

我国淀粉基木材胶黏剂的研究与应用

何泽森, 孙 瑾, 樊 奇, 王志男, 高振忠

(华南农业大学材料与能源学院, 广东广州 510642)

摘要: 回顾近年来淀粉及其衍生物在木材胶黏剂中的应用, 重点介绍氧化淀粉、酯化淀粉、接枝共聚淀粉应用于木材胶黏剂的原理及工艺, 及其对胶黏剂性能的影响, 分析不同工艺的优缺点及应用前景, 探讨淀粉及其衍生物木材胶黏剂的发展趋势。

关键词: 木材工业; 淀粉基; 衍生物; 胶黏剂; 改性

中图分类号: TQ432.2; TS62

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654 (2017) 01-0032-05

Research and Application of Starch-based Wood Adhesive in China

HE Ze-sen, SUN Jin, FAN Qi, WANG Zhi-nan, GAO Zhen-zhong

(College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, Guangdong, China)

Abstract: Starch is a renewable natural polymer material which is synthesized by photosynthesis. The principles, processes and effects on performance of starch-based wood adhesives, such as oxidized starch, esterified starch and graft copolymer starch are presented. The application possibilities, advantages and disadvantages of these processes are analyzed.

Key words: wood industry; starch; derivatives; adhesive; modification

近年来, 我国人造板产量逐年增长, 2014 年产量已超过 3 亿 m^3 ^[1], 成为世界人造板生产、消费和进出口贸易第一大国^[2]。我国木材工业胶黏剂用量占全国胶黏剂总用量的 75%, 而 90% 的木材工业胶黏剂用于人造板生产^[3]。随着石油资源枯竭和人们环保意识增强, 利用可再生资源制备环境友好型胶黏剂, 成为国内学者近年来研究的热点。

淀粉是一种产量高、来源广、价格低的天然高分子材料, 同时又具有凝胶性、增稠作用、能够成膜等特性, 因此一直广泛应用于加工工业^[4-5]。但是, 淀粉的粘接性能无法满足人造板的强度要求, 且因含有大量羟基, 导致其耐水性和流动性较差, 严重阻碍淀粉胶在木材工业领域中的应用^[6]。因此, 对淀

粉进行改性, 利用淀粉及其衍生物开发新型木材胶黏剂, 是淀粉基胶黏剂在木材工业推广应用的必要途径。

按照不同改性方法, 淀粉胶的原料主要分为原淀粉、氧化淀粉、酯化淀粉、接枝共聚淀粉四类。笔者总结此四类淀粉基木材胶黏剂的研究进展, 旨在为淀粉基木材胶黏剂的制备与应用研究提供参考。

1 原淀粉

将未经处理的原淀粉与脲醛树脂 (UF) 胶黏剂共聚, 可以达到降低游离甲醛含量的目的。利用有机膨脹土的吸附性, 和玉米淀粉活性基团制成改性剂, 参与“碱-酸-碱”的 UF 树脂合成过程, 在缩成阶段加入 10% (以尿素质量计) 的有机膨脹土与淀粉混合物 (质量比 6:4) 作为改性剂, 所制备的胶黏剂游离甲醛含量仅 0.0742%^[7]。

收稿日期: 2016-06-14; 修改日期: 2016-12-02

作者简介: 何泽森 (1991—), 男, 华南农业大学硕士研究生。

责任作者: 高振忠, 男, 华南农业大学教授, 博士。

淀粉中的羟基可交联成键,也可以与单板上的羟基相互作用,均有利于提高胶合强度,有效地降低游离甲醛含量。

以玉米淀粉和尿素甲醛共建合成体系的研究发现:淀粉的加入,有利于树脂固化成网状结构,因此,在一定范围内随着淀粉用量的增加,胶黏剂的黏度增大,固化时间先延长后缩短^[8]。

添加原淀粉制备木材胶黏剂的优点是无需对淀粉进行处理,直接添加即可,工艺简单;但由于淀粉分子不能较好地与甲醛、尿素发生反应,更多的只是物理溶解,对提高胶合强度和降低游离甲醛含量的效果不显著,加上淀粉引入的极性基团会降低胶黏剂的耐水性,所以,近年来相关研究逐渐减少,市场上也鲜有此类产品。

2 氧化淀粉

相比于原淀粉,化学改性淀粉因具有优越的物理、化学特性,而拓宽了淀粉的应用范围^[9]。氧化改性是利用化学改性手段,将淀粉分子链上 C₂、C₃、C₆ 上的羟基,氧化成羰基和羧基^[9]。在氧化剂作用下,淀粉分子链上的糖苷键发生断裂使淀粉降解,同时使淀粉分子间氢键的结合能力减弱,导致淀粉胶的黏度下降,耐水性和流动性等性能提高^[10]。

常见的淀粉氧化剂有过硫酸盐、过氧化氢、高碘酸盐等。

过硫酸盐不仅具有氧化性,也是一类常见的引发剂。过硫酸盐可以使淀粉分子链发生断裂,使其分子量降低,同时能将部分羟基氧化为羧基或者羰基,增加氧化淀粉的反应活性。

用过硫酸铵先将淀粉酸解氧化,进而制备淀粉基水性异氰酸酯胶。先以 45 g 酸解氧化淀粉,与 3% (以淀粉干基质量计) 的丁苯胶、质量分数为 10% 的聚乙烯醇制备淀粉基异氰酸酯 API 胶黏剂的主剂,异氰酸酯添加量为主剂质量的 18% 时,制得的胶黏剂性能优良,所压制的胶合木达到 LY/T 1601-2002 《水基聚合物-异氰酸酯木材胶黏剂》中 I 型 I 类胶黏剂要求^[11]。

用过硫酸钾在 50 ℃ 条件下对聚乙烯醇氧化 30 min,继而加入氯酸钠和淀粉进行氧化。在一定条件下,以硼砂作为交联剂,使聚乙烯醇与淀粉进行交

联,可以制成无甲醛的改性聚乙烯醇/淀粉胶黏剂。当淀粉的质量分数在 30%~40%,过硫酸钾的用量 0.13~0.14 g,次氯酸钠的用量 2.0~2.5 g 时,合成的胶黏剂可达到最优粘接性能,胶合强度达到 4.86 MPa^[12];但聚乙烯醇是水溶性高聚物,淀粉中亦含有大量亲水基团,试验未对该合成胶黏剂的耐水性进行探究。

不同的氧化剂以及主剂所制备的胶黏剂性能各异,淀粉的氧化时间以及氧化后与其他胶黏剂原料的交联程度,对最终合成胶黏剂的性能都有显著的影响。

傅里叶红外光谱表征分析可以证明氧化淀粉确实可与脲醛树脂发生交联反应,并通过正交试验提出最佳工艺为:淀粉氧化 3 h,甲醛与尿素的量比 1.2:1,氧化淀粉添加量占尿素和甲醛总质量的 10%,交联时间 60 min,合成胶的耐水性与未添加氧化淀粉的脲醛胶相比明显提高,游离甲醛含量小于 0.09%,胶合强度达 1.48 MPa^[13]。

淀粉被过氧化氢氧化后,还可以与丙烯酰胺发生共聚反应,以此制得的胶黏剂主剂具有较好的干胶合强度;为了提高其湿胶合强度,可以引入疏水基团,如经封闭处理的甲苯二异氰酸酯,进行改性。广西科技大学以此方法制得的主剂干胶合强度达到 10.20 MPa,改性处理后湿胶合强度从 1.53 MPa 提高到 6.16 MPa^[14]。

氧化淀粉的化学活性较低,因此常用作改性剂而非主剂使用。但经过高碘酸处理后,淀粉被氧化成双醛淀粉。双醛淀粉的主要结构为水合半醛醇和分子内及分子间的半缩醛,常被用作含醛物料进行反应。

利用高碘酸钠制备双醛淀粉后,与尿素进行缩合反应制成的木材用胶黏剂,胶合性能良好^[15]。应用该法制得双醛淀粉后,滤液中的 NaIO₃ 与碱性次氯酸反应,生成不溶性的 Na₃H₂IO₆,再与 H₂SO₄ 反应生成高碘酸循环利用,不需要采用高耗能的电分解过程。

为得到性能优越的胶黏剂,氧化淀粉一般还需与其他物质或单体进一步反应,制得淀粉基木材工业胶黏剂。不同反应类型的单体,所制得的胶黏剂性能各异,如表 1 所示。

表1 几种接枝改性氧化淀粉胶黏剂的性能指标

Tab.1 Properties of several modified oxidized starch adhesives

原料	改性剂	参照标准	性能指标
氧化淀粉	聚乙烯醇	GB/T 5849-2006	湿胶合强度 1~1.25 MPa ^[16]
高碘酸钠氧化的 木薯淀粉	聚乙烯醇	GB/T 9846-2004	湿胶合强度 2.4 MPa ^[17] 干胶合强度 3.0 MPa
双氧水氧化的 木薯淀粉	乙酸乙烯酯	HG/T 2727-2010	湿胶合强度 1.26 MPa ^[18] 干胶合强度 3.25 MPa

综合近几年国内学者的研究来看,氧化改性是对淀粉进行化学改性的有效手段之一。不同氧化剂制备的淀粉基木工胶的性能对比发现,使用高碘酸盐和高碘酸氧化剂的效果良好,淀粉分子中羟基被氧化成醛基后,将提高淀粉的疏水性,同时也抑制淀粉的重结晶。但由于高碘酸价格较高,通过其制成的双醛淀粉胶受成本因素影响,至今未实现工业化生产。

提高淀粉的氧化程度,尤其是高浓度淀粉溶液的氧化程度、降低成本、简化工艺,将是未来氧化淀粉胶黏剂的研究重点。

为使氧化淀粉的加入不影响合成胶黏剂的固体含量和性能,氧化淀粉溶液一般需要经过抽滤、洗涤、干燥、研磨等过程,得到固体氧化淀粉,使得合成工艺更加复杂。同时,淀粉的氧化时间较长并需要一定的反应温度,增加了能耗,这些因素均限制了氧化淀粉胶黏剂的产业化。

3 酯化淀粉

酯化可以通过引入新的疏水基团,从而提高淀粉的疏水性。淀粉在酯化过程当中,酯化剂与淀粉中羟基发生反应,生成新的官能团,从而提高淀粉胶的粘接性能和贮存性。常用酯化剂包括二元酸和二元酸酐。

二元酸是一种良好的酯化剂。酒石酸可对淀粉进行酯化处理制备淀粉胶黏剂,同时异氰酸酯也是一种常见的酯化淀粉胶黏剂的改性剂,具有很强的反应活性,能够与具有活性氢的基团发生,例如羟基、氨基、氨基甲酸酯、尿素、羧基、酰胺等,对

胶黏剂的胶合强度、耐水性、有害物质释放将有明显的改善。用酒石酸处理的酯化淀粉与聚乙烯醇合成可制备胶黏剂的性能较佳;再用少量异氰酸酯对固体含量为50%的酯化淀粉胶进行改性,压制的胶合板胶合强度显著提高,达到GB/T 9846-2004《胶合板》II类胶合板指标^[19]。

用含羧基的橡胶胶乳与含羟基的酯化淀粉进行共聚,可以减少亲水基团,作为异氰酸酯胶黏剂的主剂;用亚硫酸氢钠对-NCO进行封闭处理,防止水或其他活性物质与异氰酸酯基发生作用,保证异氰酸酯基更好地与酯化淀粉发生交联反应,制成双组份的无醛胶黏剂。用此种双组份无醛胶压制的实木复合地板、细木工板、胶合板和集成材,其性能指标均达到相关标准要求;特别是甲醛释放量,均达到了日本JAS标准要求的零甲醛级水平,而成本仅为同类进口胶黏剂的一半。证明了此酯化玉米淀粉改性异氰酸酯胶用于热压和冷压生产的可行性,经济效益显著^[20]。

顺丁烯二酸酐可将木薯淀粉酯化,使酯化淀粉与改性聚乙烯醇及苯丙乳液混合制成的胶黏剂性能较好。由于聚乙烯醇与淀粉均含有大量的亲水基团,单纯混合聚乙烯醇与淀粉胶并不能提高其性能,只有通过交联、接枝、表面修饰等一系列改性,才能够使其组分相容性、胶合强度、耐水等性能提高。

通过扫描电镜观察发现,改性PVA与酯化淀粉和苯丙乳复配的胶黏剂表面平整,连成网状形貌,各组分之间紧密地交织在一起,没有出现明显的分离现象;另外木薯淀粉在酯化过程中,淀粉颗粒粒度变小,比表面积增大,疏水性变好。

当改性聚乙烯醇、酯化淀粉、苯丙乳液与引发剂的质量比为75:15:12:2时,所合成的胶黏剂性能最优,用此胶制备胶合板,干胶合强度达到3.28 MPa,湿胶合强度达到1.93 MPa;而改性聚乙烯醇胶制备的胶合板,干强度为2.23 MPa,湿胶合强度为1.60 MPa^[21]。可见改性聚乙烯醇、酯化淀粉、苯丙乳液复配制备的胶黏剂性能较好。

酯化淀粉也可用于对其他胶黏剂进行改性。例如以高取代度乙酰淀粉改性聚醋酸乙烯酯乳液,作为异氰酸酯胶的主剂。高取代度乙酰淀粉偏光十字消失,这是由于酯化反应首先在无定形区发生,进

而与结晶区羟基作用,随着取代度增加,羟基减少,结晶结构被逐渐破坏。当高取代度乙酰淀粉取代度为2.5,质量分数为30%时,异氰酸酯胶主剂的湿胶合强度最好;压制的三层杨木胶合板胶合强度满足GB/T 9846-2004 要求,甲醛释放量达到GB/T 9846-2004 中E₀级要求^[22]。

通过近几年国内学者的研究开发,酯化淀粉胶黏剂性能有了很大提高,改善了淀粉胶黏剂易凝沉的缺陷;单纯的酯化淀粉胶黏剂不足以制成满足木材工业要求的胶黏剂,必须与其他组分共混,进一步发生接枝反应或交联反应等,才能获得性能优良的木材工业用淀粉胶。但是某些酯化淀粉胶的改性剂价格昂贵,限制了其在实际生产上的推广应用。

4 接枝共聚淀粉

将合成高分子接枝共聚到淀粉分子链上,是一种提高淀粉胶黏剂胶接性能的有效方法。通过相应物理或者化学方法,使烯烃类单体与淀粉分子发生接枝共聚,从而形成接枝共聚淀粉。

改性淀粉胶黏剂的性能不但与引入单体的类型密切相关,而且与接枝频率、接枝反应率等也密切相关。典型通过接枝共聚制备的淀粉胶的主要性能指标,列于表2。

表2 几种接枝共聚淀粉胶黏剂性能

Tab.2 Properties of graft copolymer starch adhesives

原料	单体	参照标准	胶合强度/MPa
氧化淀粉	丙烯酸乙酯	GB/T 14074.9-2006	7.8
		GB/T 14074.10-2006	储存期 200d ^[23]
木薯淀粉	醋酸乙烯酯	HG/T 2727-2010	干状 6.67 ^[24]
			湿状 3.35
淀粉	丙烯酰胺	GB/T 9846-2004	1.44 ^[25]

用烯基酸酐对玉米淀粉进行预处理,再与丙烯酰胺进行接枝共聚,可制备出一种可交联淀粉胶黏剂,在中密度纤维板的热压过程中,这种淀粉胶黏剂(添加量为尿素质量的5%)能和脲醛树脂胶黏剂发生交联反应,两者的交联密度显著提高,胶合强度获得显著提升;同时,添加此淀粉胶黏剂,使UF树脂胶用量减少14%以上,使每m³中密度纤维板成本减少10元^[26]。

由于淀粉分子量较大,淀粉溶液随温度升高会发生溶胀糊化的现象,造成胶黏剂黏度过高,而 α

淀粉酶能够专一性地水解淀粉内部的 α -1,4-糖苷键,使淀粉分子链断裂,分子量减小,增强胶液流动性;而且酶解法具有反应条件温和环保的优势。淀粉分子链碳碳键断裂之后,产生的初级自由基与烯烃单体接枝共聚之后,对淀粉胶的性能具有较大改善。以 α 淀粉酶对玉米淀粉进行酶解,使酶解淀粉与醋酸乙烯酯进行接枝共聚反应,制得了性能较优的淀粉胶黏剂^[27]。淀粉酶解程度对其进一步氧化、酯化、接枝的影响,越来越受到关注。

淀粉与乙烯基偶联处理后,淀粉羟基含量减少,与有机硅接枝后引入的硅氧键可提高胶黏剂的耐水性。用乙烯基三硅烷与糊化淀粉接枝制备有机硅接枝淀粉的研究表明,乳化后加入醋酸乙烯酯、丙烯酸酯和丙烯酸等单体接枝共聚,制得的胶黏剂固体含量低于市面销售白乳胶,但各项性能指标均优于市售白乳胶^[28]。

对比近几年对接枝共聚淀粉制备木工胶的研究,在引入单体发生接枝共聚反应之前,需对淀粉进行氧化、酶解、接枝或糊化等预处理,工艺过程比较复杂。通过接枝共聚反应,提高胶黏剂胶合强度的同时,还要考虑胶的耐水性。适当引入疏水基团,有效控制反应进程,以达到适宜的接枝率,应成为接枝共聚淀粉的研究重点。

5 展望

为了获得性能更好的胶黏剂,通常需要对淀粉进行两种或多种改性手段。例如:将淀粉分子中羟基氧化成羧基或醛基,再进一步接枝或桥接。淀粉分子羟基提供了大量的活性基团,同时也带来了亲水性过强的弊端;淀粉分子加热到一定温度后,随着一些化学键断裂,会导致结晶区破坏,大量吸水,使乳液黏度过高。在实验室条件下,虽然某些淀粉基胶黏剂的胶合性能达到了相关标准要求,但由于淀粉基木工胶工艺复杂、成本高、耐水性差、固化时间过长、热压温度过高等缺陷,并未在实际生产中获得有效的利用。

从目前研究来看,国内学者们已不局限于单纯的物理添加来制备淀粉胶黏剂,而是更多地采用化学手段进行淀粉改性,获得性能更好的淀粉胶黏剂。化学改性虽然能够提高淀粉基木材胶黏剂的粘接性

能,但也带来了一些问题。例如使工艺复杂化,改性剂与辅剂的加入增加了胶黏剂成本,引入的单体毒性剧烈。

虽然无甲醛的胶黏剂在人造板市场份额还相对较少,但随着消费者的环保意识的增强,人们越来越关注人造板的甲醛释放量。利用低成本的淀粉开发低醛或无醛胶黏剂具有重要的应用意义,未来研究着重在以下几个方面开展:

1) 根据木材胶黏剂特点,提高淀粉胶的耐水性和防霉性能;

2) 优化合成工艺,减少淀粉预处理过程的能耗和工序步骤,使其能够在实际生产中,降低成本,保持淀粉胶的价格优势;

3) 提高淀粉基木材胶的固体含量和固化速度,以减少人造板热压时间,提高人造板热压效率;

4) 研究淀粉分子羟基的转化和利用,提高其反应活性;

5) 提高淀粉基木材胶的稳定性,延长储存期;

6) 强化用物理方法对淀粉改性的相关研究,探究微波法、球磨法、 γ 射线法等物理方法进行淀粉预处理;

7) 精确地控制反应进程,提高目标产物的生成效率。

淀粉作为植物通过光合作用而产生的天然高分子,具有产量高、可再生、来源广、无毒无污染的特点,利用其开发环保型木材用胶黏剂,促进我国木材工业的健康可持续发展。

参考文献:

- [1] 2014 我国人造板产量呈现增长[J]. 木材工业, 2015, 29 (3): 58.
- [2] 钱小瑜. 我国人造板进出口贸易问题分析[J]. 中国人造板, 2015(03): 20-25.
- [3] 张忠涛, 肖小兵. 我国木材工业用胶黏剂“十一五”发展现状[J]. 林产工业, 2012(06): 3-6.
- [4] Ačkar Đ, Babić J, Jozinović A, et al. Starch Modification by Organic Acids and Their Derivatives: A Review[J]. Molecules, 2015, 20(10): 19554-19570.
- [5] 廖丽莎, 刘宏生, 刘兴训, 等. 淀粉的微观结构与加工过程中相变研究进展[J]. 高分子学报, 2014(06): 761-773.
- [6] Qiao Z, Gu J, Lv S, et al.. Preparation and properties of isocyanate prepolymer/corn starch adhesive[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2015, 29(13): 1368-1381.
- [7] 张海燕, 赵壮志, 马晓伟, 等. 有机膨润土-玉米淀粉改性脲醛树脂合成工艺研究[J]. 山东化工, 2015(04): 1-2.
- [8] 付茂辰, 许升, 吴康, 等. 玉米淀粉改性低毒脲醛树脂的性能研究[J]. 化学与黏合, 2015(04): 244-246.
- [9] Zhang Y, Ding L, Gu J, et al. Preparation and properties of a starch-based wood adhesive with high bonding strength and water resistance[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 32-37.
- [10] 曾小君, 吴玲玲, 王航航. 氧化淀粉胶黏剂的交联改性及其性能研究[J]. 包装工程, 2012(21): 63-66.
- [11] 王淑敏, 时君友, 徐文彪. 淀粉基 API 木材胶黏剂制备与表征[J]. 林产工业, 2015(05): 15-18.
- [12] 杜拴丽, 张春燕. 改性聚乙烯醇/淀粉无醛胶黏剂的研究[J]. 中国胶黏剂, 2004, 13(1): 11-13.
- [13] 俞丽珍, 刘东东, 刘璇, 等. 氧化淀粉改性脲醛树脂胶黏剂的合成工艺研究[J]. 中国胶黏剂, 2013(08): 27-31.
- [14] 郭宁, 李立军, 程昊, 等. 高强度淀粉基木材胶黏剂的基本及其性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2016(04): 34-37.
- [15] 王新波, 吴佑实, 张淑红, 等. 新型脲-双醛淀粉黏合剂的制备[J]. 化工进展, 2003(12): 1316-1318.
- [16] 王靖哲, 乔文龙, 张龙. 改性淀粉基木材用环保胶黏剂的合成研究[J]. 中国胶黏剂, 2009, 18(5): 43-47.
- [17] 胡磊, 高群玉. 木薯双醛淀粉制备木材用胶黏剂的研究[J]. 中国胶黏剂, 2011(10): 37-40.
- [18] 赵斌, 李利军. 木薯淀粉基木材胶黏剂的制备与性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2015(03): 45-48.
- [19] 谭海彦, 左迎峰, 张彦华, 等. 淀粉基木材胶黏剂的耐水性改性及表征[J]. 中南林业科技大学学报, 2012(07): 115-118.
- [20] 时君友, 韦双颖. 水性改性淀粉: 多异氰酸酯胶黏剂的研究[J]. 林业科学, 2003(05): 105-110.
- [21] 袁长在. 基于 PVA 及木薯淀粉改性的木材胶黏剂的制备[D]. 广西大学, 2014.
- [22] 赵殊, 兰恒宇, 王胜龙. 高取代度乙酰淀粉在改性聚醋酸乙烯酯乳液中的应用研究[J]. 中国胶黏剂, 2009(04): 40-44.
- [23] 周庆, 郭佳能, 张京京, 等. 交联-接枝双重改性淀粉基木材胶黏剂的合成研究[J]. 包装工程, 2011(11): 17-20.
- [24] 赵斌, 李利军, 郭宁, 等. 聚乙烯醇缩乙醛树脂改性木薯淀粉基木材胶黏剂的研制[J]. 中国胶黏剂, 2015(08): 34-37.
- [25] 张琪, 常建民, 张继宗. 室内胶合板用生物油-淀粉胶黏剂的合成工艺[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2014(06): 121-124.
- [26] 刘波, 鲍洪玲, 李建章, 等. 新型可交联淀粉胶黏剂对 UF 树脂性能影响及生产试验研究[J]. 中国人造板, 2015(04): 8-11.
- [27] 王承学, 吴宇鸣, 石琳琳. 酶解淀粉与醋酸乙酯的接枝共聚反应[J]. 化工新型材料, 2015(02): 177-179.
- [28] 贾伟灿, 王方权, 曹清华, 等. 有机硅与醋丙共聚改性木薯淀粉胶黏剂的研究与开发[C]//2010 全国高分子材料科学与工程研讨会论文集(上册). 南昌: 中国化学会, 2010: 378-379.

(责任编辑 向琴)

投稿、订阅请登录: mcgy.criwi.org.cn 微信公众号: mucaigongye