

环保型改性玉米淀粉粘合剂的研究

王书丽, 于静, 李敏贤, 郭小松, 王书肖

(唐山师范学院, 唐山 063000)

摘要: **目的** 制备一种无毒环保型改性玉米淀粉粘合剂。 **方法** 以淀粉、聚乙烯醇为主要原料, 高锰酸钾为氧化剂, 硼酸为交联剂, 水为溶剂, 研究改性玉米淀粉粘合剂的合成条件。通过单因素变量法对影响产品性能的原料量、氧化剂用量、糊化剂用量、pH值、交联剂用量等因素进行考察。 **结果** 优化的合成工艺参数为水 360 g, 玉米淀粉 30 g, 高锰酸钾 0.0045 g, 聚乙烯醇 100 g, 硼酸 0.054 g, NaOH 2.4 g, 氯化钙、尿素、乙醇、消泡剂适量, 在此条件下合成的产品为半透明粘稠状液体, 黏度为 70 Pa·s。 **结论** 产品综合性能较好, 适合在啤酒工业中的贴标机生产线上应用。

关键词: 玉米淀粉; 粘合剂; 聚乙烯醇; 硼酸

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)17-0030-05

Environment Friendly Adhesive Composed of Modified Corn Starch

WANG Shu-li, YU Jing, LI Min-xian, GUO Xiao-song, WANG Shu-xiao

(Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China)

ABSTRACT: The aim of the study was to prepare a safe and environment friendly adhesive composed of modified corn starch. Using polyvinyl alcohol and corn starch as raw materials, potassium permanganate as oxidant, boric acid as cross-linking agent, and water as solvent, the synthesis conditions of modified corn starch adhesive were studied. Using single factor variable method, the effects of factors such as dosage of materials, oxidant dosage, dosage of dextrinizing agent, pH and dosage of cross-linking agent on the product properties were investigated. The optimal technological parameters were found be as follows: 360 g Water, 30 g corn starch, 0.0045 g potassium permanganate, 100 g polyvinyl alcohol, 0.054 g boric acid, 2.4 g sodium hydroxide, and some calcium chloride, urea, alcohol, and defoamer. The product synthesized under this condition was a semi-transparent sticky liquid with a viscosity of 70 Pa·s. In conclusion, the overall performance of the product was high. The product was appropriate for applying to the production line of beer industry.

KEY WORDS: corn starch; adhesive; polyvinyl alcohol; boric acid

对啤酒瓶标签胶的一般要求为流动性好, 初黏力强, 干燥速度快, 各项性能稳定^[1-2]。标签胶的好坏不仅直接影响啤酒的生产效率, 而且影响贴标质量。目前普遍使用的啤酒瓶标签胶种类有干酪素类、植物蛋白类、化学胶、淀粉胶以及改性淀粉胶。干酪素类标签胶虽然综合性能很好, 但其成本很高, 仅适合在高档啤酒领域应用^[3-4]。植物蛋白类标签胶虽然价格低廉, 但粘

结性不强, 耐水性差, 导致不能被普遍使用。化学胶由于污染严重已不能满足人们的需求^[5]。淀粉胶以及改性淀粉胶的原料价格低廉, 且作为一种可再生资源越来越受到人们的青睐, 特别是近年来粘合剂的工业生产朝着低成本、无公害的方向发展, 淀粉粘合剂作为天然可再生粘合剂使其在多方面都优于其他粘合剂^[6-11]。

原淀粉粘合剂由于综合性能的需要, 通常需要加

收稿日期: 2015-01-06

基金项目: 唐山市应用基础研究(14130239B)

作者简介: 王书丽(1991—), 女, 河北邢台人, 唐山师范学院本科生, 主攻淀粉粘合剂的制备与改性。

通讯作者: 于静(1982—), 男, 河北廊坊人, 博士, 唐山师范学院讲师, 主要研究方向为高分子材料的合成与改性。

入甲醛,从而在产品中会有甲醛残留,对环境和人体造成一定的伤害,且会使生产环境恶化,此外其耐水性、粘结强度等方面也不太理想,所以应用受到一定的限制^[12-13]。关于改性氧化淀粉的研究,目前主要添加人工合成高分子^[14],因而工艺复杂且成本偏高^[15]。由此,文中通过对原淀粉进行氧化改性,并与聚乙烯醇(PVA)交联,制备无甲醛、绿色环保、粘结强度高、干燥速度快、各项性能稳定的新型淀粉粘合剂。

1 实验

1.1 仪器与试剂

试剂:淀粉,工业级,郑州精华实业有限公司;盐酸,分析纯,廊坊市金海化工有限公司;聚乙烯醇,工业级,郑州润源化工有限公司;硼酸,工业级,郑州市远大化工有限公司;火碱、高锰酸钾、苯甲酸钠、氯化钙、乙醇,分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

仪器:NDJ-79型旋转黏度计,上海昌吉地质仪器有限公司;JJ-1型精密增利电动搅拌器,常州澳华仪器有限公司;HH-2型数字恒温水浴锅,江苏金坛市环宇科学仪器厂;FA2204B型电子天平,上海精密科学仪器有限公司;KT887S型电子万能试验机,苏州科晟泰机械设备有限公司。

1.2 淀粉粘合剂制备工艺

向三口烧瓶中加入360 g水,水浴加热至50℃,边搅拌边加入30 g原淀粉,0.0045 g固体高锰酸钾,并加入适量的盐酸,保持反应液的pH值为2~3,保温1 h。而后升温到75℃,加入100 g聚乙烯醇、0.054 g硼酸,继续升温到90℃,在此温度下保温1 h后,加入一定量的火碱中和盐酸,再加入适量的苯甲酸钠和尿素,保温0.5 h,再降温到80℃,加入适量氯化钙。最后降温到75℃,加入适量乙醇、消泡剂,反应0.5 h即可出料。

1.3 性能测试

1) 黏度的测定。采用NDJ-79型旋转黏度计在23℃,依据GB/T 2794—1995进行测试。

2) 粘接强度的测定。在温度为 (23 ± 2) ℃、相对湿度为45%~55%的条件下,将涤纶膜裁剪成16 cm × 1.5 cm的条状,然后将一定量的改性玉米淀粉粘合剂涂敷在条状涤纶膜的一面,并与另一条同样的涤纶膜进行粘接,粘接长度固定为10 cm。待试样在室温环境下完全干燥后,使用电子万能试验机进行测定。分

别将2条涤纶膜夹在实验机的2个夹头上,开动试验机使2个夹头以100 mm/min的速率分离。

3) 粘结速度。将标签胶涂布在标签上,贴到预先洗净的啤酒瓶上并压平。每隔5 s剥离标签,记录标签纸纤维开始撕裂的时间。

2 结果与讨论

2.1 水对产品黏度的影响

改性玉米淀粉以水作为溶剂,文中采取一次加水法(除溶解部分物料所必需的水外,不再补加水),故水的用量将会对产品的黏度产生较大影响,实验首先固定玉米淀粉用量为30 g,考察水对产品黏度的影响,见图1。

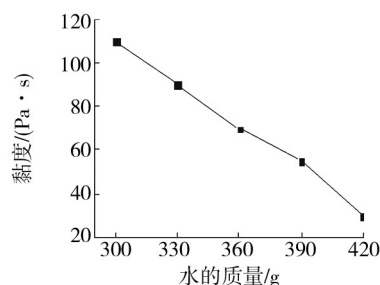


图1 水对黏度的影响

Fig.1 The influence of water quantity on the viscosity

由图1可知,水量对改性玉米淀粉粘合剂的黏度影响较大,随着水量的增加,改性玉米淀粉粘合剂的黏度呈下降趋势,当水的质量超过390 g时,改性玉米淀粉粘合剂的黏度下降速度加快,综合工业中对黏度和流动性两方面的考虑,确定最佳用水量为360 g,此时改性玉米淀粉粘合剂的黏度为70 Pa·s,便于施胶。

2.2 高锰酸钾对产品性能的影响

淀粉是由 α -葡萄糖缩聚而成的天然高分子化合物。在淀粉中加入氧化剂高锰酸钾可使淀粉中的伯醇基氧化成醛基进一步氧化为羧基,从而增强了淀粉胶粘剂与纸质标签之间的粘合能力。此外,加入的氧化剂高锰酸钾也能与淀粉中的糖苷键之间发生氧化反应,使糖苷键断裂,从而使淀粉高分子裂解为淀粉小分子,达到降低淀粉粘合剂黏度的目的。文中考察了淀粉粘合剂黏度及粘结强度随高锰酸钾质量的变化情况,结果见图2。

由图2可知,随着高锰酸钾质量的增加,淀粉粘合剂的黏度呈下降趋势,当高锰酸钾用量超过0.0048 g

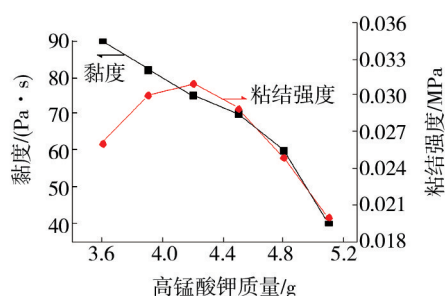


图2 高锰酸钾对黏度及粘结强度的影响

Fig.2 The effect of potassium permanganate on the viscosity and bonding strength

后,淀粉粘合剂的黏度下降速度明显加快。淀粉粘合剂的粘结强度随高锰酸钾用量的增多呈先增大后减小的趋势,当高锰酸钾用量为0.0042 g时,粘结强度达到最大值。说明氧化剂用量过多时,淀粉高分子中的糖苷键大量断裂,生成淀粉小分子,从而使淀粉粘合剂黏度及粘结强度急剧下降。由此,氧化剂用量不宜过多。然而,氧化剂用量较少时,淀粉粘合剂的流动性较差,贴标时不易施胶。综合考虑黏度、流动性及粘结强度等3方面因素,选择0.0045 g为氧化剂高锰酸钾的最佳质量。

2.3 盐酸对产品性能的影响

在加入高锰酸钾后立即加入适量盐酸,盐酸的作用有两方面:提供酸性环境,使高锰酸钾充分发挥氧化作用,将淀粉链上的羟基氧化为醛基或羧基;使淀粉分子链上的糖苷键在酸性环境下水解,使其断裂成淀粉小分子,增加淀粉分子的水溶性。由此,加入的酸量会对产品黏度及粘结速度产生影响。结果见图3。

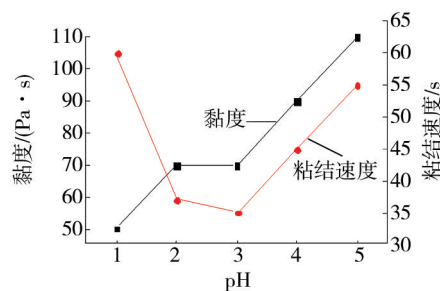


图3 pH对黏度及粘结速度的影响

Fig.3 The influence of pH on the viscosity and bonding speed

由图3可知,当加入盐酸较多时,高锰酸钾的氧化作用较强,发生水解的淀粉分子也较多,所以淀粉分子过多地断裂成小分子,从而使得黏度明显降低,且粘结速度较慢。当盐酸加入量较少时,虽然淀粉粘合剂黏度较大,但由于水解较少,水溶性降低,且黏度较

高,粘结剂流动性较差,从而使得改性玉米淀粉粘合剂粘结速度较慢,这样也会导致贴标时发生开胶、松动、移位和脱标等现象发生。故而,适宜的盐酸加入量应保证溶液的pH值为2~3。

2.4 聚乙烯醇对产品性能的影响

PVA是一种水溶性多羟基高分子聚合物,其分子链上的—OH体积很小,分子间以氢键相互结合,分子紧密接触,依靠分子间的吸附作用形成具有一定力学性能的膜。PVA水溶液具有一定的黏性,对纤维材料具有较好的亲和性、润湿性和粘接性,有助于改善粘合剂的黏度和粘结强度,因此,实验考察了PVA用量对改性玉米淀粉粘合剂的黏度及粘结强度的影响,结果见图4。

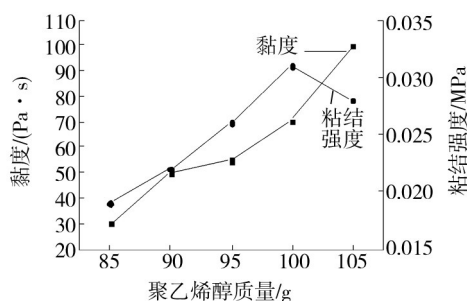


图4 聚乙烯醇对黏度及粘结强度的影响

Fig.4 The influence of the polyvinyl alcohol dosage on the viscosity and bonding strength

由图4可知,在考察的PVA质量范围内,改性玉米淀粉粘合剂的黏度及粘结强度均随PVA质量的增加而增大,所以增加PVA的质量对提高产品黏度及粘结强度有利,但黏度过大,对施胶不利,且PVA添加量过大,会造成产品的耐水性下降。综合各种因素选择100 g作为PVA的最佳用量。

2.5 硼酸对黏度的影响

硼酸作为交联剂加入后能使粘合剂的黏度增加,提高粘接力,但硼酸的加入量过大,会出现凝胶化现象,从而使粘合剂失去粘结能力。适宜的硼酸质量应使产品具有适合的黏度及较好的流动性,实验考察了硼酸质量对产品黏度的影响,结果见图5。

由图5可知,随着硼酸质量的增加,产品黏度逐渐增大,当硼酸质量超过0.054 g时,产品的黏度增长加快,且黏度偏高,此时流动性明显变差,因此考虑粘合剂的黏度和流动性,选择硼酸的最佳质量为0.054 g。

2.6 氢氧化钠对黏度的影响

NaOH的作用为糊化和中和,糊化过程会破坏淀

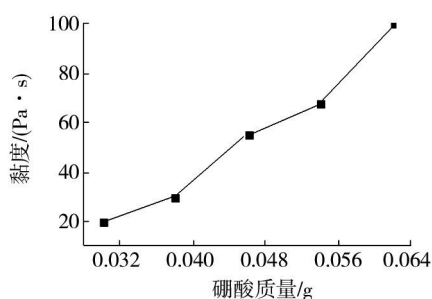


图5 硼酸质量对黏度的影响

Fig.5 The influence of the boric acid dosage on the viscosity

粉的团粒结构,减弱大分子间的作用力,淀粉上的羟基会结合成钠盐,并且会破坏其部分氢键,增加了亲水性和水溶性,因此淀粉的糊化能够提高粘合剂的黏接力。中和过程可将氧化及水解阶段未反应的酸充分中和,避免过度氧化及水解而造成黏度下降。

由图6可知,随着NaOH质量的增大,淀粉粘合剂的黏度逐渐增大,当NaOH质量增大到2.4~2.7 g时,淀粉粘合剂的黏度达到最大值,之后再增加NaOH,淀粉粘合剂的黏度反而下降,说明碱量过大时,淀粉颗粒的完整结构被过度破坏,水溶性过大而造成黏度下降。适宜的NaOH质量为2.4 g。

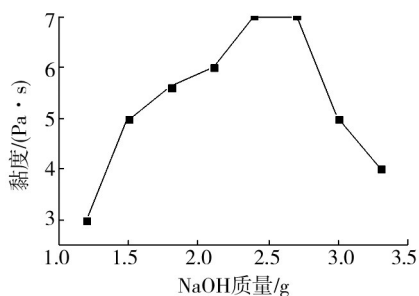


图6 NaOH对黏度的影响

Fig.6 The influence of the sodium hydroxide dosage on the viscosity

3 结语

1) 以玉米淀粉、PVA为原料,高锰酸钾为氧化剂,氢氧化钠为糊化剂,硼酸为交联剂,对玉米淀粉粘合剂进行改性,合成了无甲醛、无毒环保的新型粘合剂,原料易得,工艺简便,能满足国内啤酒生产线20 000~40 000瓶/h的贴标速度要求,具有很好的工业化应用前景。

2) 实验所得改性玉米淀粉粘合剂的最佳工艺参数为水360 g,淀粉30 g,高锰酸钾0.0045 g,聚乙烯醇100 g,硼酸0.054 g,火碱2.4 g,氯化钙、尿素、乙醇、消

泡剂适量。

参考文献:

- [1] 于虎,赵文元,孙守封,等. 改性玉米淀粉标签胶的研究[J]. 中国胶粘剂,2009,18(6):31—34.
YU Hu, ZHAO Wen-yuan, SUN Shou-feng, et al. Study on Modified Cornstarch Label Adhesive[J]. China Adhesives, 2009, 18(6): 31—34.
- [2] 张振辉,邱建林. 粘合剂其制备方法及应用: 中国, 101440269[P]. 2009-05-27.
ZHANG Zhen-hui, QIU Jian-lin. Preparation Method and Application of Adhesives: China, 101440269[P]. 2009-05-27.
- [3] 王良东,杜风光,史吉平. 高速耐水纸标签胶[J]. 粘接, 2006, 27(4): 4—6.
WANG Liang-dong, DU Feng-guang, SHI Ji-ping. Water-resistant Paper-label Adhesive for High-speed Labeling [J]. Adhesion, 2006, 27(4): 4—6.
- [4] 李翠珍,黄斌,陈泉水. 啤酒瓶标签胶的研究进展[J]. 粘接, 2005, 26(6): 43—45.
LI Cui-zhen, HUANG Bin, CHEN Quan-shui. Research Progress of Labeling Adhesive for Beer Bottle[J]. Adhesion, 2005, 26(6): 43—45.
- [5] 陈平绪,赖学军,左建,等. 改性PVA耐水环保贴标粘合剂的制备[J]. 中国胶粘剂,2007,16(4):33—36.
CHEN Ping-xu, LAI Xue-jun, ZUO Jian, et al. Preparation of Modified PVA Environmental Conservation Water-resistant Label Adhesive[J]. China Adhesives, 2007, 16(4): 33—36.
- [6] 杨欣静,蓝仁化. 淀粉标签胶耐水性的改性研究[J]. 中国胶粘剂,2009,18(10):19—23.
YANG Xin-jing, LAN Ren-hua. Modified Research of Water Resistance for Starch Labeling Adhesive[J]. China Adhesives, 2009, 18(10): 19—23.
- [7] 王士财,李宝霞,张晓东. 新型淀粉粘合剂的研制及其应用[J]. 粘接,2007,28(4):27—29.
WANG Shi-cai, LI Bao-xia, ZHANG Xiao-dong. Preparation of New Starch Adhesive and Its Application[J]. Adhesion, 2007, 28(4): 27—29.
- [8] 章昌华,郑祥. 淀粉类胶黏剂的应用研究进展[J]. 中国胶粘剂,2009,18(7):54—58.
ZHANG Chang-hua, ZHENG Xiang. Application Research Progress of Starch Adhesives[J]. China Adhesives, 2009, 18(7): 54—58.
- [9] 周建花. 一种糊化淀粉粘合剂及其制备方法: 中国, 103555223[P]. 2014-02-05.
ZHOU Jian-hua. A gelatinized Starch Adhesive and Its Preparation Method: China, 103555223[P]. 2014-02-05.
- [10] 郭晓红,郭红革. 快干型氧化淀粉粘合剂的研制[J]. 包装工程,2007,28(5):48—50.

- GUO Xiao-hong, GUO Hong-ge. Preparation of Quick Drying Oxidized Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(5): 48—50.
- [11] 杨晓清, 任龙梅. 淀粉粘合剂的研制及纸张复合性能的测定与分析[J]. 包装工程, 2008, 29(12): 50—53.
- YANG Xiao-qing, REN Long-mei. Development of Corn Starch Adhesive and Analysis of the Compounded Papers' Properties[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(12): 50—53.
- [12] 周龙昌, 龙云飞, 杨克迪. 新型快干氧化淀粉粘合剂的研制[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2008, 33(3): 285—288.
- ZHOU Long-chang, LONG Yun-fei, YANG Ke-di. Study on New Fast-dry Oxidized Starch Adhesive[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2008, 33(3): 285—288.
- [13] YANG Li, LIU Jun-jun, DU Cheng-chao, et al. Preparation and Properties of Cornstarch Adhesives[J]. Advance Journal of Food Science and Technology, 2013, 5(8): 1068—1072.
- [14] 王传霞, 杨慧, 曹长青, 等. 聚丙烯酸酯乳液改性干酪素啤酒标签胶的研制[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2012, 30(4): 7—11.
- WANG Chuan-xia, YANG Hui, CAO Chang-qing, et al. Preparation of Casein Beer Label Adhesive Modified Using Novel Polyacrylate Emulsion[J]. Journal of Qinghai University (Natural Science Edition), 2012, 30(4): 7—11.
- [15] 黄应敏, 岑锦常, 钟飞燕. 一种强耐水易碱洗的纳米改性水性环保贴标粘合剂及制法: 中国, 102618192[P]. 2012-08-01.
- HUANG Ying-min, CEN Jin-chang, ZHONG Fei-yan. An Strong Water-resistant and Easy Clear environmental Label Adhesive Modified by Nano-material and Its Preparation Method: China, 102618192[P]. 2012-08-01.

(上接第15页)

- anism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part II—Mechanism of Action in Polypropylene-ammonium Polyphosphate-pentaerythritol Mixtures[J]. Polymer Degradation and Stability, 1984, 7(1): 25—31.
- [14] HOROWITZ H H, METZGER G. A new Analysis of Thermogravimetric traces[J]. Analytical Chemistry, 1963, 35(10): 1464—1468.
- [15] LEE Y H, KUBOKI T, PARK C B, et al. The Effects of Clay Dispersion on the Mechanical, Physical, and Flame-Retarding Properties of Wood Fiber/Polyethylene/Clay Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(1): 452—461.
- [16] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- OU Yu-xiang. Practical Flame Retardant Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [17] 赵巍, 汪琦, 刘海啸, 等. 塑料燃烧热重动力学与热力学分析[J]. 材料与冶金学报, 2012, 11(1): 70—74.
- ZHAO Wei, WANG Qi, LIU Hai-xiao, et al. Study on Thermogravimetry Kinetics and Thermokinetics of Plastic Combustion[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2012, 11(1): 70—74.
- [18] 谢尔盖, 李中鄂. 玄武岩纤维材料的应用前景[J]. 纤维复合材料, 2003(3): 17—20.
- XIE Er-gai, LI Zhong-ying. Application Prospect of Basalt Fiber[J]. Fibercomposites, 2003(3): 17—20.
- [19] RAMACHANDRAN B E, VELPAPI V, BASLASUBRAMANIAN N. Chemical Durability Studies on Basalt fibers[J]. Journal of Materials Science, 1998(16): 3393—1258.
- [20] 鲍治宇, 董延茂. 膨胀阻燃技术及应用[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
- BAO Zhi-yu, DONG Yan-mao. Intumescent Flame Retardant Technology and Application[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005.
- [21] 沈晓梅, 刘华武, 刘长雷. 玄武岩纤维的发展及其应用[J]. 山东纺织科技, 2007(3): 48—51.
- SHEN Xiao-mei, LIU Hua-wu, LIU Chang-lei. The Development and Application of Basalt Fiber[J]. Shandong Textile Science & Technology, 2007(3): 48—51.
- [22] 徐建中, 宿磊, 谢吉星, 等. PVC 木塑复合材料热解动力学[J]. 化学工程师, 2010(1): 68—71.
- XU Jian-zhong, SU Lei, XIE Ji-xing, et al. Pyrolysis Kinetics of Wood-plastic Composite Materials about PVC[J]. Chemical Engineer, 2010(1): 68—71.
- [23] TURI, EDITH A. Thermal Characterization of Polymeric Materials[M]. Academic: Academic Press, 1981.
- [24] ABU BAKAR M B, MOHD ISHAK Z A, MAT TAIB R, et al. Flammability and Mechanical Properties of Wood Flour-Filled Polypropylene Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104: 1058—1063.