

淀粉/单体比例及酸解条件对高淀粉含量木材胶性能的影响

郭海南¹, 程力^{1,2,3}, 顾正彪^{*1,2,3}, 李兆丰^{1,2,3}, 洪雁^{1,2,3}

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122;

3. 食品安全与营养协同创新中心, 江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 研究了淀粉与单体质量比对淀粉木材胶粘结性能、接枝参数、贮藏稳定性的影响。结果表明: 当淀粉/单体质量比为 7:3 时, 较常规比例 (淀粉/单体质量比为 5:5) 下接枝率、接枝效率与干强度分别下降 23.8%、21.1% 和 8.6%, 经受冻融循环减少 4 次, 但淀粉用量提高了 40%, 增加了环保性能。在此基础上, 研究了酸解条件对淀粉/单体质量比为 7:3 的木材胶性能的影响, 综合考虑贮藏稳定性、粘结强度, 选择酸解时间为 2 h 制备高淀粉含量木材胶, 并对酸解作用影响淀粉胶性能及接枝共聚反应的机理进行了分析。

关键词: 淀粉; 醋酸乙烯酯; 酸解; 剪切强度; 接枝共聚

中图分类号: TS 236.9 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2014)04—0409—07

Effects of Starch/VAc Monomerratio and Acidolysis Condition on Wood Adhesive Contains Large Amounts of Starch

GUO Hainan¹, CHENG Li^{1,2,3}, GU Zhengbiao^{*1,2,3}, LI Zhaofeng^{1,2,3}, HONG Yan^{1,2,3}

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. The State Key Laboratory of Food Science and Technology, Wuxi 214122, China; 3. Synergetic Innovation Center of Food Safety and Nutrition, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effects of starch/VAc (vinyl acetate) monomerratio on the shear strength, grafted parameter and storage stability of starch-based wood adhesive were studied. It was shown that, although the graft percentage, graft efficiency and dry shear strength of the starch adhesive produced when the starch/VAc monomerratio is 7:3, respectively decreased by 23.8%, 21.1% and 8.6%, undergo freeze-thaw cycle four times less when compared with the conventional proportional (starch/VAc monomerratio is 5:5), the amount of starch was increased by 40% which significantly improved the environmental performance, so the starch/VAc monomerratio was selected as 7:3. And then acidolysis condition on the characteristics of wood adhesive contains large amounts of starch were studied. Comprehensive study of storage stability and bond strength, select acid hydrolysis time

收稿日期: 2013-12-01

基金项目: 江苏省科技支撑(工业)计划项目(BE2011015); 2011 年度高校科研成果产业化推进项目(JHB2011-28); 江苏高校优势学科建设工程资助项目。

* 通信作者: 顾正彪(1965—), 男, 江苏盐城人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事淀粉深加工研究。

E-mail: zhengbiaogu@jiangnan.edu.cn

was 2 h. Then on this basis, the wood adhesive contains large amounts of starch was prepared. The action mechanism of acidolysis on characteristics of starch adhesive and graft copolymerization reaction was analyzed.

Keywords: starch, vinyl acetate, acidolysis, shear strength, graft copolymerization

近年来,随着人们环保意识的增强、国家环保法规的健全、石油储量的减少和原油价格的不断上涨,以可再生、来源于生物的有机资源为原料的生物物质胶粘剂成为了研究热点^[1]。淀粉胶粘剂作为应用历史最为悠久的一类天然胶粘剂,具有原料来源广泛、价格低廉、可生物降解、可再生等优点,已经受到越来越多学者的关注^[2-4]。但淀粉胶粘剂因其耐水性差、初粘力低、易发霉等缺点,影响其在生产中的应用。如何从深度和广度开发应用淀粉胶,已成为国内外普遍关注的问题。在作者的研究中,已实现了玉米淀粉为原料,通过对其进行酸解氧化接枝共聚等多重变性,并添加适当的助剂,制得了一种新型的天然无污染的木材用胶粘剂^[5-7]。此胶粘剂具有良好的粘结性能,其粘结强度可达到市售聚醋酸乙烯酯胶粘剂(白乳胶)的水平,但淀粉只占总固形物质量分数的 43%,用量偏少,石油单体占总固形物质量分数的 36%,用量较大,影响了其成本的进一步降低和未来市场的应用前景。

作者研究了高淀粉含量木材胶粘剂制备过程中淀粉/单体比例、酸解条件对淀粉木材胶性能的影响,综合考虑贮藏稳定性、粘结强度、经济性,选择淀粉/单体质量比为 7:3、酸解时间为 2 h,并对酸解影响高淀粉含量木材胶贮藏稳定性与粘结性能的机理进行了分析。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玉米淀粉,购于山东诸城兴贸玉米开发有限公司;过硫酸铵(AR),醋酸乙烯酯(CP),聚乙烯醇 1750±50(CP),十二烷基硫酸钠(CP),盐酸(CP),硝酸钠(CP)均购于国药集团化学试剂有限公司;二甲亚砜(HPLC):阿达玛斯试剂有限公司产品;DKB-501 型超级恒温水槽:上海森信实验仪器有限公司产品;BROOKFIELD DVII+ pro 粘度计:美国 Brookfield 公司产品;万能材料试验机:深圳凯强利试验仪器有限公司产品;18 角度激光光散射凝胶色

谱系统(DAWN HELEOS II):美国 Wyatt 公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 酸解淀粉的制备 将玉米淀粉与盐酸溶液配制成质量分数 35%的淀粉乳,搅拌均匀,在 60 °C 下反应一定时间后,用质量分数 5%的氢氧化钠(NaOH)调节 pH 至 7.0,出料,水洗若干次,直至洗涤液中滴入质量分数 0.1% AgNO₃ 无白色沉淀,在 50 °C 烘箱内烘干,粉碎后备用。

1.2.2 高淀粉含量木材用胶粘剂的制备 在装有搅拌器、回流冷凝管的四颈烧瓶中,将一定量的玉米淀粉与 100 mL 0.5 mol/L 的盐酸配制成淀粉乳,在 60 °C 下酸解预定时间后,调 pH=4,升温至 70 °C,加入引发剂过硫酸铵(APS)和乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS),随后开始滴加醋酸乙烯酯,进行接枝共聚,反应一定时间后添加一定量的聚乙烯醇,升温至 85 °C 糊化,反应 30 min 后将温度降至 50 °C,调节 pH 至 6.0 左右,加入尿素搅拌 30 min 后得到高淀粉含量木材用胶粘剂。

1.2.3 淀粉接枝醋酸乙烯酯共聚物的合成 接枝反应结束后,不降温而直接加入 2 mL 质量分数为 1%的对苯二酚溶液(阻聚剂);试样冷却至室温后加入 30 mL 乙醇溶液,调节 pH 至 7.0 左右,再经离心、洗涤、干燥后得到接枝共聚物粗产品^[8-9]。

1.2.4 接枝产物的提纯 称取约 5 g 的粗接枝共聚物于脱脂滤纸的套桶中,用线系好使接枝粗产物不能漏出,将套袋装入索氏抽提器中,用 100 mL 丙酮抽提 48 h 以除去均聚物,回流温度控制在 70 °C 左右,由于实验时间较长,在此过程中若丙酮挥发过多需补加部分丙酮。抽提结束后,取出接枝共聚物,放入恒温干燥箱中,55 °C 下干燥至恒重,得到纯接枝共聚物^[10-11]。

1.2.5 接枝支链的分离 称取约 1 g 的纯淀粉接枝共聚物于 4 口烧瓶中,加入 80 mL 浓度为 1.0 mol/L 的盐酸溶液,于 90 °C 下回流至溶液遇碘不变色为止,冷却、洗涤后将所得沉淀置于恒温干燥箱中,于 55 °C 下干燥至恒重,得到接枝支链^[12]。

1.2.6 淀粉乳粘度的测定 酸解后的淀粉乳液水洗前采用 Brookfield 粘度仪测定。

1.2.7 压缩剪切强度的测定 除测试木块为桦木外,其他参照 HG/T2727-1995 方法。

1.2.8 相对分子质量的测定 样品相对分子质量采用 18 角度激光光散射凝胶色谱系统测定:

标准样品的处理:葡聚糖标准样品(T-40 或 T-2000)溶解于 50 mmol/L NaNO₃/DMSO-H₂O 溶液中,配制成质量浓度为 5 mg/mL 的溶液,室温下搅拌 2 h,随后以 13 500 r/min 离心 10 min 取上清液,最后经过 0.25 μm 的有机滤膜后进行测定。

待测样品的处理:样品溶解于 50 mmol/L NaNO₃/DMSO-H₂O 溶液中,配制成浓度为 5 mg/mL 的溶液,沸水浴 30 min,室温下搅拌 2 h。随后以 13 500 r/min 离心 10 min 后取上清液,最后经过 0.25 μm 的有机滤膜后进行测定。

色谱柱和 18 角度激光光散射仪条件:Shodex SB-806 色谱柱,柱温保持在 50 ℃;流动相为 50 mmol/L NaNO₃/DMSO-H₂O 溶液,流量为 0.45 mL/min;18 角度激光光散射仪,波长 658 nm。

1.2.9 低温贮藏稳定性测定 将待测试的淀粉木材胶装入 50 mL 离心管,置于 4 ℃冰箱中贮藏 24 h。25 ℃下静置 2 h 后用 Brookfield 粘度仪测定粘度变化(转子 SC4-21),转速根据试样调整,测定 3 min 内的粘度平均值。试样依次经历 4~25 ℃冻融循环后测定粘度,当样品粘度超过 30 Pa·s 后视为失去流动性,停止循环实验。

1.2.10 接枝参数的计算 接枝百分率 $G(\%) = \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \times 100\%$;接枝效率 $GE(\%) = \left(\frac{m_2}{m_2 + m_3} \right) \times 10\%$ 。

式中: m_1 为淀粉接枝共聚物绝干质量(g); m_2 为接枝支链绝干质量(g); m_3 为均聚物绝干质量(g),即样品总质量与 m_1 的差。

2 结果与讨论

2.1 淀粉/单体质量比例对高淀粉含量木材胶性能的影响

粘度是胶粘剂非常重要的指标,通过考察低温贮藏下淀粉胶的粘度变化来衡量淀粉胶的贮藏性能。从表 1 可以看出,当淀粉/单体质量比为 7:3 时,较常规比例(淀粉/单体质量比为 5:5)下接枝率、接枝效率与干强度分别下降 23.8%、21.1%和 8.6%,承

受冻融循环的次数减少 4 次,但淀粉用量提高了 40%,单体用量减少 40%,大大降低了成本,改善了环保性能。当淀粉用量进一步提高后,制得的淀粉胶强度较前者分别下降 14.3%、19.96%和 2.28%,其经受冻融循环的次数均为 0 次,从经济性、粘结强度、贮藏稳定性考虑,选择淀粉/单体质量比为 7:3。但此时制得的木材胶无法长期贮藏,因此必须寻找合适的方式改善贮藏性。通过酸解、氧化、酶解等途径^[15-18]可以达到这一目的,但氧化较难控制,酶解成本高,因此酸解较为合适。但酸解时间对体系及淀粉胶性能的影响未曾深入。因此,选择优化酸解时间并对其作用机理进行分析,进而制备粘结性能高、贮藏性能好的高淀粉含量木材胶。

表 1 淀粉/单体比例淀粉木材胶性能的影响

Table 1 Effect of starch/VAc monomerratio on characteristic of the starch-based wood adhesive

$m(\text{淀粉}):m(\text{单体})$	干强度/(MPa)	接枝百分率/%	接枝效率/%	失去流动性冻融循环次数
5:5	7.68±0.54	11.21±0.43	32.48±0.58	7
6:4	7.44±0.98	10.05±0.65	29.42±0.92	4
7:3	7.02±0.52	8.54±0.73	25.64±0.75	3
8:2	6.01±0.64	7.16±0.49	18.06±0.64	0
9:1	4.81±0.74	4.87±0.68	12.33±0.78	0
10:0	4.70±0.81	0	0	0

2.2 酸解时间对高淀粉含量木材胶贮藏稳定性和粘结性能的影响

由表 2 及图 1 可知,随着酸解时间的延长,高淀粉含量木材胶的低温贮藏稳定性与粘结性能均呈现先变好后变差的趋势,酸解 2.0 h 贮藏性最好、强度为 7.51 MPa,而酸解 1.5 h 时强度最高、贮藏性差。综合考虑贮藏稳定性、粘结性能,选择酸解时间为 2.0 h。而酸解时间通过影响淀粉相对分子质量及其分布,从而导致淀粉乳粘度变化,进而影响淀粉与单体的接枝反应,最后影响高淀粉含量木材胶的贮藏稳定性和粘结性能,因此酸解后淀粉相对分子质量与接枝共聚反应显著影响高淀粉含量木材胶性能,下面将从这两个方面分析影响高淀粉含量木材胶贮藏稳定性和粘结性能的机理。

表 2 酸解时间对高淀粉含量木材胶贮藏稳定性的影响

Table 2 Effect of Acidolysis time on storage stability of the wood adhesive contains large amounts of starch

冻融循环次数	黏度/(Pa·s)				
	酸解 1.0 h 的胶	酸解 1.5 h 的胶	酸解 2.0 h 的胶	酸解 2.5 h 的胶	酸解 3.0 h 的胶
0	14.3±0.22	8.01±0.31	1.98±0.22	1.02±0.16	0.64±0.26
1	18.4±0.32	13.2±0.18	2.30±0.13	2.03±0.23	0.98±0.12
2	24.1±0.14	16.3±0.32	3.86±0.16	2.51±0.21	1.47±0.14
3	29.6±0.52	23.2±0.27	6.08±0.12	3.03±0.15	2.50±0.17
4	——	28.9±0.42	8.78±0.24	5.17±0.26	2.93±0.22
5	——	——	11.4±0.32	7.36±0.22	4.58±0.21
6	——	——	13.6±0.23	8.96±0.12	6.63±0.16
7	——	——	14.7±0.42	10.6±0.35	7.47±0.36
8	——	——	17.3±0.25	12.3±0.26	9.32±0.28
9	——	——	21.5±0.32	16.4±0.42	分层
10	——	——	25.4±0.29	分层	分层

注：“——”表示样品体系黏度超过 30 Pa·s,基本失去流动性;“分层”表示样品从 4 ℃冰箱拿出后,出现分层现象,低温稳定性不好,终止黏度测定。

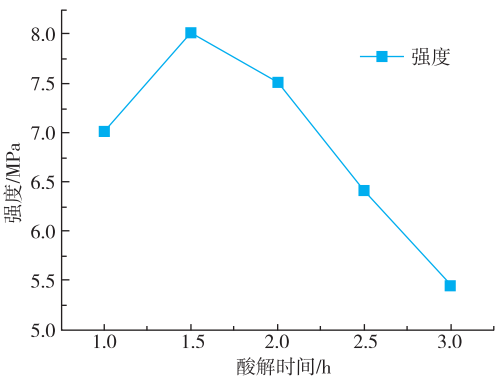


图 1 酸解时间对高淀粉含量木材胶粘结性能的影响
Fig. 1 Effect of acidolysis time on bond characteristic of the wood adhesive contains large amounts of starch

2.3 酸解时间影响高淀粉含量木材胶贮藏稳定性和粘结性能的机理分析

2.3.1 不同酸解时间下淀粉乳粘度与酸解淀粉相对分子质量间的关系分析 由表 3 可知,随着酸解时间的延长,酸解淀粉重均相对分子质量与淀粉乳粘度均呈现下降的趋势,且下降趋势相同,均是开始下降程度很大,随后变小。这是因为,开始时水合氢离子对淀粉大分子链中 α-(1→4)-糖苷键的作用越来越大,淀粉大分子的聚合度迅速降低,分子量减小。当酸解时间为 1.5 h 时,淀粉分子的聚合度已经降低至一定程度,继续延长时间,由于淀粉分子的聚合度很低,使得其相对分子质量降低趋势减缓。当淀粉相对分子质量高时,分子链间作用力增

加,流动摩擦阻力增大,溶液粘度较高;而当淀粉相对分子质量低时,分子链间作用力减弱,流动摩擦阻力降低,溶液粘度下降^[19]。

表 3 酸解淀粉重均相对分子质量与淀粉乳黏度间的关系
Table 3 Relation between the weight-average molecular mass of acid hydrolysis starch with viscosity of the starch slurry

酸解时间/h	指 标			
	酸解淀粉重均相对分子质量/(g/mol)	下降幅度/%	粘度/(Pa·s)	下降幅度/%
1.0	56.62×10 ⁵	0	10.8	0
1.5	20.18×10 ⁵	64.4	4.65	56.9
2.0	17.78×10 ⁵	16.8	3.35	28.0
2.5	14.52×10 ⁵	13.4	2.45	26.9
3.0	11.68×10 ⁵	12.7	1.85	24.5

2.3.2 不同酸解时间下淀粉乳粘度与接枝百分率对高淀粉含量木材胶贮藏稳定性的影响 从表 4 可以看出,随着酸解后淀粉乳黏度的减小,G 先增大后减小,制得的淀粉木材胶低温贮藏稳定性呈现先变好后变差的趋势,酸解 2.0 h、淀粉乳黏度为 3.35 Pa·s 时,接枝率为 10.4%,贮藏性最好。这可以归结为酸解时间小于 2.0 h 时,降解后淀粉乳粘度较大,接枝共聚后乳液粘度更大,加之 4 ℃贮藏时淀粉最易回生,从而导致淀粉胶冻融循环 10 次后失去流动性。酸解 2 h 时,淀粉分子降解合适,制得的乳液粘度适中,一方面接枝到淀粉分子上的接枝支链数

保证了淀粉与石油单体间具有较好的相容性,另一方面回生因素又不足以使淀粉胶经受 10 次冻融循环后失去流动性,因此贮藏稳定性最好。继续延长酸解时间,淀粉分子过度降解,接枝到淀粉分子上的支链较少,使得淀粉与石油单体聚合物间的相容性较差,在 4℃下贮藏一段时间后出现分层现象。这里只简单阐明了降解程度影响接枝百分率,为了更好地分析酸解时间影响高淀粉含量木材胶性能的机理,下面将重点研究降解程度对接枝共聚反应的影响。

表 4 酸解淀粉乳黏度对高淀粉含量木材胶粘剂贮藏稳定性的影响

Table 4 Effect of viscosity of the acidolysis starch slurry on storage stability of the wood adhesive contains large amounts of starch

酸解时间/h	指 标		
	酸解淀粉黏度/(Pa·s)	接枝百分率/%	冻融循环 10 次后黏度/(Pa·s)
1.0	10.8	8.54%	*
1.5	4.65	12.1%	*
2.0	3.35	10.4%	25.4±0.29
2.5	2.45	8.57%	分层
3.0	1.85	6.48%	分层

注:*表示样品体系粘度超过 30 Pa·s,基本失去流动性;“分层”表示样品从 4℃冰箱拿出后,出现分层现象,低温稳定性不好,终止粘度测定。

2.3.3 降解程度影响接枝共聚反应的机理分析

1) 降解程度对接枝参数与接枝支链相对分子质量的影响 由图 2、3 可以看出,随着酸解时间的延长, G 、 GE 与接枝支链相对分子质量均呈现先增大后降低的趋势,酸解 1.5 h 最大,这是因为随着淀粉链的变短,羟基的含量逐渐增加,空间位阻效应也随之变小,从而使酸解淀粉与单体接枝机会增多, G 、 GE 与支链相对分子质量增大^[20-21],而强度与接枝参数正相关,从而解释了图 1 中酸解 1.5 h 强度最大的原因。但反应超过 1.5 h 后,淀粉分子进一步被降解,淀粉分子较小,分子热运动太快,不易与单体、引发剂结合,发生接枝反应的机会减少,从而导致 G 、 GE 和支链相对分子质量的降低,最终引起图 1 中黏结强度的降低。酸解 1.5、2.0、3.0 h 下的 G 、 GE 、干强度分别为 12.1%、32.0%、8.0 MPa, 10.4%、28%、7.51 MPa 与 6.48%、17.6%、5.44 MPa。

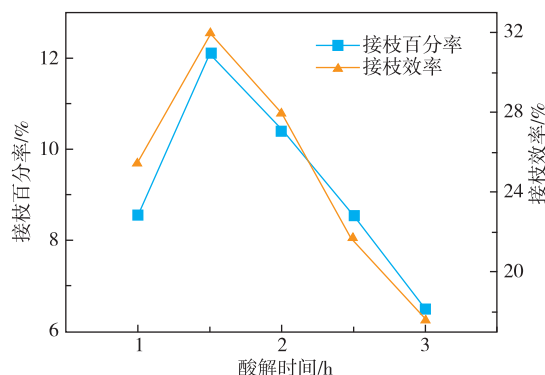


图 2 酸解时间对接枝参数的影响

Fig. 2 Effect of acidolysis time on grafted parameter

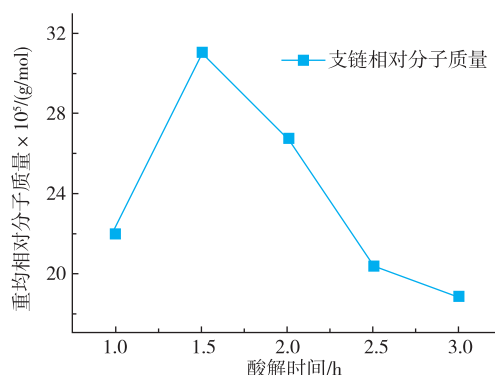


图 3 酸解时间对接枝支链重均相对分子质量的影响

Fig. 3 Effect of acidolysis time on the weight-average molecular mass of grafted branched chain

2) 不同酸解时间下接枝参数与淀粉乳相对分子质量间的关系分析 酸解影响淀粉胶性能的机理是利用酸进攻淀粉分子的无定形区和结晶区,随机水解淀粉分子的 α -(1→4)-糖苷键和 α -(1→6)-糖苷键,使得淀粉分子变小,进而影响其与 VAc 的接枝反应实现的。因此通过测定淀粉乳的相对分子质量,建立相对分子质量与接枝参数间的关系对于分析酸解时间影响淀粉胶性能的机理很有必要。

由表 5 可知,随着淀粉重均相对分子质量的降低, G 、 GE 均呈现先增大后降低的趋势,酸解 1.5、2.0 h 时,其值较大。这是因为降解后淀粉分子的大小对于接枝共聚反应影响显著,酸解 1.0 h 时分子太大,导致体系粘度较高,单体分子扩散到淀粉分子表面困难,从而导致 G 、 GE 较低。酸解 1.5、2.0 h 时,淀粉重均相对分子质量处在 $1.778 \times 10^6 \sim 2.018 \times 10^6$ g/mol,淀粉分子降解程度合适,接枝反应机会较多, G 、 GE 都较大也证实了这一事实。而当继续延长酸解时间,淀粉降解程度太大,淀粉分子较小,分子热运动太快,不易与单体、引发剂结合,导致接枝反

应的机会减少,引起 G 、 GE 降低。

表 5 接枝参数与酸解淀粉重均相对分子质量间的关系

Table 5 Relation between grafted parameter with the weight –average molecular mass of acid hydrolysis starch

酸解 时间/h	指 标		
	酸解淀粉重均相对 分子质量/(g/mol)	接枝百分率/%	接枝效率/%
1.0	56.62×10^5	8.54	25.5
1.5	20.18×10^5	12.1	32.0
2.0	17.78×10^5	10.4	28.0
2.5	14.52×10^5	8.57	21.7
3.0	11.68×10^5	6.48	17.6

当淀粉与单体质量比为 7:3,酸解 2 h 时的淀粉重均相对分子质量为 17.78×10^5 g/mol,降解合适, G 、 GE 分别为 10.4%和 28.0%,制得的高淀粉含量木材胶性能良好,干强度达 7.51 MPa、冻融循环 10 次后的粘度为 25.4 Pa·s。

3 结 语

酸解影响高淀粉含量木材胶性能的机理是通过影响淀粉相对分子质量,从而引起淀粉乳粘度变化,进而影响淀粉醋酸乙酯接枝共聚反应,最终影响木材胶贮藏稳定性与粘结性能。

参考文献:

- [1] 高振忠,孙伟圣. 木材用改性淀粉胶黏剂的制备[J]. 林业科学,2009,45(7):106–110.
GAO Zhenzhong,SUN Weisheng. Preparation of modified cornstarch adhesive for bonding wood [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2009,45(7):106–110.(in Chinese)
- [2] 贺小贤,刘苗苗,孙福林,等. 马铃薯淀粉与醋酸乙烯酯接枝聚合影响因素的研究[J]. 食品工业,2012,2:117–120.
HE Xiaoxian,LIU Miaomiao,SUN Fulin,et al. Study on graft copolymerization factors of vinyl acetate onto potato starch [J]. *The Food Industry*,2012,2:117–120.(in Chinese)
- [3] 李和平,崔丽丽,玉乐新,等. 氧化木薯淀粉与丙烯酸丁酯/醋酸乙烯酯的接枝共聚反应研究[J]. 化工新材料,2009,37(7):37–39.
LI Heping,CUI Lili,YU Lexin,et al. Studyon the graft copolymerization of butyl acrylate/vinyl acetate onto oxidized cassava starch[J]. *New chemical materials*,2009,37(7):37–39.(in Chinese)
- [4] 吴本刚,马海乐,何荣海,等. 生物质胶黏剂的研究进展[J]. 林产工业,2011,38(4):8–12.
WU Bengang,MA Haile,HE Ronghai,et al. Advances in biomass adlesive research [J]. *China Forest Products Industry*, 2011,38(4):8–12.(in Chinese)
- [5] 李兆丰,顾正彪. 酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯的接枝共聚反应研究(I) [J]. 食品与生物技术学报,2005,24(5):11–15.
LI Zhaofeng,GU Zhengbiao. Study of graft copolymerization of vinyl acetate onto acid-thinned and oxidized starch (I) [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*,2005,24(5):11–15.(in Chinese)
- [6] WANG Zhenjiong,LI Zhaofeng,GU Zhengbiao,et al. Preparation,characterization and properties of starch-based wood adhesive [J]. *Carbohydrate Polymers*,2012,88(2):699–706.
- [7] 王健,程力,顾正彪,等. 乳化剂十六烷基三甲基溴化铵对木材用淀粉胶粘剂使用性能的影响[J]. 精细化工,2012,29(9):906–909.
WANG Jian,CHENG Li,GU Zhengbiao,et al. Effect of CTAB on the application performance of starch-based wood adhesive[J]. *Fine Chemicals*,2012,29(9):906–909.(in Chinese)
- [8] 谢文磊,冯光炫,李和平,等. 粮油化工产品化学与工艺学[M]. 北京:科学出版社,1998.
- [9] Athawale V D,Rathi S C. Role and relevance of polariyty and solubility of vinyl monomers in Graft Polymerization Onto starch[J]. *Reactive & Functional Polymers*,1997,34:11–17.
- [10] 卓仁禧,黄龙,祝志峰. 乙烯基类单体结构与淀粉接枝共聚物的接枝效率[J]. 武汉大学学报:自然科学版,1998,44(2):163–166.
ZHUO Renxi,HUANG Long,ZHU Zhifeng. Effect of vinyl monomer structure on graft efficiency of starch graft copolymers[J]. *Journal of Wuhan University:Natural Science Edition*,1998,44(2):163–166.(in Chinese)
- [11] Athawale V D,Rathi S C. Graft polymerization of N-methylolacrylamide onto starch using Ce^{4+} as initiator [J]. *Journal of*

- Polymeric Materials**, 1996, 13:335-340.
- [12] Gom I, Gurruchaga M, Valero Metal. Graft polymerization of acrylic monomers onto starch fractions. I. Effect of reaction time on grafting methyl methacrylate onto amylose[J]. **J Polym Sci Polym Chem**, 1983, 21(8):2573-2580.
- [13] Fanta G F, Burr R C, Doane W M. Polymerization of alkyl acrylates and alkyl methacrylates with starch [J]. **Appl Polym Sci**, 1980, 25:2285-2294.
- [14] Tucker P S, Millson B M, Dollberg D D. Determination of Polyacrylate super absorbent polymers in air [J]. **Analytical Letters**, 1993, 26(5):965-980.
- [15] Alvaro Renato Guerra Dias, Eleessandra da Rosa Zavareze, Elizabete Helbig, et al. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2011, 86:185-191.
- [16] Tolvanen P, Maki-Arvela P, Sorokin A B, et al. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst[J]. **Chemical Engineering Journal**, 2009, 154:52-59.
- [17] 周雪, 陈福泉, 张本山. 氧化蜡质玉米淀粉的糊流变特性研究[J]. **粮食与饲料工业**, 2010, 9:27-30.
ZHOU Xue, CHEN Fuquan, ZHANG Benshan. Study of the rheological properties of oxidized waxy maize starch paste[J]. **Cereal and Feed Industry**, 2010, 9:27-30. (in Chinese)
- [18] 谭属琼, 陈厚荣, 刘雄. 氧化淀粉胶应用研究进展[J]. **中国粮油学报**, 2011, 26(7):124-128.
TAN Shuqiong, CHEN Hourong, LIU Xiong. The progress of application and research about oxidized starch adhesive[J]. **Journal of the Chinese Cereals and Oils Association**, 2011, 26(7):124-128. (in Chinese)
- [19] 郭腊梅. 高浓低粘浆料粘度与粘附力研究[J]. **东华大学学报**, 2001, 27(1):215-218.
GUO Lamei. Study on viscosity and adhesion of low viscous size[J]. **Journal of Donghua University**, 2001, 27(1):215-218. (in Chinese)
- [20] 杨杨, 李安东, 孙勤超, 等. 酸解淀粉及其接枝性能的研究[J]. **沈阳化工学院学报**, 2007, 21(4):272-275.
YANG Yang, LI Andong, SUN Qinchao, et al. Study on the acid-degraded starch and grafting performance [J]. **Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology**, 2007, 21(4):272-275. (in Chinese)
- [21] 高党鸽, 武文玲, 马建中, 等. 氧化降解程度对接枝共聚改性淀粉性能的影响[J]. **功能材料**, 2012, 5(43):564-572.
GAO Dangge, WU Wenling, MA Jianzhong, et al. Effect of oxidative degradation degree on the properties of grafted copolymer of starch[J]. **Journal of Functional Materials**, 2012, 5(43):564-572. (in Chinese)

科技信息

中国台湾地区制定食品过敏原标示规定, 将自 2015 年 7 月 1 日生效

2014 年 3 月 7 日, 中国台湾地区“卫生福利部”发布部授食字第 1031300217 号公告, 订定“食品过敏原标示规定”, 自 2015 年 7 月 1 日生效。公告事项如下:

一、市售有容器或包装的食品, 含有下列对特殊过敏体质者致生过敏的内容物, 应于其容器或外包装上, 显著标示含有致过敏性内容物名称的醒语信息:

- (一) 虾及其制品。
- (二) 蟹及其制品。
- (三) 芒果及其制品。
- (四) 花生及其制品。
- (五) 牛奶及其制品; 由牛奶取得的乳糖醇 (lactitol), 不在此限。
- (六) 蛋及其制品。

二、前项醒语信息, 应载明“本产品含有 **”、“本产品含有 **, 不适合其过敏体质者食用”或等同意义字样。

[信息来源] 厦门 WTO/TBT-SPS 通报咨询工作站. 中国台湾地区制定食品过敏原标示规定 [EB/OL]. (2014-3-7). <http://www.xmtbt-sps.gov.cn/detail.asp?id=45719>