

淀粉化学

及其应用

● 邓宇 编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

淀粉化学品及其应用

邓宇 编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

淀粉化学品及其应用/邓宇编. —北京: 化学工业出版社, 2002.1

ISBN 7-5025-3683-3

I. 淀… II. 邓… III. 淀粉-日用化学品
IV. TQ914.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 004909 号

淀粉化学品及其应用

邓宇 编

责任编辑:丁尚林

责任校对:蒋宇

封面设计:于兵

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

*

开本 850×1186 毫米 1/32 印张 8½ 字数 224 千字

2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3683-3/TQ·1492

定 价:25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

自20世纪中叶以来，淀粉化学品因其高经济效益及其市场需求的迅速增加，淀粉化学品其发展已成为世界性的趋势，近几年来我国的淀粉化学品得到极大的发展，淀粉化学品的用途也在不断的扩大，更可喜的是人们环境意识的不断提高，为淀粉化学品这一可再生资源利用的进一步发展提供了难得的机遇。淀粉化学品的应用从日用化学工业到大型油田化学品都可以看到它的踪影。为了能使大家更好地了解淀粉化学品，我们查阅了大量文献资料，并结合自己多年的研究工作编写了这本图书，本书较系统地介绍了有关淀粉化学品的研制和生产中的一些常见的主要问题，结合一些常见淀粉化学品的制备实例，讲述它们的合成原理、原料消耗、工艺过程、操作技术和产品用途，为从事淀粉化学品生产和新产品开发的技术人员奠定必要的理论基础和技术基础。

全书共分六章，分别介绍了淀粉化学品在国民经济中的地位和作用、淀粉的结构与性质以及种类、淀粉水解产物及应用、淀粉发酵产物及应用、淀粉衍生物及应用、高吸水性树脂及应用、其他淀粉化学品及应用（淀粉塑料等）。书中着重对每种产品的制备原理和用途作了最大的介绍。

编者在编写过程中得到了化工出版社的同志们大力支持和帮助，同时也得到天津轻工业学院的同事们及笔者的研究生的大力协助，特此一并致谢！

由于编者水平有限，时间较为仓促，书中出现缺点和错误在所难免，在此恳切希望广大读者批评指正，以便使我的学术水平得到

进一步提高，同时也使这本书得到不断地完善。在此我感谢广大读者对我的帮助，谢谢。

编 者

2001.11.28

目 录

第一章 绪论	1
1.1 淀粉化学品在国民经济中的作用	1
1.2 淀粉化学品的发展趋势	1
1.3 淀粉的结构及性质	2
1.3.1 淀粉的结构	2
1.3.2 淀粉的主要性质	4
1.4 淀粉的分析	8
1.4.1 淀粉水分的测定	8
1.4.2 淀粉灰分的测定	9
1.4.3 淀粉斑点的测定	10
1.4.4 淀粉细度的测定	10
1.4.5 淀粉白度的测定	11
1.4.6 淀粉酸度的测定	11
1.4.7 淀粉中粗蛋白质含量的测定	12
1.4.8 淀粉粘度和粘度热稳定性的测定	13
1.4.9 淀粉特性粘度的测定	14
1.4.10 布拉班德粘度曲线的测定	16
1.4.11 直链淀粉与支链淀粉的测定	17
1.4.12 淀粉糊的透明度测定	18
1.4.13 淀粉糊的冻融稳定性测定	18
参考文献	18
第二章 淀粉水解产物及应用	20
2.1 酸变性淀粉	20
2.1.1 概述	20
2.1.2 酸变性淀粉的制备	20
2.1.3 性质与用途	23
2.2 糊精	25

2.2.1	概述	25
2.2.2	糊精的制备方法	26
2.2.3	性质	27
2.2.4	用途	28
2.3	淀粉糖	29
2.3.1	淀粉糖生产原理	30
2.3.2	饴糖	31
2.3.3	葡萄糖	32
2.3.4	麦芽糖	32
2.3.5	异构化糖	32
2.3.6	微生物多糖及双糖	33
2.4	糖醇	37
2.4.1	山梨醇	37
2.4.2	麦芽糖醇	52
2.5	淀粉糖的分析	58
2.5.1	淀粉含量的测定	58
2.5.2	还原糖的测定	59
2.5.3	麦芽糖的测定	60
2.5.4	糊精的测定	60
2.5.5	耐高温 α -淀粉酶活力的测定	61
2.5.6	麦芽糖化力测定	62
2.5.7	糖浆浓度测定	64
2.5.8	糖浆酸度测定	64
	参考文献	64
第三章	淀粉发酵产物及应用	66
3.1	环糊精	70
3.2	葡萄糖酸及其盐	71
3.2.1	葡萄糖酸及其盐发酵工艺	72
3.2.2	葡萄糖酸及其盐的性质与应用	76
3.3	谷氨酸及其钠盐	77
3.3.1	生产原理	77
3.3.2	生产工艺	78
3.3.3	谷氨酸制味精	81

3.3.4	性质与应用	82
3.4	L-赖氨酸	83
3.4.1	L-赖氨酸的生产菌种	83
3.4.2	生产工艺	83
3.5	柠檬酸	85
3.5.1	生产原理	85
3.5.2	柠檬酸的简易制备方法	85
3.5.3	需要注意的几个问题	87
3.5.4	柠檬酸的性质与应用	88
3.6	乳酸	88
3.6.1	生产原理	88
3.6.2	生产工艺	89
3.6.3	乳酸的性质及应用	91
3.7	其他有机酸	92
3.7.1	衣康酸	92
3.7.2	苹果酸	93
3.7.3	曲酸	93
3.8	麦芽酚	93
3.9	甘油	94
3.9.1	生产原理	94
3.9.2	工艺流程	94
3.10	淀粉生化法生产丙酮和丁醇	97
	参考文献	100
第四章	淀粉衍生物及应用	102
4.1	概述	102
4.1.1	淀粉衍生物	102
4.1.2	淀粉衍生物的基本性质和取代度	103
4.1.3	淀粉衍生物的基本生产工艺	104
4.2	氧化淀粉	105
4.2.1	次氯酸盐氧化淀粉	106
4.2.2	双醛淀粉	112
4.2.3	其他氧化淀粉	113
4.3	交联淀粉	113

4.3.1	概述	113
4.3.2	交联反应机理	114
4.3.3	交联淀粉生产工艺	115
4.3.4	交联淀粉的性质和应用	118
4.4	淀粉酯	119
4.4.1	淀粉乙酸酯	120
4.4.2	淀粉高级脂肪酸酯	126
4.4.3	淀粉醚酯	127
4.4.4	淀粉磷酸酯	128
4.4.5	淀粉黄原酸酯	132
4.4.6	淀粉硫酸酯	134
4.4.7	淀粉硝酸酯	134
4.5	淀粉醚	134
4.5.1	羟烷基淀粉的生产原理	135
4.5.2	羟烷基淀粉的生产工艺	135
4.5.3	羧烷基淀粉	141
4.5.4	阳离子淀粉	144
4.6	变性淀粉的常规分析	150
4.6.1	变性淀粉 pH 值的测定	150
4.6.2	酸变性淀粉流度的测定	150
4.6.3	氧化淀粉羧基含量的测定	151
4.6.4	氧化淀粉羰基含量的测定	152
4.6.5	双醛淀粉双醛含量的测定	152
4.6.6	乙酸酯淀粉取代度的测定	153
4.6.7	羧甲基淀粉 (CMC) 取代度的测定	154
4.6.8	磷酸酯淀粉取代度的测定	156
4.6.9	羟丙基淀粉取代度的测定	158
4.6.10	羟丙基类淀粉残留氯丙醇的测定	159
4.6.11	接枝淀粉接枝参数的测定	161
4.6.12	交联淀粉交联度的测定	163
4.6.13	交联淀粉中残留甲醛含量的测定	164
4.6.14	预糊化淀粉糊化度的测定	166
4.6.15	阳离子淀粉取代度的测定	166

4.6.16 辛烯基琥珀酸酯淀粉取代度的测定	167
4.7 淀粉衍生物的发展趋势及应用	168
4.7.1 氧化淀粉	168
4.7.2 交联淀粉	169
4.7.3 淀粉酸酯	169
4.7.4 淀粉醚	170
4.7.5 应用	171
参考文献	177
第五章 接枝共聚淀粉与淀粉系高吸水性物质及应用	178
5.1 概述	178
5.1.1 常用术语与产物表征	180
5.1.2 引发淀粉接枝共聚的氧化还原体系与引发机理	181
5.2 水溶性高分子接枝共聚物及热塑性高分子接枝共聚物	185
5.2.1 水溶性高分子接枝共聚物	185
5.2.2 热塑性高分子接枝共聚物	185
5.2.3 其他接枝共聚物	186
5.3 高吸水性高分子接枝共聚物	187
5.3.1 淀粉系超强吸水剂制备概述	188
5.3.2 淀粉与丙烯腈接枝共聚反应	190
5.3.3 淀粉与丙烯酸接枝共聚	204
5.3.4 淀粉与丙烯酰胺接枝共聚	206
5.3.5 淀粉与苯乙烯接枝共聚	208
5.3.6 淀粉与乙酸乙烯及其酯接枝共聚	208
5.3.7 以淀粉-丙烯腈共聚物为例的共聚物皂化	209
5.4 淀粉系超强吸水剂的结构与吸水特性及其测定方法	215
5.4.1 淀粉系超强吸水剂的结构与吸水特性	215
5.4.2 超强吸水剂的性能及检测方法	217
5.5 超强吸水剂的用途	230
5.6 超强吸水性材料的后期加工	233
5.6.1 超强吸水剂的加工性能	233
5.6.2 加工方法	233
参考文献	234
第六章 其他淀粉化学品及应用	236

6.1 淀粉塑料	236
6.1.1 淀粉聚乙烯醇塑料	237
6.1.2 淀粉聚乙烯塑料	239
6.1.3 乙烯-乙醇共聚物和改性淀粉可降解淀粉塑料	239
6.1.4 淀粉聚氯乙烯塑料	241
6.1.5 淀粉糖塑料	241
6.2 淀粉胶粘剂	241
6.2.1 淀粉胶粘剂的生产原理和方法	241
6.2.2 淀粉胶粘剂的生产工艺	243
6.2.3 淀粉胶粘剂研究进展	245
6.3 淀粉基表面活性剂	246
6.3.1 烷基糖苷	246
6.3.2 多元醇葡萄糖苷	252
6.3.3 葡萄胺类新型表面活性剂	255
参考文献	257

第一章 绪 论

1.1 淀粉化学品在国民经济中的作用

淀粉化学品的原料——淀粉是绿色植物进行光合作用的最终产物；是由生物合成的最丰富的可再生资源，是取之不尽、用之不竭的廉价有机原料。它的可再生性是现代人关注的焦点，同时也成为现代有机化工和分子化工的主要原料之一。淀粉及淀粉化学品与不可再生资源石油和煤相比，已再次由于环境保护及资源的可持续利用与发展的战略，使人们的目光转向可再生资源，对它的开发和利用，已引起许多国家的重视。

淀粉及淀粉化学品具有毒性低、易生物降解、同环境适应性好等特点。同时随着人们生活水平的提高，对化工产品在品种和质量上提出了更高的要求，向着低毒、天然产品方向发展。由此，目前淀粉及淀粉化学品已广泛用于造纸工业、日用化工、纺织工业、石油工业、食品、建材、印染、皮革、水处理、水土保持等国民经济的众多领域。淀粉化学品在发达国家已发展成完整的工业体系。我国淀粉深加工也开始起步，研究开发工作近年来呈迅速发展之势，已逐步形成一类独特的具有行业和技术特点的门类体系。

1.2 淀粉化学品的发展趋势

尽管以淀粉为原料的化学工业近年来有了相当的发展。尤其是在与人民生活密切相关的方面：食品、医药、日用化学品、生物降解材料等方面，淀粉化学品有逐渐代替石油化工产品的趋势。但在燃料和基本化工原料方面，石油产品仍占据主导地位。而在功能化学品领域，两者处于既相互竞争又相互补充的局面。就目前而言，淀粉化学品化工必须与石油化工相结合才能顺利发展。

淀粉化学品今后的发展趋势总体上有4方面：其一是对于原有的传统产品需做到高品质、高附加值，即重在提高质量、降低成本，并使产品用途多样化；其二是向复合与交联型转化，复合型淀粉衍生物的优点综合了两种或两种以上衍生物的性质，由此可以起到取长补短的作用，从而提高淀粉衍生物的使用性能；其三是淀粉化学品趋向功能材料的开发研究，近30年以来发展尤为迅速；其四是利用生物酶技术从淀粉中制取基本有机化工原料。

1.3 淀粉的结构及性质

淀粉广泛存在于许多植物的种子、根、茎等组织中，尤其是谷类如稻米、小麦、玉米等；马铃薯、木薯、甘薯等薯类的组织中大量贮存。由于淀粉原料来源广泛，种类多，产量丰富，特别是我国以农产品为主，资源极为丰富，而且价廉。因此研究和开发淀粉化学品是极有价值的。淀粉的主要成分见表1-1。

表 1-1 淀粉的主要成分

组 成	玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米粉
淀 粉	85.73	80.29	85.44	86.69	86.44
水分(20℃,65%相对湿度)	13	19	13	13	13
类脂物(干基)/%	0.8	0.1	0.9	0.1	0.2
蛋白质(干基)/%	0.35	0.1	0.4	0.1	0.25
灰分(干基)/%	0.1	0.35	0.2	0.1	0.1
磷(干基)/%	0.02	0.08	0.06	0.01	0.01
淀粉结合磷(干基)/%	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00

1.3.1 淀粉的结构

大多数天然淀粉是由两种多糖型的混合物组成，它的结构有直链淀粉与支链淀粉两种（表1-2）。

(1) 直链淀粉 直链淀粉是D-葡萄糖糖残基以 α -1,4-苷键连接的多苷键。用不同的方法测得直链淀粉的相对分子质量为 $3.2 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^5$ ，甚至更大。此值相当于分子中有200~980个葡萄糖残基。天然直链淀粉分子是卷曲成螺旋形状态，每一圈含有6个

葡萄糖残基。

直链淀粉链上只有一个还原性端基和一个非还原性端基。对把直链淀粉转化成麦芽糖的 β -淀粉酶的研究指出，在直链淀粉中也有微量的支链。淀粉中的直链淀粉比例表明分子大小的分布，平均聚合度随取得淀粉的不同植物而变化。根据不同淀粉类型，其平均聚合度变化范围约为 250~4 000 AGU，每个直链淀粉相对分子质量约为 40 000~650 000。土豆淀粉和木薯淀粉的直链淀粉，其分子量比玉米的直链淀粉高。从植物分离出淀粉及从淀粉中分级分离出直链淀粉的处理方法的严格性将会影响直链淀粉和支链淀粉的分子大小。

表 1-2 天然淀粉的直链与支链含量及聚合度

含量及聚合度		玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米粉
直链淀粉	含量(干基)/%	28	21	28	17	
	平均聚合度	930	4 900	1 300	2 600	
	平均聚合度质量	2 400	6400		6 700	
	表观的聚合度分布	400~15 000	840~22 000	250~1 300	580~2 200	
支链淀粉	含量(干基)/%	72	79	72	83	99
	聚合度(范围)/ 10^6	0.3~2	0.3~3	0.3~3	0.3~3	0.3~3

(2) 支链淀粉 支链淀粉具有高度分支结构，由线型直链淀粉短链组成，支链淀粉的分子较直链淀粉大，相对分子质量在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ 之间，相当于聚合度为 600~6 000 个葡萄糖残基。支链淀粉分子形状如高粱穗，小分子极多，估计至少在 50 个以上，每一分支平均约含 20~30 个葡萄糖残基，各分支也都是 D-葡萄糖以 α -1,4-苷键成链，卷曲成螺旋，但分子接点上则为 α -1,6-苷键，分支与分支之间间距为 11~12 个葡萄糖残基。

用酶分析法测得外侧链到分支点的平均长度约为 12 个 AGU，而内侧链则为 18 个 AGU。一般公认支链淀粉为 K. H. Meyer 1940 年提出的树丛或树形结构。近期有关酶的研究工作说明这些分支的很大一部分相隔不到一个葡萄糖单位的距离，这说明有分支

密集区存在。根据这些结果，French 认为支链淀粉是长形簇状组成物，因为支链淀粉有高粘度，这就需有不对称结构，在淀粉粒中有高结晶度，这就需要有高比例的能互相平行排列的分支。

1.3.2 淀粉的主要性质

淀粉的基本性质是由 5 种基本因素所决定的：①淀粉是葡萄糖的聚合物；②淀粉聚合物有两种类型，直链型和支链型；③直链型高分子能互相缔合，而对水有不溶性；④高聚物的分子可以形成和压成不溶于水的粒状物；⑤需要破坏淀粉的粒状结构，使它能扩散于水。淀粉改性需要这些因素。

由于淀粉分子有大量的羟基，使淀粉具有亲水性。除亲水外，这些羟基会互相吸引形成氢键。由于直链淀粉是含羟基的直链聚合物，在分散或溶于水时呈现一些特殊性质。线型直链淀粉分子很容易互相并排，用羟基形成链之间的氢键。当有足够多的链间氢键生成时，各个直链淀粉分子就缔合形成分子聚集体，其水合能力降低，从而也降低了溶解度。

在稀溶液中，直链淀粉会被沉淀出来。在较浓的悬浮液中，聚集的直链淀粉会把液体包含在部分缔合直链淀粉网中，形成凝胶体。这种排列、缔合和沉淀的过程主要是结晶过程（退减作用），这一过程在室温下发生。退减速度取决于直链淀粉的分子大小和其浓度、温度和 pH 值。温度越低退减速度越快。干扰分子并排或干扰分子间生成氢键的任何过程，或添加剂均将防止或逆转退减作用。

一价阴离子和阳离子的盐能阻滞退减作用，阻滞作用从大到小的次序如下：碘 > 氰酸盐 > 硝酸盐 > 溴化物 > 氯化物 > 氟化物；钾 > 铵 > 钠 > 锂。硝酸钙对退减作用有很强的阻滞效应。能阻滞退减作用的其他化合物还有甲醛、尿素和二甲基亚砷。

直链淀粉的最主要性质是其在水分散液中的胶凝趋向，在特定的用途中能否使用某一种淀粉取决于这种趋势。淀粉的很多改性体是按抑制或消除直链淀粉的退减趋势的要求而制备的。

检测在淀粉中是否含直链淀粉和直链淀粉含量时，可利用在碘

离子存在下与碘作用生成碘包合物成蓝色的性质。与极性和非极性有机化合物形成包合物的性质，可用来把淀粉分离成直链淀粉和支链淀粉。

直链淀粉是缔合性很强的线型分子，它能形成与纤维素类似的强度大、无需支撑的薄膜。

因为支链淀粉是高度分支的，它不像直链淀粉那么容易发生退减作用或结晶现象。因此，与直链淀粉相反，支链淀粉很容易扩散在水中，而不易凝胶。但是当支链淀粉悬浮液存在于冰箱温度下，或在结冰条件下，它的透明度下降，含水能力下降，有凝胶趋势。这些影响是由支链淀粉分子外侧链的缔合造成的。还要注意到支链淀粉不能形成不用支撑的坚固薄膜，因为高度分支的分子与其他支链淀粉分子不易相互平行排列起来造成大量具有缔合性的氢键而得到坚固的薄膜。

(1) 主要物理性质 淀粉为白色粉末，淀粉颗粒不溶于一般的有机溶剂，能溶于二甲基亚砷 $[(CH_3)_2SO]$ 和 N, N' -二甲基甲酰胺 $[HCON(CH_3)_2]$ 。淀粉吸湿性很强。它的颗粒具有渗透性，水和水渗液能自由渗入颗粒内部（淀粉与稀碘液接触很快变为蓝色）。表 1-3 为淀粉粒的各种性质。纯支链淀粉溶于冷水（均匀分散于水

表 1-3 淀粉粒的各种性质

淀粉	类型	大小(直径)/ μm	形 状	胶凝温度/ $^{\circ}C$	直链淀粉含量/%
玉米	谷物	5~26(15)	圆形,多角形	62~72	22~28
含蜡玉米	谷物	5~26(15)	圆形,多角形	63~72	<1
木薯	块根	5~25(20)	截切形,圆形,椭圆形	62~73	17~22
马铃薯	块根	15~100(33)	椭圆形,球形	59~68	23
高粱	谷物	6~30(15)	圆形,多角形	68~78	23~28
小麦	谷物	2~35(2~35)	圆形,扁圆形	58~64	17~27
米	谷物	3~8(5)	多角形,角形	68~78	16~17
西米	木髓	15~65	截切形,椭圆形		26
直链玉米	谷物	3~24(12)	圆形,长形,扁形	63~92	50~80

中)，而直链淀粉则不溶于冷水。天然淀粉也完全不溶于冷水。天然淀粉于适当温度下（随淀粉的来源而变），一般为 60~80 $^{\circ}C$ ，在

水中发生溶胀、分裂，形成均匀的糊状溶液，这种作用被称为糊化作用。其本质是淀粉粒中有序与无序（晶质与非晶质）态的淀粉分子间氢键断裂，分散在水中成为胶体溶液。不同淀粉的糊化温度不同（表 1-4），糊化后糊的性质也不同（表 1-5）。

表 1-4 几种食物淀粉的糊化温度

淀粉来源	糊化温度 /℃	淀粉来源	糊化温度 /℃
大米	68~78	马铃薯	58~68
小麦	59.5~64	甘薯	
玉米	62~70		82~83

表 1-5 淀粉糊的性质

性质	玉米	马铃薯	小麦	木薯	蜡质玉米
糊的粘性	中等	很高	低	高	高
糊丝的特性	短	长	短	长	长
糊的透明度	不透明	非常透明	模糊不透明	十分透明	颇透明
剪切强度	中等	低	中低	低	低
老化性能	高	中	高	低	很低

在糊化温度以下淀粉粒子虽不溶于水，当粒子受潮或曝露在高湿度环境中它能吸收少量水。其结果使粒子略有溶胀，但在干燥时可以回复过来。考虑到粒子是由结晶区和非结晶区或糊化状区组成，有人认为在可逆溶胀时水进入粒子的非结晶区，使这部分溶胀，而结晶区则保持不变。干燥时，水分放出而对粒子性质没有大的影响。当淀粉粒子在水中加热到糊化温度以上时，水分也进入了结晶区，从而破坏了结晶区。曝露于大气中的淀粉随大气的温度和相对湿度建立吸水和脱水平衡，在正常的大气条件下，大多数淀粉含水 10%~17%。

淀粉在水中可煮成浆糊是它的最重要性质之一。因此当淀粉水悬浮体加热时测量其粘度或稠度变化对估计某一种淀粉或淀粉改性物的有用性质是具有实际意义的。可以用直链淀粉测定仪或直链淀粉粘度仪测定这些变化。未达到糊化或胶凝温度之前，淀粉悬浮体开始加热时对粘度没有影响。达到胶凝温度后，粘度明显快速上