

提高淀粉基木材胶粘剂耐水性的工艺优化

李丽霞, 贾富国^{*}, 孙培灵, 赵立军

(东北农业大学工程学院, 哈尔滨 150030)

摘要:为解决淀粉代替石油产品制取胶粘剂胶接木质材料后耐水性差的问题, 该研究用玉米淀粉、聚乙烯醇、异氰酸酯和羧基丁苯胶乳等原料合成胶粘剂过程中各因素对胶接后湿强度的影响规律。采用二次旋转正交组合试验方法设计试验, 并用 SAS 软件和 Matlab 软件处理数据, 分析了原料配方和反应温度对胶粘剂胶接木质材料后湿强度的影响, 优化了淀粉胶粘剂的工艺参数, 淀粉质量分数 13%, 聚乙烯醇质量分数 4%, 异氰酸酯质量分数 5%, 胶乳质量分数 3%; 反应温度 58℃。并通过扫描电子显微镜进行了微观结构分析, 揭示了淀粉胶粘剂湿强度提高的机理。

关键词: 玉米淀粉, 胶粘剂, 工艺, 湿强度

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2009.07.054

中图分类号: TP391.41, TP242.6⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-7-0299-05

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—303.
Li Lixia, Jia Fuguo, Sun Peiling, et al. Optimization of technology for improving water resistance of starch-based wood adhesive[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(7): 299—303. (in Chinese with English abstract)

0 引言

2007 年中国人造板使用的木材胶粘剂年用量已达 500 多万 t, 脲醛树脂系列胶粘剂存在消耗不可再生的石油资源、且污染环境、危害人体健康等无法避免的问题。淀粉等生物质基胶粘剂具有价格低廉、安全无污染、可再生等优点, 因此研究开发生物质胶粘剂作为新型环保胶粘剂具有广阔的市场前景^[1]。目前, 由于淀粉基胶粘剂胶接木质材料时存在耐水性差、湿强度低的弱点, 胶合产品的湿强度指标不能满足行业需求, 因此研究淀粉基胶粘剂合成过程的各因素对胶接木质材料后的湿强度具有重要意义。

淀粉是价格低廉的可再生资源, 同时也成为现代有机化工和分子化工的主要原料之一^[2]。以天然淀粉为原料制成胶粘剂, 生产工艺简单、使用方便、环保无毒而倍受青睐。Syed H.Imam 等用淀粉与聚乙烯醇等共混, 合成胶粘剂^[3-4]。Weakley F B 用双醛淀粉与蛋白质合成了淀粉胶粘剂^[5]; 时君友对玉米淀粉进行酯化处理, 制成双组分无醛耐水的水性高分子——异氰酸酯胶粘剂^[6]; 李兆丰, 卢利明等采用氧化淀粉合成胶粘剂^[7-8]; 刘玉环^[9]将淀粉酸化、氧化处理得到淀粉基多元醇与多元酸预聚制成胶粘剂。上述对于淀粉基木材胶粘剂的研究均取得了重要进展, 但仍存在或淀粉质量分数较少、或成本较高或耐水性差等问题, 尚处于试验研究阶段,

通过对淀粉变性等复合处理依然是该领域改善胶粘剂耐水性能的主要途径。

本文针对耐水性问题研究高湿强度淀粉胶粘剂, 用玉米淀粉、聚乙烯醇、异氰酸酯和羧基丁苯胶乳等原料合成接枝淀粉胶粘剂, 并分析胶合过程中各因素对胶接木质材料后湿强度的影响, 从而优化其原料配方和反应温度等工艺参数。

1 材料与方法

1.1 材料及主要仪器

原料: 玉米淀粉, 工业级 (黑龙江镜泊湖开发股份有限公司); 聚乙烯醇 (1788, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 双组分聚异氰酸酯乳液型胶粘剂 prefere6150, (太尔化工 (上海) 有限公司); 羧基丁苯胶乳 Nipol LX473D, (上海立深化工有限公司)。

仪器: HH.SY11-Ni 电热恒温水浴锅 (北京市长风仪器仪表公司), JJ-1 型增力电动搅拌器 (江苏省金坛市医疗仪器厂), 三口烧瓶 (250 mL, 四川蜀玻有限责任公司), 温度计 (100℃), 量筒 (100 mL), JM1102 电子天平 (余姚市纪铭称重校验设备有限公司), WDW-100D 微机控制电子式万能力学试验机 (济南试金集团济南试验机厂), 扫描电子显微镜及 E-1010 离子溅射仪 (日本 Hitachi 公司), 移液器 (20~200 μ L, 上海大龙医疗器械设备有限公司)。

1.2 试验方法

淀粉胶粘剂的工艺流程: 在装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中将聚乙烯醇和水升温至 80℃使之完全溶解, 降温至 50℃加入淀粉, 然后升温至反应温度, 使淀粉部分糊化, 反应结束后降温至 25℃, 加入胶乳, 固化剂异氰酸酯即制成淀粉胶粘剂。

试样制备: 参照 HG/T2727—1995 执行;

收稿日期: 2008-11-04 修订日期: 2009-06-19

基金项目: 黑龙江省“十一五”攻关课题项目 (GB06B501-2-2)

作者简介: 李丽霞 (1983—), 女, 黑龙江人, 从事农产品加工与贮藏研究。哈尔滨 东北农业大学工程学院, 150030

^{*}通信作者: 贾富国, 副教授, 博士, 中国农业工程学会会员 (E040500003M), 主要从事农产品加工技术及设备研究。哈尔滨 东北农业大学工程学院, 150030。Email: jfg204@163.com

湿强度的测试：参照 HG/T2727—1995 测定；

数据处理：SAS 软件回归的方法；

最优方案：Matlab 中 fmincon 函数寻优的方法。

1.3 试验设计

在前人研究及单因素试验的基础上^[1,3]，确定淀粉质量分数(%)、聚乙烯醇质量分数(%)、异氰酸酯质量分数(%)、胶乳质量分数(%)和反应温度(℃)为试验因素，以湿剪切强度 y (MPa) 为耐水性考核指标进行试验研究。试验因素水平编码表见表 1。

表 1 试验因素水平编码表
Table 1 Factors and levels of experiment

编码	x_1 淀粉质量 分数/%	x_2 聚乙烯醇 质量分数/%	x_3 异氰酸酯 质量分数/%	x_4 胶乳质量 分数/%	x_5 反应温度 /℃
+2	20.0	8.0	8.0	8.0	62
+1	17.5	6.5	6.0	6.0	60
0	15.0	5.0	4.0	4.0	58
-1	12.5	3.5	2.0	2.0	56
-2	10.0	2.0	0.0	0.0	54

2 结果与分析

2.1 原料配方与反应温度对湿强度的影响

采用二次旋转正交组合试验设计方法，试验安排及结果见表 2。经 SAS 软件回归得到湿强度方程：

$$y = 3.707 - 0.218x_1 + 0.479x_3 - 0.160x_4 - 0.219x_1x_4 - 0.165x_2x_3 - 0.1892x_1^2 - 0.116x_2^2 - 0.370x_3^2 - 0.366x_4^2 - 0.269x_5^2$$

注： $\alpha=0.05$ ， $r=0.93$ 。

对回归方程降维分析得到原料和反应工艺参数对湿强度的影响。

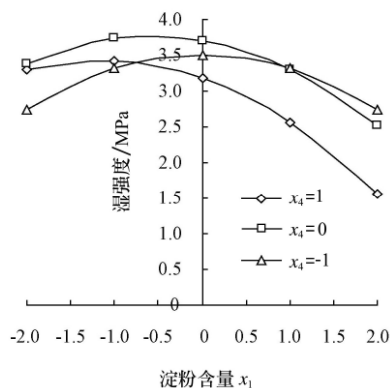
表 2 试验方案及结果
Table 2 Design and results of experiment

试验号	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	y
1	1	1	1	1	1	2.27
2	1	1	1	-1	-1	1.71
3	1	1	-1	1	-1	1.62
4	1	1	-1	-1	1	2.33
5	1	-1	1	1	-1	1.69
6	1	-1	1	-1	1	3.37
7	1	-1	-1	1	1	1.19
8	1	-1	-1	-1	-1	1.82
9	-1	1	1	1	-1	3.18
10	-1	1	1	-1	1	3.02
11	-1	1	-1	1	1	2.48
12	-1	1	-1	-1	-1	2.32
13	-1	-1	1	1	1	3.56
14	-1	-1	1	-1	-1	2.87
15	-1	-1	-1	1	-1	2.23
16	-1	-1	-1	-1	1	2.18
17	2	0	0	0	0	3.15
18	-2	0	0	0	0	2.85
19	0	2	0	0	0	3.85
20	0	-2	0	0	0	2.72

21	0	0	2	0	0	3.77
22	0	0	-2	0	0	0.78
23	0	0	0	2	0	1.68
24	0	0	0	-2	0	2.90
25	0	0	0	0	2	2.23
26	0	0	0	0	-2	3.13
27	0	0	0	0	0	3.74
28	0	0	0	0	0	3.72
29	0	0	0	0	0	3.71
30	0	0	0	0	0	3.69
31	0	0	0	0	0	3.67
32	0	0	0	0	0	3.66
33	0	0	0	0	0	3.64
34	0	0	0	0	0	3.62
35	0	0	0	0	0	3.76
36	0	0	0	0	0	3.72

2.1.1 淀粉质量分数对胶粘剂湿强度的影响

固定聚乙烯醇、异氰酸酯的加入量、温度为 0 水平，变化淀粉、胶乳的加入量则得到淀粉质量分数对湿强度的影响曲线，如图 1 所示。



注： $x_4=1$ ，胶乳质量分数 6.0%； $x_4=0$ ：胶乳质量分数 4.0%； $x_4=-1$ ：胶乳质量分数 2.0%

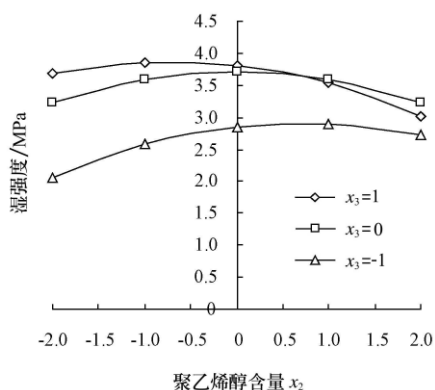
图 1 淀粉质量分数对湿强度的影响
Fig.1 Effect of starch content on wet strength

随着淀粉的加入量增加，湿强度呈现增加后下降的趋势，淀粉加入量和胶乳均取 0 水平时湿强度最高。淀粉质量分数越低，胶粘剂黏度越低，胶粘剂中含羟基的淀粉和聚乙烯醇间相互脱水形成网状结构的交联作用越小，粘接强度下降。淀粉质量分数过高，胶粘剂易形成凝胶而失去粘结力^[10]，强度也会降低。

2.1.2 聚乙烯醇质量分数对湿强度的影响

固定淀粉、胶乳的加入量、温度为 0 水平，变化聚乙烯醇和异氰酸酯的加入量则得到聚乙烯醇质量分数对湿强度的影响曲线（如图 2 所示）。聚乙烯醇的加入量增加，湿强度呈现先上升后下降的趋势。聚乙烯醇是含大量羟基的高聚物，其中作为主剂成分之一主要是提高乳液的稳定性，防止胶粒之间相互粘连。同时聚乙烯醇还可起乳化作用，它决定了交联剂异氰酸酯导入胶粘剂主剂时能否与主剂产生均匀的交联聚合反应，因为胶粘剂主剂是水溶性的，而异氰酸酯是疏水的，只能溶于有机溶剂，

简单的机械混合不能保证两者长时间的均匀相混,不利于胶合强度和耐水性的提高,聚乙烯醇的作用恰好能使疏水性的异氰酸酯很好地被乳化,均匀地分散于水溶性主剂中。在水分挥发过程及干燥后,大量的-NCO能与-OH发生交联反应,从而形成牢固的化学键,形成耐水、耐热的固化物。



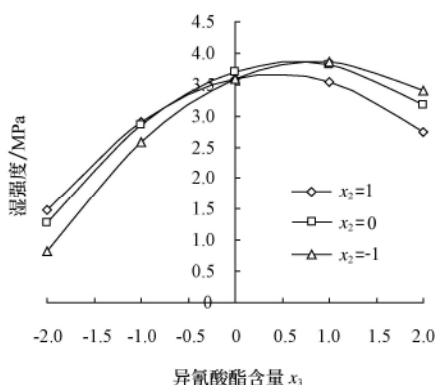
注: $x_3=1$, 异氰酸酯质量分数 6.0%; $x_4=0$: 异氰酸酯质量分数 4.0%;
 $x_3=-1$: 异氰酸酯质量分数 2.0%

图2 聚乙烯醇质量分数对湿强度的影响

Fig.2 Effect of polyvinyl alcohol content on wet strength

2.1.3 异氰酸酯质量分数对湿强度的影响

固定淀粉、胶乳的加入量、温度为 0 水平,变化聚乙烯醇和异氰酸酯的加入量则得到异氰酸酯质量分数对湿强度的影响曲线(如图3所示)。



注: $x_2=1$, 聚乙烯醇质量分数 6.5%; $x_2=0$: 聚乙烯醇质量分数 5.0%;
 $x_2=-1$: 聚乙烯醇质量分数 3.5%

图3 异氰酸酯质量分数对湿强度的影响

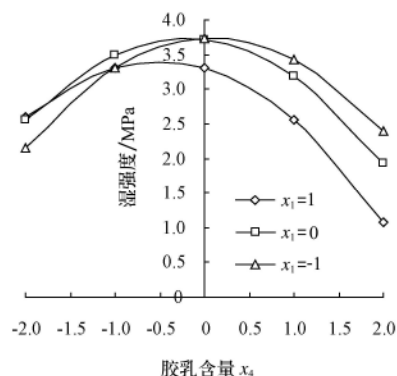
Fig.3 Effect of isocyanate content on wet strength

异氰酸酯的加入量增加湿强度呈现快速上升后又下降的趋势,图中可以看出异氰酸酯质量分数增加时湿强度的变化幅度很大。这是化学活性极强的异氰酸酯基(-NCO)与胶粘剂主剂中的任何含活泼氢的化合物发生加成聚合反应,形成牢固的氢酯键和脲键等化学键,与氢键共同使分子形成网状结构,达到增强胶合强度和耐水性的目的。

2.1.4 胶乳质量分数对湿强度的影响

固定聚乙烯醇、异氰酸酯的加入量、温度为 0 水平,变化淀粉、胶乳的加入量则得到胶乳质量分数对湿强度

的影响曲线(如图4所示)。随着胶乳的加入量增加,湿强度呈现先增加后快速下降的趋势,说明胶乳对湿强度的影响很大。采用羧基丁苯胶乳,其羧基可以与多官能团的异氰酸酯化合物反应,结果形成水不溶性的网状交联结构,从而使胶接获得优良的耐水性。但加入量过多会使胶粘剂的适用期变短,体系易凝胶而失去流动性。



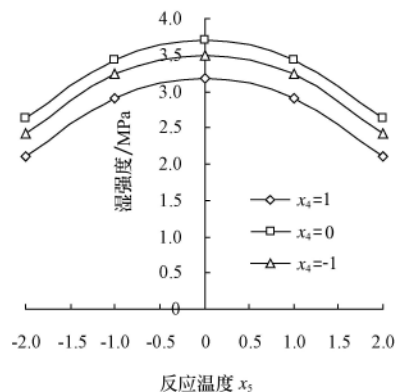
注: $x_1=1$, 淀粉质量分数 17.5%; $x_1=0$: 淀粉质量分数 15.0%;
 $x_1=-1$: 淀粉质量分数 12.5%

图4 胶乳质量分数对湿强度的影响

Fig.4 Effect of latex content on wet strength

2.1.5 反应温度对湿强度的影响

固定聚乙烯醇、异氰酸酯、淀粉的加入量为 0 水平,变化胶乳的加入量、反应温度则得到反应温度对湿强度的影响曲线(如图5所示)。随着反应温度增加,湿强度呈现先增加后下降的趋势。反应温度增高,淀粉发生糊化程度大,胶粘剂黏度大易形成凝胶而失去粘结力。因此,选用合适的反应温度有利于胶粘剂的合成。



注: $x_4=1$, 胶乳质量分数 6.0%; $x_4=0$: 胶乳质量分数 4.0%;
 $x_4=-1$: 胶乳质量分数 2.0%

图5 反应温度对湿强度的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on wet strength

用 Matlab 寻优得到最优配方淀粉质量分数 13%, 聚乙烯醇质量分数 4%, 异氰酸酯质量分数 5%, 胶乳质量分数 3%; 反应温度 58℃, 湿强度为 4.1 MPa。

2.2 验证试验

取最优配方按上述试验方法胶接木质材料后测得 5 个试样的湿强度值分别为 3.8, 3.7, 4.0, 4.1, 4.2 MPa。平均值为 3.96 MPa, 误差为 3.41%, 可以认为优化结果

可信。

3 淀粉胶粘剂的耐水机理及微观结构分析

淀粉胶粘剂的粘接力是来源于为数众多的羟基产生的氢键结合力。虽然单个氢键的结合力与其他化学键相比较弱,但当数量极其庞大时,所产生的总结合力是比较可观的。因此淀粉胶粘剂的干强度基本可以满足需求;但羟基极易与水以氢键形式结合,它对被胶接材料的吸附轻易地被水所解吸。这样,淀粉胶粘剂的湿胶合强度就受到了严重的破坏。因此,要提高淀粉胶粘剂的耐水性能,必须针对羟基进行化学改性,通过氧化、酯化、接枝、交联等手段来封闭羟基和引入其他活性基团,使整个胶粘剂体系中的羟基数目降到恰当的程度并保持有足够的活性基团数目,异氰酸酯基中-NCO基与胶粘剂主剂中-OH发生交联反应,形成牢固的氨基键和脲键等化学键,与氢键共同作用形成网状结构(如图6所示),既可保证胶合强度又提高了耐水性^[11-15]。



图6 淀粉胶黏剂扫描电子显微镜图

Fig.6 Scanning electron microscopic graph of starch-based adhesive

4 结 论

1) 玉米淀粉、聚乙烯醇、异氰酸酯和胶乳的原料比例及反应温度对胶粘剂的合成及胶粘剂的湿强度有显著影响。

2) 通过对湿强度数据进行回归寻优,得到玉米淀粉胶粘剂的较优配方为淀粉质量分数 13%,聚乙烯醇质量分数 4%,异氰酸酯质量分数 5%,胶乳质量分数 3%;反应温度 58℃。湿强度可达到 3.96 MPa,符合国家标准;淀粉胶粘剂工艺简单、成本较低,以淀粉代替石油产品制作木材胶粘剂具有广阔的应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] Geeroms J. Starch-based glue paste compositions[P]. US: WO 03/087253 A1, 2003-10-23.
- [2] 张继武,朱友益,张强,等.玉米淀粉制备双醛淀粉的试验[J].农业工程学报,2002,18(3):135-138.
Zhang Jiwu, Zhu Youyi, Zhang Qiang. Experiment of preparing dialdehyde starch with corn starch[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2002, 18(3): 135-138. (in Chinese with English abstract)
- [3] Imam S H, Gordon S H. Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer: characteristics and optimization [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73(3): 529-533.
- [4] Imam S H, Peoria I L. Wood adhesive from crosslinked poly(vinyl alcohol) and partially gelatinized starch: preparation and properties[J]. Starch/Staerke, 1999, 51(6): 225-229.
- [5] Weakley F B. Roth. William B. Protein-dialdehyde starch glue for birch type II plywood[J]. Staerke, 1971, 23(2): 58-62.
- [6] 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,2003,39(5):105-110.
Shi Junyou, Wei Shuangying. Study on a water-based adhesive system of corn starch/synthetic rubber latex/isocyanate[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2003, 39(5): 105-110. (in Chinese with English abstract)
- [7] 卢利明.胶合板用淀粉胶的研究[D].南京林业大学硕士学位论文,2006.
- [8] 李兆丰.淀粉基木材胶黏剂的制备及其性能研究[D].江南大学硕士论文,2005.
- [9] Liu Yuhuan, Roger Ruan, Liu Chengmei, et al. Starch based polyester type water resistant wood adhesive[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(9): 309-312.
- [10] 刘景宏,林巧佳,杨桂娣.改性淀粉胶黏剂的研制[J].木材工业,2004,18(4):8-11.
Liu Jinghong, Lin Qiaojia, Yang Guidi. Study on modifying starch adhesive for plywood manufacturing[J]. China Wood Industry, 2004, 18(4): 8-11. (in Chinese with English abstract)
- [11] 杜先锋,许时婴,王璋.淀粉凝胶力学性能的研究[J].农业工程学报,2001,17(2):16-19.
Du Xianfeng, Xu Shiyong, Wang Zhang. Study on the mechanical properties of starch gels[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2001, 17(2): 16-19. (in Chinese with English abstract)
- [12] 杜桂丽,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.
Du Shuanli, Zhang Chunyan. Study on PVA/starch non-formaldehyde adhesive[J]. China Adhesives, 2004, 13(1): 11-13. (in Chinese with English abstract)
- [13] 杨灿,王瑞珍.胶合板用改性玉米淀粉胶黏剂的研制[J].粘接,2008,29(6):25-27.
Yang Can, Wang Ruizhen. Preparation of modified corn starch adhesive for plywood[J]. Adhesion in China, 2008, 29(6): 25-27. (in Chinese with English abstract)
- [14] 阎春绵,张忠厚,吴卫林,等.环保耐水型木材用胶黏剂的研究[J].中国胶黏剂,2008,17(7):1-5.
Yan Chunmian, Zhang Zhonghou, Wu Weilin, et al. Study on environmental friendly and water-resistance adhesive for wood[J]. China Adhesives, 2008, 17(7): 1-5. (in Chinese with English abstract)
- [15] 朱先梅,王家俊,杨志波.玉米氧化淀粉胶黏剂的改性研

究[J]. 浙江理工大学学报, 2007, 24(5): 529—536.
Zhu Xianmei, Wang Jiajun, Yang Zhibo. The research on the
modification of oxidized corn starch adhesive[J]. Journal of

Zhejiang Sci-Tech University, 2007, 24(5): 529—536. (in
Chinese with English abstract)

Optimization of technology for improving water resistance of starch-based wood adhesive

Li Lixia, Jia Fuguo^{*}, Sun Peiling, Zhao Lijun

(College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor water resistance of the starch-based adhesive after bonding wood materials, the impact of various factors on the wet strength was researched in the course of synthesizing adhesive with corn starch, polyvinyl alcohol, isocyanate and carboxylic styrene butadiene latex. The method of quadratic orthogonal rotation combination experiment design was applied, and SAS software and Matlab software were used to process data. Effects of the material and reaction temperature on wet strength of adhesive after bonding wood materials were analyzed to optimize technological parameters of starch-based adhesive. The optimal conditions were as follows: starch content 13%, polyvinyl alcohol 4%, isocyanate content 5%, latex content 3%; reaction temperature 58°C. The microstructure of starch-based adhesive was analyzed by scanning electron microscope to reveal the mechanism of the wet strength enhancement.

Key words: corn starch, adhesive, technology, wet strength