

反应条件对接枝交联双重改性淀粉胶黏剂性能的影响

张园园, 徐志前, 储小红, 华林林, 潘智杰, 吕建平

(合肥工业大学, 合肥 230009)

摘要: 以玉米淀粉为原料, 过硫酸铵 (APS) 与亚硫酸氢钠 (NaHSO_3) 为引发剂, 丙烯酰胺 (AM) 与丙烯酸丁酯 (BA) 为接枝单体, 环氧氯丙烷 (ECH) 为交联剂, 制得了接枝交联双重改性淀粉基木材胶黏剂。采用红外光谱对样品进行了表征, 并研究了 AM 与 BA 质量比、APS 与 NaHSO_3 质量比、反应温度、反应时间对淀粉基木材胶黏剂胶合强度及耐水性的影响。实验结果表明, AM 与 BA 的接枝改性可以提高淀粉基木材胶黏剂胶合强度及耐水性, 红外光谱证实 AM 和 BA 与淀粉发生了接枝反应。

关键词: 玉米淀粉; 接枝交联; 木材胶黏剂; 胶合强度; 耐水性

中图分类号: TB484; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)07-0029-05

Influence of Reaction Conditions on Performance of Grafting and Cross-linking Modified Starch Adhesive

ZHANG Yuan-yuan, XU Zhi-qian, CHU Xiao-hong, HUA Lin-lin, PAN Zhi-jie, LYU Jian-ping

(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Using corn starch as raw material, ammonium persulfate (APS) and sodium bisulfite (NaHSO_3) as initiator, acrylamide (AM) and butyl acrylate (BA) as grafting monomer, epichlorohydrin (ECH) as cross-linking agent, we prepared a grafting and cross-linking modified starch adhesive for wood application. Infrared spectrum was used for characterization of the sample and the influence of mass ratio of AM and BA, the mass ratio of APS and NaHSO_3 , reactive temperature, and reaction time on bonding strength and water resistance of the starch based wood adhesive were investigated. The experimental results showed that AM and BA grafting modification greatly improves the bonding strength and water resistance of starch based wood adhesive; infrared spectrum confirms the grafting reaction among AM, BA, and starch.

Key words: corn starch; grafting and cross-linking; wood adhesive; bonding strength; water resistance

淀粉是一类来源广泛, 价格低廉的生物物质高分子材料, 其分子结构与木材中的纤维素结构相似, 因此可以与木材达到很好的融合, 这使得淀粉胶黏剂可以成为一种极具发展潜力的木材胶黏剂, 也是一种可生物降解的绿色环保产品^[1-2]。

由于淀粉分子主链上含有大量亲水的羟基官能团, 在粘接后难以形成有效的网状交联结构, 使得淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性能难以满足人造板的实际生产要求^[3], 因此, 需对淀粉的结构进行化学改性, 减少淀粉胶黏剂中亲水羟基的数量, 提高耐水性能

和胶合强度。目前已有一些文献报道了单一丙烯酸酯对玉米淀粉进行化学改性, 但大多研究集中在改性前后的物理化学性能^[4]和流变性能^[5-6]。文中实验采用软单体丙烯酰胺与硬单体丙烯酸丁酯复合对玉米淀粉进行改性, 研究木材胶黏剂的胶合强度和耐水性能。

1 实验

1.1 材料与设备

材料: 玉米淀粉, 工业品, 合肥雪公胶粘剂科技

收稿日期: 2013-02-06

基金项目: 合肥工业大学校级大学生创新性实验计划(2012CXCY185)

作者简介: 张园园(1988-), 女, 安徽安庆人, 合肥工业大学硕士生, 主攻生物物质高分子材料改性。

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改性研究。

有限责任公司;过硫酸铵(APS),亚硫酸氢钠(NaHSO_3),十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,广东汕头西陇化工厂;环氧氯丙烷(ECH),分析纯,天津市博迪化工有限公司;聚乙烯醇(PVA),工业品,上海试剂一厂;丙烯酰胺(AM),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;丙烯酸丁酯(BA),工业品,上海试剂一厂。

设备:电动搅拌机, JJ-1 型,金坛市金城国胜实验仪器厂;数显恒温水浴锅, HH-2 型,金坛市荣华仪器制造有限公司;电热恒温鼓风干燥箱, GZX-9240MBE 型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;电子天平, MP2002 型,上海精密仪器仪表有限公司;万能力学测试机, RCT-2TR, 中国上海;红外光谱仪, Spectrum100, 美国 PE 公司。

1.2 交链接枝淀粉胶黏剂的制备

在配有搅拌棒和温度计的三口烧瓶中加入 70 g 玉米淀粉,用去离子水配成 65% 的淀粉乳,在氮气保护中加入 APS- NaHSO_3 引发剂,30 min 后加入 SDS 与 PVA 继续反应 20 min,加入 AM 与 BA 的混合单体在一定温度下反应一段时间,再加入 0.1% ECH(以淀粉质量计,下同),pH 为 10,30 °C 下反应 3 h,再升温至 80 °C,糊化 20 min,冷却至室温,即得接枝交联双重改性淀粉胶黏剂。

1.3 性能与表征

1.3.1 胶合强度

参照 GB/T 14074.10—93 标准,将直纹理 10 cm × 6 cm × 1 cm 的 2 块桦木板错位施胶,施胶面积为 6 cm × 6 cm,在电热恒温鼓风干燥箱中烘干后,即得试样。采用 RCT-2TR 万能力学测试机测量,拉伸速率为 25 mm/min,取 3 个样的平均值。

1.3.2 耐水性

参照文献[3],将制得的试样,放入(63±3)°C 水中浸泡并开始计时,试样开胶时间即为耐水时间。

1.3.3 红外光谱分析(IR)

将制得的接枝交联双重改性淀粉胶黏剂烘干至恒重,得粗产物,以丙酮为萃取剂,将粗产物用索式萃取器萃取 48 h,除去均聚物后干燥至恒重,得纯接枝物,测红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 AM 与 BA 质量比对淀粉胶黏剂性能的影响

在反应温度为 60 °C,反应时间为 3.0 h,APS 与

NaHSO_3 (1:1)用量(质量分数)为 0.7% 条件下,固定 AM 与 BA 总用量(质量分数)为 5.0%,研究 AM 与 BA 质量比对淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性性能的影响,结果见图 1。

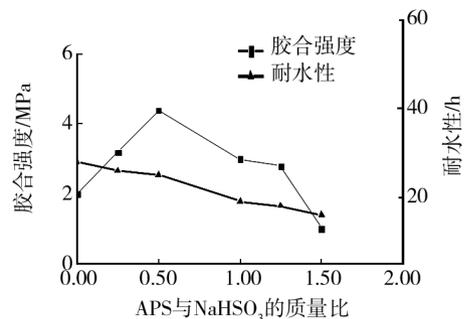


图1 AM 与 BA 的质量比对淀粉胶黏剂胶合强度及耐水性的影响

Fig. 1 Influence of mass ratio of AM and BA on bonding strength and water resistance of starch adhesive

由图 1 可知,接枝单体 AM 与 BA 总量一定时,AM 与 BA 的质量比对胶合强度和耐水性均有影响。这是因为 AM 为极性硬单体,可以赋予淀粉较高的粘接强度,使其对木材上具有较好的附着力;BA 为软单体,可以提高淀粉的成膜性和粘性,改善淀粉胶黏剂的柔韧性和延展性。随着 AM 的增加,胶合强度增大,但由于 AM 的疏水性小于 BA,所以耐水性下降。当 AM 量继续增加时,聚合物在木材表面所形成的胶膜硬且脆,在外力作用下,膜容易破裂^[7],所以随着 AM 与 BA 质量比的增加,胶合强度和耐水性均下降。综合实验结果,选择 AM 与 BA 的质量比为 1:2。

2.2 APS 与 NaHSO_3 质量比对淀粉胶黏剂性能的影响

在反应温度为 60 °C,反应时间为 3.0 h,AM 与 BA(1:2)用量(质量分数)为 7.0% 条件下,固定 APS 与 NaHSO_3 的总用量(质量分数)为 0.5%,研究 APS 与 NaHSO_3 质量比与淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性关系,结果见图 2。

APS- NaHSO_3 为氧化还原引发体系,由图 2 可知,随着 APS 与 NaHSO_3 质量比的增加,胶合强度、耐水性都是先增加后减小。当两者比例由 1:4 增加到 1:1 时胶合强度与耐水性增加,随着 NaHSO_3 加入量的增加, NaHSO_3 可以和 APS 一起生成更多的自由基,会形成更多的淀粉链自由基引发接枝反应,更多的单体接枝到淀粉分子上,增加了淀粉的疏水基

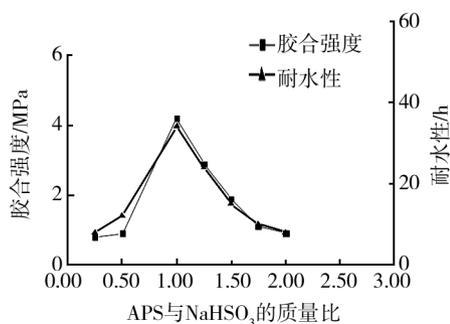


图2 APS与NaHSO₃的质量比对淀粉胶黏剂胶合强度及耐水性的影响

Fig. 2 Influence of mass ratio of APS and NaHSO₃ on bonding strength and water resistance of starch adhesive

团^[8];随着NaHSO₃的进一步增加,当两者比例由1:1增加到2:1时,胶合强度与耐水性都降低,可能是因为NaHSO₃具有较强的还原性,当NaHSO₃比例过大,未反应的NaHSO₃与引发过程中生成的HSO₃·, SO₄·-相互作用的几率增大,消耗了聚合体系中的自由基,使有效自由基浓度降低,不利于共聚物的生成^[9]。

2.3 反应温度对淀粉胶黏剂性能的影响

在反应时间为3.0 h, AM与BA(1:2)用量(质量分数)为7.0%, APS与NaHSO₃(1:1)用量(质量分数)为0.5%条件下,研究温度与淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性关系,结果见图3。

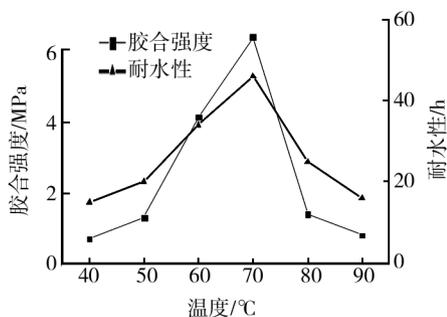


图3 温度对淀粉胶黏剂胶合强度及耐水性的影响

Fig. 3 Influence of temperature on bonding strength and water resistance of starch adhesive

由图3可知,随着反应温度的增加,胶合强度与耐水性都是先增加后降低。这是因为随着反应温度升高,分子能量和运动速率提高,引发剂分解速度加快,形成的淀粉链自由基数目增多,利于接枝共聚反应。当反应温度超过70℃时,均聚反应等副反应占

主导地位,不利于接枝共聚反应^[10],因此,接枝共聚反应的最佳温度应控制在70℃为宜。

2.4 反应时间对淀粉胶黏剂性能的影响

在反应温度为60℃, AM与BA(1:2)用量(质量分数)为7.0%, APS与NaHSO₃(1:1)用量(质量分数)为0.5%条件下,研究反应时间与淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性关系,结果见图4。

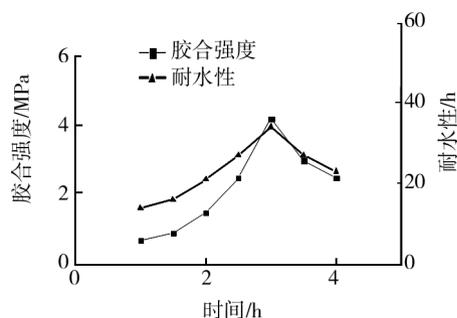


图4 时间对淀粉胶黏剂胶合强度及耐水性的影响

Fig. 4 Influence of time on bonding strength and water resistance of starch adhesive

由图4可知,随着反应时间的增加,胶合强度和耐水性都是先增加后降低,当反应3 h时胶合强度和耐水性同时达到最大。这可能是因为,在反应初期,随着时间的延长,淀粉接枝活性点较多,接枝共聚反应占主要地位,此时胶合强度与耐水性在增加;但因淀粉分子上的接枝活性点的数量有限,随着反应继续进行,淀粉上可接枝活性点逐渐减少,且单体和引发剂逐渐消耗,此时均聚反应等副反应占主导地位,所以胶合强度和耐水性在不断降低。

2.5 反应条件对胶黏剂胶合强度及耐水性的影响

在淀粉胶黏剂的接枝反应中,影响因素很多,为了全面考察反应的最佳条件,根据前面单因素实验结果,选用反应温度、反应时间、AM与BA用量、引发剂(APS和NaHSO₃)用量为实验因素进行正交试验设计,以胶合强度和耐水性为考察指标。采用L₉(3⁴)正交试验法选出了接枝的最佳条件。正交实验因素水平见表1,正交设计实验方案和结果见表2。

由表2可知,在胶合强度指标中, R₄ > R₃ > R₂ > R₁, 即4个因素中引发剂用量对胶黏剂胶合强度的影响最为明显,单体用量与反应时间对胶黏剂胶合强度的影响接近。在耐水性指标中, R₄ > R₃ > R₁ > R₂, 即4个因素中引发剂用量对胶黏剂耐水性的影响最为明显。综合考虑胶黏剂的生产成本、胶合强度及耐水性,引

表1 试验因素水平

Tab.1 Factors and levels of the experiment

水平	因素			
	反应温度 (A)/°C	反应时间 (B)/h	AM 与 BA(1:2) 用量(C)/%	APS 与 NaHSO ₃ (1:1)用量(D)/%
1	60	2.5	3.0	0.3
2	70	3.0	5.0	0.5
3	80	3.5	7.0	0.7

表2 正交设计实验方案和结果

Tab.2 Design and results of the orthogonal experiment

试验号	列号				胶合强度 /MPa	耐水性 /h
	1(A)	2(B)	3(C)	4(D)		
1	1	1	1	1	3.24	7.2
2	1	2	2	2	4.42	8.9
3	1	3	3	3	7.03	36.2
4	2	1	2	3	6.35	25.6
5	2	2	3	1	6.06	21.7
6	2	3	1	2	4.17	8.8
7	3	1	3	2	4.05	8.4
8	3	2	1	3	6.18	7.9
9	3	3	2	1	6.04	7.8
胶合强度	I _j	14.69	13.64	13.59	15.34	47.54
	II _j	16.58	16.66	16.81	12.64	
	III _j	16.27	17.24	17.14	19.56	
	R _j	1.89	3.60	3.55	6.92	
耐水性	I _j	52.3	41.2	23.9	36.7	132.5
	II _j	56.1	38.5	42.3	26.1	
	III _j	24.1	52.8	66.3	69.7	
	R _j	32.0	14.3	42.4	43.6	

发剂用量选 D₃, 单体用量选 C₃, 反应温度选 A₂, 反应时间选 B₂, 由正交实验得接枝的最佳条件为 A₂B₂C₃D₃, 即反应温度为 70 °C, 反应时间 3.0 h, AM 与 BA (1:2) 用量为 7.0%, APS 与 NaHSO₃(1:1) 用量为 0.7%。在较好组合 A₂B₂C₃D₃ 下, 体系胶合强度为 7.85 MPa, 耐水时间为 50 h。

2.6 接枝交联改性淀粉红外谱图分析

接枝交联改性淀粉红外谱图见图 5。在接枝交联改性淀粉 a 和淀粉 b 中可以看出, 在 2920 cm⁻¹ 附近为淀粉—CH₂—伸缩振动吸收峰, 3365 cm⁻¹ 处为淀粉分子上羟基(—OH)伸缩振动特征峰, 而改性淀粉在此处的峰型有明显变化, 且峰面积变小, 说明复合单体与淀粉羟基发生了化学反应, 减少了淀粉羟基的数量。交联接枝改性淀粉(a)中在 1652, 1714 cm⁻¹ 分别为丙烯酸丁酯、酰胺基的 C=O 伸缩振动吸收峰, 1417 cm⁻¹ 为伯酰胺的 C—N 伸缩振动谱带, 证明淀粉

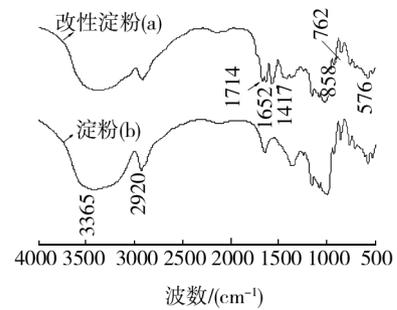


图5 淀粉接枝交联改性前后的红外光谱

Fig.5 FTIR spectra of starch before and after modified by grafting and cross-linking method

分子与 BA 和 AM 发生了接枝共聚反应。同时在 576, 762, 858 cm⁻¹ 也有淀粉分子骨架上—CH₂—摇摆振动吸收峰, 证明淀粉与 BA 和 AM 的接枝共聚物存在。

3 结论

红外光谱证明, 采用 BA 和 AM 混合单体对玉米淀粉进行接枝改性, 淀粉与 BA 和 AM 的确发生了接枝共聚反应。同时, 由正交实验得到淀粉接枝共聚的最佳反应条件: 反应温度为 70 °C, 反应时间为 3.0 h, AM 与 BA(1:2) 用量为 7.0%, APS 与 NaHSO₃(1:1) 用量为 0.7%。改性后的淀粉胶合强度和耐水性都得到了很大的提高, 胶合强度达到 7.85 MPa, 耐水时间达到 50 h。

参考文献:

- [1] 吴艳波, 吕成飞, 韩美娜. 淀粉基木材胶粘剂的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(12): 62-64. WU Yan-bo, LYU Cheng-fei, HAN Mei-na. Synthesis and Properties Research of Starch Based Wood Adhesive[J]. Chemical New Materials, 2008, 36(12): 62-64.
- [2] IMAM S H, GORDON H G, MAO Li-jun, et al. Environmentally Friendly Wood Adhesive from a Renewable Plant Polymer: Characteristics and Optimization[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73: 529-533.
- [3] 周庆, 郭佳能, 张京京, 等. 交联-接枝双重改性淀粉基木材胶黏剂的合成研究[J]. 包装工程, 2011, 32(11): 17-20. ZHOU Qing, GUO Jia-neng, ZHANG Jing-jing, et al. The Synthesis Research of Crosslinking-grafting Double Modified Starch Based Wood Adhesive Agent[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(11): 17-20.
- [4] CHANG Y H, LIN J H, LI C Y. Effect of Ethanol Concen-

- tration on the Physicochemical Properties of Waxy Corn Starch Treated by Hydrochloric Acid[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(1): 89-96.
- [5] GONZÁLEZ R J, TORRES R L, GREEF D M D, et al. Effects of Extrusion Conditions and Structural Characteristics on Melt Viscosity of Starchy Materials[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 74(1): 96-107.
- [6] SINGH N, SINGH J, KAUR L, et al. Morphological, Thermal and Rheological Properties of Starches from Different Botanical Sources[J]. Food Chemistry, 2003, 81(2): 219-231.
- [7] 王春雁, 李小瑞, 费贵强. 淀粉接枝苯乙烯-丙烯酸酯表面施胶剂的制备及应用[J]. 中华纸业, 2010, 31(14): 41-45. WANG Chun-yan, LI Xiao-rui, FEI Gui-qiang. Preparation and Application of Graft Copolymerization of Styrene and Acrylate in Starch Surface Sizing Agent [J]. China Pulp&Paper Industry, 2010, 31(14): 41-45.
- [8] 唐蔚波, 周华, 周翠, 等. 接枝改性大豆蛋白胶黏剂的合成及性能研究[J]. 大豆科学, 2008(6): 1-7. TANG Wei-bo, ZHOU Hua, ZHOU Cui, et al. Synthesis and Performance Research of Grafting Modification of Soybean Protein Adhesive[J]. Soybean of Science, 2008(6): 1-7.
- [9] 张春芳, 曹亚峰, 尚宏鑫, 等. APS/NaHSO₃ 引发双水中淀粉接枝丙烯酰胺聚合反应[J]. 大连工业大学学报, 2010, 29(3): 209-212. ZHANG Chun-fang, CAO Ya-feng, SHANG Hong-xin, et al. The APS/NaHSO₃ Caused Double Water Phase Starch Grafting Acrylamide Polymerization Reaction[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2010, 29(3): 209-212.
- [10] 徐雄. 淀粉与丙烯酰胺接枝共聚反应的工艺优化研究[D]. 西安: 陕西理工学院, 2010: 1-31. XU Xiong. Process Optimization Research of Starch and Acrylamide Graft Copolymerization Reaction [D]. Xi'an: Shanxi University of Technology, 2010: 1-31.
- (上接第9页)
- [5] 丛巍巍, 周张键, 宋书香, 等. 纳米填料对环氧树脂防腐涂料耐磨性能的影响研究[J]. 表面技术, 2008, 37(1): 71-74. CONG Wei-wei, ZHOU Zhang-jian, SONG Shu-xiang, et al. Review of Research on the Effect of Nano-fillers Corrosion Resistance and Wear Resistance of Epoxy Coating[J]. Surface Technology, 2008, 37(1): 71-74.
- [6] 常鹏善, 左瑞霖, 王汝敏, 等. 环氧树脂增韧改性新技术[J]. 中国胶粘剂, 2002, 11(2): 37-40. CHANG Peng-shan, ZUO Rui-lin, WANG Ru-min, et al. The New Toughening Technic of Epoxy Resin [J]. China Adhesives, 2002, 11(2): 37-40.
- [7] 刘志中, 王新灵, 罗荫培, 等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 中国塑料, 1998, 12(6): 12-18. LIU Zhi-zhong, WANG Xin-ling, LUO Yin-pei, et al. Progress in Toughness Improvements for Epoxy Resins [J]. China Plastics, 1998, 12(6): 12-18.
- [8] BAGHERI R, PEARSON R A. Interfacial Studies in CTBN-modified Epoxies[J]. J Appl Polym Sci, 1995, 58(2): 427-437.
- [9] SCHRODER N, KONCZOL L, DOLL W, et al. Modification of Epoxy Resin with α, ω -oligo(butylmethacrylate) Diols [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 70(4): 785-796.
- [10] 谭家顶, 程珏, 郭晶, 等. 几种胺类固化剂对环氧树脂固化行为及固化物性能的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1723-1730. TAN Jia-ding, CHENG Jue, GUO Jing, et al. Effect of Amine Curing Agents on Curing Behavior of Epoxy Resin and Properties of Cured Compounds[J]. Ciesc Journal, 2011, 62(6): 1723-1730.
- [11] 张孝阿, 张军营. 高断裂伸长率环氧树脂体系的研究[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(11): 14. ZHANG Xiao-a, ZHANG Jun-ying. Study on Epoxy Resin Systems with High Elongation at Break [J]. China Adhesives, 2008, 17(11): 1-4.
- [12] 杨果, 潘勤彦, 潘皖江, 等. 柔性胺改性剂对环氧树脂力学性能的影响[J]. 材料工程, 2006(5): 16-21. YANG Guo, PAN Qin-yan, PAN Wan-jiang, et al. Influence of Flexible Amine Modifier on Mechanical Properties of Epoxy Resins [J]. Materials Engineering, 2006(5): 16-21.
- [13] 刘廷栋, 王酉昌, 许鑫平. 环氧树脂的固化机理[J]. 热固性树脂, 1989(2): 38-48. LIU Ting-dong, WANG Jiu-chang, XU Xin-ping. The Curing Mechanism of Epoxy [J]. Thermosetting Resin, 1989(2): 38-48.
- [14] 吕勇, 罗世永, 许文才, 等. 包装桶罐环氧树脂内涂料固化工艺研究[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 109-111. LYU Yong, LUO Shi-yong, XU Wen-cai, et al. Study of Curing Technology of Epoxy Resin Inner Paint of Metal Package [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 109-111.
- [15] 吴晓青, 魏俊富, 李嘉禄. 差示扫描量热法研究改性双马来酰亚胺的固化过程[J]. 复合材料学报, 1999, 16(2): 34-38. WU Xiao-qing, WEI Jun-fu, LI Jia-lu. Study on the Curing Reaction of Modified BMI CDR-9418 with DSC [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(2): 34-38.