

研究与开发

改性淀粉胶黏剂的研制

刘景宏, 林巧佳, 杨桂娣

(福建农林大学材料工程学院, 福州 350002)

摘要: 利用氧化、缩聚、交联等方法可提高淀粉胶黏剂的耐水性。以次氯酸钠、聚乙烯醇、丙烯酰胺、甲苯二异氰酸酯用量为变量, 通过正交试验确定的最佳制胶配方为: 在 100 g 玉米淀粉中添加次氯酸钠溶液 30 mL、聚乙烯醇 4 g、丙烯酰胺 24 g 及主剂重 10% 的甲苯二异氰酸酯。测试结果表明, 按此配方制得的淀粉胶黏剂的胶合性能指标、成本等与 UF 树脂胶相当, 可替代 UF 类树脂, 解决产品中甲醛气体的释放问题。

关键词: 淀粉胶黏剂; 改性; 胶合强度; 耐水性

中图分类号: TQ432.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2004)04-0008-04

Study on Modifying Starch Adhesive for Plywood Manufacturing

LIU Jing-hong, LIN Qiao-jia, YANG Gui-di

(Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: A chemical modification by oxidation experiment was designed to improve the water resistance of starch adhesive. The theory and technology of the process, and optimum level of concentration determined by orthogonal experimentation, are described in this paper. The starch adhesive was modified with 100 g. of maize starch, 30 mL sodium hypochlorite, 4 g. polyvinyl alcohol, 24 g. acrylamide, and 10% toluylene diisocyanate based on the weight of the polymeric starch adhesive. The test results showed that its wet bond strength for plywood was able to meet the requirements for type-Ⅱ plywood in the National Standard GB 9846. 4-88. Moreover, the cost of modified starch adhesive was comparable to common UF resin adhesive. This study provided an approach to manufacturing plywood without formaldehyde emission.

Key words: Starch adhesive; Modify; Bond strength; Water resistance

合成树脂胶黏剂特别是 UF 和 PF 胶黏剂的诞生极大地促进了人造板工业的发展, 但同时也带来了游离甲醛污染环境的问题。为使人造板产品满足环保要求, 必须降低或消除胶黏剂中的游离甲醛, 解决甲醛释放造成的毒害^[1]。

淀粉胶黏剂是一类应用范围最广、使用量最大的天然高分子胶黏剂, 在纺织、造纸、医药、食品、包装纸箱、瓦楞纸板等行业大量应用^[2], 但由于其耐水性较差, 在木材工业领域中无法与合成树脂胶黏剂抗争而遭到冷遇。近年来, 由于淀粉胶黏剂有无毒、适应环保要求的突出特性, 重新引起人们的重视, 许多专家致力于通过化学改性方法提高其耐水性能的研究, 使之能

够应用于木材工业。

1 淀粉胶黏剂改性的理论依据

从理论上分析, 淀粉胶黏剂耐水性差与其分子结构密切相关。淀粉颗粒是由小部分的直链淀粉和大部分的支链淀粉组成, 但不论是直链淀粉还是支链淀粉, 其高聚物大分子都是由葡萄糖单位($C_6H_{10}O_5$)通过糖苷键($C-O-C$)以 800~3 000 不等的聚合度聚合而成。在每个葡萄糖单位的 C_2 、 C_3 和 C_6 上各有一个羟基($-OH$), 因而在一个淀粉链状高聚物分子上就有成千上万个羟基, 而每个淀粉颗粒又是由数不清的直链淀粉和支链淀粉分子链以结晶区和不定形区的形式交织组成, 因此, 淀粉胶黏剂中羟基的数目是以一个很大数量级来计数的, 淀粉胶黏剂的黏接力正是来源于为众多的羟基产生的氢键结合力^[3,4]。由于羟基极易与水

收稿日期: 2004-01-08

作者简介: 刘景宏(1972—), 男, 福建农林大学材料工程学院讲师, 硕士;
通讯作者: 林巧佳, 福建农林大学材料工程学院副教授。

分子以氢键形式结合,它对被胶接材料的吸附容易被水所解吸,由此导致了淀粉胶黏剂的胶合强度易受到严重的破坏。

化学改性可提高淀粉胶黏剂的耐水性,其原理是将适当的化学试剂通过氧化、缩聚、交联等方法,向胶液体系中导入其它活性基团,如:醛基(—CHO)、羧基(—COOH)、酰胺基(—CONH₂)、异氰酸酯基(—NCO)等。在胶黏剂的固化过程中,这些活性基团交联缩合反应生成牢固的亚甲基键、氨酯键和脲键等耐水化学键,形成结构紧凑的网状骨架,阻止水分子楔入产生润胀而对氢键造成破坏。以均匀分布的少量耐水化学键为骨干核心,与大量的氢键共同形成的合力成为改性淀粉胶黏剂的胶接力来源,既保证了胶合强度又提高了耐水性。

2 制胶工艺与配方设计

2.1 试验材料

玉米淀粉 山东诸城兴贸玉米开发有限公司产的一级工业玉米淀粉,100 目筛通过率≥99.5%。

单板 马尾松材旋切单板,取自三明胶合板厂,规格 300 mm×300 mm×1.3 mm,含水率 8%~10%。

化学试剂 次氯酸钠(NaOCl)溶液,分析纯,含有效氯 2.8%,广东西陇化工厂生产;聚乙烯醇(PVA),工业级 1799 型,山西洪洞三维公司生产;丙烯酰胺与甲苯二异氰酸酯(TDI),均为化学纯,上海化学试剂公司生产。

2.2 制胶工艺

首先采用适度氧化降解方法对玉米淀粉原料进行低分子化处理^[5],再在稳定剂 PVA 存在的条件下,使其与丙烯酰胺自由基聚合的高分子预聚体发生缩聚反应^[6,7],生成具有初步网状结构的水性高分子聚合物作为主剂,在调胶阶段按适当的比例加入经过端基封闭处理的 TDI^[8,9]。该胶应用于木材工业生产,在热压时由于温度的作用,活性极强的异氰酸酯基解封,与淀粉胶黏剂主剂中和木材物质中的各种活性基团进行交联反应,使淀粉胶黏剂的胶接性能及耐水性发生质的变化,既可以满足Ⅱ类胶合板的质量要求,同时保证胶合板无有害气体释放。

2.3 配方设计和制板试验

在前期大量单因素探索性试验的基础上,选定对胶合强度有重要影响的氧化剂次氯酸钠、稳定剂 PVA、丙烯酰胺预聚体和交联剂 TDI 用量为变量,采用 L₉(3⁴)正交试验表安排试验,各因素的水平如表 1

所示。其中次氯酸钠、PVA、丙烯酰胺预聚体用量均以 100 g 参与氧化反应的玉米淀粉为基数,TDI 用量以调胶时淀粉胶黏剂主剂的重量为基数。调胶时用玉米淀粉将主剂固体含量提高至 45%,再均匀导入经亚硫酸氢钠封闭的 TDI。

采用本研究制备的改性淀粉胶压制三层胶合板单板涂胶量为 350 g/m²(双面),陈化时间 20 min。热压参数为:温度 120 ℃,单位压力 1.0 MPa,时间 3.5 min。按照国家标准 GB 9846.12-88 中Ⅱ类胶合板的要求检测试板的胶合强度,结果见表 1。

表 1 正交试验方案与结果
Tab. 1 Procedure and results of orthogonal experiment

试验编号	A 次氯酸钠 /mL	B 聚乙烯醇 /g	C 丙烯酰胺 /g	D 异氰酸酯 /%	胶合强度 /MPa
1	20(1)	3(1)	24(1)	15(1)	1.06
2	20(1)	4(2)	28(2)	10(2)	0.73
3	20(1)	5(3)	32(3)	5(3)	0.44
4	30(2)	3(1)	28(2)	5(3)	0.58
5	30(2)	4(2)	32(3)	15(1)	1.57
6	30(2)	5(3)	24(1)	10(2)	1.34
7	40(3)	3(1)	32(3)	10(2)	0.85
8	40(3)	4(2)	24(1)	5(3)	0.50
9	40(3)	5(3)	28(2)	15(1)	1.27
K ₁	0.74	0.83	0.97	1.30	
K ₂	1.16	0.93	0.86	0.97	
K ₃	0.87	1.02	0.95	0.51	
极差 R	0.42	0.19	0.11	0.79	

2.4 试验结果分析

试验结果的方差分析见表 2。

表 2 试板胶合强度方差分析
Tab. 2 Variance analysis of the bond strength of the sample plywood

方差来源	离差平方和	自由度	均方	均方比	显著性
次氯酸钠	0.277	2	0.139	13.9	*
聚乙烯醇	0.052	2	0.026	2.6	
丙烯酰胺	0.020	2	0.010	1	
异氰酸酯	0.954	2	0.477	47.7	**
总 和	1.303	8			

注: F_{0.05}(2,2)=19, F_{0.10}(2,2)=9; ** 表示 0.05 水平下显著, * 表示 0.10 水平下显著。

结果表明:因素 D(甲苯二异氰酸酯)的用量对试板胶合强度的影响高度显著,因素 A(次氯酸钠)用量的影响比较显著。各因素对试板胶合强度的影响力大小依次为:D>A>B>C。

2.4.1 次氯酸钠用量对胶黏剂胶合性能的影响 由表 2 可见,次氯酸钠的用量对胶合强度有显著影响。次氯酸钠主要起氧化降解作用,使淀粉分子链的糖苷键断裂,将部分羟基转变为羰基和羧基,使淀粉转变成具

有溶解性且流动性好的氧化淀粉。次氯酸钠(含有效氯 2.8%)溶液的用量一般约为淀粉的 35%。用量过大易使淀粉链裂解过度,胶液变稀,黏度降低,分子量过小,难以形成网状交联结构,不利于耐水胶合强度的提高;反之则不能充分降解和氧化淀粉,制胶时由于淀粉糊化使溶解度降低,流动性变差,妨碍异氰酸酯交联剂的均匀导入,且易形成凝胶,导致淀粉胶失去黏接力,也影响淀粉胶的稳定性,贮存期缩短。因此,次氯酸钠溶液的最佳用量确定为 30 mL。

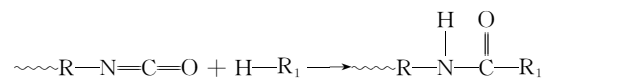
2.4.2 PVA 用量对胶黏剂胶合性能的影响 PVA 能起保护胶体的作用,在制胶配方中加入少量 PVA 可提高淀粉胶黏剂主剂的稳定性。同时,PVA 可使交联剂 TDI 乳化而均匀地分散在主剂中。

PVA 用量通常为淀粉重量的 3%~5%。在此范围内,随着 PVA 用量的增加,胶合强度呈上升趋势。但 PVA 的主要活性基团也是羟基,它对胶合强度的影响是间接的,主要是通过改善淀粉胶主剂与 TDI 交联的均匀性而提高胶合强度。由本试验结果看,提高 PVA 用量并未使试板的胶合强度产生大幅度增长,其影响在诸因素中较弱。而且,随着 PVA 用量的增大,易使制胶过程中胶黏剂体系的黏度由于温度升高而骤增,导致制胶工艺不易控制,影响 TDI 导入的均匀性,并造成施胶困难,降低胶合强度。同时,PVA 价格较高。综合考虑,确定其用量为 4 g。

2.4.3 丙烯酰胺预聚体用量对胶黏剂胶合性能的影响 丙烯酰胺预聚体与氧化淀粉进行缩聚反应,初步形成网状结构高分子聚合物,可提高淀粉胶黏剂的耐水和胶合性能,同时对淀粉胶黏剂主剂还有很好的稳定作用^[10]。从正交试验的结果看,在本试验的水平范围内,随着丙烯酰胺用量的增加,胶合强度呈先降后升的变化趋势。从理论上推测,随着缩聚反应的进行,羟基数目逐渐减少导致氢键结合数目下降,随着丙烯酰胺预聚体用量的增大,胶液体系中缩聚物分子量增大,胶液对木材的渗透作用减弱,导致形成的胶钉数减少,所以黏接强度降低。但随着丙烯酰胺预聚体用量的进一步加大,在胶液体系中引入了大量的酰胺基(—CONH₂)极性基团,增强了胶液对木材的吸附作用,从而提高了黏接强度。鉴于在诸因素中丙烯酰胺的用量对胶合强度的影响最弱,差异不显著,将丙烯酰胺用量定为 24 g。

2.4.4 TDI 用量对胶黏剂胶合性能的影响 作为交联剂,TDI 具有两个化学活性极强的异氰酸酯基(—NCO)能与淀粉胶主剂以及木材物质中的任何含

活泼氢的活性基团发生如下加成聚合反应:



形成网状结构的热固性树脂,达到增强树脂胶合强度和提高耐水性的目的,对淀粉胶的改性起到了关键的作用。本试验中 TDI 的用量选为淀粉胶主剂重量的 5%~15%,其用量对胶合强度的影响高度显著,且用量越多,胶合强度越大。在湿状态下,氢键连接点能轻易地被水破坏,但—NCO 基与活泼氢反应后的连接点在水分的作用下仍然保持很好的强度,成为保证被胶接材料具有高度耐水性的重要因素。虽然试板的胶合强度随 TDI 用量增加而增大,但考虑到 TDI 价格昂贵,当 TDI 用量达 10%时,试板的胶合强度已经达标,所以将 TDI 最佳用量确定为淀粉胶主剂重的 10%。为了保证加入 TDI 后的胶黏剂有足够长的活性期,在调胶前先用亚硫酸氢钠封闭—NCO 基,热压时利用压板的高温使—NCO 基自动解离而发挥作用。

2.4.5 最佳配方 综合上述试验结果的统计分析,确定制胶的最佳配方为:A₂B₂C₁D₂,即对于每 100 g 参与氧化反应的玉米淀粉,使用次氯酸钠溶液 30 mL,PVA 为 4 g,丙烯酰胺预聚体 24 g,TDI 用量为淀粉胶黏剂主剂重量的 10%。

3 验证试验

根据正交试验确定的最佳制胶配方进行验证试验,试验内容包括制胶、淀粉胶主剂理化指标检测、压板、试板胶合强度检测。试验重复 3 次,结果见表 3。

表 3 验证试验结果
Tab. 3 The results of the verification test

指标	试验次数			平均值	国标规定值 ²
	1	2	3		
固体含量/%	35.4	33.4	35.1	34.6	55.0~67.0
粘度/(mPa·s,20℃)	865	832	869	855	250~1 000
固化时间/(s,100℃)	56.7	53.8	55.5	55.3	≤50
比重(20℃)	1.187	1.175	1.183	1.182	
pH 值	8.14	8.72	8.26	8.37	7.0~8.5
游离甲醛/%	0				≤1.0
胶合强度/MPa	1.37 ¹	1.33 ¹	1.34 ¹	1.35	

注:1. 胶合强度值为 3 块试板的平均值;
2. GB/T 14732-1993《木材工业胶粘剂用 UF、PF、三聚氰胺甲醛树脂》中胶合板用热压脱水 UF 树脂(NQTRH)的主要指标值。
由表 3 可见,验证试验制备的淀粉胶主剂与 NQTRH 的各项指标相似,表明淀粉胶可以很好地适应现有的胶合板生产工艺。试板胶合强度平均值达到 1.35 MPa,满足 GB 9846-88 标准中Ⅱ类胶合板胶合

强度 ≥ 0.80 MPa 的要求。

制备的淀粉胶主剂为乳白色黏液,贮存期大于 1 个月;交联剂甲苯二异氰酸酯经亚硫酸氢钠封闭端基,为乳黄色透明溶液,常温下稳定,不易挥发,毒性小。

4 改性淀粉胶黏剂成本概算

依据试验确定的最佳制胶配方,参考福建省南平市南方化玻器械有限公司的化工原料售价,可粗略估算出改性淀粉胶的成本(仅为主料成本,不含税收、能耗等费用),见表 4。

表 4 成本概算 Tab. 4 Economic analysis			
原料组成	单价/(元 $\cdot$ t ⁻¹)	用量/kg	成本/元
玉米淀粉	1200	100	120
		72 *	86.4
次氯酸钠	500	32	16
聚乙烯醇	13000	4	52
丙烯酰胺	2500	24	60
异氰酸酯	20000	40	800
水		240	
合计		512	1134.4

* :调胶时添加 72 kg 玉米淀粉将主剂的固体含量由 35%调至 45%。

由表 4 可知,改性淀粉胶黏剂的成本比单纯使用异氰酸酯胶(约 2.5 万元/t,南方化玻器械有限公司报价)低得多,与同类 UF 树脂胶(约 0.2 万元/t,尤溪金源精细化工有限公司制造的成本价)相比价格略高,但该淀粉胶无游离甲醛释放,是真正的环保型胶黏剂,具有极好的社会和生态效益。

5 结论与建议

1)玉米淀粉原料来源广泛,价格低廉,经化学改性后能制成胶合强度高、耐水性好、无毒的胶黏剂,可用于生产Ⅱ类胶合板,替代目前广泛使用的 UF 树脂胶,

(上接第 4 页)

市场并替代进口产品;与俄接壤地区的木材加工企业,可多加工俄罗斯木材并直接转口到其他国家;西部地区的木材加工企业宜结合当地资源优势,以满足当地市场需求为主;内陆地区的木材加工企业,应积极为沿海地区的木材加工企业配套并满足当地市场需求,适时进行产品结构调整和技术升级换代。

参考文献:

[1] 科技部与美国商务部就加强技术标准进行交流[EB/OL]. 科技部网,2003-11-03.

彻底解决胶合板产品中甲醛气体的释放问题。

2)改性淀粉胶的最佳配方为:参与氧化反应的玉米淀粉 100 g,次氯酸钠溶液 30 mL,聚乙烯醇 4 g,丙烯酰胺预聚体 24 g,甲苯二异氰酸酯为淀粉胶黏剂主剂重的 10%。用该胶生产的胶合板,其胶合强度达到 GB 9846.4-88 中Ⅱ类胶合板的强度要求。

3)根据正交试验结果,配方中丙烯酰胺预聚体用量有进一步减少的可能,尚需进一步试验,优选出适宜的丙烯酰胺预聚体用量,降低淀粉胶的成本。

4)改性淀粉胶的应用研究目前只涉及胶合板,如进一步探索施胶工艺,研究淀粉胶液体体系中分子量变化、黏度和胶合强度之间的内在关系,可望制备出适用于刨花板和中纤板用的低黏度、高强度淀粉胶。

参考文献:

[1] 颜镇. 加快绿色化,迎接新世纪[C]. 木材胶黏剂及人造板饰面学术讨论会论文集. 北京:中国林业出版社,1999,1-4.
[2] 刘展眉. 淀粉粘合剂研制新进展[J]. 广州化工,1999,27(4):50-52.
[3] 刘亚伟. 淀粉生产及其深加工技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001,194-296.
[4] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京:化学工业出版社,1999,30-198.
[5] 李伟. 次氯酸钠冷法研制玉米淀粉粘合剂[J]. 天中学刊,2000,15(2):32-34.
[6] 周友明. PVA 改性瓦楞纸板淀粉胶的研制[J]. 化学与粘合,1998(3):154-155.
[7] 叶楚平. 丙烯酸系共聚物改性玉米淀粉胶黏剂[J]. 粘接,2002,23(1):26-27.
[8] 李绍雄. 聚氨酯胶黏剂[M]. 北京:化学工业出版社,1998,12-22.
[9] 时君友. 实木复合地板用无醛胶黏剂研究[J]. 中国胶黏剂,2000,9(4):21-25.
[10] 寇喜春. 水溶性高聚物对淀粉粘合剂的稳定性和成膜性的促进作用[J]. 中国胶黏剂,1991,1(1):17-18.

[2] 刘世锦. 我国经济增长进入新阶段[N]. 经济日报,2003-12-29(05).
[3] 国家林业局. 中国林业白皮书《2003 年中国林业发展报告》[R]. 2003,12.
[4] 沈贵. 中国木材工业的历史性转折[N]. 中国绿色时报,2004-01-08(B2).
[5] 肖小兵,胡广斌. 我国中密度纤维板生产现状[J]. 人造板通讯,2003(12):3-4.
[6] 国家信息中心经济预测部. 2004 年我国外贸将保持增势[N]. 经济日报,2003-12-30(12).
[7] 叶克林. 加入 WTO 与我国木材工业[J]. 木材工业,2002,16(1):6-9,12.
[8] 陈绪和. 入世后我国木材工业发展问题[J]. 木材工业,2003,17(2):1-3,11.