

[美]O.B.沃兹堡 主编 ●

沈言行 周永元 译 ●

变性淀粉的

性能与应用

纺织工业出版社

变性淀粉的性能与应用

[美]O.B.沃兹堡 主编

沈言行 周永元 译

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书详细地叙述了各种变性淀粉的化学结构、变性机理、制取方法、物化性能及应用领域。本书作者几乎都是变性淀粉开发及研究的实际工作者，所论述的观点、分析的问题及介绍的实例都有一定的参考价值。

本书也详细地讨论了变性淀粉在造纸、食品、纺织及粘合剂工业方面的应用特点及发展方向。并附有大量的文献资料，可供进一步查考。

本书可供纺织、造纸、食品加工及高分子材料应用等专业的大专院校师生参考。也可作为纺织、淀粉、造纸、食品加工、制药及粘合剂等行业的研究工作者及工程技术人员的参考书。

责任编辑：魏大楠

MODIFIED STARCHES; PROPERTIES and USES

O.B. Wurzburg

变性淀粉的性能与应用

[美]O.B.沃兹堡 主编

沈言行 周永元 译

*

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

纺织工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/32 印张：12 4/32 字数：270千字

1989年12月 第一版第一次印刷

印数：1—2,000 定价：5.00元

ISBN 7-5064-0363-3/TS·0354

译 者 的 话

本书是1986年美国出版的“变性淀粉”方面的专著，所述内容几乎涉及到各种变性淀粉。本书不仅讨论了它们的性能及应用，也分析了它们的变性机理及结构特点。本书的作者几乎都是多年从事变性淀粉开发及研究的实际工作者；许多观点及问题的分析都是他们实践后的体会与总结。主编O.B.沃兹堡是一位从事了40多年变性淀粉开发研究的工作者，他在变性机理、结构变化、性能分析及适应范围方面的分析较透彻明确，相信对我国的变性淀粉生产、研究及应用会有所借鉴。

本书每章末尾都附有一定数量的参考文献，这些文献大多是近年发表的，一般都经过每章作者筛选，对进一步研究的科技人员会有有一定的参考价值。

本书由多名作者所写，主编者似乎也未作仔细的删节与统稿，因此除了叙述方法与语气上各章有所不同外，在内容上也有些重复。但占据的篇幅不大。

由于涉及的行业面广，在翻译时尽量注意使用我国各行业习用的术语。例如：Sizing——在纺织工业称为“上浆”，而在造纸工业则称为“施胶”。

由于译者水平所限，书中不当之处，恳请读者批评指正。

译者 沈言行 周永元

封面设计：李 歆

ISBN 7-5064-0363-3/TS·0354

定 价： 5.00 元

目 录

第一篇 变性淀粉及其化学性质.....	(1)
第一章 绪论.....	(1)
1.1 淀粉来源与颗粒外形.....	(1)
1.2 淀粉的化学结构.....	(6)
1.3 糊化现象.....	(10)
1.4 变性淀粉.....	(13)
1.5 术语.....	(14)
第二章 转化淀粉.....	(18)
2.1 引言.....	(18)
2.2 酸转化或酸变性淀粉.....	(18)
2.3 氧化淀粉或次氯酸盐变性淀粉.....	(27)
2.4 热转化作用.....	(36)
第三章 交联淀粉.....	(51)
3.1 引言.....	(51)
3.2 历史.....	(52)
3.3 工艺.....	(52)
3.4 性质.....	(57)
3.5 交联作用的应用.....	(64)
3.6 小结.....	(66)
第四章 乙酰化淀粉及各种有机酯类.....	(67)
4.1 引言.....	(67)
4.2 历史.....	(48)
4.3 化学.....	(75)

4.4	方法的选择	(80)
4.5	高取代作用及性质	(82)
4.6	低取代作用及性质	(84)
4.7	其它有机酯	(93)
4.8	法规及分析方法	(96)
第五章	羟乙基淀粉	(98)
5.1	历史	(98)
5.2	化学	(100)
5.3	制备方法	(104)
5.4	性质及使用	(106)
第六章	羟丙基淀粉	(110)
6.1	目的	(110)
6.2	历史	(110)
6.3	化学	(111)
6.4	制备方法	(115)
6.5	性质及用途	(117)
第七章	磷酸化淀粉及各种无机酸酯	(120)
7.1	引言	(120)
7.2	淀粉磷酸单酯的制备	(121)
7.3	淀粉磷酸双酯的制备	(129)
7.4	淀粉磷酸酯的性质	(129)
7.5	淀粉磷酸酯的用途	(132)
7.6	淀粉硫酸酯	(137)
7.7	淀粉硝酸酯	(138)
7.8	分析	(139)
参考文献		(139)
第八章	阳离子淀粉	(140)

8.1	引言	(140)
8.2	阳离子淀粉的制备	(140)
8.3	阳离子淀粉的性质	(153)
8.4	用途	(155)
8.5	分析	(160)
第九章 淀粉丁二酸酯及取代过的丁二酸酯衍生物		
	生物	(161)
9.1	引言	(161)
9.2	淀粉丁二酸酯	(161)
9.3	淀粉的烯基丁二酸酯	(167)
9.4	淀粉磺基丁二酸酯	(180)
第十章 接枝淀粉		
	接枝淀粉	(187)
10.1	定义及合成方法	(187)
10.2	聚丙烯腈接枝共聚物	(194)
10.3	具有水溶性接枝的共聚物	(207)
10.4	具有热塑性接枝的共聚物	(218)
10.5	其它各种接枝共聚物	(225)
第十一章 其它各种变性作用		
	其它各种变性作用	(227)
11.1	引言	(227)
11.2	淀粉黄原酸酯	(228)
11.3	烯丙基淀粉	(234)
11.4	苯甲基淀粉	(235)
11.5	氨基甲酰乙基淀粉	(238)
11.6	羧甲基淀粉	(241)
11.7	氰乙基淀粉	(243)
11.8	甲基淀粉与乙基淀粉	(246)
第二篇 变性淀粉的应用		
	变性淀粉的应用	(250)

第十二章 食品工业	(250)
12.1 变性食用淀粉的物理性质与化学性质.....	(250)
12.2 食用淀粉合理选择指南.....	(255)
第十三章 造纸工业	(270)
13.1 引言.....	(270)
13.2 造纸过程概述.....	(270)
13.3 淀粉本质.....	(271)
13.4 制备应用于造纸工业的淀粉.....	(272)
13.5 在造纸机的各段中使用的变性淀粉.....	(275)
13.6 作为湿部添加剂使用的变性淀粉.....	(276)
13.7 变性淀粉在碱式造纸中的应用.....	(282)
13.8 淀粉对碱性胶料的作用.....	(283)
13.9 表面应用: 施胶压榨——压光机.....	(284)
13.10 用于机上及机下涂布的淀粉粘结剂.....	(287)
13.11 食品及药物部的法规.....	(290)
第十四章 纺织工业	(291)
14.1 引言.....	(291)
14.2 变性淀粉及其衍生物的使用领域.....	(295)
14.3 各种淀粉的性能与应用.....	(309)
第十五章 瓦楞纸及粘合工业	(323)
15.1 淀粉粘合剂.....	(323)
15.2 特种粘合剂.....	(328)
参考文献	(340)

第一篇 变性淀粉及其化学性质

第一章 绪 论

1.1 淀粉来源与颗粒外形

淀粉是植物王国中储存的一种糖类物质，一般以直径为 $1\mu\text{m}$ 到 $100\mu\text{m}$ 或更大一些的微粒形式存在，这些颗粒主要沉积在植物的种子、块茎或根部中。

虽然淀粉来源遍布整个植物世界，但只有少数几种可被广泛地用于商品化淀粉的生产。玉米是制取淀粉的最主要来源。在美国，几乎95%的淀粉是由玉米或变种玉米制取的（表1-1）。

表1-1 美国淀粉生产的估计

种 类	产 量 (t)	所占百分比 (%)
玉 米	6738212 ^①	97.6
马铃薯	28000	0.4
小 麦	141000	2.0

① 根据生产的淀粉、变性淀粉及用于转化成葡萄糖浆、高果糖玉米糖浆、葡萄糖、固态玉米糖浆及麦芽糊精等的淀粉量进行估计的。

如表1-1所示，在美国也从马铃薯及小麦中制取淀粉，但数量有限。马铃薯淀粉在欧洲产量较高，法国、荷兰、德国、波兰及瑞典等国家，专门种植用于制取淀粉的马铃薯，欧洲也生产小麦淀粉，这是因为小麦的产量大。然而玉米仍是大多数欧洲淀粉生产的基础。欧洲共同体的生产情况如表1-2所示。

表1-2 欧洲共同体产量（1980/81市场年）

种 类	产 量 (t)	所占百分比 (%)
玉米淀粉	2560493	73.7
马铃薯淀粉	751705	21.6
小麦淀粉	156931	4.5
米淀粉	5759	0.2

注 包括原淀粉、变性淀粉及转化成糖浆、糖的产量（由欧洲共同体委员会的欧洲淀粉协会出口委员会主任：J.P.埃诺米斯特提供）。

木薯淀粉与西谷淀粉是由热带国家（如巴西、东印度）生产的。输入美国的木薯主要供工业及食品业使用，也有的进一步处理成变性淀粉。在非洲及加勒比海的圣文森特有少量的木薯淀粉生产。

根据植物种类，采用不同的加工方法制取淀粉。一般说来，包括淀粉颗粒从纤维素、微生物、蛋白质及其它杂质中分离出来；纯化淀粉颗粒，通常是筛选、漂洗及使用离心分离器，然后脱水及烘燥。玉米淀粉使用机械分离方式制取很方便，将玉米浸渍在含有亚硫酸盐的温水中。由于淀粉颗粒在加工中处于较低温度，不溶于水，一般用水悬浮液。对淀粉生产的详细讨论，读者可以从所列文献中了解^[1-5]。

如上所述，淀粉颗粒不溶于冷水。由于植物种类不同，它们的大小及外形也各不相同。米淀粉颗粒（图1-1）呈多角形，直径一般为 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ ，常常是多个粒子聚集在一起；玉米淀粉颗粒（图1-2）有呈多角形的，也有呈圆形的，直径为 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ ，平均约 $15 \mu\text{m}$ ；木薯淀粉颗粒（图1-3）呈削去一端的圆球形，直径为 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ ，平均直径约 $20 \mu\text{m}$ ；小麦淀粉（图1-4）呈扁平形、球形或椭圆形颗粒，但多聚集成两种大小： $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 及 $20 \sim 35 \mu\text{m}$ ；马铃薯淀粉（图1-5）颗粒是常用淀粉中最大的，从 $15 \mu\text{m}$ 到 $100 \mu\text{m}$ ，外形呈橄榄形或卵形。

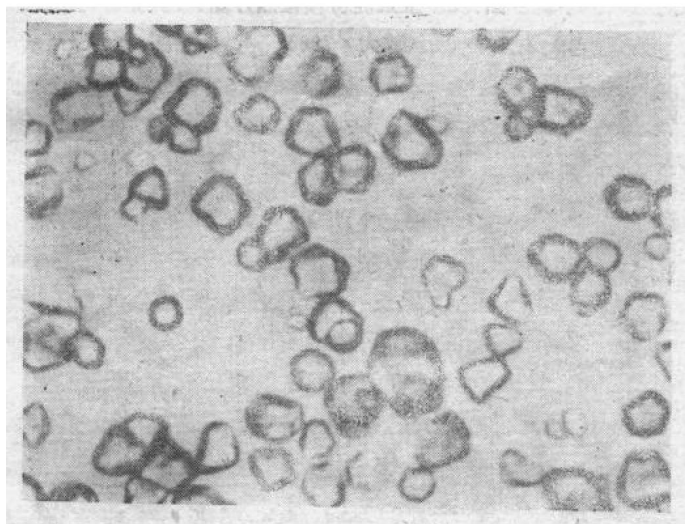


图1-1 米淀粉颗粒照片图
(放大 $\times 788$)

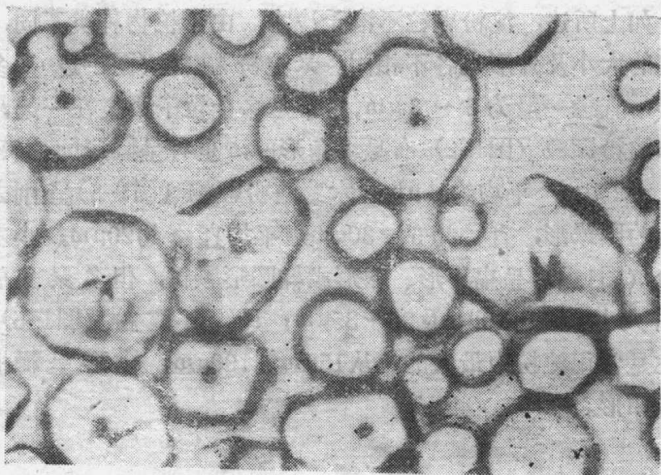


图1-2 玉米淀粉颗粒照片图
(放大 $\times 788$)

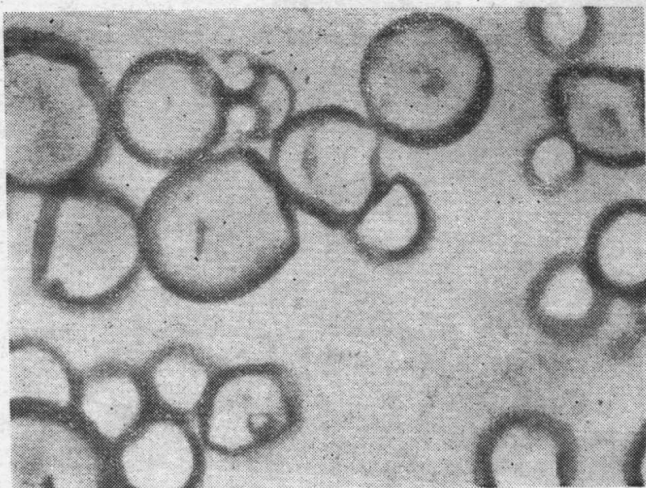


图1-3 木薯淀粉颗粒照片图
(放大 $\times 788$)

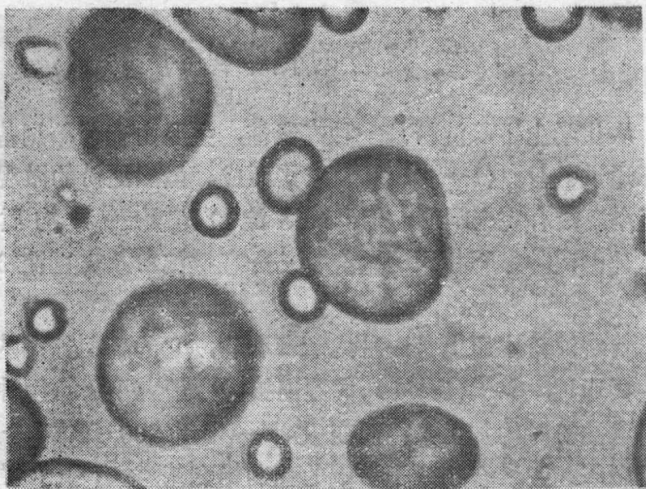


图1-4 小麦淀粉颗粒照片图
(放大 $\times 788$)

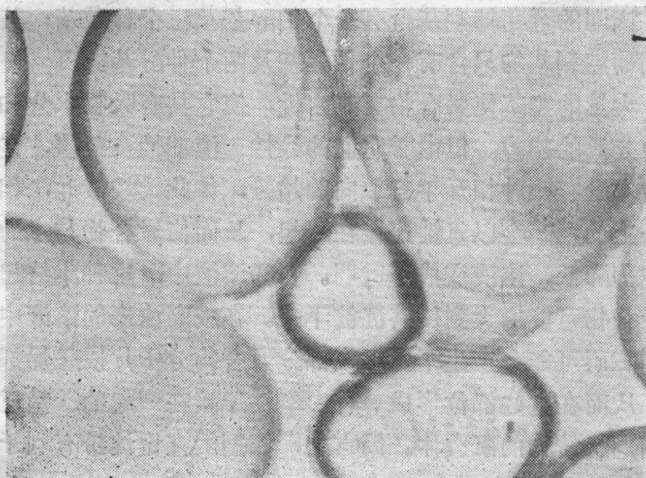


图1-5 马铃薯淀粉颗粒照片图
(放大 $\times 788$)

1.2 淀粉的化学结构

从化学上讲，淀粉是一种高聚糖，主要由葡萄糖剩基的基环通过 α -D-(1 $\rightarrow$ 4) 甙键连接而成。虽然淀粉的微观结构至今还没有完全阐明，但已确认淀粉不是一种均质物质，是由两种很不相同的聚合物——直链淀粉及支链淀粉组成。

直链淀粉本质上是一种线型聚合物，它的葡萄糖剩基之间主要通过 α -D-(1 $\rightarrow$ 4) 甙键连接，分子大小随植物种类及提取淀粉时的加工条件而变化，一般为200~2000个葡萄糖剩基。在聚合物分子一端的葡萄糖剩基含有一个伯醇基、两个仲醇基及一个由基环内半缩醛形成的醛还原性基团，这一端被称为分子的还原端；另一端称为非还原性分子端，该端的葡萄糖剩基含有一个伯醇基及三个仲醇基；其余的葡萄糖剩基均只含有一个伯醇基及两个仲醇基。

大量的羟基使聚合物有亲水性，使它具有吸收水分和在水中分散的能力。但由于它们的线性、流动性及羟基，直链淀粉本身有一种相互平行取向的趋势，彼此比较接近，相邻分子上的羟基会以氢键连接在一起，从而使聚合物与水的亲和能力降低，溶液变成不透明。在稀溶液中，这种集结起来的聚合物可能增大到使其沉淀下来。在较高浓度的溶液中，空间障碍可能会产生干扰，使部分聚合物分子片段呈局部取向，从而在这些部位形成一种由氢键连接在一起的、呈三度空间网状结构的凝胶体。简言之，线型的直链淀粉有利于形成强韧的薄膜。

直链淀粉分子之间的集结现象常称为“退减”，见图1-

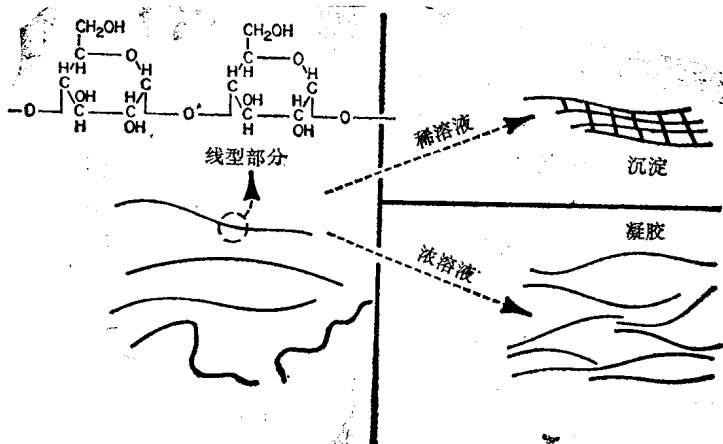


图1-6 直链淀粉示意图

6. 除了这种退减倾向外，直链分子对碘及含有亲水基团与疏水基团的分子，如长链醇、脂肪酸等，也有亲和力。直链淀粉分子围绕这类分子形成一种螺旋状络合物，它与碘生成一种深蓝色络合物，这现象常被用来检验淀粉中有否直链淀粉，也可用于定量测定淀粉中直链淀粉的含量。具体可使用颜色强度法^[6]或电位滴定法^[7]。直链淀粉能与丁醇或其它含有亲水基团的有机溶剂形成络合物并产生沉淀现象，因此可用沉淀法将直链淀粉从支链淀粉中分离出来。

支链淀粉是一种分支型聚合物，除了具有与直链淀粉相同的 α -D-(1 $\rightarrow$ 4) 甙键连接的葡萄糖剩基链之外，还有间隔性的分支链，这些分支由 α -D-(1 $\rightarrow$ 6) 甙键连接在第六碳原子上，每个分支链含有约20~30个葡萄糖剩基。支链淀粉分子示意图见图1-7。

支链淀粉的微观结构仍然是一个争论的课题。然而对本书来说，把它看作是一种分支型的大分子就够了。在大多数

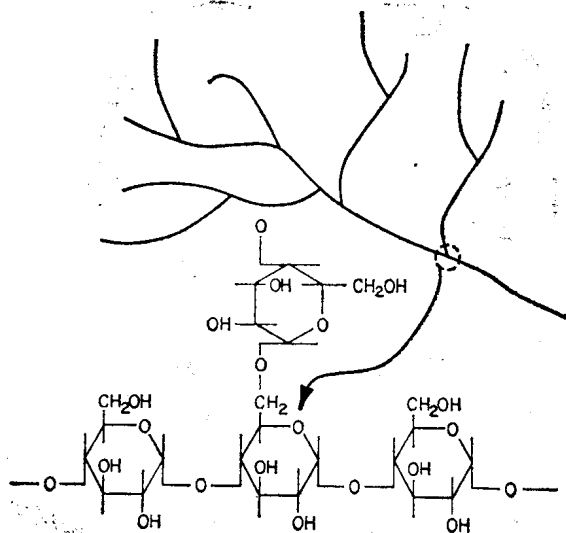


图1-7 支链淀粉示意图

情况下，它的分子比直链淀粉大，用光散射法测定可知，它的分子量在百万数量级。

支链淀粉的大分子及支链特征降低了聚合物的流动性，妨碍了它的紧密定向，从而不可能有大量的氢键缔合。由此可见，支链淀粉水溶液的特征是清晰、稳定，具有阻止凝胶的能力。支链淀粉溶液不能象直链淀粉那样形成坚韧的薄膜，不能与碘形成深蓝色络合物。

直链淀粉在淀粉中的含量并不相同，它取决于淀粉的来源。大多数淀粉如普通玉米、小麦、马铃薯及木薯约含18~28%的直链淀粉、玉米及小麦在上限，马铃薯及木薯在下限。某些淀粉，如遗传变性的玉米，即糯性玉米及直链淀粉含量高的玉米，大大超出这个范围。实际上，糯性玉米不含或只