

交联-接枝双重改性淀粉基木材胶黏剂的合成研究

周庆, 郭佳能, 张京京, 张雷娜, 吕建平

(合肥工业大学, 合肥 230009)

摘要: 以氧化淀粉为起始原料, 环氧氯丙烷和丙烯酸乙酯(EA)为改性剂, 制得了交联-接枝双重改性淀粉基木材胶黏剂。实验结果表明, 较好的交联改性条件为: 环氧氯丙烷质量分数为 4.0% (相对于淀粉质量), 氧化淀粉采用 3:2 分步加料方式。正交试验得到的接枝改性条件为: 过硫酸铵质量分数为 0.2%, 丙烯酸乙酯(EA)为 10.0%, 反应时间 3 h, 反应温度 70 ℃。经过双重改性后, 淀粉基木材胶黏剂的胶合强度(7.5 MPa)、耐水时间(48 h)和存储期(200 d)等指标可以达到 GB/T 9846—2004 标准要求。

关键词: 淀粉; 木材胶黏剂; 改性; 环氧氯丙烷; 丙烯酸乙酯

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)11-0017-04

Study on Synthesis of Crosslink and Graft Double-modified Wood Adhesives Based on Starch

ZHOU Qing, GUO Jia-neng, ZHANG Jing-jing, ZHANG Lei-na, LV Jian-ping

(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Wood adhesives were prepared by crosslink and graft modification method with starch as raw materials, epichlorohydrin and ethyl-acrylate as chemical modifying agents respectively. Experiment results showed that the proper amount of epichlorohydrin was 4.0 wt%, and 60% starch should be put into reactor at starting and another 40% at interval of 2 h in the process of cross-linking. The optimum graft conditions determined by orthogonal design were as follows: ammonium persulfate 0.2wt%, ethyl-acrylate 10.0 wt%, reaction time 3h, reaction temperature 70 ℃. The wood adhesives has high bond strength(7.5 MPa), good water-resistance(48 h), stable storage stability(200 d), which can meet the requirement of national standard GB/T 9846—2004.

Key words: starch; wood adhesive; modification; epichlorohydrin; ethyl-acrylate

人造板行业普遍使用粘接强度高、价格低廉的脲醛树脂作为胶黏剂,用于生产各种规格胶合板或纤维板,但脲醛树脂在使用和生产过程中释放大量游离甲醛,污染环境且危害公众健康,使得人们对环保型木材胶黏剂的需求越来越强烈。

淀粉属于生物质多羟基大分子化合物,由葡萄糖单元($C_6H_{10}O_5$)通过糖苷键(C—O—C)聚合而成。具有来源广泛、环境友好及价格低廉等显著优点,并且分子结构与木材中的纤维素相似,与木材相容性好。这使得淀粉胶黏剂成为一种极具发展潜力的木材胶黏剂,同时也是国家重点推荐的绿色环保产

品^[1-2]。

由于淀粉分子主链上含有大量亲水的羟基官能团,且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。单一的接枝聚乙烯醇^[3]、丙烯酰胺^[4]、添加固化剂异氰酸酯及羧基丁苯胶乳^[5]等改性方法,可以改善淀粉胶黏剂部分性能,但离实际要求仍有一定差距。笔者以氧化淀粉为起始原料,选用环氧氯丙烷和丙烯酸乙酯(EA)为改性剂,通过环氧氯丙烷化学交联和丙烯酸乙酯(EA)接枝双重改性,提高淀粉基木材胶黏剂的胶合强度、耐水性能和储存稳

收稿日期: 2011-04-01

基金项目: 合肥工业大学校级大学生创新性实验计划(cxsy102146)

作者简介: 周庆(1986—),男,安徽安庆人,合肥工业大学硕士生,主攻高分子材料改性。

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。

定性,并对淀粉胶黏剂进行表征分析及性能研究。

1 实验

1.1 试剂

原料:氧化淀粉,工业品,合肥雪公胶粘剂科技有限责任公司;聚乙烯醇(PVA),工业品,上海试剂一厂;丙烯酸乙酯(EA),工业品,上海试剂一厂;过硫酸铵(APS),氢氧化钠,环氧氯丙烷,十二烷基苯磺酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

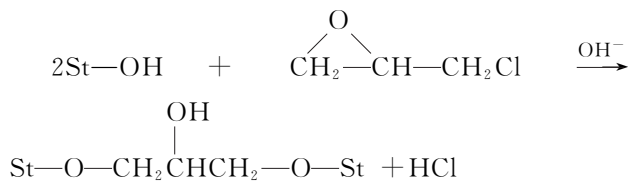
主要仪器与设备:数显恒温水浴锅,HH-2型,金坛市荣华仪器制造有限公司;电动搅拌器,JJ-1型,金坛市金城国胜实验仪器厂;旋转粘度计,NDJ-79型,中国上海;木材万能力学测试机,RCT-2TR,中国上海;红外光谱仪,Spectrum100,美国PE公司;电子天平,MP2002型,上海精密仪器仪表有限公司;烧杯、量筒、三口烧瓶等。

1.3 淀粉胶黏剂的制备

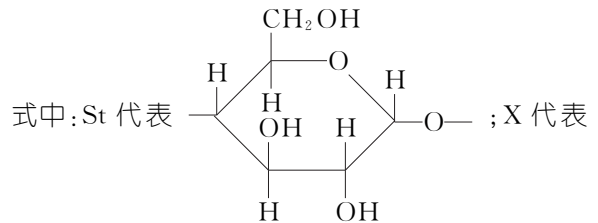
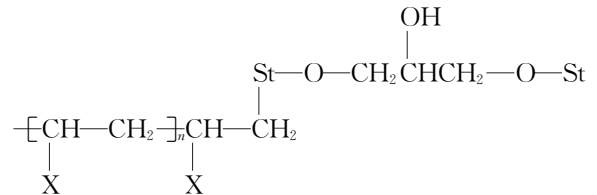
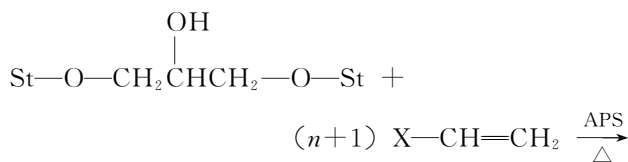
1.3.1 改性机理

首先氧化淀粉与环氧氯丙烷进行交联反应,制得具有初步网状结构的交联淀粉乳液,再与丙烯酸乙酯进行接枝聚合反应,制得具有复杂网状结构的交联接枝淀粉乳液。

1) 环氧氯丙烷是一种交联效果较好的交联剂,在碱性条件下,可与淀粉分子链上的-OH起交联反应,形成新的交联化学键,强化淀粉颗粒间的结合作用^[6],反应机理见下式:



2) 引发剂过硫酸铵受热分解产生初始自由基,引发淀粉产生淀粉自由基,使之成为反应的活化中心,再与丙烯酸乙酯进行接枝聚合反应^[7],反应机理见下式:



-COOC₂H₅。

1.3.2 方法

1) 环氧氯丙烷交联改性。在配有搅拌棒和温度计的500 mL三口烧瓶中,加入30.0 g氧化淀粉和80.0 g水。开启搅拌,用10%氢氧化钠水溶液调pH至9~10,升温至50℃,滴加交联剂环氧氯丙烷,保温反应2 h。再加入20.0 g氧化淀粉继续反应2 h,制得交联改性淀粉乳液。

2) 丙烯酸乙酯接枝聚合改性。在上述交联改性淀粉乳液中加入(质量分数)3%保护胶体聚乙烯醇,1%表面活性剂十二烷基苯磺酸钠。搅拌均匀后,加入丙烯酸乙酯单体,升温至70℃保温30 min。加入一定量引发剂过硫酸铵,氮气气氛下保温反应3 h。升温至90℃,糊化30 min,降温,制得外观为半透明微黄色的交联-接枝双重改性淀粉基木材胶黏剂。

1.4 性能测试

1.4.1 试样的制备

试样采用直纹理的桦木板材,板材含水率14%~16%,按照GB/T 9846.7-2004(《胶合板》第7部分:试件的锯制)锯制。制板工艺参数:涂胶量为300 g/m²,固化时间45.0 s,热压温度120℃,单位压力1.2 MPa。

1.4.2 胶合强度测定

依照GB/T 14074.10-2006(《木材胶黏剂及其树脂检测方法》第10部分:胶合强度和内结合强度测定)标准,按II类胶合板进行条件处理后,采用木材万能力学试验机进行测试。

1.4.3 耐水性能测定

将试件固化3 d后,浸置于(60±3)℃温水中,记录试样开胶时间作为耐水时间。

1.4.4 储存稳定性测定

按照GB/T 14074.9-2006(《木材胶黏剂及其树

脂检测方法》第9部分:储存稳定性测定)进行测定。

1.4.5 粘度测定

用NDJ-79型旋转粘度计,在25℃环境中对胶黏剂样品进行粘度测定。

1.4.6 红外光谱分析(IR)

将待测样品烘干至恒重,研磨成细粉,KBr压片制样,采用Spectrum100傅里叶红外光谱进行表征。

2 结果与讨论

2.1 环氧氯丙烷交联对胶黏剂性能的影响

2.1.1 环氧氯丙烷用量对胶黏剂性能的影响

在其它工艺条件不变的条件下(交联时间4h, pH为9~10,温度50℃),观察交联剂环氧氯丙烷用量对胶合强度和耐水性能的影响,见图1。

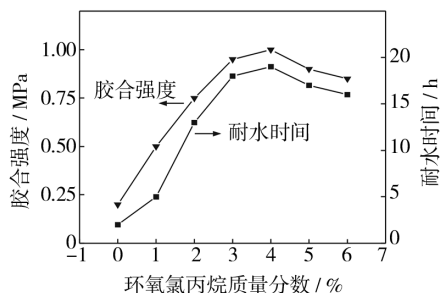


图1 交联剂用量对胶黏剂胶合强度和耐水性能的影响

Fig. 1 Effect of crosslinker dosage on bonding strength and water resistance

由图1可知,随着交联剂用量的增加,胶合板胶合强度先快速增强,当环氧氯丙烷质量分数为4%时,其胶合强度达到最大值(1.0 MPa)。这是因为交联淀粉存在临界交联度^[8]:在临界交联度以下时,随着交联剂用量的增加,化学键逐步取代淀粉分子间的氢键成为主要的联接方式,化学键合力增强,使得胶合强度提高;当超过临界交联度后,由于交联键之间存在空间位阻,阻止化学键进一步取代氢键,破坏了淀粉颗粒的有序性,胶合强度有所下降。

由图1可以看出,耐水时间的变化规律与胶合强度相同,当环氧氯丙烷质量分数为4%时,其耐水时间最长(19 h)。这是因为环氧氯丙烷含有活泼环氧基和氯基,可与淀粉分子链的—OH反应,生成耐水性能好的网状交联结构,可有效阻止因为水分子浸入而导致的淀粉颗粒间氢键被破坏现象的发生,同时减少亲水基团数量,提高了胶黏剂的耐水性;但当交联

剂用量超过4%时,淀粉颗粒交联过度,胶黏剂在糊化过程中出现凝胶,导致局部胶黏剂稳定性丧失,破坏了网状的交联结构,与木材间的有效物理联接点减少,耐水性能下降。

2.1.2 淀粉加料方式对胶黏剂性能的影响

由于环氧氯丙烷不稳定、活性强、易分解,在与淀粉分子上羟基进行交联反应的过程中,容易造成部分淀粉分子交联过度,出现凝胶现象,影响体系的粘度和贮存稳定性。采用淀粉分批加入的工艺,可以使淀粉与交联剂环氧氯丙烷充分反应,消除因交联反应不均匀对胶黏剂性能的不利影响。

固定其他反应条件不变(交联剂质量分数4%,交联反应时间4h,温度50℃,pH9~10),第一步加入淀粉总质量的60%,反应2h后,再加入剩余的40%,继续反应2h。淀粉加料方式对胶黏剂性能的影响见表1。

表1 淀粉加料方式对胶黏剂性能的影响

Tab. 1 Effect of starch adding method on adhesive properties

影响因素	胶合强度 /MPa	耐水时间 /h	储存时间 /d	粘度 / (mPa · s)
一次加料	1.0	19	50	1 050
两次加料	1.2	22	200	950

从表1可以看出,分步加料可以有效改善胶合强度、耐水性能、储存稳定性和粘度。尤其对储存稳定性影响较为明显,可以使储存稳定时间从50 d增加到200 d。

2.2 丙烯酸乙酯对胶黏剂性能的影响

用环氧氯丙烷对淀粉进行一次交联改性后,形成了初步的网状交联结构,耐水性能得到了一定提高,但是胶合强度等性能与实际要求仍有一定差距。为此,在环氧氯丙烷交联的基础上,进行接枝聚合改性,制得具有复杂网状结构的交联结构,以提高胶黏剂的胶合强度^[9]。

在接枝聚合反应的实际操作中,接枝聚合反应体系中反应的影响因素较多且相互之间存在交叉影响^[10],为了全面考察工艺的最佳参数条件,在一次交联改性的基础上,选用反应温度(A)、反应时间(B)、丙烯酸乙酯(C),引发剂浓度(D)4个因素进行正交试验,以胶合强度为考察指标,研究出较好的接枝改性工艺条件。正交实验因素水平见表2,实验结果见表3。

表 2 试验因素水平

Tab. 2 Factors and levels of experiment

水平	因素			
	反应温度	反应时间	丙烯酸乙酯	过硫酸铵质量
	(A)/°C	(B)/h	质量分数(C)/%	分数(D)/%
1	70	2.5	5.0	0.2
2	75	3.0	10.0	0.4
3	80	3.5	15.0	0.6

表 3 正交设计实验方案和结果

Tab. 3 The plan and result of orthogonal experiment

实验号	列号				胶合强度 /MPa
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	3.7
2	1	2	2	2	7.3
3	1	3	3	3	4.2
4	2	1	2	3	6.4
5	2	2	3	1	4.5
6	2	3	1	2	5.3
7	3	1	3	2	5.7
8	3	2	1	3	3.6
9	3	3	2	1	5.3
I _j	15.2	15.8	12.6	13.5	T = 46.0
胶合 II _j	16.2	15.4	19.0	18.3	
强度 III _j	14.6	14.8	14.4	14.2	
R _j	1.6	1.0	6.4	4.8	

从表 2 可知,在胶合强度指标中, $R_3 > R_4 > R_1 > R_2$,其中 R_3 与 R_4 比较接近,即 4 个因素中丙烯酸乙酯用量和引发剂用量对胶黏剂胶合强度的影响较为明显。

由正交试验得丙烯酸乙酯改性淀粉的优化条件为 $A_1B_2C_2D_2$,即反应温度 70 °C,反应时间 3 h,丙烯酸乙酯质量分数为 10%,过硫酸铵质量分数为 0.1%。在较好组合 $A_1B_2C_2D_2$ 下,胶合强度达到 7.5 MPa,耐水时间达到 48 h,储存其达到 200 d,可以满足胶合板的生产要求。

2.3 红外分析

氧化淀粉与交联-接枝复合改性淀粉胶黏剂的红外谱见图 2。

从图 2 可知,在 2931 cm^{-1} 附近为氧化淀粉— CH_2 —伸缩振动吸收峰,改性前后没有明显变化,在 3382 cm^{-1} 处为淀粉分子上羟基(—OH)伸缩振动特征峰;而改性淀粉此处特征峰的峰型有明显变化,且峰面积变小,说明环氧氯丙烷和丙烯酸乙酯与淀粉羟

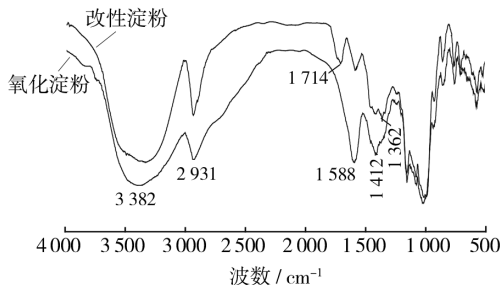


图 2 复合改性淀粉和氧化淀粉的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of modified starches and oxidized starch

基发生了化学反应,减少了淀粉羟基的数量。

经过交联-接枝改性后,在图 2 中 1714 cm^{-1} 和 1362 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,为丙烯酸乙酯与淀粉羟基反应生成的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰以及环氧基与羟基反应生成的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰。说明丙烯酸乙酯和环氧氯丙烷分别与淀粉的羟基发生了交联和接枝聚合反应。

3 淀粉基木材胶黏剂性能比较

经过交联-接枝改性后,根据试验确定的最佳制剂配方进行验证试验,试验内容包括制胶、淀粉胶主剂理化性能检测、压板、试板胶合板强度和耐水性能检测,结果见表 4。

表 4 验证试验结果*

Tab. 4 The results of the verification test

指标	氧化淀粉 (实验值)	交联-接枝改性 (实验值) ⁽¹⁾	国标规 定值 ⁽²⁾
粘度(20 °C)/(mPa·s)	750	950	250~1 000
pH 值	7.0	8.0	7.0~9.5
游离甲醛体积分数/%	0	0	≤1.0
胶合强度/MPa	0.2	7.5	≥1.0
耐水时间((60±3)°C 开胶)/h	2	48	≥24
储存期/d	15	200	≥120

*:(1)实验值为 3 份样品的平均值;(2)GB/T 14732-2006 《木材工业胶黏剂用脲醛、酚醛、三聚氰胺甲醛树脂》中胶合板热压脱水脲醛树脂(NQTRH)的主要指标。

由表 4 可见,验证试验制备的淀粉胶黏剂比未改性的淀粉胶黏剂性能有很大提高,且与 NQTRH 的各项指标相接近,表明淀粉胶黏剂可以很好地适应现有的胶合板生产工艺。

(下转第 51 页)

表 1 复合材料的物理性能测试结果
Tab. 1 Physical performance test result of the composite material

测试性能	单位面积质量 / $(g \cdot m^{-2})$	厚度 /mm	幅度 /mm	透湿率/ $(g \cdot m^{-2} \cdot (24 h)^{-1})$
测试温度/ $^{\circ}C$	26	26	26	40
相对湿度/%	55	55	55	90
测试结果	728	0.64	1 660	0.82

表 2 复合材料的强度测试结果*
Tab. 2 Strength test result of the composite material

测试性能	拉伸率/%	拉伸强度/ $(N \cdot (5 cm)^{-1})$	撕裂强度/N	剥离强度/N		耐磨性/g
				外侧	内侧	
经向	39	3371	266	68	50	0.2
纬向	26	2882	187	56	44	

*: 外侧、内侧为图 3 的上表面与下表面, 测试温度为 $26^{\circ}C$, 相对湿度为 55%。

3 结语

防护装置功能实现的关键在于选取性能优异、防护功能强的防护材料, 对研制出的复合材料进行的各项性能测试表明, 该复合材料的基本性能能满足防护

(上接第 20 页)

4 结论

1) 采用环氧氯丙烷和丙烯酸乙酯对氧化淀粉进行交联-接枝复合改性, 能同时提高淀粉胶的胶合强度和耐水性能。改性后的胶合强度达到 7.5 MPa, 耐水时间达到 48 h, 满足 GB/T 9846-2004 要求。

2) 将氧化淀粉按质量比 3:2 的比例进行 2 步加料, 可以有效避免反应不均匀、交联度过高和凝胶现象, 提高胶黏剂的性能, 尤其是能将胶黏剂的储存时间从 50 d 延长到 200 d。

3) 正交试验表明, 丙烯酸乙酯接枝改性较好的工艺条件为: 反应温度 $70^{\circ}C$, 反应时间 3 h, 丙烯酸乙酯质量分数为 10.0%, 引发剂质量分数为 0.2%。配方中尚有进一步优化得空间, 优选出适宜的单体用量, 以降低淀粉胶的成本。

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]. 化工新材料, 2008, 36(12): 62-64.

装置主包体材料需求, 并在野战装备防护器材的研制与使用中具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 李杏军, 易建政. 软包装封套技术在武器装备储存中的应用[J]. 包装工程, 1999, 20(5): 29-31.
[2] 梁波. 野战弹药封套储存隔热技术研究[D]. 石家庄: 军械工程学院, 2008.
[3] 戴祥军. 野战弹药防潮封存技术研究[D]. 石家庄: 军械工程学院, 2000.
[4] 段志强. 野战装备集合封存技术与材料研究[D]. 石家庄: 军械工程学院, 2001.
[5] 段志强, 易建政, 宣兆龙, 等. 野战弹药封套材料的透湿率指标论证[J]. 包装工程, 2004, 25(1): 55-56.
[6] 段志强, 易建政, 宣兆龙, 等. 封套材料透湿率影响因素分析[J]. 包装工程, 2003, 24(4): 18-19.
[7] 宣兆龙. 雷达波衰减型红外迷彩伪装遮障材料研究[D]. 石家庄: 军械工程学院, 2003.
[8] 宣兆龙, 易建政. 封存封套材料抗静电改性设计[J]. 军械工程学院学报, 2006, 18: 211-214.
[9] 段志强, 易建政. CPE 改性 PVC 封套材料研究[J]. 包装工程, 2007, 28(4): 23-24.

[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] 王靖哲, 乔文龙, 张龙. 改性淀粉基木材用环保胶粘剂的合成研究[J]. 中国胶黏剂, 2009, 18(5): 43-47.
[4] 刘景宏, 林巧佳, 杨桂娣. 改性淀粉胶黏剂的研制[J]. 木材工业, 2004, 18(4): 8-11.
[5] 李丽霞, 贾富国, 孙培灵, 等. 提高淀粉基木材胶粘剂耐水性的工艺优化[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7): 299-303.
[6] 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): 11-13.
[7] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理、性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
[8] 商菊清, 黄可龙, 刘素琴. 改性淀粉的交联度和红外光谱性质的研究[J]. 当代化工, 2003, 32(3): 132-135.
[9] 刘颖春井, 陆冲徽, 程树军, 等. 淀粉-醋酸乙酯-丙烯酸乙酯接枝共聚物[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(4): 483-487.
[10] 陈展云, 彭惠梅, 蒋林斌, 等. 淀粉-丙烯酸接枝共聚物的合成及产物结构表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3): 21-24.