氧化淀粉胶黏剂的交联改性及其性能研究

曾小君[1,2]，吴玲玲[1]，王航航[1]

(1. 常熟理工学院，常熟 215500；2. 常熟理工学院 江苏省新型功能材料重点建设实验室，常熟 215500)

摘要：用玉米淀粉与过硫酸铵反应制备了氧化淀粉胶黏剂，再与二羟甲基双氰胺(DMDCD)进行交联反应，制备了一种交联改性氧化淀粉胶黏剂。采用红外光谱对样品进行了表征，并讨论了交联改性对氧化淀粉胶黏剂耐水性和贮存稳定性的影响。实验结果表明：DMDCD 改性提高了淀粉胶黏剂的耐水性与贮存稳定性；当过硫酸铵质量分数为淀粉质量的 1.5%，DMDCD 质量分数为淀粉质量的 3% 时，交联改性氧化淀粉胶黏剂的贮存稳定性在 45 d 以上，其耐水时间、黏度分别为 102 h 和 1680 mPa·s；红外分析证实了 DMDCD 与氧化淀粉发生了交联反应。

关键词：氧化淀粉胶黏剂；二羟甲基双氰胺；交联改性；瓦楞纸

中图分类号：TB484.3；TB487　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-3563(2012)21-0063-04

Crosslinking Modification and Performance Study of Oxidized Starch Adhesive

ZENG Xiao-jun[1,2], *WU Ling-ling*[1], *WANG Hang-hang*[1]

(1. Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

Abstract: A new crosslinking modification oxidized starch adhesive was prepared using corn starch and ammonium persulfate as main materials, and crosslinking with dimethylol dicyandiamide (DMDCD). The product was characterized by FT-IR. The water resistance and storage stability of the crosslinking modification oxidized starch adhesive were also discussed. The results showed that DMDCD improves the water resistance and storage stability of oxidized starch adhesive; when the amount of ammonium persulfate is 1.5% of corn starch by mass, the amount of DMDCD is 3% of corn starch by mass, the modified starch adhesive can keep for 45 days at room temperature, and its water resistance is 102 h and its viscosity is 1680 mPa·s. FT-IR spectrum indicated that DMDCD was crosslinked with oxidized starch.

Key words: oxidized starch adhesive; DMDCD; crosslinking modification; corrugated paper

氧化淀粉胶黏剂是一种生物质高分子材料，具有粘接力强、可生物降解以及对商品内容物无污染等优点，已作为强碱性水玻璃黏合剂的替代品，大量用于瓦楞纸板、包装纸箱等的粘接[1-2]。由于未改性的氧化淀粉胶粘剂存在流动性差、施胶困难、耐水性差、初粘力小和干燥速率慢等不足之处，使其应用受到了很大的限制[3-4]。对氧化淀粉胶粘剂进行交联改性，可以扩大其应用领域。

化学交联改性可有效提高氧化淀粉的耐水性。某些含环氧基、羟甲基、胺基或异氰酸酯基等多官能度化合物，可与淀粉中葡萄糖单元上的羟基发生脱水缩合或双键加成反应，进而生成耐水性较好的体型分子结构[5-8]。经联机检索，未见采用二羟甲基双氰胺(DMDCD)对淀粉胶黏剂进行交联改性的相关研究报道。本研究首先用过硫酸铵使淀粉部分氧化断链，得到黏度小、黏附性好的氧化改性淀粉，然后再以 DMDCD 为交联剂合成交联改性氧化淀粉胶黏剂，有望获得耐水性好、黏度适中、贮存稳定性好的交联改性氧化淀粉胶黏剂。

收稿日期：2012-08-30

作者简介：曾小君(1968-)，男，江西龙南人，硕士，常熟理工学院副教授，主要从事精细化工产品的开发研究。

1 实验

1.1 原材料及仪器

原材料:二羟甲基双氰胺,自制;玉米淀粉,工业级;过硫酸铵、氢氧化钠、氯化铵等均为分析纯。

仪器:JJ-1 精密定时电动搅拌器,HH-S 数显恒温水浴锅,DHG-9075A 电热恒温鼓风干燥箱,NDJ-79 旋转式黏度计,X-4 数字显示显微熔点测试仪,NICOLET 380 型红外光谱仪,电子天平等。

1.2 氧化淀粉胶黏剂的制备

在装有机械搅拌装置、温度计、球形冷凝管的250 mL 四口烧瓶中加入 15 g 玉米淀粉和 88 g 蒸馏水,搅拌均匀后加入 0.225 g 过硫酸铵。然后将水浴温度升至 60 ℃,保温氧化 1 h,然后继续升温至 90 ℃,在 90 ℃下糊化 0.5 h 后,调节产品的 pH 为 8 ~9。冷却至室温,即制得氧化淀粉胶黏剂。

1.3 交联改性氧化淀粉胶黏剂的制备

在装有机械搅拌装置、温度计、球形冷凝管的250 mL 四口烧瓶中加入 15 g 玉米淀粉和 88 g 蒸馏水,搅拌均匀后加入 0.225 g 过硫酸铵。然后将水浴温度升至 60 ℃,保温氧化 1 h 后用 NaOH 溶液调节体系 pH 至 8.5 ~9.0,然后加入 4.5 g 二羟甲基双氰胺,在 60 ℃下继续反应 3.5 h,然后继续升温至 90 ℃,在 90 ℃下糊化 0.5 h 后,调节产品的 pH 为 8 ~9。冷却至室温,即制得交联改性氧化淀粉胶黏剂产品。

1.4 性能测试

1)固含量:按 GB 2793—81 测定,其中电热恒温鼓风干燥箱恒温温度为(105±2)℃。

2)黏度:用 NDJ-79 型旋转黏度计,按 GB 2794—81 测定。其中水浴温度为(25±1)℃。

3)耐水性:在交联改性氧化淀粉胶黏剂中加入 0.5% 氯化铵(以淀粉质量计,下同),将其混合均匀,以 30 g/m^2 涂布量均匀涂布在瓦楞纸上,将瓦楞纸片黏合好后,室温干燥 48 h 后备用。瓦楞纸片在 25 ℃水中浸泡至自动脱落的时间为耐水时间。

4)贮存稳定性:按 GB 6753.3—86 测定。

1.5 红外光谱分析

将交联改性氧化淀粉胶黏剂烘干至恒重,研磨成细粉,KBr 压片,进行红外光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 过硫酸铵质量分数的影响

首先用过硫酸铵使淀粉部分氧化断链,得到黏度小的氧化淀粉胶黏剂。实验研究了过硫酸铵质量分数对氧化淀粉胶黏剂性能的影响规律,结果见表 1。

从表 1 可以看出,随着过硫酸铵质量分数的增加,氧化淀粉胶黏剂的黏度迅速减小、耐水性变差、贮存稳定性提高,但当过硫酸铵质量分数超过淀粉质量的 1.5% 时,氧化淀粉胶黏剂的黏度太低,黏性不好,耐水性较差。这是因为,随着过硫酸铵用量的增加,淀粉的氧化程度逐渐加深,淀粉分子链断链程度加大,导致淀粉分子高度降解而产生碎片,从而使粘度快速降低、耐水性变差、贮存稳定性提高;但是,如果过硫酸铵用量太少,则氧化不充分,严重影响胶黏剂的粘合强度和贮存稳定性。综合考虑,过硫酸铵质量分数控制在淀粉质量的 1.5% 左右比较合适。

表 1 过硫酸铵质量分数对氧化淀粉胶黏剂性能的影响

Tab.1 Effect of mass fraction of ammonium persulfate on the performance of oxidized starch adhesive

过硫酸铵质量分数/%	黏度/(mPa·s)	耐水性/h	贮存稳定性/d	外观
0	凝胶	9	0.5	白色凝胶状,没有流动性
1.0	1150	7.5	7	淡黄色果冻状,流动性差
1.5	630	6.5	15	棕黄色黏稠状,流动性好
2.0	490	5	18	浅黄色半透明状,流动性好
2.5	270	4.5	20	浅黄色半透明状,流动性好
3.0	120	3.5	21	浅黄色半透明状,流动性好
3.5	60	2	23	浅黄色半透明状,流动性好

2.2 DMDCD 质量分数的影响

在对氧化淀粉胶黏剂试验的基础上,实验研究了 DMDCD 质量分数对交联改性氧化淀粉胶黏剂性能的影响规律,结果见表 2。

从表 2 可以看出,由于 DMDCD 对氧化淀粉的交联作用,随着 DMDCD 质量分数的增加,交联改性氧

表 2　DMDCD 质量分数对交联改性氧化淀粉胶黏剂性能的影响

Tab. 2 Effect of mass fraction of DMDCD on the performance of crosslinking modification oxidized starch adhesive

DMDCD 质量分数/%	黏度/(mPa·s)	耐水性/h	贮存稳定性/d	外观
0	630	6.5	15	棕黄色黏稠状,流动性好
1	860	19	20	浅黄色黏稠状,流动性好
2	1090	55	30	浅黄色黏稠状,流动性好
3	1680	102	45	乳白色黏稠状,流动性好
4	2590	123	40	乳白色黏稠状,流动性差

化淀粉胶黏剂的耐水时间与黏度也相应增加,而产品的贮存稳定性呈先升高后降低的趋势。这是因为,随着 DMDCD 用量的增加,DMDCD 与氧化淀粉的交联程度加深,从而使氧化淀粉胶黏剂的黏度迅速增大,耐水性和稳定性提高;但当 DMDCD 用量过大时,交联过度,胶黏剂变稠,并出现凝胶现象,失去流动性和粘性,如果 DMDCD 用量过少,则交联程度不够,耐水性差。考虑到瓦楞纸板生产线对施胶流动性能的要求,以及包装用瓦楞纸箱对耐水性的要求,DMDCD 质量分数控制在淀粉质量的 3% 左右比较合适。

2.3　糊化温度的影响

实验发现,糊化温度对交联改性氧化淀粉胶黏剂的黏度、贮存稳定性和流动性能有较大影响,见表 3。

表 3　糊化温度对淀粉胶黏剂性能的影响

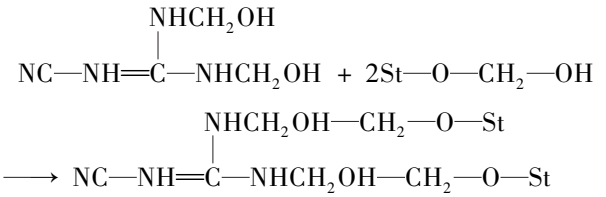
Tab. 3 Effect of gelatinization temperature on the performance of crosslinking modification oxidized starch adhesive

糊化温度/℃	黏度/(mPa·s)	贮存稳定性/d	外观
75	凝胶	1	淡黄色凝胶状,没有流动性
80	5290	5	淡黄色果冻状,流动性很差
85	2950	16	乳白色黏稠状,流动性一般
90	1680	45	乳白色黏稠状,流动性好
95	920	60	浅黄色稀稠状,流动性好

从表 3 可以看出,随着糊化温度的升高,交联改性氧化淀粉胶黏剂的黏度逐渐变小,产品的贮存稳定性提高。这是因为,氢氧化钠是良好的糊化剂,可将水分子带入淀粉颗粒中,尤其是氢氧根离子,有助于破坏淀粉分子间的氢键,使淀粉大分子间的作用力减弱,促进淀粉分子或其聚集体水化,在较低温度下达到糊化[9]。温度越高,交联改性氧化淀粉越容易糊化且糊化完全,从而使交联改性氧化淀粉胶黏剂的黏度逐渐降低;但是如果温度过低,交联改性氧化淀粉不能充分糊化,胶黏剂变稠,并出现凝胶现象,失去流动性和粘性。考虑到包装用瓦楞纸箱对耐水性和瓦楞纸板生产线对施胶流动性能的要求,糊化温度控制在 90 ℃左右比较合适。

2.4　红外光谱分析

原淀粉在氧化改性过程中,其分子链中-1,4-糖苷键处易发生部分断链,致使其相对分子质量有所下降。二羟甲基双氰胺(DMDCD)与氧化淀粉胶黏剂进行交联反应的原理如下。



原淀粉、氧化淀粉与交联改性氧化淀粉胶黏剂的红外谱见图 1。

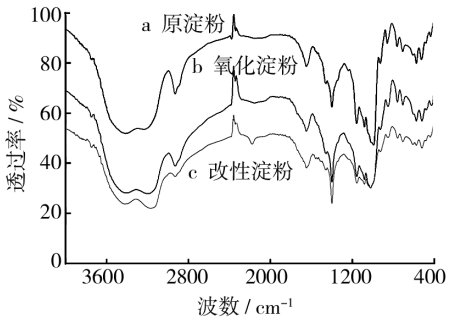


图 1　原淀粉、氧化淀粉与交联改性氧化淀粉的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of native starch, oxidized starch and crosslinking modification oxidized starch

从图 1 可知,氧化淀粉与原淀粉的红外光谱基本相同,只是在 3200 cm^{-1} 左右的—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。而氧化淀粉经交联改性后的红外谱图,原来 3200 cm^{-1} 吸收峰向低波数移动至 3180 ~ 3160 cm^{-1},且该特征峰强度明显增加,说明 DMDCD 与氧化淀粉羟基发生了化学交联反应,出现了—NH—峰。在 2200 cm^{-1} 处出现了—CN 的特性吸收峰,说明 DMDCD 与氧化淀粉的羟基发生了交联反应。

3　结论

1)当过硫酸铵质量分数为淀粉质量的 1.5%,

DMDCD 质量分数为淀粉质量的 3% 时，交联改性氧化淀粉胶黏剂的贮存稳定性在 45 d 以上，其耐水时间、黏度分别为 102 h 和 1680 mPa · s。红外分析证实 DMDCD 与氧化淀粉发生了交联反应。

2）DMDCD 改性提高了氧化淀粉胶黏剂的耐水性与贮存稳定性。该交联改性氧化淀粉胶黏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。DMDCD 交联改性氧化淀粉胶黏剂制备工艺简单，操作简便，具有广阔的市场前景。

参考文献：

[1] 储小红，张伟波，吕建平. 氧化-接枝双重改性淀粉胶粘剂的制备与性能研究[J]. 中国胶粘剂，2012，21(4)：970-973.
CHU Xiao-hong，ZHANG Wei-bo，LYU Jian-ping. Study on Preparation and Properties of A Starch Adhesive Modified by Oxidation and Graft[J]. China Adhesives，2012，21(4)：970-973.

[2] 牛磊，黄英，吴燕飞. 淀粉胶粘剂的改性研究[J]. 材料开发与应用，2011，26(1)：76-81.
NIU Lei，HUANG Ying，WU Yan-fei. Modification Research of Starch Adhesive[J]. Development and Application of Materials，2011，26(1)：76-81.

[3] 杨松. 马铃薯氧化淀粉胶粘剂制备研究[J]. 安徽农业科学，2011，39(14)：8607-8608.
YANG Song. Preparation of Oxidized Potato Starch Adhesive[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences，2011，39(14)：8607-8608.

[4] 刘奇龙. 耐水增强 $KMnO_4$ 氧化淀粉胶粘剂的研制[J]. 包装工程，2010，31(11)：63-66.
LIU Qi-long. Development of Water Resistant Enhanced $KMnO_4$ Oxidized Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering，2010，31(11)：63-66.

[5] 谭海彦，左迎峰，顾继友，等. 淀粉与脲醛树脂复合胶粘剂的制备与性能研究[J]. 中国胶粘剂，2012，21(1)：804-807.
TAN Hai-yan，ZUO Ying-feng，Gu Ji-you，et al. Study on Preparation and Properties of Starch/UF Composite Adhesive[J]. China Adhesives，2012，21(1)：804-807.

[6] 黄智奇，梁祝贺，张雷娜，等. 三聚氰胺甲醛树脂(MF)改性淀粉胶粘剂的研究与应用[J]. 包装工程，2011，32(1)：29-32.
HUANG Zhi-qi，LIANG Zhu-he，ZHANG Lei-na，et al. Development and Application of Starch Adhesive Modified by Melamine Formaldehyde Resin[J]. Packaging Engineering，2011，32(1)：29-32.

[7] 张雷娜，梁祝贺，黄智奇，等. 化学交联法改善氧化淀粉胶粘剂性能的研究[J]. 中国胶粘剂，2011，20(3)：45-48.
ZHANG Lei-na，LIANG Zhu-he，HUANG Zhi-qi，et al. Study on Properties of Oxidized Starch Adhesives Improved by Chemical Crosslinking[J]. China Adhesives，2011，20(3)：45-48.

[8] 梁祝贺，黄智奇，张雷娜，等. 二步交联法改善淀粉胶黏剂的耐水性[J]. 包装工程，2010，31(4)：11-14.
LIANG Zhu-he，HUANG Zhi-qi，ZHANG Lei-na，et al. Improvement of Water-resistance of Starch Adhesives by Two-step Cross-linking Reactions[J]. Packaging Engineering，2010，31(4)：11-14.

[9] 曹清明，钟海雁，李忠海，等. pH 对蕨根淀粉加工特性的影响[J]. 食品与机械，2007，23(5)：41-44.
CAO Qing-ming，ZHONG Hai-yan，LI Zhong-hai，et al. Effect of pH on Properties of Pteridium Squilinum Starch[J]. Food & Machinery，2007，23(5)：41-44.

(上接第 36 页)

[12] GB/T 18706—2002，液体食品保鲜包装用纸基复合材料(屋顶包)[S].
GB/T 18706—2002，Paper Based Laminated Material for Fresh-keeping Package of Liquid Food (Gable Top Packaging)[S].

[13] 张继玲，王子山. 液体复合软包装纸板生产探讨[J]. 中华纸业，2007，28(S1)：20-21.
ZHANG Ji-ling，WANG Zi-shan. Study on the Production of Base Paper Board for Liquid Compound Soft Package[J]. China Pulp & Paper Industry，2007，28(S1)：20-21.

[14] 周丽虹，赵宇. 提高白纸板折叠纸盒抗压强度的措施[J]. 包装工程，2007，28(8)：228-231.
ZHOU Li-hong，ZHAO Yu. Measures of Improving the Compression Strength of White Board Folding Cartons[J]. Packaging Engineering，2007，28(8)：228-231.