善。羧甲基淀粉(CMS)具有优良的水溶、粘结、膨胀和分散功能。但是它的醚键不稳定,而且受电解质和 pH 的影响较大。为解决以上两种变性淀粉的不足,将羧甲基引入到羟乙基淀粉的分子上,以得到多元复合变性淀粉,使它们的优点得到互补,从而改善羟乙基淀粉的性质,扩大变性淀粉在工业上的应用范围。然而淀粉羟乙基化反应时间长,经济成本高,限制了淀粉的应用,故本课题引入相转移催化剂,意在缩短羟乙基化反应时间,同时对羟乙基化反应动力学进行研究,为工业生产提供数据。具体工作如下:

- 1、引入相转移催化剂制备羟乙基淀粉,并对其进行二次改性即羧甲基化,得到羧甲基羟乙基淀粉;
- 2、以羟乙基取代度为指标,比较各催化剂活性,得出最佳羟乙基化催化剂;
- 3、以最佳催化剂催化反应得到羧甲基-羟乙基淀粉,通过正交实验法考察反应物用量及反应时间等因素对产物的影响,得出最佳工艺条件;
- 4、研究相转移催化合成羟乙基淀粉反应动力学,得出反应速率方程、反应级数及活化能。

第 2 章 相转移催化剂的筛选

淀粉与氯乙醇的反应属于液固非均相反应，这是反应效率不高的原因之一。利用相转移催化技术(PTC)，可以将反应实体(淀粉负离子)从固相转移到液相中，从而与底物 2-氯乙醇接触发生反应，这将会减少醚化剂的用量并大大缩短反应时间，提高反应效率。

2.1 催化剂的种类及选择

相转移催化剂根据应用范围分为液-液 PTC、固-液 PTC、三相 PTC 和反相 PTC 等，

羟乙基化反应属于固液非均相亲核取代反应，因此选取固-液 PTC 作本实验的催化剂。固-液 PTC 有冠醚、叔胺、季铵盐、联氨、冠酯和穴位配体，考虑其稳定性、毒性和成本，选取季铵盐和聚乙二醇作为合成羟乙基淀粉的催化剂。

本实验以四正丁基溴化铵、四丁基氯化铵、四乙基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵四种典型的季铵盐和分子量分别为 200、400、600、800 和 1000 的聚乙二醇作为催化剂在相同的反应条件下合成羟乙基淀粉，同时以羟乙基取代度(MS)为指标，比较这几种季铵盐和聚乙二醇的催化活性，得出最佳 PTC。

2.2 实验材料和仪器

2.2.1 实验材料

表 2-1 合成原料及试剂

Table 2-1 Synthetic raw materials and reagents

名称	规格	产地
玉米淀粉	工业级	河北玉峰淀粉糖业集团有限公司
2-氯乙醇	AR	天津市光复精细化工研究所
氢氧化钠	AR	天津市风船化学试剂科技有限公司
甲醇	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯乙酸	AR	天津市光复精细化工研究所
盐酸	AR	武汉市中兴化工有限责任公司
四正丁基溴化铵	AR	国药集团化学试剂有限公司
四丁基氯化铵	CP	国药集团化学试剂有限公司
四乙基溴化铵	AR	国药集团化学试剂有限公司
十六烷基三甲基溴化铵	AR	国药集团化学试剂有限公司
PEG200	实验试剂	天津市大茂化学仪器供应站
PEG400	CP	国药集团化学试剂有限公司
PEG600	CP	天津石英钟厂霸州市化工分厂
PEG800	实验试剂	天津光复精细化工研究所
PEG1000	CP	国药集团化学试剂有限公司

2.2.2 主要仪器

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Instruments

名称	产地
HH-S 型水浴锅	巩义市英峪予华仪器厂
JJ-1 精密增力电动搅拌器	常州国华电器有限公司
DZ-1A 型电热恒温干燥箱	天津市泰斯特仪器有限公司
JA1003N 型电子天平	上海精密科学仪器有限公司

2.2.3 实验装置图

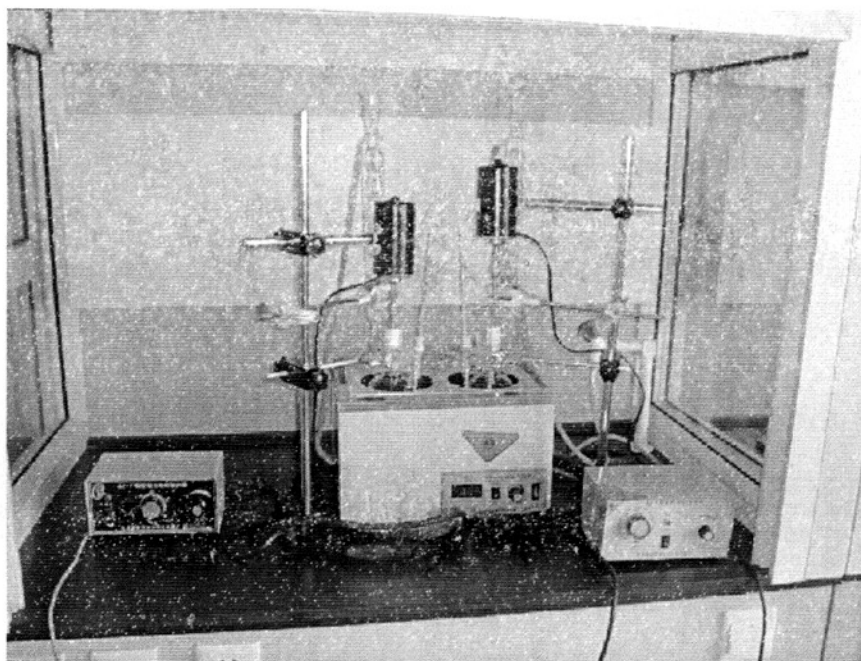


图 2-1 实验装置图

Fig. 2-1 Experimental setup

2.3 实验部分

2.3.1 制备原理和方法

1) 采用溶媒法以氯乙醇为醚化剂制备羟乙基淀粉

比较 2.3.1 中介绍的制备羟乙基淀粉的三种方法, 得出溶媒法是实验室制备羟乙基淀粉的最佳方法, 醚化剂选取氯乙醇, 既安全又易分离; 具体方法是将淀粉分散在含一定量水的有机溶剂中, 碱化处理后加入氯乙醇及催化剂, 温度在 323K 时反应 6~14h, 即生成 HES。反应方程如下:

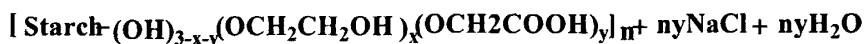
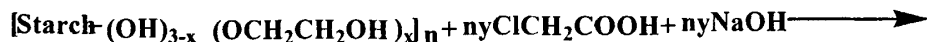
羟乙基化反应:



2) 采用湿法工艺进行羧甲基化

方法是将羟乙基反应生成的混合物直接加入氯乙酸在碱性催化下反应生成

了羧甲基-羟乙基复合变性淀粉。



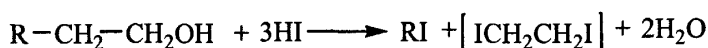
3) 总反应式如下:



2.3.2 羟乙基摩尔取代度的测定

2.3.2.1 原理

采用气相色谱法^[40-43], 以己二酸作催化剂, 羟乙基淀粉于高温密闭条件下被氢碘酸(HI)水解, 其羟乙基转化成碘乙烷, 以内标法定量分析产生的碘乙烷, 折算出其中羟乙基的含量, 即可计算得出其摩尔取代度。反应原理式如下^[44]:



MS 定义为碘乙烷克分子分数与淀粉中葡萄糖单元之比, 其值由(1)与(2)式计算得出。

$$\text{碘乙烷百分含量} = \frac{44.05 \times \text{碘乙烷质量}}{155.97 \times \text{样品质量}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{摩尔取代度} = \frac{\text{碘乙烷百分含量}}{(100 - \text{碘乙烷百分含量})} \times \frac{162.14}{44.05} \quad (2)$$

2.3.2.2 原料及仪器

(1) 实验材料

表 2-3 羟乙基取代度分析所需的原料及试剂

Table 2-3 The required raw materials and reagents for hydroxyethyl substitution degree analysis

名称	规格	产地
供试品 6%羟乙基淀粉注射液	130/0.4	德国
氢碘酸	AR	国药化学试剂有限公司
碘乙烷	AR	国药化学试剂有限公司
乙醇(95%)	AR	国药化学试剂有限公司
邻二甲苯	AR	天津科密欧化学试剂有限公司
甲苯	AR	天津市东丽区天大化学试剂厂

(2) 主要仪器设备

表 2-4 实验仪器

Table 2-4 Instruments

名称	产地
DZ-1A 型电热恒温干燥箱	天津市泰斯特仪器有限公司
AL104 型电子天平	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
HP6890 气相色谱仪	Agilent 公司; Agilent 色谱工作站
XYJ80-2 高速离心机	江苏省金坛市医疗仪器厂

定制的反应器：在高温条件下发生反应，该反应器能够保持较好的气密性。瓶身为不锈钢材料，瓶体内套为聚四氟乙烯材料。瓶盖正中设计一个针孔，便于取样，瓶身瓶盖为螺纹旋合。设计图见图 2-2。

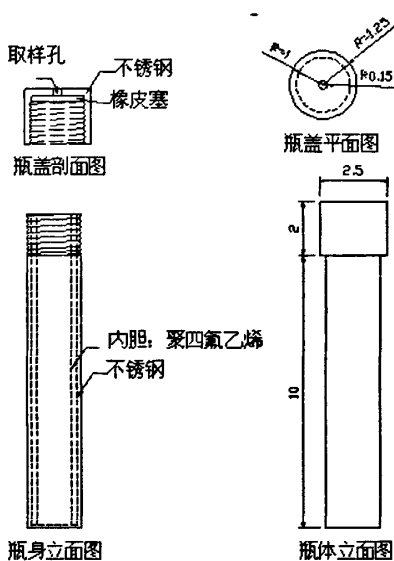


图 2-2 反应器设计图

Fig.2-2 Reactor design

2.3.2.3 实验方法

a 气相条件和系统适应性试验

色谱柱: HP-5(100%甲基硅酮; 30m×0.32mm, 膜厚 0.25 μ m), 检测器: 氢火焰离子化检测器(FID); 柱温: 起始温度 80 $^{\circ}$ C, 保持 2min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 110 $^{\circ}$ C, 保持 2min; 进样口温度: 180 $^{\circ}$ C; 检测器温度: 250 $^{\circ}$ C, 载气: N₂, 流速: 1ml/min 分流比: 50: 1。

b 内标液的制备

用移液管吸取甲苯溶液 1.0ml, 置 250ml 容量瓶中, 加邻二甲苯稀释至刻度, 摇匀, 即得内标液, 倒入带塞敞口瓶中待用。

c 对照品的制备

6%羟乙基淀粉注射液冷冻干燥后研磨成粉末。精确称量 100mg HES(干燥研磨好的粉末)于定制的反应器中, 加入己二酸约 200-250mg, 避光操作, 精密吸取内标液 2.0ml 及氢碘酸 5.0ml, 迅速密封, 称重。将反应器移置预热至 150 $^{\circ}$ C 的恒温干燥箱中, 反应 12h 后, 停止反应, 取出冷却, 再次称重, 检查有无泄露。将冷却至室温的反应器放入离心机中离心 10min(3000r/min)后, 通过反应器瓶盖中间的针孔, 抽取反应液于注射液瓶中, 再精密吸取上清液 100 μ L 于另一装有 1ml 邻二甲苯溶液的注射液瓶中, 塞紧, 摇匀, 待测。

d 试样的制备

将干燥好的产品准确称取 100mg 放入定制的反应器中，后面实验步骤同 c 对照品的制备一样。

e 分析步骤

分别精密吸取对照品溶液与试样溶液 2 μ L 进行测定，按照标准曲线法计算碘乙烷的含量。

2.3.3 实验方法及工艺流程

1) 实验步骤

将 25g 淀粉均匀分散于甲醇-水溶液中，投入适量的 NaOH 处理 30 分钟后，再按要求加入氯乙醇和催化剂，反应 12h 后得羟乙基淀粉；冷却后加入 70ml 甲醇和 10ml 蒸馏水，用适量的 NaOH 进行碱处理，最后加入氯乙酸反应 4 小时即可。产物趁热用布氏漏斗抽滤去除母液，用稀盐酸中和并经甲醇洗涤 2 次、50℃ 下干燥 6h 即得产品。

2) 工艺流程

实验工艺流程见图 2-3：

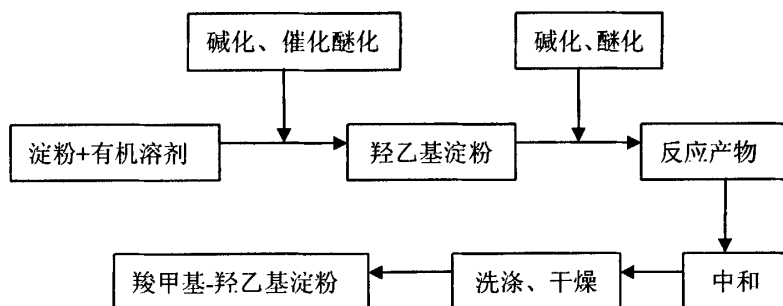


图 2-3 羧甲基-羟乙基淀粉制备流程图

Fig.2-3 Preparation flow chart of Carboxymethyl-hydroxyethyl starch

2.4 结果与讨论

按照上述合成方法分别以季铵盐和聚乙二醇为相转移催化剂合成羧甲基-羟乙基淀粉，考察其对反应产物取代度的影响，并根据取代度的大小选取在此反

应中活性最佳的催化剂。反应条件为：羟乙基化玉米淀粉 25.0g，甲醇 40ml，蒸馏水 10ml，NaOH5.0g，2-氯乙醇 10.0g，催化剂 0.5g；羧甲基化甲醇 70ml，蒸馏水 10ml，NaOH7.0g，氯乙酸 12.0g。

2. 4. 1 季铵盐类催化活性及分析

选取四正丁基溴化铵(TBAB)、四乙基溴化铵(TEAB)、四丁基氯化铵(TBAC)及十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)四种代表性季铵盐为催化剂，催化合成羧甲基-羟乙基淀粉，其产物羟乙基取代度分别如下表：

表 2-5 季铵盐催化产物 MS

Table 2-5 MS of starches catalyzed by Quaternary ammonium salt

季铵盐催化剂名称	MS
四正丁基溴化铵(TBAB)	0.339039
四乙基溴化铵(TEAB)	0.311001
四丁基氯化铵(TBAC)	0.312119
十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)	0.240572

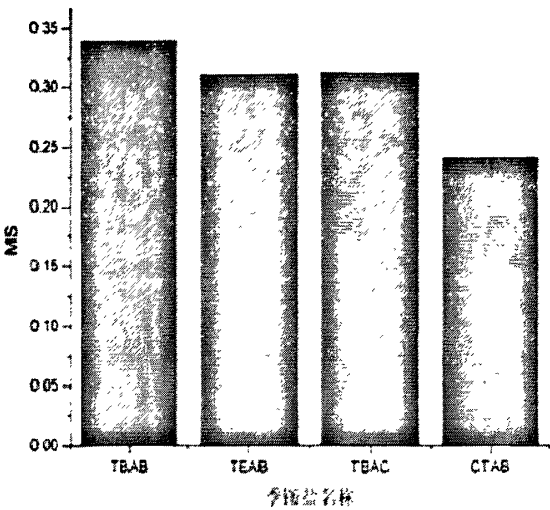


图 2-4 四种季铵盐作催化剂合成淀粉 MS

Fig.2-4 MS of starches catalyzed by quaternary ammonium salts

由表 2-5 和图 2-4 看出, 四种季铵盐催化剂的催化效果都比较理想。其中 TBAB 的催化活性最大, 而 TEAB 和 TBAC 作催化剂合成的淀粉羟乙基取代度也比较高, 这是由于它们的阳离子有对称结构, 正电荷被屏蔽得更严密, 形成的离子对 Q^+Y^- 在有机相中的分配系数更大, 催化效果比 CTAB 这种结构不对称的催化剂好得多, 这与 Herriott 和 Picker^[45] 的研究结果相符。从图中可以看出, TBAB 的催化活性比 TEAC 好一些, 这是由于含负离子 Br^- 的催化剂比含负离子 Cl^- 的催化剂更易于与亲和试剂结合^[46]; TEAB 比 TEAC 的活性略好, 说明季铵盐催化剂的催化活性随着碳原子的增多而变大, 但是对于具有对称结构的季铵盐这样的规律并不显著(尽管 TEAC 的碳原子小于 12, 但是依然有较理想的催化活性)。

2.4.2 聚乙二醇类催化剂活性及分析

选取分子量分别为 200、400、600、800 和 1000 的聚乙二醇为催化剂, 催化合成羧甲基-羟乙基淀粉, 其产物羟乙基取代度分别如下表:

表 2-6 聚乙二醇催化产物 MS

Table 2-6 MS of starches catalyzed by Polyethylene glycol

催化剂名称	MS
PEG200	0.187060
PEG400	0.323160
PEG600	0.244250
PEG800	0.193346
PEG1000	0.265347

由表 2-6 及图 2-5 可见, 聚乙二醇类催化剂分子量由 200 增大到 400, 催化剂活性逐渐升高达到最大, 由 400 到 800 时催化剂活性降低, 在分子量为 1000 时催化活性再次升高。其中 PEG400 催化活性最高, 这可能是由于 PEG400 形成更合适孔径的假环状结构与反应物阳离子结合, 使亲核阴离子更“裸露”些, 从而具有更高的反应活性^[47]。而当聚乙二醇分子量达到 1000 时, 可能分子链更柔软因此可以形成各种不同孔径的假环状结构, 从而使催化活性变高。

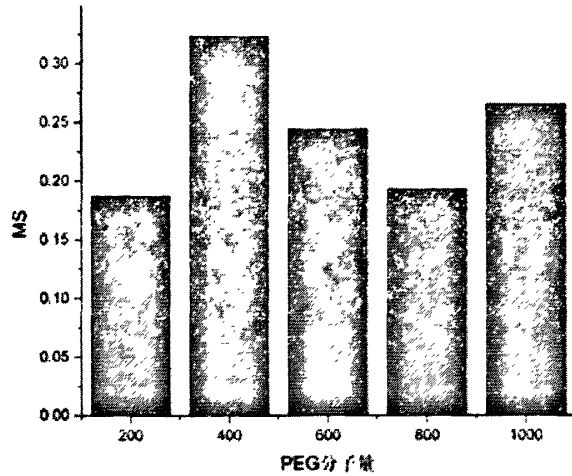


图 2-5 不同分子量的 PEG 催化合成淀粉 MS

Fig.2-5 MS of starches catalyzed by PEG of different molecular weight

2.5 小结

(1) 以季铵盐、聚乙二醇两类九种催化剂为羟乙基化相转移催化剂，采用溶媒法制备羟乙基淀粉，并对其进行羧甲基化得到羧甲基-羟乙基复合变性淀粉，考察相转移催化剂在此反应中的活性。

(2) 从合成的淀粉的羟乙基取代度大小可以看出，以甲醇为溶剂，季铵盐催化剂催化合成的淀粉的羟乙基取代度普遍比聚乙二醇催化合成的淀粉的羟乙基取代度要高，说明在此反应中，季铵盐的催化活性高一些。

(3) 从四种季铵盐催化剂催化合成的淀粉的羟乙基取代度大小可以看出，正四丁基溴化铵的催化活性最大，四乙基溴化铵、四丁基氯化铵次之，十六烷基三甲基溴化铵较差。

(4) 从五种不同分子量的聚乙二醇催化合成的淀粉的羟乙基取代度大小可以看出，分子量为 400 的聚乙二醇即 PEG400 催化活性较好，PEG1000 及 PEG600 次之，PEG800 及 PEG200 最差。

第 3 章 羧甲基-羟乙基淀粉催化合成工艺的优化

用一种化学试剂处理淀粉制得的单一变性淀粉虽然改进了天然淀粉的某些缺陷,但其本身也存在着不足之处,如羟乙基淀粉醚键稳定性高,在水解、氧化、交联、羧甲基化等化学反应过程中,醚键不会断裂,而且受电解质和 pH 的影响小,能在较宽的 pH 条件下使用,但分散稳定性和透明性不够理想等;羧甲基淀粉较天然淀粉糊粘度高、透明度高、冻融稳定性好,但羧甲基淀粉不耐酸、不耐盐等。用两种不同的化学试剂处理淀粉得到复合变性淀粉,既保存了单一变性淀粉的优良品质,又弥补了其不足。本章以玉米淀粉为原料,先用 2-氯乙醇进行羟乙基化,再用氯乙酸进行二次变性,得到羧甲基-羟乙基复合变性淀粉,以羧甲基取代度、羟乙基摩尔取代度为指标,分别研究羟乙基化反应中含水量、醚化剂 2-氯乙醇用量、催化剂用量、羟乙基化反应时间、羧甲基化反应中 NaOH 用量、氯乙酸用量对产物取代度的影响,并探讨了羧甲基-羟乙基复合变性淀粉具体的制备工艺及最佳工艺条件。

3.1 实验仪器和材料

3.1.1 主要原料和试剂

表 3-1 合成原料及试剂

Table 3-1 Synthetic raw materials and reagents

名称	规格	产地
玉米淀粉	工业级	河北玉峰淀粉糖业集团有限公司
2-氯乙醇	AR	天津市光复精细化工研究所
氢氧化钠	AR	天津市风船化学试剂科技有限公司
甲醇	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯乙酸	AR	天津市光复精细化工研究所
盐酸	AR	武汉市中兴化工有限责任公司
四正丁基溴化铵	AR	国药集团化学试剂有限公司

3.1.2 主要仪器

表 3-2 实验仪器

Table 3-2 Instruments

名称	产地
HH-S 型水浴锅	巩义市英峪予华仪器厂
JJ-1 精密增力电动搅拌器	常州国华电器有限公司
DZ-1A 型电热恒温干燥箱	天津市泰斯特仪器有限公司
JA1003N 型电子天平	上海精密科学仪器有限公司

3.2 羧甲基-羟乙基淀粉的制备

3.2.1 合成步骤

将 25g 淀粉均匀分散于甲醇-水溶液中，投入适量的 NaOH 处理 30 分钟后，再按要求加入氯乙醇和催化剂，反应 6-14h 后，冷却后加入适量的 NaOH 进行碱处理，最后加入氯乙酸反应 4 小时即可。产物趁热用布氏漏斗抽滤去除母液，用稀盐酸中和并经甲醇洗涤 2 次、50℃下干燥 6h 即得产品。

羟乙基-羧甲基复合变性淀粉与羟乙基单一变性淀粉相比，要求更好的水溶性、透明稳定性，而这两个指标主要取决于产品的取代程度，因此，本实验以羟乙基摩尔取代度(MS)和羧甲基取代度(DS)为试验指标，以羟乙基化水用量、催化剂用量、2-氯乙醇用量、反应时间以及羧甲基化 NaOH 用量、氯乙酸用量等六个因素为变量，建立 $L_{25}(5^6)$ 正交试验，得出最佳工艺条件。

3.2.2 羟乙基摩尔取代度的测定

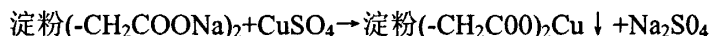
测定方法参照第二章中“2.3.2”节介绍的检测方法对产品的羟乙基摩尔取代度进行测定。

3.2.3 羧甲基取代度的测定

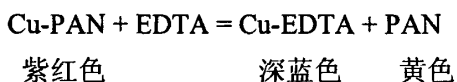
3.2.3.1 实验原理

在淀粉与一氯乙酸发生醚化反应过程中，淀粉的反应程度能够用平均每个脱水葡萄糖单位中羟基被取代的数量来表示，称为取代度(Degree of Substitution)，常用英文缩写DS表示。其传统的测定方法有灰化法、酸洗法、沉

淀法和分光光度法^[48-53]，这些方法适用于实验分析，但用于常规的工业生产性检验，则费用太高，且又浪费时间，采用铜盐络合滴定法测定羧甲基取代度。该方法最常用且精密度和准确度都很高。络合滴定的基本原理是羧甲基淀粉与硫酸铜反应生成铜盐沉淀物，其反应式为：



反应生成的羧甲基淀粉铜盐沉淀易于过滤，对其滤液可用EDTA(乙二胺四乙酸二钠盐)滴定过量的铜，以PAN(1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚)为指示剂指示滴定终点。 Cu^{2+} 与PAN络合物稳定性较好($\lg K=16$)，其颜色为紫红色， Cu^{2+} 与EDTA络合物更为稳定($\lg K=18.8$)，其颜色为深蓝色，当滴定到终点时，EDTA可以从Cu—PAN络合物中夺取 Cu^{2+} ，其反应式为：



终点前溶液中Cu-EDTA的蓝色与Cu-PAN的紫红色混合成蓝色，终点后溶液中Cu-EDTA的蓝色与PAN的黄色混合成绿色，因而终点颜色转变十分敏锐。

3.2.3.2 试剂和溶液的配制

试剂：

0.05mol/L CuSO_4 溶液的配制，称取12.48g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于小烧杯中，用去离子水将其溶解后转移至1升容量瓶中定容。

0.05mol/L EDTA溶液的配制：称取18.619g EDTA于小烧杯中，加入去离子水，微热，使之溶解后转移至1升容量瓶中定容。

PAN指示剂，配制成0.1%乙醇溶液。

95%乙醇溶液。

3.2.3.3 测定步骤

1.用电子天平准确称取0.5g试样于100ml小烧杯中，用1ml 95%乙醇将其润湿，然后加入50ml去离子水使其完全溶解。

2.将溶液转移至250ml容量瓶中，用移液管准确加入50.00ml CuSO_4 溶液，振荡后静置，然后用去离子水稀释至刻度线，摇匀后静置1h。

3.将容量瓶中溶液用中速滤纸进行过滤，滤液收集在干净烧杯中。

4.用移液管准确移取滤液50.00ml滤液于锥形瓶中，加入PAN指示剂1滴，用EDTA标准溶液进行滴定，使颜色由蓝紫色转变为绿色。

5.重复步骤4进行3次平行测定,求出滤液消耗EDTA溶液体积的平均值。

6.准确移取CuSO₄溶液10 ml于锥形瓶中,以PAN为指示剂,用EDTA滴定至溶液变绿色,平行测定后求出CuSO₄溶液消耗EDTA溶液体积的平均值。

3.2.3.4 反应取代度的计算

由EDTA对CuSO₄溶液与对滤液滴定时消耗体积之差,即可求出试样消耗的铜含量^[54],进而求出羧甲基官能团占试样重量的百分含量,其计算公式为:

$$A = \frac{c \times (v_0 - v_1) \times 2 \times 81 \times 100}{m \times V \times 1000}$$

A——羧甲基钠官能团占试样重量的百分含量, %

v₁——滴定滤液所消耗EDTA溶液的体积, ml

v₀——滴定硫酸铜溶液所消耗EDTA溶液的体积, ml

c——EDTA标准溶液的浓度, mol/L

m——称量固体样品的重量, g

V——吸取滤液体积与容量瓶容量之比值, 常用50/250。

根据羧甲基钠官能团占试样重量的百分含量,可按下式计算羧甲基淀粉的取代度:

$$DS = \frac{162A}{8100 - 80A}$$

3.2.4 产物表征

采用傅立叶红外光谱仪进行结构表征,取适量充分干燥的样品, KBr 压片法,扫描范围 800~4000 cm⁻¹。

3.3 实验设计及优化

在合成羟乙基—羧甲基淀粉的过程中,可能存在多个因素影响产品的取代度。如果对每个因素不同水平的相互搭配进行全面实验的话,常常是困难的甚至是不可能的。例如有 5 个因素,每个因素有 3 个水平,全面实验就要进行 35 = 243 次。这样会消耗大量人力、物力和时间。而正交实验设计是研究和处理多因素实验的一种科学方法,它利用正交表来安排实验^[55]。正交表具有“均衡分散,整齐可比”的特点,能在考察的范围内选出代表性强的少数试验,做到均

衡抽样，只要通过较少的试验次数得到较优的方案。因此，本实验采用正交试验考察多个因素对产品品质的影响，对试验结果进行级差分析，寻找最佳条件，从而优化合成工艺。

3.3.1 实验考察因素的选择

实验初期进行几组探索性实验，确定能成功合成该变性淀粉的可行性参数范围，保证在实验过程中，淀粉不会发生糊化，结块等现象。

羟乙基化反应中加水量(6-10)ml、醚化剂 2-氯乙醇用量(6-14) g、反应时间为(6-14)h；羧甲基化反应中 NaOH 用量(6-10)g、氯乙酸用量(6-12) g。由于已筛选出 TBAB 为催化剂，因此其用量可以作为考察的因素之一，根据文献数据，将催化剂用量控制在(0.25-1.25)g。

3.3.2 实验因素水平表

用正交试验选取最优反应条件，对可能影响产品指标的因素选定为六个，各因素中选取五个水平。根据选取的因素、水平列因素水平表，采用 $L_{25}(5^6)$ 正交试验，考察羟乙基化反应中含水量、醚化剂 2-氯乙醇用量、催化剂用量、反应时间、羧甲基化反应中 NaOH 用量、氯乙酸用量对产物取代度的影响。结果见表 3-3。

表 3-3 $L_{25}(5^6)$ 正交试验因素水平表

Table 3-3 Table of $L_{25}(5^6)$ orthogonal design

因素	水 /ml	TBAB /g	时间 /h	2-氯乙醇 /g	NaOH /g	氯乙酸 /g
符号	a	b	C	d	e	f
水平						
1#	a1(6)	b1(0.25)	c1(6)	d1(6)	e1(6)	f1(6.0)
2#	a2(7)	b2(0.50)	c2(8)	d2(8)	e2(7)	F2(7.5)
3#	a3(8)	b3(0.75)	c3(10)	d3(10)	e3(8)	F3(9.0)
4#	a4(9)	b4(1.00)	c4(12)	d4(12)	e4(9)	F4(10.5)
5#	a5(10)	b5(1.25)	c5(14)	d5(14)	e5(10)	f5(12.0)

根据因素、水平数，选取适当的正交试验表安排六个因素五个水平的试验，试验条件见表 3-4。

表 3-4 正交试验表

Table 3-4 $L_{25}(5^6)$ orthogonal experiment

列号 试验号	1	2	3	4	5	6	MS	DS
1#	a1	b1	c1	d1	e1	f1	0.2869	0.0498
2#	a1	b2	c2	d2	e2	f2	0.3015	0.1040
3#	a1	b3	c3	d3	e3	f3	0.2337	0.1832
4#	a1	b4	c4	d4	e4	f4	0.2795	0.2456
5#	a1	b5	c5	d5	e5	f5	0.2769	0.1166
6#	a2	b1	c2	d3	e4	f5	0.2768	0.1395
7#	a2	b2	c3	d4	e5	f1	0.2077	0.0792
8#	a2	b3	c4	d5	e1	f2	0.3333	0.0566
9#	a2	b4	c5	d1	e2	f3	0.2020	0.0792
10#	a2	b5	c1	d2	e3	f4	0.2998	0.1629
11#	a3	b1	c3	d5	e2	f4	0.2366	0.0670
12#	a3	b2	c4	d1	e3	f5	0.2628	0.0950
13#	a3	b3	c5	d2	e4	f1	0.3189	0.0567
14#	a3	b4	c1	d3	e5	f2	0.2049	0.0650
15#	a3	b5	c2	d4	e1	f3	0.2116	0.0400
16#	a4	b1	c4	d2	e5	f3	0.2293	0.0600
17#	a4	b2	c5	d3	e1	f4	0.3958	0.0531
18#	a4	b3	c1	d4	e2	f5	0.3583	0.0789
19#	a4	b4	c2	d5	e3	f1	0.2933	0.1401
20#	a4	b5	c3	d1	e4	f2	0.1945	0.0931
21#	a5	b1	c5	d4	e3	f2	0.2874	0.0682
22#	a5	b2	c1	d5	e4	f3	0.2096	0.1109
23#	a5	b3	c2	d1	e5	f4	0.2448	0.0984
24#	a5	b4	c3	d2	e1	f5	0.1654	0.1585
25#	a5	b5	c4	d3	e2	f1	0.2372	0.0514

根据上述正交试验方案表，进行各项试验。为减少试验中由于先后试验操作熟练的程度不均匀带来的误差干扰，试验的次序是随机决定的。

通过分析测试，得出试验条件下产品的取代度数据。从 25 批试验的数据出

发，利用正交表 3-5 来分析试验结果。

表 3-5 用正交表和级差分析法分析试验数据表

Table 3-5 Analysis of test data sheet

列号	1	2	3	4	5	6
因素	水	TBAB	时间	2-氯乙醇	NaOH	氯乙酸
符号	/ml	/g	/h	/g	/g	/g
水平	a	b	c	d	T	t
实验号						
I jx	1.3785	1.3170	1.3595	1.1910	1.3930	1.3440
II jx	1.3196	1.3774	1.3280	1.3149	1.3356	1.3216
III jx	1.2348	1.4890	1.0379	1.3484	1.3770	1.0862
IV jx	1.4712	1.1451	1.3421	1.3445	1.2793	1.4565
V jx	1.1444	1.2200	1.4810	1.3497	1.1636	1.3402
I jy	0.6992	0.3845	0.4675	0.4155	0.3580	0.3772
II jy	0.5174	0.4422	0.5220	0.5421	0.3805	0.3869
III jy	0.3237	0.4738	0.5810	0.4922	0.6494	0.4733
IV jy	0.4252	0.6884	0.5086	0.5119	0.6458	0.6270
V jy	0.4874	0.4640	0.3738	0.4912	0.4192	0.5885
kj	5	5	5	5	5	5
I jx/kj	0.27570	0.26340	0.27190	0.23820	0.27860	0.26880
II jx/kj	0.26392	0.27548	0.26560	0.26298	0.26712	0.26432
III jx/kj	0.24696	0.29780	0.20758	0.26968	0.27540	0.21724
IV jx/kj	0.29424	0.22902	0.26842	0.26890	0.25586	0.29130
V jx/kj	0.22888	0.24400	0.29620	0.26994	0.23272	0.26804
I jy/kj	0.13984	0.07690	0.09350	0.08310	0.07160	0.07544
II jy/kj	0.10348	0.08844	0.10440	0.10842	0.07610	0.07738
III jy/kj	0.06474	0.09476	0.11620	0.09844	0.12988	0.09466
IV jy/kj	0.08504	0.13768	0.10172	0.10238	0.12916	0.1254
V jy/kj	0.09748	0.09280	0.07476	0.09824	0.08384	0.11770
级差 Djx	0.06536	0.06878	0.08862	0.03174	0.04588	0.07406
级差 Djy	0.07510	0.06078	0.04144	0.02532	0.05828	0.04996

3.4 数据分析

上表显示,对于羟乙基摩尔取代度,第3列级差最大,表示该列的数值在试验范围内变化时,使试验指标数值的变化最大,即羟乙基化反应时间对产品羟乙基取代度影响最大。催化剂 TBAB、水和 2-氯乙醇的加入量的影响依次减小;而对于羧甲基取代度,第5列级差最大,表示 NaOH 加入量对羧甲基摩尔取代度影响最大,氯乙酸加入量的影响较小。

试验指标随各因素的变化趋势图及结果分析如下:

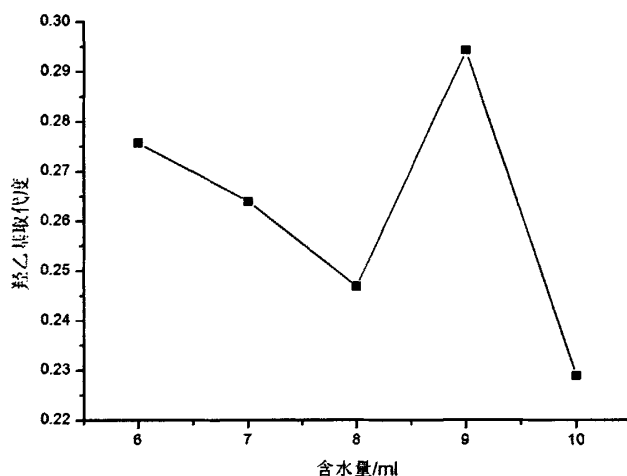


图 3-1 含水量对产品羟乙基摩尔取代度的影响

Fig.3-1 Effect of different dosages of H₂O on MS

由图 3-1 可见,当含水量由 6ml 增加到 8ml 时,产品羟乙基摩尔取代度 MS 呈下降趋势,且含水量为 8ml 时取代度最低。这是因为加入适量的水,淀粉适当溶胀,氯乙醇可以扩散到淀粉晶体中,加快反应的传质速率,而随着水量的增加,亲核体氯乙醇的水合程度加大,反应活性下降。当水量增加到 9ml 时 MS 达到最大,此后处于下降趋势。这可能是因为:水量较少时淀粉易糊化或反应不稳定,增加水量使反应处于稳定的体系,故 MS 增大;水量超过 9ml 时,催化剂在水相中的分布增大,催化效果下降。

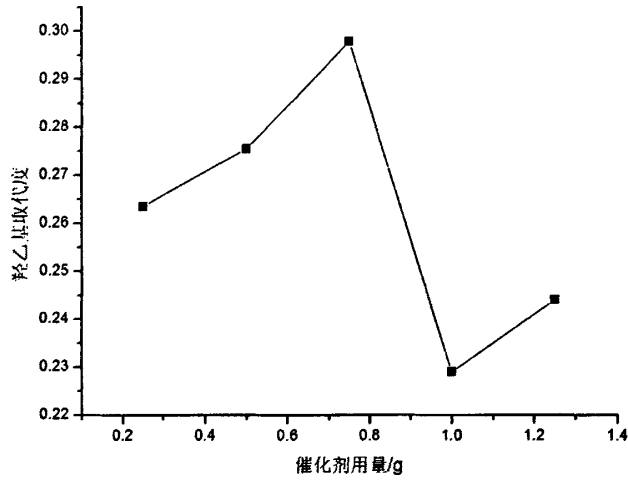


图 3-2 催化剂用量对产品羟乙基摩尔取代度的影响

Fig.3-2 Effect of different dosages of catalyzer on MS

由图 3-2 可见，起初淀粉 MS 随着催化剂 TBAB 用量的增加而升高，这与催化剂的催化原理相符，在相同的反应条件下增大反应物浓度，加快反应速率，使得反应效率得到提高。当 TBAB 用量为 0.75g 时羟乙基摩尔取代度 MS 达到最大，但随着 TBAB 加入量继续增加，MS 反而下降，可能是降解反应或其它副反应速率显著上升。当 TBAB 用量大于 10.0g 时，MS 小幅上升，可能此时副反应速率略有降低。

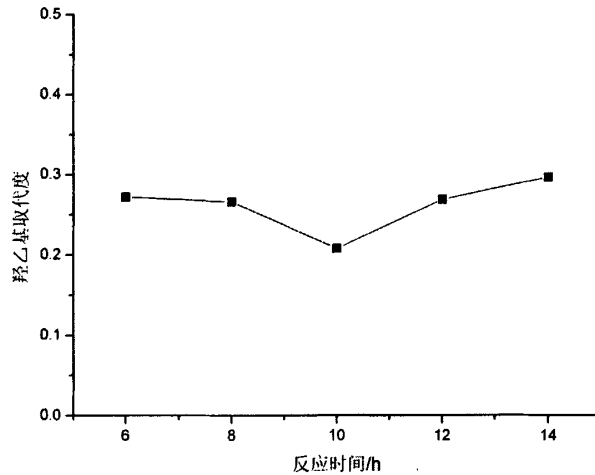


图 3-3 反应时间对产品羟乙基摩尔取代度的影响

Fig.3-3 Effect of different dosages of reaction time on MS

由图 3-3 可见,随着羟乙基化反应时间的延长,产品羟乙基取代度没有发生明显变化。当反应时间为 10h 时,取代度略有下降,之后继续延长反应时间,MS 整体呈现上升趋势。这可能是因为季铵盐的热稳定性不好,随着反应时间延长,TBAB 催化活性降低,取代度大小变化不明显,但是当反应时间达到 10h 之后,由于反应时间的延长,取代度又呈现上升趋势。因为反应时间为 6h 时 MS 与反应时间为 14h 的 MS 仅相差 0.02430,考虑经济性,将反应时间延长到 14h 并不值得推举,因此反应时间确定为 6h。

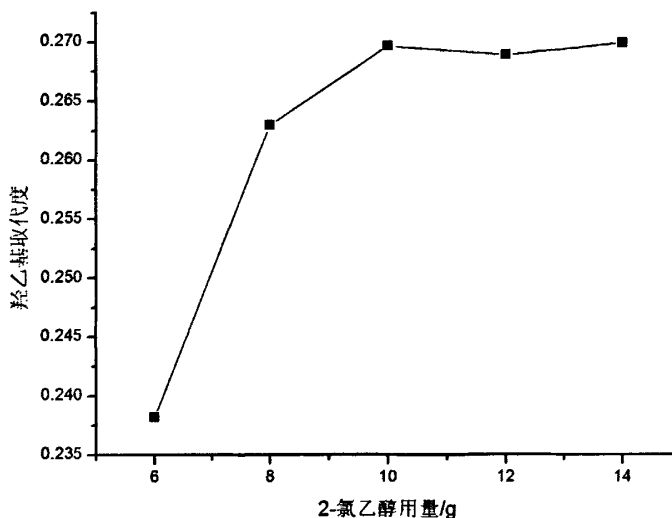


图 3-4 2-氯乙醇用量对产品羟乙基取代度的影响

Fig.3-4 Effect of different dosages of 2-chloroethanol on MS

由图 3-4 可见,2-氯乙醇用量对产品羟乙基取代度 MS 的影响没有其它三个因素显著,但同时可以很清楚地看出:随着 2-氯乙醇用量的增加,MS 不断增大,之后再增加 2-氯乙醇用量,取代度几乎不变。这主要是因为加大 2-氯乙醇使用量,可增大反应试剂向淀粉内部的扩散速度,增加反应试剂与活性基团的碰撞概率,当这种情况达到饱和之后,继续增加 2-氯乙醇用量,对反应效果基本没有影响。

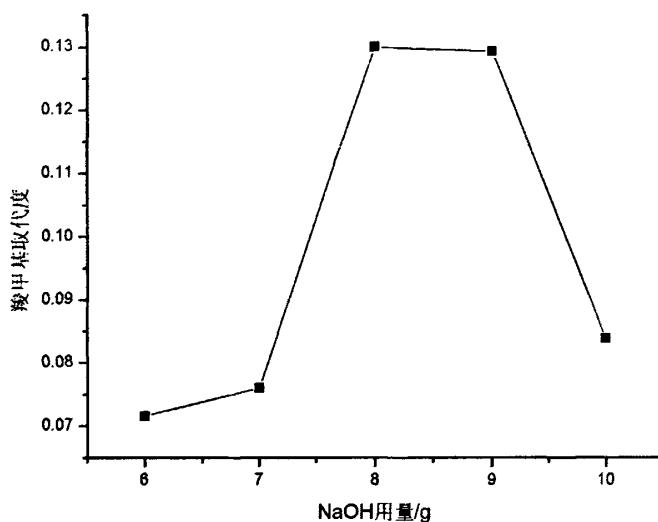


图 3-5 NaOH 用量对产品羧甲基取代度的影响

Fig3-5.Effect of different r dosages of NaOH on DS

图 3-5 可见,随着羧甲基化反应前预处理 NaOH 使用量的增加,碱处理淀粉生成的活性中心不断增加,羧甲基取代度不断上升,在用量为 8.0~10.0g 时基本不变,但当 NaOH 用量继续增加时,羧甲基取代度迅速下降,可能是因为此时 pH 过大可能导致淀粉糊化使反应无法正常进行;

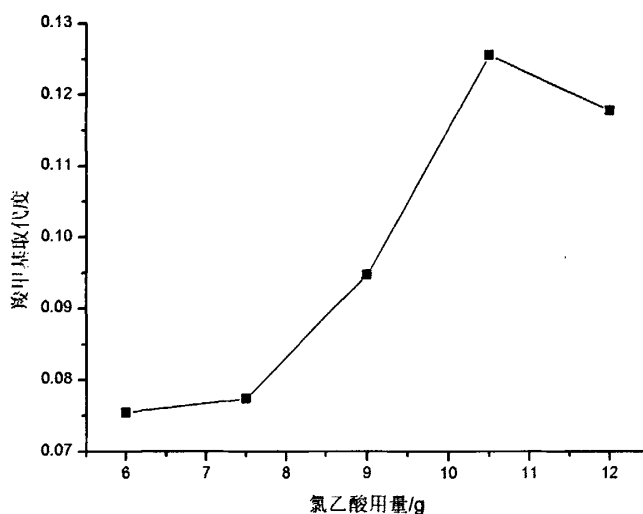


图 3-6 氯乙酸用量对产品羧甲基取代度的影响

Fig.3-6. Effect of different dosages of chloroacetic acid on DS

由图 3-6 可见,随着氯乙酸用量的增加,羧甲基取代度先上升后下降,当用量为 10.5g 时达到最大。这说明在一定范围内,氯乙酸用量的增加会使 DS 升高,产品溶胀速度加快,但用量继续增加酸度增加,不利于醚化反应的进行,反而使 DS 降低。

综上分析可得到:

当加水量为 $a_4=9.0\text{ml}$, 催化剂 TBAB 用量为 $b_3=0.75\text{g}$, 反应时间为 $c_1=6\text{h}$, 2-氯乙醇用量为 $d_3=10.0\text{g}$ 条件下得到较高的羟乙基摩尔取代度 MS 的羟乙基淀粉。

当预处理 NaOH 用量 $e_3=8.0\text{g}$, 氯乙酸用量为 $f_4=10.5\text{g}$ 时得到较高的羧甲基取代度 DS 的羧甲基-羟乙基复合变性淀粉。

3.5 验证实验

按正交实验选出的最佳条件组合进行平行重复实验,3 次平行实验所得产物的羟乙基和羧甲基取代度分别为 (1) 0.3499、0.2423, (2) 0.3504、0.2418 和 (3) 0.3503、0.2416。实验的重现性好,由此证明选出的较佳组合 $a_4\ b_3\ c_1\ d_3\ e_3\ f_4$ 是合理的。

3.6 FTIR 分析

图 3-7 为产物羧甲基-羟乙基淀粉的红外谱图。由图 3-7 可以看到,在 3410cm^{-1} 处为 -OH 的伸缩振动吸收峰,在 866, 758, 717cm^{-1} 处有 $-\text{CH}_2-$ 摇摆振动吸收峰,说明发生了羟乙基化反应;在 1650cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰和 2930cm^{-1} 处有 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰, 1080cm^{-1} 处有 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 伸缩振动吸收峰,说明发生了羧甲基化反应。

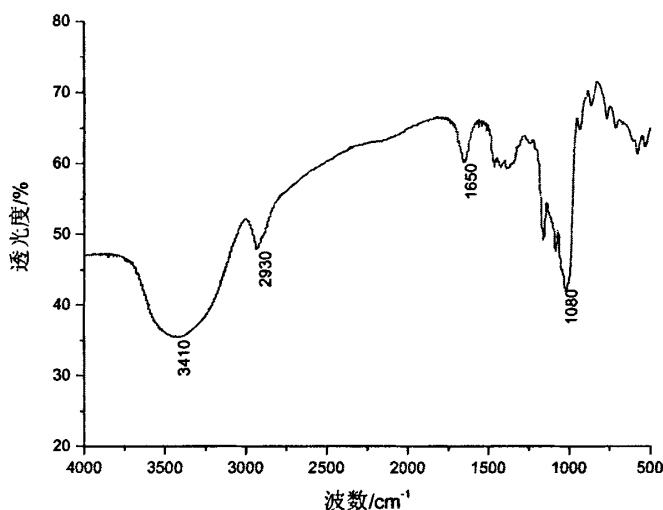


图 3-7 羧甲基-羟乙基淀粉红外谱图

Fig.3-7. IR spectra of carboxymethyl hydroxyethyl starch

3.7 小结

(1) 以 TBAB 为相转移催化剂, 采用溶媒法制备羟乙基淀粉, 并对其进行羧甲基化反应得到羧甲基-羟乙基复合变性淀粉。采用正交实验法, 考察羟乙基化反应中含水量、醚化剂 2-氯乙醇用量、催化剂用量、反应时间、羧甲基化反应中 NaOH 用量、氯乙酸用量对产物取代度的影响, 优化制备工艺。

(2) 通过正交实验的实验结果与极差分析可知, 羟乙基化反应时间对产品羟乙基取代度影响最大。催化剂 TBAB、水和 2-氯乙醇的加入量的影响依次减小; 而对于羧甲基取代度, NaOH 加入量对羧甲基摩尔取代度影响最大, 氯乙酸加入量的影响较小。

(3) 验证实验结果与正交实验结果重复性良好, 故羧甲基-羟乙基淀粉的最佳制备工艺条件为: 羟乙基化反应加水量为 9.0ml, 催化剂用量为 0.75g, 2-氯乙醇为 10.0g, 反应时间为 6h; 羧甲基化过程中, NaOH 用量为 8.0g, 氯乙酸用量为 10.5g。

(4) 通过红外表征, 证明确实发生了羧甲基化反应和羟乙基化反应。

第 4 章 相转移催化合成羟乙基淀粉反应动力学研究

催化反应是化学反应中非常重要的一类反应，在国民经济特别是农业、能源、医药、化学、环保等领域的现代技术中起着非常重要的作用^[56-59]。催化反应是有催化剂存在下的反应，这是它与一般化学反应的根本区别。使用催化剂的目的是加快化学反应的速率，催化反应在本质上是属于动力学的。因此，催化反应动力学是催化研究中的一个极其重要的内容。催化反应动力学除遵从化学动力学的一般原理外，有其自身的特殊性和动力学行为。

本文主要介绍了动力学理论的基础知识；对羟乙基化反应催化动力学方程进行了计算，得到了反应速率方程及反应活化能。

4.1 反应动力学理论

4.1.1 反应速率的定义及测量

若某化学反应的计量式为：



在研究化学动力学的过程中，为了方便经常采用指定反应物 A 的消耗速率，或指定生成物 X 的生成速率来表示反应进行的速率，即：

$$\text{A 的消耗速率 } v_A = -dc_A / dt \quad (4.2a)$$

$$\text{Z 的生成速率 } v_Z = dc_Z / dt \quad (4.2b)$$

4.1.2 化学速率方程

定义：表示反应速率与浓度等参数间关系，或表示浓度等参数与时间关系的方程是化学反应速率方程式，简称速率方程，或动力学方程。

不论机理是否知道，研究化学动力学问题总由实验测定得出速率方程。这不仅为了证实机理，也是研究反应速率的规律，寻找反应的实验条件所必需。由实验数据出的经验速率方程，一般也可写成幂乘积的形式：

$$v_A = -dc_A / dt = kc_A^{n_A} c_B^{n_B} \dots \quad (4.3)$$

4.1.3 反应速率常数

速率方程中的比例常数 k ，叫做反应速率常数。当温度一定，速率常数为一定值，与浓度无关。由(4.3)可以看出，当各有关浓度均为单位浓度时，速率常数代表此时的反应速率，即速率常数的属性是反应速率本身。同一温度下，比较几个反应的反应常数 k ，就可以大略知道它们的反应能力的大小， k 越大，则反应越快。

4.1.4 反应级数

式中各浓度的方次 n_A 和 n_B 等，分别称为反应组分 A 和 B 等的反应分级数。反应的总级数（简称反应级数） n 为各组分分级数的代数和，即：

$$n = n_A + n_B + \cdots \quad (4.4)$$

反应级数的大小表示浓度对反应速率影响的程度，级数越大，反应速率受浓度的影响越剧烈。

若某反应的速率与反应浓度的零次方成正比，该反应就叫零次反应。即：

$$v_A = kc_A^0 = k \quad (4.5)$$

若某反应的速率与反应浓度的一次方成正比，该反应就叫一次反应，即：

$$v_A = kc_A \quad (4.6)$$

若某反应的速率与反应浓度的二次方成正比，该反应就叫二次反应，即：

$$v_A = kc_A^2 \quad (4.7)$$

依次类推，若某反应的速率与反应浓度的 n 次方成正比，则叫做 n 次反应，即：

$$v_A = -dc_A / dt = kc_A^n \quad (4.8)$$

在反应速率方程中，动力学参数只有速率参数 k 和反应级数 n ，所以速率方程的确定，就是确定这两个参数。

4.1.5 速率方程的确定

原始动力学数据，即一定温度下的 c - t 数据，一般都列为表格，表明反应多长时间浓度变为若干。反应级数就是由这些 c - t 数据来求算。求级数的方法有很多，常用的有微分法、试差法和半衰期法，这里主要介绍一下常用的尝试法。尝试法也称为试差法。就是看某一化学反应的 c_A 与 t 之间的关系适合于哪一级数的动力学积分式，从而确定该反应的反应级数。尝试法又分为代入法和作图法。代入法就是将多组的 c_A 、 t 数据代入动力学积分式，看按哪一级数的积分式

计算出来的 k 为常数；作图法则是按表的直线关系，分别作 $\ln c_A$ - t 图和 n 为不同值时的 $1/c_{A,0}^{n-1}$ - t ，若成直线关系即表明该化学反应适用于这一动力学方程，从而确定反应级数。尝试法的优点是若一次选准级数，则代入时 k 值基本不变，作图时直线关系较好，而且可以求出 k 值；缺点是若初试不准，则需尝试多次，方法繁杂，而且数据范围不大时，不同级数往往难以区分。尝试法一般适用于整数级。

4.1.6 温度对反应速率的影响

以上我们讨论的重点是恒温下的速率方程，它的一般形式是

$$v_A = -dc_A / dt = kc_A^n \dots \quad (4.9)$$

式中速率常数 k 在一定温度下为一常数，温度改变， k 就要随之而改变。要研究温度对反应速率的影响，就是研究温度对速率常数 k 的影响也就是要找出 k 随温度变化的函数关系。这样，我们用前面的方法，由一定温度下的 c - t 数据求出级数和 k ，再有 k - T 关系求出各温度下不同的 k ，于是反应速率问题就基本上解决了。表示 k - T 关系的较准确的经验式，有著名的阿累尼乌斯(Arrhenius)方程：

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.10)$$

e 的指数的分子分母都是能量单位，所以指数项本身无量纲， E_a 是活化能， A 是指前因子，又称表观频率因子。将式(4.10)两边取对数后微分得到

$$\ln k = -(E_a / RT) + \ln A \quad (4.11)$$

此式表明 $\ln k$ 随温度的变化率与活化能 E_a 成正比。就是说活化能越高，则随温度的升高，反应速率增加得越快，即活化能越高，则反应速率对温度越敏感。所以若同时存在几个反应，则高温对活化能高的反应有利，低温对活化能低的反应有利，生产上往往利用这个道理来选择适宜温度加速主反应，抑制副反应。

4.1.7 活化能

化学反应一般总需要有一个活化的过程，也就是一个吸收足够能量以克服反应能峰的过程。在一般条件下，使分子活化的能量主要来源于分子的碰撞，这叫做热活化，此外还有光活化和电活化等。达到活化状态，或者爬上反应能峰所需吸收的能量就是活化能。

4.2 实验部分

4.2.1 主要原料和仪器

4.2.1.1 主要原料和试剂

表 4-1 合成原料及试剂

Table 4-1 Synthetic raw materials and reagents

名称	规格	产地
玉米淀粉	工业级	河北玉锋淀粉糖业集团有限公司
2-氯乙醇	AR	天津市光复精细化工研究所
氢氧化钠	AR	天津市风船化学试剂科技有限公司
甲醇	AR	天津博迪化工有限公司
氯乙酸	AR	天津市光复精细化工研究所
盐酸	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
四正丁基溴化铵(TBAB)	AR	国药集团化学试剂有限公司

4.2.1.2 主要仪器

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 Instruments

名称	产地
HH-S 型水浴锅	巩义市英峪予华仪器厂
JJ-1 精密增力电动搅拌器	常州国华电器有限公司
DZ-1A 型电热恒温干燥箱	天津市泰斯特仪器有限公司
JA1003N 型电子天平	上海精密科学仪器有限公司

4.2.2 实验方法

4.2.2.1 合成步骤

将 25.0g 玉米淀粉和 50ml80%的甲醇置于 250ml 三口瓶中,装上回流冷凝管,充分搅拌均匀,制成淀粉乳液,加入 5.0gNaOH 固体颗粒碱化,搅拌 30min 后,加入 0.75gTBAB,体系稳定 5min,然后加入 0.75gTBAB 及 10.0g2-氯乙醇,加

热反应一段时间。反应完毕对反应液进行抽滤、洗涤,重复多次并收集滤液,滤饼粉碎后在 50℃下真空干燥 6 小时,得白色粉末状固体。

4.2.2.2 产物分析

(1) 分析原理

由反应机理可知,反应生成羟乙基淀粉的同时产生了同等摩尔的 Cl^- ,忽略副反应等因素,通过求取反应后母液中 Cl^- 的浓度,即可得出反应掉的氯乙醇的浓度即 Δc ,在已知氯乙醇初始浓度 c_{A0} 的情况下进而得到结束反应时未参与反应的氯乙醇的浓度 c_A 。

(2) 分析方法

抽滤收集的滤液先以酚酞为指示剂,用稀硝酸中和至终点,然后将滤液倒入 1000ml 的容量瓶中,用蒸馏水加至刻度处,摇匀静置。用移液管取容量瓶中液体 2ml,加蒸馏水 48ml 稀释,以铬酸钾为指示剂 0.05mol/L 的硝酸银为标准液进行滴定,当液体由黄色变为砖红色,并在半分钟内不变色时,记录滴定消耗的硝酸银的体积 V 。

4.3 结果与讨论

4.3.1 反应机理探讨

淀粉与氯乙醇的反应是一个液固非均相反应,这是反应效率不高的原因之一。利用相转移催化技术(PTC),可以将反应实体(淀粉负离子)从固相转移到液相中,与底物氯乙醇接触而发生反应,这将会减少醚化剂的用量及大大缩短反应时间,提高反应效率。

一般认为,淀粉与氯乙醇的反应按如下过程进行:



此反应体系存在固、液两相。醇液中含有固体淀粉、已溶淀粉和反应生成的羟乙基淀粉。由于体系中既有固体淀粉又有已溶解的淀粉,因此羟乙基化反应可能发生在固体淀粉的表面或者液相中已溶解的淀粉分子上^[42]。而从上述反应机理看,反应的先决条件是碱处理剂 OH^- 首先进攻淀粉中葡萄糖单元中苷键的

氧原子,使淀粉分子开环,生成反应的必要条件—淀粉负离子。而要实现这一步,淀粉必须是游离的,否则整个反应很难发生,因此 2-氯乙醇与淀粉的反应应按液相机理进行。

由于淀粉在醇-水溶剂中溶解度很小,溶解扩散必然会影响化学反应的进行,因此总反应速率由溶解扩散和化学反应两个因素决定和控制。忽略副反应等因素,主要考虑生成羟乙基淀粉的反应,即上述式(2)。

4.3.2 溶解扩散过程分析

在羟乙基化反应的体系内,化学反应发生的先决条件是在醇液中有溶解的淀粉,淀粉颗粒表面在任一时刻皆是被醇液包裹的。由于淀粉在醇中溶解度很小,故在短时间内,固体淀粉与醇液接触的小范围内淀粉浓度可看作是定值^[43],但在反应体系内已溶淀粉的浓度受扩散作用影响,各处并不相同,因此固体淀粉溶解后,在醇液之中的扩散过程,亦对总反应速率有着重要影响。

4.3.2.1 内扩散影响

由于催化剂 TBAB 溶于醇水溶液中,因此在其他反应条件相同的情况下,反应物淀粉与催化剂接触几率一样,即淀粉颗粒与催化剂的碰撞几率不受空间影响,故内扩散影响可以消除。

4.3.2.2 外扩散影响

淀粉和醇的反应属非均相反应,搅拌速率直接影响淀粉在醇水溶剂中的溶解速率及扩散速率,为考察搅拌速率对反应的影响,进行了如下实验:

将 25.0g 玉米淀粉和 50mL80%的甲醇置于 250ml 三口瓶中,装上回流冷凝管,充分搅拌均匀,制成淀粉乳液,加入 5.0gNaOH 固体颗粒碱化,搅拌 30min 后,加入 0.75gTBAB,体系稳定 5min,然后加入 10.0g2-氯乙醇,加热反应,温度控制在 45℃,测得不同搅拌速率下产品情况如下表 4-3,其中 V 是滤液消耗的硝酸银的体积, Δc 是计算得出的参与反应的 2-氯乙醇的浓度变化量。

由图 4-1 可知,当搅拌速率由 200rpm 增加到 300rpm 时, Δc 即反应掉的氯乙醇的溶度明显增加,但是当搅拌器转数由 300rpm 增加到 350rpm 时, Δc 几乎不变。另外,随着搅拌速率的增加,淀粉乳液因剧烈震动被散开并附着在三颈瓶瓶壁上,影响反应进行。所以综合以上因素,当转数为 300rpm 时反应只在初始阶段受外扩散的影响,随着反应时间的增加,外扩散的影响不明显,故选转

数 300rpm 为动力学实验的适宜的搅拌速率。

表 4-3 搅拌速率对反应结果的影响

Table 4-3 Effect of stirring speed on reaction

搅拌速率/ rpm	V/ml	$\Delta c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
200	3.0	0.008333
250	3.6	0.010000
300	4.1	0.011389
350	4.1	0.011389

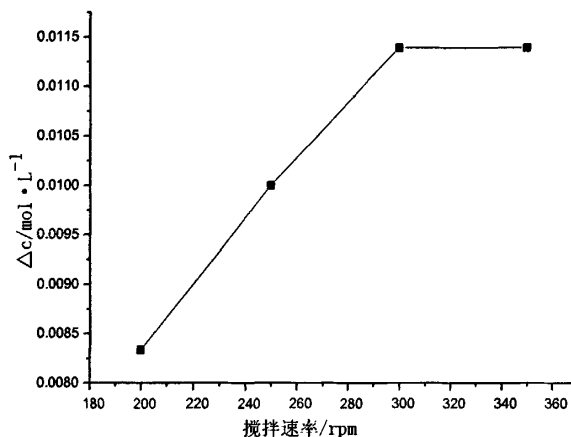


图 4-1 不同搅拌速率下反应物氯乙醇浓度的变化曲线

Fig.4-1 Concentration curve of chloroethanol under different stirring speed

4.3.3 反应级数的确定

确定反应级数的常用方法有微分法和积分法两种。微分法是用速率方程的微分形式求算，而积分法是用速率方程的积分形式求算。积分法又可分为试差法和半衰期法。本文所采用的方法是试差法中的代入试差法。即将不同时间 t 及其对应的反应物浓度 c_A 代入动力学积分式，计算出 k 值。若代入时 k 值基本不变，作图时直线关系较好，即可求出 k 值、反应速率方程及反应级数。根据以上理论，我们考察了 45°C 时在 TBAB 催化下的反应速率。

由于季铵盐 TBAB 的热稳定性不高，当反应时间太长时，催化剂容易失效

甚至失活，并且由 3.4 节中图 3-3 反应时间对产品取代度影响的分析结果可以看出，反应时间超过 6 小时时，产品取代度几乎没有变化，反应基本处于停滞状态。因此，应该在反应时间为 0-6h 时考察羟乙基化催化反应动力学。

根据上述合成方法，其他条件不变，搅拌速率为 300rpm，改变反应时间，得到的原始动力学数据记录如下表。

表 4-4 反应时间在 0-6h 时动力学数据

Table 4-4 Table of kinetics data

反应时间 t/H	V/ml	$\Delta c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_A/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\ln c_A$
2	3.00	8.333333	5.444444	1.694596
2.5	3.20	8.888889	4.888889	1.586965
3	3.35	9.166667	4.611111	1.497885
3.5	3.45	9.583333	4.194444	1.433761
4	3.60	9.722222	4.055556	1.329136
4.5	3.75	10.27778	3.500000	1.212272
5	3.85	10.55556	3.222222	1.126011
5.5	4.00	11.11111	2.666667	0.980829
6	4.10	11.38889	2.388889	0.870828

根据上表动力学实验数据，作反应时间为 0-6h 内 $\ln c_A$ -t 图如下。

由图 4-2 可知，反应时间为 0-6h 时， $\ln c_A$ -t 关系基本成直线关系，即对于反应物 2-氯乙醇来说，相转移催化反应在反应时间少于 6 小时时属一级反应。

由一级反应的速率方程 $\ln c_A = -kt + \ln c_{A0}$ 结合上述实验结果可知，当反应温度为 45℃时，反应速率常数 $k=0.2026$ 。因此当反应温度为 45℃时，反应速率方程为： $\ln c_A = -0.2026t + \ln c_{A0}$ 。

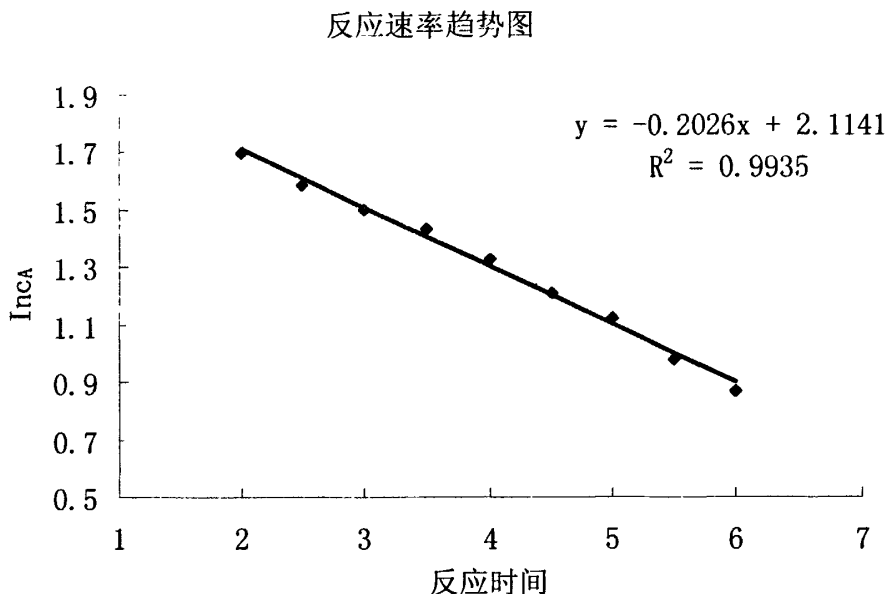


图 4-2 羟乙基化反应速率趋势图

Fig.4-2 Hydroxyethyl reaction rate trends

4.3.4 反应活化能的计算

在不改变溶剂，反应物、催化剂量及其他反应条件的情况下考察了不同反应温度对羟乙基化催化反应的初始反应速率的影响。在不同温度下得到相应的速率常数 k ，表观反应速率常数 k 与反应温度 T 的关系，由阿累尼乌斯公式

$$\ln k = -(E_a / RT) + \ln A$$

可知， $\ln k$ 与 $1/T$ 为线性关系，并可通过直线斜率求得反应的表现活化能 E_a 。根据上述方法进行十组实验，并将原始数据记录如下。

表 4-5 不同反应温度下反应动力学数据

Table 4-6 kinetics data under different reaction temperatures

T/°C	V/ml	Δc	$\ln c_A$	$\ln c_A - \ln c_{A0}$	k	$\ln k$	1/T
35	3.00	8.333333	1.694596	2.095614	0.349269	-1.05191	0.028571
37	3.30	9.166667	1.528469	2.198792	0.366465	-1.00385	0.027027
39	3.65	10.13889	1.291678	2.367116	0.394519	-0.93009	0.025641
41	3.85	10.69444	1.126011	2.504377	0.417396	-0.87372	0.024390
43	4.00	11.11111	0.980829	2.642415	0.440403	-0.82007	0.023256
45	4.10	11.38889	0.870828	2.761369	0.460228	-0.77603	0.022222
47	4.00	11.11111	0.980829	2.642415	0.440403	-0.82007	0.021277
49	3.90	10.83333	1.07992	2.546171	0.424362	-0.85717	0.020408
51	3.70	10.27778	1.252763	2.397707	0.399618	-0.91725	0.019608
53	3.60	10.00000	1.329136	2.33853	0.389755	-0.94224	0.018868
55	3.40	9.444444	1.466337	2.240291	0.373382	-0.98515	0.018182

根据上表动力学数据，作 $\ln k-1/T$ 图如下。

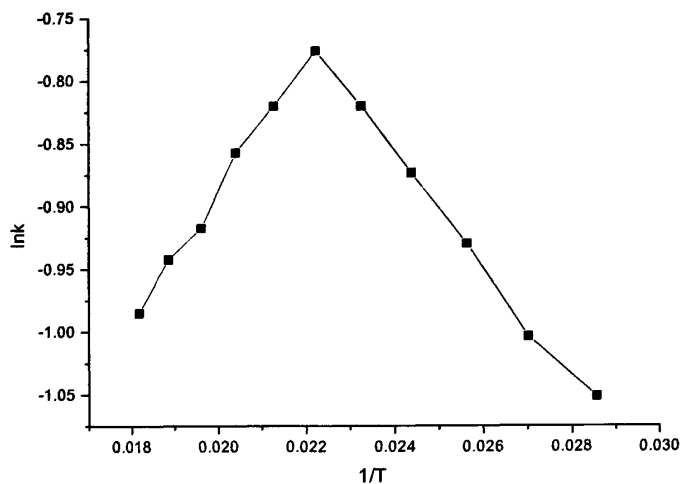


图 4-3 温度对反应速率的影响

Fig.4-3 Effect of temperature on reaction rate

由图 4-3 可知，温度太高或者太低都不利于催化剂 TBAB 的反应活性。当温度由 35℃逐渐上升到 45℃时，催化反应速率常数逐渐增大，说明催化剂 TBAB

随着温度升高活性增强，促进反应向生产羟乙基淀粉的方向进行；当温度由 45℃继续升高时，反应速率反而下降，这可能是因为：

- ① 催化剂 TBAB 热稳定性不好，当温度升高，TBAB 活性减弱甚至失活；
- ② 温度升高，淀粉发生了糊化，阻碍了反应的进行。

而对于一确定的反应来说，活化能是一定的。因此温度为 35-45℃时反应的活化能可看作是羟乙基化反应的活化能。将温度区间为 35-45℃的实验数据分别进行数据拟合，结果如图 4-4 所示。

从图 4-4 可得， $\ln k-1/T$ 拟合线性方程： $y = -44.748x + 0.2177$ ，说明温度在 35-45℃时 $\ln k$ 与 $1/T$ 呈良好线性关系。对照公式 $\ln k = -E_a/RT + \ln A$ 可知，

$$E_a/R = 44.748; \ln A = 0.2177$$

代入 $R=8.314$ 计算可得，活化能 $E_a=372.035$ ； $A=1.2432$

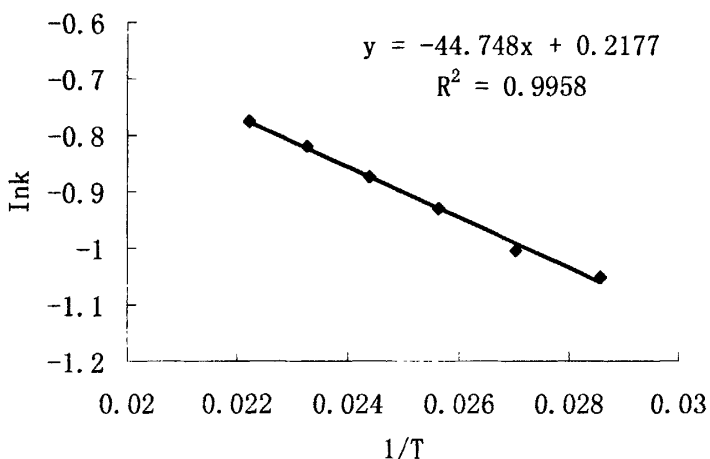


图 4-4 35-45℃ $\ln k-1/T$ 关系线形图

Fig.4-4 Line graph of $\ln k-1/T$ under 35-45℃

4.4 小结

(1) 以正交实验最佳反应条件制备羟乙基淀粉，即羟乙基化反应加水量为 9.0ml，催化剂用量为 0.75g，2-氯乙醇为 10.0g，反应时间为 6h。不改变其他反应条件，考察不同搅拌速率下反应速率变化，得出搅拌速率为 300rpm 时，可消

除外扩散影响。

(2) 搅拌速率为 300rpm 时, 以正交实验最佳反应条件制备羟乙基淀粉, 考察反应时间对反应速率的影响, 得出: 对于反应物 2-氯乙醇而言, 相转移催化合成羟乙基淀粉属一级反应, 且速率方程为: $Inc_A = -0.2.26t + Inc_{A0}$

(3) 改变反应温度, 考查温度对反应速率的影响, 得出温度太高或者太低都不利于反应, 且最佳反应温度为 45℃, 催化反应活化能为 372.035 KJ · mol⁻¹。

第 5 章 结论与建议

5.1 结论

采用溶媒法制备羟乙基淀粉，并引入相转移催化剂，大大缩短了羟乙基化反应，同时对催化反应得到的羟乙基淀粉二次改性，生成性质优良的羧甲基-羟乙基复合变性淀粉，以羟乙基取代度为考察指标，得到最佳催化剂；通过正交实验优化了制备工艺；探讨了羟乙基化催化反应动力学。主要结论包括：

1) 以甲醇为溶剂合成羟乙基-羧甲基淀粉的体系中，季铵盐类相转移催化剂比聚乙二醇类相转移催化剂的催化效果更好，在所考察的九种催化剂中 TBAB 的催化活性最高。

2) 在 TBAB 催化的条件下，制备羟乙基-羧甲基淀粉最佳反应条件为：羟乙基化反应甲醇用量 40ml，加水量 9.0ml，预处理 NaOH 用量 5.0g，催化剂用量 0.75g，2-氯乙醇 10.0g 反应时间 6h；在羟乙基化完成的基础上羧甲基化，加甲醇 70ml，水 10ml，NaOH 用量 8.0g，氯乙酸 10.5g，反应 4 小时得到水溶性及透明度均较好的羟乙基-羧甲基淀粉，并用红外吸收光谱证明发生了羟乙基化及羧甲基化反应。

3) TBAB 催化合成羟乙基淀粉反应对反应物 2-氯乙醇表现为一级反应，反应速率方程为： $Inc_A = -0.2.26t + Inc_{A0}$ ；最佳反应温度为 45℃，温度太高或者太低都不利于催化活性；催化反应活化能为 $372.035 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5.2 建议

作为一个完整的科研课题，本文还在不少方面没有涉及到。在今后的研究工作中将做进一步的完善。

1) 将淀粉非晶化，有利于碱液对淀粉颗粒的渗透^[8]。

淀粉颗粒中存在结晶区和非结晶区，结晶度为 60%，非结晶区具有较高的渗透性，因此若淀粉颗粒全部由无定形区组成，无疑会有利于淀粉活性中心的形成。淀粉的非晶化包括两个方面的含义：①是保持颗粒态的非晶化；②是糊化的非晶化。

2) 考察更多的影响因素，对工艺条件进一步优化。

因为时间和条件的有限，很多对实验有影响的因素都没有得到考察，如溶

剂、搅拌速率等，因此对这些因素进行考察将进一步优化羟乙基-羧甲基淀粉的合成工艺，早日实现高取代度产品的工业化生产。

3) 在使用相转移催化剂的同时，引入超声波及微波等提高反应的速率。

超声波之所以能够改善相转移催化反应，是因为超声波能够产生空腔效应。超声波既可以提高搅拌作用，又可以降低反应的温度和催化剂的用量，使得相转移催化更有效、快速地进行。微波作为一种绿色技术应用于有机合成，不仅可以大大缩短反应时间，而且具有操作简便、产率高、选择性好、产品易纯化等优点。因此，若在使用相转移催化剂的基础上，引入超声波及微波技术，将更有效的提高反应速率。

4) 利用可视化优化等数据处理方法，对正交试验的分析结果作更加科学的分析。

只是从直观的方法来分析和验证正交试验数据还是缺乏很强的说服力，所以如果将如可视化优化、时间序列等数据分析方法得到的最佳条件与正交试验数据进行比较和分析，可以得到更有说服力的结果，并能更有效的提高实验要求的各项指标。

5) 羟乙基淀粉作为理想的括容剂，与其他胶体溶液相比，更加安全、有效和经济，对羟乙基淀粉的研究远不止本文中提到的方面。开发羟乙基淀粉生产的新方法也是一项重要的课题，目前羟乙基淀粉的生产方法主要是水媒法和溶媒法，反应时间长，一般要 20 多个小时，因此可以考虑在淀粉活化之前进行非晶体处理削弱淀粉中的氢键，采用 PTC 技术提高反应的选择性。而羟乙基淀粉也应向多元化系列化和复合变性方向发展^[60]，研究显示多次变性后的复合变性淀粉具有多种变性淀粉的性能，也在一定程度上克服了原有单一变性带来的局限性。相信今后在羟乙基的生产、多元复合变性和分析方面的研究将有更大的进展。

参考文献

- [1] 刘叶民, 徐桂云, 何蕾, 等. 羟乙基淀粉的羟乙基取代位置的研究[J]. 分析化学研究报告, 2003, 3: 271-276.
- [2] 张友松, 林桦, 李广芬. QYH-1 型印花糊料 II, 性能剂应用[J]. 天然产物研究与开发, 1990, 9: 108-111.
- [3] 冯美娟. 羟乙基淀粉印花糊合成的研究[J]. 印染助剂, 1996, 6: 13-15.
- [4] Wurburg O B. Modified Starches, Properties and Uses[M]. Florida: CRC Press, 1986, 84.
- [5] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1999.
- [6] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [7] 张镜吾. 变性淀粉的制造, 性质及应用[J]. 精细化工, 1992, (1): 17-19.
- [8] 徐立宏, 张本山, 高大维, 等. 羟乙基淀粉的制备与应用[J]. 粮食与饲料工业, 2001, 11: 41-43.
- [9] Kesler C C. Hjermstad[P]. US Patent: 2, 516, 632, 1950.
- [10] Nobert J M. Kuipers, Eize J Stamhuis[J]. Starch, 1996, 48(1): 22-29.
- [11] ZHANG Ying-jun, WANG Shou-ming, LIANG Ni, et al. Experimental study on biological properties of HES produced in China(国产羟乙基淀粉代血浆生物效应的实验研究). Chin J Hematol(中国血液学杂志), 1983, 4(5): 284.
- [12] 徐家业, 王晓玲, 陈伟. 季铵盐型阳离子羟乙基淀粉的制备方法[P]. 中国专利: 1143650A, 1997-02-26.
- [13] 古碧. 造纸工业用变性淀粉[J]. 造纸化学品, 1996, 8(2): 16-23.
- [14] 张友松, 李广芬. 变性淀粉在纺织工业中的应用[J]. 淀粉与淀粉糖, 1994, 1: 14-17.
- [15] Tamada T, Okada K. Hydroxyethyl Starch as a Plasma Expander. II. influence of Molecular weight of Hydroxyethyl Starch on its Physicochemical and Biological properties[J]. Chem.Pharm.Bull, 1971, 19: 286.
- [16] Greedwood C T and Horston DJ. Physicochemical Studies on Starches X X X III Some Physicochemical properties of Hydroxyethyl Starches as a Volume Extender for Blood Plasma[J]. Die Starke, 1967, 21: 251.
- [17] Greedwood C T Muir D D and Whitcher HW. Hydroxyethyl Starch as a Cryoprotectant for Human res Blood Celkls II. The Relation Between the Molecular properties and Protective Effect[J]. Die Starke, 1977, 29: 343.
- [18] Koerber C and Scheiwe M W. Protective properties of Hydroxyethyl Starch Investigated by Means of Differential Thermal Analysis[J]. Cryobiology, 1980, 17: 54.

- [19] 马骥, 张涛. 最新一代血浆代用品中分子羟乙基淀粉[J]. 德国医学, 1999, 16(4): 241-242.
- [20] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [21] 冯美娟. 羧甲基淀粉的生产和应用[J]. 今日科技, 1995.
- [22] 林志荣, 高玉群, 陈莲英, 等. 羧甲基淀粉的制备和应用[J]. 现代食品科技, 2004, 12: 181.
- [23] Mostafa KM, MorsyMS. Utilization of newly tailored modified starch products in easy-care finishing[J]. Carbohydrate polymers, 2004, 55(3): 323-331.
- [24] 武宗文, 崔国士等. 高取代度羧甲基淀粉性能及应用研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1997, 18(3): 54-57.
- [25] 吕月仙, 王香梅. 相转移催化反应及其机理[J]. 华北工学院学报. 1997(3): 233.
- [26] 孔健. 相转移催化剂的类型与应用[J]. 潍坊学院学报, 2004, 4(6): 20-23.
- [27] 范如霖, 徐传宁. 有机合成中的相转移催化作用[M]. 上海: 科学技术出版社, 1982.
- [28] Stuart A.S.Craig, Clodualdoc C.Maningat, et.al. Starch Paste Clarity[J]. Cereal Chemistry. 1989, 66(3): 173-182.
- [29] 韩恩山, 栾蕊, 高长虹. 有机合成中相转移催化剂的研究进展[J]. 河北工业大学学报, 2001, 30(2): 89-95.
- [30] 曲荣军, 孙昌梅, 王春华, 等. 相转移催化在分子化合物合成中的应用[J]. 催化学报, 2003, 9: 716-724.
- [31] 戴姆洛夫 E.V.. 相转移催化作用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [32] A.W. Herriott, D.Picker, J.Am. Chem.Soc. 1975, 97, 2345.
- [33] 汪丽娜. 浙江大学硕士学位论文[D], 浙江: 浙江大学, 2002.
- [34] C.M. Stark, J.Am. Chem.Soc. 1971, 93, 195.
- [35] C.M. Stark, J.Am. Chem.Soc. 1973, 95, 3613.
- [36] D.Landini, A.M.Maia, F.Montanari, J.Chem.Soc. Chem.Communications, 1975, 950.
- [37] Werner-Michanel Kulicke. Characterization of Hydroxyethyl Starch by Polymer Analysis for Use as a Plasma Volume Expander[J]. Starch, 1993, 45.
- [38] D.Landini, A.M.Maia, F.Montanari.J. Chem.Soc. 1978, 100, 2796.
- [39] Holzer, Karl (Linz, AT). Process for Preparing Hydroxyethyl Starch Suitable as a Plasma Expander[P]. US Patent: 4, 167, 622, 1979, 9-11.
- [40] Lott, C. E., Brobst, K. M. Anal. Chem. 1966, 38, 1767-1770.
- [41] Mourits, J.Merkus, H.de Galan L.. Anal. Chem. 1976, 48: 1557-1562.
- [42] Merkus, H. G., Mourits, J. W. de Galan, L., et al. Starke. 1977, 29: 406-409.

- [43] Y.Sasson O. Arrad, S. Dermeik, et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt., 1988, 161, 495.
- [44] 陈蔚江, 范慧红, 徐康森. 气相色谱法测定羟乙基淀粉摩尔取代级[J]. 药物分析杂志, 2003, 23(2): 97.
- [45] YING C, DAV ID M B, JAMES E C. Determination of the molar substitution ratio of hydroxyethyl starches by Gas Chromatography[J]. Anal Chem, 1983, 55: 334-338.
- [46] Herriott A W, Picker D. Phase transfer catalysis. An evaluation of catalysis[J]. J Am Chem Soc, 1975, 97(9): 2345-2349.
- [47] Saber Chatti, Michel Bortolussi, Andre Loupy. Cation and leaving group effect in isosorbide alkylation under microwave in phase transfer catalysis[J]. Tetrahedron, 2001, 57(6): 4365-4370.
- [48] 陈玲, 卢声宇等. 羧甲基化对淀粉消化性能和抗酶解性能的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1999, 27(6): 80-83.
- [49] 月陈玲, 杨连生, 等. 制备羧甲基淀粉的研究[J]. 食品工业科技, 1997, (2): 8-12.
- [50] 郑永军, 李延团. 羧甲基淀粉钠的制备及其在食品工业中的应用[J]. 食品工业科技, 1997.
- [51] 张晓东, 刘馨. 高取代度羧甲基淀粉的合成与性能研究[J]. 纺织学报, 2003, 24(6): :552-556.
- [52] 曹凯光. 高黏度荸荠羧甲基淀粉制备工艺的研究[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(1): 53-56.
- [53] 武宗文, 崔国土, 等. 高取代度羧甲基淀粉性能及应用研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1997, 18(3): 54-57.
- [54] 黄静, 潘丽军, 郑志, 等. 一种快速准确测定羧甲基淀粉取代度的方法[J]. 食品工业科技, 2003, 3.
- [55] 刘振学, 黄仁和, 田爱民, 等. 实验设计与数据处理[M]. 化学工业出版社, 2005: 62~67.
- [56] 赵阳. 无机高分子负载金属配合物的合成及其催化氧化烯烃动力学研究[D], 甘肃: 兰州理工大学石油化工学院, 2008.
- [57] 章亚东, 高晓蕾, 王自健, 等. 由淀粉合成乙二醇葡萄糖苷的反应机理及动力学[J]. 化学反应工程与工艺, 2002, 9: 233-234.
- [58] 章亚东, 王自健, 高晓蕾, 等. 乙二醇葡萄糖苷的合成反应机理及动力学[J]. 日用化学科学, 2000, 7: 28-29.
- [59] 杨立斌. TS-1 催化环己酮氨肟化本征及失活动力学[D]. 天津: 天津大学化工学院, 2006.

致 谢

两年多的硕士研究生生活就快要结束了，回首往事，老师们的悉心教导、同窗的无私帮助都历历在目。这篇论文的顺利完成，背后凝聚了很多人的心血和汗水，在此向他们表示最衷心的感谢。

在硕士学位论文即将完成之际，首先要感谢敬爱的导师张光旭教授。张老师严谨的治学态度，渊博的学术知识，忘我的工作作风，开阔的视野，敏锐的思维和高尚的师德深深地感染和激励着我。两年多的相处，张老师从学习、工作和生活各方面给了我无微不至的关怀。我不仅从张老师身上学到了扎实的专业知识，更学到了很多做人的道理，张老师的人格魅力将对我以后的学习和工作产生深远的影响。在此，对张老师表示最衷心的感谢和崇高的敬意。

特别感谢鄢烈祥老师、夏涛老师、朱岩老师、陈建老师以及余艳师姐在实验和学习生活中的大力支持；感谢化工学院的老师对我的辛勤培育；感谢同门高为芳、师兄徐鑫、赵春松以及师弟余东洋和欧华强、师妹曹颖在实验过程中的无私帮助；感谢室友对我的鼓励及帮助；感谢和我一起度过这些年的其他的同窗对我学习和生活的帮助。

感谢父母、亲友的理解和支持。正是有了他们无私的关爱和奉献，才有了我今天的一切。

最后，谨向恩师张光旭老师以及所有对我生活、学习和工作给予过帮助的老师、同学、亲人及朋友，致以最衷心的感谢和最诚挚的敬意！

2009 年冬尤燕青于马房山

附 录

攻读硕士学位期间发表的论文:

1. 尤燕青, 张光旭, 余艳. 正交实验法优化羧甲基-羟乙基淀粉的制备工艺. 安徽化工.