

糊精胶黏剂的制备与改性研究

文璞山^{1,2}, 宗迅成¹, 何维¹, 何庆畅¹, 肖细梅¹

(1. 湖南工业大学, 株洲 412007; 2. 遵义师范学院, 遵义 563002)

摘要: **目的** 合成一种耐水性良好、流动性高的包装用改性糊精胶黏剂(MDA)。**方法** 以糊精、三羟甲基三聚氰胺(TMM)和硼砂为原料,利用交联共聚的方法制备MDA。分别研究三羟甲基三聚氰胺、糊精和硼砂的配比及交联温度等4个变量对MDA的耐水性、干燥速率、初粘力、固含量和黏度等5个性能指标的影响。**结果** 当硼砂质量分数为0.8%,TMM质量分数为16%,交联温度为90℃时,MDA的耐水性达123 h以上。通过红外光谱分析证实了TMM与糊精发生了交联反应,生成了MDA的结构。**结论** 利用TMM交联改性糊精,提高了胶黏剂的耐水性与粘结强度,所得的改性糊精胶黏剂可用于瓦楞纸板的粘合。

关键词: 糊精; 三羟甲基三聚氰胺; 胶黏剂; 耐水性

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)13-0020-04

Preparation and Modification of Dextrin Adhesive

WEN Pu-shan^{1,2}, ZONG Xun-cheng¹, HE Wei¹, HE Qing-chang¹, XIAO Xi-mei¹

(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. Zunyi Normal College, Zunyi 563002, China)

ABSTRACT: This research aimed to synthesize a modified dextrin adhesive (MDA) with good water resistance and high fluidity for packaging application. The MDA was prepared with dextrin borax and trimethylol melamine (TMM) as raw materials by cross-linking polymerization. The five performance indicators including water resistance, drying rate, initial adhesion, solid content and viscosity of MDA were investigated by changing variables such as the cross-linking temperature, the ratio of TMM, dextrin and borax separately. The TMM improved the water resistance and adhesive strength when the MDA consisted of 0.8% borax and 16% TMM at the cross-linking temperature of 90℃, which showed water resistance was up to 123 h. The cross-linking between TMM and dextrin, as well as the structure of MDA was confirmed by FT-IR. The water resistance and viscosity of MDA was improved by crosslinking with TMM and the MDA can be used for corrugated board bonding.

KEY WORDS: dextrin; trimethylol melamine; adhesive; water resistance

淀粉类胶黏剂因为具有原料来源广泛、价格低廉、可降解^[1]等特点,被广泛应用于瓦楞纸包装箱、建筑和造纸等领域。进入21世纪以来,随着人们对胶黏剂环保要求的不断提高,淀粉类胶黏剂因其绿色环保逐渐受到人们重视^[2]。未曾改性的淀粉胶存在初粘力低、干燥慢、固含量低、耐水性差等诸多问题(淀粉分子主链上含有的大量羟基,由于羟基的亲水性强,很容易与水分子结合,从而明显降低了粘接强度的稳定

性)^[3]。近年来,使用交联改性淀粉类胶黏剂提高淀粉耐水性的研究屡见报道,但是交联改性方法在提高淀粉胶黏剂耐水性的同时,也导致其黏度的快速增加,影响了瓦楞纸板生产线的生产效率。为此,选用糊精代替氧化淀粉从根本上解决了淀粉胶黏剂固含量低的问题,也在一定程度上降低了体系黏度,使交联改性法改善淀粉类胶黏剂变得大有可为。糊精胶黏剂与淀粉胶黏剂相比,具有更好的粘结强度、更高的耐

收稿日期: 2014-12-19

基金项目: 湖南省自然科学基金(2015JJ3063); 湖南工业大学自然科学研究项目(2014HZX01); 湖南工业大学校级大学生研究性学习和创新性实验计划(2014)

作者简介: 文璞山(1984—),男,湖南长沙人,博士,湖南工业大学讲师,主要研究方向为功能材料的合成与性能研究。

水性及操作简便等优点^[4]。在此基础上,通过实验,用疏水性较强的三羟甲基三聚氰胺作为交联剂,与糊精链上的羟基反应,制得了耐水性和流动性均好,具有网状分子结构的交联改性糊精胶黏剂。此外,通过控制硼砂的用量及体系中水的含量,改善了胶黏剂的初粘力和干燥速率。最后,利用红外测试研究了不同交联温度下糊精与TMM的交联情况。

1 实验

1.1 材料与设备

实验材料:糊精,工业品,天津博迪化工股份有限公司;四硼酸钠,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;三羟甲基三聚氰胺,工业品,广州原野实业有限公司;溴化钾,光谱纯,上海安谱科学仪器有限公司。

实验设备:NDJ-5涂-4涂料黏度计,上海精密科学仪器有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市科瑞仪器有限公司;SXJQ-1型数显直流无极调速搅拌器,郑州长城科工贸有限公司;Nicolet 380型傅里叶变换红外光谱仪,美国高力仪器公司。

1.2 交联改性糊精胶黏剂制备

在安装有机械搅拌器、回流冷凝管的250 mL三口烧瓶中加入45 g糊精、68 g蒸馏水、1.2 g硼砂、21.15 g三羟甲基三聚氰胺,在90 ℃下交联0.5 h,滴加0.01 mol/L的氢氧化钠溶液至pH值为9~10。密封冷却。

1.3 性能与表征

1) 固含量。按GB 2793—81取样检测,烘干温度为105 ℃,时间为3 h。

2) 黏度。用NDJ-4型黏度计,按GB 2794—81测定,测试温度为25 ℃。

3) 初粘力测定。按GT/450进行取样,切裁出2 cm×10 cm的瓦楞纸板。取0.5 g样品胶涂布于2张以上规格的瓦楞纸板上,置于压力5 N、40 ℃下保持10 min,剥离、观察破坏情况,计算初粘力公式为:初粘力 P_2 =破坏面积÷粘合面积×100%,做5组平行试验取均值。

4) 耐水性^[5]。取2 cm×10 cm的2张瓦楞纸板,将产品均匀地涂抹在其中1张上,然后将2张纸板粘合起来,老化48 h以上,将制成的样品置于水中浸泡,直到其自然开胶,记录浸水时间(耐水性)。

5) 干燥速率^[6]。将样品涂布在2张瓦楞纸板(尺寸为5 cm×5 cm)上,置于压力为5 N、温度为50 ℃的干燥条件下干燥,直至恒重,记录时间。

6) IR检测。将制得的交联糊精胶黏剂自然风干到恒重,碾成粉末。取相同质量的样品与烘干至恒重的溴化钾固体粉末充分混合均匀后,压片,测红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 水含量对干燥速率的影响

在生产实践中,发现涂胶以后胶黏剂的干燥速率对瓦楞纸板生产线的生产效率有很大影响,干燥速率越高,生产效率越高^[7]。按照1.2所述的工艺流程,在试验中,固定糊精、TMM和硼砂的用量,研究水含量不同时所得胶黏剂的黏度和涂布后的干燥速率,结果见图1。

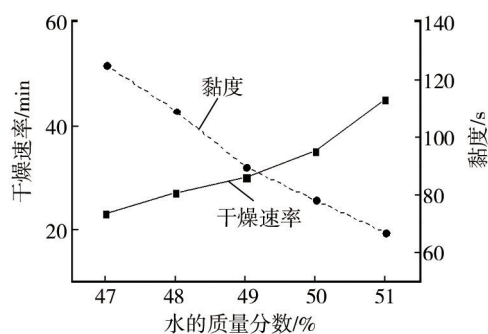


图1 水含量对黏度及干燥速率的影响

Fig.1 Effect of water proportion on the viscosity and drying rate

水作为胶黏剂的溶剂,其含量直接影响胶黏剂的干燥速率,从图1中可以发现,胶黏剂的干燥速率与水含量成反比,胶黏剂的黏度与水含量成正比。当水的质量分数为49%~50%时,黏度为60~85 s,干燥速率为35~30 min,符合一般生产线用胶黏剂的黏度标准^[8],同时也提高了胶黏剂的干燥速率。

2.2 TMM对耐水性的影响

未改性的糊精胶黏剂在潮湿环境下粘结强度会快速下降,不但限制了胶黏剂的使用条件,而且影响了粘结后瓦楞纸板的使用寿命。糊精分子上具有大量羟基,羟基之间形成的氢键既是糊精胶黏剂的粘结力来源,也是导致糊精胶黏剂耐水性差的根本原因。糊精胶黏剂放置于潮湿环境后,水分子与羟基的结合

能力强于糊精胶黏剂本身羟基的结合能力^[9]。另外,胶黏剂在成膜后不能形成致密的网状交联结构,在潮湿环境中与水分子的接触面积较大,也是淀粉类胶黏剂耐水性差的另一大原因^[10]。

现使用三羟甲基三聚氰胺与其交联,与部分羟基进行反应,减少糊精分子上的羟基含量,形成致密的网状结构,减少水分子与羟基的接触面积。同时,引入大量疏水基团,进一步提高糊精胶黏剂的耐水性能。按照1.2的工艺流程,在试验中,固定糊精、水和硼砂的量,改变TMM的用量,研究使用TMM质量不同时所得胶黏剂的固含量、涂布后的初粘力及耐水性,结果见表1。

表1 TMM的质量对糊精胶黏剂的影响
Tab.1 Effect of TMM proportion on the quality of MAD

组号	TMM 质量/g	浸水时间/h	固含量/%	初粘力/%
1	18.90	105	45.10	92.30
2	21.15	123	47.93	94.22
3	23.40	70	47.43	91.59
4	25.65	80	48.00	83.63
5	27.90	60	49.20	90.33

从表1可以看出,胶黏剂的耐水性达到峰值时,初粘力也达到最大值,固含量出现拐点。由此可推断出,当加入TMM的质量在21.15~23.40 g时,TMM与糊精交联失水的质量大于TMM的加入量,即此时交联情况最为理想。与此同时,MDA的耐水性从123 h快速下降至70 h,因此选取TMM的质量在21.15 g左右,即TMM的质量分数为16%左右,此时均衡了固含量(成本)、耐水性及初粘力三者的关系。

2.3 硼砂对初粘力的影响

初粘力是指胶黏剂与被粘物在快速粘结时,胶黏剂对被粘物表面的粘结力。在生产实践中,初粘力也影响着生产效率。用硼砂作为交联剂^[11],可进一步交联糊精与TMM,使得胶黏剂获得更高的初粘力。按1.2的工艺,控制其他变量,改变硼砂的用量,探索硼砂用量对黏度及初粘力的影响。当硼砂质量为1.53,1.35,1.17,0.99,0.81 g时,糊精胶黏剂的初粘力分别为67.67%,57.54%,90.00%,24.42%和71.83%。可见,当硼砂的质量在0.99~1.35 g时,初粘力不断上升达到峰值,耐水性随着硼砂的质量减少而下降,因此,硼砂质量为1.17 g,即硼砂质量分数为0.8%左右,此时胶黏剂的各项性能均符合行业标准^[12]。

2.4 交联温度对交联度的影响

交联度反应了TMM与糊精反应的进行程度,是改善MAD耐水性及粘结强度的重要指标。在控制其他条件不变的情况下,改变交联温度,测定胶黏剂的黏度与固含量,从而推断TMM及硼砂与糊精的交联情况。结果见图2。

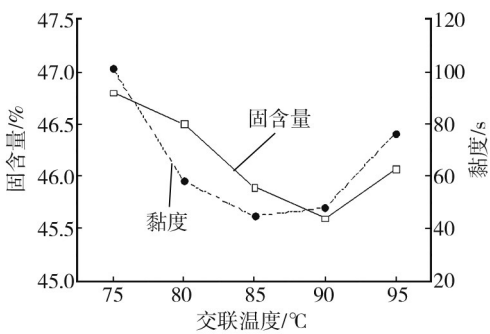


图2 交联温度对固含量及黏度的影响
Fig.2 Effect of cross-linking temperature on solid content and viscosity

从图2可以看出,当温度在90℃左右时,固含量出现谷值而黏度达到峰值,由此可以推断,交联温度在90℃时,交联度最高;当交联温度上升时,交联改性糊精胶黏剂的黏度逐渐变小,当温度超过90℃后又快速上升。这是因为氢氧根离子^[13]有助于破坏糊精分子之间的氢键,使糊精分子间的范德华力减弱,在较低温度下,使糊精分子链间的糖苷键断裂,缩短其键长,并且让糊精分子分布均匀,更好地与TMM交联^[14]。另外,交联温度越高,糊精越容易被水解断链,从而影响了胶黏剂的黏度,但当温度超过90℃时,体系中的水大量蒸发导致黏度快速上升,因此,交联温度在85~90℃时,胶黏剂的黏度最低,之后不断上升。

利用红外光谱分析样品可以得到IR图,见图3。Dextrin为未加入TMM,交联温度为90℃;MAD-1为交联温度为95℃时制得的MAD;MAD-2为交联温度为90℃时制得的MAD;MAD-3为交联温度为85℃时制得的MAD;MAD-4为交联温度为80℃时制得的MAD。

分析样品Dextrin可以看出,波数1650 cm⁻¹处为糊精羟甲基上羟基的特征峰,800~1000 cm⁻¹处为甲基的特征峰。分析样品MAD-1到MAD-4可以看出,波数1650 cm⁻¹处的峰及1000 cm⁻¹的峰消失,在波数1560 cm⁻¹处出现了酰胺峰和在814 cm⁻¹处出现了明显的三聚氰胺骨架峰,说明了TMM与糊精分子发生了交联反应^[15]。另外,样品MAD-3与MAD-2分别在波数1560

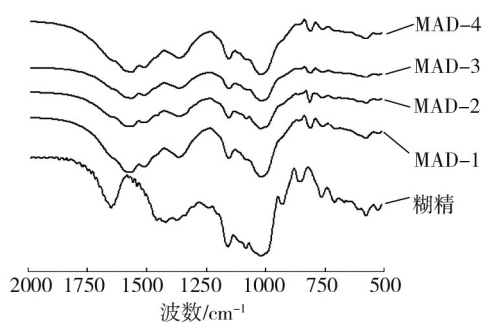


图3 糊精及不同交联温度下MAD的红外图谱

Fig.3 FT-IR spectra of dextrin and MAD under different cross-linking temperatures

cm^{-1} 处与 814 cm^{-1} 处的峰达到最大,说明反应温度在 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时MAD的交联度最大。

3 结语

按糊精、三羟甲基三聚氰胺、水、硼砂的质量分数分别为33.7%,16%,49.5%,0.8%投料,在交联温度为 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下交联30 min,得到的白糊精交联剂耐水性为123 h,黏度为78 s,固含量为47.93%,初黏力为94%,干燥速率为30 min,显著超过市场上同类产品,适合三层及五层瓦楞纸板的工业生产使用,在考虑成本的同时,兼顾生产线生产速率,提高了企业效率。

参考文献:

- [1] PENG Xi, SONG J, NESBITT A, et al. Microwave Foaming of Starch-based Materials (II) Thermo-mechanical Performance [J]. Journal of Cellular Plastics, 2013, 3(49): 147—160.
- [2] 杜郢,王政,董全江,等. 淀粉胶黏剂的应用及改性研究进展[J]. 化学与黏合, 2013, 35(4): 67—70.
DU Ying, WANG Zheng, DONG Quan-jiang, et al. Application of Starch Adhesive and Research Progress in its Modification[J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(4): 67—70.
- [3] 丁龙龙,朱丽滨. 复合改性淀粉胶黏剂的研究进展[J]. 中国胶黏剂, 2012(8): 54—57.
DING Long-long, ZHU Li-bin. Research Progress in Compound Modification of Starch-based Adhesives[J]. Chinese Adhesive, 2012(8): 54—57.
- [4] 李和平. 胶黏剂生产原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
LI He-ping. The Principle and Technique of Adhesive Production[M]. Beijing: Chemical Industry press, 2009.
- [5] 杨小玲,陈佑宁. 交联氧化淀粉胶黏剂的制备及性能研究[J]. 化学与黏合, 2013, 35(3): 13—16.
YANG Xiao-ling, CHEN You-ning. Study on Synthesis and

- Properties of Crosslinking Oxidized Starch Adhesive[J]. Chemical Industry Press, 2013, 35(3): 13—16.
- [6] 张玉龙,王化银. 淀粉胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
ZHANG Yu-long, WANG Hua-yin. Starch Adhesive[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [7] 张雷娜,梁祝贺,黄智奇,等. 化学交联法改善氧化淀粉胶黏剂性能的研究[J]. 中国胶黏剂, 2011, 20(3): 29—33.
ZHANG Lei-nai, LIANG Zhu-he, HUANG Zhi-qi, et al. Improvement of Water-resistance of Oxidized Starch Adhesives by Cross-linking Reactions[J]. Chinese Adhesive, 2011, 20(3): 29—33.
- [8] 巩桂芬,刘筱霞. 淀粉胶黏度与瓦楞纸板质量[J]. 包装工程, 2005, 26(5): 121—122.
GONG Gui-fen, LIU Xiao-xia. Viscosity of Starch And Quality of Corrugated Cardboard[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(5): 121—122.
- [9] 吴溪,侯昭升,阚成友. 化学改性淀粉胶黏剂研究进展[J]. 化学与黏合, 2009, 31(5): 67—70.
WU Xi, HOU Zhao-sheng, KAN Cheng-you. Research Progress in Chemical Modification of Starch-based Adhesives[J]. Chemistry and Adhesion, 2009, 31(5): 67—70.
- [10] 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(7): 11—15.
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(7): 11—15.
- [11] 张新荔,吴义强,胡云楚,等. 高强耐水PUA/淀粉木材胶黏剂的制备与性能表征[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 104—108.
ZHANG Xin-li, WU Yi-qiang, HU Yun-chu, et al. Preparation and Characterization of High-strength and Water-proof PVA/starch wood Adhesive[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2012, 32(1): 104—108.
- [12] 陈希荣,薛章礼. 解读《粉状纸制品淀粉胶黏剂》国家标准相关问题[J]. 中国包装报, 2009, 8(3): 1—8.
CHEN Xi-zhu, XUE Zhang-li. Related Problems to Interpretation of National Standard of Powdered Starch Adhesive Paper Products[J]. China Packaging Reported, 2009, 8(3): 1—8.
- [13] 曾小君,吴玲玲,王航航. 氧化淀粉胶黏剂的交联改性及其性能研究[J]. 包装工程, 2012, 33(11): 63—66.
ZENG Xiao-jun, WU Ling-ling, WANG Hang-hang. Cross-linking Modification and Performance Study of Oxidized Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(11): 63—66.
- [14] IMAM S H, GORDON S H, SHOGREN R L, et al. Degradation of Starch-Poly (beta-Hydroxybutyrate-Co-beta-Hy

(下转第51页)

- 2011, 32(5):33—38.
- LI Jia-zheng. Principle and Application of Voluntary Modified Atmosphere Packaging for Fruit and Vegetable[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(5):33—38.
- [4] GYUSUN K, SEONGHYUK K. A Study of Antibacterial Paper Packaging Material Coated with Chitosan-Ag Nanocomposite Prepared by Green Synthesis[J]. Palpu Chongi Gisul/Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2014, 46(2):8—15.
- [5] GENG Xing-lian, FILIPE C, PELTON R, et al. Antibacterial Paper from Photocatalytic TiO_2 [J]. Appita Journal, 2008, 61(6):456—460.
- [6] DAVID T W, FOULK J A, MCALISTER I I, et al. Antibacterial Properties and Drying Effects of Flax Denim and Antibacterial Properties of Nonwoven Flax Fabric[J]. BioResources, 2010, 5(1):244—258.
- [7] 王文果, 庞杰. 多糖涂膜保鲜果蔬的研究进展[J]. 山地农业生物学报, 2006, 25(4):358—363.
- WANG Wen-guo, PAGN Jie. The Reviews of Polysaccharide Coating in the Preservation of Fruits and Vegetables[J]. Journal of Mountain Agriculture and Biology, 2006, 25(4):358—363.
- [8] MA Ying, LIU Peng-tao, SI Chuan-ling, et al. Chitosan Nanoparticles: Preparation and Application in Antibacterial Paper[J]. Journal of Macromolecular Science, 2010, 49(5):994—1001.
- [9] SHARMA R R, SINGH D, SINGH R. Biological Control of Postharvest Diseases of Fruits and Vegetables by Microbial Antagonists: A review[J]. Biological Control, 2009, 50(3):205—221.
- [10] 李文帅, 郭彦峰, 侯秦瑞, 等. 自然气调包装对采后猕猴桃保鲜效果和品质的影响[J]. 包装工程, 2011, 32(7):14—17.
- LI Wen-shuai, GUO Yan-feng, HOU Qin-rui, et al. Influence of Modified Atmosphere Packaging on Fresh Keeping and Quality of Post-harvest Kiwifruit[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7):14—17.
- [11] 李磊, 牛坤, 马庆一. 可食性膜阻水特性的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(2):145—150.
- LI Lei, NIU Kun, MA Qing-yi. Research on Water Vapor Barrier Properties of Edible Films[J]. Food Science, 2008, 29(2):145—150.
- [12] 赵丹, 孙旻, 陈光. 肉桂精油的抑菌作用[J]. 吉林农业大学学报, 2013, 35(4):402—405.
- ZHAO Dan, SUN Yang, CHEN Guang. Inhibition Activity of Cinnamon Oil[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2013, 35(4):402—405.
- [13] 郝喜海, 孙森, 邓靖, 等. 丁香精油微胶囊抗菌包装薄膜[J]. 塑料, 2012, 42(1):64—66.
- HAO Xi-hai, SUN Miao, DENG Jing, et al. Microcapsule Antibacterial Film from Clove Oil[J]. Plastics, 2012, 42(1):64—66.
- [14] 邓靖, 谭兴和, 刘婷婷, 等. 肉桂精油- β -环糊精微胶囊的制备[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(2):89—91.
- DENG Jing, TAN Xing-he, LIU Ting-ting, et al. Preparation of Cinnamon Essence Oil- β -cyclodextrin Microcapsule[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2011, 26(2):89—91.
- [15] 董林利, 邓靖, 汤建新. PVA 活性包装膜对圣女果保鲜性能研究[J]. 包装工程, 2014, 35(9):27—31.
- DONG Lin-li, DENG Jin, TANG Jian-xin. Fresh-keeping Performance of Active Polyvinyl Alcohol Packaging Film for Cherry Tomatoes[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(9):27—31.
- [16] 巩惠芳, 杜正顺, 汪良驹, 等. 气调处理延长草莓果实保鲜效应的研究[J]. 南京农业大学学报, 2009, 32(2):35—39.
- GONG Hui-fang, DU Zheng-shun, WANG Liang-ju, et al. Study on the Effect of Controlled Atmosphere on Extending Storage of Strawberry Fruits[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2009, 32(2):35—39.
- [17] 许秀真. 常温条件下魔芋葡甘聚糖复合膜对龙眼贮藏研究[J]. 食品科学, 2007, 28(2):338—342.
- XU Xiu-zhen. Study on Composite Film Application with Konjac Glucomannan to Longan Storage in Normal Temperature[J]. Food Science, 2007, 28(2):338—342.
- [18] 顾仁勇, 傅伟昌, 李佑稷, 等. 肉桂精油抑菌及抗氧化作用的研究[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(10):29—31.
- GU Ren-yong, FU Wei-chang, LI You-ji, et al. Study on the Anti-oxidation and Bacteriostasis of Cinnamon Essential oil[J]. Food Research and Development, 2008, 29(10):29—31.

(上接第23页)

- droxyvalerate) Bio-plastic in Tropical Coastal Waters[J]. Applied And Environment Microbiology, 1999, 2(65):431—437.
- [15] 黄智奇, 梁祝贺, 张雷娜, 等. 三聚氰胺甲醛树脂(MF)改性淀粉胶黏剂的研究与应用[J]. 包装工程, 2011, 32(4):

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(4):29—32.