

# 三聚氰胺甲醛树脂(MF)改性淀粉胶粘剂的研究与应用

黄智奇, 梁祝贺, 张雷娜, 吕建平

(合肥工业大学, 合肥 230009)

**摘要:** 以淀粉为主要原料, 制备三聚氰胺甲醛树脂(MF), 改性淀粉胶粘剂。用红外光谱表征改性的每个阶段, 验证其改性机理。X-ray 衍射说明了 MF 对淀粉的结晶度影响不大, MF 主要是交联改性的淀粉的无定型区; 扫描电镜显示 MF 对淀粉颗粒形成塑化, 改变了淀粉颗粒的表面形貌, 通过交联形成网状结构。结果表明, MF 改性提高了淀粉胶粘剂的耐水性与稳定性, 常温下保存 7 d 后, 其耐水时间、粘度分别为 96 h 和 500 mPa·s。

**关键词:** 淀粉; 三聚氰胺甲醛树脂; 胶粘剂; 瓦楞纸

**中图分类号:** TB484; TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)01-0029-04

## Development and Application of Starch Adhesive Modified by Melamine Formaldehyde Resin

HUANG Zhi-qi, LIANG Zhu-he, ZHANG Lei-na, LV Jian-ping

(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Modified starch adhesive was prepared by melamine formaldehyde resin (MF). Modification was characterized by IR at each stage and modification mechanism was verified. X-ray diffraction showed that MF can crosslink amorphous area, but hardly effects on the degree of crystallinity of starch. SEM analysis showed that MF can plasticize starch granules, change surface morphology of starch granules and form network structure by cross-linking. The results showed that the MF improves the water resistance and stability of starch adhesive. At room temperature the modified starch adhesive can keep for 7 days, and its water resistance is 96 h and its viscosity is 500 mPa·s.

**Key words:** starch; melamine formaldehyde resin; adhesive; corrugated paper

淀粉胶粘剂具有原料来源丰富、价格低廉、可降解等优点, 可广泛应用于瓦楞纸板包装箱、纤维板、建筑等领域。但是, 未改性的淀粉胶粘剂流动性差, 施胶困难, 且耐水性差, 潮湿环境下容易吸潮开胶等缺陷, 限制了淀粉胶粘剂的进一步应用。因此, 对淀粉胶粘剂进行改性, 可以扩大其应用领域<sup>[1-2]</sup>。

淀粉是一种多糖类天然高分子化合物, 分子链上有大量亲水性强的羟基基团。在淀粉分子链的亲水性及氢键作用下, 淀粉胶粘剂的粘度大, 耐水性差。近年来, 用化学交联方法提高淀粉耐水性的研究已有报导<sup>[3]</sup>, 但是, 交联改性在提高淀粉胶粘剂耐水性的同时, 体系粘度也相应增大, 难以在高速瓦楞纸板生产线上应用。笔者用过硫酸铵(APS)对玉米淀粉进

行部分氧化降解, 通过减小淀粉分子链长度, 解决胶粘剂的粘度大、流动性差等问题。在氧化降解淀粉的基础上, 用官能度大的三聚氰胺甲醛(MF)作为交联剂, 与淀粉分子链的羟基反应, 制得了耐水性和流动性均好, 具有网状分子结构的氧化交联改性淀粉胶粘剂。此外, 还通过 SEM 和 X-ray 测试, 研究了改性对淀粉颗粒微观结构和结晶度的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料

原料: 玉米淀粉, 工业级, 合肥雪公胶粘剂科技有限责任公司; 过硫酸铵, 分析纯, 上海国药集团化学试

收稿日期: 2010-07-08

作者简介: 黄智奇(1986—), 男, 安徽巢湖人, 合肥工业大学硕士生, 主攻胶粘剂的合成与改性。

通讯作者: 吕建平(1956—), 男, 博士, 合肥工业大学教授, 主要从事高分子材料合成与改性研究。

剂有限公司;三聚氰胺,化学纯,上海化学试剂公司;30%甲醛水溶液,分析纯,宜兴市辉煌化学试剂厂;氢氧化钠,分析纯,广东汕头西陇化工厂;氯化铵,分析纯,柳州化工股份公司。

## 1.2 仪器与设备

主要仪器与设备:NDJ-79型旋转粘度计,同济大学机电厂;Spectrum100傅里叶红外光谱仪,美国PE公司;D/max-RA型旋转阳极X射线衍射仪,日本Rigaku公司;JSM-6490LV型扫描电子显微镜,日本Jeol公司。

## 1.3 方法

采用简单的一锅法合成工艺,通过氧化和交联两步反应过程,制得氧化交联改性淀粉胶粘剂。在500 mL配有搅拌器和温度计的三口烧瓶中加入玉米淀粉和水,开启搅拌,加入过硫酸铵,升温至65℃,保温反应0.5 h,得到相对分子质量较小的氧化淀粉。在氧化淀粉液中,加入30%甲醛水溶液和三聚氰胺(甲醛与三聚氰胺物质的量比为6:1),实时测定体系pH值,用2%(质量分数)氢氧化钠水溶液保持反应物pH值为8.0~9.0,继续保温反应2 h。氧化交联反应结束后,将改性淀粉升温至90℃糊化0.5 h,降至室温,得到固含量约25%,外观呈半透明浅黄色的淀粉胶粘剂。

## 1.4 测试与表征

1) 淀粉胶粘剂耐水性能的测试。改性淀粉胶粘剂中加入1.0%氯化铵固化剂(以淀粉质量计,下同),手工涂胶粘合2片5 cm×5 cm瓦楞纸,40℃烘箱鼓风干燥10 min,室温放置1 d后待用。瓦楞纸片在25℃水中浸泡至自动脱落的时间为耐水时间。

2) 淀粉胶流动性能的测定。25℃下,用NDJ-79型旋转粘度计测定粘度。

3) 淀粉胶的FT-IR表征。胶粘剂烘干至恒重,研磨成细粉,KBr压片制样,用傅里叶红外光谱仪进行表征。

4) X射线衍射(X-ray)。在样品槽内将淀粉粉末压实、压平,用D/max-RA型旋转阳极X射线衍射仪扫描;测试条件,Cu<sub>2</sub>Kα射线,Ni滤波,狭缝系统为DS/RS/SS=1°/0.16 mm/1°。管压36 kV,管流20 mA。扫描速度4(°)/min,采样步宽0.02°,扫描方式为连续,重复次数1。

5) 扫描电镜(SEM)。取少量淀粉样品在丙酮中分散,取1滴悬浮液在载玻片上,待丙酮挥发后,喷金。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性剂质量分数对淀粉胶粘剂性能的影响

改性剂使用了过硫酸铵氧化剂和三聚氰胺甲醛(MF)树脂交联剂。先用过硫酸铵氧化剂与玉米淀粉反应,使淀粉分子部分断链,降低淀粉平均相对分子质量,制得粘度小的氧化淀粉,改善淀粉胶粘剂的流动性。在氧化淀粉的基础上,用官能度大的三聚氰胺甲醛(MF)树脂与淀粉分子链的羟基发生缩合交联反应,得到耐水性和流动性好,具有网状分子结构的氧化交联改性淀粉胶粘剂。当淀粉胶粘剂的固含量为25%时,过硫酸铵质量分数对淀粉耐水性和粘度的影响见表1。

表1 过硫酸铵质量分数对淀粉耐水性与粘度的影响

Tab.1 Effect of ammonium persulfate concentration on water resistance and viscosity

试样编号	过硫酸铵质量分数 /%	耐水时间 /h	7 d后粘度 / (mPa·s)
1	0	0.5	凝胶
2	1	0.5	1200
3	2	0.3	350
4	3	0.2	250
5	4	<0.1	250

由表1可知,过硫酸铵的质量分数对淀粉胶粘剂的耐水时间和粘度均有较大影响。随着过硫酸铵质量分数的增加,淀粉的耐水时间和粘度都减小。综合考虑耐水时间和粘度,过硫酸铵质量分数取试样3的2%较好,粘度为350 mPa·s,耐水为0.3 h。

在淀粉胶粘剂的固含量为25%,过硫酸铵的质量分数为2%时,交联剂MF质量分数对淀粉耐水性及稳定性的影响见表2。

表2 MF质量分数对淀粉耐水性与粘度的影响

Tab.2 Effect of MF concentration on water resistance and viscosity

试样编号	MF质量分数 /%	耐水时间 /h	7 d后粘度 / (mPa·s)
6	0	0.3	350
7	1	3.5	350
8	2	96	500
9	3	96	1 440
10	4	168	凝胶

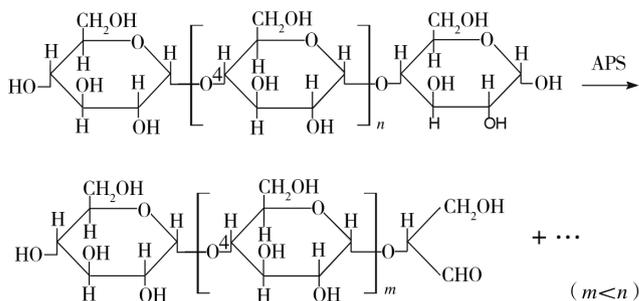
由表 2 知,由于 MF 对淀粉的交联作用,随着 MF 质量分数的增加,淀粉胶粘剂的耐水时间与粘度也相应增加。考虑到瓦楞纸板生产线对施胶流动性能的要求,以及包装用单瓦楞纸箱和双瓦楞纸箱标准中对耐水 24 h 的要求<sup>[4]</sup>,MF 质量分数取试样 8 的 2% 比较好。

比较表 1 和表 2 中试样 1(原淀粉)和试样 8(氧化交联改性)的数据可知,经过 2% 过硫酸铵氧化和 2% MF 交联改性后,淀粉胶粘剂的耐水时间从 0.5 h 提高到 96 h,粘度从凝胶状减小到 500 mPa·s,可用于瓦楞纸板包装行业。

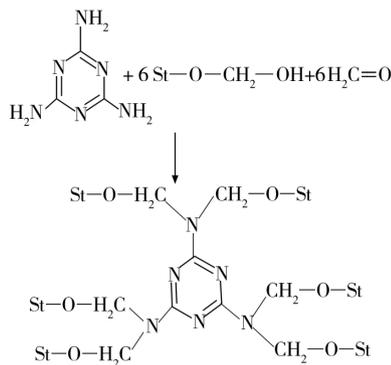
## 2.2 红外光谱分析

淀粉是以葡萄糖为结构单元的天然高聚物,由葡萄糖单元( $C_6H_{10}O_5$ )通过糖苷键(C—O—C)结合而成,分子通式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ , $n$  值在 160~6 000 之间。过硫酸铵(APS)以及三聚氰胺甲醛树脂(MF)与淀粉的化学反应如下所示<sup>[5-7]</sup>。

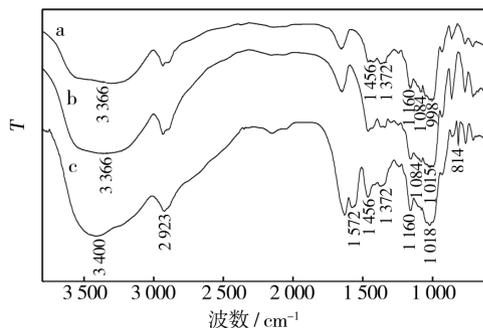
### 1) 过硫酸铵的氧化反应。



### 2) 三聚氰胺甲醛树脂的交联反应。



淀粉改性前后的红外光谱见图 1,曲线 a 中,3 300  $cm^{-1}$  宽峰为淀粉的—OH 伸缩振动峰;2923  $cm^{-1}$  为淀粉分子链的 C—H 伸缩振动峰;1454~1372  $cm^{-1}$  为淀粉的环骨架振动峰;1160~1084  $cm^{-1}$  为 C—OH 的伸缩振动峰;998  $cm^{-1}$  为 C—O—C 的伸缩振动峰。淀粉的红外谱图表明,淀粉含有大量的—OH 亲



a—原淀粉;b—过硫酸铵氧化淀粉;c—MF 改性淀粉

图 1 淀粉改性前后的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of starches before and after modification

水基团。

比较曲线 a 与 b 可知,氧化淀粉的红外光谱与原淀粉基本相同,只是在 3 300  $cm^{-1}$  的 C—OH 伸缩振动峰强度略有增加,说明氧化淀粉发生了断链反应,亲水性羟基数量有所增加。

在曲线 c 中,出现了 1 572  $cm^{-1}$  的酰胺峰和 814  $cm^{-1}$  的三聚氰胺骨架峰。说明三聚氰胺甲醛树脂与氧化淀粉发生了交联反应,提高了试样 8 的耐水性和粘度。

## 2.3 X-ray 衍射分析

X 射线衍射法(XRD)是一种能直接“观察”到物质微观结构的实验手段,可以用于研究淀粉的聚集状态即结晶性。淀粉是典型的二相结构,可分为微晶区和无定形区,以及介于结晶和非晶之间的亚微晶区,见图 2。玉米原淀粉具有 4 个比较明显的衍射角度,

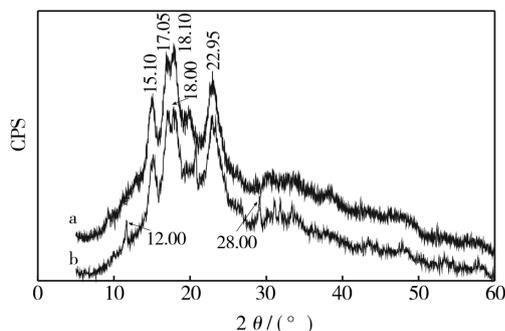


图 2 淀粉改性前后的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectrum of starch before and after modification

即图中特征峰对应的的角度值, $2\theta$  分别是 15.10°,17.05°,18.10°和 22.95°,为典型的 A 型结晶结构类型。

从图 2 可以看出,改性前后淀粉的 4 个衍射峰的位置与强度基本没有变化,但在图 2 曲线 b 中出现了  $2\theta$  为 12°,18°,28°的三聚氰胺甲醛树脂衍射峰。

相对结晶度可以定量反映被测物质结晶程度的大小。通过结晶度的计算可知<sup>[8]</sup>,淀粉相对结晶度为40.12%,改性淀粉的相对结晶度为39.82%,说明氧化和交联改性主要发生在淀粉的无定形区,对微晶区的结构几乎没有影响<sup>[9]</sup>。

## 2.4 扫描电镜分析

通过扫描电镜分析,可以了解微观结构与宏观性能之间的联系<sup>[10]</sup>。淀粉改性前后的扫描电镜照片见图3。

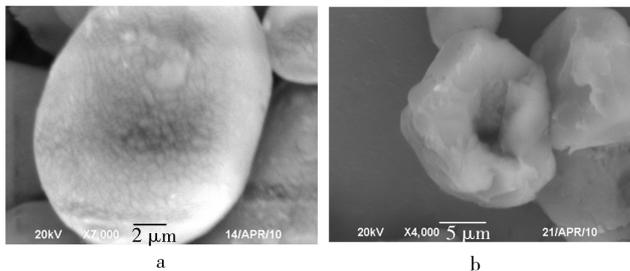


图3 淀粉改性前后的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of starch before and after modification

从图3可知,淀粉改性前呈规则的椭圆状颗粒,表面光滑,颗粒与颗粒之间相互独立;氧化交联改性后,淀粉颗粒的表面发生了扭曲变形,表面有“絮状”漂浮,但仍保持了整体形貌不变,颗粒与颗粒之间部分通过“絮状”的穿插相互连接。通过对图2的分析可知,MF的存在,可使淀粉的内部的微结晶区向表面渗透,形成“絮状”结构。MF交联改性的是淀粉的表面,通过改性微结晶区,形成网状结构,提高耐水性能。

## 3 结论

1) MF 改性淀粉胶粘剂、过硫酸铵氧化与酸解淀

粉,可降低胶粘剂粘度,提高稳定性;三聚氰胺甲醛树脂交联淀粉,可形成交联网状结构,提高耐水性。

2) MF 改性的淀粉胶粘剂,可作为瓦楞纸粘合剂使用,符合瓦楞纸粘合剂使用国家标准。

3) MF 改性淀粉,提高了淀粉的结晶度,使淀粉塑化,增加了淀粉的粘结强度。

## 参考文献:

- [1] 张玉龙,王化银. 淀粉胶黏剂[M]. 第2版. 北京:北京化学工业出版社,2008.
- [2] 骆光林,王茜. 淀粉粘合剂性能改善研究[J]. 上海包装, 2006(12):38.
- [3] 孙伟圣. 氨基树脂改性淀粉胶粘剂合成、结构与性能的研究[D]. 广州:华南农业大学,2006.
- [4] GB/T 6543-2008,运输包装用单瓦楞纸箱和双瓦楞纸箱[S].
- [5] LOIS E, SCHEYER M P. Use of Chemically Modified Wheat Gluten to Reduce Formaldehyde Emissions During Curing of Pigment Print Pastes on Fabrics [J]. Starch/Stärke, 2000, 52: 420-422.
- [6] IMAM S H, MAO L, CHEN L. Environmentally Friendly Wood Adhesive from a Renewable Plant Polymer: Characteristics and Optimization [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73: 529-533.
- [7] TOR S N, GREGORY R Z. Structural Features of Non-granular Spherulitic Maize Starch [J]. Carbohydrate Research, 2002, 337: 1467-1475.
- [8] 张本山,张友全,杨连生,等. 淀粉多晶体系结晶度测定方法研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2001, 29(5): 55-58.
- [9] 马骁飞,于九皋. 尿素和甲酰胺塑化热塑性淀粉[J]. 高分子学报, 2004, 4(8): 483-489.
- [10] 张美珍,柳百坚,谷小昱. 聚合物研究方法[M]. 北京:中国轻工业出版社,2007.

(上接第24页)

## 参考文献:

- [1] 杨德龙,崔杜武. 分布式同步协同包装纸盒 CAD/CAM 系统的设计与实现[J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2005, 17(9): 2138-2142.
- [2] 康晓兵,魏生民,卫延斌. 基于 SVG 和 X3D 的网络化协同产品包装设计模式[J]. 包装工程, 2006, 27(2): 128-132.
- [3] 张雪平,殷国富,王伟,等. 基于网络技术的实时协同设计并发控制策略研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2005, 37(5): 144-147.

- [4] 侯守明,潘亚锋,沈志广. 基于网络的实时协同设计技术研究及实现[J]. 机械设计与制造, 2009(8): 246-248.
- [5] 邵伟峰,杨洋. 协同编辑系统中多版本 XML 文档的存储与查询[J]. 计算机工程, 2006, 32(24): 75-77.
- [6] 窦万峰,朱鸣,陈卉. 实时协同编辑系统中可靠性和容错研究[J]. 微电子学与计算机, 2007, 24(9): 95-97.
- [7] 付喜梅. 基于 STEP 的协同设计版本存储控制策略[J]. 计算机工程, 2008, 34(24): 61-63.
- [8] 迟建,李晓娟. 包装纸盒设计系统——Visual Basic. NET 二次开发 AutoCAD [J]. 包装工程, 2005, 26(6): 96-98.