

# 相转移催化法合成羟丙基瓜尔胶

熊蓉春 陈建明 周楠 常明珠 魏刚\*  
(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

**摘要:**以氯化十六铵为催化剂,采用相转移催化法合成了羟丙基瓜尔胶,研究了碱化、相转移催化剂、醚化剂、pH 值、反应温度、反应时间及搅拌速度的作用,得出最佳合成反应条件为:瓜尔胶 3 g、环氧丙烷 1~2 g、氯化十六铵 0.4~0.5 g、pH 值 10~10.5、反应温度 45~50、反应时间 3~4 h。性能测定结果表明,所制备的羟丙基瓜尔胶黏度高,溶解速度、水不溶物含量、胶体透明度和稳定性等均明显优于瓜尔胶原粉。

**关键词:**瓜尔胶;羟丙基瓜尔胶;化学改性;相转移催化法  
**中图分类号:**TQ432.73

瓜尔胶来自草本植物瓜尔豆的内胚乳,是一种天然的绿色产品,具有特殊的物化性能,可用作增稠剂、稳定剂、乳化剂、分散悬浮剂、保水剂及凝胶剂,其应用涉及油田、造纸、医药、生活日用品、食品、纺织、水处理、采矿炸药等诸多领域。然而,天然瓜尔胶溶解速度慢、水不溶物含量高、溶液透明度差且不稳定,大大地限制了其应用范围。因此,对天然瓜尔胶进行改性是非常必要的<sup>[1-5]</sup>。

1992 年, Tsai 等采用接枝共聚法制得了耐电解质的两性瓜尔胶,产品可用于采油和造纸行业<sup>[1]</sup>。1996 年, Rhone-Poulenc 公司研制了一种透明度达到 75% 的改性产品,适用于对水溶液透光率要求较高的领域<sup>[2]</sup>。1998 年, Chowdhary 等研制了阳离子与非离子的瓜尔胶衍生物,可用作清洗剂<sup>[3]</sup>。2002 年, Nostrum Pharmaceuticals 公司将瓜尔胶与黄原胶共同作用,制成了缓释性药片<sup>[4]</sup>。2003 年, 美国 Hercules 公司通过瓜尔胶改性,制成了一种环境友好的油田化学品<sup>[5]</sup>。

瓜尔胶的化学改性通常在有机溶剂中进行,需要用大量的甲醇、乙醇、异丙醇或丙酮等溶剂<sup>[3-5]</sup>。本文以氯化十六铵为催化剂,采用相转移催化法合成了羟丙基瓜尔胶。到目前为止,尚未见相转移催化法用于瓜尔胶改性的报道。



收稿日期: 2004-03-11

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2002BA313B01)

第一作者: 女, 1944 年生, 教授

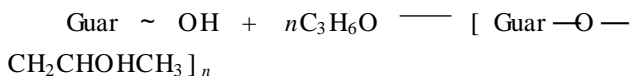
\*通讯联系人

E-mail: weigangmail @263. net

## 1 实验部分

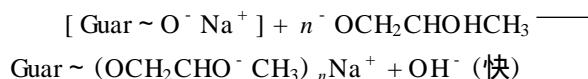
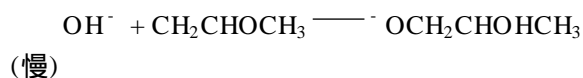
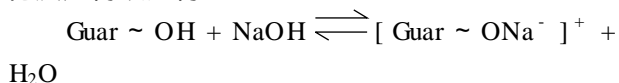
### 1.1 基本思路与合成路线设计

本改性反应是环氧丙烷与瓜尔胶分子结构中单糖分子上的活性羟基反应,生成羟丙基瓜尔胶



为实现这一过程,有两大问题需要考虑:

(1) 为使该反应能够进行,应以碱为催化剂,通过脱质子化反应,使瓜尔胶分子中的羟基活化,使醚化反应得以进行



反应属 S<sub>N</sub>2 亲核反应,为环氧丙烷的一级反应,并不消耗碱,所以碱只是起到了催化剂的作用。

(2) 环氧丙烷与瓜尔胶反应属固-液非均相反应。反应中,瓜尔胶作为固相悬浮在体系中,无机催化剂氢氧化钠与醚化剂环氧丙烷则以溶液的形态存在。为使反应易于进行,本试验采用了相转移催化法,使用相转移催化剂可穿过两相界面把反应物从一相转移到另一相中去,阳离子与脱去质子后的瓜尔胶烷氧负离子形成具有更强亲核性的紧密电子,增加环氧丙烷与瓜尔胶的接触机会,提高反应速率。

上述碱催化过程已有很多研究<sup>[3-5]</sup>,而相转移催化法合成羟丙基瓜尔胶尚无先例,影响反应进行

的有关因素尚待查明。

## 1.2 实验药品

瓜尔胶原粉、氯化十六铵为工业品;NaOH、盐酸、乙醇、环氧丙烷均为化学纯。

## 1.3 羟丙基瓜尔胶的制备

称取 3 g 瓜尔胶原粉于反应瓶中,加入少量乙醇润湿,再加入一定量氢氧化钠水溶液,碱化 1 h 后,向反应瓶中滴加盐酸调节至一定 pH 值,加入相转移催化剂,再加入一定量的环氧丙烷,在指定温度下反应数小时,取出反应产物,洗涤、干燥,即得到改性瓜尔胶。

## 1.4 改性瓜尔胶性能表征

用溴化钾压片法制样,在 Nicolet At 360 型红外光谱仪上测试红外谱图。采用 SY/T5764-1995 标准,将样品配制成 1% 的水溶液,静置 6 h 后用 DNJ-1 型旋转式黏度计测定黏度。用样品配制 1% 的水溶液,观测生成透明溶液所需要的时间表征溶解速度。将样品用去离子水配制成 0.5% 水溶液,用 DR4000U 型紫外分光光度计测定其透光率。将样品用去离子水配制成 1% 溶液,在室温条件下放置一定时间后,用 NDJ-1 型旋转黏度计测定其黏度,观测黏度随时间的变化以及分层情况。

## 1.5 水不溶物的测定

称取胶粉 2 g,加入 500 mL 蒸馏水中配制成溶液。准确称取该溶液 50.20 g,置于已烘干的离心管中,将离心管放入离心机内分离出固体,洗涤,(105 ± 1) °C 下烘干到恒质量。水不溶物按下式计算

$$= \frac{m_1}{M(1-w)}$$

式中, 为胶粉水不溶物质量分数, g/g;  $m_1$  为水不溶物质量, g;  $w$  为胶粉中水的质量分数, %;  $M$  为溶液中胶粉的质量 (0.20 g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各种影响黏度的反应因素

**2.1.1 碱催化对黏度的影响** 碱在反应中除了起催化作用之外,还可能使瓜尔胶水解和断链,其表现为产物黏度的降低。为此,研究了氢氧化钠用量对产品性能的影响,结果如图 1。从图 1 中可以看出,当氢氧化钠的用量在 0.12 g 以下时,其作用主要是使瓜尔胶分子中羟基活化。而当氢氧化钠的用量超过 0.12 g 时,产品黏度反而下降,说明氢氧化钠主要作用是使瓜尔胶水解和在醚化过程中断链。因

此,氢氧化钠的用量应控制在 0.12 g 以下。

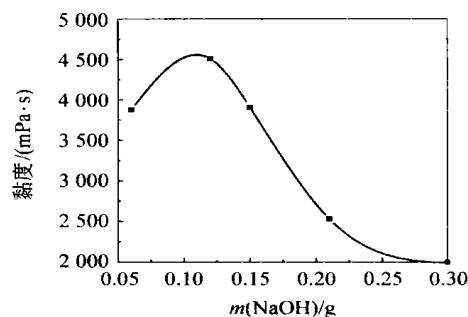


图 1 氢氧化钠用量对产品黏度的影响

Fig. 1 Effect of NaOH dosage on the viscosity of product

**2.1.2 相转移催化剂对黏度的影响** 相转移催化剂用量对产品性能的影响如图 2 所示。

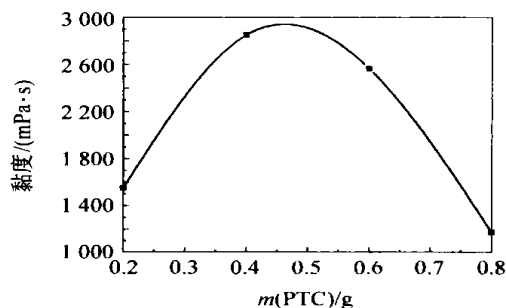


图 2 相转移催化剂用量对产品黏度的影响

Fig. 2 Effect of PTC dosage on the viscosity of product

试验表明,加入阳离子季铵盐相转移催化剂氯化十六铵后,改性瓜尔胶的黏度最初随相转移催化剂的用量增加而明显提高。然而,当相转移催化剂的用量超过 0.4 ~ 0.5 g 时,黏度反而降低,说明过多的用量有可能使瓜尔胶分子链降解。

**2.1.3 反应温度对黏度的影响** 温度对瓜尔胶改性过程的影响见图 3。可以看出,反应温度对产品性能的影响较大。随着温度的升高,固液两相分子的

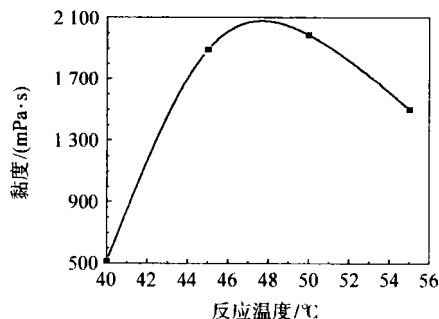


图 3 反应温度对产品黏度的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on the viscosity of product

碰撞频率提高,利于反应进行,对提高产品性能有利。当反应温度超过 50 ,可能是由于主链甘露糖单体之间的缩醛键断裂而导致聚糖分子的降解,产品黏度随之下降。所以从综合的作用考虑,将反应温度应控制在 45 ~ 50 较为适合。

**2.1.4 醚化反应时间对黏度的影响** 不同反应时间对产品性能的影响见图 4。醚化时间不同对反应产物的黏度有明显的影响。起初,随着醚化反应时间的延长,产物的黏度上升,醚化时间超过 3 ~ 4 h 时,随着醚化时间的延长,产物的黏度反而下降。这可能由于,在降解反应与醚化反应的竞争中,醚化反应时间 3 ~ 4 h 对醚化取代有利,醚化时间增长对链的分解有利。因此,控制醚化反应时间十分重要。

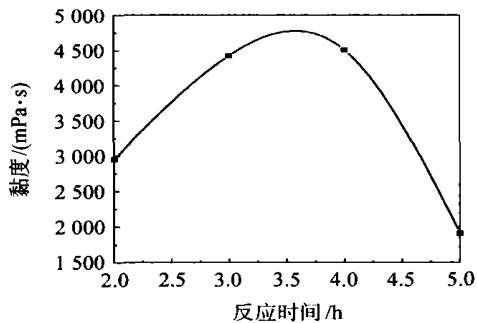


图 4 醚化反应时间对黏度的影响

Fig. 4 Effect of etherification time on the viscosity of product

**2.1.5 pH 值对黏度的影响** pH 值反映了在分散剂中氢氧根的浓度,对醚化反应会有一些影响。本实验考察了不同 pH 值对产品性能的影响,见图 5。pH 值升高时产物黏度随之升高,当 pH 值超过 10 ~ 10.5 时产品黏度突然降低,其原因尚不清楚,有待进一步试验讨论。此方案反应最佳的 pH 值是 10 ~ 10.5。

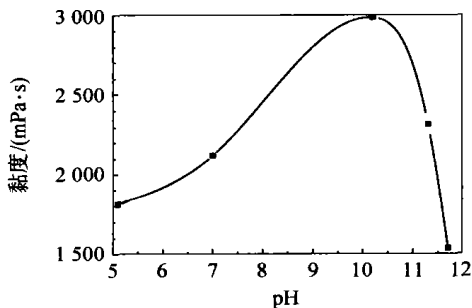


图 5 pH 值对产物黏度的影响

Fig. 5 Effect of pH on the viscosity of product

**2.1.6 醚化剂环氧丙烷用量对黏度的影响** 醚化

剂用量对改性产物黏度的影响如图 6。当环氧丙烷用量小于 1.0 g 时,用量不足,醚化取代度低,致使

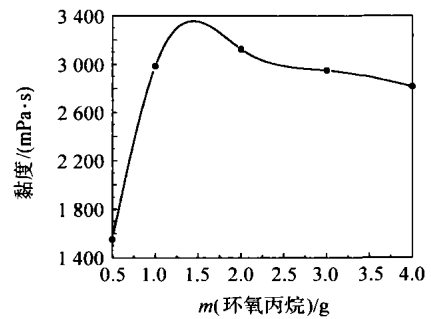
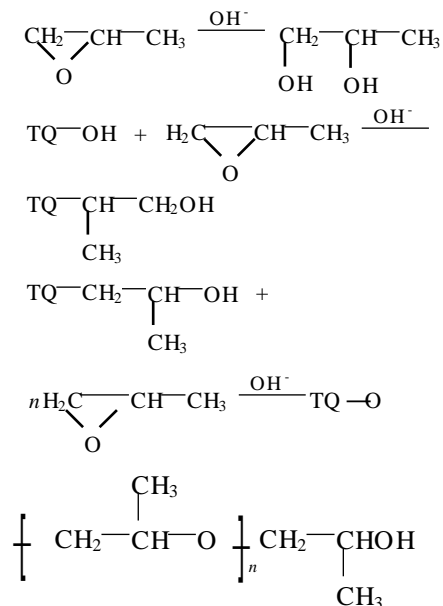


图 6 环氧丙烷用量对产物黏度的影响

Fig. 6 Effect of propylene oxide dosage on the viscosity of product

产物黏度低;当环氧丙烷用量大于 2.0 g 时,黏度变化基本趋于平缓仅有小幅度下降。从节约原料角度综合考虑,环氧丙烷用量为 2.0 g 较为适宜。

上述改性化学反应属于双分子烷氧基亲核反应,反应速度与  $[C_3H_6O^-] * [NaOH]$  成正比。反应速度随环氧丙烷用量的增加而加快,使断链的可能性减小。但是,在本实验中(图 6),黏度增加到一定值就不再增加了,其原因可能是,在反应平衡过程中取代度增加到一定程度就很难再增加了。此外,醚化过程中可能有副反应发生



增加醚化剂用量可能会促进副反应的发生,这也许是醚化剂超过一定值时,导致黏度降低的原因。

**2.1.7 搅拌速度对黏度的影响** 瓜尔胶改性反应时通常都要施加一定的搅拌速度<sup>[1-5]</sup>。这是由于,醚化剂与碱化的瓜尔胶的反应是在多相体系中进行

的,瓜尔胶本身分散性不均匀,会导致醚化反应不均。醚化反应初期,瓜尔胶被其它反应剂包围着,醚化剂必须通过其它反应剂才能扩散到反应中心。此外也可能发生醚化剂水解副反应。因此,醚化反应进行程度取决于醚化剂在碱液中溶解、扩散及对瓜尔胶内部渗透速度与醚化剂水解速度的竞争。所生成的醚化层有可能被醚化剂和副产物所溶胀和分散,应该采取搅拌等措施,促使醚化剂扩散、渗透。

本实验中,改变搅拌速度对产品性能的影响并不明显。其原因可能是,由于本实验使用了相转移催化剂,相转移催化剂对反应的影响更占主导地位。考虑到瓜尔胶的假塑性性质,制备过程可适当的采用转速适中的搅拌。

## 2.2 优化条件下合成产品的性能

**2.2.1 产品的红外谱图** 通过对反应条件的优化,可得出相转移催化法合成羟丙基瓜尔胶的最佳条件:瓜尔胶 3 g,环氧丙烷 1~2 g,氯化十六铵 0.4~0.5 g,pH 值 10~10.5,反应温度 45~50℃,反应时间 3~4 h。得到改性产品的红外谱图见图 7。

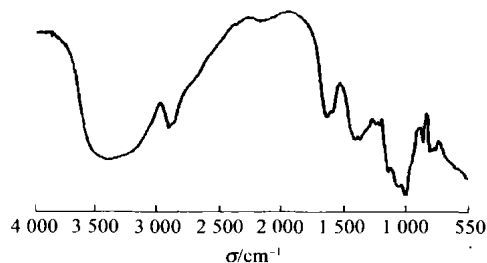


图 7 改性产物的红外谱图

Fig. 7 IR of the derivant

自制改性瓜尔胶与原粉的主要吸收峰一致。图 7 中  $2970\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{as}, -\text{CH}_3$ ),  $1378.09\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ) 的出现证明了瓜尔胶原粉与环氧丙烷发生了醚化反应,其分子中含有甲基,合成样品属于羟丙基型半乳甘露聚糖,表明了改性的成功。

**2.2.2 自制改性产物的综合性能** 表 1 示出所制得的羟丙基瓜尔胶的性能。从表 1 可见,经化学改性的羟丙基瓜尔胶既保留了天然瓜尔胶的自身特性,同时也改善了许多不足,使其水不溶物含量降低,溶解速度加快,透明度增加,胶体稳定性增强,储存性能得到改善。例如,瓜尔胶原粉溶解速度非常慢,溶解过程中有大量团聚胶团和气泡产生;经过化学改性处理的羟丙基瓜尔胶,由于在瓜尔胶分子侧链半乳糖上引入了羟丙基基团,增加了亲水性,使溶

表 1 自制改性瓜尔胶的性能及其与瓜尔胶原粉的比较

Table 1 Performance of the guar derivant and the guar flour

指标名称	瓜尔胶	自制改性瓜尔胶
外观	淡黄	淡黄
溶解速度/min	120	10~15
0.5%水溶液透光率/%	50~60%	69.5
水不溶物质量分数/%	20.06	8.93
1%水溶液黏度/mPa·s	3000~3500	4300
胶体稳定性	<24 h	20 d
保持稳定的 pH 值范围	6~9	5~11

解更容易,溶解速度较快。用瓜尔胶原粉直接溶解得到的原胶液,稳定性较差,5 h 后黏度开始下降,12 h 后黏度快速下降,24 h 后,分层且似水;改性的羟丙基瓜尔胶在水溶液中的稳定性明显变好,放置 36 h 后黏度基本无变化,存放 20 d 后,水溶液才开始分层。这些性能使改性的瓜尔胶更适合工业应用。

## 3 结论

以氯化十六铵为催化剂,采用相转移催化法合成了羟丙基瓜尔胶,得出了以下结论。

(1) 相转移催化法合成羟丙基瓜尔胶的最佳条件为:瓜尔胶 3 g,环氧丙烷 1~2 g,氯化十六铵 0.4~0.5 g,pH 值 10~10.5,反应温度 45~50℃,反应时间 3~4 h。

(2) 性能测定结果表明,所制备的羟丙基瓜尔胶黏度高,溶解速度、水不溶物含量、胶体透明度和稳定性等均明显优于瓜尔胶原粉。

## 参 考 文 献

- [1] Tsai J J. Method for thickening or stabilizing aqueous media with polyamphoteric polysaccharide [P]. USA, 513228. 1992-07-21
- [2] Yeh M H. Guar gum composition and process for making it [P]. USA, 4589674. 1996-02-06
- [3] Chowdhary M S, Robinson F. Cleaning compositions including derivatized guar gum composition including nonionic and cationic groups which demonstrate excellent solution clarity properties [P]. USA, 5733854. 1998-03-31
- [4] Mulye Nirmal, Inamdar K. Sustained release tablet containing hydrocolloid and cellulose ether [P]. USA, 6416786. 2002-07-09
- [5] Juppe Herbert L. Environmentally acceptable fluid polymer suspension for oil field services [P]. USA, 6620769. 2003-09-16

- group based catalysts: Studies of surface species and catalytic activity[J]. *Apply Cat B*, 1995, 6(4): 311 - 323
- [4] Mitome J, Karakas G, Byran K A, *et al.* Effect of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> on the activity of Pd/ TiO<sub>2</sub> catalysts in catalytic reduction of NO with methane in the presence of oxygen [J]. *Cat Today*, 1998, 42(1): 3 - 10
- [5] Luiza Ana, Salgado S M, Passos F B. NO reduction by ethanol on Pd and Mo catalysts supported on HZSM-5 [J]. *Cat Today*, 2003, 85(1): 23 - 29
- [6] Rodenas E, Yamaguchi T, Hideshi H, *et al.* Surface and catalytic properties of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *J. Cat*, 1981, 69(3): 434 - 444
- [7] Ramiroz J, Ramirez L, Cedeno L, *et al.* Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts[J]. *Appl Cat A*, 1993, 93(2): 163 - 180

## Effect of TiO<sub>2</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pd catalyst prepared by co-precipitation

LIU Kang<sup>1</sup> KIM Tae-won<sup>2</sup> ZHANG Li-qun<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Research Institute of Catalyst Technology, Hanseo University, 356-706, Seosan, Korea)

**Abstract:** A series of 1 % Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by co-precipitation method. XRD and XPS were used for the catalysts characterization. The characterization results showed that the structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub> was amorphous. TiO<sub>2</sub> reduced the combination energy between Pd and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Samples were used for selective catalytic reduction of NO with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and the conversion of NO was taken as the factor for characterizing the catalytic activity. It is found that the content of TiO<sub>2</sub> has a prominent effect on the catalytic activity. As the content of TiO<sub>2</sub> is less than 50 %, the catalytic activity is enhanced quickly. The growth of the catalytic activity takes on gradual tendency when the contents of TiO<sub>2</sub> are beyond 50 percent.

**Key words:** Pd; NO reduction catalyst; mixing carrier; co-precipitation; preparation

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 46 页)

## Synthesis of hydroxypropyl guar by phase transfer catalysis

XIONG Rong-chun CHEN Jian-ming ZHOU Nan CHANG Ming-zhu WEI Gang

(College of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** In this paper, hexadecyl trimethyl ammonium chloride was first used as the phase transfer catalyst, and the synthesis technology of hydroxypropyl guar was investigated. Factors affecting the reaction, such as the dosages of alkali, phase transfer catalyst and etherifying agent, pH, reaction temperature, reaction time and mixing speed were considered, and the optimum reaction conditions were proposed: guar 3 g, propylene oxide 1 ~ 2 g, hexadecyl trimethyl ammonium chloride 0.4 ~ 0.5 g, pH 10 ~ 10.5, reaction temperature 45 ~ 50 °C, and reaction time 3 ~ 4 h. The results show that the performance of the hydroxypropyl guar such as viscosity, dissolution rate, water-insoluble content, colloid transmission and stability are better than that of the guar flour.

**Key words:** guar; hydroxypropyl guar; chemical modification; phase transfer catalysis

(责任编辑 朱晓群)