

改性木薯淀粉胶黏剂的制备及性能研究

颜小凤¹, 谭佳妮¹, 李祥刚^{1,2,3*}, 仝婧婧¹, 谢涛¹,
黄煜琪^{2*}, 孙俊军², 饶秋华³

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;
2. 胜达集团有限公司, 杭州 311215; 3. 中南大学 资源与安全工程学院, 长沙 430100)

摘要: **目的** 探究不同含量的氧化剂、糊化剂以及交联剂对木薯淀粉性能的影响。**方法** 通过红外、流变学表征方法系统研究了糊化剂 (NaOH) 和氧化剂 (NaClO) 用量对淀粉胶黏剂性能的影响。**结果** 当加入 16% (相对于干淀粉质量而言) 的 NaClO 作为氧化剂时, 淀粉胶黏剂的初黏力和黏度都达到最佳。当加入 10% (相对于干淀粉质量而言) 的 NaOH 作为糊化剂时, 淀粉在室温下就能发生糊化, 形成黄色透明状胶黏剂, 此时, 胶黏剂有明显的触变性。**结论** NaClO 的加入可以很好地改变淀粉胶黏剂的流动性, 但过量的 NaClO 会使胶黏剂黏度过小, 并致耐水性和黏结性不足。适量的 NaOH 加入可以使淀粉的黏度增加, 但过量的 NaOH 会减弱重新缠结的淀粉高分子链间的作用力, 导致黏度下降。硼砂的加入能与淀粉分子形成络合物, 使淀粉胶黏剂的黏度有明显提升。

关键词: 木薯淀粉胶黏剂; 交联剂; 氧化剂; 糊化剂; 流变性能

中图分类号: TB484; TQ432.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)01-0062-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.01.008

Preparation and Properties of Modified Cassava Starch Adhesive

YAN Xiaofeng¹, TAN Jiani¹, LI Xianggang^{1,2,3*}, TONG Jingjing¹, XIE Tao¹,
HUANG Yuqi^{2*}, SUN Junjun², RAO Qiuhua³

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Hunan Zhuzhou 412007, China; 2. Shengda Group Co., Ltd., Hangzhou 311215, China;
3. School of Resource and Safety Engineering, Central South University, Changsha 430100, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of different contents of oxidants, gelatinizers and crosslinkers on the properties of cassava starch. The effect of pasting agent (NaOH) and oxidant (NaClO) on starch pasting and their dosage on starch adhesive properties were systematically investigated by infrared and rheological characterization methods. When 16% NaClO (relative to dry starch) was added as an oxidant, the initial adhesion and viscosity of starch adhesive reached the best. When 10% NaOH (relative to dry starch) was added as a gelatinizer, starch could gelatinize at room temperature to form yellow transparent adhesive, and the adhesive had obvious thixotropy. The addition of NaClO can change the fluidity of the starch adhesive well, but excessive NaClO will make the viscosity of the adhesive too low and lead to insufficient water resistance and adhesion. Adding proper amount of NaOH can increase the viscosity of starch. However, excessive NaOH will weaken the force between the re-entangled starch polymer chains, resulting in a decrease in viscosity. The addition of borax can form a complex with starch molecule, so the viscosity of starch adhesive can be improved obviously.

KEY WORDS: cassava starch adhesive; crosslinker; oxidant; gelatinizer; rheological property

收稿日期: 2023-08-10

基金项目: 国家自然科学基金重大科研仪器研制项目 (51927810); 湖南工业大学研究生科研创新项目资助 (CX2304)

*通信作者

淀粉作为天然可降解材料, 产量十分丰富, 在食品与非食品行业中作为增稠剂、胶黏剂、涂料等有着广泛的应用。传统的合成胶黏剂常常使用石油或化学合成材料, 不仅造成资源浪费, 还对环境产生负面影响。随着工业和科学技术的高速发展, 淀粉以其再生、廉价、无毒等特点, 成为一种理想的胶黏剂原料。但目前, 用淀粉作为胶黏剂存在着流动性差、易返潮、易形成凝胶等问题^[1]。为了解决淀粉胶黏剂的不足之处, 研究者们采用对淀粉进行氧化、酯化、交联等改性方法^[2-5], 来制备高性能的淀粉胶黏剂, 以满足市场需求。

对淀粉进行氧化改性是常用的改性手段。氧化改性后的淀粉具有更高的稳定性、耐水性和透明度等^[6]。Marimuthu 等^[7]以臭氧为氧化剂进行淀粉改性, 对木薯淀粉、玉米以及马铃薯淀粉进行了各项性能研究, 结果表明木薯淀粉的各项性能都优于其他 2 种淀粉。Zhang 等^[8]以过氧化氢为氧化剂对淀粉的耐水性进行了改良, 表明过氧化氢能够降低羟基向醛基的转化量, 使淀粉胶黏剂的耐水性得到提高。张彦华等^[9]以次氯酸钠为氧化剂, 对不同次氯酸钠用量的氧化淀粉进行研究, 结果表明次氯酸钠可以显著提高淀粉的流动性, 但过量的氧化剂会过分降解淀粉, 使其流动性过高, 导致黏结能力下降。因此, 还需对氧化后的淀粉进一步进行改性。

交联改性与淀粉的糊化等都能使淀粉胶黏剂的性能得到进一步提升。交联改性是利用羟基对淀粉进行醚化、酯化, 使淀粉分子相互交联, 从而形成网络结构。当交联淀粉浸水或受热时, 会导致氢键被破坏, 但交联形成的化学键仍能使淀粉分子之间保持结合^[10]。对淀粉进行交联改性后, 淀粉胶黏剂的稳定性和耐水性能够得到提高。淀粉的糊化是一个从有序到无序的过程^[11-12], 是通过破坏分子间及分子内氢键, 来影响胶黏剂的流动性和黏结力^[13-14]。唐彩云等^[15]用 NaOH 作糊化剂对玉米淀粉进行改性, 表明了 NaOH 的掺入量对玉米淀粉的固含量有较大影响, 固含量高会造成流动性差, 但固含量低会使黏度不够造成黏结力弱。

综上所述, 目前对改性淀粉胶黏剂的研究, 主要以胶黏剂的不同改性与性能表征为主, 对改性的机理研究不够充分。本文在研究配方和制备工艺对淀粉胶黏剂性能影响的同时, 通过红外与流变学表征的方法对淀粉的氧化、糊化和交联过程中微观结构的变化进行研究, 揭示了淀粉胶黏剂的改性机理。

1 实验

1.1 实验原料

主要原料: 木薯淀粉, 食用级, 淄博桓台煜丰变性淀粉厂; NaOH 颗粒, 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; NaClO, 有效氯的质量分数为 20%, 分析纯, 福晨化学试剂有限公司; 硫酸镍, 配置成质量分数为 0.5% 的溶液, 廊坊鹏彩精细化工有限公司; 硼砂, 上海麦克林生化科技有限公司; 蒸馏水。

1.2 实验仪器

主要仪器: LND-1 型涂-4 杯, 上海精析仪器制造有限公司; 秒表, 手机自带; 电动搅拌器, 德国 IKA 公司; 力辰电子天平, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; AR2000ex 型旋转流变仪, 美国 TA 公司; 电子万能试验机, 深圳三思纵横科技股份有限公司; 红外光谱仪, 日本岛津仪器公司。

1.3 样品制备

1.3.1 氧化淀粉的制备

将一定量的纯净水、NaClO、木薯淀粉和预先溶解好的 0.5% 的硫酸镍溶液作为催化剂先后加入烧杯中混合, 在常温下搅拌 5 min, 静置氧化 12 h。氧化淀粉配方如表 1 所示。

表 1 不同 NaClO 含量的氧化淀粉制备方案

Tab.1 Preparation schemes of oxidized starches with different NaClO contents

样品	$m(\text{淀粉})/\text{g}$	$m(\text{蒸馏水})/\text{g}$	$m(\text{NaClO})/\text{g}$	$m(\text{NiSO}_4)/\text{g}$
1 [#]	50	50	2	0.012 5
2 [#]	50	50	4	0.012 5
3 [#]	50	50	6	0.012 5
4 [#]	50	50	8	0.012 5
5 [#]	50	50	10	0.012 5

1.3.2 糊化淀粉的制备

在 NaClO 用量为 8 g 的氧化淀粉中, 加入一定量的蒸馏水, 搅拌均匀, 随后将不同量的质量分数为 10% 的 NaOH 溶液(5 g NaOH 固体加入到 45 g 去离子水中)加入到氧化淀粉中进行糊化, 转速为 125 rad/min, 搅拌 20 min。糊化淀粉配方如表 2 所示。

表 2 不同 NaOH 含量的糊化淀粉的制备方案

Tab.2 Preparation schemes of adhesives with different NaOH contents

样品	$m(\text{淀粉})/\text{g}$	$m(\text{蒸馏水})/\text{g}$	$m(\text{NaClO})/\text{g}$	$m(\text{NiSO}_4)/\text{g}$	$m(\text{NaOH})/\text{g}$
6 [#]	50	100	8	0.012 5	2.5
7 [#]	50	100	8	0.012 5	5
8 [#]	50	100	8	0.012 5	7.5

1.3.3 交联淀粉的制备

将 NaOH 用量为 5 g 的糊化淀粉中, 边搅拌边加入 1.75 g 质量分数为 2% 的硼砂溶液进行交联, 对比交联改性后胶黏剂的流变性能。为防止挥发, 在样品边缘涂覆一层玉米油。

1.4 测定与表征

1) 干燥性测定。用玻璃棒蘸取胶黏剂涂布在 2 cm × 5 cm 的矩形纸面上, 将相同尺寸的纸张覆盖在上面, 用电子天平称量其质量为 m_i 。称量后放入空气流通的地方, 10 min 后再称量其质量为 m_f 。脱水率表达式为:

$$W = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100\% \quad (1)$$

2) 初黏力测定。玻璃棒蘸取胶黏剂涂布在 2 cm × 5 cm 的矩形纸面上, 将相同尺寸的纸张覆盖在上面, 在 200 g 的压力下进行按压, 10 min 后将纸张张开。通过拉毛区域面积与贴合区域面积的比值来得到胶黏剂的初黏性, 并进行重复操作 5 次, 取其平均值。初黏力表达式为:

$$F = \frac{A - A_1}{A} \quad (2)$$

式中: A 为涂胶纸张的总面积; A_1 为未拉毛区域面积。

3) 黏度测定。按照 GB/T 1723, 采用涂-4 杯进行测定。试样流出时间换算成运动黏度的表达式为:

$$t = 0.154v + 11 \quad t < 23 \text{ s} \quad (3)$$

$$t = 0.223v + 6 \quad 23 \text{ s} \leq t \leq 150 \text{ s} \quad (4)$$

式中: t 为流出时间; v 为运动黏度。

4) 流变性测定。采用旋转流变仪 (AR2000ex) 进行测试, 夹具选择 25 mm 锥板, 选择帕尔贴板进行温度控制, 室内环境温度为 25 °C。振幅扫描参数设置: 温度为 25 °C, 振幅范围为 0.01%~100%, 角频率为 10 rad/s。频率扫描参数设置: 温度为 25 °C, 应变为 0.1%, 角频率范围 0.1~100 rad/s。时间扫描参数设置: 温度为 25 °C, 持续时间为 3 h, 应变为 1%, 频率为 10 rad/s。触变性参数设置: 温度为 25 °C, 剪切速率从 0.1 s⁻¹ 到 80 s⁻¹ 再到 0.1 s⁻¹, 持续时间为 1 min。温度扫描参数设置: 温度为 25~100 °C, 温度步进为 5 °C, 应变为 1%, 频率为 10 rad/s。

5) 剪切强度测定。称取 1 g 胶黏剂涂布在 30 mm × 20 mm × 1.5 mm 的纸板上, 将相同尺寸的纸板覆盖在上面, 在 0.8 MPa 的压力下压 16 h 后泄压, 自然干燥, 在拉伸速率为 5 mm/min 下, 利用微机控制膜材电子万能试验机进行剪切强度测定。

6) 结构特征测定。采用傅里叶红外光谱仪对样品进行结构表征。波速为 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描 16 次。

2 结果与分析

2.1 NaClO 含量对淀粉胶黏剂性能的影响

不同氧化剂使淀粉发生氧化的机理不同, NaClO 作为氧化剂时, 氧化主要发生在葡萄糖环 C2 和 C3 位置上的仲羟基, 先氧化生成羰基, 再氧化生成羧基, 环形结构开裂。通常还伴随着淀粉链段的解聚, 降低淀粉的分子量。氧化淀粉的结晶性能在反应中遭到破坏, 结晶度下降甚至成为完全无定形大分子^[6]。不同含量的 NaClO 对淀粉胶黏剂氧化程度不同, 造成淀粉胶黏剂的流动性与黏结能力不同。因此, 合适的氧化剂含量对淀粉胶黏剂的实际应用具有重要影响。

2.1.1 NaClO 含量对淀粉胶黏剂干燥性能的影响

根据干燥性测定方法对不同含量 NaClO 的淀粉胶黏剂进行脱水率测定, 结果如图 1 所示。脱水率随 NaClO 质量分数的升高呈现先升高后下降的趋势, 且在 NaClO 质量分数达 12% 时, 脱水率达到最大。原因是 NaClO 的氧化反应主要发生在淀粉 C2、C3 和 C1 原子上, 它不仅发生在非结晶区, 还会渗透到分子内部, 并有少量的葡萄糖单元在 C2 和 C3 开环形成羧酸^[16-18]。NaClO 中的 Cl⁺ 被还原成为 Cl⁻, 放出新生态氧 [O], 新生态氧使淀粉分子中的伯醇基, 先后氧化成醛基和羧基^[19-20], 使其耐水性得到改善。当 NaClO 质量分数大于 12% 时, 淀粉分子结构发生剧烈变化, 分子之间的氢键作用减弱, 很难形成紧密的胶层, 导致脱水率较高。

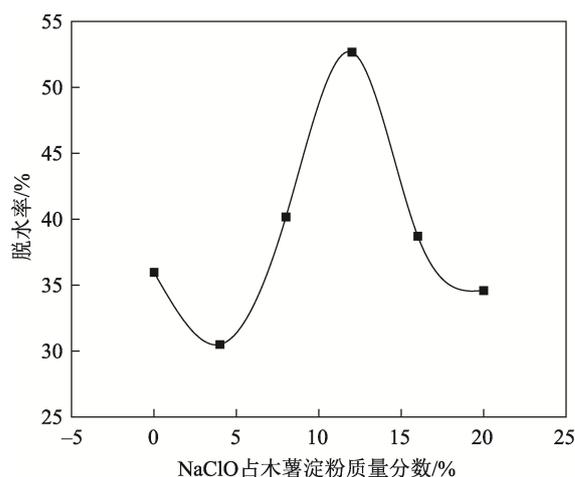


图 1 NaClO 含量与脱水率的关系

Fig.1 Relation between NaClO content and water loss rate

2.1.2 NaClO 含量对淀粉胶黏剂初黏力的影响

不同 NaClO 含量的淀粉胶黏剂初黏力测定结果如图 2 所示。随着 NaClO 含量的增加, 淀粉胶黏剂

的初黏力逐渐上升, 最后趋于恒定值。说明当加入 16% 的 NaClO (相对于淀粉质量而言, 下同) 时, 淀粉内可以氧化的官能团几乎完全氧化, 再增加 NaClO 的用量对初黏力的提高没有显著影响。

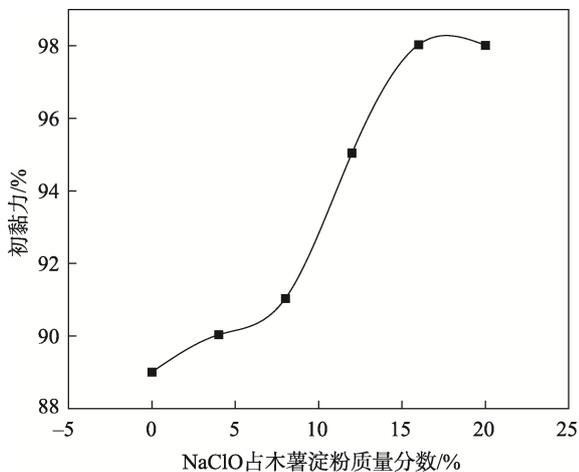


图 2 NaClO 含量与初黏力关系
Fig.2 Relation between NaClO content and initial viscosity

2.1.3 NaClO 用量对淀粉胶黏剂流变性能的影响

NaClO 用量与淀粉胶黏剂黏度关系由涂-4 杯进行测量, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 氧化淀粉的运动黏度随着 NaClO 含量的增加而上升, 且当 NaClO 的质量分数达到 16% 时, 黏度不再发生显著变换。这与图 2 结论相吻合。因此, 为了制备性能优异、适用性强的淀粉胶黏剂, 同时控制成本, 需将 NaClO 的用量控制为 16%。

考虑到涂-4 杯进行测量时剪切速率较低, 为全面探究 NaClO 用量对淀粉胶黏剂流变性能的影响机理, 利用旋转流变仪对不同 NaClO 含量的氧化淀粉进行频率扫描实验。根据振幅扫描实验结果, 频率扫描实验将振幅严格控制在线性黏弹性区。动态黏度的实验结果如图 3 所示。图 3 表明, 随着角频率的增加, 动态黏度呈减小趋势。相同频率下, 动态黏度随 NaClO 含量的增加, 表现为先增加后减小的趋势, NaClO 质量分数为 16% 时, 动态黏度达最大值。木薯淀粉经轻微氧化后, 其稠度升高, 与常规高浓度下的氧化态其稠度降低的情况相反。原因是氧化过程中生成的羧基与相邻分子中的羟基进行了反应, 造成了宏观上在轻微氧化时出现稠度增加的现象。当 NaClO 质量分数大于 16% 时, 由于过度氧化导致淀粉胶黏剂的非牛顿性增强, 表现为质量分数 16% 的 NaClO 与质量分数 20% 的 NaClO 在低频区黏度接近, 但是在高频区质量分数 20% 的 NaClO 的样品黏度反而低。综上, NaClO 的用量为木薯淀粉质量的 16% 时最佳, 此时氧化淀粉有较好的流动性以及黏性, 且成本较低。

表 3 NaClO 用量对淀粉胶黏剂黏度影响
Tab.3 Effect of NaClO dosage on viscosity of starch adhesive

NaClO 用量/%	流出时间/s	运动黏度/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
4	49.28	194.08
8	50.545	199.75
16	59.485	239.84
20	60.025	242.26

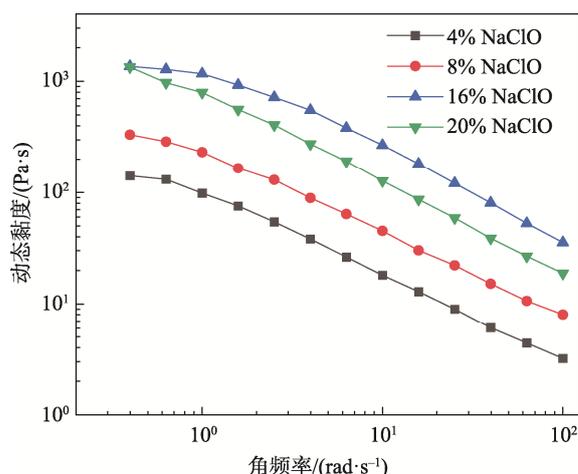


图 3 不同 NaClO 含量淀粉胶黏剂的动态黏度
Fig.3 Dynamic viscosity of starch adhesives with different NaClO contents

不同 NaClO 含量的淀粉胶黏剂频率扫描结果如图 4 所示。随着频率的增加, 氧化淀粉的储能模量 (G' , 又称弹性模量, 指材料在发生变形时由于弹性形变而存储能量的大小) 和耗能模量 (G'' , 指材料发生变形时, 能量转换成热能的大小) 都随之增大, 且 G' 增长得更快, 质量分数为 4%、8%、16% 的样品随频率的升高, G' 和 G'' 出现交点, 之后模量达到橡胶平台区, 弹性恢复力增加。随着 NaClO 含量的增加, G' 和 G'' 的交点逐渐向高频区移动, 说明淀粉糊的末端松弛时间 (物体受力变形, 外力解除后材料恢复正常状态所需时间) 逐渐变短, 说明由于氧化作用增强, 淀粉的分子量呈降低的趋势。而平台模量随着 NaClO 含量的增加逐渐升高, 说明淀粉氧化过程中羧基与羟基发生反应导致空间位阻增大。

质量分数为 20% 的氧化淀粉 G' 始终大于 G'' , 说明由于氧化反应充分, 空间位阻很大, 淀粉糊呈现类固体性质, 同时由于分子量降低过多导致该样品的模量较质量分数为 16% 的氧化淀粉出现下降现象。图 5 显示了在角频率为 10 rad/s 时模量随不同 NaClO 含量的变化, G' 和 G'' 都呈现出先增加后减小的趋势, 模量达到最高点的 NaClO 用量为木薯淀粉质量的 16%。

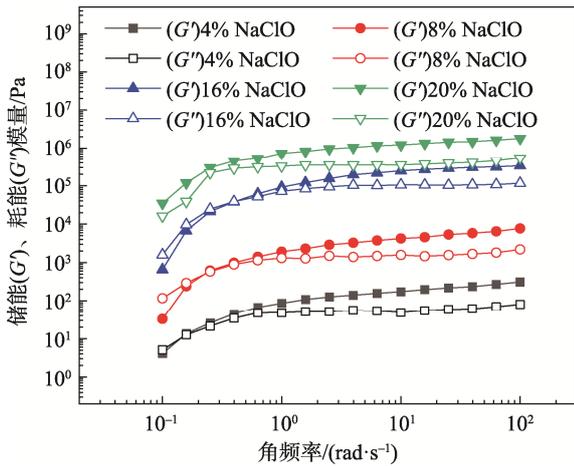


图4 不同NaClO含量的淀粉胶黏剂的频率扫描模量变化

Fig.4 Changes of frequency sweep modulus of starch adhesives with different NaClO contents

注：为使图像更清晰明了，将质量分数为8%、16%、20%的NaClO的储能和耗能模量分别乘以10、100、1000。

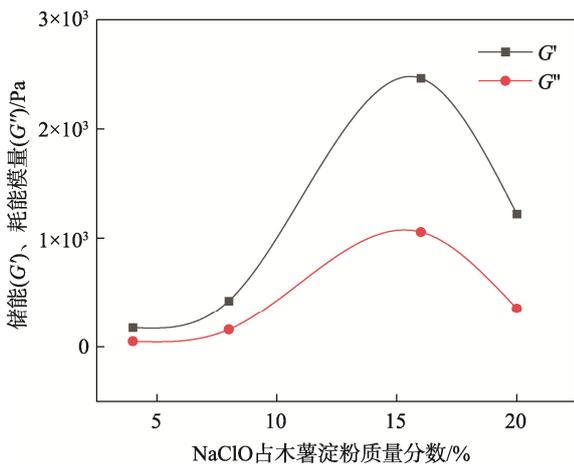


图5 模量随不同NaClO含量的变化

Fig.5 Changes of modulus with different NaClO contents

3 NaOH用量对淀粉胶黏剂性能的影响

NaOH是常用的糊化剂。NaOH的加入会破坏淀粉分子间以及分子内氢键，减弱大分子之间的作用力^[11-12]，进而影响胶黏剂的流动性和黏结力。不同NaOH用量对淀粉胶黏剂的性能有不同影响。

3.1 NaOH用量对淀粉胶黏剂糊化状态的影响

将NaOH用作糊化剂加入到氧化淀粉中，不同用量的NaOH糊化状态绘制见表4。

由表4可知，在冷制淀粉中，以NaOH用作糊化

剂对其外貌形态有着显著影响。将与水不相容的氧化淀粉糊加入NaOH后，与水发生溶解形成稳定透明的胶黏剂。随着NaOH用量的增加，淀粉胶黏剂的透明度随之增加，且在NaOH质量分数为10%时（相对于淀粉质量而言，下同），氧化淀粉糊在常温下就能够形成稳定性较好的黄色透明状胶黏剂，不易凝胶。其主要原因是NaOH溶液中的氢氧根离子与淀粉分子中的羟基结合，破坏了淀粉大分子内的羟基氢键，导致大分子溶胀糊化。NaOH还会羧化氧化淀粉中的羧基，使其在水中的溶解度增加。但过量的NaOH会使糊化剧烈，难以干燥。因此，选择NaOH质量分数为10%时最佳。

表4 糊化剂用量对糊化状态的影响

Tab.4 Effect of gelatinizer dosage on gelatinizing state

NaOH用量/g	糊化状态
0	未糊化
2.5	黄色半透明凝胶
5	黄色透明
7.5	浅黄色透明

3.2 NaOH用量对淀粉胶黏剂流变性能的影响

为进一步探究NaOH用量对淀粉胶黏剂性能的影响，用旋转流变仪对不同NaOH含量的淀粉胶黏剂进行了流变性能测试。测试结果如图6和图7所示。图6显示了频率扫描中角频率与模量的关系。由图6中可知， G' 和 G'' 都随角频率的增加而增大，且当NaOH的含量为5%与10%时，糊化淀粉的 G' 始终大于 G'' ，说明由于糊化后高分子链缠结，淀粉糊呈现类固体性质。由于NaOH有利于淀粉分子链内氢键的打开与重新缠结，因此，NaOH质量分数为10%时氧化淀粉的模量比NaOH质量分数为5%时氧化淀粉的模量高。质量分数为15%的糊化淀粉，其 G'' 在测试区内基本大于 G' ，这说明过量NaOH的加入，破坏了淀粉分子链之间的氢键，这与图7动态黏度呈先增大后减小的趋势一致。表明添加适量的NaOH能打开分子间与分子内氢键，让淀粉的双螺旋结构发生分离，并瓦解支链淀粉的晶体结构，同时分子量较小的直链淀粉从颗粒中渗出^[21-22]，打开的淀粉高分子链重新缠结使糊化淀粉的黏度增加。由于淀粉的结晶区被破坏，大量的水分子进入到淀粉中，从而使淀粉的吸水量迅速增加，颗粒体积急剧增大^[21]。NaOH质量分数为15%的糊化淀粉呈现近似牛顿流体的性质，剪切变稀效应不显著。这说明过量的NaOH会减弱重新缠结的淀粉高分子链间的作用力，导致黏度下降。

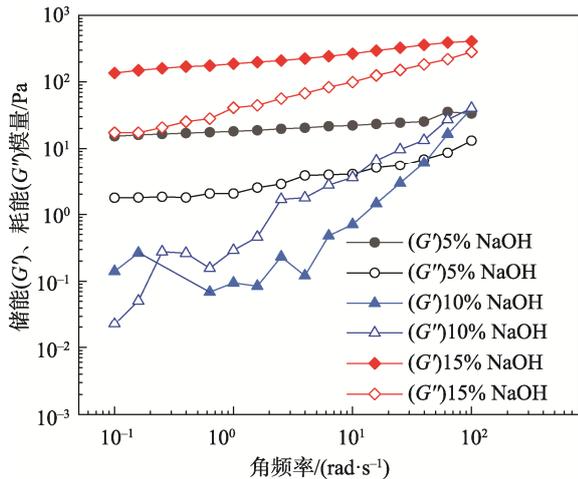


图 6 含不同质量分数 NaOH 的胶黏剂的频率扫描模量变化

Fig.6 Changes of frequency sweep modulus of adhesives with different NaOH contents

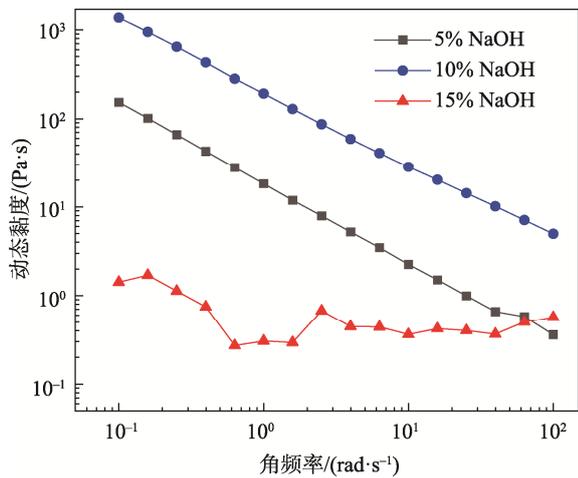
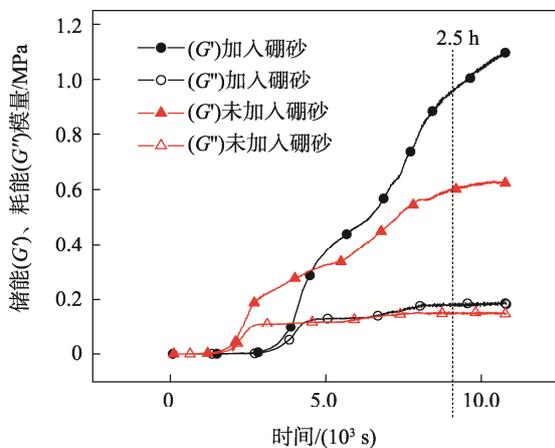


图 7 含不同质量分数 NaOH 的胶黏剂的动态黏度

Fig.7 Dynamic viscosity of adhesives with different NaOH contents



a 时间与模量关系

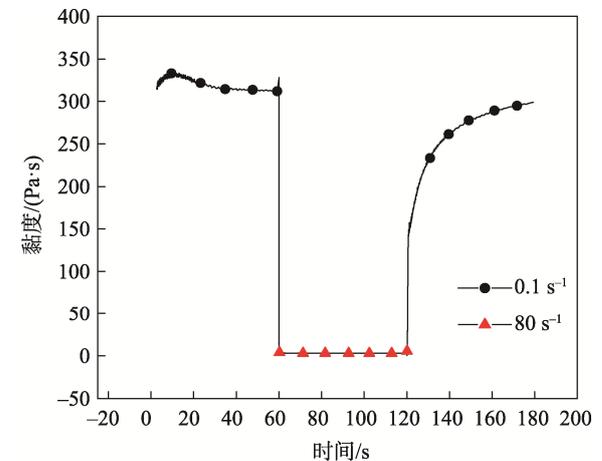
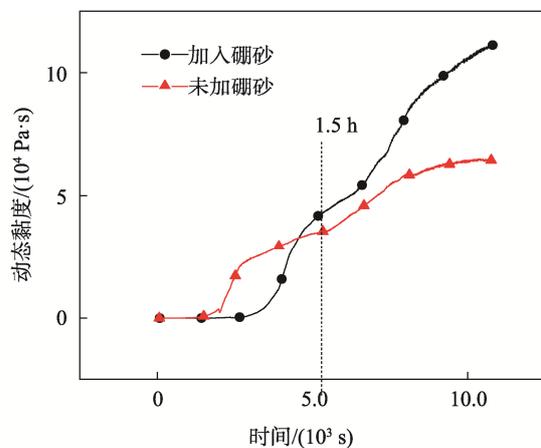


图 8 淀粉胶黏剂的触变性测试
Fig.8 Thixotropy test of starch adhesives

3.3 硼砂对淀粉胶黏剂性能影响

将加入 1.75 g 硼砂溶液的糊化淀粉在 25 °C 下进行流变测量, 测量结果如图 9 所示。



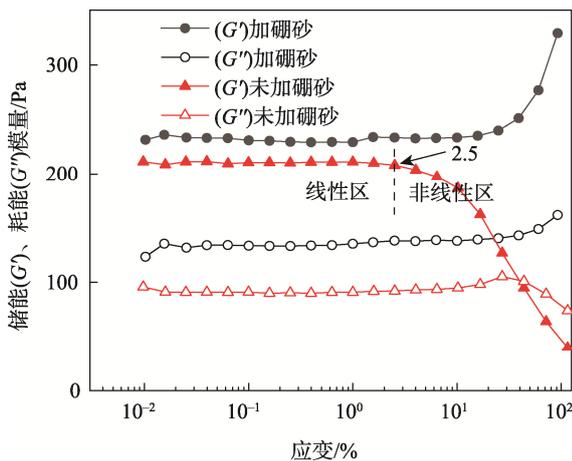
b 时间与动态黏度关系

图 9 加入硼砂与未加硼砂淀粉胶黏剂的时间扫描
Fig.9 Time scanning of starch adhesives with and without borax

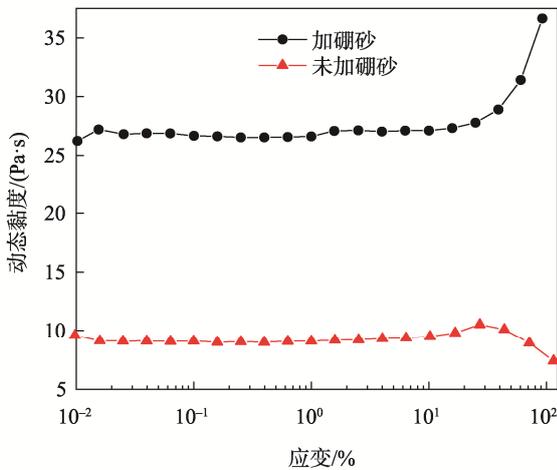
对含 10% (质量分数) NaOH 的淀粉胶黏剂进行触变性测试。实验首先进行 1 min 的初始恒定低剪切速率 (0.1 s^{-1}), 再进行持续时间为 1 min 的高剪切速率 (80 s^{-1}), 最后再次进行 1 min 的低剪切速率 (0.1 s^{-1}), 结果如图 8 所示。图 8 中表明, 该淀粉胶黏剂有明显的触变性 (指物体受到剪切时黏度变小 (大), 停止剪切时, 黏度又变大 (小) 的性质), 第 1 阶段低剪切速率时, 黏度随时间逐渐下降, 特别是前 30 s 黏度下降了 5.6%。第 2 阶段高剪切速率时, 淀粉胶黏剂的黏度明显低于初始低剪切速率时黏度。第 2 阶段低剪切速率区, 黏度逐渐向第 1 阶段低剪切的黏度回复, 1 min 内, 黏度恢复到初始黏度的 90%, 但是恢复时间较长, 远大于 1 min 的实验时间。

由图 9a 可知, 不论是否添加硼砂, 淀粉胶黏剂的 G' 都大于 G'' , 且两者之间的差值逐渐加大, 类固体性质更明显。在 2.5 h 左右, 不含硼砂的淀粉胶黏剂 G' 与 G'' 逐渐趋于平稳, 而加有硼砂的淀粉胶黏剂的 G' 仍处于上升状态。图 9b 动态黏度随时间变化关系显示, 添加硼砂可显著提高胶黏剂的黏性。在不添加硼砂与添加硼砂的情况下, 1.5 h 左右时, G' 和动态黏度急剧上升, 这可能是由于胶黏剂的回复或水分的挥发所致。

由图 10a 的振幅扫描图形可知, 在应变为 10% 以前, G' 与 G'' 基本保持不变, 添加硼砂的淀粉胶黏剂的应变处于线性区, G' 与 G'' 均大于不添加硼砂时的, 呈现出更明显的类固态特征。图 10 显示, 当应变大于 24% 时, 添加硼砂的胶黏剂 G' 和动态黏度均显著增大, 并显著高于无硼砂胶黏剂。这是因为硼砂可与溶胀的淀粉分子形成络合物, 使分子链间的相对运动难以进行, 呈现类固体属性。



a 应变与模量关系



b 应变与动态黏度关系

图 10 加入硼砂与未加硼砂的淀粉胶黏剂振幅扫描

Fig.10 Amplitude scanning of starch adhesive with and without borax

由图 11 的温度扫描可知, 当温度上升到一个特定温度时, 淀粉胶黏剂无论是否加有硼砂, 其 G' 与 G'' 均出现增加, 且添加硼砂的淀粉胶黏剂模量增加得更早、更明显。这是由于淀粉与硼砂形成特殊的网状结构, 使 G' 和 G'' 进一步增加。随着温度的进一步升高, 添加了硼砂的淀粉胶黏剂的 G' 和 G'' 逐渐减小。是因为在最初的加热过程中木薯淀粉颗粒膨胀, 淀粉的晶体结构融化, 淀粉分子链打开, 分子链和分子链之间无法形成新的链缠结和交联结构, 且升温使自由体积增大, 淀粉高分子的运动活跃程度增加, 从而导致模量下降^[12]。

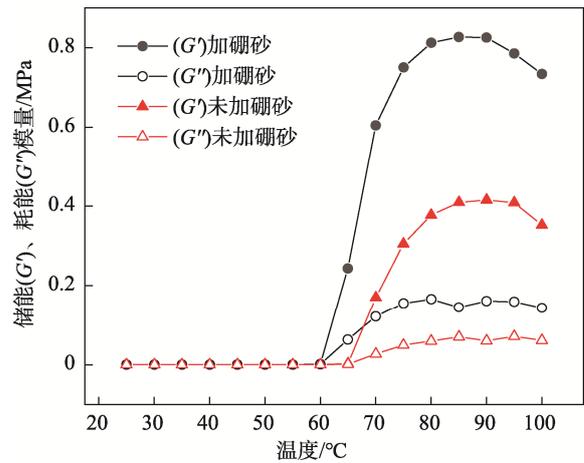


图 11 加入硼砂与未加硼砂的淀粉胶黏剂温度扫描

Fig.11 Temperature scanning of starch adhesive with and without borax

3.4 不同添加剂对木薯淀粉黏结强度影响

将上述测得最佳用量氧化剂、糊化剂和交联剂的淀粉胶黏剂进行剪切强度测量, 测量结果如图 12 所示。氧化剂的加入使胶黏剂的剪切强度减小, 糊化剂

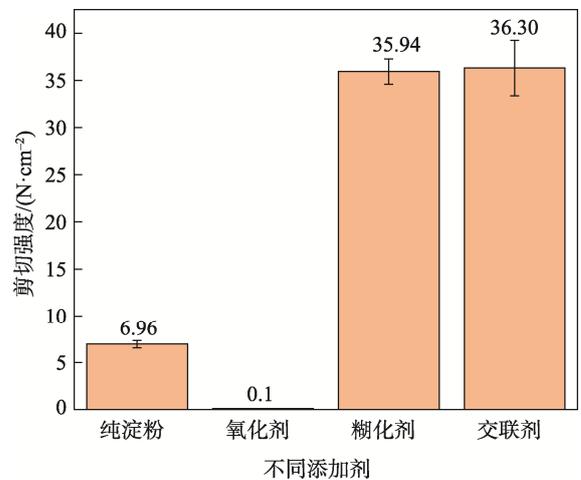


图 12 不同添加剂的木薯淀粉剪切强度
Fig.12 Shear strength of cassava starch with different additives

与硼砂都能大幅度增强胶黏剂的剪切强度。在测量过程中由于纸张断裂, 加入糊化剂与交联剂的淀粉胶黏剂剪切强度应大于 36.3 N/cm^2 。

3.5 傅里叶红外变换光谱

不同淀粉胶的红外变换光谱 (FT-IR) 如图 13 所示。氧化淀粉中 1727 cm^{-1} 处是 $-\text{COOH}$ 的伸缩振动特征吸收峰, 说明 NaClO 将淀粉中的仲羟基氧化生成了羧基。糊化淀粉中 NaOH 与羧基反应, 羧基被消耗。交联淀粉中, 羟基与硼砂结合形成交联结构, 羟基被消耗, 3347 cm^{-1} 处与 1650 cm^{-1} 处的羟基峰明显减弱。

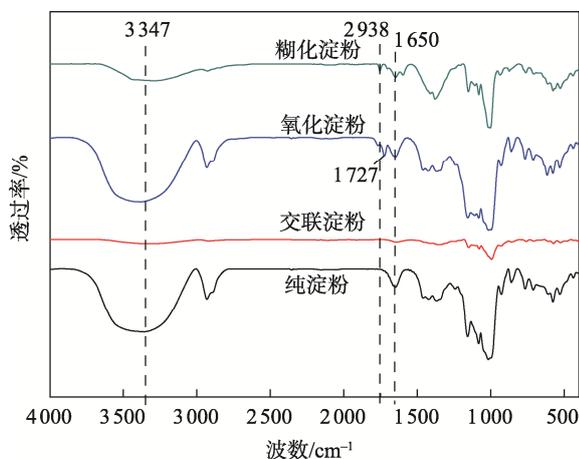


图 13 不同淀粉胶的 FT-IR 曲线
Fig.13 FT-IR curves of different starch adhesives

4 结语

NaClO 作为氧化剂能够很好调控淀粉胶黏剂的流动性, 但过量的 NaClO 会导致胶液变稀, 从而导致胶黏剂的黏结力和耐水性不足。在 NaClO 加入量为 16% 时 (相对于淀粉质量而言, 下同), 胶黏剂的初黏力和黏性达到最佳。 NaOH 作为糊化剂能改变淀粉胶黏剂的流动性和黏度, 当加入质量分数为 10% 的 NaOH 时, 在室温下氧化淀粉就能发生糊化, 形成黄色透明状胶黏剂。硼砂的加入能进一步改善淀粉胶黏剂的黏度和流动性, 硼砂与溶胀的淀粉分子形成络合物, 使分子链间的相对运动难以进行。红外与流变分析证实了淀粉发生的氧化、糊化以及交联反应。

复合改性后的木薯淀粉胶黏剂具有更好的黏结力、耐水性与稳定性, 可用于纸板、纸盒的黏结, 且工艺简单, 具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 阳志强, 李辉, 李祥刚. NaOH 与 NaClO 改性淀粉胶黏

剂的流变性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2022, 31(5): 24-31.

YANG Z Q, LI H, LI X G. Study on Rheological Properties of Starch Adhesive Modified by NaOH and NaClO [J]. China Adhesives, 2022, 31(5): 24-31.

[2] 李娜. 高性能淀粉基胶黏剂的制备与研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022

LI Na. Preparation and Research of High Performance Starch Based Adhesives[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.

[3] 张红明. 二氧化碳基水性聚氨酯胶黏剂的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2022.

ZHANG Hong-ming. Preparation and Properties of CO_2 Based Waterborne Polyurethane Adhesive[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2022.

[4] 孙号号. 磷酸酯羧甲基脱支糯玉米淀粉的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2022.

SUN Hao-hao. Preparation and Properties of Debranched Waxy Corn Starch with Carboxymethyl Phosphate[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2022.

[5] 刘琳. 戴斯马丁氧化淀粉的结构及性能研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2022.

LIU L. Study on Structure and Properties of Desmarteau Oxidized Starch[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2022.

[6] 孟鑫, 刘妍, 田园, 等. 改性淀粉胶黏剂的研究进展[J]. 化学与粘合, 2022, 44(3): 248-252.

MENG X, LIU Y, TIAN Y, et al. Research Progress in Modified Starch Adhesives[J]. Chemistry and Adhesion, 2022, 44(3): 248-252.

[7] MARIMUTHU C, CHANDRASEKAR P, MURUGAN J, et al. Ozone Modified Starch and its Application in Yarn Sizing and Advantages[J]. International Journal of Chemistry and Applications, 2020, 12(1): 1-11.

[8] ZHANG Y H, DING L L, GU J Y, et al. Preparation and Properties of a Starch-Based Wood Adhesive with High Bonding Strength and Water Resistance[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 32-37.

[9] 张彦华, 谭海彦, 吕闪闪, 等. NaClO 用量对氧化-酯化改性淀粉胶黏剂性能的影响[J]. 东北林业大学学报, 2019, 47(12): 134-137.

ZHANG Y H, TAN H Y, LYU S S, et al. Effect of NaClO Dosage on Properties of Oxidation-Esterification Modified Starch Adhesive[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2019, 47(12): 134-137.

[10] YUAN J, DU G, YANG H, et al. Functionalization of Cellulose with Amine Group and Cross-Linked with

- Branched Epoxy to Construct High-Performance Wood Adhesive[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 222: 2719-2728.
- [11] 王玉忠, 汪秀丽, 宋飞. 淀粉基新材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- WANG Y Z, WANG X L, SONG F. Starch-Based New Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.
- [12] RATNAYAKE W S, JACKSON D S. Starch Gelatinization[J]. *Advances in Food and Nutrition Research*, 2009, 55: 221-268.
- [13] GARRIDO L H, SCHNITZLER E, ZORTÉA M E B, et al. Physicochemical Properties of Cassava Starch Oxidized by Sodium Hypochlorite[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2014, 51(10): 2640-2647.
- [14] WANG R, WANG F F, KANG X D, et al. Ultrasonication Enhanced the Multi-Scale Structural Characteristics of Rice Starch Following Short-Chain Fatty Acids Acylation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 190: 333-342.
- [15] 唐彩云, 吴燕, 刘蒙, 等. 玉米氧化淀粉胶粘剂的优化工艺研究[J]. *中国胶粘剂*, 2017, 26(7): 11-14.
- TANG C Y, WU Y, LIU M, et al. Study on Optimizing Technology of Oxidized Corn Starch Adhesives[J]. *China Adhesives*, 2017, 26(7): 11-14.
- [16] 沈素文, 卞科. 淀粉胶粘剂的研究及发展趋势[J]. *粘接*, 2005, 26(2): 36-38.
- SHEN S W, BIAN K. Research Progress and Future Development of Starch-Based Adhesives[J]. *Adhesion*, 2005, 26(2): 36-38.
- [17] VANIER N L, EL HALAL S L M, DIAS A R G, et al. Molecular Structure, Functionality and Applications of Oxidized Starches: A Review[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 1546-1559.
- [18] AALIYA B, SUNOOJ K V, JOHN N E, et al. Impact of Microwave Irradiation on Chemically Modified Talipot Starches: A Characterization Study on Heterogeneous Dual Modifications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209: 1943-1955.
- [19] 张玉龙. 淀粉胶黏剂: 制备·配方·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- ZHANG Y L. Starch Adhesive: Preparation, Formulation and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [20] CHAN H T, BHAT R, KARIM A A. Physicochemical and Functional Properties of Ozone-Oxidized Starch[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(13): 5965-5970.
- [21] 夏会平. 基于双水相体系淀粉微球的构建及其应用特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- XIA H P. Study on the Construction and Application Characteristics of Starch Microspheres Based on Aqueous Two-Phase System[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [22] ALMEIDA R L J, RIOS N S, DOS S E S. Modification of Red Rice Starch by a Combination of Hydrothermal Pretreatments and α -Amylase Hydrolysis[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 296: 119963.