

淀粉胶黏剂： 制备·配方·应用

张玉龙 编著



DIANFEN JIAONIANJI
ZHIBEI PEIFANG YINGYONG



化学工业出版社

2.2
03

TQ432.2
Z233.03



郑州大学 *04010748005T*

淀粉胶黏剂： 制备·配方·应用

张玉龙 编著



DIANFEN JIAONIANJI
ZHIBEI PEIFANG YINGYONG



化学工业出版社
· 北京 ·

TQ432.2
Z233.03

本书重点介绍了糊化与膨化淀粉胶黏剂、氧化、酯化与改性淀粉胶黏剂以及淀粉改性合成胶黏剂的特点、实用配方与制备实例,而且对淀粉及其胶黏剂特点、改性制备工艺以及在木材加工、建筑、瓦楞纸箱、书画装裱、卷烟和标签等方面的应用作了简明扼要的介绍。该书是业内材料研究、产品与配方设计、制造加工、管理与销售人员必读必备之书,也可作为教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

淀粉胶黏剂:制备·配方·应用/张玉龙编著. —北京:
化学工业出版社, 2012. 4
ISBN 978-7-122-13592-6

I. 淀… II. 张… III. 淀粉胶黏剂-基本知识
IV. TQ432. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 028451 号

责任编辑:赵卫娟

文字编辑:颜克俭

责任校对:陈静

装帧设计:杨北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:化学工业出版社印刷厂

710mm×1000mm 1/16 印张13¼ 字数270千字 2012年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

前 言

淀粉胶黏剂是以天然淀粉为主要原料，以水为溶剂，经过糊化、氧化、交联、酯化和改性等方法而制成的绿色环保型胶黏剂。因其原材料来源丰富，成本低廉，设备投资少、见效快，产品无毒无味，粘接性能适中，工艺简便，且便于实现机械化生产，受到广大从业人员的高度重视，发展非常迅速，应用范围不断拓宽，用量日趋攀升，近期发现淀粉可有效地解除或减少甲醛含量，是合成树脂胶黏剂走向环保化的有效手段。对淀粉胶黏剂的研究也逐步成为热点，其研究与应用成倍增加，展现出十分光明的发展前景。

为了普及淀粉胶黏剂的基础知识，推广并宣传近年来研究与应用成果，山东化学化工学会胶黏剂专业委员会和北方胶黏剂与涂料协会，联合编写了本书。该书重点介绍了糊化与膨化淀粉胶黏剂、氧化淀粉胶黏剂、酯化改性淀粉胶黏剂、改性淀粉胶黏剂以及淀粉改性合成胶黏剂的实用配方、制备实例，在实例中均按照原材料与配方、制备方法、性能与效果（应用）的编写格式，介绍每一实例。对淀粉及其胶黏剂的特点、改性、制备工艺以及在木材加工、建筑、瓦楞纸箱，书画装裱、卷烟、标签等方面的应用做了简明扼要的介绍。是胶黏剂业内人士，如材料研究，产品与配方设计、制造加工、管理销售人员必读必备之书，并可作为教材使用。

本书编写突出了实用性、先进性和可操作性，理论介绍从简，侧重于以实例与实用数据说明问题，结构清晰严谨，语言流畅，信息量大，数据翔实可靠。若本书的出版发行能对我国的淀粉胶黏剂升级换代起到推动作用，编者将感到十分欣慰。

由于水平有限，文中不妥之处在所难免，敬请批评指正。

编者

2012.3

目 录

第一章 概述	1
第一节 简介	1
一、基本概念	1
二、主要类型与分类	1
三、基本特点	1
第二节 淀粉及其改性	2
一、淀粉的基本特点	2
二、淀粉的改(变)性技术	3
第三节 淀粉胶黏剂的组成与配方设计	10
一、淀粉胶黏剂的组成及其各组分的功能作用	10
二、配方设计	14
第四节 淀粉胶黏剂的制备方法	15
一、传统制备方法	15
二、淀粉胶黏剂制备新方法	16
三、液体淀粉胶黏剂的制备方法	18
四、粉状固体淀粉胶黏剂的制备方法	21
第二章 糊化与膨化淀粉胶黏剂	24
第一节 糊化淀粉胶黏剂	24
一、简介	24
二、实用配方	25
三、糊化淀粉胶黏剂制备实例	34
第二节 膨胀淀粉胶黏剂	46
一、简介	46
二、实用配方	47
三、制备实例	49
第三章 氧化淀粉胶黏剂	52
第一节 简介	52
一、制备原理	52
二、制备过程	52
三、制备方法	55
四、质量与性能控制	55
第二节 次氯酸钠氧化淀粉胶黏剂	58

一、实用配方	58
二、制备实例	61
第三节 双氧水氧化淀粉胶黏剂	71
一、实用配方	71
二、制备实例	73
第四节 高锰酸钾氧化淀粉胶黏剂	78
一、实用配方	78
二、制备实例	78
第四章 酯化改性淀粉胶黏剂	87
第一节 简介	87
一、存在的问题	87
二、常用的酯化改性法	87
第二节 酯化改性淀粉胶黏剂	88
一、脲醛树脂酯化改性淀粉胶黏剂	88
二、磷酸酯化改性淀粉胶黏剂	90
第三节 脲醛酯化改性淀粉胶黏剂	91
一、脲醛树脂酯化改性氧化淀粉胶黏剂	91
二、脲醛酯化改性乳白玉米淀粉胶黏剂	92
三、脲醛改性高稳定性氧化淀粉胶黏剂	93
四、硫酸镁/膨润土改性尿素/淀粉胶黏剂	94
五、尿素-双醛改性淀粉胶黏剂	94
六、尿素改性淀粉胶黏剂	95
七、羟甲基脲改性高强度耐水瓦楞纸板用淀粉胶黏剂	96
八、玻璃马赛克用尿素改性再湿性土豆淀粉胶黏剂	97
九、烟草薄片用尿素改性淀粉胶黏剂	97
十、三聚氰胺酯化改性淀粉胶黏剂	100
十一、三聚氰胺-甲醛酯氧化淀粉胶黏剂	100
十二、尿素酯化小麦淀粉/干酪素复合标签胶黏剂	101
第四节 其他酯化淀粉胶黏剂制备实例	102
一、磷酸酯改性玉米淀粉胶黏剂	102
二、磷酸酯化改性淀粉胶黏剂	103
三、二元酸酯化改性淀粉胶黏剂	103
四、多元改性淀粉胶黏剂	106
五、磷酸酯淀粉胶黏剂	106
第五章 改性淀粉胶黏剂	108
第一节 聚乙烯醇改性淀粉胶黏剂	108
一、聚乙烯醇改性淀粉胶黏剂的研究	108
二、实用配方	110

三、制备实例	112
第二节 丙烯酸类改性淀粉胶黏剂	138
一、丙烯酸/丙烯酰胺改性玉米淀粉胶黏剂	138
二、丙烯酸/醋酸乙酯改性淀粉铝箔纸胶黏剂	139
三、丙烯酸/异氰酸酯 (API) 改性玉米淀粉胶黏剂	140
四、丙烯酸/二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDF) 改性淀粉胶黏剂	141
五、丙烯酸酯改性标签用淀粉胶黏剂	142
六、丙烯酸共聚物改性玉米淀粉胶黏剂	143
七、丙烯酰胺/异氰酸酯改性胶合板用淀粉胶黏剂	143
八、丙烯酰胺改性淀粉胶黏剂 1	144
九、丙烯酰胺改性淀粉胶黏剂 2	144
十、丙烯酰胺改性大米淀粉胶黏剂	144
第三节 其他改性淀粉胶黏剂	145
一、醋酸乙烯酯/丙烯酸异辛酯改性淀粉胶黏剂	145
二、醋酸乙烯/聚丙烯酰胺改性玉米淀粉纸管胶黏剂	146
三、醋酸酯改性氧化淀粉胶黏剂	147
四、醋酸乙烯酯-丙烯酸乙酯改性淀粉胶黏剂 1	148
五、醋酸乙烯酯/丙烯酸乙酯改性淀粉胶黏剂 2	149
六、生物油-酚醛树脂改性淀粉胶黏剂	150
七、 α -淀粉酶改性玉米淀粉胶黏剂 1	151
八、 α -淀粉酶改性玉米淀粉胶黏剂 2	152
九、 α -淀粉酶改性淀粉高速涂布胶黏剂	153
十、 α -淀粉酶改性木薯淀粉胶黏剂	154
十一、干酪素/淀粉高速贴标胶黏剂	155
十二、干酪素/淀粉耐水商标胶黏剂	156
十三、丁苯胶乳改性干酪素标签胶黏剂	156
十四、酸变性淀粉改性酪蛋白啤酒瓶标签胶	157
十五、新型铝箔衬纸复合用酪蛋白胶黏剂	158
第六章 淀粉改性合成胶黏剂	159
第一节 淀粉改性热固性树脂胶黏剂	159
一、淀粉改性脲醛胶黏剂	159
二、淀粉改性异氰酸酯与聚氨酯胶黏剂	164
三、淀粉改性酚醛胶黏剂	168
第二节 淀粉改性热塑性树脂胶黏剂	169
一、氧化木薯淀粉改性丙烯酸丁酯/醋酸乙酯共聚物胶黏剂	169
二、氧化淀粉改性聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂	170
三、淀粉改性互贯网络聚合物胶黏剂	171
四、淀粉改性醋丙乳液胶黏剂	172

五、淀粉改性 EVA 热熔胶黏剂	173
六、淀粉改性聚乙烯醇缩甲醛胶黏剂	174
七、淀粉改性苯乙烯共聚乳液胶黏剂	175
第三节 淀粉改性其他胶黏剂	176
一、淀粉改性天然橡胶胶乳胶黏剂	176
二、酸改性淀粉改性酪蛋白啤酒瓶标签胶黏剂	177
三、淀粉改性刚玉陶瓷用胶黏剂	178
第七章 淀粉胶黏剂的应用	180
第一节 淀粉胶黏剂在木材加工中的应用	180
一、简介	180
二、木材加工用淀粉胶黏剂的主要品种与特性	181
三、淀粉胶黏剂在胶合板工业中的应用	185
第二节 淀粉基胶黏剂在建筑业中的应用	187
一、简介	187
二、改性淀粉在建筑涂料中的应用	187
三、发展方向	189
第三节 淀粉胶黏剂在瓦楞纸箱行业中的应用	190
一、应用现状与沿革	190
二、新型淀粉胶黏剂的特性	191
三、瓦楞纸箱用淀粉胶黏剂的研究与发展	192
第四节 淀粉胶黏剂在书画装裱中的应用	194
一、简介	194
二、 α -淀粉酶改性淀粉胶黏剂及其在书画装裱中的应用	196
三、淀粉胶黏剂在传统书画修裱中的应用	197
第五节 淀粉胶黏剂在其他方面的应用	200
一、淀粉胶黏剂在卷烟工业中的应用	200
二、淀粉胶黏剂在标签胶中的应用	200
三、淀粉胶黏剂在其他领域中的应用	201
参考文献	202

第一章 概 述

第一节 简 介

一、基本概念

淀粉胶黏剂是以天然淀粉（如玉米淀粉、小麦淀粉、土豆淀粉、大米淀粉、木薯淀粉和甜薯淀粉等）为主剂，经糊化、氧化、络合以及其他改性技术制备的天然环保型粘接物质。

二、主要类型与分类

淀粉胶黏剂类型较多，分类方法也不尽一致，最常用的有按原材料分类法、按制备方法分类法和按应用领域分类法等。

按原材料分类可分为：玉米淀粉胶黏剂、小麦淀粉胶黏剂、土豆淀粉胶黏剂、木薯淀粉胶黏剂、大米淀粉胶黏剂、甜薯淀粉胶黏剂。其中又以玉米淀粉胶黏剂用量最大，其研究最为深入。

按制备方法分类可分为：糊化淀粉胶黏剂、膨化淀粉胶黏剂、氧化淀粉胶黏剂、共混酯化淀粉胶黏剂、共混接枝改性淀粉胶黏剂等。其中共混接枝改性又以聚乙烯醇改性和丙烯酸改性较为普遍。

按应用领域分类可分为：纸板箱用淀粉胶黏剂、标签用淀粉胶黏剂、木材加工用淀粉胶黏剂、建筑用淀粉胶黏剂、装裱装饰用淀粉胶黏剂、其他方面淀粉胶黏剂。其中又以纸板纸箱用淀粉胶黏剂用量最大，胶黏剂的研究与开发工作十分活跃。

为叙述方便，本书按淀粉胶黏剂制备方法进行分类，其他分类方法在此不加赘述。

三、基本特点

(1) 优点

- ① 原材料来源丰富、价格低廉、属天然环保原料；
- ② 制备工艺简单、设备投资少、占地面积小，资金回收快；
- ③ 制成的胶黏剂无毒无味，对环境无污染；
- ④ 施胶方便，无需专用设备，一次性涂布量低；

- ⑤ 可调节性好, 可根据要求设计配方, 采用改性手段, 制备高性能胶黏剂;
- ⑥ 废旧制品可回收利用, 可在自然界自行降解, 不会造成环境污染。

(2) 缺点

① 黏度偏低, 流动性较大, 胶黏剂质量不十分稳定, 难以适应高档产品的粘接要求;

- ② 干燥速率较慢, 大批量机械化作业有一定难度;
- ③ 储存稳定性较差, 易凝胶;
- ④ 受使用环境制约, 容易返潮, 造成粘接制品质量降低或报废;
- ⑤ 淀粉胶价格目前仍高于水玻璃。

(3) 应用 淀粉胶黏剂应用较为广泛, 在包装、木材加工、建筑、标签制作、日用和装裱应用较多。

- ① 淀粉胶黏剂用量最大的是纸板箱制作;
- ② 木材加工中多用脲醛改性淀粉胶黏剂;
- ③ 装修装饰中多用聚乙烯醇改性和丙烯酸改性淀粉胶黏剂;
- ④ 各种标签胶制备多用氧化淀粉胶黏剂;
- ⑤ 日常用胶和装裱用胶多采用糊化淀粉胶黏剂。

第二节 淀粉及其改性

一、淀粉的基本特点

淀粉为白色粉末, 其分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$, 其相对密度为 1.4~1.5, 水分含量为 10%~20%。其成分和性能各异 (见表 1-1)。淀粉属于多糖类物质, 是右旋葡萄糖聚合物。淀粉的组成成分两部分: 一是直链淀粉, 此类淀粉可溶于热水, 不含磷质, 不生糊, 由 α -1,4 葡萄糖苷键连接而成, 聚合度约为 70~350, 在淀粉中约占 23%; 二是支链淀粉, 它是由右旋葡萄糖生成的分枝巨大分子, 相对不易溶解, 其中含有一种磷酸酯, 可生成一种糊, 其主链以 α -1,4 糖苷键方式连接, 支链以 α -1,6 糖苷键连接, 平均聚合度为 280~5100, 在淀粉中约占 77%。淀粉之所以能够成为一种良好的胶黏剂, 就是因为具备了可生成糊的支链淀粉, 而且另一部分直链淀粉又能促进其发生胶凝作用的缘故。

表 1-1 淀粉成分和性能

性能	玉米	土豆	小麦	木薯	甜薯	大米
颗粒形态	多面体	卵状	片状	铃状	铃状	片状
直径/ μm	6~20	5~105	5~40	4~35	2~40	2~8
组成比例/%						
直链淀粉	25	25	30	17	19	19
蛋白质	0.35	0	0.38	0.02	0.1	0.07

续表

性能	玉米	土豆	小麦	木薯	甜薯	大米
脂肪	0.04	0.05	0.07	0.1	0.1	0.056
P ₂ O ₅	0.045	0.176	0.149	0.017	0	0.015
水分	13	18	13	12	12	13
灰分	0.08	0.57	0.17	0.16	0.3	0.1
糊化温度/℃	77	66	75	67~80	75	75
结晶度/%	39	38	36	37	25	38

二、淀粉的改(变)性技术

(一) 简介

淀粉作为一种常见、价廉和可再生的天然高分子,在众多领域可以取代与之性质相似的石油制品。淀粉胶黏剂应用历史久远,具有廉价、来源广泛、无挥发性物质、可降解的优点。但是纯淀粉胶黏剂有很多不足之处,需要进行改性然后加以应用。淀粉分子中含有糖苷键和活性羟基,能和许多物质发生化学反应,是对淀粉进行化学改性的基础,其中氧化、酯化、醚化、交联、接枝共聚等是常用的化学改性方法。淀粉胶黏剂是人类最早使用的胶黏剂之一,但是由于淀粉胶黏剂有诸多缺点,如粘接强度低、耐湿性差、初黏力小和干燥速率慢等,使其应用受到了很大的限制。近年来对淀粉胶黏剂改性的研究使得其性能有了一定的改善,制得了适用于胶合板工业、标签胶、瓦楞纸箱、建筑涂料和卷烟工业等领域的淀粉胶黏剂。在其他领域传统胶黏剂较淀粉胶黏剂也具有较大的优势,随着近年来淀粉改性理论和方法的研究不断深化,各种性能优异的淀粉胶黏剂正不断被开发出来。

(二) 淀粉的氧化改性

淀粉分子中脱水葡萄糖单元的不同醇羟基都能被氧化,但氧化的难易不同。目前使用的氧化剂有高锰酸钾(KMnO₄)、次氯酸钠(NaClO)、双氧水(H₂O₂)、过硫酸铵[(NH₄)₂S₂O₈]、高碘酸钠等。

KMnO₄是一种强氧化剂,在碱性条件下可将淀粉分子中的羟甲基(-CH₂OH)氧化为强极性的羧基(-COOH),以改善淀粉糊液的粘接能力、对纸板的亲和性和对纸板纤维的渗透性。在酸性条件下只把C6位置上伯醇羟基氧化为醛基,最后氧化成羧基,醛基具有防霉、防腐能力。氧化后分子中所含有的醛基、羧基又能活化与其相临近的淀粉分子,进一步使其氧化降解。但是,KMnO₄使胶液颜色较深,加入掩蔽剂如硫化钠,颜色呈肉色,不会对产品的外观产生很大的影响。

NaClO的氧化主要发生在C2、C3的仲羟基,生成羰基、羧基,并开环。NaClO在碱性条件下能分解成ClO⁻,将淀粉变为淀粉钠(淀粉-O-钠);中性条件下NaClO不分解,ClO⁻量很少;在酸性条件下主要是未分解的HClO,在强酸性下还有可能生成Cl₂,与淀粉反应生成次氯酸酯和氯化氢,酯再进一步分解生成酮

基和氯化氢，其氧化反应速度慢。且氧化温度不能偏高，以防止 NaClO 氧化成氯酸钠或者 HClO 受热分解，降低氧化程度。

在碱性介质中，催化剂（FeSO₄）存在下，双氧水极易释放活性氧，把淀粉中的羟基氧化成醛基，并进一步氧化成羧基，羧基与 Na⁺ 生成—COONa，可以改善胶的亲水性、溶解性和流动性。

（三）淀粉的醚化、酯化

酯化淀粉属于非降解类淀粉，它是通过淀粉分子中的羟基与其他物质发生酯化反应，而赋予淀粉新的官能团，从而使淀粉胶黏剂的性能得到改善，不同酯化淀粉所配制的胶黏剂具有不同的性能。醚化淀粉是一类分子中含有醚键的改性淀粉的总称。根据醚化淀粉水溶液呈现电荷特性，可将其分为非离子醚化淀粉、阳离子醚化淀粉和阴离子醚化淀粉。不同的醚化剂可得到不同的醚化淀粉产品，各自的功能与性质也不相同，各种醚化措施可以同时使用。如由于淀粉大分子中大量羟基的缔合作用，导致淀粉浆液在温度较低时存在着凝胶和退减现象，并且这些变化是不可逆的，所以普通淀粉浆料不能在低温下使用。淀粉经过羧甲基醚化、季铵阳离子化以及羧甲基-季铵阳离子化醚化变性之后，亲水性提高，不易凝胶，退减现象大幅度下降，有可能满足毛纱低温上浆的要求。

（四）淀粉的交联改性

交联改性是利用具有两个或两个以上官能团的化合物与淀粉反应，将不同淀粉分子间的羟基经醚化或酯化交联起来。当交联淀粉在水中受热时，虽然其氢键被削弱或断裂，但由于交联键的存在，淀粉分子间仍靠化学键以不同程度保持结合。交联淀粉具有较高的冷冻稳定性，对热、酸和剪切力具有高稳定性，通过交联可增强薄膜的耐水性并保持膜强度不变等，这些优良性质使得交联淀粉在建筑涂料中得到了很好的应用。工业上常与其他改性方法联合采用，使产品更实用、更有效。

过去的交联淀粉涂料是以尿素作交联剂，其优点是价格便宜，原料易得，水溶性强，易操作。但是单纯用尿素作为交联剂，所得淀粉胶的粘接力不够。

针对传统基于淀粉的环保材料耐水性和力学性能差，将淀粉与甘油混合然后分散于水中制得了可塑性淀粉，然后将水性聚氨酯加入其中制得了可塑性淀粉/水性聚氨酯薄膜。对薄膜的测试表明，当水性聚氨酯的质量含量低于 20% 时，由于水性聚氨酯中的羧基、羰基和氨基与淀粉中的羟基的氢键作用，使得可塑性淀粉/水性聚氨酯薄膜在拉伸强度、断裂伸长率方面有了极大的提高，薄膜的吸水性也有了一定的下降。

由于淀粉的多功能性和低成本，以六甲氧甲基三聚氰胺为交联剂，通过在柠檬酸催化下的醚化反应将淀粉、聚乙烯醇和木材结合在一起。对比实验表明，若将该交联胶黏剂粘接到一起的木材样品剥离开，平均需要 2750kgf（1kgf=9.8N）的剪切力，而剥离开用未交联胶黏剂粘接的木材样品平均只需 1000kgf；另外，使用交联胶黏剂所得木材样品的抗水性比使用未交联胶黏剂所得样品高 1.3 倍。

以甲苯二异氰酸酯（TDI）和环氧氯丙烷为交联剂，对氧化淀粉进行两步交联

改性,提高了淀粉胶黏剂的耐水性。实验表明,先用0.8%TDI对氧化淀粉交联改性,再在弱碱性条件下用1.0%的环氧氯丙烷对其进行二次交联,可以使淀粉胶黏剂耐水时间从0.4h提高到20h。在两步交联改性之间,用1.0%过硫酸铵(APS)对淀粉分子进行适度的氧化降解,可以降低体系黏度。

以过硫酸铵为引发剂制备了相对分子质量低的聚丙烯酰胺,以次氯酸钠(NaClO)为氧化剂制备了氧化淀粉,然后通过二者的缩合反应制得聚丙烯酰胺接枝淀粉胶黏剂的主剂,最后以2-甲基氮丙啶为交联剂制备了环保耐水型木材用胶黏剂。结果表明,当交联剂用量为主剂质量的3%、聚丙烯酰胺含量为淀粉质量的7.5%、交联反应时间为3h时,所得胶黏剂的胶合强度达到5.30MPa,耐水时间达33h。

将硫酸加入到干态玉米淀粉中制得氧化淀粉,然后将其溶于乙二醇中制得高活性多羟基改性淀粉,最后再加入马来酸酐交联得到改性淀粉胶黏剂。用此胶黏剂制备的多层木制复合板的剪切强度和抗水性均较好,由于没有甲醛的挥发,使用这种胶黏剂的复合板更加环保。

(五) 淀粉的接枝-共聚

淀粉的接枝共聚近年来发展也较快。淀粉能与丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺、丁二烯、醋酸乙烯等进行接枝共聚。淀粉接枝共聚物可作为吸水剂、絮凝剂、螯合剂、生物降解材料等。自由基聚合是最为常见的一种方法,主要是将烯类单体接枝到淀粉上。从化学结构上看,其主链或侧链上含有亲水性的羧基、酰氨基,具有低交联度、高溶胀率、不溶于水等特征,这类化合物具有极高的吸水性,目前报道最大吸水性是5000倍。与其他高分子如聚乙烯醇、聚酯类(聚 β -己内酯、聚乳酸)聚合物共混,既提高淀粉的耐水性和力学性能,又简化了材料的制备过程。聚 β -己内酯与淀粉的相容性很差,但可加入增溶剂来改良其界面性能。聚氨酯在自然界中不可降解,改性淀粉与TDI、HMDI、API等共聚,可赋予这种材料良好的生物降解能力,改善其性能。

为了克服传统的淀粉基胶黏剂由于耐水性差、初黏力小和干燥速率慢等缺点,以玉米淀粉为接枝骨架,过硫酸铵为引发剂,与接枝单体乙酸乙烯酯-丙烯酸丁酯进行接枝共聚反应,制取淀粉基木材胶黏剂。该淀粉接枝共聚物的热稳定性优于纯玉米淀粉。特别是压缩剪切干强度远远超过了国家标准。

选用丙烯酸作为接枝单体, Ce^{4+} 作为引发剂,在丙烯酸和淀粉的质量比为1:1、反应温度为80℃、反应时间为1.5h、硝酸铈铵加入量为11mmol/L的条件下,反应的效果最佳,接枝率、接枝效率、单体转化率分别为167.4%、94.71%、98.90%,制备出了淀粉-丙烯酸复合材料。接枝上的丙烯酸是含有亲水基的不饱和单体,提高了淀粉本身的吸水性能,而且通过接枝改性减少了界面能量、促进扩散、提高了淀粉与其他高分子材料两相间的黏合力、提高了相容性、同时也克服了淀粉本身力学性能差的缺点。

淀粉分别与苯乙烯(ST)/甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(ST)/丙烯酸

丁酯 (BA) 发生接枝共聚反应, 在淀粉的质量分数为 5%, ST/MMA 和 ST/BA 的单体比率分别为 20/80、50/50、80/20 时, ST/BA 体系对淀粉有更高的接枝率。

由于淀粉薄膜在低湿度时较脆且不易加工, 近年来研究者用水溶性聚合物来改性淀粉, 比如聚乙烯醇 (PVA), 但是只有在共混物中 PVA 的含量较高时才能使淀粉浆料的性能得到有效的改善, 有时候淀粉和 PVA 的比例可达到 1:1, 含有大量 PVA 的脱浆废液会对环境造成危害。

用大分子量的聚丙烯酰胺 (PAM) 与氧化淀粉发生接枝共聚反应, 在 PAM 的含量很低 (质量分数 0.5%~3%) 时, 可以达到高 PVA 含量 (质量分数 10%~30%) 的改性效果。PAM 质量含量为 3% 时, 氧化淀粉 PAM 共聚物的拉伸强度和断裂伸长率较氧化淀粉提高 25.67% 和 51.59%。

(六) 反应挤出改性法

1. 原理

反应挤出是指以螺杆和料筒组成塑化挤压系统作为连续化反应器, 将欲反应各种原料组分如单体、引发剂、聚合物、助剂等一次或分次由相同或不相同加料口加入到螺杆中, 在螺杆转动下实现各原料之间混合、输送、塑化、反应和从模头挤出的过程, 聚合物单体或聚合物熔体在螺杆挤出机内发生物理变化, 同时发生化学反应, 是一种新的工艺方法。它可对挤出机螺杆螺筒上各个区段进行独立温度控制、物料停留时间控制和剪切强度控制, 使物料在各个区段传输过程中, 完成固体输送、增压熔融、物料混合、熔体加压、化学反应、排除副产物和未反应单体、熔体输送和泵出成型等一系列化工基本单元操作。

2. 特点

反应挤出存在化学反应, 这些化学反应有单体之间缩聚、加成、开环得到聚合物聚合反应, 有聚合物与单体之间官能化和接枝反应, 有聚合物本身可控降解反应, 有聚合物之间相互偶联/交联反应等。另外, 反应挤出法在应用时可进行连续生产, 生产效率高; 反应原料形态可以多样化, 对原料有较大选择余地; 产品转型快, 一条生产线就可进行小批量、多品种产品生产。易于实现自动化, 可方便、准确地进行物料温度控制、物料停留反应时间控制和剪切强度控制; 不使用溶剂, 无三废污染; 工业生产投资少, 产品成本低, 技术含量高, 经济效益高。

3. 反应挤出机分类

挤出机一般分单螺杆和双螺杆两种类型, 适合于连续反应挤出的挤出机有 4 种: ①单螺杆挤出机; ②异向非啮合双螺杆挤出机; ③异向啮合双螺杆挤出机; ④同向啮合双螺杆挤出机。双螺杆挤出机具有更高混合效率、过程控制好、产品均一等优点, 因此在工业生产中应用较广泛, 其中在反应挤出过程中最常用的为异向非啮合双螺杆挤出机和同向啮合双螺杆挤出机。

4. 淀粉颗粒在挤出过程中变化

原淀粉是以颗粒状存在, 淀粉来源不同, 其颗粒结构也不同。一般淀粉颗粒是由支链淀粉和直链淀粉通过 α -1,4 和 α -1,6 糖苷键构成, 但也有完全由其中一种所

构成，如蜡质玉米淀粉。淀粉分子分结晶区和无定形区，不同来源淀粉，晶体结构也不相同，如马铃薯淀粉为 B 型，小麦淀粉为 A 型。另外，淀粉颗粒表面会有少量蛋白质和脂肪等物质。淀粉在挤压过程中淀粉颗粒这些结构和性质有时会发生一些变化，如结晶结构转变、分子结构改变、分子发生降解等，这些变化主要是由于在挤压过程中高温、高压、高摩擦和高剪切所引起。

5. 反应挤出技术在淀粉改性中应用

现在工业上变性淀粉生产一般采用典型间歇式湿法工艺，也有用干法和半干法。虽传统湿法和干法生产工艺已基本成熟，但仍还相应存在一些缺点和不足，如湿法工艺虽反应条件温和，但工艺较复杂，且耗时较长，在酯化淀粉生产过程中有水解等不利副反应发生，对产品取代度和质量有很大影响；在氧化淀粉生产时产品分离（过滤和水洗）过程中，部分氧化淀粉被溶解而损失。而反应挤出法则可避免或弥补传统方法的不足，使生产工艺简单化，提高生产效率，且其技术含量高，产品质量好，因此，该法在国内外越来越受到人们关注。

由于反应挤出技术具有诸多优点，可用来生产多种变性淀粉，如酯化淀粉、淀粉接枝共聚物、交联淀粉、氧化淀粉、醚化淀粉等。用单螺杆挤压机，以高直链玉米淀粉和有机酸（醋酸、丙酸、庚酸、棕榈酸）为原料，可生产淀粉醋酸酯、淀粉丙酸酯、淀粉庚酸酯和淀粉棕榈酸酯。

以硝酸钾作引发剂，通过双螺杆挤压机将甲基丙烯酸、丙烯酰胺和丙烯腈单体接枝到淀粉上，该反应总时间为 7min，其中在挤压机中停留时间为 2~3min，用反应挤出法生产淀粉聚丙烯腈接枝共聚物可获得 74%~78% 的单体转化率和 42%~44% 的接枝效率，相当于在相同条件下采用传统间歇法反应 2h 反应效率；以丙烯酰胺作单体时，单体转化率和接枝效率则低得多，分别为 16%~19% 和 19%~23%；以甲基丙烯酸作单体时，接枝效率仅为 6.7%。由此得出，反应挤出生产淀粉聚丙烯腈接枝共聚物是一种快速、有效的方法，该聚合物经皂化后，可用于吸水剂，但其吸水能力远低于采用间歇法生产淀粉聚丙烯腈接枝共聚物皂化产物。

（七）酶法改性法

有些天然淀粉颗粒表面就具有小孔，而不是由于人工方法作用等因素造成。但为了获得淀粉表面更大比表面积，通常还需利用人为方式增加淀粉颗粒孔数、孔深和孔径。目前微孔淀粉制备方法主要有：物理方法（超声波照射，喷雾）；机械方法（机械撞击）；生化方法（醇变性，酸水解，酶水解）。

在以上方法中，物理和机械方法难以实现工业化生产，或因其吸附作用有限而使其应用前景不乐观；而酶水解法因生淀粉水解酶来源于微生物，通过发酵，可大批量工业生产酶制剂；且酶解生产多孔淀粉工艺简单易行，得到微孔淀粉为中空颗粒，具有较大吸附量，故最有实用价值。目前，酶水解制备微孔淀粉一般工艺流程如下：

原淀粉→酶解→离心或过滤、洗涤脱酶→干燥→微孔淀粉

目前制备微孔淀粉酶制剂主要有 α -淀粉酶、 β -淀粉酶、葡萄糖淀粉酶、异淀粉酶、脱支酶、普鲁蓝酶等；但能形成微孔淀粉并有应用潜力的主要是糖化酶和 α -淀粉酶。国内生产糖化酶和淀粉酶厂家较多，所生产酶制剂活力也较高；但还没有厂家专门生产具有生淀粉活性糖化酶和 α -淀粉酶，因此，寻找一种高效生淀粉酶还值得进一步研究。目前酶法制备多孔淀粉反应温度一般控制在 50°C 以下，以避免淀粉糊化，其反应时间一般为 $8\sim 24\text{h}$ ，其反应液pH值则根据选择淀粉酶不同而异。用糖化酶和 α -淀粉酶制备微孔淀粉时，一般溶液pH在 $4.2\sim 5.5$ 之间，林江涛等经实验得到糖化酶最佳pH为 $4.0\sim 4.5$ 。

原淀粉经处理后，能显著提高其对淀粉酶敏感性。Meuser首先提出淀粉粒经球磨处理后，溶解性提高，易于被淀粉酶消化。发现小麦淀粉、马铃薯淀粉经球磨处理后，对淀粉酶敏感性显著增强。姚卫蓉等用籼米制备微孔淀粉，发现粒度大的籼米淀粉颗粒表面能被淀粉酶作位点少。淀粉粉碎越细，颗粒受损位点越多，酶作用位点也就越多，越容易形成微孔淀粉；但原料利用率和微孔淀粉结构稳定性可能有所下降。

(八) 微波改性法

微波作为高效节能的加热能源广泛应用于化工领域中。与传统方法相比较，微波技术表现出节省能源和时间、减少有机溶剂使用、简化操作程序，并具有提高加热速率和显著降低化学反应生产的废弃物给环境造成的危害等优点。微波技术不仅广泛地用于淀粉食品加工过程，如食品加热、灭酶、焙烤、解冻、膨化和杀菌消毒等，而且利用微波辐射对淀粉进行化学改性的研究也逐渐成为热点，如在微波炉中进行淀粉的酯化、水解、氧化和亲和反应，速率较传统的方法有数倍、数十倍甚至数百倍的增加。

1. 微波及其对淀粉的辐射作用

微波是一种频率从 300MHz 至 300GHz 的电磁波。微波在电场下对带电粒子产生作用，导致了带电粒子的转动或移动，从而使极性分子进一步极化。在电磁波的作用下，带电粒子的转动或移动速度很快($2.4\times 10^9/\text{s}$)，而分子集聚体，如液体、半固态不能即时响应这种速度造成摩擦，使其温度升高而成为热体。微波介电加热意味着将微波的电磁能转变为热能。转变的过程与物质中分子等微观粒子的运动有关。物质吸收微波能的程度可用介质损耗角正切 $\tan\delta$ 来描述， $\tan\delta$ 与介电常数(ϵ')和介电损耗因子(ϵ'')之间的关系如下式所示：

$$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$$

物质吸收微波能的能力随 $\tan\delta$ 增大而增大。介电加热速率与 $\tan\delta$ 有关，并且微波入射辐射的穿透深度也与 $\tan\delta$ 有关。传统加热方法是利用外部热源通过热辐射由外到内逐渐传导加热，而微波介电加热可同时加热样品内外，因此这种加热方式又称“体加热”或“无温度梯度”的加热方式。微波给化学研究注入了新思维，现在微波技术已应用到化学学科的各个分支。

微波也广泛地用于淀粉加工和改性中，干淀粉是否吸收微波辐射仍是一个争论

的问题，但对淀粉介电常数影响最大的因素是淀粉的含水量，从而影响到其对微波吸收的性能。在一般情况下，物质的含水量越大，其介电损耗也越大，有利于加大微波的加热效率。

2. 微波辐射对淀粉结构的影响

(1) 微波辐射对淀粉形态结构的影响 淀粉的形态结构随其来源不同而产生差异，其形状和大小均各具特征，如小麦淀粉有2种不同形状和大小的淀粉颗粒：大的颗粒 $25\sim 40\mu\text{m}$ ，扁豆形形状；小颗粒 $5\sim 10\mu\text{m}$ ，呈球形。玉米淀粉和高粱淀粉的平均直径都为 $15\mu\text{m}$ ，且形状都为多角形和圆形。在微波辐射过程中，它们的形态结构在一定程度上均发生了转变。

研究表明，在微波辐射含水量为2%马铃薯淀粉和含水量为1%木薯淀粉后，其颗粒表面出现裂缝，当含水量达到35%时，整个颗粒发生变形。同时也证明马铃薯淀粉经微波辐射后，其细胞间破裂，细胞分裂使淀粉颗粒细胞内的结合水蒸发，使淀粉的凝胶化受到限制。将含水量为25%的扁豆淀粉颗粒经微波辐射后，扫描电镜图片中的船形淀粉颗粒表面出现粗糙，而椭圆形和肾脏形淀粉形态结构保持不变。

(2) 微波辐射对淀粉结晶结构的影响 淀粉颗粒的结晶结构随不同来源的植物而异。按淀粉颗粒的X射线衍射图出峰位置(2θ)及相对强度(cps)不同分为A型、B型两种，在A型、B型之间的称为C型 $[C=xA+(1-x)B, 0<x<1]$ ，即C型是A型和B型的混合型。谷物淀粉大多数属A型，根茎和球根茎类的淀粉大多数属B型，根和豆类的淀粉则属C型者居多。同一植物的淀粉受到淀粉生成时环境温度的影响可具有多种的结晶结构，通过物理或化学的方法处理淀粉颗粒也可以得到不同的C型结晶结构的淀粉颗粒。

在微波辐射淀粉的过程中，不仅淀粉的结晶结构发生改变，而且淀粉的结晶度也发生了一定程度的改变。研究表明在薯类淀粉经微波辐射前后的X射线衍射图中可以观察到，其结晶结构由薯类淀粉的B型衍射图转变为谷类淀粉的A型衍射图；另外，还研究了含水量为30%的小麦、玉米和蜡质玉米淀粉的结构在微波辐射过程中的改变，结果表明，小麦淀粉和玉米淀粉的X射线衍射图谱显示仍为A型，但其结晶度下降，而蜡质玉米淀粉没有变化。又有实验证明大米经微波辐射后总淀粉的含量变化不大，但不溶性直链淀粉的含量则表现出不同程度的下降，使其结晶度产生变化。这些变化的机理均尚不清楚。

3. 微波辐射对淀粉性质的影响

淀粉颗粒的形态结构及结晶结构影响着淀粉的性质，如淀粉的凝胶化性质、热性质等，因此微波辐射对淀粉结构的影响，将直接导致淀粉性质的转变。

(1) 微波辐射对淀粉凝胶化性质的影响 将淀粉悬浮液加热到一定的温度，水分子进入到淀粉粒的非结晶部分，与一部分淀粉分子相结合，破坏氢键并水化它们，失去双折射性。随着温度的增加，淀粉粒内结晶区的氢键被破坏，淀粉粒不可逆地迅速吸收大量的水分，突然膨胀为原来体积的 $50\sim 100$ 倍，原来的悬浮液迅速变成黏性很强的淀粉凝胶，透明度也增高。这种黏稠的糊状物称为淀粉凝胶，这种