



日將事業有限公司
UNITETEK INTERNATIONAL CO., LTD.

統一編號: 89276141 email: unitetek@ms21.hinet.net
80050 台灣高雄市河南一路 19 號 8F ~ 2
Rm 2, 8F, 19 Henan 1st Rd, Kaohsiung, Taiwan ZIP80050
TEL: +886-7-2380966 FAX: +886-7-2380968

變性澱粉製備及綠色化學與工藝之應用

從綠色化學角度出發，對化學變性澱粉的濕法與乾法製備工藝進行了分析評價。乾法製備工藝具有反應時間短、收率高、沒有污水排放的優點，是值得推廣的綠色製備工藝。變性澱粉可生物降解，安全無毒，是符合綠色化學要求的化工原輔料，在塑料、造紙、污水處理等工業中具有廣闊的應用前景。

綠色化學是利用化學原理從源頭消除污染。在綠色化學的基礎上發展的化工過程稱為綠色化學工藝，其目的是依靠科技進步，生產出單位產品的產污係數最低，能源及資源消耗最少的先進工藝，從化學反應入手從根本上減少環境污染，而不是開發對廢水、廢氣、廢渣等治理的環保局部性終端治理技術。

澱粉是綠色植物果實、種子、塊莖、塊根的主要成分，是植物利用二氧化碳與水進行光合作用合成的產物，與石油和煤相比，澱粉屬綠色可再生資源，自然界中含澱粉的天然碳水化合物產量達 5000 億噸，其價格低廉，易生物降解，產品本身及降解產物均對環境無害，在自然界中可形成良性循環，符合綠色化學要求，是一種理想的綠色化工原材料。

澱粉分子式為 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，是由 α -葡萄糖縮聚而成的高聚物。澱粉分子結構中的甙鍵及羥基決定著它的化學性質，也是澱粉各種變性可能性的內在因素。甙鍵的斷裂使澱粉聚合度降低，位於葡萄糖剩基第六碳原子及第二、第三碳原子上的羥基，具有通常的伯醇、仲醇基團的化學反應——氧化、醚化及酯化等反應能力，通過對羥基進行酯化、醚化、氧化、交聯等化學反應，能改變澱粉性質，從而制得能適用於不同應用領域的環境友好產品——變性澱粉。

1 變性澱粉製備的綠色化學與工藝

1.1 變性澱粉濕法製備工藝^[1]

濕法也稱漿法，即將原澱粉分散在水相或其他液相中，配成一定濃度的懸浮液，在一定溫度下與化學試劑進行氧化、酸化、酯化、醚化、交聯等變性反應而生成變性澱粉。由於有機溶劑價格昂貴，多數又有易燃易爆的危險，回收麻煩，所以只有生產高取代度、高附加值產品時才採用。濕法工藝見圖 1：

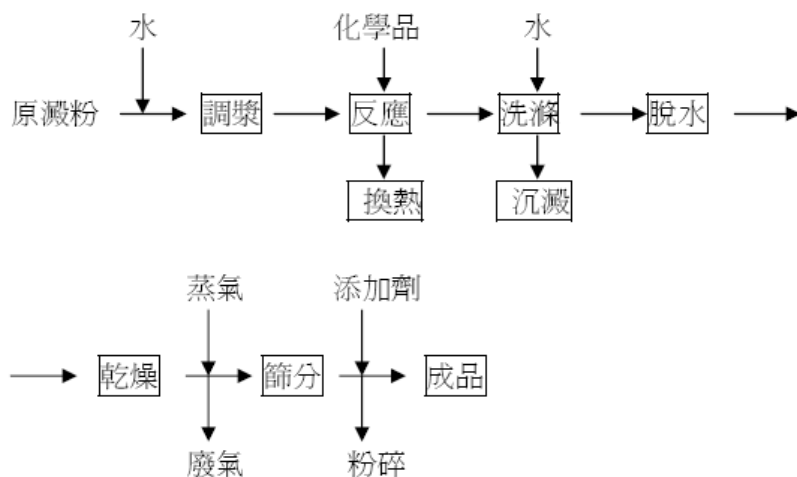


圖 1 變性澱粉濕法製備工藝流程圖

原澱粉在調漿時必須經過計算，澱粉乳的計量先用波美計測密度並測出澱粉乳的體積，然後計算出澱粉量；反應是變性澱粉生產最關鍵的工序，在攪拌的條件下把澱粉乳加入反應器，同時進行升溫，調節 PH 值並按生產品種要求順序加入定量的各種化學品，用儀器分析測試反應終點以適時終止反應，原料及其濃度、物料比、反應溫度、時間和混合攪拌的程度均會影響反應的最終結果；反應結束後變性澱粉中會殘留未反應的化學物質和反應副產物，這些雜質的存在會影響產品質量，必須通過洗滌將其除去；洗滌以後的變性澱粉乳濃度約為 34%~38%，需要經過脫水以後才能乾燥；與原澱粉相比，離心脫水以後的濕變性澱粉中含水量較高，乾燥難度較大，根據工藝及產品類型的不同，可採用氣流、流化床或真空乾燥機進行乾燥。

變性澱粉企業大部分採用濕法工藝生產，其優點是化學試劑與澱粉能充分混勻，產品質量穩定，生產控制容易，但也有明顯缺陷，即生產用水量大，這部分水最終變成 COD 和鹽分含量高的難處理的污水，造成嚴重的環境污染。

1.2 變性澱粉乾法製備工藝^[2]

乾法指原澱粉在少量水（約 20%）或有機溶劑中，直接與化學試劑混合發生反應生成變性澱粉的方法。其工藝流程見圖 2：

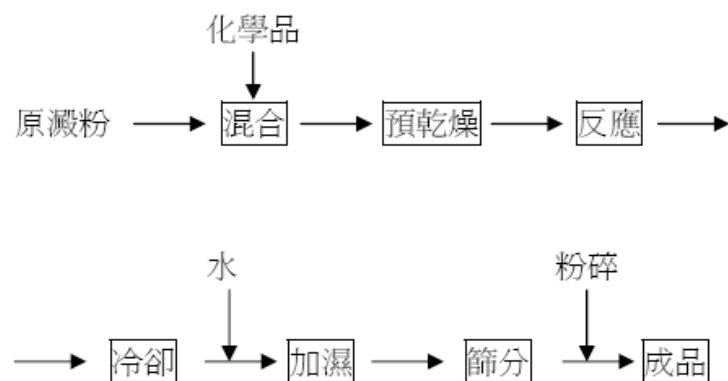


圖 2 變性澱粉乾法製備工藝流程圖

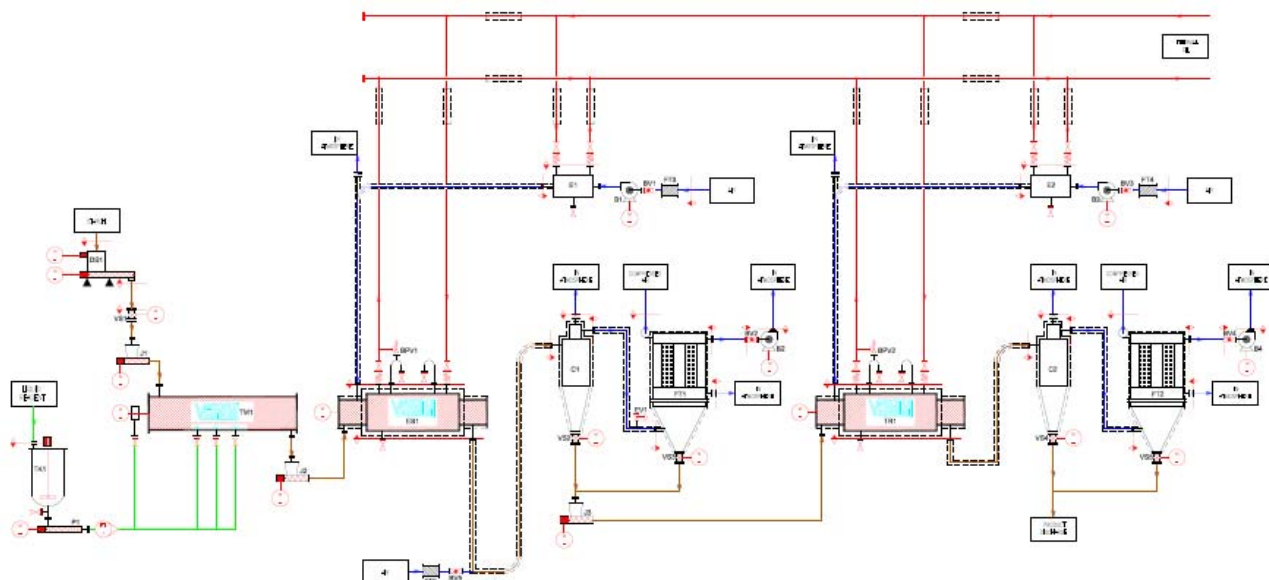


圖 2.1 義大利 VOMM 公司乾法變性澱粉工藝流程技術專利

通常將化學藥品用水稀釋後常溫下與原澱粉在混合器或反應器內混合，混合系統中含水約 40%，也可在混合器裡直接噴入化學藥品，混合均勻後進行預乾燥；生產中一般採用氣流乾燥器進行預乾燥，將濕澱粉乾燥至含水分 10% 以下以防止糊化，然後送入反應器進行反應；乾法反應的溫度較高（120~160℃），要求固相反應器有性能良好的加熱裝置，加熱多採用蒸氣或導熱油，加熱之後將產品快速冷卻；增濕設備是在攪拌條件下噴入霧化的水分，產品在達到商品變性澱粉的水分要求（含水量 12% 左右）後進入貯罐；乾法反應後的物料中會存在一些結塊產品，通過一定孔目的篩子進行篩分，篩上少量的剩餘結塊經粉碎後重新進入篩分系統進行過篩。

如氧化澱粉便可採用與環境相容的 30% H_2O_2 作氧化劑乾法製備，過量的雙氧水最終分解成水，不會影響產品的純度，也不會影響環境。

與濕法工藝相比，乾法屬較理想的綠色工藝：①乾法反應時間短，一般為 1~4h，而濕法反應時間長，一般為 24~28h；②乾法流程短，無需洗滌、脫水、乾燥等工序，生產成本低，而濕法生產流程長，要經過洗滌、脫水、乾燥等幾個工序；③乾法收率多在 98% 以上，原子經濟性高，而濕法收率低，一般為 90%~95%；④乾法用水量少，沒有污水排放，而濕法耗水量大，通常每生產 1 噸變性澱粉可產生 3~5 m^3 污水。

2 變性澱粉應用的綠色化學與工藝

2.1 在塑料工業中的應用

隨著地球生態環境日益惡化，降解塑料已成為世界各國研究開發的熱點。利用澱粉變性反應生產的澱粉基生物降解塑料在作為塑料的利用價值完成，變成垃圾廢棄後，不但不會破壞生態環境，而且會提高大地的生物活性。變性澱粉在塑料工業中的應用工藝主要有共混與共聚兩種。

2.1.1 澱粉變性後與樹脂共混制膜或注塑

將變性澱粉與可生物降解的聚酯，如聚己內酯（PCL）、聚乳酸（PLA）、聚乙醇酸（PHA）、纖維素等共混擠出成膜，使產品具有完全生物降解性，而且比單一使用生物降解聚酯降低了生產成本。

用於與樹脂共混的變性澱粉必須具備結晶度低、與高分子樹脂相容性好，具有一定的分子柔順性。用於共混的澱粉變性方法主要是通過在澱粉極性羥基上增加其他基團，破壞澱粉分子雙螺旋結構和直鏈分子的對稱性，降低結晶度，使其在高溫下分子鏈的運動加強，從而具有熱塑性。如澱粉羥基被無機酸或有機酸酯化而得到的酯化變性澱粉，由於酯基的引入，削弱了澱粉大分子中羥基的締合，起到了類似的內增塑作用，使其薄膜的斷裂伸長率由 2%~4%（原澱粉）提高到 8%~10%，成膜較柔韌、可彎，具有彈性，澱粉分子可在較低溫度下運動，從而達到降低熔融溫度的目的；同時由於澱粉羥基被長鏈取代，其親水性也會發生顯著減弱，提高了與樹脂的相容性。酯化後的澱粉雙螺旋結構被破壞，更容易被酶進攻，所以降解性能得到提高。

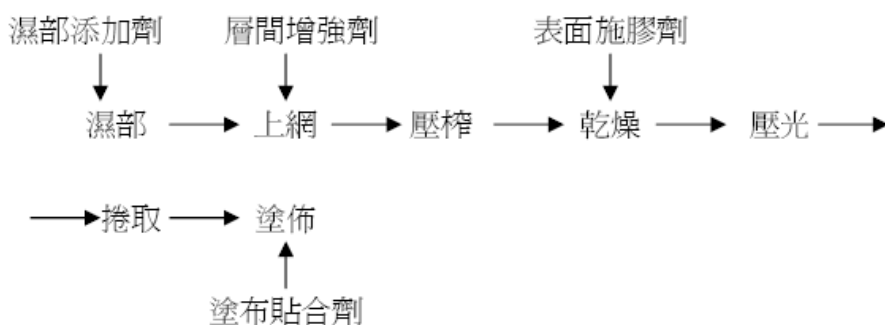
如將玉米澱粉和矽烷偶聯劑及交聯劑偏磷酸鈉等混合，用乾法疏水化改性制得變性澱粉，以它為主要原料，通過由 V（甘油）：V（乙二醇）=1：2 組成的復合增塑劑的增塑，添加增強劑 PX 和增塑劑 EAA，共混後可制得澱粉基熱塑性生物降解塑料，研究表明，該塑料中 W（改性澱粉）=50%~70%，其他添加成分也均可生物降解，具有良好的機械性能，生物降解實驗顯示其在 90 天後降解率達 50%以上。

2.1.2 澱粉與烯類單體接枝共聚壓成塑料或薄膜

接枝共聚物是以親水的、半剛性鏈的澱粉大分子為骨架，與烯類單體接枝共聚，引入不同官能團和調節親水—親油鏈段結構的比例，使所得的接枝共聚物含熱塑性側鏈，可壓成塑料或薄膜。它們既有多糖化合物的分子間作用力與反應性，又有合成高分子的機械與生物作用穩定性和線形鏈展開能力。常用於澱粉接枝共聚的單體主要有：苯乙烯、丁二烯、異戊二烯、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯等。用氨基酸脂來接枝改性澱粉，改性後的接枝澱粉其力學性能和防水性能都有所提高，可用以代替通用塑料製品。

2.2 在造紙工業中的應用

由於變性澱粉與造紙用植物纖維素均主要由葡萄糖單元組成，結構相近，相互間有良好的親和作用，添加於紙張中能賦予紙張優異的性能，紙張在廢棄過程中所含變性澱粉能生物自動降解，不會對環境造成任何污染。因此在各類造紙化學品中變性澱粉用量最大，年消耗量為 14 萬噸。其應用工藝見圖 3：



這些工藝過程的綠色化作用如下：

(1) 濕部添加。在造紙之前，加入一定量經糊化的變性澱粉糊液，使其與纖維作用，從而起到：提高物理強度，提高紙的檔次，節約優質纖維；助留作用，提高細小纖維、填料、染料等的留著率，降低白水中這些物質的含量，降低生產成本，減少水污染；助濾作用，使脫水過慢的漿料，提高網上脫水速度，提高濕紙頁進入壓榨部和乾燥部時的乾度，從而可減少濕部紙頁在抄造過程中的斷頭，降低乾燥能耗，提高車速；改善施膠效果，提高施膠劑的

留著率，減少了施膠劑的用量及對紙張強度的影響。應用於濕部添加的變性澱粉有陽離子澱粉、陰離子澱粉、多元變性澱粉等。

(2) 層間噴霧。利用噴霧的方法，把變性澱粉漿均勻地噴在紙板上。其應用機理是：當紙板在紙機濕部成形時，把澱粉顆粒分散在水中形成懸浮漿狀物，噴在紙板上，澱粉顆粒與纖維均勻地混合在一起，隨後在烘缸處獲得熱量而凝膠化。澱粉漿噴霧施用於多網造紙機各結合層面，可提高紙張的層間結合強度，防止分層現象；提高挺度、環壓及表面強度。

(3) 表面施膠。變性澱粉作為表面施膠劑加到紙的表面，可使紙張具有光滑的表面；提高紙頁的抗水性、耐破度、耐折度、抗張力、抗分層強度、環壓強度等紙張物理指標；賦予紙張抗酸抗鹼特性。用作表面施膠劑的變性澱粉有：酸變性澱粉、酶轉化澱粉、氧化澱粉、乙酰化澱粉、羥烷基澱粉、陽離子澱粉、陰離子雙變性澱粉等。

(4) 塗布粘合。用變性澱粉作膠粘劑塗布加工紙，能使顏料顆粒相互粘結並粘附在紙張上；能防止塗料在製作時出現膠水現象；能提高刮刀塗布時的流變性；有較寬的粘度範圍，可滿足大多數塗料的粘度要求；能夠與許多乳膠具有良好的相容性，改善合成乳膠的性能；可代替昂貴的化學合成粘結劑降低塗布紙的生產成本；提高紙張的適印性能，使印刷時不易掉毛、掉粉、斷頭和糊版，並能控制紙張油墨的吸收性、平滑性、光澤度、白度等。

2.3 在廢水處理中的應用

絮凝脫水是礦業、環保和輕工等領域進行固液分離的重要技術之一。目前使用的有機高分子絮凝劑聚丙烯酰胺由於其分子量大，分子鏈官能團多的結構特點，在市場上佔絕對優勢，但由於存在著一定量的殘餘丙烯酰胺單體，其毒性大，且易被皮膚吸收，因而限制了它在食品加工、給水處理及發酵工業等方面的應用。

澱粉分子帶有很多羥基，通過這些羥基的醚化、氧化、酯化、交聯、接枝共聚等化學改性所得變性澱粉絮凝劑，其活性基團大大增加，聚合物呈枝化結構，分散了絮凝基團，因而對懸浮體系中顆粒物有更強的捕捉與促沉作用。同時變性澱粉絮凝劑可在自然環境中生物降解，最終分解為二氧化碳和水，不會對環境造成二次污染，從而減輕污水後續處理的壓力。目前在水處理行業中變性澱粉絮凝劑約佔絮凝劑總產量的 0.1%。

2.3.1 離子型澱粉絮凝劑

離子化變性澱粉絮凝劑可以與工業廢水中微粒起電荷中和及吸附架橋作用，從而使體系中的微粒脫穩、絮凝而有助於沉降和過濾脫水。它對無機懸浮液或有機懸浮液都有很好的淨化作用，使用的 PH 範圍寬，用量少，成本低。離子化改性澱粉絮凝劑包括陰離子改性澱粉、陽離子改性澱粉等。如以玉米澱粉為基材，與丙烯腈(聚丙烯酰胺的降解回收料)進行接枝共聚，經水解制得弱陰離子型絮凝劑，並進一步羥甲基化和磺化，從而合成強陰離子型天然高分子改性絮凝劑 SAH。把 SAH 應用於印染廢水及造紙廠污水的處理，COD 去除率和濁度去除率都達到 90%以上，取得了良好的絮凝效果。

2.3.2 兩性澱粉絮凝劑

兩性澱粉的製備是利用澱粉葡萄糖單元中羥基的反應活性，將其分別與陰、陽離子基團反應而製得。陰離子基團一般是由羧基、膦酰基或磺酸基構成，陽離子基團主要由季銨基團構成。兩性澱粉分子上兼具陰、陽離子兩種基團，與僅含有一種電荷的陰離子或陽離子澱粉相比，它既可與廢水中重金屬陽離子反應而絮凝，又能與帶負電荷細微顆粒和膠體作用而聚沉，因而兩性澱粉絮凝劑特別適用於陰、陽離子共存的污染體系。

如以澱粉-丙烯酰胺接枝共聚物為原料，通過 Mannich 反應和水解反應，合成了同時具陰、陽離子基團的兩性高分子絮凝劑。最佳反應條件為：接枝物、甲醛與二甲胺的摩爾配為 1：

1.1 : 1.5，接枝物濃度在 2.5%，胺甲基反應溫度 50℃，反應時間 2.5h，陽離子度 50%以上；碳酸鈉與氫氧化鈉的質量比為 1.4 : 1，水解劑與接枝物的摩爾配比為 1 : 1，水解溫度為 65℃，水解時間 3h，陰離子度達 23%以上。產物對印染和造紙污水的濁度和 COD 去除率優於部分水解聚丙烯酰胺。

2.3.3 復合澱粉絮凝劑

有機高分子絮凝劑和無機高分子絮凝劑相比，具有用量少、絮凝能力強、產生浮渣少、效率高等優點，但有機高分子絮凝劑的缺點是廢渣含水率高，產生的污泥體積龐大。因此絮凝劑的綠色化改性方向之一就是有機絮凝劑和無機絮凝劑的有機結合。

如以廉價的無機鋁鹽和天然高分子澱粉為原料通過復合反應工藝中試生產製備而得的複合型絮凝劑 CAS 具有良好的絮凝性能和沉降性能，CAS 上的鋁鹽所帶的電荷在絮凝的初期發揮了重要作用，而澱粉高分子骨架在絮凝的後期使網捕和橋聯特性增強。與供試絮凝劑相比，CAS 處理不同濃度高嶺土模擬廢水時最佳投加量相當於 PAC 投加量的 50%~67%；對生活污水、市政污水的 COD、濁度去除率高於相同劑量的 PAC，其中對 COD 去除效果優勢更明顯，對高濃度製漿造紙污水處理時無需添加其他助凝劑，投加量相當於 PAC 用量的 70%，復合絮凝劑 CAS 在懸浮物濃度較高的污水中更有利於發揮其網捕和橋聯絮凝作用，同時減少了鋁鹽所帶來的鋁毒，提高了環境安全性。

3 結語

綠色化學的興起為變性澱粉製備及應用的綠色化研究提供了良好的機遇。未來變性澱粉的製備應合理利用機械活化、輻射、超聲波和微波等新技術的綠色製備工藝，並將多種變性手段有機結合（如化學法和酶法相結合，物理法和化學法相結合等），開發新型變性澱粉，以獲得更多不同特性的澱粉，擴大澱粉的用途，降低生產成本，避免和減少污染，從整體上提高我國在變性澱粉研究領域的水平。可以預見，綠色的變性澱粉製備工藝及綠色價廉的變性澱粉化學品，將在塑料、造紙、污水處理等領域得到大力推廣應用，使變性澱粉的製備與應用真正走上可持續發展之路。