

造纸化学品丛书

· 姚献平 郑丽萍 编著 ·

淀粉衍生物及其在造纸

中的应用技术

DIANFEN YANSHENGWU
JIQI ZAI ZAOZHI ZHONG
DE YINGYONG JISHU

 中国轻工业出版社

造纸化学品丛书

淀粉衍生物及其在造纸中的应用技术

姚献平 郑丽萍 编著



中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

淀粉衍生物及其在造纸中的应用技术/姚献平,郑丽萍
编著. - 北京:中国轻工业出版社 1999.8
(造纸化学品丛书)

ISBN 7-5019-2555-0

I. 淀… II. ①姚… ②郑… III. 造纸-原料,淀粉衍生物 IV. TS72

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 25454 号

责任编辑:林媛

策划编辑:林媛

责任终审:滕炎福 封面设计:赵小云

版式设计:丁夕

责任校对:方敏 责任监印:徐肇华

*

出版发行:中国轻工业出版社 (北京东长安街6号,邮编:100740)

印刷:中国人民警官大学印刷厂

经销:各地新华书店

版次:1999年8月第1版 1999年8月第1次印刷

开本:850×1168 1/32 印张:7

字数:181千字 印数:1—2500

书号:ISBN 7-5019-2555-0/TS·1552 定价:19.00元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

序

许多造纸用化学品(一般称为造纸助剂)对提高纸的质量和生产效率、增加纸的使用功能和新品种、降低纸的生产成本等方面,在现代造纸生产中发挥了极为重要的作用,因而日益受到造纸工作者和化学工作者的重视,使这类化学品的品种数量日益增加,应用日趋广泛。从当前情况看,在众多的纸用化学品中,由于淀粉与植物纤维均主要由葡萄糖单元组成,相互间具有良好的亲和作用,尤其是经过变性处理的淀粉,能赋予纸张优异性能,加上淀粉资源广泛、价格低廉,因而在各类造纸化学品中变性淀粉(均为淀粉衍生物,亦称改性淀粉)的用量最大、用途最广,是最值得造纸工作者重视和了解的一种造纸化学品。

造纸用变性淀粉的品种型号较多,功能特性各异,要取得好的应用效果,不仅需要根据使用的主要目的要求,选择最适当的品种型号,还需要根据不同的纸浆原料、纸机特点,整体造纸工艺参数与流程、水质等差异,研究掌握最佳应用技术,以取得较理想的应用效果。无疑,不掌握有关变性淀粉特性及其应用技术的基础知识是难于取得最佳效果的。

中国变性淀粉的生产及其在造纸方面的应用是在近十多年中,随着国民经济及粮食生产的高速发展才逐步发展起来的,与发达国家相比差距还很大。目前国内平均每吨纸张使用的变性淀粉量,大约尚不及发达国家的 $1/3$,这对我国纸张的质量与生产效果显然是不利的。扩大变性淀粉在中国造纸工业中的应用,需要普及各种变性淀粉的特性与应用技术的基础知识,因而迫切需要这方面的专著。本书对主要淀粉衍生物变性淀粉诸品种的制

造方法、性能、用途、发展趋势及其在造纸过程中的应用机理和技术作了非常切实、扼要的论述,并引用了不少造纸企业应用的实例。本书作者多年从事淀粉衍生物的研究开发工作,尤其在造纸用变性淀粉的研究开发、生产和推广应用中,既参阅了大量有关文献,取得了大量科研成果,也积累了丰富的推广应用经验,为许多造纸企业取得了良好的应用效益。故全书不但介绍了有关这方面的基础知识,而且具有较强的实用性,是值得向造纸工业应用变性淀粉的企业领导和工程技术人员、从事变性淀粉研究开发的科技人员以及有关生产与应用操作人员推荐的很有价值的专业著作。

余贻骥

1999 年于北京

前 言

淀粉资源丰富,价格便宜,且可再生,发展前景十分广阔。淀粉的分子结构与纤维分子结构相似,都是由葡萄糖单元组成。由于葡萄糖单元含有多个活性羟基,可以通过化学、物理或生物等方法深加工成性能优良、品种繁多的淀粉衍生物,广泛用于食品、造纸、纺织、石油、建筑、医药等行业,已成为一种重要的工业原材料。尤其是造纸行业,其应用比例居于首位,在当今造纸精细化学品中,若以重量计,淀粉衍生物占 80%~90%;若以造纸原料消耗计,它在纤维和填料之后居第三位。它能适用于造纸湿部、层间、表面及涂布全过程,起增强、助留、助滤、层间胶粘、表面施胶和涂布粘合等作用。在发达国家几乎所有的纸和纸板中都使用淀粉衍生物,可谓量大面广。

由于历史的原因,我国在淀粉衍生物的开发和应用方面与发达国家比较差距甚大,直到 1985 年前后才有了较快的发展。尤其是进入 90 年代以来,淀粉及其衍生物的开发利用已在国内许多大专院校、科研院所及工厂企业蓬勃开展,并已引起政府有关部门的高度重视。但至今为止,国内还没有这方面的专著,为此(也同时受中国轻工业出版社之约)我们编写了这本书,期望能给读者和我国变性淀粉的发展有所裨益。

我们已在淀粉衍生物这一新领域中从事研究开发工作十多年,尤其在造纸用变性淀粉研究开发中,已先后完成或正在进行的国家、部、省、市重大科研项目近 10 项,已有 5 个项目分别获部、省、市各级科技进步奖。开发成功了二十多个产品,其中国家级新产品 6 个,已创建万吨级变性淀粉厂 1 家,并正在杭州国家

经济技术开发区建设新的万吨级工厂。产品被国内二十多个省、市数百家大、中型纸厂广泛采用,创造了可观的经济、社会效益。此外先后发表了有关的专业论文三十多篇,本书也是我们多年对淀粉衍生物的研究及在造纸中的推广应用的一次技术总结。

本书分上、下两篇。上篇主要介绍淀粉衍生物的品种、制造方法、性能用途及发展趋势。下篇重点介绍在造纸过程中的应用机理和技术,并列举国内纸厂在各类纸和纸板中应用的实例。

本书编写的内容具有实用性和可操作性。对从事淀粉衍生物研究开发的科技人员、学生和需要应用变性淀粉的工程技术人员、领导及车间操作工人等有较大的参考价值。

由于作者受能力、水平所限,错误之处在所难免,敬请读者不吝指教,在此先表谢意,同时对给予本书的多种帮助的所有同仁表示衷心感谢。

作 者

1999.2

目 录

上篇 淀粉衍生物

第 1 章 总论	(1)
1.1 原淀粉	(1)
1.1.1 前言	(1)
1.1.2 淀粉的颗粒性质	(3)
1.1.3 淀粉的颗粒组成	(4)
1.1.4 直链淀粉和支链淀粉	(8)
1.1.5 淀粉的胶化性质	(12)
1.1.6 淀粉糊的性质	(15)
1.1.7 淀粉膜的性质	(18)
1.1.8 天然淀粉对其衍生物的影响	(19)
1.2 变性淀粉	(19)
1.2.1 概述	(19)
1.2.2 主要品种系列	(21)
1.2.3 主要用途	(22)
1.2.4 主要特性	(24)
第 2 章 氧化淀粉	(26)
2.1 概述	(26)
2.2 制备	(26)
2.3 性能和应用	(28)
2.4 国内外开发动向及趋势	(29)
参考文献	(30)

第3章 交联淀粉	(31)
3.1 概述	(31)
3.2 制备	(32)
3.2.1 醚化反应	(32)
3.2.2 酯化反应	(32)
3.3 性质和应用	(34)
3.3.1 糊液特性	(34)
3.3.2 抗剪切性	(35)
3.3.3 薄膜性质	(36)
3.4 国内外发展动向	(37)
参考文献	(38)
第4章 磷酸酯淀粉	(39)
4.1 概述	(39)
4.2 制备	(40)
4.2.1 与无机磷酸盐反应	(40)
4.2.2 含氮磷酸酯淀粉的制备	(42)
4.2.3 与有机的含磷试剂反应	(44)
4.3 性能和应用	(45)
4.3.1 造纸工业	(46)
4.3.2 纺织工业	(49)
4.3.3 食品工业	(49)
4.3.4 絮凝剂	(49)
4.3.5 在其他方面的应用	(50)
4.4 国内外开发动向	(50)
参考文献	(51)
第5章 羟烷基淀粉	(53)
5.1 概述	(53)
5.2 制备	(54)
5.2.1 湿法	(54)
5.2.2 干法	(55)

5.2.3 溶剂法	(55)
5.3 性能和应用	(56)
5.4 国内外发展动向	(58)
参考文献	(58)
第6章 羧甲基淀粉	(59)
6.1 概述	(59)
6.2 制备	(59)
6.2.1 湿法	(59)
6.2.2 干法	(60)
6.2.3 溶剂法	(60)
6.3 分析	(61)
6.3.1 酸洗法	(61)
6.3.2 灰化法	(62)
6.3.3 络合滴定法	(63)
6.3.4 沉淀法	(63)
6.3.5 比色法	(64)
6.4 性能和应用	(64)
6.5 国内外发展动向	(66)
参考文献	(66)
第7章 醋酸酯淀粉	(67)
7.1 概述	(67)
7.2 制备	(67)
7.2.1 与醋酸酐反应	(67)
7.2.2 与醋酸乙烯酯反应	(69)
7.2.3 与醋酸反应	(69)
7.2.4 与乙烯酮反应	(70)
7.3 分析	(70)
7.3.1 酸碱滴定法	(70)
7.3.2 羟胺比色法	(71)
7.4 性能和应用	(72)

7.4.1 低取代度醋酸酯淀粉	(72)
7.4.2 高取代度醋酸酯淀粉	(74)
7.5 国内外开发动向	(75)
参考文献	(75)
第8章 阳离子淀粉	(77)
8.1 概述	(77)
8.2 制备	(77)
8.2.1 叔胺烷基淀粉醚的制备	(77)
8.2.2 季铵烷基淀粉醚的制备	(79)
8.3 性能和应用	(82)
8.3.1 性能	(82)
8.3.2 应用	(84)
8.4 国内外开发动向	(85)
参考文献	(86)
第9章 接枝共聚淀粉	(87)
9.1 概述	(87)
9.2 制备方法与性能应用	(89)
9.2.1 吸水性接枝共聚物	(89)
9.2.2 水溶性高分子接枝共聚物	(92)
9.2.3 热塑性高分子接枝共聚物	(94)
9.3 国内外开发动向	(95)
参考文献	(96)
第10章 两性及多元变性淀粉	(97)
10.1 概述	(97)
10.2 制备	(97)
10.2.1 基本原理	(97)
10.2.2 不同功能的多元变性淀粉的制备	(98)
10.3 性能与应用	(100)
10.3.1 性能特征	(101)
10.3.2 应用机理	(101)

10.3.3 应用方法	(102)
10.3.4 应用效果	(103)
10.4 国内外开发动向	(104)
参考文献	(104)
第 11 章 其他淀粉衍生物	(105)
11.1 预糊化淀粉	(105)
11.1.1 制备	(105)
11.1.2 性能和应用	(107)
11.2 糊精	(108)
11.2.1 热解糊精的制备	(109)
11.2.2 性能和应用	(110)
11.3 酸变性淀粉	(112)
11.3.1 制备	(112)
11.3.2 性能和应用	(114)
11.4 淀粉黄原酸酯	(114)
11.4.1 制备	(115)
11.4.2 性能和应用	(115)
11.5 酶转化淀粉	(117)
11.5.1 造纸用酶转化淀粉	(117)
11.5.2 用淀粉酶制造甜味剂	(119)
参考文献	(121)

下篇 变性淀粉在造纸中的应用技术

第 1 章 概述	(122)
第 2 章 应用机理及技术	(125)
2.1 湿部应用的机理及技术	(125)
2.1.1 前言	(125)
2.1.2 机理	(126)
2.1.3 应用技术	(130)
2.2 层间喷雾机理及技术	(137)

2.2.1	前言	(137)
2.2.2	应用机理及性能要求	(139)
2.2.3	喷雾工艺技术	(141)
2.3	表面施胶中的应用技术	(145)
2.3.1	前言	(145)
2.3.2	适用于表面施胶的变性淀粉	(145)
2.3.3	淀粉表面施胶的应用技术	(148)
2.4	在涂布粘合中的应用技术	(160)
2.4.1	概述	(160)
2.4.2	在涂布配方中的主要作用	(161)
2.4.3	其他涂布化学品	(162)
2.4.4	典型的配方及其制备方法	(163)
2.4.5	涂布机的类型	(163)
2.4.6	涂布干燥	(166)
2.5	变性淀粉的综合应用技术	(167)
2.5.1	前言	(167)
2.5.2	简单应用	(168)
2.5.3	协调应用	(169)
2.5.4	综合应用	(175)
2.5.5	综合经济技术评价	(177)
2.6	纸制品淀粉粘合剂	(178)
2.6.1	概述	(178)
2.6.2	瓦楞纸粘合剂	(178)
2.6.3	纸袋纸粘合剂	(183)
2.6.4	其他类型的纸制品淀粉粘合剂	(183)
第3章	应用实例	(185)
3.1	前言	(185)
3.2	应用实例	(187)
3.2.1	纸袋纸和牛皮纸	(187)
3.2.2	新闻纸与再生新闻纸	(191)
3.2.3	卷烟纸	(193)

3.2.4	铜版纸	(194)
3.2.5	纸板	(201)
3.2.6	仿水泥袋纸	(203)
3.2.7	图画纸	(204)
3.2.8	文化用纸	(205)
3.2.9	瓦楞纸	(207)
3.2.10	卫生纸	(207)
3.2.11	在其他纸种中的应用	(208)
参考文献		(209)

上篇 淀粉衍生物

第 1 章 总 论

淀粉衍生物由天然淀粉,经过化学、物理等方法深加工而成,比天然淀粉具有更优良的性质,且品种繁多,广泛用于食品、造纸、纺织、化工、医药和其他许多行业。淀粉衍生物在国外已有相当长的开发历史,且发展迅速,而我国尚处于起步阶段。淀粉衍生物的许多重要性质均与天然淀粉紧密相关,为了便于读者全面了解淀粉衍生物,本节将先讨论几种重要的天然淀粉和淀粉衍生物的基本特性与基础知识^[1]。

1.1 原 淀 粉

1.1.1 前 言

含淀粉的植物很多。淀粉以微小的、冷水不溶的颗粒分别存在于植物的种子、块茎、根、果实和叶子的细胞组织中。如:

谷物种子:玉米、小麦、黑麦、大麦、燕麦、高粱等;

块茎:马铃薯等;

根:木薯、甜薯、竹芋、山药等;

豆籽:豌豆、蚕豆等;

果实:苹果、香蕉、芒果、西红柿等;

叶子:烟叶等。

尽管植物世界中存在着大量的淀粉,但用于工业的品种却相对较少,主要为玉米、马铃薯、小麦、木薯。玉米具有快熟、高产,种植地区广,籽粒含淀粉量高,副产物品种多、价值高,又易于运输和贮存,工厂不受季节和地区限制,可全年生产等优点。在美国95%以上的淀粉来源于玉米。在欧洲,尤其是荷兰、法国、波兰、德国、丹麦、瑞典和前苏联则马铃薯淀粉产量较高。近年来,小麦淀粉的用量在增加(见表1-1-1),这主要归因于无碳复写纸新用途的发展。木薯淀粉主要产于泰国和巴西,近年来,我国的南方地区发展也较快。蜡质玉米淀粉是从蜡质玉米(waxy corn)中提取。蜡质玉米的名称来源于将玉米籽粒切开,其平面光亮有如蜡质物,实际上蜡质玉米并不真含有蜡质。原先蜡质玉米为我国的粘玉米品种,后被美国引种,并大量种植。目前蜡质玉米淀粉主要产于美国,我国至今尚处于空白,有待于我们去开发应用。全世界和欧盟主要天然淀粉的生产情况见表1-1-2。

表 1-1-1 工业用原淀粉比例

年 份	玉 米	小 麦	马 铃 薯
1980	76	4	20
1991	60	20	20

表 1-1-2 天然淀粉生产概况

产 量 \ 品 种	玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米淀粉
全世界产量/万 t	1700	200	120	150	20
欧盟产量/万 t	260	10	60	—	—
主要生产地	美国 日本 前苏联	荷兰 前苏联	欧盟 美国 日本	泰国 巴西	美国

1.1.2 淀粉的颗粒性质

淀粉颗粒的主要性质见表 1-1-3。

表 1-1-3

淀粉的颗粒性质

	玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米淀粉
淀粉的类型	谷物种子	块茎	谷物种子	根	谷物种子
颗粒形状	圆形、多边形椭圆形、球形圆形、扁豆状圆形、截头圆形圆形、多边形				
直径范围/ μm	2~30	5~100	0.5~45	4~35	2~30
直径平均值/ μm	10	23	8	15	10
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	300	110	500	200	300
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
每克淀粉颗粒数目/ $\times 10^6$	1300	100	2600	500	1300

a. 淀粉颗粒大小和形态

淀粉颗粒的大小和形状取决于其来源。用显微镜放大 350 倍后,观察到玉米和蜡质玉米呈多边形和圆形;马铃薯淀粉颗粒为椭圆形或蛋形;小麦淀粉呈扁平、圆形或椭圆形;木薯淀粉呈圆形和截头的圆形(见图 1-1-1)。

b. 颗粒直径

在所有的商品淀粉中,马铃薯淀粉的颗粒最大。小麦淀粉呈双峰的颗粒尺寸分布,最小的颗粒尺寸约 $0.5 \sim 10\mu\text{m}$,最大的颗粒尺寸约 $10 \sim 45\mu\text{m}$ 。在小麦淀粉中,大颗粒只占总数的 20%,而质量却占 90%。

c. 密度和相对密度

淀粉(含水分 10%~20%)的密度大约是 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$,相对密度也约为 1.5。