

文章编号: 1000-5692(2002)03-0269-04

复合淀粉胶的制备及在胶合板上的应用

傅深渊, 于红卫, 槐敏, 吕健全

(浙江林学院 工程学院, 浙江 临安 311300)

摘要: 以玉米淀粉为主体, 采用高锰酸钾氧化, 硼砂和三羟甲基苯酚交联剂复合改性等方法, 制成耐水性、稳定性和胶合强度较好的复合淀粉胶。用该胶压制的胶合板质量可达到 GB/T9846-1988 和 GB/T17657-1999 标准要求, 其胶合强度 $P > 0.75$ MPa。表 4 参 7

关键词: 玉米淀粉; 复合改性; 胶合板; 复合淀粉胶

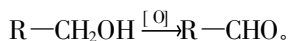
中图分类号: TQ432.2; S784.53 **文献标识码:** A

淀粉是一种天然的高分子物质, 广泛应用于瓦楞纸箱、纸袋、胶带纸和邮票等包装用胶粘剂生产, 也用于食品、日用化工和造纸等助剂的生产, 以及高吸水性树脂和降解塑料的制作等行业^[1,2]。在人造板加工行业, 淀粉(面粉)主要作填料与脲醛胶和固化剂调制后应用于胶合板生产, 而淀粉作为一种胶粘剂制胶合板的研究报道甚少。淀粉是以葡萄糖为基本单元的高聚物, 聚合度高, 具有较多的一OH基, 与水结合的氢键强, 成胶后导致成膜性、贮存稳定性和初粘性差的质量问题, 固含量低, 干燥速度慢, 耐水性差, 难达到II类胶水平, 从而在人造板生产中难以直接应用^[3,4]。通过对淀粉的氧化、复合成胶和加入交联剂等方法, 应用于木质胶合板的胶合, 发现可制成一种性能较好的胶合板。现将研究结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 淀粉的氧化

以葡萄糖为结构单元的淀粉($R-CH_2OH$), 在氧化剂作用下, 淀粉中的伯羟基($-CH_2OH$)氧化成醛($-CHO$), 同时分子环间糖苷键部分断裂而发生降解, 成为聚合度较低的氧化淀粉^[5]。



通过对淀粉的氧化, 使得淀粉胶分子的活性和成膜性提高, 聚合度降低, 提高淀粉成胶固含量, 同时, 淀粉胶的有序性增加, 为胶的改性创造条件。其氧化过程如下: 将25%玉米淀粉浆液加入一定量 $KMnO_4$, ZnO , $NH_2H_2PO_4$, 搅拌均匀后加入浓酸, 在 $50^\circ C$ 温度下, 搅拌至淀粉浆为白色。5~6h后用 H_2O_2 溶液中和, 离心分离, 洗涤得滤饼, 再用水、少量硼砂、UF树脂或聚乙烯醇溶液和膨润土等搅拌均匀, 用NaOH调pH至6.5~7.5即可。

1.2 改性剂(缩醛化反应)

淀粉胶分子本身葡萄糖结构具有较多的亲水性基($-OH$), 分子链易断裂, 从而在木质材料胶合时, 耐水性和胶合强度较差, 适当添加一些改性剂可提高其综合性, 如加入聚乙稀醇(PVA)、脲醛

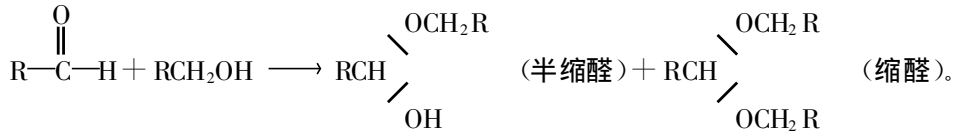
收稿日期: 2001-12-05; 修回日期: 2002-03-23

基金项目: 国家星火计划项目(2001EA700003)

作者简介: 傅深渊(1963-), 男, 浙江浦江人, 副教授, 从事木材改性和胶合材料等研究。

树脂 (UF) 和聚醋酸乙烯 (PVAC) 乳液可增加整体胶液的结合强度, 提高胶液的流动性及贮存期^[6,7]。

由于淀粉结构中部分葡萄糖单元中 6C 原子上的羟基被氧化为醛基, 而这些醛基能与 PVA、UF 和 PVAC 在一定条件下形成缩醛及半缩醛。反应如下:



这些醛化分子间再进一步反应形成缩醛而交联。

1.3 交联剂

对淀粉除了缩醛化交联外, 外加交联剂, 往往具有提高淀粉胶初粘力、耐水性和胶接强度的作用, 如氧化淀粉胶加入硼砂, 使得氧化裂解后的淀粉中羟基等形成 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 为中心的络合物, 减少了亲水性基团, 达到交联增粘效果。但用量过多, 也会导致胶液凝聚, 失去粘接力。

这些对淀粉胶起交联作用的物质主要有乙二胺、二乙烯三胺、三乙醇胺、四氯化锡、硼砂和三羟甲基苯酚等。

1.4 试验材料

玉米淀粉 (市售)。高锰酸钾 (分析纯), 硫酸 (化学纯), 磷酸二氢铵 (试剂级)。双氧水 (27.5%, 工业级), 尿素 (98%, 含氮 $\geq 46.3\%$, 工业级)。脲醛树脂 (摩尔比 (U/F) 1:1.5 自制)。三羟甲基苯酚 (TMP) (杭州临安华特涂料厂提供)。杨木单板, 厚度 1.0 mm, 1.5 mm, 规格 450 mm \times 450 mm, 含水率 14% ~ 16%, 采自浙江嘉善三林木业有限公司。

1.5 产品性能测试方法

粘度, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 用涂-4 杯测定。粘度测定值均为隔日测定。

成膜性, 用玉米淀粉胶于玻璃板上流挂成膜, 自然干燥后, 剥下成膜片, 观察富有弹性。

贮存期, 观察胶液分层, 凝胶情况。

力学性能, 采用 GB/T14074-1993 标准测定取样, 胶合强度测定, 采用 (63 \pm 3) $^{\circ}\text{C}$ 水浸 3 h 后测定。胶粘剂性能, 采用 GB/T17657-1999 有关标准测定。

固含量, 测定淀粉胶的不挥发物含量。

数据处理, 每一试验均重复 2 次, 取平均值。

1.6 产品性能指标

外观为淡褐半透明乳液。pH 值为 6.5 ~ 7.5。固含量为 300 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。粘度为 130 ~ 150 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。贮存期为 30 d。强度 $> 0.75 \text{ MPa}$ 。

2 结果与讨论

2.1 氧化剂对淀粉胶性能影响

在相同的工艺条件下, 不同量氧化剂对淀粉胶性能影响较大。主要表现在氧化剂太少, 会导致氧化降解不充分, 糊化后粘度偏高, 初粘力差, 贮存期短; 用量太大, 氧化剧烈降解过多, 聚合度偏小, 初粘力变差, 强度降低。总之, 氧化剂用量必须适当选择 (表 1)。 KMnO_4 添加量以 5 ~ 7 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 较为适合。

2.2 固含量对淀粉胶贮存期的影响

固含量高对胶来说, 直接影响到淀粉胶的流动性和贮存期^[3] (表 2)。固含量提高, 粘度上升, 贮存期缩短。选择固含量 300 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 较合适。

表 1 KMnO_4 对淀粉胶性能的影响

Table 1 Effect of KMnO_4 on the property of starch adhesives

| $\text{KMnO}_4 / (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 粘度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ | 贮存期/d |
|---|---------------------------------|-------|
| 0 | 375 | 2 |
| 3 | 307 | 3 |
| 5 | 150 | 30 |
| 7 | 131 | 32 |
| 10 | 105 | 40 |
| 15 | 108 | 41 |
| 20 | 93 | 38 |

2.3 增强剂 UF 树脂对淀粉胶性能影响

从理论上分析, UF 树脂胶的加入, 与氧化淀粉胶可形成缩醛结构, 从而提高强度, 增加初粘性, 延长贮存期^[6] (表 3)。

表 3 结果表明, UF 树脂加入, 具有明显改变淀粉胶成膜性, 初粘性等性能, 当添加达到 $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 就有较好的初粘感觉, 当添加量达 $40 \sim 50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时更明显。

2.4 三羟甲基苯酚对淀粉胶性能影响

三羟甲基苯酚 (TMP) 是一种聚酯涂料中常用的交联剂, 在淀粉胶中加入 TMP 具有显著提高胶合板胶接强度, 耐水性等效果试验, 结果见表 4。

加入 TMP 后发现, 活性期缩短, 胶合强度提高, 木破率增大。实际选用 $30 \sim 50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 加入量, 可达到木材胶合强度要求。

2.5 胶合工艺探讨

由于淀粉胶是由这葡萄糖单元组成的结构, 分子内聚力大, 呈线性状, 具有热塑性。为此, 这类淀粉胶进行木材胶合过程中, 必须延长预压时间, 在胶接层达到润湿扩散, 使其足够进行交联反应, 再热压胶合。实际证明, 胶合板经预压 4 h 后, 再热压 (热压压力为 1 MPa, 热压温度 $80 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 3 min), 即达到胶合要求。

2.6 原料成本经济核算

按目前玉米淀粉市价 $1\ 800.00 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, KMnO_4

及其他添加剂共计 $300.00 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 即固含量 $300 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 玉米淀粉胶原料成本为 $900.00 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 左右, 再加上交联剂 TMP $1.5 \text{ 万元} \cdot \text{t}^{-1}$, 即合计改性淀粉胶原料总计成本在 $1\ 350.00 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 左右。如果与现有普通脲醛胶 (UF) 相比, 尿素按 $1\ 200.00 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 甲醛按 $900.00 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 合计脲醛胶成本为 $1\ 100.00 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 。改性淀粉胶原料成本略高于脲醛胶 UF 胶, 但这类淀粉胶属无醛胶合, 实为绿色环保产品, 具有产业化发展可能。

3 结论

淀粉胶制胶合板, 属于探索性研究过程, 与实际还具有一定距离。但用淀粉这一天然再生材料研究木材胶合, 有其很强应用价值, 特别是人们追求胶合板实行环保化, 用这一环保安全材料, 无疑是一种最理想选择。从目前研究的结果, 掌握合理制胶配方和生产工艺, 在生产实际中是可以得到拓展和应用的。

参考文献:

- [1] 瞿广玉, 李冰华. 膨化玉米淀粉粘合剂的制备方法[J]. 中国胶粘剂, 2001, 10(5): 29-31.
- [2] Whistcer R. 淀粉的化学与工艺学[M]. 北京: 中国食品出版社, 1998. 715.
- [3] 傅深渊, 于红卫, 陈利江, 等. 山茱萸果核提取物对淀粉胶防霉稳定性的影响[J]. 浙江林学院学报, 1997, 14(4): 406-409.
- [4] 查正根, 吴敬华. α -淀粉酶降解玉米淀粉对淀粉胶性能的影响[J]. 中国胶粘剂, 1999, 8(4): 26-29.

表 2 固含量对淀粉胶性能影响

Table 2 Effect of solid content on the property of starch adhesives

| 固含量/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 粘度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ | 贮存期/d |
|--|---------------------------------|-------|
| 100 | 75 | 45 |
| 150 | 86 | 40 |
| 200 | 105 | 41 |
| 250 | 112 | 35 |
| 300 | 131 | 36 |
| 350 | 150 | 28 |
| 400 | 225 | 15 |

表 3 UF 树脂对淀粉胶性能影响

Table 3 Effect of UF resin on the property of starch adhesives

| UF 树脂/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 成膜性 | 初粘性 | 贮存期/d |
|--|-----|-----|-------|
| 0 | 有弹性 | 差 | 30 |
| 10 | 有弹性 | 差 | 35 |
| 20 | 有弹性 | 稍好 | 36 |
| | 有韧性 | | |
| 30 | 有弹性 | 稍好 | 35 |
| | 有韧性 | | |
| 40 | 有弹性 | 好 | 38 |
| | 有韧性 | | |
| 50 | 有硬度 | 好 | 37 |
| | 有弹性 | | |
| | 有韧性 | | |
| | 有硬度 | | |

表 4 TMP 加入对胶合板性能影响

Table 4 Effect of TMP on the property of plywood

| TMP/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 活性期/h | 胶合强度/MPa | 木破率/% |
|--|-------|----------|-------|
| 0 | | 0.43 | 0 |
| 5 | 15.0 | 0.55 | 18 |
| 10 | 11.0 | 0.61 | 43 |
| 20 | 9.0 | 0.65 | 56 |
| 30 | 8.5 | 0.75 | 75 |
| 50 | 7.0 | 1.03 | 84 |

- [5] 程存归, 楼户正. 快干型氧化淀粉胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂, 1998, 8(5): 20.
 [6] 陈军. UF树脂改性玉米淀粉胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂, 1998, 7(2): 29.
 [7] 徐文烈, 梁晖. 淀粉的羧甲基化研究[J]. 中国胶粘剂, 2001, 10(5): 25-28.

Preparation of compound starch adhesive and it's application in plywood

FU Sheng-yuan, YU Hong-wei, HUAI Min, LU Jian-quan

(Faculty of Engineering, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300 Zhejiang China)

Abstract: The processes of producing purple salt oxidizing and borax, TMP compound modifying with corn starch is described. The new starch adhesive has good water resistance, stability, and bonding strength. The quality of plywood could meet requirements specified in standard GB/T9846-1988 and GB/T17657-1999 plywood for possessing corn starch adhesive. The new starch adhesive makes the wet bond strength of plywood above 0.75 MPa.

Key words: corn starch; compound modifying; plywood; compound starch adhesive

《浙江林学院学报》征订启事

《浙江林学院学报》是全国林业类核心期刊之一, 荣获首届浙江省优秀科技期刊二等奖, 第二届浙江省优秀科技期刊一等奖, 首届和第二届全国优秀科技期刊三等奖, 全国高校优秀学报一等奖。主要刊登林学、经济林、园林、生态、林产加工、森林病虫害防治、林木遗传育种、林业经济、林业机械、木材加工、水土保持、森林动物等方面的学术论文、科研报告和研究简报等, 供农林科技工作者、园林绿化和规划设计人员、大专院校师生、基层干部、农业科技专业户及科技信息人员参阅。季刊。季末月出版。大16开本, 每期112页。国内外发行。所刊文章被国内外多种文摘刊物和数据库收录。附英文目次和英文摘要。2003年定价, 每期5.00元, 全年20.00元/份。

国内订户请向全国非邮发报刊联合发行部订阅。地址: 天津市大寺泉集北里别墅17号。邮政编码: 300381。电话: (022) 23973378。E-mail: LHZD@public.tpt.tj.cn。也可直接向浙江林学院学报编辑部汇款订购。邮汇: 浙江临安浙江林学院学报编辑部。邮政编码: 311300。电话: (0571) 63732749。银行汇款: 建行临安市支行营业部。帐号: 85622304226。户名: 浙江林学院。

国外读者请向中国出版对外贸易总公司办理。地址: 北京782信箱。邮政编码: 100011。

浙江林学院学报编辑部