

## 糊化预处理对淀粉基木材胶特性的影响研究

汪振炯, 张雅媛, 刘文静, 顾正彪\*, 程力, 李兆丰

(食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 研究了糊化预处理对淀粉胶剪切强度和低温储藏稳定性的影响。对比没有经过糊化预处理的淀粉胶, 经过糊化预处理的淀粉胶的干强度提高了 20.9%, 湿强度提高了 45.8%。耐低温稳定性实验证明糊化预处理可以增加淀粉胶通过冷藏—解冻循环的次数。动态时间扫描实验和 XRD 实验的结果证明了糊化预处理有利于削弱淀粉分子之间的氢键作用力, 促进淀粉与单体之间发生接枝反应, 致使接枝率提高了 43.5%, 接枝百分率提高了 38.8%, 显著提高了反应的接枝参数, 从而改善了淀粉胶的粘结性能及结构稳定性。

**关键词:** 淀粉; 木材胶; 糊化预处理; 胶接性能; 耐低温储藏性

**中图分类号:** TS 236.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2012)08-0844-05

## Effects of Gelatinization Pretreatment on the Performance of Starch-Based Wood Adhesive

WANG Zhen-jiong, ZHANG Ya-yuan, LIU Wen-jing,

GU Zheng-biao\*, CHENG Li, LI Zhao-feng

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122)

**Abstract:** The gelatinization pretreatment of starch were used to improve the performance of of renewable starch-based wood adhesive in this study. Compared with starch-based wood adhesive without gelatinization pretreatment of starch, the bonding strength of starch-based wood adhesive with gelatinization pretreatment of starch increased by 20.9% and 45.8% in dry-state and wet-state, respectively. Result of freeze-thaw stability measurement indicated that the gelatinization pretreatment of starch could effectively improve the frost resistance of starch-based wood adhesive. The results of dynamic time sweep experiments and XRD analysis demonstrated that the gelatinization pretreatment of starch could weaken intermolecular hydrogen bonds of starch, and enhance the grafted reaction of starch and VAc monomer. The grafted parameters was also remarkably increased by the gelatinization pretreatment of starch, such as G increased by 43.5% and GE increased by 38.8%. Therefore, the gelatinization pretreatment of starch enhanced structural stability and bonding capacity of renewable starch-based wood adhesive.

收稿日期: 2011-09-16

基金项目: 江苏省科技支撑(工业)计划项目(BE2011015), 2011年度高校科研成果产业化推进项目(JHB2011-28)。

作者简介: 汪振炯(1978-), 男, 湖北武汉人, 食品科学与工程博士研究生, 主要从事碳水化合物资源开发与利用研究。

E-mail: wangzhenjiong@gmail.com

\* 通信作者: 顾正彪(1965-), 男, 江苏阜宁人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事碳水化合物资源开发与利用研究。

E-mail: foodstarch@yahoo.cn

**Key words:** starch, wood adhesive, gelatinization pretreatment, bonding characteristics, freeze-thaw stability

我国是世界木材胶粘剂生产大国,其产量排名世界第一,2010年产量达500万吨<sup>[1]</sup>。目前我国木材胶粘剂工业主要生产以石化产品为主要原料的合成高分子类胶粘剂。随着石油资源的日益紧张和人们环保意识的增强,采用可再生、可降解、环保无污染、低成本资源如淀粉等为原料开发高性能的木材胶粘剂受到越来越多研究人员关注<sup>[2-7]</sup>。

作者以蜡质玉米淀粉为原料,与醋酸乙烯酯单体通过接枝共聚反应合成了一种新型淀粉基木材胶粘剂。该工艺制备出的淀粉基木材胶粘剂具有淀粉含量高,粘接性良好,成本低廉,外观乳白等特点<sup>[8,9]</sup>,但是仍然存在粘结强度较差,在低温下易凝沉等不足等缺点。为了改善淀粉胶的综合性能,作者通过在接枝共聚反应前对淀粉进行糊化预处理,研究了糊化预处理对淀粉胶粘性能及耐低温储存性能的影响及糊化预处理提高淀粉胶性能的机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

蜡质玉米淀粉:秦皇岛骊骅淀粉股份有限公司提供;过硫酸铵(AR),十二烷基硫酸钠(AR),醋酸乙烯酯(CP),盐酸(AR),碳酸氢钠(AR):国药集团化学试剂有限公司产品;Brookfield DVII+ pro粘度计:美国Brookfield公司;AR-1000流变仪:美国TA公司产品;Bruker D8 x射线衍射仪:美国Bruker公司产品;万能材料试验机:深圳凯强力公司产品。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 淀粉基木材胶的制备和接枝参数的测定

经糊化预处理的淀粉胶和未经糊化预处理的淀粉胶及其相对应的淀粉接枝共聚物的制备工艺以及相关接枝参数的测定方法参考文献<sup>[9]</sup>进行。

**1.2.2 低温下贮藏稳定性测定** 经糊化预处理的淀粉胶和未经糊化预处理的淀粉胶分别装入50 mL离心管,置于4℃冰箱中贮藏24 h。25℃下静置2 h后用DV-II+Pro型Brookfield粘度计测定粘度变化(转子SC4-29),转速50 s<sup>-1</sup>,测定3 min内的粘度平均值,试样依次经历4~25℃温度循环。

当样品黏度超过30 000 MPa·s后视为失去流动性,停止该循环实验。

**1.2.3 XRD分析** 采用德国Bruker D8-Advance x射线分析仪测试接枝共聚物样品,测试条件为扫描2θ角3~60°,扫描速率0.4°/min,Cu靶Kaλ=0.15406 nm,管压40 kV,管流40 mA。

**1.2.4 时间扫描研究** 将淀粉胶置于AR1000流变仪测定平台,选用40 mm的平板模具和稳态测定程序,平板间距1 mm。刮去平板外多余样品,加上盖板,并涂抹硅油以防止水分蒸发。在线性粘弹区内进行动态时间扫描实验,具体条件为:温度25℃,扫描应变1%,扫描时间4 h,扫描频率0.5 Hz。

## 2 结果与分析

### 2.1 力学性能及接枝参数的研究

糊化预处理对淀粉胶粘接性能和接枝参数的影响见表1。由表1可见,经糊化预处理工艺所制备的淀粉胶的粘接性能较未经糊化预处理工艺制备的淀粉显著提高,干强度由2.82 MPa提高到3.41 MPa,湿强度也从0.72 MPa提高到1.05 MPa。剪切强度的变化表明糊化预处理在干态下将胶的剪切强度提高了20.9%,而在湿态下提高了45.8%,统计分析结果表明,糊化工艺对淀粉胶的粘接性能提高有显著的影响。同样由表1可知,经过糊化预处理之后,接枝率提高了43.5%,而接枝百分率提高了38.8%,证明接枝参数的提高有利于最终产品粘接强度的提高。醋酸乙烯酯在水中有一定的溶解度,而糊化可破坏了淀粉的团粒结构,提高淀粉在水中的溶解度,并使淀粉分子链得到一定程度的伸展,致使淀粉链上羟基更加容易被引发形成接枝活性位点,增加淀粉与单体分子的接触机会,从而提高了接枝反应的效率。其次接枝反应可以削弱原本存在于淀粉分子之间的氢键作用力,并提高了淀粉分子和醋酸乙烯酯分子之间的相容性,从而有助于提高淀粉胶的粘接性能。

### 2.2 乳液稳定性研究

一般来说,乳液稳定性可以利用低温储存-室温解冻循环实验之后乳液的黏度变化来评价。耐冻

融能力比较好的乳液,其在室温条件下贮藏时间相对较长。考虑到淀粉在 4℃ 下最易发生凝沉,因此

采用 4~25℃ 作为冻融循环实验的循环温度。

表 1 糊化预处理对淀粉胶粘接性能和接枝参数的影响

Tab. 1 Effect of gelatinization pretreatment on the bond characteristic and grafted parameter of the grafted starch-based wood adhesive

原料预处理方式	G/%	GE/%	干强度/(MPa)	湿强度/(MPa)
未经糊化预处理	19.3±2.8 <sup>b</sup>	40.5±4.5 <sup>b</sup>	2.82±0.09 <sup>b</sup>	0.72±0.13 <sup>b</sup>
经过糊化预处理	27.7±3.3 <sup>a</sup>	56.2±5.7 <sup>a</sup>	3.41±0.06 <sup>a</sup>	1.05±0.10 <sup>a</sup>

注:在同一列里的平均值(±标准差)所带的不同字母表示差异显著( $p < 0.05$ )

表 2 显示了经过和未经过糊化预处理的淀粉木材胶经 3 次冻融循环后的黏度变化。由表 2 可见,经过冻融循环之后,两种淀粉木材胶的黏度均明显增大。未经糊化预处理的淀粉木材胶 1 次循环之后基本失去流动性,其黏度增加 8.26 Pa·s,而经过糊化预处理的淀粉木材胶黏度的增加程度相对减缓,经过 1 次循环仅增加 4.28 Pa·s,经过 2 次循环以后才失去流动能力。证明糊化预处理可以改善淀粉木材胶体系耐低温储藏的能力。在制备淀粉木材胶的过程中,当接枝反应完毕之后,一般都需要升温除去未反应的单体和引发剂。对于未采用糊化接枝工艺的淀粉木材胶在后升温过程中,其淀粉团粒同样会发生崩解,导致大量未发生接枝反应的原淀粉分子进入体系,而原淀粉分子容易发生回生行为,因此未经糊化预处理的淀粉木材胶稳定性上低于经过糊化预处理的淀粉木材胶。

表 2 经过糊化预处理和未经糊化预处理的淀粉木材胶经过冻融循环后的黏度变化

Tab. 2 Variation of apparent viscosity of starch-based wood adhesive with or without gelatinization pretreatment through freeze-thaw cycles

循环次数	未经糊化预处理的淀粉木材胶黏度/(MPa·s)	经过糊化预处理的淀粉木材胶的黏度/(MPa·s)
0	5.02±0.35	5.56±0.33
1	13.28±1.22	9.84±0.98
2	—	17.52±1.58
3	—	—

注:‘—’表示样品体系黏度超过 30 Pa·s,基本失去流动性。

### 2.3 XRD 衍射分析

X 射线衍射是一种常见的用来研究固体样品的结构变化方法。天然淀粉,未经糊化预处理及经糊化预处理制备的接枝共聚物的 XRD 图谱如图 1 所示。天然蜡质玉米淀粉是一种由结晶区域和无定形区域组成的半结晶材料,在 15°、17°、18°和 23.1°具有 4 个 A 型淀粉的典型结晶衍射峰<sup>[13]</sup>。未经过糊化处理的淀粉接枝共聚物仍然具有 4 个 A 型淀粉的结晶衍射峰,且晶型结构并未发生较大变化,仅峰强有所消弱,证明此时接枝反应主要发生在无定形区,并且单纯的接枝反应无法彻底破坏淀粉的结晶结构。而经过糊化预处理所制备的淀粉接枝共聚物的 4 个衍射峰发生了合并,表明晶相向无定形区转变,其原因可归结为而经过糊化预处理之后,消弱了原本存在于淀粉分子之间的氢键作用力,并破坏了淀粉的结晶结构,导致淀粉的结晶结构向无定形结构转变。相对于结晶区,淀粉无定形区的结构比较疏松,具有较好的渗透性,容易发生化学反应。因此经过糊化预处理后,淀粉无定形区域的增加提高了单体接枝在淀粉分子骨架上的概率,理论上可以提高接枝反应的相关接枝参数,从而提高淀粉胶的粘接性能。结合表 1 中接枝参数 G, GE 在经过糊化预处理之后均有显著提高的结果,可以证明 XRD 分析的推论,即经过糊化工艺处理之后的淀粉接枝共聚物更加消弱了淀粉分子之间的氢键作用,促进了淀粉分子和醋酸乙烯酯单体分子的接枝作用。

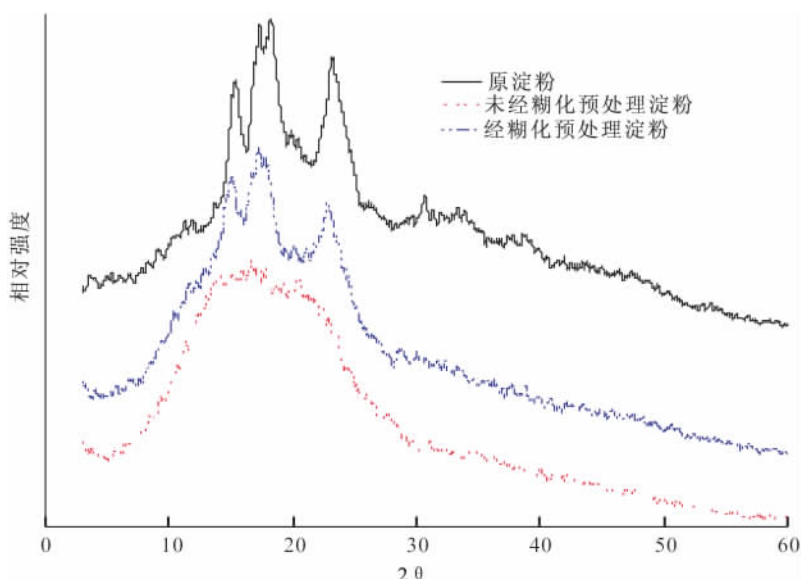


图1 原淀粉, 未经糊化预处理和经糊化预处理的淀粉接枝共聚物的 XRD 图谱

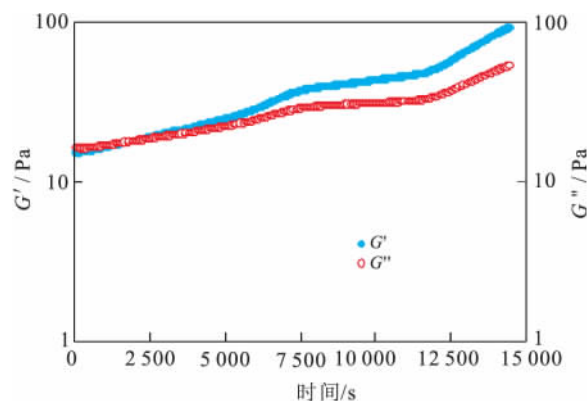
Fig. 1 XRD patterns of waxy corn starch, the grafted copolymer without gelatinization pretreatment and with gelatinization pretreatment

## 2.4 淀粉胶动态流变学特性的研究

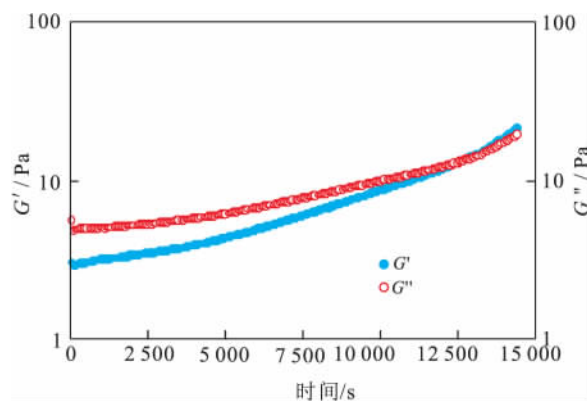
流变学测试对非均相体系的结构变化具有非常敏感的响应,而动态时间扫描常用来监视高分子的网络结构的破坏和重建过程,一般来说,稳定性比较好的样品可以在较长的扫描时间内保持性质的稳定,而稳定性差的样品的性质会随着时间而发生变化。

由图 2(a)可见,未经糊化预处理的淀粉木材胶在 4 h 的时间扫描过程中,储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  均有所增加,但损耗模量增加幅度较慢,而储能模量增加幅度较快,在约 0.5 h 的时候出现储能模量曲线和损耗模量曲线的交叉点(凝胶点,  $G' = G''$ ),之后储能模量逐渐高于损耗模量。该现象证明淀粉木材胶乳液属于不稳定体系,在小幅震荡频率作用下,其原有结构逐步被破坏,由粘性流体逐步向弹性弱凝胶体转变。而由图 2(b)可知,经过糊化预处理的淀粉木材胶在前 3 h 的扫描过程中损耗模量一直高于储能模量,表现出粘性流体状态,呈现出较好的结构稳定性。直到 3.53 h 时才出现凝胶点,之后储能模量逐渐高于损耗模量,由粘性流体逐步向弹性弱凝胶体转变。结合前面的实验结果,可以证明经过糊化预处理之后,淀粉木材胶体系的稳定性得到进一步提高的原因,可归功于糊化预处理促进反应生成更多的淀粉接枝共聚物,有助于降低淀粉与醋酸乙烯酯不相容而导致的相分离行为,从而提高了体系的稳定性,同时也提高了耐

储藏性能。



(a) 未经糊化预处理制备的淀粉木材胶



(b) 经过糊化预处理制备的淀粉木材胶

图2 经过糊化预处理和未经糊化预处理制备的淀粉木材胶的时间扫描曲线

Fig. 2 Dynamic time sweep curve of starch-based wood adhesive



### 3 结 语

淀粉在接枝聚合之前进行糊化预处理可以提高淀粉胶的粘接性能,经过糊化预处理工艺制备的淀粉胶干强度达到 3.41 MPa,而湿强度达到 1.05 MPa。此外,经过糊化预处理之后可以提高淀粉胶

耐低温储藏的能力。共聚物 XRD 图谱和动态扫描实验证明糊化预处理提高淀粉胶性能的机理在于糊化反应削弱了淀粉分子之间的氢键作用力,有利于淀粉和单体之间的接枝反应,提高了反应的接枝参数,其中接枝率达到 27.7%,而接枝效率达到 56.2%,从而改善了淀粉胶的粘接性能及结构稳定性。

### 参考文献(References):

- [1] 钱小瑜. 我国木材胶粘剂行业“十一五”发展趋势[J]. 中国人造板, 2006, 4: 13—15.  
QIAN Xiao-yu. Trends of Chinese wood adhesive industry in the coming 11th Five-year-plan Period[J]. **China Wood-Based Panels**, 2006, 4: 13—15. (in Chinese)
- [2] Imam S H, Gordon S H, Mao L, et al. Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer: characteristics and optimization[J]. **Polymer Degradation and Stability**, 2001, 73(3): 529—533.
- [3] 刘玉环, 阮榕生, 刘成梅, 等. 淀粉基聚酯型耐水性木材胶粘剂[J]. 农业工程学报, 2008, 24(9): 309—312.  
LIU Yu-huan, Roger Ruan, LIU Cheng-mei, et al. Starch based polyester type water resistant wood adhesive[J]. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, 2008, 24(9): 309—312. (in Chinese)
- [4] 李丽霞, 贾富国, 孙培灵, 等. 提高淀粉基木材胶粘剂耐水性的工艺优化[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7): 299—302.  
LI Li-xia, JIA Fu-guo, SUN Pei-ling, et al. Optimization of technology for improving water resistance of starch-based wood adhesive[J]. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, 2009, 25(7): 299—302. (in Chinese)
- [5] 时君友, 顾继友, 涂怀刚, 等. I 型淀粉基 API 木材胶粘剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(4): 21—26.  
SHI Jun-you, GU Ji-you, TU Huai-gang, et al. Study on preparation for I type starch-based API wood adhesives[J]. **China Wood-Based Panels**, 2008, 17(4): 21—26. (in Chinese)
- [6] 吴艳波, 吕成飞, 韩美娜. 淀粉基木材胶粘剂的制备与性能[J]. 化学与粘合, 2008, 6: 9—12.  
WU Yan-bo, LV Cheng-fei and HAN Mei-na. Preparation and properties of starch-based wood adhesive[J]. **Chemistry and Adhesion**, 2008, 6: 9—12. (in Chinese)
- [7] 高振忠, 孙伟圣. 木材用改性淀粉胶粘剂的制备[J]. 林业科学, 2009, 45(7): 106—110.  
GAO Zhen-zhong, SUN Wei-sheng. Preparation of modified cornstarch adhesive for bonding wood[J]. **Scientia Silvae Sinicae**, 2009, 45(7): 106—110. (in Chinese)
- [8] 王嫣, 顾正彪, 洪雁, 等. 淀粉接枝醋酸乙烯酯(VAc)胶粘剂的性能优化[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(6): 25—30.  
WANG Yan, GU Zheng-biao, HONG Yan, et al. Studies on optimization of the properties of grafted copolymer of starch with vinyl Acetate[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2007, 26(6): 25—30. (in Chinese)
- [9] 刘志敏, 顾正彪, 程力, 等. 原淀粉和预处理方法对淀粉基木材胶粘剂性能的影响研究[J]. 食品与生物技术学报, 2009, 28(3): 325—328.  
LIU Zhi-ming, GU Zheng-biao, CHENG Li, et al. The studies of different kinds of starch and preparing ways to the starch-based wood adhesive[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2009, 28(3): 325—328. (in Chinese)
- [10] Goñi I, Gurruchaga M, Valero M, et al. Graft polymerization of acrylic monomers onto starch fractions. I[J]. **Effect of reaction time on grafting methyl methacrylate onto amylose**. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, 1983, 21(8): 2573—2580.
- [11] Gurruchaga M, Goñi I, Valero M, et al. Graft polymerization of acrylic monomers onto starch fractions. II. Effect of reaction time on grafting of methyl methacrylate onto amylopectin[J]. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, 1984, 22(1): 21—24.
- [12] Gom I, Gurruchaga M, Valero Metal. Graft polymerization of acrylic monomers onto starch fractions. I. Effect of reaction time on grafting methy methacrylate onto amylose[J]. **Journal of Polymer Chemistry**, 1983, 21(8): 2573—2580.
- [13] Planchot V, Colonna P, Buleon A. Enzymatic hydrolysis of [alpha]-glucan crystallites[J]. **Carbohydrate Research**, 1997, 298(4): 319—326.