

文章编号:1673-1689(2009)03-0325-04

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

刘志敏, 顾正彪*, 程力, 洪雁, 李兆丰

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用不同原淀粉制备出淀粉基木材胶粘剂, 通过比较发现蜡质玉米淀粉是制备淀粉基木材胶粘剂的最佳原淀粉; 比较了酸解、氧化、酶解 3 种降粘方式对淀粉基木材胶粘剂的粘接性和流动性等性能的影响, 实验表明氧化降粘具有最好的粘接性和流动性; 比较了糊化对接枝共聚反应的影响, 表明糊化有利于接枝共聚反应, 有利于胶性能的提高。

关键词: 淀粉; 木材胶粘剂; 粘接强度

中图分类号: TS 236. 9

文献标识码: A

The Studies of Different Kinds of Starch and Preparing Ways to the Starch-Based Wood Adhesive

LIU Zhi-ming, GU Zheng-biao*, CHENG Li, HONG Yan, LI Zhao-feng

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this manuscript, corn starch-based, tapioca starch-based, potato starch-based, waxy starch-based wood adhesive was compared, and the results indicated that the waxy starch is the most suitable for making starch-based wood adhesive. Furthermore, acid-thinned, oxidized, enzymolysis ways which get high density and low viscosity were compared, and the result shown that oxidized preparing ways can get the highest dry bond strength. Finally, the effect of gelatinization to graft copolymerization was studied and gelatinization before grafting copolymerization can get higher grafting parameters.

Key words: starch, wood adhesive, bond strength

淀粉及其衍生物作为绿色环保的木板胶粘剂具有广阔的发展前景。根据瓦楞纸、木材等产品不同的应用要求, 在制备淀粉胶粘剂过程中对淀粉的处理方法也多种多样^[1-9]。作者以玉米淀粉为原料, 对其进行降粘预处理, 然后进行交联, 接枝共聚复合处理。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^[10-12], 克服了淀粉胶普遍存在的淀粉含量不高, 保质期短, 耐水性差, 干燥速度慢等特点。而这种淀粉基木材胶的流动性, 粘接性, 贮藏性能还有待提高。为了改善淀粉木材胶的这些性能, 可以从淀粉原料和淀粉的预处理两个方面进行研究。预处理方法包括降粘处理和糊化处理两个方面, 由于不同的预处理方式也能影响到后续的接枝共聚反

收稿日期: 2008-05-08

基金项目: 江苏省“六大人才高峰”第四批农业行业省直资助项目(07-G-016)。

* 通讯作者: 顾正彪(1965-), 男, 江苏阜宁人, 工学博士, 教授, 博士生导师, 主要从事淀粉化学研究。Email: food-starch@yahoo. cn

应,这一系列的交互影响改变最终淀粉胶的性能,因此从预处理方面研究淀粉胶性能的改变的同时必须考察对后续接枝共聚反应的影响,从而更好地指导淀粉胶性能的提高。国内卢利明,刘玉环等人^[5-6]采用氧化处理制备淀粉胶粘剂,李煜林比较了酸解淀粉胶和氧化淀粉胶,得出氧化淀粉胶的粘接强度高。梅小峰^[14]等指出糊化和单体的极性有关,但是糊化处理能否改变淀粉胶的粘接性尚不清楚。因此,作者从上述几个方面出发,选取了适合制备流动性好、粘接性强的淀粉基木材胶粘剂的原淀粉和预处理手段。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玉米淀粉,蜡质玉米淀粉:山东诸城兴贸玉米开发有限公司提供;木薯淀粉:广西武鸣县文育淀粉厂提供;马铃薯淀粉:核工业武威阿尔法淀粉厂提供;过硫酸铵(AR),醋酸乙酯(CP):国药集团化学试剂有限公司产品;电子材料试验机:深圳凯强利试验仪器有限公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 接枝淀粉的制备及接枝参数的测定

1) 蜡质玉米淀粉未糊化接枝醋酸乙酯共聚物的制备 在装有搅拌机、回流冷凝器的四颈烧瓶中,将一定量的蜡质玉米淀粉与 0.5 mol/L 的盐酸配制成淀粉乳,在 60 ℃ 下酸解一段时间后,升温至 70 ℃,调 pH 为 4,加入引发剂过硫酸铵,预引发后开始滴加醋酸乙酯,进行接枝共聚反应。反应结束后,加入 2 mL 质量分数为 1% 的对苯二酚溶液(阻聚剂);反应物冷却至室温后加入 30 mL 体积分数 95% 的乙醇作为沉淀剂,用 NaOH 溶液调节反应液的 pH 为 7 左右;再用冰水混合物冷却反应液至 5 ℃ 左右,产物经 4 500 r/min 离心 20 min 后得到接枝共聚物粗产品,干燥后即可得到成品。

2) 蜡质玉米淀粉糊化后接枝醋酸乙酯共聚物的制备 将蜡质玉米淀粉乳按上法酸解处理,然后升温糊化 30 min,进行接枝共聚反应及后续处理,经过离心干燥处理得到糊化接枝淀粉。

3) 接枝产物的提纯 称取 5 g 粗接枝共聚物(精确至 0.001 g),置于与索氏提取器大小相适应的套袋内,将套袋装入索氏提取器中,用 100 mL 丙酮抽提 24~48 h 除去均聚物,回流温度为 70 ℃ 左右。抽提结束后,取出接枝共聚物,放入真空干燥箱中,于 40 ℃ 下干燥至恒重,得到纯接枝共聚物,用分析天平称其重量 W_2 。

万方数据

4) 接枝参数的测定 称取 1.5 g 纯淀粉接枝共聚物于三颈瓶中,加入 80 mL 浓度为 1.0 mol/L 的盐酸溶液,于 90 ℃ 下回流 0.5 h 左右,用滴管吸取少量含有固体颗粒的溶液,用碘液检测是否变蓝,若不变蓝,则水解完全,反之要继续水解,直至溶液遇碘不变色。水解结束后,取下三颈瓶于冰水中冷却,三颈瓶中有絮状沉淀出现。将溶液倒入布氏漏斗中抽滤,并将沉淀物洗至中性,将抽滤所得沉淀于 40 ℃ 干燥至恒重,得到接枝支链,用分析天平称其质量 W_3 ,按下式得到相应接枝参数^[13]。

$$G = \frac{W_3}{W_2} \times 100\%;$$

$$GE = \frac{W_3}{(W_3 + W_4)} \times 100\%;$$

$$CE = \frac{(W_3 + W_4)}{W_1} \times 100\%;$$

$$H = \frac{W_4}{(W_2 + W_4)} \times 100\%$$

式中:G 为接枝百分率;GE 为接枝效率;CE 为单体转化率;H 为均聚物含量; W_1 为单体质量(g); W_2 为淀粉接枝共聚物绝干质量(g); W_3 为接枝支链绝干质量(g), W_4 为均聚物绝干质量(g)。

1.2.2 胶粘剂压缩剪切强度的测定 采用含水率 12% 以下,密度大于 0.5 g/cm³ 的桦木边材做试片材料,交接面积为 25 mm×25 mm,涂胶量为 100 g/m²。交接面施以 0.49~0.98 MPa 的压力 24 h,解除压力在同样环境条件下放置 48 h 后备用。粘接后的木材采用电子材料试验机进行压缩剪切实验。湿强度的测定方法是先将粘接后的木材在 30 ℃ 的水中浸泡 3 h,于 30 ℃ 烘箱中放置 48 h 烘干,然后进行压缩剪切试验。计算公式如下

$$\sigma = P/A$$

其中: σ 为压缩剪切强度,(MPa);P 为试样断裂时的最大载荷,(N);A 为交接部分的面积,(mm²)。

1.2.3 淀粉基木材胶粘剂的制备 在装有搅拌机、回流冷凝器的四口烧瓶中,将原淀粉配成一定浓度的淀粉乳,经过相应的预处理后,将温度调为 70 ℃,调 pH 为 4,然后加入引发剂过硫酸铵,预引发一段时间后,开始滴加醋酸乙酯单体,接枝共聚反应一段时间后,添加聚乙烯醇和硼砂等助剂,保温一段时间后,降温至 50 ℃,添加甘油和磷酸三丁酯,搅拌 30 min,出料。

2 结果与讨论

2.1 不同原淀粉对淀粉基木材胶粘剂性能的影响

为了比较不同原淀粉对产品性质的影响,预处

理方法都采用酸解降粘后,不进行糊化的预处理方式。不同种类的原淀粉具有不同的粘度,为了制备高浓低粘度的淀粉,必须根据不同原淀粉的粘度来确定预处理酸解反应的时间。实验表明,玉米淀粉、木薯淀粉酸解 1 h,马铃薯淀粉酸解 2 h,蜡质玉米淀粉酸解 0.25 h,达到了高浓低粘的水平,用于制备淀粉基木材胶粘剂。

不同淀粉种类的淀粉基木材胶的性能比较见表 1。流动性是淀粉基木材胶粘剂的一个非常重要的指标,从表 1 可见蜡质玉米淀粉胶流动性好于其他种类的淀粉胶,其原因是蜡质玉米淀粉为支链淀粉,具有很好的抗凝沉性能,而其他种类的淀粉由于含有直链淀粉,放置一段时间后都会有明显的凝沉现象,从而使产品失去流动性。在湿强度方面,蜡质玉米淀粉胶的最高,这和它有利于接枝共聚有关,从表中看出蜡质玉米淀粉的接枝百分率和接枝效率高于其他种类的淀粉,接枝支链聚醋酸乙烯酯的增加,可以减少粘接面受水的破坏作用,这可能是导致蜡质玉米淀粉的湿强度明显高于其他淀粉的主要原因。

表 1 不同原淀粉对淀粉基木材胶粘剂的影响
Tab.1 Effect of different kinds of starch on starch-based wood adhesive

胶种类	干强度/ MPa	湿强度/ MPa	流动性	G/ %	GE/ %
玉米淀粉胶	5.512	2.863	差	26.24	45.95
木薯淀粉胶	4.135	2.334	差	22.71	39.87
马铃薯淀粉胶	3.390	2.228	差	20.96	38.75
蜡质玉米淀粉胶	4.220	2.965	好	33.81	53.08

在胶的贮藏稳定性方面,比较了密封保藏一个月前后的胶的压缩剪切干强度和压缩剪切湿强度,实验结果见表 2。每种淀粉胶的粘接强度都有一定程度的下降,这可能和淀粉的凝沉性能有关。玉米淀粉干强度虽然最高,在贮藏一个月后产品的干强度由 5.512 MPa 下降为 2.248 MPa,下降值为 3.264 MPa,湿强度由 2.863 MPa 下降到 1.163 MPa,下降值为 1.250 MPa,而蜡质玉米淀粉胶由于老化回生最小,干强度由 4.220 MPa 下降到 2.853 MPa,下降值为 1.367 MPa,湿强度下降值为 0.897 MPa,都明显少于玉米淀粉胶。

2.2 预处理方式对淀粉基木材胶粘剂性质的影响

在制备淀粉基木材胶粘剂过程中,接枝共聚前对淀粉的降粘处理,以及糊化等统称为预处理方式,这些预处理方式会对接枝共聚反应产生不同的影响,并最终影响胶粘剂的性质。

万方数据

表 2 不同原淀粉对淀粉基木材胶粘剂的贮藏稳定性的影响
Tab.2 Effect of different kinds of starch on storage property of starch-based wood adhesive

胶种类	贮藏前		贮藏后	
	干强度/ MPa	湿强度/ MPa	干强度/ MPa	湿强度/ MPa
玉米淀粉胶	5.512	2.863	2.248	1.613
木薯淀粉胶	4.135	2.334	2.156	1.184
马铃薯淀粉胶	3.390	2.228	2.259	1.122
蜡质玉米淀粉胶	4.220	2.965	2.853	2.068

2.2.1 不同降粘方式对淀粉基木材胶性能的影响

为了提高固形物中淀粉的用量,对淀粉进行降粘处理,降粘方式同时还影响到最终产品的流动性,粘接强度等性能。以蜡质玉米淀粉为原淀粉,比较了酸解、氧化、酶解 3 种不同降粘方式,实验结果见表 3。在流动性方面,酸解和酶解处理后制备出的淀粉胶粘剂流动性差,主要原因可能和降粘处理后淀粉溶液中组分相对分子质量的分布有关;氧化降粘后提高了淀粉中羧基的含量,有利于淀粉抗凝沉性能的提高,所以氧化降粘后胶能保持很好的流动性。干强度方面经氧化降粘处理后胶的剪切干强度最大,原因可能是氧化不但能够起到降低粘度的作用,而且生成的羧基有利于木材纤维素之间的粘接,从而提高胶粘剂的剪切干强度。3 种降粘方式对胶的湿强度影响不大。

表 3 不同降粘方式对淀粉基木材胶性能的影响
Tab.3 Effect of ways of lowering viscosity on starch-based wood adhesive

降粘方式	干强度/ MPa	湿强度/ MPa	颜色	流动性
酶解	4.820	2.865	乳白色	差
酸解	4.220	2.965	乳白色	差
氧化	5.401	2.961	浅黄色	好

2.2.2 糊化对淀粉基木材胶性能的影响 接枝共聚反应前是否对淀粉进行糊化,会影响到接枝参数,从而最终影响淀粉胶的粘接强度。从表 4 看出,糊化后进行接枝共聚反应的淀粉胶的干强度和湿强度都要高于未糊化进行接枝共聚反应的淀粉胶,原因可能是该反应体系中糊化有利于接枝反应的进行,接枝参数的提高有利于最终产品粘接强度的提高,糊化对接枝参数的影响见表 5。梅小峰^[14]等指出糊化是否对接枝有利,和单体的极性有关,对于疏水性单体,在水中有逃离水相在界面吸附的特性,因此对于未糊化淀粉接枝时,疏水性单体倾向于在水-淀粉颗粒界面,此界面正好是已被引发剂引发的富含淀粉大分子的自由基界面,同时,糊化后淀粉会有一定程度的老化,导致淀粉分子之间大量的链缠结,从而减少了淀粉与单体

的接触机会。本实验得出的结论正好相反,从表5看出,对于蜡质玉米淀粉的接枝共聚反应,糊化作用明显有利于接枝反应,原因包括以下两个方面,由于采用的是蜡质玉米淀粉,糊化后蜡质玉米淀粉老化的程度低,淀粉分子之间的链缠结程度低,另外糊化破坏了淀粉的团粒结构,增加了淀粉在水中的溶解度,这些因素都有利于淀粉接枝位点的增加,有利于淀粉与单体之间的接枝。

表4 糊化对淀粉基木材胶粘接强度的影响

Tab. 4 Effect of gelatinization on the bond strength of starch-based wood adhesive

接枝方式	干强度/MPa	湿强度/MPa
未糊化	4.220	2.965
糊化	4.869	3.244

通过大量的实验,表明在接枝共聚前采用过硫酸铵在碱性条件下高温氧化的预处理方式,即对淀粉原料进行氧化处理的同时也进行了有效的糊化,是一种

制备淀粉基木材胶粘剂很好的预处理方法^[15]。

表5 糊化对接枝共聚反应的影响

Tab. 5 Effect of gelatinization on grafting copolymerization

接枝方式	G/%	GE/%	C/%	H/%
未糊化	18.13	39.65	64.52	21.62
糊化	29.88	60.83	77.56	16.14

3 结 语

在玉米、蜡质玉米、木薯、马铃薯4种淀粉原料中,蜡质玉米淀粉最适合于淀粉基木材胶粘剂,成品胶不但具有很好的流动性,较高的湿强度,而且有利于进行后续的接枝共聚反应。通过比较3种降粘方式,实验表明氧化作用不但能够有效的降低淀粉的粘度,而且能够有效的提高胶粘剂的粘接性能。因此,最终的预处理方式采用过硫酸铵在高温下氧化淀粉,即保证了淀粉的充分糊化,同时对淀粉起到了很好的氧化作用。

参考文献(References):

- [1] 韩美娜,吴艳波,吕成飞. 正交设计在淀粉基木材胶黏剂中的应用[J]. 化学与黏合, 2007, 29(2): 143-145.
HAN Mei-na, WU Yan-bo, LV Cheng-fei. Application of orthogonal design in starch-based wood adhesives[J]. CHEMISTRY AND ADHESIVES, 2007, 29(2): 143-15 (in Chinese)
- [2] 王俊丽,扶雄,黄强,等. 淀粉基木板胶粘剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(1): 45-48.
WANG Jun-li, FU Xiong, HUANG Qiang, et al. Research progress of starch based wood adhesives[J]. Chinese Adhesives, 2006, 15(1): 45-48 (in Chinese)
- [3] 林巧佳,刘景宏,杨桂娣. 高性能淀粉胶制备机理的研究[J]. 福建林学院学报, 2004, 24(2): 101-106.
LING Qiao-jia, LIU Jing-hong, YA Gui-di. Research of starch based wood adhesive of high quality[J]. Journal of Fujian Wood School, 2004, 24(2): 101-106. (in Chinese)
- [4] 莫元烈. 阳离子支链淀粉木材胶粘剂及制备方法[P]. CN: 1982395, 2005-2-12.
- [5] 卢利明. 胶合板用淀粉胶的研制[D]. 南京: 南京林业大学, 2006.
- [6] 刘玉环. 生物质转化新型无甲醛木材胶粘剂研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2006.
- [7] Syed H I, Sherald H G, Li Jun-mao, et al. Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer: characteristics and optimization[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, (73): 529-533.
- [8] 刘光远. 利用玉米淀粉生产耐水性无臭胶粘剂的研究[J]. 林产工业, 1999, 26(6): 13-16.
LIU Guang-Yuan. Research of Water-resist Adhesive in corn starch[J]. Wood Industry, 1999 26(6): 13-16. (in Chinese)
- [9] 张玉龙, 李长德, 张振英, 等. 淀粉胶粘剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [10] 李兆丰, 顾正彪. 酸解氧化淀粉的制备与性质研究[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(2): 14-17.
LI Zhao-feng, GU Zheng-biao. Research on the preparation and properties of acid-thinned and oxidized starch[J]. Food and Fermentation Industries, 2005, 31(2): 14-17. (in Chinese)
- [11] 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)
- [12] 王燭. 耐水淀粉基木材胶粘剂的制备及性能优化[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
- [13] 李和平. 自交联型淀粉接枝共聚物的合成与动力学研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2002.
- [14] 梅小峰. 糊化淀粉的接枝共聚及应用研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.
- [15] 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 on- to acid-thinned and oxidized starch (II) [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2005, 24(6): 24-28. (in Chinese)

(责任编辑: 朱明)