

# 双重酯化糯米淀粉标签胶的制备与性能研究

袁晓芸, 杨波, 杨光

(上海理工大学 健康科学与工程学院, 上海 200093)

**摘要:** **目的** 为了进一步提高酯化糯米淀粉标签胶的黏结性能, 以达到国家标准。**方法** 在丁二酸酐酯化糯米淀粉的基础上, 利用马来酸酐对其进行二次酯化改性。通过单因素及响应面试验确定出最优条件, 并测定其结构特性、黏合强度、剥离强度和耐水时间。**结果** 马来酸酐二次酯化改性糯米淀粉的最优工艺条件: 二次酯化时间为 77 min、酯化温度为 45.3 °C、酯化 pH 为 9.0, 在此条件下制得的糯米淀粉标签胶的黏合强度为 250.672 N/m, 剥离强度为 216.935 N/m, 比未经酯化的标签胶黏合强度提高了 55.64%, 剥离强度提高了 122%; 比单一酯化的标签胶黏合强度提高了 48.77%, 剥离强度提高了 76.73%, 并且双重酯化后的标签胶耐水性提高。傅里叶红外光谱分析可知, 酯化后的淀粉分子在  $1730\text{ cm}^{-1}$  存在酯基特征峰, 扫描电镜分析表明二次酯化后淀粉颗粒崩解, 表面粗糙, 出现凹陷与裂缝。热力学性质表明酯化淀粉具有更低的糊化温度。**结论** 经过丁二酸酐与马来酸酐双重酯化后, 糯米淀粉标签胶的黏结性能与耐水性能大大增强。

**关键词:** 糯米淀粉; 丁二酸酐; 马来酸酐; 酯化; 理化性质; 标签胶; 黏结性能

**中图分类号:** TQ432.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)15-0167-11

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.15.019

## Preparation and Properties of Double Esterified Glutinous Rice Starch Label Adhesive

YUAN Xiao-yun, YANG Bo, YANG Guang

(School of Health Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**ABSTRACT:** The work aims to further improve the bonding property of esterified glutinous rice starch label adhesive and meet the national standard. Maleic anhydride was used to esterify glutinous rice starch on the basis of succinic anhydride. The optimal conditions were determined by single factor and response surface tests, and the structural characteristics, bonding strength, peel strength and water-resistant time were measured. The optimal process conditions of maleic anhydride secondary esterification of glutinous rice starch were as follows: the secondary esterification time was 77 min, the esterification temperature was 45.3 °C, and the esterification pH was 9.0. Under these conditions, the bonding strength of glutinous rice starch label adhesive was 250.672 N/m, and the peel strength was 216.935 N/m. Compared with the non-esterified adhesive, the adhesive strength was increased by 55.64% and the peel strength was increased by 122%. Compared with the single esterification, the adhesive strength of the label was increased by 48.77% and the peel strength was increased by 76.73%. And the water resistance of the label adhesive after double esterification was greatly improved. Fourier infrared spectrum analysis showed that ester group characteristic peaks existed in the esterified starch molecule at  $1730\text{ cm}^{-1}$ . And scanning electron microscope analysis showed that starch grains disintegrated after secondary esterification. The surface was rough, depression and crack appeared. Thermodynamic properties showed that esterified starch had lower gelatinization temperature. The bonding property and water resistance of glutinous rice starch label adhesive are

收稿日期: 2021-10-16

作者简介: 袁晓芸 (1996—), 女, 上海理工大学硕士生, 主攻食品生物技术。

通信作者: 杨波 (1968—), 女, 博士, 上海理工大学副教授, 主要研究方向为食品生物技术。

greatly enhanced after the double esterification of succinic anhydride and maleic anhydride.

**KEY WORDS:** glutinous rice starch; succinic anhydride; maleic anhydride; esterification; physicochemical properties; label adhesive; adhesive properties

近年来,胶黏剂工业生产技术正朝着低能源、低成本,无公害、高黏性方向发展<sup>[1]</sup>,改性淀粉作为一种安全环保、价格低廉的原料,已经被各行业广泛关注与深入研究。标签胶在包装领域有着举足轻重的地位,常常用于纸箱、塑料包装袋与瓶装饮料等的食品包装上。从原料及成分来看,标签胶主要有酪素胶、淀粉胶、化学胶等<sup>[2]</sup>。酪素胶和化学胶虽然具有良好的黏结性能,但酪素胶是由牛奶中的酪蛋白制得,一般需要进口,成本昂贵;而化学胶在生产和使用过程中会释放甲醛<sup>[3]</sup>,对环境和人体健康造成不利影响。因此以淀粉为原料制备标签胶是值得研究的,力求通过复合改性,使其成为一种具备优良的黏结性能的绿色标签胶。龚大春等<sup>[4]</sup>利用 PVF 树脂与玉米淀粉制备了复合淀粉胶,极大地提高了胶黏剂的初黏力与耐水性,可用于纸品的黏合和玻璃瓶的标签粘贴。王庆蓉等<sup>[5]</sup>用水溶性丙烯酸改性玉米淀粉制备了纸/塑黏合剂,具有成本低、无毒无污染、性能好等优点,可用于医药、化工试剂、日用化妆品和食品饮料等塑料包装容器上的商标纸粘贴。目前,淀粉胶黏剂的研究已经相对较多,但是由于淀粉自身条件的限制,如黏合力与耐水性较差等,在标签胶领域的应用较少。其次,由于在夏季人们常常将饮料、啤酒等放入冰箱储存,这对标签胶的黏结性和耐水性要求更高,所以文中以糯米淀粉为原料,通过双重酯化改性使淀粉胶达到标签胶的性能要求,弥补单一酯化淀粉的不足,拓宽淀粉胶的应用途径。

文中在丁二酸酐酯化糯米淀粉的基础上,利用马来酸酐进行二次酯化,通过单因素试验及响应面优化确定出二次酯化改性的最优条件,从而获得黏结性能和耐水性较强的糯米淀粉标签胶,为糯米淀粉在标签胶领域的研究及应用提供了一定的参考价值。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

材料:糯米,安徽燕之坊食品有限公司;丁二酸酐,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;马来酸酐、氢氧化钠、盐酸均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:LC-MSH-PRO 恒温磁力搅拌器,邦西仪器科技(上海)有限公司;BL600 电动搅拌机,新东科学株式会社;6202 粉碎机,欣镇企业有限公司;JY98-IIIDN 超声波粉碎机,上海净信实业发展有限公司;TDL-80-2B 低速离心机,上海安亭科学仪器

厂;HMS-24 电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司;NDJ-5S 旋转黏度计,上海昌吉地质仪器有限公司;pHS-3TC pH 计,上海天达仪器有限公司;TA Q2000 差式扫描量热仪,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;TM2101-T5 拉力试验机,济南泰钦电气有限公司;Nicoletis10 型傅里叶红外光谱仪,美国产;FEIQuanta450 场发射扫描电子显微镜,美国产。

## 1.2 方法

### 1.2.1 双重酯化糯米淀粉的制备

按照前期试验确定的丁二酸酐酯化条件对糯米淀粉进行一次酯化:将 10 g 糯米淀粉分散于 40 mL 超纯水中,置于 40 °C 恒温水浴锅中,用搅拌机不断搅拌。分批加入 1.0 g 丁二酸酐,控制在 2.0 h 内加完,边加边用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值,使之保持在 8.5~9.0 之间<sup>[6]</sup>。待丁二酸酐添加完毕后,继续用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值,直至 pH 不再下降即一次酯化反应结束。添加一定量的马来酸酐,按照上述方法进行二次酯化,反映全部结束后,用体积分数为 3% 的 HCL 溶液调节 pH 值至 4~5<sup>[7]</sup>,加水离心洗涤 3 次。将沉淀转移至培养皿中,于 40 °C 下烘干至质量不变,粉碎过 100 目筛,置于干燥器中保存备用。

### 1.2.2 糯米淀粉标签胶的制备及黏结性能测定

将原样与酯化改性糯米淀粉分别加水配成 10% 的悬浮液,置于 95 °C 的恒温水浴锅中糊化 1 h,取出冷却至室温,制得标签胶。将牛皮纸裁剪成 7.5 cm×2.5 cm 的规格,一端涂上面积为 2.5 cm×1 cm 大小的标签胶,贴于 7.5 cm×2.5 cm 规格的载玻片上<sup>[8]</sup>,压紧,置于 25 °C 烘箱中干燥 24 h。干燥结束后用拉力试验机测试其黏合强度与剥离强度,其中黏合强度是指分离单位长度试样的黏合面所需的最大剥离力大小,剥离强度是指分离单位长度试样的黏合面所需的平均剥离力大小。

### 1.2.3 二次酯化改性糯米淀粉的单因素试验

以黏合强度及剥离强度为指标,探究二次酯化改性的时间、温度和 pH 对糯米淀粉标签胶黏结性能的影响,设计三因素五水平的单因素试验,因素水平见表 1。

### 1.2.4 二次酯化改性糯米淀粉的响应面优化

以二次酯化时间、酯化温度、酯化反应 pH 为自变量,以黏合强度和剥离强度为响应值设计三因素三水平的响应面试验,在单因素试验的基础上,采

用 Box-Behnken 设计进行 RSM 分析, 各因素水平见表 2。

表 1 二次酯化改性糯米淀粉单因素试验因素水平  
Tab.1 Factors and levels of single factor experiment of secondary esterification modified glutinous rice starch

二次酯化时间 /min	二次酯化温度 /°C	二次酯化 pH 值
30	30	7.5
45	35	8
60	40	8.5
75	45	9
90	50	9.5

表 2 响应面设计因素水平  
Tab.2 Factors and levels of response surface design

水平	二次酯化时间 (A) /min	二次酯化温度 (B) /°C	二次酯化 pH 值 (C)
-1	70	40	8.5
0	75	45	9.0
1	80	50	9.5

### 1.2.5 标签胶耐水性测定

将牛皮纸裁剪成 10.5 cm×7.5 cm 的规格, 均匀涂上胶液, 贴于洁净干燥的玻璃瓶上, 压平, 不得留有气泡, 置于 25 °C 烘箱干燥 24 h。干燥结束后将玻璃瓶垂直放入 0 °C 和 24 °C 的水中并浸没, 每隔 3 h 转动玻璃瓶, 顺时针和逆时针各转三次, 直至标签纸有脱落或翘边现象出现<sup>[8]</sup>, 即为标签胶的耐水时间。

### 1.2.6 糯米淀粉扫描电镜 (SEM) 观察

将干燥的淀粉样品固定在粘有特定双面胶带的 SEM 样品台上, 对样品表面进行喷金<sup>[9]</sup>, 采用扫描电镜观察淀粉颗粒的表面形态。

### 1.2.7 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 测定

采用 KBr 压片法, 通过傅里叶变换红外光谱仪对糯米淀粉及淀粉酯的结构进行表征, 波长范围为 500 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[10]</sup>。

### 1.2.8 热力学性质测定

取改性前后的糯米淀粉 4 mg 置于铝制坩埚内, 按照样品与水质量比为 1:2 加水, 室温下密封平衡 24 h, 用差式扫描量热仪测定淀粉的热力学性质<sup>[11]</sup>。扫描温度以 5 °C/min 的速率从 30 °C 上升至 120 °C。

### 1.2.9 数据处理与分析

上述试验均做 3 次平行, 其结果取平均值。运用

Origin 2019b 软件绘图, 用 SPSS Statistics 19 进行显著性分析, 用 Design-Expert 8.0.6 进行响应面设计与分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 丁二酸酐与马来酸酐配比的确定

为了确定双重酯化过程中 2 种酯化剂的比例, 研究了在不同配比下糯米淀粉标签胶的黏合强度和剥离强度, 结果见图 1。

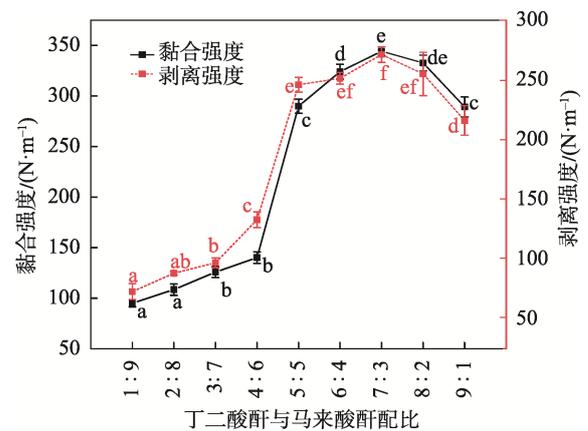


图 1 丁二酸酐与马来酸酐对比对糯米淀粉标签胶黏结性能的影响

Fig.1 Effect of ratio of succinic anhydride to maleic anhydride on bonding properties of glutinous rice starch label adhesive

由图 1 可知, 随着丁二酸酐与马来酸酐添加比例的增大, 黏合强度与剥离强度呈先上升后下降的趋势。即在酯化剂总量一定的情况下, 丁二酸酐添加量越大, 淀粉胶的黏结性能越强。根据 GB/T 33320—2016<sup>[12]</sup>, 此类标签胶的剥离强度应不小于 130 N/m。由图可以看出, 在 4:6 配比之后淀粉胶的剥离强度达到国家标准, 其中在 7:3 的配比之下标签胶的黏合强度和剥离强度较大, 分别为 334.21 N/m 和 271.13 N/m, 而在质量比为 8:2 和 9:1 这 2 种配比之下黏合强度降低, 原因可能是丁二酸酐添加量过多, 淀粉胶黏度过大, 不易施胶, 黏结性能相对较差。故选择 7:3 的比例来添加马来酸酐。

### 2.2 二次酯化时间对糯米淀粉标签胶黏结性能的影响

固定二次酯化温度为 45 °C、pH 值为 9.0, 改变时间, 其对糯米淀粉标签胶黏合强度和剥离强度的影响见图 2。

淀粉与马来酸酐的酯化反应是可逆过程, 见图 2, 在该时间梯度下, 标签胶的剥离强度均满足国标要求。在 30~75 min 时, 随着酯化剂的添加, 酯化程度不断增加, 黏度提高, 黏合强度和剥离强度随之增大,

酯化时间为 75 min 时达到最大。随着时间的进一步延长,酯化产物逐渐增多,底物浓度减小,酯化过程的逆反应增强,淀粉酯不断水解,导致黏结性能降低。另外从方差分析结果来看,当酯化时间为 45、60、75 min 时,剥离强度无显著性差异,而黏合强度在 75 min 时具有显著性差异,所以综合考虑最适酯化时间为 75 min,该条件下测得黏合强度和剥离强度分别为 323.41 N/m 和 269.60 N/m。

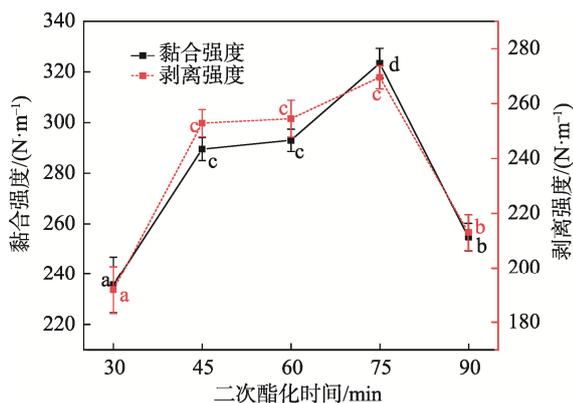


图2 二次酯化时间对糯米淀粉标签胶黏结性能的影响

Fig.2 Effect of time of secondary esterification on bonding properties of glutinous rice starch label adhesive

### 2.3 二次酯化温度对糯米淀粉标签胶黏结性能的影响

固定二次酯化时间为 75 min, pH 值为 9.0, 改变温度, 其对糯米淀粉标签胶黏合强度和剥离强度的影响见图 3。

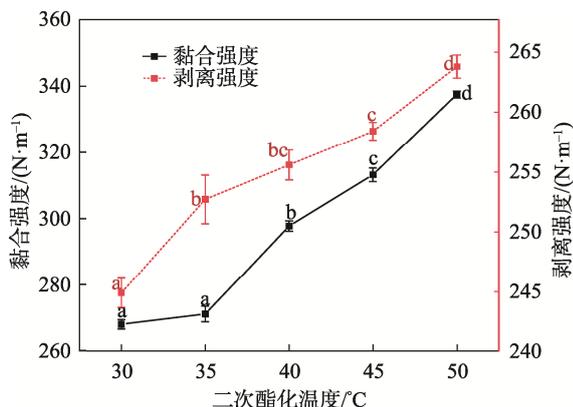


图3 二次酯化温度对糯米淀粉标签胶黏结性能的影响

Fig.3 Effect of temperature of secondary esterification on bonding properties of glutinous rice starch label adhesive

由图 3 可知, 在该温度梯度下, 淀粉标签胶的剥离强度均达到国标要求。在 30~50 °C 时, 随着温度的

不断升高, 糯米淀粉标签胶的黏合强度和剥离强度呈上升趋势。这是因为较高的温度能够增强马来酸酐反应活性, 并且使淀粉颗粒逐渐膨胀<sup>[13]</sup>, 有利于马来酸酐渗透到淀粉颗粒内部<sup>[14]</sup>, 增大了酯化反应程度, 从而使淀粉胶黏度增大, 黏结性能增强。但淀粉胶在使用过程中黏度不宜过高, 否则会影响施胶效率。另外从方差分析结果来看, 酯化温度为 40 和 45 °C 时剥离强度无显著差异, 黏合强度有显著性差异, 所以综合考虑选择 45 °C 为最适酯化温度, 该条件下测得的黏合强度为 313.21 N/m, 剥离强度为 258.27 N/m。

### 2.4 二次酯化 pH 对糯米淀粉标签胶黏结性能的影响

固定二次酯化时间为 75 min、温度为 45 °C, 改变 pH 值, 其对糯米淀粉标签胶黏合强度和剥离强度的影响见图 4。

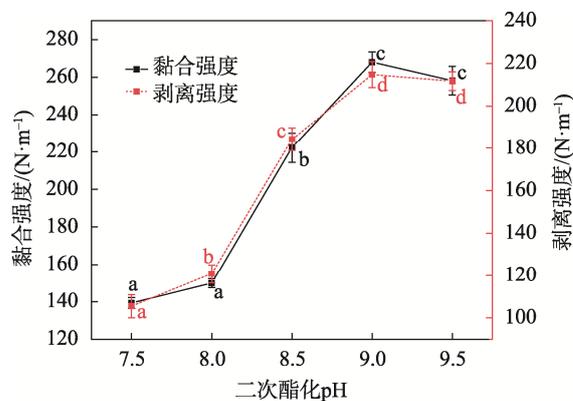


图4 二次酯化 pH 对糯米淀粉标签胶黏结性能的影响

Fig.4 Effect of pH of secondary esterification on bonding properties of glutinous rice starch label adhesive

由图 4 可知, pH 值为 7.5~9.0 时, 糯米淀粉标签胶的黏合强度和剥离强度呈上升趋势, 其中当 pH 为 7.5 和 8.0 时, 剥离强度均未达到 130 N/m。当 pH 为 8.5 以上时, 剥离强度满足国标要求。当 pH 为 9.0 时黏结性能最强, 黏合强度为 268.02 N/m, 剥离强度达到 214.76 N/m。原因是在淀粉酯化过程中, 碱性物质作为催化剂在反应体系中起催化作用, 反应过程中要不断加碱液来中和产生的酸性物质, 维持体系的碱性, 同时碱性环境可以加速淀粉糊化<sup>[15]</sup>, 使体系黏度增大, 制得的标签胶黏结性能增强。然而 pH 过高会促进水解副反应的发生, 导致黏度减小, 黏合强度和剥离强度降低, 所以最适 pH 为 9.0。

### 2.5 响应面优化试验结果与分析

以二次酯化时间 (A)、酯化温度 (B)、酯化 pH (C) 为自变量, 糯米淀粉标签胶的黏合强度 ( $Y_1$ ) 和剥离强度 ( $Y_2$ ) 为响应值进行 RSM 优化, 其结果

见表 3。

利用 Design-Expert 8.0.6 软件对数据进行响应面分析, 其显著性如表 4 和表 5 所示, 对黏合强度和剥离强度进行回归分析, 拟合得到三元二次回归方程:

$$Y_1=249.05+4.31 \times A+1.54 \times B+2.52 \times C-0.13 \times A \times B-2.48 \times A \times C+2.67 \times B \times C-6.23 \times A^2-7.88 \times B^2-21.08 \times C^2。$$

$$Y_2=209.85+13.78 \times A-0.60 \times B+8.86 \times C+2.49 \times A \times B-5.06 \times A \times C-5.41 \times B \times C-10.55 \times A^2-17.18 \times B^2-23.45 \times C^2。$$

表 3 响应面设计及结果  
Tab.3 Response surface design and results

组号	二次酯化时间	二次酯化温度	二次酯化 pH	黏合强度/ (N·m <sup>-1</sup> )	剥离强度/ (N·m <sup>-1</sup> )
1	-1	1	0	230.495	160.513
2	0	1	-1	217.157	169.649
3	0	0	0	252.388	217.935
4	0	0	0	245.562	200.397
5	0	1	1	229.971	173.914
6	1	0	1	225.003	193.172
7	-1	0	-1	213.496	148.398
8	-1	-1	0	231.017	173.015
9	-1	0	1	221.08	178.898
10	1	-1	0	239.647	198.738
11	0	0	0	246.732	201.892
12	0	-1	-1	215.552	153.713
13	0	0	0	250.765	215.332
14	0	-1	1	217.68	179.606
15	0	0	0	249.786	213.673
16	1	1	0	238.588	196.191
17	1	0	-1	227.356	182.928

表 4 黏合强度响应面方差分析  
Tab.4 Analysis of variance of response surface of adhesive strength

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Prob 值>F 值	显著性
模型	2 744.34	9	304.93	28.83	0.000 1	**
二次酯化时间	148.83	1	148.83	14.07	0.007 2	**
二次酯化温度	18.96	1	18.96	1.79	0.222 5	
二次酯化 pH 值	50.87	1	50.87	4.81	0.064 4	
AB	0.072	1	0.072	0.006 8	0.936 5	
AC	24.69	1	24.69	2.33	0.170 4	
BC	28.55	1	28.55	2.70	0.144 4	
A <sup>2</sup>	163.58	1	163.58	15.47	0.005 7	**
B <sup>2</sup>	261.24	1	261.24	24.70	0.001 6	**
C <sup>2</sup>	1 870.98	1	1 870.98	176.90	<0.000 1	**
残差	74.03	7	10.58			
失拟项	41.87	3	13.96	1.74	0.2975	
纯误差	32.16	4	8.04			
总变异	2 818.38	16				

注: “Prob 值>F 值”小于 0.05 为显著, 以“\*”表示; “Prob 值>F 值”小于 0.01 为极显著, 以“\*\*”表示; “Prob 值>F 值”大于 0.05 为不显著。R<sup>2</sup>=0.973 7, R<sup>2</sup><sub>Adj</sub>=0.940 0。

表5 剥离强度响应面方差分析  
Tab.5 Analysis of variance of response surface of peel strength

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Prob 值>F 值	显著性
模型	6 834.64	9	759.40	14.12	0.001 0	**
二次酯化时间	1 518.14	1	1 518.14	28.22	0.001 1	**
二次酯化温度	2.89	1	2.89	0.054	0.823 5	
二次酯化 pH	628.39	1	628.39	11.68	0.011 2	*
AB	24.78	1	24.78	0.46	0.519 1	
AC	102.58	1	102.58	1.91	0.209 8	
BC	116.94	1	116.94	2.17	0.183 9	
A <sup>2</sup>	468.78	1	468.78	8.71	0.021 3	*
B <sup>2</sup>	1 242.75	1	1 242.75	23.10	0.002 0	**
C <sup>2</sup>	2 314.45	1	2 314.45	43.03	0.000 3	**
残差	376.53	7	53.79			
失拟项	113.81	3	37.94	0.58	0.659 9	
纯误差	262.72	4	65.68			
总变异	7 211.17	16				

注： $R^2=0.947 8$ ， $R^2_{Adj}=0.880 7$ 。

表4和表5分别是对黏合强度和剥离强度回归模型进行的方差分析。由表4可知，模型 $P=0.000 1 < 0.01$ ，说明 $Y_1$ 模型差异为极显著；失拟项 $P=0.2975 > 0.05$ ，说明相对于纯误差，失拟项不显著；回归方程的相关系数 $R^2$ 为0.969 3，表明该方程的拟合度较好<sup>[16]</sup>，可用此回归方程对实验结果进行较为准确的预测。同理，由表5可知，模型 $P=0.001 0 < 0.01$ ，说明 $Y_2$ 模型差异为极显著；失拟项 $P=0.659 9 > 0.05$ ，说明相对于纯误差，失拟项不显著；回归方程的相关系数 $R^2$ 为0.947 8，表明该方程的拟合度较好<sup>[16]</sup>。通过比较 $F$ 值发现，3个因素对糯米淀粉标签胶黏合强度及剥离强度的影响的显著性大小为酯化时间>酯化 pH>酯化温度。利用 Design-Expert 8.0.6 软件优化该模型得出的最佳酯化工艺如下：二次酯化时间为77.40 min、酯化温度为45.25 °C、酯化 pH 值为9.04，得到的黏合强度和剥离强度的理论值分别为249.731 N/m 和 214.335 N/m。

通过响应面优化分析，得出二次酯化时间、酯化温度与酯化 pH 三个因素及其相互作用对糯米淀粉标签胶黏结性能的影响如图5所示。

由图5可知，固定二次酯化 pH 值为9.0，酯化时间对糯米淀粉标签胶黏合强度和剥离强度的影响程度大于酯化温度；同理，固定二次酯化时间为75 min，酯化 pH 对糯米淀粉标签胶黏合强度和剥离强度的影响程度大于酯化温度；固定二次酯化温度为45 °C，酯化时间对糯米淀粉标签胶黏合强度和剥

离强度的影响程度大于酯化 pH。

## 2.6 响应面试验最优条件验证

根据实际情况将工艺调整为：二次酯化时间77 min、酯化温度为45.3 °C、酯化 pH 值为9.0，在此条件下进行验证，做三次平行试验，结果取平均值，测得的实际黏合强度为250.672 N/m，剥离强度为216.935 N/m，该值与理论值相差较小，表明该模型具有可靠性。

## 2.7 标签胶的耐水性

为了避免玻璃瓶在冰箱冷藏室等潮湿环境中脱标，影响产品销售与饮用，所以标签胶需要具备较强的耐水性。试验用标签纸在水中的脱落时间来表示标签胶的耐水性能，结果见表6。

由表6可知，未经酯化改性的淀粉分子中由于含有大量的亲水性羟基，制得的标签胶耐水性较差。相对于原淀粉制备的标签胶来说，经过酯化的淀粉标签胶耐水性增强，且双酯化淀粉胶比单酯化的耐水效果更加明显，这是因为在酯化过程中，淀粉葡萄糖单元上的亲水性羟基与羧基反应生成酯，减小了分子间的作用力，大量的疏水基团结合到淀粉链上<sup>[17]</sup>，限制了淀粉与水的结合，从而提高了酯化淀粉的疏水性，加之双酯化淀粉比单酯化淀粉的酯化程度更深，生成的酯基更多，剩余羟基数目更少，所以耐水性也更强，且标签胶在0 °C下比在24 °C下的耐水时间更长。

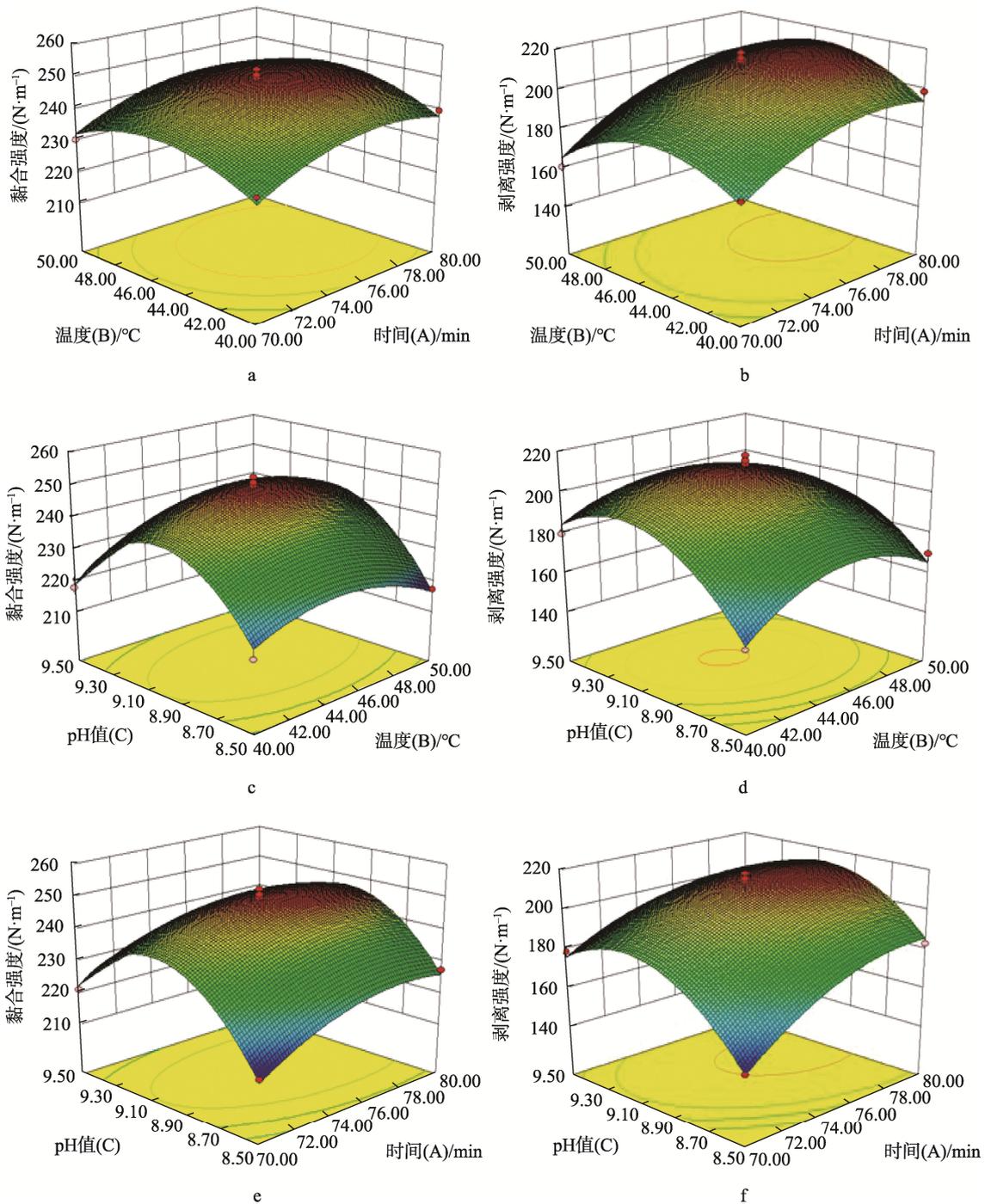


图 5 各因素相互作用对黏合强度和剥离强度的影响  
Fig.5 Effect of factors interaction on bonding strength and peel strength

表 6 标签胶的耐水时间  
Tab.6 Water resistance time of label adhesive

标签胶	耐水时间/h	
	0 $^{\circ}C$	24 $^{\circ}C$
原淀粉胶	6	2.5
单酯淀粉胶	9.5	3.5
双酯淀粉胶	100.3	39.7

## 2.8 改性糯米淀粉的扫描电镜观察

利用扫描电镜观察到在不同放大倍数下酯化改性前后糯米淀粉的颗粒形貌见图 6。

图 6a 为原糯米淀粉, 可以观察到大量完整的单个淀粉颗粒<sup>[18]</sup>, 呈多面体形状, 有棱角, 表面较为光滑与平整, 无孔洞。图 6b 为丁二酸酐单一酯化改性糯米淀粉, 可以看出经过酯化改性后淀粉颗粒表面变

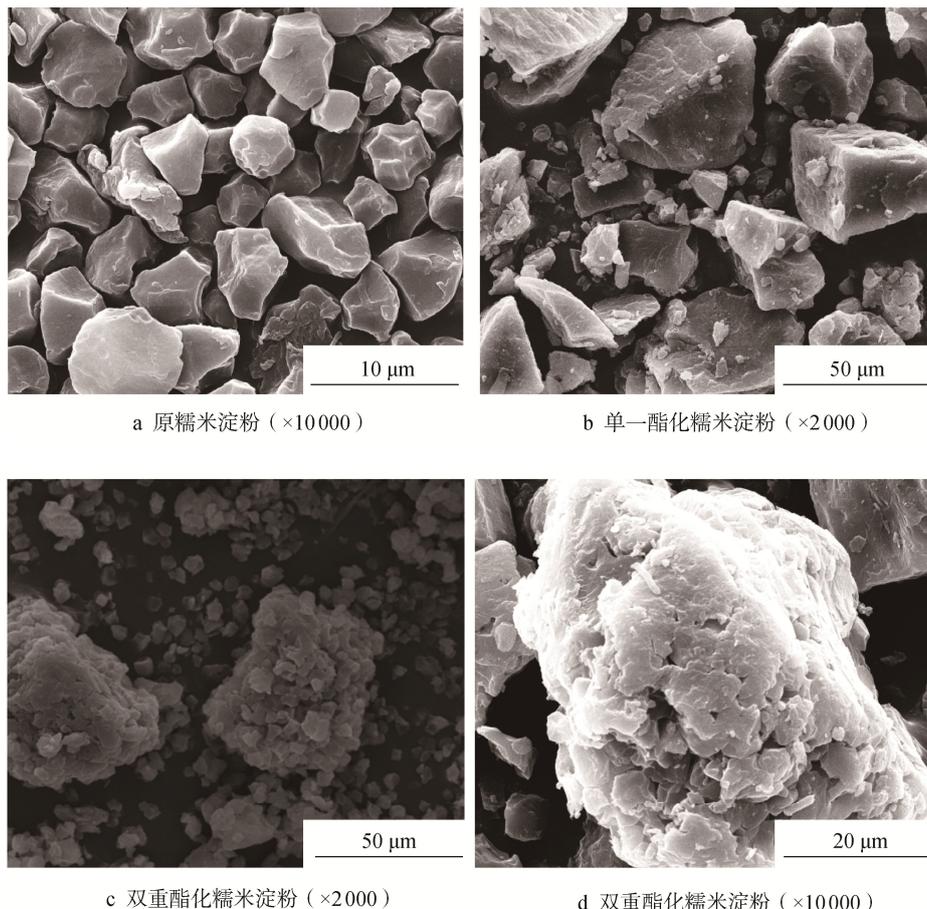


图6 原糯米淀粉与酯化淀粉扫描电镜图  
Fig.6 SEM images of native and esterified glutinous rice starch

得粗糙<sup>[19]</sup>,部分颗粒已崩解。图6c和6d均为经过丁二酸酐和马来酸酐双重酯化的糯米淀粉,其表面出现较大的凹陷及裂痕,大部分淀粉颗粒崩解,这表明二次酯化会加重淀粉颗粒的破坏程度。

### 2.9 红外光谱分析

为了研究酯化前后糯米淀粉的结构以及判断酯化反应是否成功,测得糯米淀粉的傅里叶红外光谱见图7。

由图7可知,糯米淀粉在 $3\ 200\sim 3\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 之间存在 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰<sup>[20]</sup>,改性过程中淀粉分子上的羟基与丁二酸酐和马来酸酐的羧基发生酯化反应,相对于原淀粉来说,羟基数目减少,峰面积减小。在 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 处存在 $-\text{CH}_2$ 非对称伸缩振动峰<sup>[21]</sup>,在 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰为烯醇式 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰<sup>[22]</sup>。单一酯化和双重酯化改性后糯米淀粉在 $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 570\ \text{cm}^{-1}$ 处均出现2个新的吸收峰,两者分别代表酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰和羧基的不对称伸缩振动吸收峰<sup>[23]</sup>,证明淀粉发生酯化反应生成了酯,这与石建中<sup>[24]</sup>等的研究结果相似。

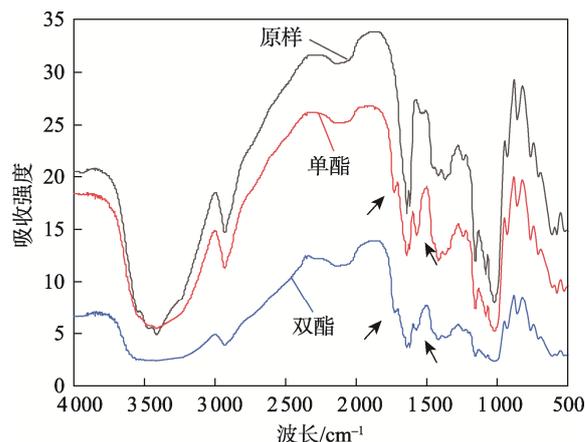


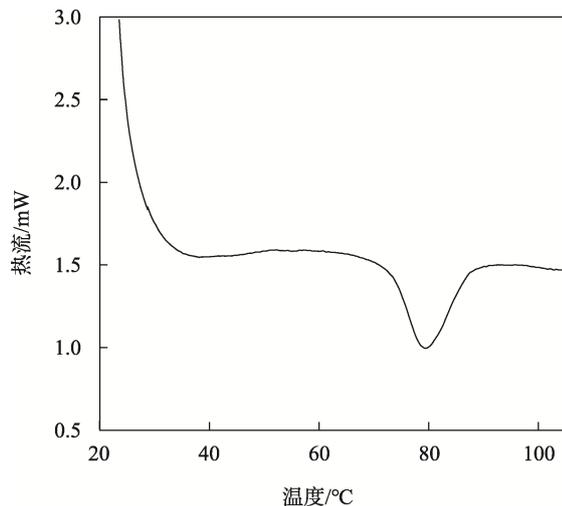
图7 原糯米淀粉与酯化淀粉红外光谱图  
Fig.7 FT-IR spectra of native and esterified glutinous rice starch

### 2.10 热力学性质分析

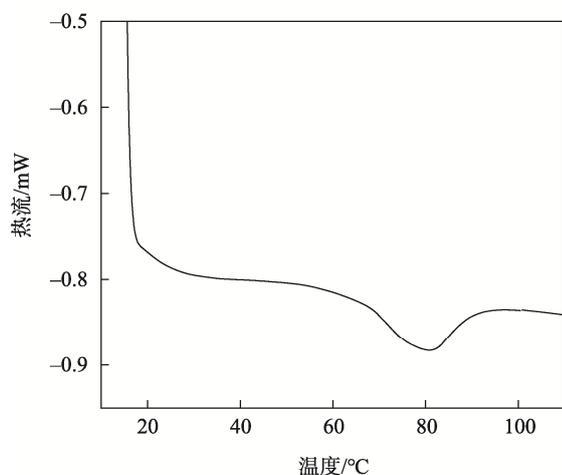
为了研究糯米淀粉的热力学性质,利用差式扫描量热仪测定淀粉在糊化过程中热流值随温度的变

化见图 8, 以此来表征样品在加热过程中的物理和化学性质变化。

淀粉与水持续加热过程中, 会发生结构和形态的变化, 包括分子链上的双螺旋结构解离导致结晶度损失、吸水导致淀粉膨胀等<sup>[25]</sup>。由图 8 可知, 原糯米淀粉和酯化糯米淀粉在 70~90 °C 之间均存在明显的吸热峰, 原糯米淀粉在 72.94 °C 时开始糊化, 峰值温度为 79.30 °C, 终止温度为 87.87 °C, 糊化焓值为 15.53 J/g; 双重酯化糯米淀粉在 67.54 °C 时开始糊化, 峰值温度为 80.17 °C, 终止温度为 90.53 °C, 糊化焓值为 10.46 J/g。由此可见, 经过双重酯化改性后, 淀粉糊化的起始温度与焓值均低于未改性的淀粉。原因是酯化改性后羟基被酯基取代, 破坏了分子间的有序堆积, 结晶度降低, 分子间的氢键作用减弱, 糊化过程更容易进行, 该结果与王旭<sup>[26]</sup>的研究结果相似。



a 原糯米淀粉



b 双重酯化糯米淀粉

图 8 糯米淀粉 DSC 曲线

Fig.8 DSC curve of glutinous rice starch

### 3 结语

通过单因素和响应面优化试验, 得出马来酸酐二次酯化改性糯米淀粉的最佳工艺条件: 酯化时间为 77 min、酯化温度为 45.3 °C、酯化 pH 为 9.0, 该条件下测得标签胶的黏合强度为 250.672 N/m, 剥离强度为 216.935 N/m, 已达到国标要求。FT-IR 分析证明了酯基的存在, 通过扫描电镜观察发现二次酯化后的糯米淀粉颗粒遭到严重破坏, 表面形成较大的凹陷及孔洞。DSC 分析表明酯化后的淀粉糊化温度降低, 糊化过程更容易进行。综上所述, 双重酯化改性能够大大改善淀粉标签胶的黏结性能与耐水性, 弥补了单一酯化改性的不足, 使糯米淀粉更好地应用于标签胶及包装领域。

### 参考文献:

- [1] 于虎. 改性玉米淀粉胶粘剂的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009: 14.  
YU Hu. Study on Modified Corn Starch Adhesive[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009: 14.
- [2] 付林林, 于静, 李敏贤, 等. 聚丙烯酸钠改性淀粉标签胶的研究[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(8): 33-36.  
FU Lin-lin, YU Jing, LI Min-xian, et al. Study on Sodium Polyacrylate Modified Starch Label Adhesives[J]. China Adhesives, 2016, 25(8): 33-36.
- [3] 于虎, 赵文元, 孙守封, 等. 改性玉米淀粉标签胶的研究[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(6): 31-34.  
YU Hu, ZHAO Wen-yuan, SUN Shou-feng, et al. Study on Modified Cornstarch Label Adhesive[J]. China Adhesives, 2009, 18(6): 31-34.
- [4] 龚大春, 罗华军, 涂志英. PVF 树脂改性玉米淀粉胶粘剂的研制[J]. 化学与粘合, 2000, 22(3): 122-123, 126.  
GONG Da-chun, LUO Hua-jun, TU Zhi-ying. Preparation of the Corn Starch Adhesive Modified with Polyvinyl Formal Resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2000, 22(3): 122-123, 126.
- [5] 王庆蓉, 陈凤霞. 聚丙烯酸酯改性淀粉标签胶的研制与应用[J]. 粘接, 2006, 27(4): 26-27.  
WANG Qing-rong, CHEN Feng-xia. Preparation and Application of a Special Label Adhesive Derived from Polyacrylate Modified Starch[J]. Adhesion in China, 2006, 27(4): 26-27.
- [6] 孟兆荣. 马来酸酐土豆淀粉酯生物降解塑料的制备、表征及性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2009:

- 21-22.
- MENG Zhao-rong. Study on Preparation, Characterization and Properties of Biodegradable Plastics of Potato Starch-MA Ester[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2009: 21-22.
- [7] 宫永翔. 琥珀酸类淀粉酯制备与性能研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2015: 11-12.
- GONG Yong-xiang. Preparation and Property of Starch Succinate Ester Category[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2015: 11-12.
- [8] 储强. 环保型大豆蛋白标签胶的制备及其相关影响因素研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2014: 12.
- CHU Qiang. Preparation and Related Factors of Environment-Friendly Soy Protein Label Adhesive[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2014: 12.
- [9] 邵威龙. 改性玉米淀粉基生物胶黏剂的绿色制备与机理研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2020: 16.
- SHAO Wei-long. Study on Green Preparation and Mechanism of Modified Corn Starch-Based Bioadhesive[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2020: 16.
- [10] 陈杭. 羟丙基糯米淀粉的制备、性质及琥珀酸酯化改性研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2007: 27.
- CHEN Hang. Studies on Preparation, Properties of Hydroxypropylated Waxy Rice Starch and Its Starch Succinate[D]. Yaan: Sichuan Agricultural University, 2007: 27.
- [11] 王子良. 苹果酸玉米淀粉酯的制备及其性质的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016: 30.
- WANG Zi-liang. Study on Preparation and Properties of Malicacid Corn Starch[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2016: 30.
- [12] GB/T 33320—2016, 食品包装材料和容器用胶粘剂[S].
- GB/T 33320—2016, Adhesives in Food Packaging Materials and Containers[S].
- [13] 杨世雄, 张玲, 张雪梅, 等. 冻融稳定型乙酰化羟丙基糯米淀粉的制备工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(12): 142-148.
- YANG Shi-xiong, ZHANG Ling, ZHANG Xue-mei, et al. Preparation of Freeze-Thaw Stably Acetylated and Hydroxypropylated Waxy Corn Starch[J]. Food Research and Development, 2021, 42(12): 142-148.
- [14] 韦爱芬, 于斌, 韦莉敏. 棕榈酸木薯淀粉酯的制备及性能研究[J]. 日用化学工业, 2020, 50(9): 603-608.
- WEI Ai-fen, YU Bin, WEI Li-min. Preparation and Properties of Palmitate Cassava Starch[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2020, 50(9): 603-608.
- [15] 陈均志, 银鹏. 丁二酸淀粉酯制备工艺的研究[J]. 西北轻工业学院学报, 2002, 20(4): 49-52.
- CHEN Jun-zhi, YIN Peng. The Study on the Engineering Condition of Making Succinic Starch Ester[J]. Journal of Northwest Institute of Light Industry, 2002, 20(4): 49-52.
- [16] 周美, 路军, 牛黎莉, 等. 微波辅助干法制备高吸水率柠檬酸淀粉酯[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(7): 756-763.
- ZHOU Mei, LU Jun, NIU Li-li, et al. Optimized Production of the Highly Moisture-Absorbing Citrate Starch by the Utilization of Microwave-Assisted[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2015, 34(7): 756-763.
- [17] 查东东, 郭斌, 李本刚, 等. 热塑性淀粉耐水性的化学与物理作用机制[J]. 化学进展, 2019, 31(1): 156-166.
- ZHA Dong-dong, GUO Bin, LI Ben-gang, et al. Chemical and Physical Mechanism of Water Resistance for Thermoplastic Starch[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(1): 156-166.
- [18] 杨光, 丁霄霖, 杨波. 酯化淀粉制备方法的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(2): 169-174.
- YANG Guang, DING Xiao-lin, YANG Bo. Studies on Preparation of Esterified Starch[J]. Food Science, 2006, 27(2): 169-174.
- [19] 王淳玉, 季慧, 刘云国, 等. 辛烯基琥珀酸改性淀粉的制备与表征研究进展[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(9): 191-197.
- WANG Chun-yu, JI Hui, LIU Yun-guo, et al. Advances in Preparation and Characterization of Octenyl Succinic Anhydride Modified Starch[J]. Food Research and Development, 2021, 42(9): 191-197.
- [20] ZHU Wei, XIE Hai-long, REN Hai-tao, et al. Production and Physicochemical Properties of 2-Octenylsuccinic Derivatives from Waxy Corn Starch[J]. Journal of Food Science, 2011, 76(3): 362-367.
- [21] 宋光均, 黄金, 何俊杰, 等. 红外光谱和角度度量法快速分析硬脂酸木薯淀粉酯取代度[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(8): 159-162.
- SONG Guang-jun, HUANG Jin, HE Jun-jie, et al. Rapid

- Analysis of Substitution Degree of Cassava Starch Stearate by Infrared Spectroscopy and Angle Measurement[J]. *Cereals & Oils*, 2021, 34(8): 159-162.
- [22] 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. Properties and Structure Characterization of Rosin Acid Starch Prepared by Enzymatic Esterification[D]. Nanning: Guangxi University for Nationalities, 2015: 18.
- [23] 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.
- [24] 石建中, 庞艳生, 王嫣. 顺丁烯二酸酐淀粉的制备及其理化性质[J]. *精细与专用化学品*, 2016, 24(12): 40-43.
- SHI Jian-zhong, PANG Yan-sheng, WANG Yan. The Preparation and Physicochemical Property of Maleic Anhydride Starch[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2016, 24(12): 40-43.
- [25] 段春月. 板栗淀粉理化特性及老化机理研究[D]. 秦皇岛: 河北科技师范学院, 2021: 18-19.
- DUAN Chun-yue. Study on Physicochemical Properties and Aging Mechanism of Chestnut Starch[D]. Qinhuangdao: Hebei Normal University of Science & Technology, 2021: 18-19.
- [26] 王旭. 山药淀粉改性及山药蛋白复合物的研究[D]. 天津: 天津大学, 2008: 32-34.
- WANG Xu. The Modification of Yam Starch and Preparation of Yam Protein Complex[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008: 32-34.

责任编辑: 曾钰婵