

用谷氨酸为交联剂制备玉米交联氧化淀粉胶黏剂及性能研究

卢秋晓¹, 陈俊颖², 廖俊杰², 汪志伟², 姚凯², 曾小君^{2*}

(1.江西省化学工业高级技工学校, 南昌 330039; 2.常熟理工学院 材料工程学院, 江苏 常熟 215500)

摘要: **目的** 改善淀粉胶黏剂胶合强度低、耐水性差等缺点, 通过对玉米淀粉(CS)进行改性, 制备玉米交联氧化淀粉胶黏剂(CCOSA)。**方法** 以CS为主要原料, 以生物质材料谷氨酸为交联剂, 以过氧化氢为氧化剂, 采用先交联后氧化的方法制备CCOSA。通过单因素试验确定制备玉米交联淀粉(CCS)和玉米交联氧化淀粉(CCOS)的最优条件, 通过FT-IR对制备的CCS和CCOS进行结构表征, 并测定制备的CCOSA的基本理化性能、耐水时间和胶合强度。**结果** 得到了制备CCS的优化工艺条件, 当CS的质量为20 g、谷氨酸的质量为1.0 g、pH为9、反应温度为55 °C、反应时间为1.5 h时, 制得的CCS的沉降积(0.55 mL)最小、交联度最大。得到了制备CCOS的优化工艺条件, 在CCS的质量为20 g、FeSO₄的用量为CCS质量的0.1%、质量分数为30%过氧化氢的用量(体积)为2 mL、反应温度为50 °C、pH为3、反应时间为3 h时, 制得的CCOS的羧基含量为0.184%, 对CCS的氧化效果最好。通过FT-IR分析可知, CCS在1 157.22 cm⁻¹处出现了C—N伸缩振动吸收峰, CCOS在1 731.35 cm⁻¹处出现了C=O伸缩振动吸收峰, 此吸收峰向高波数移动, 而且此峰相对于1 653.25 cm⁻¹典型的淀粉衍生物C=O吸收峰的强度明显增强。在此条件下制得的CCOSA的胶合强度为6.15 MPa, 比玉米交联淀粉胶黏剂(CCSA)、玉米氧化淀粉胶黏剂(COSA)和未改性玉米淀粉胶黏剂(CSA)的胶合强度分别提高了38.83%、107.07%、352.21%, 并且CCOSA的耐水性得到明显提高。**结论** FT-TR分析结果表明, 采用先交联后氧化的方法成功制得了CCOS, 制得的CCOSA的胶合强度和耐水性得到明显提高。

关键词: 玉米淀粉; 谷氨酸; 胶黏剂; 改性; 胶合强度

中图分类号: TQ432.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)21-0134-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.21.017

Preparation and Properties of Corn Crosslinking Oxidized Starch Adhesive with Glutamic Acid as Crosslinking Agent

LU Qiu-xiao¹, CHEN Jun-ying², LIAO Jun-jie², WANG Zhi-wei², YAO Kai², ZENG Xiao-jun^{2*}

(1. Jiangxi Senior Technical Institute of Chemical Industry, Nanchang 330039, China;

2. School of Material Engineering, Changshu Institute of Technology, Jiangsu Changshu 215500, China)

ABSTRACT: The work aims to modify corn starch (CS) to prepare of the corn crosslinking oxidized starch adhesive (CCOSA), so as to improve the water resistance and the adhesive strength of CCOSA. CS, biomass materials glutamic acid and hydrogen peroxide were chosen as the main raw materials, crosslinking agent, and oxidant, respectively. Through crosslinking and then oxidizing processes, the CCOSA was prepared. The optimal conditions of the corn crosslinking starch (CCS) and the corn crosslinking oxidized starch (CCOS) were determined by single factor tests, and the structural characteristics, adhesive strength and water resistance were measured. The optimal process conditions of the CCS were as follows: CS was 20.0 g, glutamic acid was 1.0 g, pH value was 9.0, reaction temperature was 55 °C, and reaction time was

1.5 h. Under this condition, the sedimentation of the prepared CCS was the smallest, while the degree of CCS was the largest. Furthermore, the optimal process conditions of the CCOS were as follows: 20 g of CCS, 0.1% the mass of total CCS amount of FeSO_4 , 2 mL of 30% mass fraction hydrogen peroxide, reaction temperature of 50 °C, pH value of 3 and reaction duration of 3 h. The carboxyl content of the corn crosslinking oxidized starch reached 0.184% by this process, which has the best oxidation effect on corn crosslinking starch. Fourier infrared spectrum analysis showed that the C—N stretching vibration absorption peaks appeared in the CCS molecule at $1\ 157.22\ \text{cm}^{-1}$, the C=O stretching vibration absorption peaks appeared in the CCOS molecule at $1\ 731.35\ \text{cm}^{-1}$, and these absorption peaks moved to a higher wave number, and the intensity of these peaks were significantly higher than that of typical starch derivatives C=O absorption peaks at $1\ 653.25\ \text{cm}^{-1}$. Under these conditions, the CCOSA were prepared successfully. The adhesive strength of CCOSA was 6.15 MPa. Compared with CCSA, COSA and CSA, its adhesive strength was increased by 38.83%, 107.07%, and 352.21%, respectively. In addition, the water resistance of the CCOSA was improved significantly. The FT-TR analysis shows that CCOSA are prepared successfully through crosslinking and then oxidizing processes, and the water resistance of CCOSA is significantly improved.

KEY WORDS: corn starch; glutamic acid; adhesive; modified; adhesive strength

现代家居材料以木质复合人造板为主, 随着对其环保要求的提高, 人造板行业也积极使用低甲醛或无甲醛胶黏剂^[1]。近年来, 胶黏剂的工业生产技术正朝着低能耗、低成本、无公害、高黏接强度方向发展^[2]。随着各产业领域环保意识的提高, 以及各类环保法的出台, 淀粉胶黏剂、木质素基胶黏剂、单宁胶黏剂、动植物蛋白基胶黏剂等环保型生物质胶黏剂得到广泛关注, 并成为研究热点^[3-4]。淀粉胶黏剂具有原料淀粉来源丰富、成本低、可再生、易生物降解等优势, 成为传统胶黏剂的替代品之一。基于淀粉胶黏剂自身的结构, 采用传统方法制备的淀粉胶黏剂产品存在胶合强度低、耐水性差、储存稳定性差、在潮湿环境中易开胶, 以及不能用于冷库商品包装或对包装箱耐潮湿性能有一定要求等问题, 这成为淀粉胶黏剂进一步推广应用的瓶颈^[5-6], 可见研究改性淀粉胶黏剂势在必行。目前, 针对淀粉胶黏剂的化学改性方法主要包括氧化、交联、复合和接枝等, 以及引入生物质聚合淀粉、乳化剂共混淀粉及辐照淀粉等新型改性方法^[7-9]。

研究发现, 通过采用 2 种或 2 种以上的多重改性技术对淀粉进行改性, 可以改变原淀粉的分子结构, 改性后的淀粉胶黏剂性能更优良, 更符合新工艺、新技术应用要求^[10], 可广泛应用于食品^[11]、制药^[12]、止血材料^[13]、造纸^[14]、精细化工^[15]等领域。采用先氧化后交联方法制备的交联氧化淀粉是一类研究得较早、较多的复合变性淀粉^[16], 采用先交联后氧化方法制备交联氧化淀粉的相关研究较少^[17]。在交联/氧化复合改性淀粉的研究中, 常用的交联剂包括三偏磷酸钠、三氯氧磷、环氧氯丙烷、己二酸酐和异氰酸酯等^[18], 但是在食品行业中使用这些物质存在一定安全隐患^[19]。常用的氧化剂包括 H_2O_2 、 NaClO 、 KMnO_4 等。采用 H_2O_2 氧化法制备的淀粉胶黏剂具有黏度适中、流动性较好等特点, 双氧水在反应后的产物为水,

不会造成污染, 该方法是比较理想的绿色工艺。采用 NaClO 氧化法制备的淀粉胶黏剂的性能稳定性欠佳、反应条件不易控制, 且污染较大。采用 KMnO_4 氧化法制备的淀粉胶黏剂产品的性能较好, 但外观色泽较深^[20]。氨基酸具有特殊的生理功能, 对人类的营养健康有着至关重要的作用, 在食品工业中作为添加剂被广泛应用于淀粉基食品体系中^[21-22]。具有 2 个羧基的谷氨酸是世界上产量最大的氨基酸, 谷氨酸包括左旋体、右旋体、外消旋体、 γ -聚谷氨酸、聚 L-谷氨酸等多种形式。 γ -聚谷氨酸是一种天然存在的阴离子多肽, 由 D-谷氨酸或 L-谷氨酸组成, 而聚 L-谷氨酸是一种人工合成的聚氨基酸材料。L-谷氨酸 (左旋体) 具有良好的增鲜性能、滋补性能等, 可以改善智力发育水平, 广泛应用于食品、医疗、化妆品、胶黏剂等领域^[23-24]。

文中实验以玉米淀粉为主要原材料, 以生物质材料谷氨酸为交联剂, 以过氧化氢为氧化剂, 采用先交联后氧化的方法对玉米淀粉胶黏剂进行改性, 从而提高玉米淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性。文中选择安全性较高的谷氨酸作为交联剂, 为玉米淀粉改性提供了一种新方法, 以期制得一种胶合强度和耐水性能优异的玉米交联氧化淀粉胶黏剂, 为玉米淀粉更好地应用于包装领域提供技术支撑。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 玉米淀粉 (CS), 食品级, 苏州高峰淀粉科技有限公司; L-谷氨酸 (以下统称谷氨酸)、双氧水 (质量分数为 30%)、硫酸亚铁、硫酸、亚硫酸氢钠、氯化钠、氢氧化钠、无水乙醇等, 均为分析纯, 江苏强盛功能化学股份有限公司; 甲苯二异氰酸酯 (TDI), 上海达瑞精细化学品有限公司; 三聚氰胺改性脲醛树脂粉, 济南沐茗新型材料有限公司。

主要仪器：HH-2 型数显恒温水浴锅，国华电器有限公司；80-2 电动离心机，常州诺基仪器有限公司；JJ-1 型精密定时电动搅拌器，金坛市荣华仪器制造有限公司；DHG-907-385-111 型电动恒温鼓风干燥箱，上海新苗医疗器械制造有限公司；EL-204 型电子天平，梅特勒-托利多公司；pHS-3C 型数字式精密酸度计，上海光学仪器厂；NDJ-8S 数字黏度计，上海天平仪器厂；NICOLET 380 型红外光谱仪，美国 Thermo 公司；BY102×2/100T 型人造板试验压机，苏州康威机电有限公司；WDW-10KN 型微机控制电子万能试验机，济南纵驰测控设备有限公司。

1.2 方法

1.2.1 玉米交联氧化淀粉胶黏剂的制备

采用先交联后氧化的方法制备玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA)。具体步骤如下。

1) 称取 20 g 玉米淀粉，加入 150 mL 四口烧瓶中，同时加入 30 mL 蒸馏水，调成淀粉乳，配好后加入一定量的 NaCl 固体。然后将上述调制好的淀粉乳浆料置于 55 °C 的恒温水浴锅中，搅拌 5 min。将一定量的谷氨酸溶液滴入上述调制好的淀粉乳浆料中，调成质量分数为 10% 的淀粉乳，用氢氧化钠溶液将淀粉乳的 pH 调至 9。在 55 °C 下保持搅拌，反应 1.5 h。在反应完毕后，用盐酸溶液将溶液的 pH 值调至 6，静置一段时间，过滤，用去离子水洗至无氯离子，最后用无水乙醇洗涤 2~3 次，抽滤，置于干燥箱中，在 60 °C 下干燥 4 h，粉碎过 100 目筛，制得玉米交联淀粉 (CCS) 样品，并置于干燥器中保存备用。

2) 在步骤 1) 制得的玉米交联淀粉中选取交联度最大的玉米交联淀粉为原料，称取 20 g 玉米交联淀粉，加入 150 mL 四口烧瓶中，同时加入一定量的蒸馏水，调成质量分数为 30% 的淀粉乳，不停搅拌，加入一定量的 FeSO₄ 溶液，并用稀盐酸溶液将 pH 调至 3，放在 50 °C 恒温水浴锅中，逐滴加入一定量的过氧化氢溶液 (30%)。在反应过程中注意保持反应溶液的 pH 为 3。将温度保持在 50 °C，反应 3 h 后，用氢氧化钠溶液将 pH 调至 6~6.5，再加入亚硫酸氢钠溶液 (质量分数为 10%)，使剩余的过氧化氢反应分解完全。最后过滤，用去离子水洗至无氯离子，最后用无水乙醇洗涤 2~3 次，抽滤，将产品置于 60 °C 的干燥箱中干燥 4 h，然后粉碎过 100 目筛，制得玉米交联氧化淀粉 (CCOS) 样品，并置于干燥器中保存备用。

3) 从步骤 2) 制得的玉米交联氧化淀粉中选取羧基含量最高的玉米交联氧化淀粉为原料，称取 15 g 玉米交联氧化淀粉和 110 g 蒸馏水，加入装有电动搅拌器、温度计和球形冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中，搅拌均匀，配成质量分数为 12% 的悬浮液，置于 95 °C 的恒温水浴锅中糊化 1 h，然后用质量分数为 12% 的

氢氧化钠溶液将体系的 pH 调至 8~9，然后取出并冷却至室温，即制得玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 产品，用于胶黏剂性能对比试验。

1.2.2 玉米淀粉胶黏剂的制备

以未改性的玉米淀粉为原料，采用与 1.2.1 节步骤 3) 制备玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 相同的处理方法，制得玉米淀粉胶黏剂 (CSA) 产品，用于胶黏剂性能对比试验。

1.2.3 玉米交联淀粉胶黏剂的制备

从按照 1.2.1 节步骤 1) 制得的玉米交联淀粉中选取交联度最大的玉米交联淀粉 (CCS) 为原料。采用与 1.2.1 节步骤 3) 制备玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 相同的处理方法，制得玉米交联淀粉胶黏剂 (CCSA) 产品，用于胶黏剂性能对比试验。

1.2.4 玉米氧化淀粉胶黏剂 (COSA) 的制备

1) 以未改性的玉米淀粉为原料，采用与 1.2.1 节步骤 2) 制备玉米交联氧化淀粉 (CCOS) 相同的处理方法，制得玉米氧化淀粉 (COS) 样品，并置于干燥器中保存备用。

2) 从 1.2.4 节步骤 1) 制得的玉米氧化淀粉中选取羧基含量最大的玉米氧化淀粉 (COS) 为原料，采用与 1.2.1 节步骤 3) 制备的玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 相同的处理方法，制得玉米氧化淀粉胶黏剂 (COSA) 产品，用于胶黏剂性能对比试验。

1.2.5 沉降积的测定实验

交联淀粉的交联度与沉降积呈线性负相关关系，沉降积越小，交联度越大，故采用沉降积来表征交联度^[25]。用电子天平称量 2.5 g 玉米交联淀粉，然后将其倒进 100 mL 烧杯里，同时倒入 47.5 mL 蒸馏水，搅拌成乳液。接着将烧杯放进 85 °C 水浴锅中，缓慢搅拌。大约 2 min 后将烧杯从水浴锅中移出，冷却至室温。然后用移液管移取 10 mL 淀粉乳液于离心管中。将离心管放入离心机中，将离心机转速设置为 4 000 r/min，离心时间设置为 2 min。在离心完成后，从离心机中取出离心管，将离心管中的清澈液体倒入另一支相同的离心管中，记录上层清液体积 (V)，根据式 (1) 计算相应的沉降积。对同一样品进行 3 次平行测定。按式 (1) 计算玉米交联淀粉的沉降积。

$$V_c = 10 \text{ mL} - V \quad (1)$$

式中：V_c 为沉降积，mL；V 为上清液体积，mL。

1.2.6 羧基含量测定

采用淀粉糊滴定法。称取 1.5 g (记为 m₁) 玉米交联氧化淀粉，然后将其倒进 50 mL 烧杯里，同时倒入 12.5 mL 的 0.1 mol/L HCl 溶液。用磁力搅拌器连续搅拌 30 min，然后将搅拌好的淀粉乳液用三号玻璃砂芯漏斗过滤，接着用蒸馏水清洗 2~3 次，将洗好的

样品倒入 150 mL 锥形瓶中。向锥形瓶中加入 100 mL 蒸馏水, 用玻璃棒搅拌成糊液后, 将锥形瓶放入 90 °C 水浴锅中加热。此时, 改用电动搅拌机搅拌一段时间, 待锥形瓶中的淀粉乳液糊化后, 继续加热 15 min。随后滴入几滴酚酞指示剂, 并趁热用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定, 在溶液颜色变为淡红色时停止滴定, 记录 NaOH 标准溶液消耗的体积 V_1 。用相同质量(记为 m_2) 的玉米交联淀粉做空白实验, 记录 NaOH 标准溶液消耗的体积 V_2 。羧基含量的计算见式(2)。

$$W = \left(\frac{V_1}{m_1} - \frac{V_2}{m_2} \right) \times c \times 0.045 \text{ g/mol} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W 为羧基含量, %; c 为 NaOH 标准溶液的浓度, mol/L; m_1 为玉米交联氧化淀粉质量, g; m_2 为玉米交联淀粉质量, g。

1.2.7 红外光谱分析

将玉米淀粉、玉米交联淀粉和玉米交联氧化淀粉烘干至质量恒定, 研磨成细粉, 采用 KBr 压片, 进行红外光谱测试。

1.2.8 三层胶合板的制备

调胶: 向玉米氧化淀粉胶黏剂或玉米交联氧化淀粉胶黏剂中加入质量分数为 1.0% 的氯化铵固体, 将其混合均匀, 在涂胶前加入质量分数为 0.2% 的甲苯二异氰酸酯(TDI), 在混合均匀后迅速涂胶。

三层胶合板: 尺寸为 400 mm×400 mm×2 mm, 手工涂胶, 涂胶量为 200 g/m² (单面涂胶)。涂胶完成后, 在室温下陈化 30 min, 单位压力为 1.5 MPa, 热压温度为 160 °C, 热压时间为 15 min。热压完成后在室温下稳定 48 h, 然后进行检测。

1.2.9 胶黏剂的基本理化性能测定

基本理化性能根据 GB/T 14074—2017《木材工业用胶粘剂及其树脂检验方法》进行测定。

1) pH。在恒温水浴温度为(25±1)°C下, 使用 pHS-3C 型数字式精密酸度计测定 pH。

2) 固含量。将样品放入恒温鼓风干燥箱中, 在(120±1)°C下干燥(120±1)min, 取出后立即称量, 精确度为 0.001 g。

3) 黏度。在恒温水浴温度为(23±1)°C下, 使用 NDJ-8S 数字黏度计测定黏度。

4) 外观。在自然光或日光灯下用眼观察外观。

5) 贮存稳定性。称取 10 g (精确到 0.1 g) 试样于试管中, 称取 400 g (精确到 0.1 g) 试样于锥形烧瓶中。按照脲醛树脂的测定条件, 在(70±2)°C下将试管和锥形烧瓶放入恒温水浴中, 试样的上液面应在低于水浴液面 20 mm 处。记下开始时间, 约 10 min 后, 盖紧塞子, 每小时取出试管观察 1 次试样的流动性。每隔 1 h 从锥形烧瓶中取出试样冷却至 25 °C, 测定黏度, 计算黏度变化率, 直至黏度增长率达到 200%, 记录处理时间 t 。胶黏剂贮存稳定性的测定按照上述

脲醛树脂的测定条件, 即用胶黏剂的黏度增长率达到 200% 时所需时间 t (h) 表示胶黏剂的贮存稳定性。胶黏剂以 $t \times 10$ 所得数值, 相当于密封包装的胶黏剂在温度 10~20 °C、阳光不直接照射处贮存的时间。

1.2.10 胶黏剂胶合强度的性能测试

根据 GB/T 14074—2017《木材工业用胶粘剂及其树脂检验方法》进行胶合强度测试, 采用制备好的 400 mm×400 mm×2 mm 三层胶合板进行胶合强度测试。国家 II 类胶合板处理条件: 将试件浸泡在(63±3)°C 热水中 3 h, 取出后在室温下冷却 10 min, 再进行胶合强度测试。

1.2.11 胶黏剂耐水性测定

胶黏剂耐水性的测定参考文献[26]的方法, 先向改性玉米淀粉胶黏剂中加入质量分数为 1.0% 的氯化铵固体, 将其混合均匀, 在涂胶前加入质量分数为 0.2% 的甲苯二异氰酸酯(TDI), 在混合均匀后迅速涂胶, 将涂胶完成后的复合三层胶合板(400 mm×400 mm×2 mm) 在室温下陈化 30 min, 单位压力为 1.5 MPa, 热压温度为 160 °C, 热压时间为 15 min, 热压完成后在室温下稳定 48 h。将冷却到室温的制备好的 400 mm×400 mm×2 mm 三层胶合板试样放入(60±3)°C 下水浴, 并进行浸渍, 试样的开胶时间即为耐水时间。

2 结果与分析

2.1 谷氨酸用量对沉降积的影响

称取 20 g 玉米淀粉, 控制淀粉乳的质量分数为 10%, 反应体系的 pH 为 9 (利用 pHS-3C 型数字式精密酸度计测定反应体系的 pH, 以下同), 反应温度为 55 °C, 反应时间为 90 min 时。单一改变谷氨酸用量, 研究其对玉米交联淀粉沉降积的影响规律, 实验结果图 1 所示。

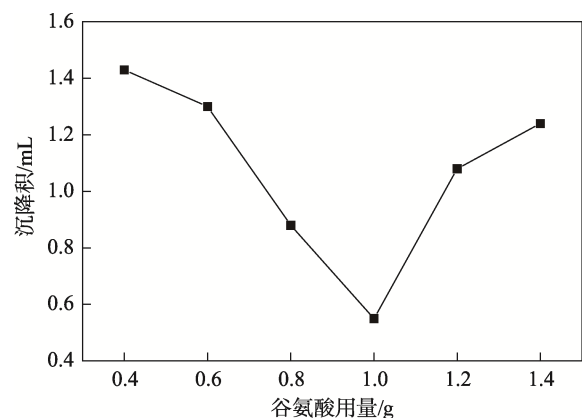


图 1 谷氨酸用量对沉降积的影响
Fig.1 Effects of glutamic acid concentrate on sedimentation volume

从图1可以看出,在谷氨酸用量为1.0 g之前,随着谷氨酸用量的增大,玉米交联淀粉的沉降积呈逐渐减小趋势。当谷氨酸用量超过1.0 g后,随着谷氨酸用量的增大,玉米交联淀粉的沉降积随之增大。这可能是由于随着谷氨酸用量的增大,反应体系中与玉米淀粉分子中的—OH结合的谷氨酸分子增多,交联反应机会增大,因而玉米交联淀粉的沉降积减小,玉米淀粉的交联程度变大。当谷氨酸用量超过1.0 g后,在淀粉乳质量分数相同的情况下,由于反应体系中溶剂量变化不大,过高的谷氨酸用量将引起反应体系的黏度迅速增大,甚至出现凝胶,使搅拌变得更加困难,这不利于交联反应的进行,反而使玉米交联淀粉的沉降积增大,玉米淀粉的交联程度变小。由此可知,应将谷氨酸的用量控制在1.0 g,此时玉米交联淀粉的沉降积(0.55 mL)最小,玉米淀粉交联度最大。

2.2 pH对沉降积的影响

称取20 g玉米淀粉,将淀粉乳的质量分数控制在10%,谷氨酸用量为1.0 g,反应温度为55℃,反应时间为90 min。单一改变pH,研究pH对玉米交联淀粉沉降积的影响规律,实验结果图2所示。从图2可以看出,当反应体系pH<9时,随着pH的增大,玉米交联淀粉的沉降积逐渐减小。当反应体系的pH=9时,玉米交联淀粉的沉降积最小。当pH>9时,随着pH的增大,玉米交联淀粉的沉降积随之增大。这可能是因在玉米淀粉与谷氨酸的交联反应过程中,反应体系的pH过低,对交联反应有一定抑制作用,随着反应体系pH的增加,玉米淀粉分子的—OH被活化^[27],失去的氢原子变成氧负离子形式,有助于对谷氨酸进行亲核进攻,导致谷氨酸对淀粉的渗透能力增强,与玉米淀粉分子中的—OH作用的机会增多,提高了交联反应的活性和谷氨酸的利用率,使玉米交联淀粉的沉降积减小,玉米淀粉的交联程度变大。当反

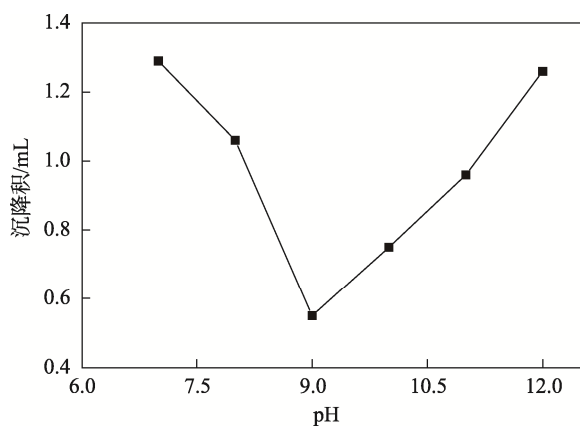


图2 pH对沉降积的影响
Fig.2 Effects of pH on sedimentation volume

应体系的pH>9后,随着反应体系pH的进一步增大,过量的碱导致副反应速度加快,而且碱浓度过高,玉米淀粉在温度和pH的综合作用下会发生糊化,阻止谷氨酸与玉米淀粉分子充分接触,导致玉米交联淀粉的沉降积增大,玉米淀粉的交联程度变小。由此可知,应将反应体系的pH控制在9,此时玉米交联淀粉的沉降积(0.55 mL)最小,玉米淀粉的交联度最大。

2.3 反应温度对沉降积的影响

称取20 g玉米淀粉,将淀粉乳的质量分数控制在10%,谷氨酸用量为1.0 g,反应体系的pH为9,反应时间为90 min。单一改变反应温度,研究温度对玉米交联淀粉沉降积的影响规律,实验结果图3所示。从图3可以看出,当交联反应温度低于55℃时,随着反应温度的升高,玉米交联淀粉的沉降积逐渐减小。当交联反应温度为55℃时,玉米交联淀粉的沉降积最小。当交联反应温度高于55℃后,随着反应温度的升高,玉米交联淀粉的沉降积随之增大。这可能是由于提高交联反应温度会加快分子运动速度,促进玉米淀粉与谷氨酸交联反应的进行,而且交联反应温度的升高有利于提高反应体系物料的流动性,使反应活性和反应效率增大,提高玉米淀粉与谷氨酸的交联反应速度,使玉米交联淀粉的沉降积减小,玉米淀粉的交联程度变大。当交联反应温度超过55℃后,玉米淀粉易降解、糊化,副反应加剧,使得玉米交联淀粉的沉降积增大,玉米淀粉的交联程度变小。由此可知,应将交联反应温度控制在55℃,此时玉米交联淀粉的沉降积(0.55 mL)最小,玉米淀粉的交联度最大。

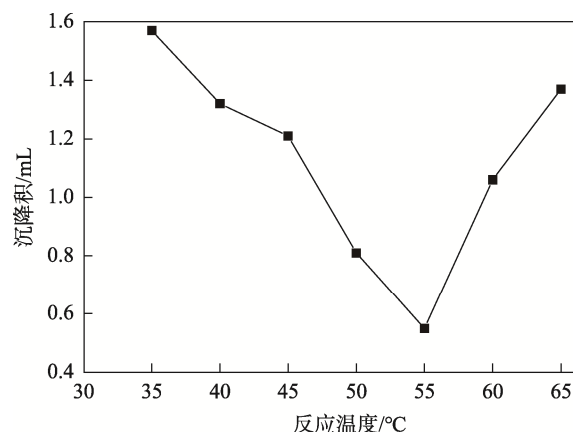


图3 反应温度对沉降积的影响
Fig.3 Effects of reaction temperature on sedimentation volume

2.4 反应时间对沉降积的影响

称取20 g玉米淀粉,将淀粉乳的质量分数控制

在 10%, 谷氨酸用量为 1.0 g, 反应体系的 pH 为 9, 反应温度为 55 °C。单一改变反应时间, 研究反应时间对玉米交联淀粉沉降积的影响规律, 实验结果图 4 所示。从图 4 可以看出, 当交联反应时间小于 1.5 h 时, 随着交联反应时间的延长, 玉米交联淀粉的沉降积逐渐减小。当交联反应时间为 1.5 h 时, 玉米交联淀粉的沉降积最小。当交联反应时间超过 1.5 h 后, 随着交联反应时间的延长, 玉米交联淀粉的沉降积随之增大。这可能是由于随着交联反应时间的延长, 玉米淀粉与谷氨酸之间相互接触得更加充分, 玉米淀粉与谷氨酸的交联反应更充分, 使得玉米交联淀粉的沉降积减小, 玉米淀粉的交联程度变大。当交联反应时间超过 1.5 h 后, 继续延长反应时间, 则加剧了逆反应的进行, 副反应产物在反应体系中的相对浓度增加, 故随着反应时间的延长, 玉米交联淀粉的沉降积增大, 玉米淀粉的交联程度变小。特别是工业生产中, 综合考虑生产周期、能耗等方面因素可知, 玉米淀粉与谷氨酸的交联反应时间不宜过长。由此可见, 应将交联反应时间控制在 1.5 h, 此时玉米交联淀粉的沉降积 (0.55 mL) 最小, 玉米淀粉的交联度最大。

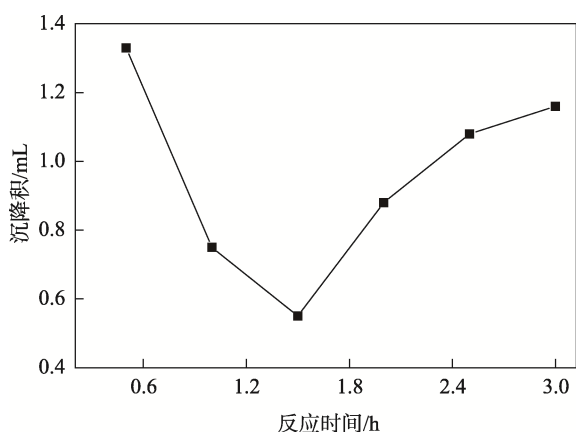


图 4 反应时间对沉降积的影响
Fig.4 Effects of reaction time on sedimentation volume

2.5 过氧化氢用量对羧基含量的影响

称取 20 g 玉米交联淀粉, 将淀粉乳的质量分数控制在 30%, FeSO_4 的用量为玉米交联淀粉质量的 0.1%, 反应温度为 50 °C, pH 值为 3, 反应时间为 3 h。单一改变质量分数为 30% 的过氧化氢的用量, 研究它对玉米交联氧化淀粉羧基含量的影响规律, 实验结果图 5 所示。

从图 5 可以看出, 随着过氧化氢 (质量分数为 30%) 用量的增加, 玉米交联氧化淀粉中的羧基含量逐渐增大, 当过氧化氢的用量 (用体积表示) 超过 2 mL 后, 玉米交联氧化淀粉中的羧基含量增加不

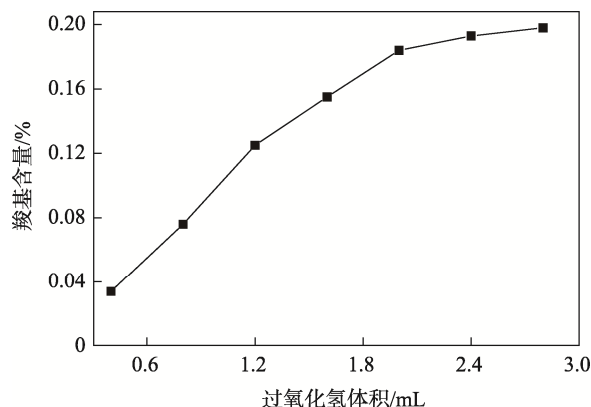


图 5 过氧化氢用量对羧基含量的影响
Fig.5 Effects of hydrogen peroxide concentrate on mass fraction of carboxyl groups

明显。若继续增大过氧化氢的用量, 则会增加亚硫酸氢钠的消耗量, 造成生产成本的升高和原材料的浪费。由此可见, 应将过氧化氢 (质量分数为 30%) 的用量控制在 2 mL, 此时玉米交联氧化淀粉中的羧基含量为 0.184%, 对玉米交联淀粉的氧化效果最好。

2.6 红外光谱分析

为了研究交联、氧化前后玉米淀粉的结构, 判断交联、氧化反应是否成功, 测得原玉米淀粉 (CS)、玉米交联淀粉 (CCS) 和玉米交联氧化淀粉 (CCOS) 的红外光谱图, 如图 6 所示。由图 6 可知, 玉米淀粉在 3 370~3 400 cm^{-1} 之间存在—OH 伸缩振动峰^[28], 在改性过程中淀粉分子上的羟基与谷氨酸的羧基会发生酯化交联反应。对于原玉米淀粉, 羟基数目减少, 峰面积减小。在 2 930 cm^{-1} 处存在— CH_2 非对称伸缩振动峰^[29], 在 1 647 cm^{-1} 附近的峰为烯醇式 C=O 的伸缩振动吸收峰^[30]。对比玉米淀粉 (CS) 和玉米交联淀粉 (CCS) 可知, 在 1 157 cm^{-1} 处玉米交联淀粉 (CCS) 出现了 C—N 伸缩振动吸收峰, 在 1 697 cm^{-1}

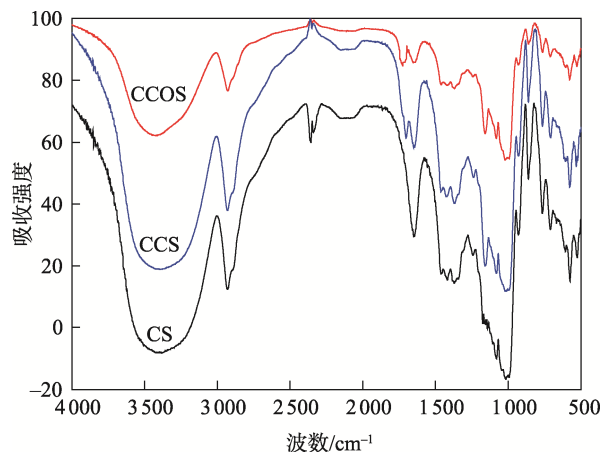


图 6 原玉米淀粉、交联淀粉与交联氧化淀粉的红外光谱
Fig.6 FT-IR spectra of CS, CCS and CCOS

处出现了 C=O 伸缩振动吸收峰,说明玉米淀粉与谷氨酸发生了酯化交联反应,生成了玉米交联淀粉。对比玉米交联淀粉 (CCS) 与玉米交联氧化淀粉 (CCOS) 可知,在 $1\ 731\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 C=O 伸缩振动吸收峰,此峰向高波数移动,且此峰对应 $1\ 653\ \text{cm}^{-1}$ 处典型的淀粉衍生物的 C=O 吸收峰,此吸收峰强度明显增强,这是典型的氧化淀粉衍生物 C=O 引发的伸缩振动峰^[31]。通过分析上述结果可知,玉米交联淀粉与过氧化氢发生了氧化反应,生成了玉米交联氧化淀粉。

2.7 改性前后玉米淀粉胶黏剂的基本理化性能

未改性的玉米淀粉胶黏剂 (CSA)、玉米交联淀粉胶黏剂 (CCSA)、玉米氧化淀粉胶黏剂 (COSA) 和玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 的基本理化性能测定结果见表 1。

从表 1 可以看出,在改性前后玉米淀粉胶黏剂的 pH 和固含量基本相同的情况下,未改性的玉米淀粉胶黏剂 (CSA) 的黏度最大,流动性和贮存稳定性最差。玉米交联淀粉 (CCS) 经氧化处理后制得的玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 的黏度明显降低,且表现出很好的流动性和贮存稳定性。这是由于未改性的玉米淀粉 (CS) 与谷氨酸发生了交联反应,在淀粉分子链侧链上引入了亲水性更强的 $-\text{NH}_2$,使得玉米交联淀粉胶黏剂 (CCSA) 的黏度降低,流动性和贮存稳定性提高。由于未改性的玉米淀粉 (CS) 和玉米交联淀粉 (CCS) 在氧化剂的作用下,玉米淀粉分子链中 C_6 原子上的羟基被氧化为羧基^[32],使得玉米氧化淀粉胶黏剂 (COSA) 和玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 的颜色变深,溶解性、流动性和贮存稳定性进一步提高。实验表明,通过先交联后氧化的复合改性方法能明显提高玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 的流动性和贮存稳定性。

2.8 改性前后玉米淀粉胶黏剂的胶合强度

胶合强度是淀粉胶黏剂在使用过程中的一项重要性能指标。未改性的玉米淀粉胶黏剂 (CSA)、玉米交联淀粉胶黏剂 (CCSA)、玉米氧化淀粉胶黏剂

(COSA)、玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 和木材制备时常用的三聚氰胺改性脲醛树脂胶黏剂 (MUF, 固含量为 12.05%) 的胶合强度测定结果见表 2。

从表 2 可以看出,在文中的实验条件下,制得的玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 的胶合强度比玉米交联淀粉胶黏剂 (CCSA)、玉米氧化淀粉胶黏剂 (COSA) 和未改性玉米淀粉胶黏剂 (CSA) 的胶合强度分别提高了 38.83%、107.07%、352.21%。与木材制备时常用的三聚氰胺改性脲醛树脂胶黏剂 (MUF) 相比,在此工艺条件下制得的玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 的胶合强度得到显著提升。

木材胶黏剂的胶合过程包括液化、流动、扩散、吸附、固化和受力破坏等基本物理化学过程。每个变化过程都与胶黏剂的性能有着密切关系^[33]。从制备胶合板的胶合强度测试结果可以看出,改性前后玉米淀粉胶黏剂的胶合强度由高到低的顺序为玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA)、玉米交联淀粉胶黏剂 (CCSA)、玉米氧化淀粉胶黏剂 (COSA)、未改性的玉米淀粉胶黏剂 (CSA)。

1) 未改性的玉米淀粉 (CS) 在氧化剂的作用下发生了氧化反应,玉米淀粉 (CS) 分子链上的部分活性醇 $-\text{OH}$ 被氧化成 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CHO}$ 和 $-\text{COOH}$ 等极性基团,使得其与胶合板表面的活性基团之间的键合力不断增强,导致玉米氧化淀粉胶黏剂 (COSA) 的胶合强度得到一定程度的提高。

2) 由于生物质材料谷氨酸分子中含有 2 个 $-\text{COOH}$,一方面谷氨酸分子与玉米淀粉 (CS) 分子上的 $-\text{OH}$ 发生了酯化交联反应,生成了网络结构紧密且含有牢固交联键的玉米交联淀粉 (CCS),新的化学键不断取代未改性玉米淀粉 (CS) 分子链上原有的氢键,增强了玉米交联淀粉 (CCS) 颗粒的强度,使得玉米交联淀粉胶黏剂 (CCSA) 的内聚力不断增加。另一方面,未改性玉米淀粉 (CS) 分子链上引入了谷氨酸分子中的 $-\text{COOH}$,使得其与胶合板表面的活性基团之间的键合力大大增强,故玉米交联淀粉胶黏剂 (CCSA) 的胶合强度得到明显提高。

表 1 改性前后玉米淀粉胶黏剂的基本理化性能

Tab.1 Fundamental physical and chemical properties of corn starch adhesives before and after modification

样品代号	pH	固含量/%	黏度/(mPa·s)	外观	贮存稳定性/d
CSA	8.7	11.98	6 300	乳白色不透明黏稠状,流动性差	3
CCSA	8.6	12.03	3 500	浅黄色不透明黏稠状,流动性一般	25
COSA	8.3	12.04	420	棕黄色半透明黏稠状,流动性很好	60
CCOSA	8.5	12.07	780	棕黄色半透明黏稠状,流动性很好	130

表 2 改性前后玉米淀粉胶黏剂的胶合强度
Tab.2 Adhesive strength of corn starch adhesives
before and after modification

样品代号	CSA	CCSA	COSA	CCOSA	MUF
胶合强度/ MPa	1.36	4.43	2.97	6.15	3.89

3) 玉米交联淀粉 (CCS) 在氧化剂作用下发生了氧化反应, 生成了玉米交联氧化淀粉 (CCOS), 进一步使玉米交联淀粉 (CCS) 分子链上的部分活性醇—OH 氧化成—CO—、—CHO 或—COOH 等极性基团, 导致它与胶合板表面的活性基团之间的键合力进一步增强, 故玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 的胶合强度得到进一步提高。

由此可见, 通过先交联后氧化的复合改性方法能明显提高玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 的胶合强度。

2.9 改性前后玉米淀粉胶黏剂的耐水性

实验用三层胶合板试样在 (60±3)°C 下水浴的开胶时间表示胶黏剂的耐水时间。在文中的实验条件下, 采用未改性玉米淀粉胶黏剂 (CSA)、玉米交联淀粉胶黏剂 (CCSA)、玉米氧化淀粉胶黏剂 (COSA) 和玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 制备胶合板的耐水时间分别为 2.2、74.6、13.1、99.8 h。从制备胶合板的耐水时间结果可以看出, 改性前后玉米淀粉胶黏剂的耐水性能由好到差的顺序为玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA)、玉米交联淀粉胶黏剂 (CCSA)、玉米氧化淀粉胶黏剂 (COSA)、未改性的玉米淀粉胶黏剂 (CSA)。

1) 玉米淀粉胶黏剂 (CSA) 的黏合力主要来源于氢键结合力, 玉米淀粉 (CS) 分子上含有大量的羟基, 羟基极易与水形成氢键, 导致在湿态环境下被水侵入^[26], 所以未改性玉米淀粉胶黏剂 (CSA) 的耐水性很差, 难以满足木材工业化生产的使用要求。

2) 未改性的玉米淀粉 (CS) 在氧化剂的作用下发生了氧化反应, 玉米淀粉 (CS) 分子链上的部分活性醇—OH 被氧化成—CO—、—CHO 或—COOH, 使得玉米氧化淀粉 (COS) 分子链上的醇—OH 之间的氢键减少, 玉米氧化淀粉胶黏剂 (COSA) 的耐水性得到一定程度的提高。

3) 由于谷氨酸分子中含有 2 个—COOH, 能够与玉米淀粉 (CS) 分子上的—OH 发生酯化交联反应, 生成网络结构紧密且含有牢固交联键的玉米交联淀粉 (CCS), 从而大大减少了玉米交联淀粉 (CCS) 分子间氢键的数量, 增大了玉米交联淀粉 (CCS) 颗粒的强度, 有效阻止了水分子对玉米交联淀粉 (CCS) 分子间氢键的破坏, 故玉米交联淀粉胶黏剂 (CCSA) 的耐水性得到明显提高。

4) 玉米交联淀粉 (CCS) 在氧化剂的作用下发生了氧化反应, 生成了玉米交联氧化淀粉 (CCOS), 使得玉米交联淀粉 (CCS) 分子链上的部分活性醇—OH 氧化成—CO—、—CHO 或—COOH, 从而进一步减少了玉米交联氧化淀粉 (CCOS) 分子间氢键的数量。另外, 氧化反应生成的—COOH 与玉米交联氧化淀粉 (CCOS) 分子链中谷氨酸链段上的—NH₂ 发生了酯化交联反应, 生成了致密立体网络结构, 故玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 的耐水性得到进一步提高。

由此可见, 通过先交联后氧化的复合改性方法能明显提高玉米交联氧化淀粉胶黏剂 (CCOSA) 的耐水性。

3 结语

通过单因素试验, 得到了制备玉米交联淀粉的优化工艺条件: 玉米淀粉质量为 20 g, 谷氨酸用量为 1.0 g, pH 为 9, 反应温度为 55 °C, 反应时间为 1.5 h。在上述工艺条件下制得的玉米交联淀粉的沉降积 (0.55 mL) 最小, 玉米淀粉的交联度最大。制备玉米交联氧化淀粉的优化工艺条件: 玉米交联淀粉的质量为 20 g, FeSO₄ 的用量为玉米交联淀粉质量的 0.1%, 过氧化氢 (30%) 的用量为 2 mL, 反应温度为 50 °C, pH 为 3, 反应时间为 3 h。在上述工艺条件下制得的玉米交联氧化淀粉的羧基含量为 0.184%, 对玉米交联淀粉的氧化效果最好。FT-TR 分析结果表明, 采用先交联后氧化的方法成功制备了玉米交联氧化淀粉。在文中的实验条件下制得的玉米交联氧化淀粉胶黏剂的胶合强度为 6.15 MPa, 比玉米交联淀粉胶黏剂、玉米氧化淀粉胶黏剂和未改性玉米淀粉胶黏剂的胶合强度分别提高了 38.83%、107.07%、352.21%, 并且制得的玉米交联氧化淀粉胶黏剂的耐水性能得到明显提高。综上所述, 通过先交联后氧化的方法制得的玉米交联氧化淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性得到明显提高, 玉米淀粉能够更好地应用于商标、木材工业和包装等领域。

参考文献:

- [1] 张玉飞. 基于酚化木质素改性的木材胶粘剂制备及性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2021: 1.
ZHANG Yu-fei. Study on Preparation and Performance of Wood Adhesive Modified by Phenolic Lignin[D]. Nanning: Guangxi University, 2021: 1.
- [2] 袁晓芸, 杨波, 杨光. 双重酯化糯米淀粉标签胶的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2022, 43(15): 167-177.
YUAN Xiao-yun, YANG Bo, YANG Guang. Preparation and Properties of Double Esterified Glutinous Rice

- Starch Label Adhesive[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(15): 167-177.
- [3] 李娜, 唐亚丽, 卢立新, 等. 衣康酸改性淀粉胶黏剂的制备及性能[J]. *精细化工*, 2022, 39(6): 1277-1282.
LI Na, TANG Ya-li, LU Li-xin, et al. Preparation and Properties of Itaconic Acid Modified Starch Adhesive[J]. *Fine Chemicals*, 2022, 39(6): 1277-1282.
- [4] DORIEH A, SELAKJANI P P, SHAHAVI M H, et al. Recent Developments in the Performance of Micro/Nanoparticle-Modified Urea-Formaldehyde Resins Used as Wood-Based Composite Binders: A Review[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2022, 114: 103106.
- [5] 陶强, 吴雄杰, 朱东波, 等. 淀粉基塑料购物袋性能表征研究[J]. *包装工程*, 2022, 43(23): 199-206.
TAO Qiang, WU Xiong-jie, ZHU Dong-bo, et al. Study on Characterization of Starch-Based Plastic Shopping Bags[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(23): 199-206.
- [6] 陈义桢, 陈婷婷, 曾雍, 等. 异氰酸酯改性大豆油基木材胶黏剂的制备与性能[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(13): 313-318.
CHEN Yi-zhen, CHEN Ting-ting, ZENG Yong, et al. Preparation and Properties of Isocyanate Modified Soybean Oil-Based Wood Adhesive[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2022, 38(13): 313-318.
- [7] 薛美贵, 莫东晓, 葛纪者, 等. CNC-CTS 复合阴离子淀粉表面涂布剂对牛皮纸印刷适性的影响[J]. *包装工程*, 2022, 43(21): 96-101.
XUE Mei-gui, MO Dong-xiao, GE Ji-zhe, et al. Effect of CNC-CTS Composite Anionic Starch Surface Coating Agent on Printability of Kraft Paper[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(21): 96-101.
- [8] ZHANG Yan-hua, GUO Zi-yi, CHEN Xiao-jian, et al. Synthesis of Grafting Itaconic Acid to Starch-Based Wood Adhesive for Curing at Room Temperature[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(3): 685-693.
- [9] LI De-hong, ZHUANG Biao-rong, WANG Xiao-dong, et al. Chitosan Used as a Specific Coupling Agent to Modify Starch in Preparation of Adhesive Film[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 123210.
- [10] 秦一晴, 江贵长, 王冰, 等. TiO_2 /淀粉/PCL 共混材料的制备及表征[J]. *包装工程*, 2022, 43(1): 17-25.
QIN Yi-qing, JIANG Gui-chang, WANG Bing, et al. Preparation and Characterization of TiO_2 /Starch/PCL Blends[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(1): 17-25.
- [11] GAO Fei, LI Dong, BI Chong-hao, et al. Preparation and Characterization of Starch Crosslinked with Sodium Trimetaphosphate and Hydrolyzed by Enzymes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103: 310-318.
- [12] CHEN Yan, QIAN Jun-qing, ZHAO Chang-yan, et al. Preparation and Evaluation of Porous Starch/Chitosan Composite Cross-Linking Hemostatic[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 118: 17-26.
- [13] YANG Xiao, LIU Wen, LI Na, et al. Design and Development of Polysaccharide Hemostatic Materials and Their Hemostatic Mechanism[J]. *Biomaterials Science*, 2017, 5(12): 2357-2368.
- [14] YOUSEFI A R, SAVADKOOHI B, ZAHEDI Y, et al. Fabrication and Characterization of Hybrid Sodium Montmorillonite/ TiO_2 Reinforced Cross-Linked Wheat Starch-Based Nanocomposites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 131: 253-263.
- [15] YIN Hao, ZHENG Pei-tao, ZHANG Er-bing, et al. Improved Wet Shear Strength in Eco-Friendly Starch-Cellulosic Adhesives for Woody Composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116884.
- [16] XIE Xiao-fen, LI Xin-ying, LEI Jin-feng, et al. Oxidized Starch Cross-Linked Porous Collagen-Based Hydrogel for Spontaneous Agglomeration Growth of Adipose-Derived Stem Cells[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 116: 111165.
- [17] PRACHAYAWARAKORN J, KANSANTHIA P. Characterization and Properties of Singly and Dually Modified Hydrogen Peroxide Oxidized and Glutaraldehyde Crosslinked Biodegradable Starch Films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 194: 331-337.
- [18] VISHNUVARTHANAN M, SHAHIDAH M F, GOBIKAN R, et al. Effect of Alumina Silicate (MMT K10) Nanoclay on Adhesion and Barrier Properties of Cornstarch-Based Bioadhesive[J]. *Silicon*, 2021, 13(12): 4315-4322.
- [19] DIN Z U, CHEN Lei, XIONG Han-guo, et al. Starch: An Undisputed Potential Candidate and Sustainable Resource for the Development of Wood Adhesive[J]. *Starch - Stärke*, 2020, 72(3/4): 1900276.
- [20] 龚号迪. 镉超标大米制备淀粉及氧化交联淀粉胶黏剂的应用研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2021: 6.
GONG Hao-di. Study on Preparation of Starch from Rice with Excessive Cadmium and Application of Oxidized Cross-Linked Starch Adhesive[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2021: 6.
- [21] JIANG Hui, WANG Yu-sheng, ZHANG Xing, et al. Synergistic Effect of Charged Amino Acid Combined with Dry Heating Treatment on Physicochemical

- Properties and in Vitro Digestibility of Cornstarch[J]. *Starch-Stärke*, 2020, 72(9/10): 1900298.
- [22] JI Ying, YU Ji-cheng, XU Yong-bin, et al. Impact of Dry Heating on Physicochemical Properties of Corn Starch and Lysine Mixture[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 91: 872-876.
- [23] PARK S B, SUNG M H, UYAMA H, et al. Poly(glutamic acid): Production, Composites, and Medical Applications of the Next-Generation Biopolymer[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 113: 101341.
- [24] LAN Guang-qian, LI Qing, LU Fei, et al. Improvement of Platelet Aggregation and Rapid Induction of Hemostasis in Chitosan Dressing Using Silver Nanoparticles[J]. *Cellulose*, 2020, 27(1): 385-400.
- [25] 张毅, 刘迪, 张昊. 交联淀粉处理对兔毛纤维性能的影响[J]. *天津工业大学学报*, 2017, 36(5): 21-26.
ZHANG Yi, LIU Di, ZHANG Hao. Effect of Crosslinked Starch Treatment on Performance of Rabbit Hair[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2017, 36(5): 21-26.
- [26] 李娜. 高性能淀粉基胶黏剂的制备与研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022: 22.
LI Na. The Preparation and Research of High Performance Starch Adhesive[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022: 22.
- [27] 杨光, 杨波, 钱大钧. 己二酸交联淀粉的制备及理化性质研究[J]. *食品科技*, 2008, 33(3): 71-75.
YANG Guang, YANG Bo, QIAN Da-jun. Study on Preparation and Physicochemical Properties of Hexane Diacid-Crosslinked Starch[J]. *Food Science and Technology*, 2008, 33(3): 71-75.
- [28] ZHU W, XIE H, SONG X, et al. Production and Physicochemical Properties of 2-Octen-1-Ylsuccinic Derivatives from Waxy Corn Starch[J]. *Journal of Food Science*, 2011, 76(3): 362-367.
- [29] 李贺. 松香酸淀粉酯的酶法制备及其结构性质的研究[D]. 南宁: 广西民族大学, 2015: 18.
LI He. Enzymatic Preparation and Structural Properties of Rosin Acid Starch Ester[D]. Nanning: Guangxi University for Nationalities, 2015: 18.
- [30] 姜晓丽, 罗志刚. 辛烯基琥珀酸藜麦淀粉酯的制备及性能[J]. *食品工业*, 2021, 42(6): 32-36.
JIANG Xiao-li, LUO Zhi-gang. Preparation and Properties of Starch Ester of Octenyl Succinic Quinoa[J]. *The Food Industry*, 2021, 42(6): 32-36.
- [31] 丁龙龙, 张彦华, 顾继友, 等. 高羧基含量氧化淀粉的制备与表征[J]. *林产化学与工业*, 2014, 34(2): 108-112.
DING Long-long, ZHANG Yan-hua, GU Ji-you, et al. Preparation and Characterization of Oxidized Starch with High Contents of Carboxyl Groups[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2014, 34(2): 108-112.
- [32] DURMUS Y, ANIL M, SIMSEK S. Discrimination of Glutopex Test and Mixograph Parameters for Evaluation of Wheat Flour Supplemented with Hazelnut Skin, Cross-Linked Starch, and Oxidized Starch[J]. *Foods*, 2023, 12(2): 328.
- [33] DIN Z U, XIONG Han-guo, WANG Zhen-jiong, et al. Effects of Different Emulsifiers on the Bonding Performance, Freeze-Thaw Stability and Retrogradation Behavior of the Resulting High Amylose Starch-Based Wood Adhesive[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 538: 192-201.