

研究与开发

玉米淀粉为原料制备 API 胶主剂的研究

时君友^{1,2}, 李春风²

(1. 东北林业大学, 哈尔滨 150040; 2. 北华大学, 吉林省吉林市 132013)

摘要: 将玉米淀粉复合, 改性制得玉米淀粉悬浮液, 加入水溶性高分子作为稳定剂, 在一定条件下与天然玉米淀粉、碳酸钙、VAE 乳液相混合, 搅拌均匀, 形成以玉米淀粉为原料的 API 胶黏剂主剂。用该胶黏剂压制的杨木、桦木胶合板, 其湿强度可满足国际 II 类胶合板的要求。

关键词: 玉米淀粉; 乳液; 主剂; 胶合强度; 胶合板

中图分类号: TQ432; TS6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2006)06-0008-03

Study on Modification of the Main Agent in API Adhesive by Corn Starch

SHI Jun-you^{1,2}, LI Chun-feng²

(1. Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China; 2. Beihua University, Jilin 132013, Jinlin, China)

Abstract: The main agent in Corn Starch adhesive was made with the aid of a reaction between corn starch and dibasic acid to form a liquid corn starch suspension and then stabilized by adding a soluble high molecular weight polymer. A corn starch emulsion was mixed with a corn starch-CaCO₃-VAE emulsion under certain conditions to yield the main component A of API.

Key words: corn starch; emulsion; main agent; bonding strength; plywood

木材作为可持续利用的再生资源之一, 其利用的重要性日益明显, 而胶黏剂则对木材资源的充分利用起着举足轻重的作用, 如传统的脲醛树脂、酚醛树脂等。现有的木工胶黏剂体系中, 甲醛系胶黏剂致命的缺陷是, 粘接的木制品在生产与使用过程中, 不可避免地释放出游离甲醛等有害气体, 从而危害生产者与消费者的身体健康; 水性高分子异氰酸酯胶黏剂 (API) 虽然没有游离甲醛释放, 但其黏性大、适用期短、成本高, 限制了它在木材胶合中的广泛应用; 作为天然胶黏剂的一种, 淀粉胶的应用历史最为悠久, 具有强度高、质量轻、无腐蚀、无污染、原料易得、价格低廉、使用方便等优点, 被广泛地用于纸张、棉织物、商标等的粘接。但淀粉类胶黏剂的耐水性极差, 无法应用于木材制品胶合。

本研究采用玉米淀粉酯化制成改性的玉米淀粉

悬浮液, 再加入水溶性高聚物稳定剂, 制成以玉米淀粉为主要原料的 API 胶主剂, 旨在从根本上解决人造板甲醛释放问题的同时, 为淀粉胶黏剂在木材制品胶合方面开辟新的应用领域。

1 试验部分

1.1 试验材料

天然玉米淀粉: 长春大成玉米开发有限公司生产; 草酸: 黑龙江省新维达化工有限公司生产; 碱性次氯酸钠: 吉化集团有限公司生产; 轻质碳酸钙 (100 目): 吉林辰龙化工有限公司生产; 聚乙烯醇 (1799 型)。主要原材料均为工业品。

1.2 试验目标

1) 制备复合改性玉米淀粉悬浮液, 再加入水溶性高聚物稳定剂、天然玉米淀粉、碳酸钙及 VAE 乳液, 制成玉米淀粉为主要原料的 API 胶黏剂主剂, 确定酯化玉米淀粉的制备工艺; 2) 通过优化试验, 探索反应温度、反应时间、酯化剂的加入量、水量、复合催化剂加入量等, 对酯化淀粉的取代度、稳定性和流动性、以及酯化玉米淀粉对主剂稳定性和流动性的影

收稿日期: 2005-07-22; 修改稿: 2006-10-27

基金项目: 科技部农业转化资金项目 (2003220080427); 吉林省科技发展计划重点项目 (2040204-2-1)

作者简介: 时君友 (1964—), 男, 东北林业大学博士研究生, 北华大学教授。

响;3) 探讨酯化工艺对压制的胶合板的物理力学性能的影响。在上述基础上,确定制备玉米淀粉为主要原料的 API 主剂的最佳配方。

1.3 玉米淀粉乳液的制备

玉米淀粉的用量可影响淀粉悬浮液的黏度,故本试验分别取质量为 100、150、200 g 的玉米淀粉,按配比(表 1),制备 3 份不同黏度的玉米淀粉乳液。

在三口瓶中,依次按比例加入天然玉米淀粉、草酸和水,同时启动搅拌器并加热,到反应温度升到 50℃时,保温 50 min。然后调节 pH 值到 9~11,均匀加入碱性次氯酸钠,反应 70 min。反应趋于完成时,调节 pH 值为 7~8,反应结束后降温放料。制得的复合改性玉米淀粉悬浮液,外观呈乳白色悬浮状;pH 值 7~8;黏度 800~1 000 mPa·s。

表 1 玉米淀粉乳液制备的原料配比

Tab. 1 Material composition of corn starch emulsion

原 料	添加量/ g
水	400
草酸	60
碱性次氯酸钠	25
玉米淀粉(A)	100; 150; 200

1.4 制板试验及性能检验

用本试验制备的胶黏剂压制青杨(*Populus cathayana*)、红桦(*Betula albo-sinensis* Burk)三层胶合板。制板工艺:单板厚度 1.8 mm、含水率 10%~12%、单面涂胶量 280 g/m²;热压时间 1 min/mm 板厚,单位压力 1.0 MPa,温度 105~110℃。

参照 GB/T 17657-1999 制作试件;按照 GB/T 9846-2004 II 类标准,检测样板的强度性能。

2 结果与分析

2.1 水与淀粉的比例对酯化反应的影响

首先固定水的用量(400 份),变化玉米淀粉的用量,考察水与玉米淀粉的比例对酯化改性淀粉的固体含量、黏度的影响(表 2)。

表 2 不同玉米淀粉与水的比例时胶合板的胶合性能

Tab. 2 Property comparison of different ratios of corn starch and water

水 (份)	玉米 淀粉 (份)	固体 含量/ %	黏度 20℃/ (mPa·s)	黏度变化 (1 个月)/ (mPa·s)	胶合 强度*/ MPa
400	100	23.3	600	620	1.20
	200	33.8	800	850	1.30
	460	39.8	1100	1200	1.42
	480	48.8	3000	3500	1.53

* 试验样板胶合用胶黏剂为:玉米酯化改性淀粉作为主剂成份之一,与异氰酸酯交联。

万方数据

由表 2 可知,当水比例较大(400 : 100)时,处理液的黏度较低,黏度变化不大,但固体含量也低。在后期作为主剂成分加入时,会降低主剂的固体含量,从而影响胶的胶合性能;水的比例较小(400 : 480)时,处理液作为主剂的成份之一,加入同样量的处理淀粉乳液,改性淀粉的有效成分增加,从而增加了 API 胶主剂固含量。但由于淀粉悬浊液间形成较强的分子间力,改性玉米淀粉乳液黏度变化较大,导致 API 胶主剂的贮存稳定性差。

综合考虑 API 胶的贮存稳定性与胶合强度,确定水与玉米淀粉的比例为 400 : 460。

2.2 酯化剂加入量对酯化反应的影响

酯化剂可使玉米淀粉形成半酯化状态,在玉米淀粉几乎未糊化的状态下,形成淀粉悬浊液。酯化剂加入量不足,玉米淀粉的酯化亦不足,且有沉淀形成;而酯化剂加入量过多,玉米淀粉过度降解,放置时间长易发生淀粉悬浊液凝胶现象。因此,根据前人的经验^[1-2],为充分发挥胶合效果,本试验确定:酯化剂二元酸的加入量为 0.2~0.3 mol(对玉米淀粉葡萄糖单位 1 mol),即酯化剂用量为玉米淀粉酯量的 10%。

2.3 酯化反应时间对酯化反应的影响

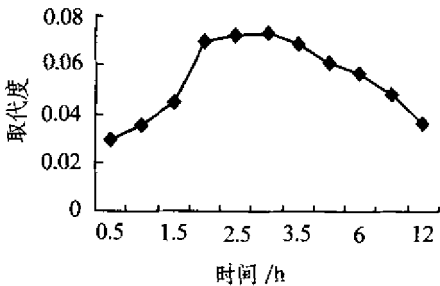


图 1 酯化时间与取代度的关系

Fig. 1 Relationship between esterification time and DS-values

由图 1 可以看出,随着酯化反应时间越长,淀粉的取代度增大,但反应进行到 2 h 后,淀粉的取代度不再增加,且随着时间的继续延长,有下降的趋势。这是因为淀粉颗粒的溶胀和酯化反应均需要一定的

表 3 淀粉乳液的酯化时间与杨木胶合板的胶合强度

Tab. 3 Plywood bonding strength and adhesive esterification time

试件 编号	酯化反应 12 h		酯化反应 4 h	
	胶合强度 /MPa	木破率/%	胶合强度 /MPa	木破率/%
1	0.712	10	1.183	40
2	0.829	60	1.126	20
3	0.648	40	0.784	60
4	0.844	20	0.829	80
5	0.990	40	1.184	100
6	0.834	60	1.160	100
7	0.731	40	0.808	80
8	0.902	20	1.485	40

时间,而淀粉的酯化反应较缓慢,因此,淀粉的取代基含量随时间的延长而增加;当反应进行到一定程度后,淀粉的酯化达到了动态平衡,这时再增加反应时间,会使淀粉在强酸条件下发生降解,影响到酯化淀粉乳液的强度。根据表 3,对比乳液酯化时间对胶合板强度性能的影响,试验确定适宜的酯化时间为 4 h。

2.4 复合催化剂质量分数及加入量对酯化反应的影响

无论制备哪种酯化淀粉乳液,加入复合催化剂都会使得淀粉、果胶质和糖分转化为胶质,增加胶黏剂的黏度和硬度,得到透明、流动性好、初黏性强及贮存稳定性好的酯化改性淀粉。本试验使用复合催化剂 PRDN(氢氧化钠与三乙醇胺),调节反应液的 pH 值为碱性。

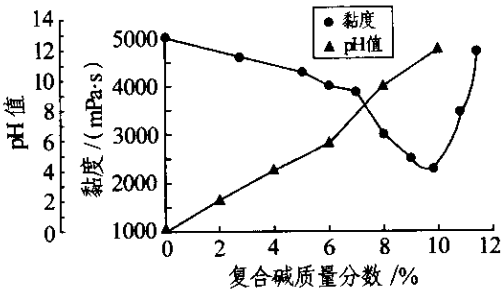


图 2 复合催化剂 PRDN 的质量分数与乳液 pH 值、粘度的关系

由图 2 可知,随着复合催化剂的加入,淀粉悬浊液的 pH 值升高,酯化淀粉乳液的黏度先下降至最小;随着催化剂的继续加入,乳液黏度也随之上升,直到呈不流动状。

在加入催化剂过程中,伴有反应热出现。加入一定量的复合催化剂使淀粉充分糊化,限定糊化淀粉的最终黏度应 $\neq 2\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}/20^\circ\text{C}$ 。复合催化剂的质量分数对添加速度以及加入量有一定的影响,从而影响酯化乳液性能。在搅拌下向酯化后的淀粉乳液中加入质量分数分别为 20%、10% 的复合催化剂进行糊化,复合催化剂的质量分数及用量对淀粉乳液性能的影响如表 4 所示。

综上,当复合催化剂质量分数为 20% 时,淀粉乳液表面易形成一层糊化的膜,影响糊化的质量;而质量分数为 10% 时未出现此现象。因此,选定复合催化剂的质量分数为 10%,加入量为淀粉量的 8%~10%。反应介质的 pH 值为 13。

表 4 复合催化剂的质量分数与用量对乳液性能的影响

Tab. 4 Influence of PRDN quality percentage and addition on the emulsion properties

PRDN 用量 * / %	质量分数 20%			质量分数 10%		
	乳液黏度/ mPa · s	贮存期/ 天	乳液状态	乳液黏度/ mPa · s	贮存期/ 天	乳液状态
0	5000	1	分层,不可用	5000	1	分层,不可用
5	4500	1	分层,不可用	4300	1	分层,不可用
6	4300	5	分层,不可用	4000	5	分层,不可用
7	4000	10	分层,可用	3400	8	分层,不可用
8	3800	15	分层,可用	3000	15	分层,可用
9	3000	30	可用	2500	30	可用
10	2500	50	可用	2000	90	可用
11	6000	1	成膏状	4500	2	成膏状

* 占淀粉的质量分数。

2.5 温度对淀粉酯化反应的影响

颗粒状态玉米淀粉改性的反应温度,基本上控制在 36~42 ℃。温度太低,相同时间内反应物分子间碰撞次数少;温度升高时有利于提高取代度,但温度过高,酯化淀粉的水解速度也显著加快,超过 40 ℃ 以后,取代度反而下降。高温下淀粉乳液容易产生膨胀糊化,失去流动性。考虑到淀粉乳液酯化是以碱作为糊化剂进行糊化,伴有放热,可使反应介质温度达到 60 ℃ 左右。因此,应严格控制反应温度。经大量试验验证,在 42 ℃ 的酯化反应最佳。

2.6 酯化淀粉乳液在 API 主剂中的作用

由表 5 可见,用淀粉酯化乳液作胶黏剂压制青杨胶合板,参照国标进行检验,其干状强度、木材破坏率良好;而按 II 类胶合板检测其湿强度时,基本不合格;检验其耐水性时,试件很快剥离开胶。表明淀粉酯化乳液本身并不耐水。

表 5 酯化淀粉乳液胶合杨木胶合板的强度性能

Tab. 5 Dry and wet strength of plywood glued with esterification corn starch

试件 编号	干强度/ MPa	干状木 破率/%	湿强度/ MPa	湿状木 破率/%
1	1.209	100	0.481	0
2	1.013	90	0.362	0
3	1.072	断开	0.583	0
4	1.323	100	0.521	0
5	1.114	100	0.431	0
6	1.142	100	0.624	0
7	1.440	100	0.674	0
8	1.000	断开	0.568	0

针对酯化淀粉乳胶的使用目的和特点,经过试验摸索,以及借鉴国内外经验^[3-4],本研究采用酯化淀粉乳液与乳化剂和稳定剂共混,向乳液中引入易于木材亲和的极性基团,制成 API 胶黏剂主剂。按主剂:交联剂(PAPI)=100:10 的比例混合调胶,并压制青杨、红桦胶合板,结果见表 6。

(下转第 19 页)

Na-A 及 Na-R 处理的桦木单板 pH 值上升较大,分别达到 9.27 和 8.74。所以,表 2 所列各类桦木单板在使用脲醛胶胶合时,均需添加固化剂以调节 pH 值至适宜的酸性范围。

由表 2 中也可见,经 X-A 与 X-R 染色处理的桦木单板酸缓冲容量低于桦木对照素板;而经 Na-A 和 Na-R 染色处理的桦木单板酸缓冲容量则高于桦木对照素板。各工艺条件下,桦木单板的碱缓冲容量均较小,且经直接染色和预处理染色后,其碱缓冲容量均有所下降。

由图 2 可见,在缓冲容量曲线的左半部分,X 曲线与 X-A 及 X-R 曲线相交于 pH=5 附近;与 Na-A 及 Na-R 曲线没有相交。

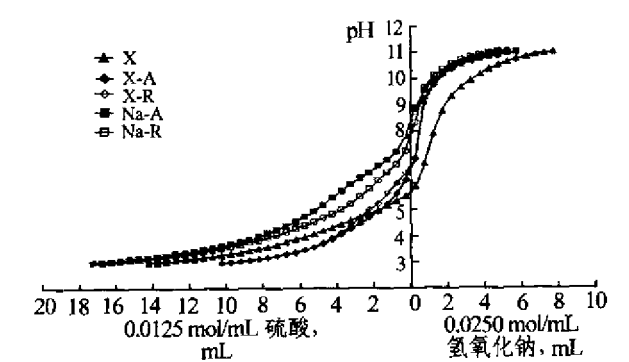


图 2 染色桦木单板缓冲容量曲线

Fig. 2 Buffering capacity curve of dyed Birch veneer

3 结论

1) NaOH 溶液预处理和染色处理对大青杨和桦木单板的 pH 值及缓冲容量的影响规律一致;经 NaOH 溶液预处理后,木材单板颜色变深、材质变脆,可能对后续加工产生一定的负面影响。

2) 用酸性染料和活性染料对大青杨单板和桦木单板进行染色,木材的 pH 值略增加,的酸缓冲容量显著降低;而 NaOH 溶液的预处理,则会较大幅度地增加木材 pH 值,同时一定程度上增加酸缓冲容量。

3) 大青杨单板经直接染色和 NaOH 溶液预处理后染色,其酸缓冲容量较素板均有明显下降;桦木单板经直接染色后酸缓冲容量减小,经预处理染色后酸缓冲容量略增大。

4) 大青杨和桦木素板的碱缓冲容量分别为 6.5 和 7.5;经直接染色和 NaOH 溶液预处理染色后表现出小幅下降的趋势。

致谢:张旭参与了部分研究内容,李小飞在试验过程中提供帮助,在此谨致谢意!

参考文献:

[1] 顾继友. 胶粘剂与涂料[M]. 北京:中国林业出版社,1999.
[2] 相亚明. 国产 25 种木材水浸提液的 pH 值和缓冲容量[J]. 木材工业,1987,1(1):16-23.
[3] 李青青,张旭,于志明,等. 预处理对木材单板染色性能影响的研究[J]. 中国人造板,2006,13(10):24-26.

(责任编辑 鲍加芬)

(上接第 10 页)

表 6 API 主剂压制杨木、桦木胶合板的胶合强度
Tab. 6 Bonding strength of poplar and Birch plywood with the main agent of API

试件 编号	青杨		红桦	
	胶合强度/MPa	木破率/%	胶合强度/MPa	木破率/%
1	1.302	100	1.005	90
2	1.421	90	1.117	90
3	1.362	80	1.103	80
4	1.521	80	1.186	100
5	1.124	100	1.055	70
6	1.723	90	1.230	80
7	1.564	100	1.198	40
8	1.645	100	1.320	20

3 结论

1) 酯化玉米淀粉乳液的最佳配比(质量分数比):

万方数据

玉米淀粉 460,水 400,酯化剂 46,复合性催化剂 46;
酯化工艺条件:时间 4 h;反应温度 42 ℃。

2) 采用玉米淀粉改性的 API 主剂与异氰酸酯交联剂混合后,压制的青杨、红桦胶合板,其湿状胶合强度均可满足 GB/T 9846-2004 II 类胶合板胶合强度的要求。

参考文献:

[1] 时君友,韦双颖. 水性改性淀粉:多异氰酸酯胶粘剂的研究[J]. 林业科学,2003,39(5):105-110.
[2] US Patent 3 081 293[P]. 1963.
[3] US Patant. 5714601[P]. 1998
[4] 刘光远. 利用玉米淀粉生产耐水性胶粘剂的研究[J]. 林产工业,1999,26(6):13-16.

(责任编辑 姜 征)