

# HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉作铜版纸胶粘剂的研究

杨荣珍 姜雪珍 陆文炎 胡庆仁

(化工系)

## 前 言

“变性淀粉”是通过物理方法或化学方法改变原淀粉结构,使其性质按某种应用要求发生改变,获得良好效果的工业淀粉新产品。

在国外,“变性淀粉”产品种类多,用途广。美国用于纺织、造纸、化工、食品方面的工业淀粉,“变性淀粉”占总量的40%左右,约30~40亿磅,其中12~14亿磅用于造纸工业。近年来,西德,日本,美国已开始在我国谋求销路。

我国淀粉资源丰富,过去由于受工业用粮限制,“变性淀粉”研究难以应用推广。根据有关部门提供的材料,全国年产淀粉上百万吨,其中以玉米淀粉为主,还有薯类淀粉(土豆、甘薯)等。随着食品工业对蛋白质资源的开发利用,从小麦中提取蛋白质后,急待解决小麦淀粉的进一步利用,淀粉有可能成为工业原料。“变性淀粉”的研制和应用既能为淀粉应用找到新出路,又能为某些工厂解决代用品,提高质量,降低成本。

我国造纸工业历史悠久,而加工纸生产工艺与国际先进水平相比有差距,就铜版纸表面涂料中使用的胶粘剂而言,多数工厂使用干酪素(从牛奶中提取,得率3%左右)。按全国定点11家铜版纸厂年产10万吨计算,需干酪素约1200吨左右,国产价格7,000~10,000元/吨因牛奶产量不能满足干酪素需求量,每年要用一定外汇进口干酪素,进口经国家补贴后尚达5200元/吨。由于干酪素铜版纸成本高,不能象国外那样得到广泛使用,产量受到限制,今年,国家对干酪素进口量大为减少,用变性淀粉等胶粘剂取代干酪素已势在必行。

我们研制的21种变性淀粉中,有酸,酶法降解淀粉,氧化淀粉,多种酯化、醚化和交联淀粉等,经扬州庆丰铜版纸厂应用试验筛选后,选择了一种认为合适的品种HPS<sub>D-1</sub>变性淀粉。

本文着重介绍HPS<sub>D-1</sub>变性淀粉。由于结构改变导致性质上的变化,表现出在作为铜版纸胶粘剂时所体现的良好使用效果。

## 一、淀粉的结构和性质

淀粉是一种天然高分子聚合物,一般淀粉中含有直链淀粉和支链淀粉。直链淀粉是由 $\alpha$ -D-葡萄糖经1,4-糖苷键连接而成的,分子量约在25万左右,由尾基分析知道,每个直链分子只含有一个尾基,所以不分枝,它并不是以拉伸构象存在的,而是以六个葡萄糖单位紧密堆集的线圈式结构(图1)。

纯粹的直链淀粉在冷水中,这种紧密的线圈结构淀粉链之间以网状氢键缔合,分子间具

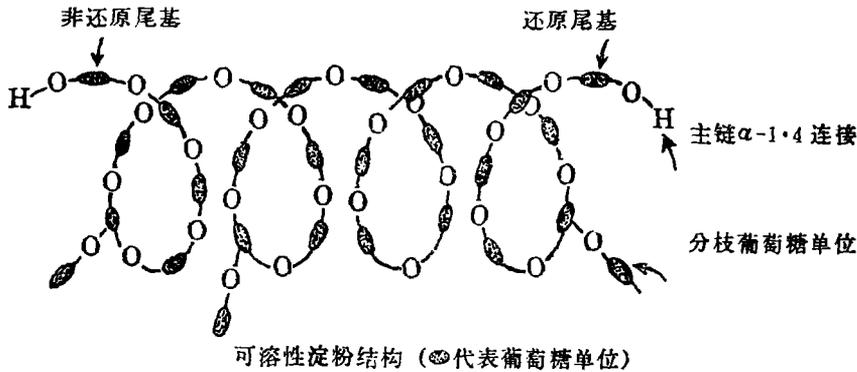


图1 直链淀粉的线圈式结构示意图

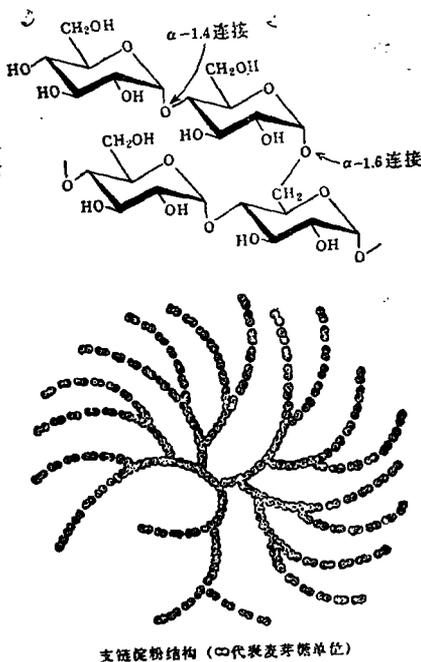


图2 支链淀粉结构示意图

有较强的内聚力，不易与水分子接近，难溶于冷水而溶于热水。

支链淀粉结构除由 $\alpha$ -1,4-糖苷键连接外，尾基分析指出每20个葡萄糖单位含有一个尾基，所以必有支链。每个分枝以 $\alpha$ -1,6-糖苷键连接的，分子量为100万左右(图2)。

支链淀粉每个链较直链淀粉链短(20~30葡萄糖单位)，但是纵横交联，高度分枝。纯粹的支链淀粉溶于热水也溶于冷水，一般因外层有薄膜使其不易与水接触。粘玉米，糯米中几乎100%为支链淀粉。

普通玉米淀粉中含直链淀粉约20~28%，支链淀粉72—80%显微镜下呈颗粒状，淀粉颗粒是聚集体，水分不易渗透到淀粉晶区中，只有当水温增加时，外界能量的提供以克服淀粉颗粒中氢键缔合力(内聚力)时，水分子中羟基可以与淀粉分子中的羟基以氢键的缔合力代替原淀粉颗粒的内聚力。吸水膨化的淀粉颗粒间互相碰撞，使淀粉糊的粘度逐渐增加，直到“高峰粘度”，此时出现透明度标记，这是膨化的淀粉颗粒和胶状颗粒碎片的混合物。

继续升温，淀粉颗粒内聚力极度变弱，淀粉颗粒失去完整性而破碎，破碎液的粘度衰减。若将此淀粉破碎液接着降温，淀粉颗粒内聚力逐渐恢复，粘度上升，这种现象称为“老化”或“凝沉”，“回生”(Retrogradation)，直链淀粉的“老化”现象比支链淀粉明显，这是因为支链淀粉高度分枝，空间效应阻碍了内聚力的恢复，如果将直链淀粉结构进行改造，可以推迟这种现象的发生。

淀粉糊的粘度与温度、时间成函数关系，可由布拉班德粘度仪(Brabender viscograph)方便地进行观察。

## 二、淀粉结构的改造和变性

淀粉直接作为铜版纸胶粘剂，由于粘度高稳定性差，粘着力差，成膜性差等缺点，无直

接使用价值。若用多种化学方法改变淀粉结构,克服其某些缺点,即可成为优越的胶粘剂。

### 1. 淀粉接枝

淀粉在催化剂作用下亲核活性增强,与试剂以 S<sub>N</sub>2 历程发生亲核取代反应,制得 HPS<sub>D-1</sub> 淀粉衍生物。接枝变性后淀粉主要特性表现在以下几方面:

1) 糊化温度降低,糊化速度加快。经接枝后,淀粉结构中增加了亲水基团,易吸水膨化,在特定浓度下糊化起始温度比原淀粉约提早 15~16℃,糊化“高峰粘度”温度出现比原淀粉约降低 23~24℃;糊化起始到“高峰粘度”出现时间比原淀粉约快 3~5 分钟(图 3)。

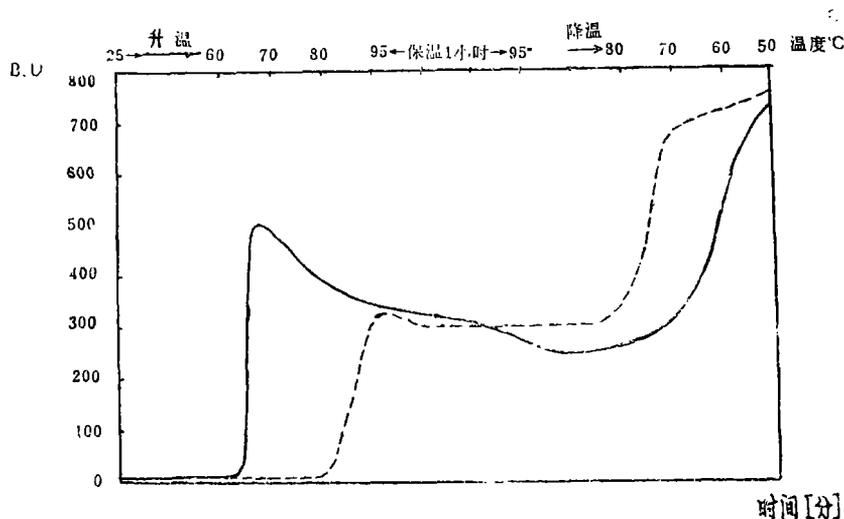


图 3

·····原淀粉糊化曲线  
——HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉糊化曲线

2) 凝胶稳定性增加。糊化后的变性淀粉糊在降温时,由于接枝基团所占体积以及基团的亲水性,使淀粉颗粒内聚力的恢复受到空间障碍,“老化”温度起始点比原淀粉推迟 15~16℃(图 3)。

3) 成膜性好,粘着力强。经外贸无锡印刷厂印刷试验结果表明,变性淀粉与其它胶乳亲和,在纸表面能形成复膜,使油墨不易渗透,印刷光洁度提高,色彩鲜艳、清晰,彩印试验无脱粉情况发生,受压后的纸张无脱壳现象。经轻工业部、上海、天津等造纸研究所 IGT 试验仪测定拉毛速度合格。

### 2. 淀粉降解

变性淀粉在使用温度下的粘度尚不能适应国内“气刀”涂布工艺操作要求,但可以在淀粉接枝前进行适当的降解预处理;或在接枝后再适当降解处理,以取得合适的流动度以满足涂布操作要求。变性淀粉在降解处理后,接枝链不受影响,仍能保持其原有性能(图 4)(在一定浓度下)。

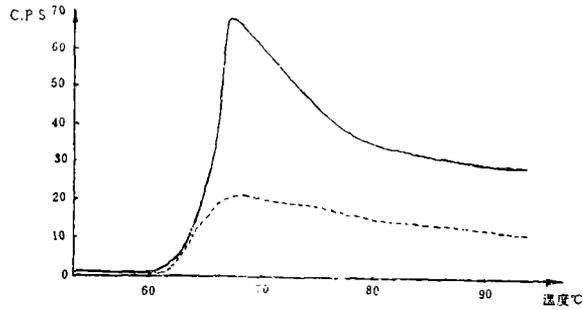
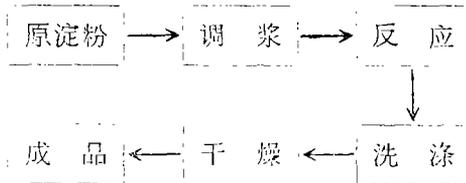


图 4

——HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉糊化曲线

·····HPS<sub>D-1</sub> 降解变性淀粉糊化曲线

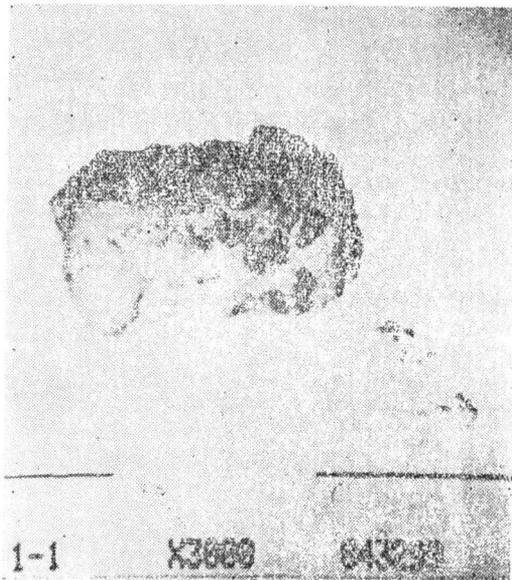
### 三、变性淀粉生产工艺流程



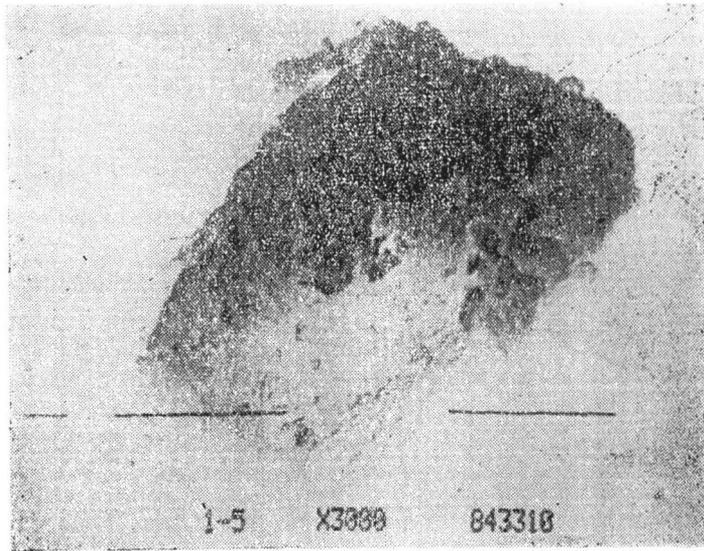
### 四、淀粉变性鉴定和分析

#### 1. 显微摄影

将原淀粉和变性淀粉配成稀溶液，在沸水浴中加热 15 分钟冷却到室温后，制片，用碘液染色，摄影。



原淀粉

HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉

从显微摄影视野中可看到,原淀粉颗粒边缘平滑,颗粒结构紧密,与水有明显界限,而经变性后的淀粉颗粒结构松弛,边缘模糊与水无明显界限,说明变性后的淀粉与水亲和力增加易吸水膨化,并且具有持水能力。

## 2. X—衍射图谱分析

1) 样品处理将原淀粉和变性淀粉分别用流动去离子水在火棉胶袋中透析 40~50 小时,真空抽滤后进行干燥。

2) 分析条件

靶 Cu

滤光片 Ni

管压 35 KV

管流 15 MA

狭缝 DS 1°、SS 1°、RS0.2

扫描 2° / 分

计数管 GM

高压 1300 V

量程 4 × 1

时间常数 1 S

纸速 1200 毫米/小时

3) X—衍射图谱(见图 5, 图 6)。从图谱中可以看到,变性淀粉峰与原淀粉峰相比,峰相对强度越来越小,即有序排列变为无序排列越来越多,但有序排列仍然存在,这说明经变性后淀粉晶胞变大了。

## 3. HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉糊化曲线(见图 3)

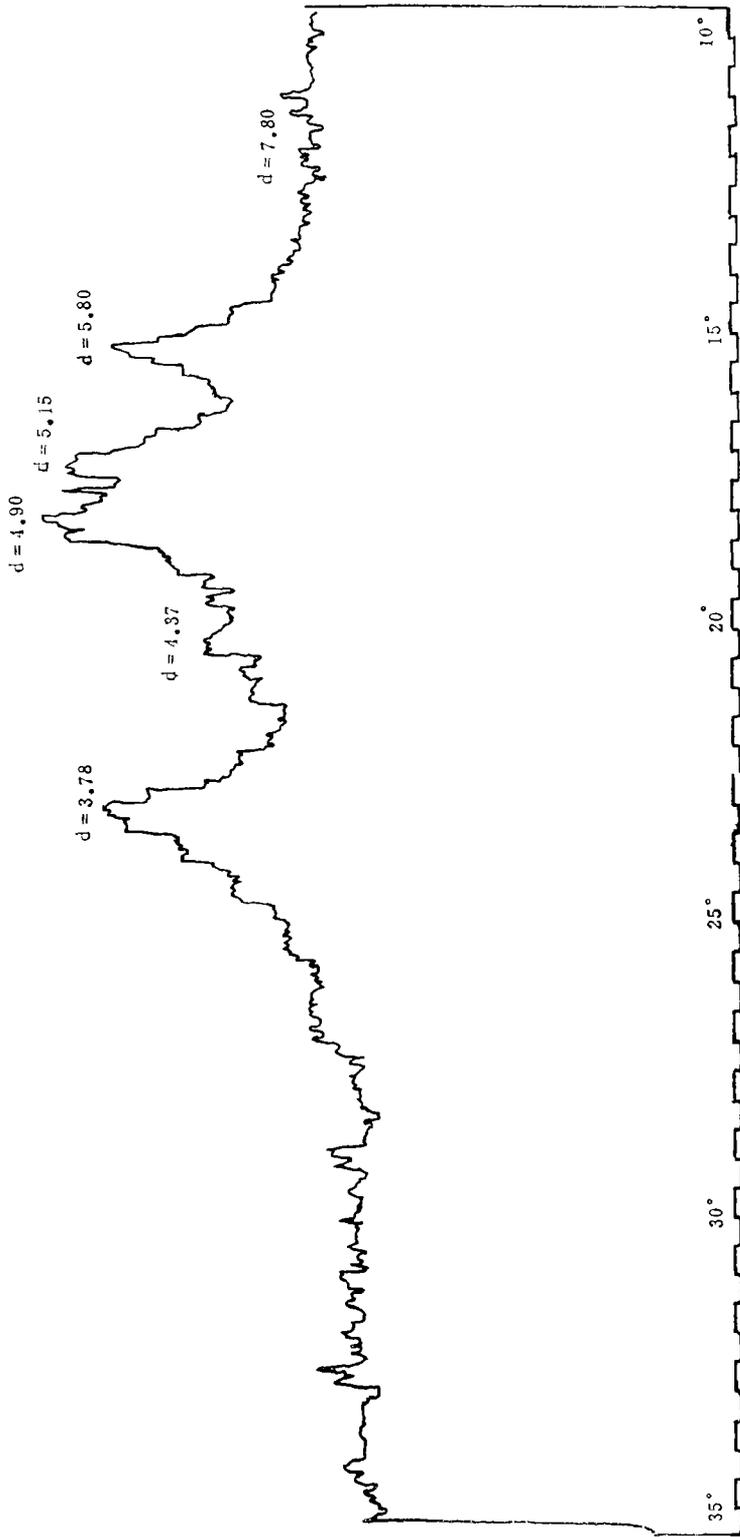


图5 原淀粉 X-衍射图谱

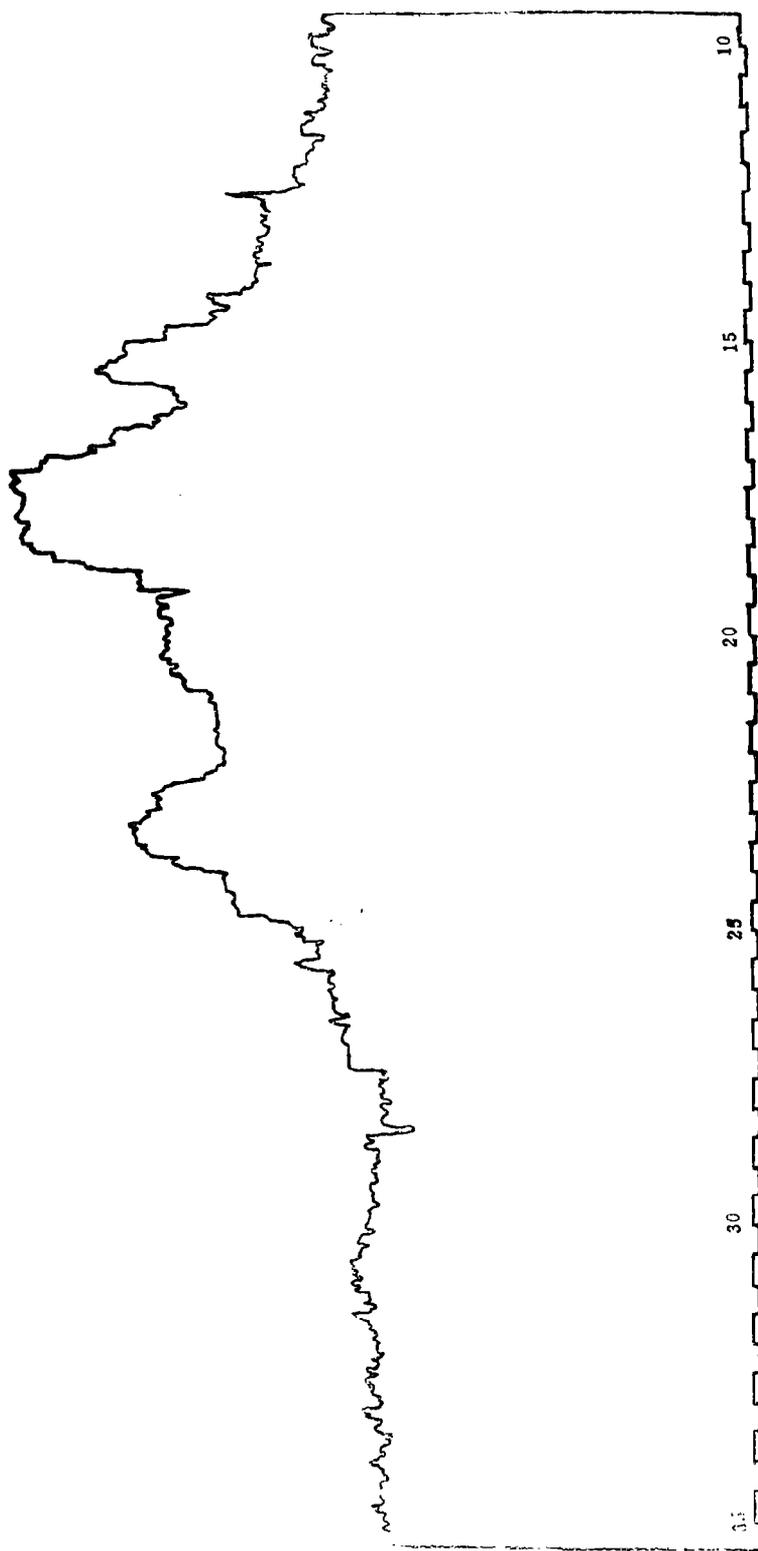


图6 HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉 x—衍射图谱

测定仪器

- 1) 布拉班德粘度计(Brabender Viscograph)(西德制造)
- 2) NDJ—79 型旋转式粘度计(同济大学机械厂制造)

### 五、HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉物理指标

外观:	白色粉末
糊化起始温度:	63—64℃
糊化高峰粘度:	500±20 B.U/68±1℃
pH:	5.5~6.0
水份:	<14%

### 六、几种胶粘剂价格比较

胶 粘 剂	干 酪 素		聚 乙 烯 醇	丙 烯 酸 酯 类	HPS <sub>D-1</sub>
	进 口	国 产	(PVA)		变 性 淀 粉
单 位 (元/公斤)	(补贴价) 5.20	7.00~10.00	3.30	4.00~8.00	2.00~3.00*

\* 价格变动决定原淀粉和化学试剂的价格。

在常用几种胶粘剂中, 变性淀粉价格最便宜。

### 七、HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉铜版纸胶粘剂使用结果

#### 1. 80克铜版纸第五次中试物理测试数据见下表

名 称	部 颁 标 准	扬州庆丰 铜版纸厂	江 苏 造 纸 研 究 所	上 海 造 纸 研 究 所	轻工业部 造 纸 研 究 所	天 津 造 纸 研 究 所
定 量 (g/m <sup>2</sup> )	80±4	78.0	77.3		77.1	76.1
厚 度 (mm)		0.0660				0.0664
紧 度 (g/cm <sup>3</sup> )	≤1.30	1.18	1.16		1.11	1.14
白 度 (%)	≥80.0	86.4	86.9		85.5	83.7
水 份 (%)	≤7.0	6.4				
不透明度 (%)					94.9	
平滑度 (S)	≥500	946	1096		823	
吸收性 (S)	≥60	160				
抗磨 (mg/50cm <sup>2</sup> )	≤0.5	0.2				
纸面光泽度 (%)	>10			25.5	38.2	
尘 埃 (个/m <sup>2</sup> )	<60	6	4			
拉毛速度 (m/s)				0.82	0.99	1.05
油墨光泽度 (%)				37.9		
撕裂速度 (m/s)				1.18		

由表中数据看出各项物理指标达到轻工业部部颁标准。

### 2. 外贸无锡印刷厂对 130 克双面干酪素铜版纸和单面 HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉铜版纸对照印刷试验结果

- 1) 纸张平服, 经胶印水分以后不变形
  - 2) 纸张伸缩不大
  - 3) 没有脱粉情况发生
  - 4) 经过压力纸张没有脱壳现象
  - 5) 油墨干燥正常
  - 6) 单面铜版试纸比双面铜版试纸光泽好
- 适宜印刷中等产品和比较精细产品。

### 3. 上海市市西印刷厂对 80 克单面铜版纸印刷试验结果

- 1) 纸张比较平服, 但挺度不够
- 2) 纸张经过印刷伸缩不大
- 3) 没有脱粉情况
- 4) 油墨干燥正常
- 5) 光泽度一般。

### 4. 南京彩色印刷厂对 80 克单面铜版纸印刷试验结果

- 1) 纸张白度较好
- 2) 挺度不如上海 80 克纸
- 3) 纸张酸碱度适中, 干燥性能较好
- 4) 亮度较好
- 5) 对油墨适应性能暂时看不出来
- 6) 纸张稍有伸缩。

## 八、结果和讨论

### 1. HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉优于天然淀粉和一般酸、酶降解及氧化淀粉

- 1) 具有良好的凝胶稳定性, 透明度好, 粘着力强
- 2) 性质稳定, 已存放一年质量不变
- 3) 使用时与合成胶乳, 化学助剂亲和性好。

### 2. HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉能代替干酪素作为铜版纸胶粘剂

- 1) 试纸物理指标达到部颁标准。质量稳定, 存放 6—7 月后, 外观不变, 物理指标合格
- 2) 成膜性好, 试纸印刷性能试验符合要求
- 3) 价格便宜, 经济效益明显, 按年产 10 万吨铜版纸计算可降低成本 500 万元。

### 3. HPS<sub>D-1</sub> 变性淀粉使用时不需改变现有设备条件, 配方和操作比原干酪素更为简单和方便

### 4. 原纸强度会直接影响铜版纸挺度, 需要对原纸表面施胶进行研究, 从而进一步提高铜版纸的质量

本研究过程中得到扬州庆丰铜版纸厂, 上海、天津、轻工业部、江苏造纸研究所, 外贸无锡印刷厂, 上海市市西印刷厂, 南京彩印厂, 镇江前进印刷厂以及本院粮油系、化工系俞

印亮等老师的支持和协助，一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Robert J. Smith "Viscosity of Starch Pastes" Carbohydrate Vol. III. IV.
- [2] W. G. Bechtel, Cereal Chem 24, 200 1947.
- [3] R. W. Kerr, "Chemistry and Industry of Starch" 2nd Ed., Academic Press, Inc., New York, N. Y. 1950.
- [4] M. J. Mason and W. R. Fetzer, in "Starch and Starch products in Paper Coating", TAPPI Monograph Series-No 17, Technical Association of the Pulp and Paper Industry 155 East 44th st, 1957.
- [5] P. Sykes "A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry", 5th ed 1981.
- [6] P. W. Morgan, "Ind, Eng, Chem Anal", Ed 18, 500, 1946.