

## 高流动性、强疏水性淀粉的制备及性能

李金芝, 蔡楚江, 沈志刚

(北京航空航天大学 北京市粉体技术重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 采用干法改性处理技术对玉米淀粉进行改性处理, 制备得到具有高流动性及强疏水性的玉米淀粉。通过活化指数、接触角、流动时间及休止角等指标, 对改性前后玉米淀粉的流动性及疏水性进行评价。结果表明, 经过改性处理, 玉米淀粉由亲水性表面转变为强疏水性表面, 并且改性后的玉米淀粉具有良好的流动性。X 射线衍射 (XRD) 测试结果表明, 改性处理并没有改变玉米淀粉的结晶结构, 只是改变玉米淀粉的表面性质。

**关键词:** 表面改性; 玉米淀粉; 疏水性; 流动性

**中图分类号:** TQ316.6, TQ314.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-5548(2008)06-0030-03

## Preparation of Hydrophobic Starch with High Flowability and Its Properties

Li Jinzhi, Cai Chujiang, Shen Zhigang

(Beijing Key Laboratory for Powder Technology Research and Development, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

**Abstract:** A new dry process for the production of hydrophobic corn starch without the use of any organic solvent was developed, and the hydrophobic corn starch with high flowability was produced. The flowability and hydrophobicity of the virgin and modified corn starches were characterized by wettability experiments (the activation index and the contact angle), flowability experiments (the flow time and the repose angle). The results indicated that the surface of the corn starch could be changed from a hydrophilic one to a hydrophobic one by surface modification, and the modified corn starch with high flowability. The X-ray diffraction (XRD) results showed that the crystalline structures of the virgin and modified corn starches were not changed, and only the surface properties were changed.

**Key words:** surfacemodification; cornstarch; hydrophobicity; flowability

淀粉作为一种重要的工业原料已被广泛地应用在食品、造纸、纺织、塑料及橡胶等行业。而原始淀粉

经过疏水化改性处理后可显著提高其在塑料、橡胶等行业中的应用性能, 很多学者对此也进行了详细的研究和论述<sup>[1-5]</sup>。目前对淀粉进行疏水化改性常用的方法主要是在淀粉表面引入疏水基团, 但在引入疏水基团的过程中一般都是在有机溶剂或水中进行反应<sup>[1-4]</sup>, 改性过程中产生的废液容易造成环境污染。因而, 干法改性过程越来越受到研究人员的重视<sup>[6]</sup>。

本文中通过干法改性处理工艺, 在玉米淀粉颗粒表面引入疏水性基团, 同时, 为了提高改性后玉米淀粉的流动性, 在玉米淀粉改性过程中添加了疏水纳米二氧化硅颗粒。通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、粒度分布、接触角、休止角、活化指数、流动时间等分析方法对改性前后玉米淀粉的疏水性及流动性进行了评价分析。

## 1 实验

## 1.1 实验试剂与仪器设备

**实验原料及试剂:** 上谷牌玉米淀粉, 宣化县永康淀粉制造有限公司; 疏水性纳米二氧化硅 R972 (Degussa); 无水乙醇, 北京华腾化工有限公司; 改性剂, 自制。

**实验设备:** 101A-3 型电热数显鼓风恒温干燥箱, 杭州蓝天化验仪器厂; SHR-5A 型高速搅拌机, 张家港市强大塑料机械有限公司; JY-82 型接触角测定仪, 承德试验机有限公司; LEO-1450 型电子扫描显微镜, 德国 LEO 公司; D/max2200PC 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司; Mastersizer2000 型激光粒度仪, 英国马尔文仪器有限公司; 流动性测定仪, 自制。

## 1.2 试验方法与步骤

实验过程中, 玉米淀粉首先在 120 ℃ 干燥箱中干燥 4 h, 然后称取 1.5 kg 干燥后的玉米淀粉加入到高速搅拌机中, 在 2 900 r/min 条件下搅拌。当玉米淀粉温度为 90 ℃ 时, 改性剂溶液通过注射器注入高搅机中与玉米淀粉混合, 其用量为玉米淀粉的 0.5%, 搅拌 30 min 后加入 0.2% 的纳米二氧化硅颗粒, 继续搅

收稿日期: 2008-01-17。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 50474001; 北京市教育委员会共建计划项目, 编号: SYS10006041。

第一作者简介: 李金芝 (1984-), 女, 硕士研究生。电话: 010-82339069, E-mail: lijinzhi@ase.buaa.edu.cn。

通信作者: 沈志刚, 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: shenzhg@buaa.edu.cn。

拌 10 min,最后完成玉米淀粉的表面改性处理。

### 1.3 改性效果评价方法

1)活化指数。活化指数是对粉体疏水性效果的评价方法,指数越高表明粉体样品的疏水性越强<sup>[7]</sup>。其测定步骤如下:称取 10 g 玉米淀粉样品,置于盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中并搅拌 5 min,然后静置 1 h,等溶液澄清后,刮去溶液表面的淀粉,并将沉入烧杯底的粉体物料过滤后移置培养皿中烘干,最后称重,再根据下式计算得到活化指数:

$$H = \frac{\text{样品质量(g)} - \text{沉底淀粉质量(g)}}{\text{样品质量(g)}}$$

2)润湿接触角。润湿接触角也是一种评价粉体疏水性的方法。粉体对水的接触角越大,表明粉体样品的疏水性越强。测定过程如下:淀粉样品首先压成片状,然后将水滴在片状样品表面,通过 JY-82 型接触角测定仪测量样品表面对水的接触角。文中的数据是分别测量同一样品 5 次后取平均值。

3)流动时间。流动时间是一种评价粉体流动性的方法。一定质量的粉体流经一个沙漏所用的时间越短,表明粉体的流动性越好。本文根据 GB15060-2002 测量玉米淀粉样品的流动时间。

4)休止角。休止角也是评价粉体流动性的方法。其值越小表明粉体的流动性越好。测试过程为:将淀粉样品放在固定于圆形培养皿中心点上面的漏斗中,使其从漏斗中缓慢流出,直至堆积的颗粒从培养皿上缘溢出形成锥形为止,由此测量样品休止角。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 所示为原始淀粉、干燥后淀粉及改性后淀粉的 XRD 谱图。可以看到,原始玉米淀粉为尖峰衍射特征,120 °C 干燥 4 h 后的玉米淀粉也是尖峰衍射特征,衍射峰位置变化不大,这表明干燥处理并未改变玉米淀粉的结晶结构,与文献<sup>[8]</sup>中的结果相类似。改性后的玉米淀粉也是尖峰衍射特征,衍射峰位置变化也不大,这表明表面改性处理只是在玉米淀粉的表面包覆一层改性剂,改变了淀粉颗粒表面的性质,并没有改变玉米淀粉的结晶结构。

### 2.2 粒度分析

图 2 所示为原始淀粉与改性后淀粉的粒度分布图,原始淀粉的平均粒度为 13.4 μm,改性后玉米淀粉的平均粒度为 14.3 μm。测试结果表明,改性后玉

米淀粉粒度有所增大,但增加并不是很多。这可能是由于在改性过程中,部分玉米淀粉相互粘结形成硬团聚颗粒,在粒度测量过程中不能分散所造成的。

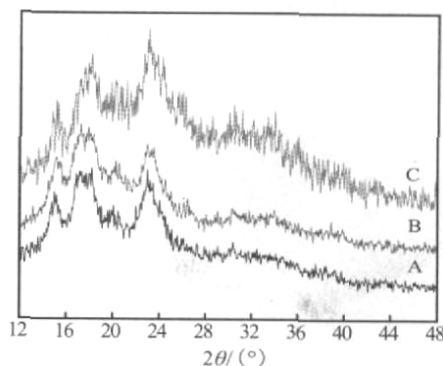


图 1 原始玉米淀粉(A)、干燥后玉米淀粉(B)和改性后玉米淀粉(C)的 XRD 谱图

Fig.1 X-ray diffraction spectra for virgin corn starch (A), dried corn starch (B), and modified corn starch (C)

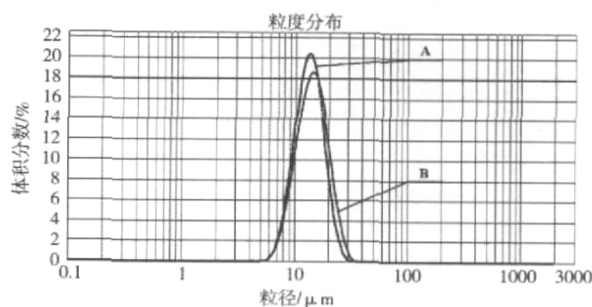


图 2 原始玉米淀粉(A)及改性后玉米淀粉(B)粒度分布图

Fig.2 Particle size distribution of the virgin corn starch (A) and modified corn starch (B)

### 2.3 SEM 分析

图 3 为改性前后玉米淀粉的扫描电镜图像。可以看到,原始玉米淀粉大部分为多个淀粉颗粒组成的团聚体形态,而改性后的玉米淀粉呈现单个玉米淀粉颗粒分散状态。在高放大倍数显微镜图像中可以看到,原始玉米淀粉颗粒表面几乎是光滑的,而改性后的玉米淀粉颗粒表面上均匀分布有很多小的点状颗粒物,这些就是改性过程中所添加的疏水纳米二氧化硅颗粒团聚体,正是这些二氧化硅颗粒附着在玉米淀粉颗粒表面,改变了淀粉颗粒之间的接触性质,从而提高了玉米淀粉的流动性<sup>[9-10]</sup>。

### 2.4 疏水性分析

图 4 为水滴在改性前后玉米淀粉片状样品表面的形状照片,测得原始淀粉对水的接触角为 36°,改性后的玉米淀粉对水的接触角为 118°。这表明,原始玉米淀粉为亲水性颗粒,而改性后的玉米淀粉为强

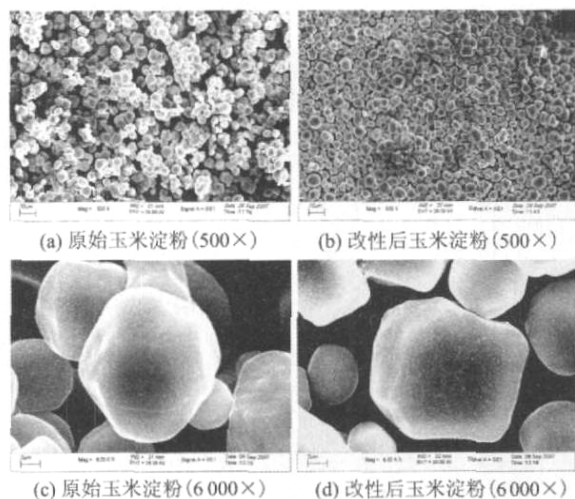


图3 改性前后玉米淀粉的扫描电镜图像

Fig.3 SEM images of virgin and modified corn starch

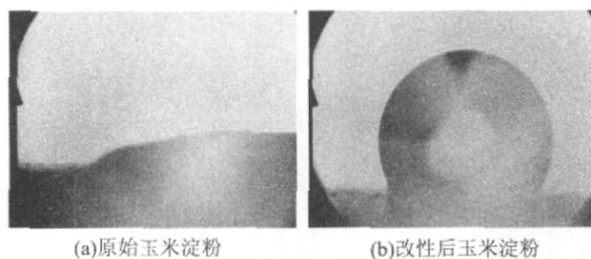


图4 水滴在玉米淀粉片状样品表面的形状照片

Fig.4 Shapes of water droplets on the surface of corn starch tablets

疏水性颗粒。原始玉米淀粉的活化指数为0,而改性后的玉米淀粉活化指数为98%,其照片如图5所示。可以看到,改性后的淀粉几乎完全漂浮在水面上,而原始玉米淀粉颗粒完全沉入水底,这也与接触角评价方法所得到的结果相吻合。

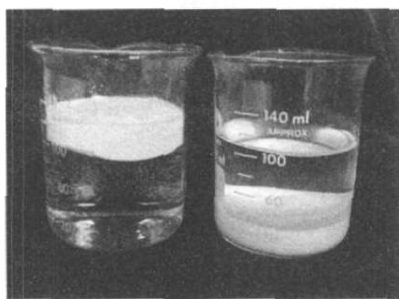


图5 改性后玉米淀粉(左)和原始玉米淀粉(右)在水中的照片  
Fig.5 Photo of the modified corn starch (left) and the virgin corn starch (right) in distilled water

## 2.5 流动性分析

改性前后玉米淀粉的休止角照片如图6。原始玉米淀粉的休止角为 $34^\circ$ ,改性后的玉米淀粉休止角为 $26^\circ$ ,这说明改性后的玉米淀粉具有了良好的流动性。同时通过测量改性前后玉米淀粉的流动时间,原始淀粉的流动时间为284 s,改性后的玉米淀粉流动时

间为95 s,这也表明改性后的玉米淀粉具有了良好的流动性,与休止角评价方法所得到的结果相吻合。

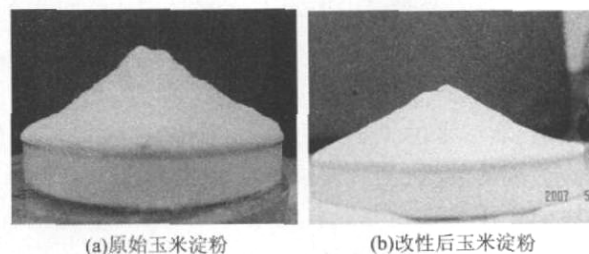


图6 改性前后玉米淀粉休止角照片

Fig.6 Repose angle photos of the virgin and the modified corn starch

## 3 结论

1)采用干法改性处理方法可以对玉米淀粉进行表面改性处理,获得具有高流动性及强疏水性的玉米淀粉;

2)本文中的改性处理方法只是改变了玉米淀粉的表面性质,使其有亲水性表面变为疏水性表面,其结晶结构并没有发生改变。

## 参考文献(References):

- [1] ULRIKE F, MEINOLF G L. Effect of reaction conditions and alkyl chain lengths on the properties of hydroxyalkyl starch ethers [J]. Starch, 2001, 53(11): 547-554.
- [2] JORG B, WALTRAUD V, SYLVIA R. Development of hydrophobic starch[J]. Starch, 2004, 56(7): 322-329.
- [3] CHI H, XU K, XUE D H, et al. Synthesis of dodecyl succinic anhydride (DDSA) corn starch [J]. Food Research International, 2007, 40(2): 232-238.
- [4] KOSAN B, MEISTER F, LIEBERT Tim, et al. Hydrophobic modification of starch via grafting with an oxazoline-derivative [J]. Cellulose, 2006, 13(1): 105-113.
- [5] 罗发兴, 黄强, 李琳. 淀粉疏水改性及其应用[J]. 包装工程, 2006, 27(12): 18-20.
- [6] 吴俊, 李斌, 谢笔钧. 微细化淀粉干法疏水化改性条件及其改性机理研究[J]. 食品科学, 2004, 25(9): 96-100.
- [7] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 第二版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003: 258-259.
- [8] 赵凯, 张守文, 方桂珍, 等. 湿热处理对玉米淀粉颗粒结构及热稳定性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(10): 17-20.
- [9] YANG J, ALES S, AMIT B, et al. Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders[J]. Powder Technology, 2005, 158(1-3): 21-33.
- [10] RAMLAKHAN M, WU C Y, WATANOS, et al. Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: modification of surface properties and optimization of system and operating parameters[J]. Powder Technology, 2000, 112(1-2): 137-148.