

文章编号:1673-1689(2007)06-0025-06

淀粉接枝醋酸乙烯酯(VAc)胶粘剂的性能优化

王 嫣^{1,2}, 顾正彪^{1,2}, 洪 雁^{1,2}, 李兆丰^{1,2}

(1. 江南大学 教育部食品科学与安全重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 通过加入添加剂对淀粉接枝醋酸乙烯酯胶粘剂进行性能优化。研究了胶粘剂的粘结强度与接枝参数的关系, 并在此基础上加入添加剂, 研究添加剂的加入对接枝参数的影响。通过单因素试验确立接枝参数最大的反应条件为添加剂的加入量 0.2 g, 加入时刻为接枝反应开始后 2 h, 滴加质量浓度为 0.05 g/mL, 滴加净时间为 20 min。研究了添加剂对粘结强度和耐水性的影响, 并通过响应面分析试验得出最佳反应条件: 当加入量为 0.205 g、滴加时间为 19 min 时, 胶粘剂的粘结强度和耐水性达到最大值。

关键词: 淀粉; 醋酸乙烯酯; 接枝共聚物; 粘接强度; 耐水性

中图分类号: TS 236.9

文献标识码: A

Studies on Optimization of the Properties of Grafted Copolymer of Starch with Vinyl Acetate

WANG Yan¹, GU Zheng-biao², HONG Yan, LI Zhao-feng

(1. Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Additive was added to improve the properties of grafted copolymer of starch with vinyl acetate. The relationship between adhesive strength and grafting parameters was studied, and then the affect of additive on grafting parameters was also studied while it was added. The optimal reaction condition corresponding to the largest grafting parameters was listed as follows: 0.2 g as adding amount, 2 h after grafting as adding time, 0.05 g/mL as adding concentration, and 20 min as net adding time. The affect of additive on adhesive strength and water resistance were studied, and response surface modeling was applied to get the ultimately optimal reactive condition that the compressive shear strength and water resistance got maximum value as 0.205 g additive was added for 19 min.

Key words: starch ; vinyl acetate; grafted copolymer; adhesive strength; water-resistance

以淀粉为主要原料, 经过前处理并与 VAc 单体 接枝共聚可形成具有良好粘结性能的淀粉基木材

收稿日期: 2006-11-06.

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目.

作者简介: 王嫣(1982-), 女, 江苏常州人, 制糖工程硕士研究生.

通讯作者: 顾正彪(1965-), 男, 江苏阜宁人, 工学博士, 教授, 博导, 主要从事淀粉化学研究. Email: ggzb@sohu.com

胶粘剂^[1-2]。该胶粘剂具有初粘力好、粘结强度高及可再生、无污染的优点,干、湿强度均达到了白乳胶的标准。但其耐水性与优质白乳胶相比还存在较大的差距,在实际使用时需要对该胶粘剂进行性能优化。目前的改性研究主要是通过降低胶粘剂中亲水性基团的数量、引入疏水性基团或加入添加剂的办法,提高淀粉基木材胶粘剂的耐水性^[3-5]。作者在淀粉接枝 VAc 制备胶粘剂的工艺基础上,采用加入添加剂的办法,通过在接枝反应过程中加入添加剂,研究添加剂对接枝参数、接枝支链相对分子质量的影响,及对胶粘剂的粘结强度和耐水性的影响。在此基础上,进一步优化了工艺条件,提高了淀粉接枝 VAc 胶粘剂的耐水性能。

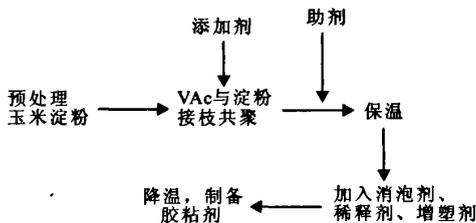
1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

普通玉米淀粉:诸城兴贸玉米开发有限公司产品;醋酸乙烯酯(VAc):CP,国药集团化学试剂有限公司产品;过硫酸铵(APS):AR,国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 淀粉接枝醋酸乙烯酯(VAc)共聚物的合成

1.2.1 制备工艺流程



1.2.2 接枝粗产物的制备 按照上述工艺进行反应,按下列方式分别在接枝反应不同阶段加入添加剂,接枝反应结束后用体积分数 95% 的乙醇沉淀,经中和、离心,产物置于 45~55 °C 干燥至恒重,得到粗接枝共聚物。

表 1 添加剂的加入量和加入方式

Tab. 1 The amount and added model of additive

加入方式	加入质量/g	加入时刻(从滴加 VAc 开始)/h	质量浓度/(g/mL)	净滴加时间/min
水平	0.1	0	0.010	10
	0.2	0.5	0.013	20
	0.3	1.0	0.020	40
	0.4	2.0	0.040	60

1.2.3 接枝粗产物的提纯 称取约 5 g 粗接枝共聚物,以丙酮为溶剂,在索氏提取器中 70 °C 左右抽

提 24~48 h。将抽提结束后的萃取物于 45~55 °C 真空干燥箱中干燥至恒重,得到纯接枝共聚物。

1.2.4 接枝支链的分离 称取一定量上述淀粉接枝共聚物,加入 80 mL 浓度为 1.0 mol/L 的盐酸溶液,于 90 °C 下回流 0.5 h 左右,以冰水冷却,抽滤,并洗至中性,将抽滤所得沉淀置于真空干燥箱中 45~55 °C 干燥至恒重,得到接枝支链。

1.2.5 接枝参数的测定 接枝百分率(G)、接枝效率(GE)的测定按文献[6]进行。

1.2.6 粘结强度及耐水性的测定 采用 LRX-PLUX 电子材料试验机,参照文献[7]检测样品的压缩剪切强度。同时将此试样在 30 °C 的水中浸泡 3 h,再于 30 °C 烘箱中放置 48 h 后,进行压缩剪切强度试验,检测样品的耐水性^[8]。

1.2.7 聚合物粘均相对分子质量的测定 称取一定量的纯接枝支链,用丁酮充分溶解后配制成质量分数为 0.1% 的溶液,在 25 °C 恒温水浴中用乌氏粘度计测定特性粘度,并按照文献[9]计算粘均相对分子质量。

2 结果与讨论

2.1 接枝参数对粘接性能的影响

在不加入添加剂的条件下,研究胶粘剂的粘结强度与接枝参数的关系。从表 2 与图 1 可以看出,胶粘剂的粘结强度随着接枝百分率的增加而增大,原因是随着接枝支链所占比例的上升,增加了与木材羟基之间结合的化学键的数量,使强度增加;同时,接枝支链是由 VAc 单体聚合而成的粘结强度大于淀粉的聚合物,随着接枝参数的增加,该聚合物所占的比例越大,粘结强度也越强。在不加入改性剂的条件下,淀粉接枝共聚物的接枝参数在 26% 后变化很小(见表 2),说明此时胶粘剂的粘结强度基本达到最大。

表 2 接枝参数与粘接性能的关系

Tab. 2 Relationship of the parameters and the performance

G/%	GE/%	粘结强度/MPa
22.88	38.52	1.856
23.88	40.31	2.844
24.41	44.70	3.504
25.52	45.91	4.312
26.07	46.42	4.643
26.22	46.89	4.817

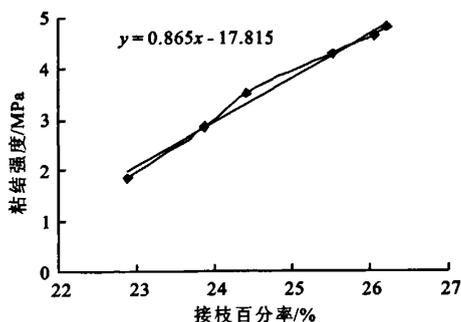


图 1 粘枝强度与接枝百分率的关系

Fig. 1 The Relationship of graft intensity and ratio

2.2 淀粉接枝 VAc 共聚物的改性

为提高胶粘剂的粘结性能,通过在胶粘剂的合成反应过程中加入添加剂,使接枝参数发生改变,从而优化胶粘剂的粘结强度。此外,加入添加剂也会对胶粘剂的其他性能产生影响。作者主要考察添加剂的加入对粘结强度和耐水性的影响。

2.2.1 添加剂对接枝参数的影响 在接枝共聚阶段加入添加剂,由于其本身与接枝共聚物之间发生作用,使胶粘剂的结构发生一定改变,对接枝参数将会产生影响。其他工艺条件不变,分别考察添加剂的不同加入量、加入时刻、浓度、净滴加时间对淀粉接枝 VAc 共聚物的接枝参数的影响,见图 3~6 (0 点对应的值为不加添加剂的接枝参数: $G=26.24\%$, $GE=45.95\%$)。

1) 添加剂的不同加入量对接枝参数的影响 添加剂的不同加入量对接枝参数的影响较大(图 2)。在接枝反应 1 h 后加入添加剂,当加入量为 0.1 g 时,接枝参数为 $G=25.05\%$, $GE=44.78\%$,与不加添加剂相比稍有下降;当加入量达到 0.2 g,即占单体质量的 0.5% 时,接枝参数达到最大为 $G=26.22\%$, $GE=46.89\%$,表明加入适量添加剂反应有利于维持胶粘剂的结构,阻止其在后续接枝阶段可能发生的分解,使接枝参数保持稳定;当继续增大添加剂的加入量至 0.4 g 时,接枝参数有明显下降,为 $G=22.83\%$, $GE=41.43\%$,主要是由于反应过度使结构复杂化,不利于单体分散,导致接枝参数降低比较大,因此选择 0.2 g 为添加剂的加入量。

2) 添加剂的不同加入时刻对接枝参数的影响 添加剂的不同加入时刻对接枝参数产生影响(图 3)。在接枝开始阶段加入添加剂,接枝参数为 $G=22.72\%$, $GE=41.06\%$,与不加添加剂相比有所下降,原因主要是由于起始阶段形成的网状结构阻碍了接枝共聚反应的进一步进行;随着加入时间推迟,淀粉接枝共聚物已大部分形成,这种作用逐渐

降低。当添加剂在接枝反应 2 h 后加入时,接枝参数达到最大, $G=26.31\%$, $GE=45.90\%$,并变化不大,表明此时添加剂的加入对接枝参数基本没有影响,因此选择接枝反应 2 h 为添加剂的加入时刻。

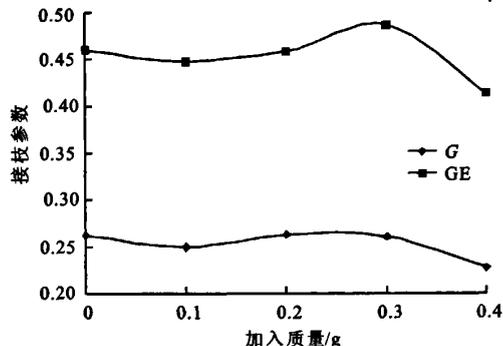
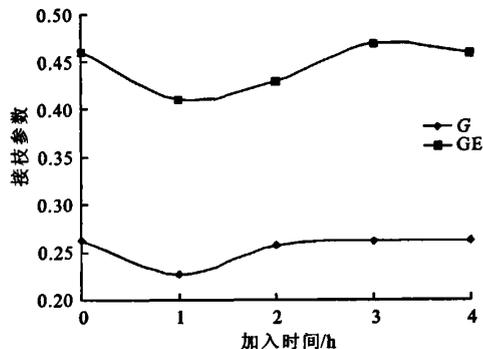


图 2 添加剂的加入量对接枝参数的影响

Fig. 2 Effect of additive amount on the graft



注:横坐标 1. 接枝反应后 0 h; 2. 接枝反应后 0.5 h; 3. 接枝反应后 1 h; 4. 接枝反应后 2 h

图 3 添加剂的加入时刻对接枝参数的影响

Fig. 3 Effect of additive time on the graft

3) 添加剂的不同浓度对接枝参数的影响 添加剂的不同质量浓度对接枝参数也产生影响(图 4)。当质量浓度较小(<0.01 g/mL)时,接枝参数较低($G<23\%$, $GE<44\%$),主要是由于较低质量浓度条件下的水含量较大,在反应阶段对接枝共聚物有一定的破坏作用;当添加剂的质量浓度较大(>0.05 g/mL)时,接枝参数稍有降低($G<24\%$, $GE<45\%$),这是由于滴加时局部浓度过大,添加剂不能与接枝共聚物充分反应。未与添加剂作用部分没有形成具有稳定性的结构,使接枝支链有一定的水解。因此选择 0.02 g/mL 为添加剂的滴加质量浓度。

4) 添加剂的不同净滴加时间对接枝参数的影响 添加剂的不同净滴加时间对接枝参数产生的影响也较大(图 5)。滴加过快(<20 min),接枝参数与不加添加剂相比相差不大,主要是由于添加剂没有充分与接枝共聚物反应;滴加时间过长(>30 min),

则不利于添加剂在接枝过程中缓慢形成较好的网状结构,接枝共聚物有一定破坏,接枝参数降低($G < 20\%$, $GE < 35\%$),因此,应选择滴加时间为 20 min 为宜。

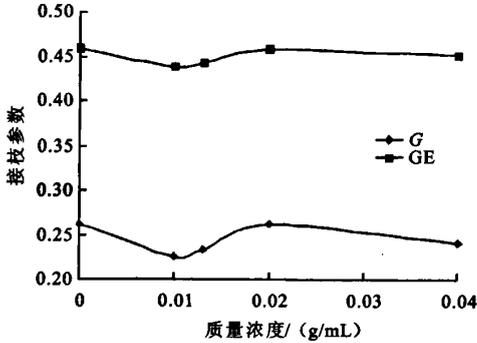


图4 添加剂质量浓度对接枝参数的影响

Fig. 4 Effect of additive concentration on the graft

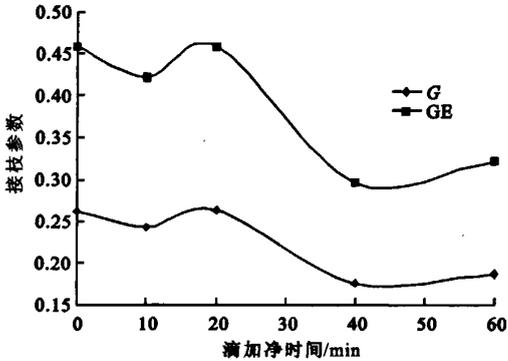


图5 添加剂的净滴加时间对接枝参数的影响

Fig. 5 Effect of total addedtime on the graft

2.2.2 加入添加剂后接枝参数与粘结强度的关系

从图6可以看出,当接枝百分率增加至24%以后时,胶粘剂的粘结强度变化很小。可见,加入添加剂后,胶粘剂的粘结强度在接枝百分率较小时随其增大而增加,当接枝百分率达到一定值时,粘结强度与接枝百分率的大小无关。可能是由于加入添加剂后,胶粘剂的结构发生了一定改变,降低了由接枝参数带来的影响。同时,加入添加剂后的最大粘结强度(5.047 MPa)比不加时(4.817 MPa)有所提高,主要是由于加入添加剂后形成的结构比较稳定,不易被破坏,使粘结强度提高。

2.2.3 添加剂对耐水性的影响 添加剂的加入,一方面使接枝参数发生变化,另一方面对胶粘剂的结构产生影响。从图7可以看出,胶粘剂的耐水性随着接枝参数的增加呈现逐步上升的趋势,当接枝百分率达到最大值(26.31%)时,添加剂的耐水性能也达到最大,主要是由于增加了接枝链中疏水性基团的数量;同时,添加剂的加入对胶粘剂的结构

也产生影响,主要表现为使接枝支链粘均相对分子质量发生变化。同时使接枝支链的平均相对分子质量增加,形成大的分子结构,有利于降低水对胶粘剂的破坏作用,使耐水性有较大的提高(图8)。

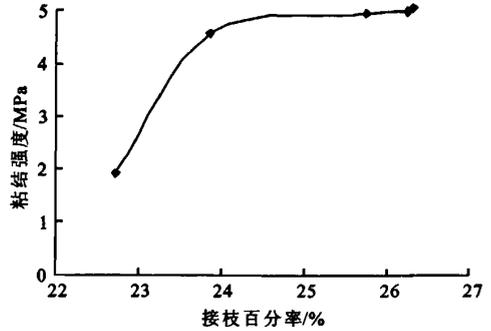


图6 加入添加剂后粘结强度与接枝百分率的关系

Fig. 6 Relationship of graft intensity and ratio after treated with additive

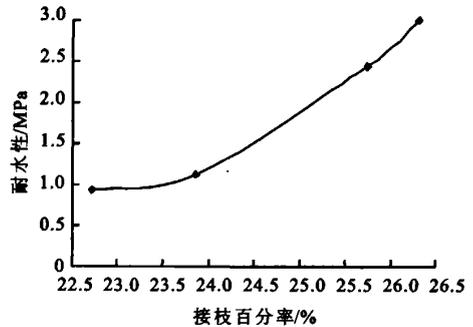


图7 耐水性与接枝百分率的关系

Fig. 7 Relationship of water-resistant and the grafted ratio

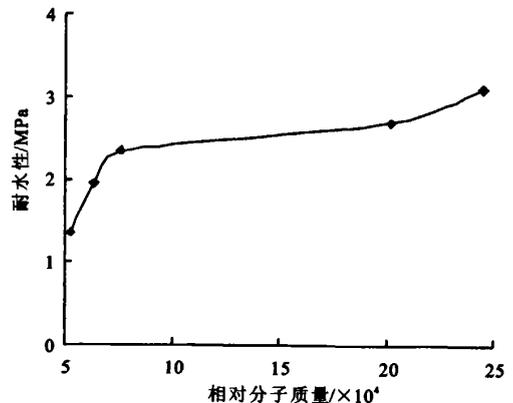


图8 耐水性与接枝支链粘均相对分子质量的关系

Fig. 8 Relationship of water-resistant and the relative motercular weight

2.3 性能优化

实验设计及结果见表3、表4。

在上述单因素实验的基础上,以粘结强度和耐

水性最佳值为指标考虑,初步确定的适宜工艺条件为加入时刻在接枝反应 2 h 后,加入量为 0.2 g,添加剂质量浓度为 0.02 g/mL,滴加净时间为 20 min。从上述实验结果看出,加入量和滴加时间两个因素的影响较大,因此以这两个条件为主要因素,通过响应面分析实验,考察添加剂的加入对胶粘剂的粘结强度和耐水性的影响^[10]。响应面分析中,每个因素取 3 个水平,以(-1,0,1)编码。根据相应的实验表实验后,对数据进行二次拟和,得到带交互项和平方项的二次方程,分析各因素的主效应和交互效应,最后在一定范围内求出最佳值。根据中心组和设计原理,以加入量和滴加时间为自变量,以粘结强度、耐水性为响应值,设计了 2 因素 3 水平 10 个试验点的响应面分析试验。

表 3 实验因素水平表

Tab. 3 Levels of the factors

名称	符号	单位	间距	代码		
				-1	0	1
加入量	X_1	g	0.05	0.15	0.2	0.25
滴加时间	X_2	min	10	10	20	30

表 4 响应面分析结果

Tab. 4 The results of the response surface analysis

序号	加入量	滴加时间	干强度/MPa	耐水性/MPa
	X_1	X_2	Y_1	Y_2
1	-1	1	2.742	1.407
2	-1	0	2.866	1.762
3	-1	-1	2.454	1.514
4	0	1	4.566	2.666
5	0	0	5.047	3.088
6	0	-1	4.959	2.830
7	1	1	2.762	1.532
8	1	0	4.251	2.416
9	1	-1	2.944	1.934
10	0	0	5.047	3.000

用 SAS 的 REGRET 程序对 10 个试验点进行回归分析,以粘结强度为指标的方差分析和回归方程见表 5。

由于上述回归方程的 $F=12.27 > F_{0.05}(5,4)=6.26$,所以因变量和自变量间的关系是显著的,回归复相关系数 $R^2=0.9388$,说明回归的拟合度较好。回归方程各项的方差分析结果表明,方程的二次项高度显著,一次项和交互项的影响不显著,说明两个因素间的交互效应和各自效应很小。由于误

差较小,故可以用该回归方程代替真实点对实验结果进行分析。通过 SAS 分析得出稳定点为最大值点,估计值为 5.2189。最佳响应值分析见表 6。

表 5 以粘结强度为指标的响应面方差分析结果

Tab. 5 The results of the response surface analysis based on the graft intensity

方差来源	自由度	平方和	均方和	F	Pr>F	显著性
一次相	2	0.612 2	0.056 5	1.84	0.274 6	
二次相	2	9.512 6	0.877 2	28.66	0.004 3	**
交互相	1	0.055 2	0.005 1	0.33	0.595 0	
回归和	5	10.180 1	0.938 8	12.27	0.015 4	*
误差和	4	0.663 8	0.166 0			

$$Y_1 = 5.2037 + 0.3158X_1 - 0.0478X_2 - 1.8019 X_1^2 - 0.1175 X_1 X_2 - 0.5079 X_2^2$$

表 6 粘结强度的最佳响应值分析

Tab. 6 Optimal response value analysis of graft intensity

因素和结果	加入质量/g	滴加净时间/min
编码值	0.089 2	-0.048 8
实际值	0.204 5	19.512 3

以耐水性为指标的方差分析和回归方程见表 7。

表 7 以耐水性为指标的响应面方差分析结果

Tab. 7 The results of the response surface analysis based on the water-resistant

方差来源	自由度	平方和	均方和	F	Pr>F	显著性
一次相	2	0.315 1	0.084 1	7.48	0.044 5	*
二次相	2	3.327 5	0.887 7	79.41	0.000 6	**
交互相	1	0.021 7	0.005 8	1.03	0.366 9	
回归和	5	3.664 4	0.977 5	34.80	0.002 2	**
误差和	4	0.084 2	0.021 1			

$$Y_2 = 3.0686 + 0.1998X_1 - 0.1122X_2 - 1.0483 X_1^2 - 0.0737X_1 X_2 - 0.3893 X_2^2$$

由于上述回归方程的 $F=34.80 > F_{0.01}(5,4)=15.52$,所以因变量和自变量间的关系是高度显著的,回归复相关系数 $R^2=0.9775$,说明回归的拟合度较好。上表回归方程各项的方差分析结果表明,方程的二次项高度显著,一次项显著,交互项的影响不显著,说明两个因素间的交互效应和各自效应很小。由于误差较小,故可以用该回归方程代替真实点对实验结果进行分析。通过 SAS 分析得出稳定点为最大值点,估计值为 3.0873。最佳响应值分析见表 8。

表8 耐水性的最佳响应值分析

Tab. 8 The optimum response value analysis of water-resistant

因素和结果	加入质量/g	滴加净时间/min
编码值	0.100 7	-0.153 6
实际值	0.205 0	18.464

以粘结强度、耐水性为指标,分别做粘结强度、耐水性对添加剂的加入量和滴加时间做响应面分析图,粘结强度(Y_1)、耐水性(Y_2)对添加剂的加入量和滴加时间的响应面图上都存在最大值点。在加入量 0.205 g,滴加时间 19 min 时,粘结强度和耐水性均达到最佳响应值。选择加入量 0.205 g,滴加时间为 19 min,实验值与模型预测值基本一致,表明可以用该回归方程表示结果。

以上述最佳条件制备淀粉接枝 VAc 添加剂,并与不加添加剂的淀粉添加剂、白乳胶进行压缩剪切强度和耐水性的比较,结果见表 9。

3 结 语

加入添加剂能使胶粘剂的粘结性能和耐水性都有一定的提高,主要是由于形成的结构一方面

表9 不同添加剂的强度、耐水性比较

Tab. 9 Comparison of intensity and water-resistant treated with different additives

类别	压缩剪切强度/MPa	耐水性/MPa
不加添加剂淀粉胶	4.817	1.925
添加添加剂淀粉胶	5.047	3.088
白乳胶 1	3.065	2.207
白乳胶 2	8.497	3.208

注:白乳胶 1 为市场上低档次白乳胶;白乳胶 2 为市场上中高档白乳胶。

能降低储藏过程中淀粉接枝 VAc 链段的分解,强化粘结强度;另一方面,由添加剂和胶粘剂分子形成的结构能防止水分子楔入造成对胶粘剂结构的破坏,从而提高胶粘剂的耐水性能。

通过单因素试验确立了添加剂的加入对接枝参数的影响,并选择影响较大的两个因素进行响应面分析试验,得出粘结强度的最大值为 5.047 MPa,耐水性对应最大强度为 3.087 3 MPa。综合考虑,选择最佳实验条件为加入量 0.205 g,滴加时间为 19 min。

参考文献(References):

- [1] 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 Zhao-feng, GU Zheng-biao. 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)
- [2] 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(II)[J]. 食品与生物技术学报,2005,24(6):24-28. LI Zhao-feng, GU Zheng-biao. Study of graft copolymerization of vinyl acetate onto acid-thinned and oxidized starch (II)[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2005, 24(6):24-28. (in Chinese)
- [3] 刘景洪,林巧佳,杨桂娣. 改性淀粉添加剂的研制[J]. 木材工业,2004,18(4):8-11. LIU Jing-hong, LIN Qiao-jia, YANG Gui-di. Study of modified starch additives [J]. *Wood Industry*, 2004, 18(4):8-11. (in Chinese)
- [4] 黄裕杰,张晓萍,胡友慧. 交联淀粉的合成及其耐水性能的研究[J]. 化学世界,2004,(8):425-427. HUANG Yu-jie, ZHANG Xiao-ping, HU You-hui. Studies of Preparation and water-resistance of cross-linking starch [J]. *Chemical World*, 2004,(8):425-427. (in Chinese)
- [5] Andrew B Clare, Robert A Franch, Terence D Lomax, et al. Preparation, characterization, and performance of crosslinkable maltoextrinbased lignocellulose adhesives[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2002;317-329.
- [6] Fanta G F, Burr R C, Doane W M. Polymerization of alkyl acrylates and alkyl methacrylates with starch[J]. *J Appl Polym Sci*, 1980,25:2285-2294.
- [7] 张向宇. 胶粘剂分析与测试技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [8] Sandip D Desai, Jigar V Patel. Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood [J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2003, (23):393-399.
- [9] 刘凤歧,汤心颐. 高分子物理[M]. 北京:高等教育出版社,1995.
- [10] 吴有炜. 试验设计与数据处理[M]. 苏州:苏州大学出版社,2002.

(责任编辑:朱明)