

三氯化铁替代硼砂对氧化淀粉胶粘剂性能的影响

贺伦英¹, 陈乐¹, 梁琼¹, 侯柏龙², 何新快²

(1. 湖南都市职业学院, 长沙 410137; 2. 湖南工业大学, 株洲 412007)

摘要: **目的** 为了改善氧化淀粉的综合性能。**方法** 以交联剂三氯化铁替代硼砂, 采用高锰酸钾氧化法制备了无硼砂淀粉, 并研究了交联剂三氯化铁用量、无机填料、高聚物等对氧化淀粉胶粘剂性能(黏度、初粘强度、防水性、粘合强度等)的影响。**结果** 替代后的氧化淀粉胶粘剂不仅具有更好的黏度与初粘强度, 而且其与无机填料以及高聚物均具有更好的兼容性。**结论** 三氯化铁替代硼砂后所制备的氧化淀粉胶的防水性、粘结强度更好。

关键词: 氧化淀粉; 胶粘剂; 交联剂; 耐水性

中图分类号: TS206; TQ43

文献标识码: A

文章编号: 1001-3563(2014)01-0046-05

Effects of the Supplanting Borax with FeCl₃ on the Properties of the Oxidized Starch Adhesive by Potassium Permanganate

HE Lun-ying¹, CHEN Le¹, LIANG Qiong¹, HOU Bai-long¹, HE Xin-kui²

(1. Hunan Urban Professional College, Changsha 410137, China;

2. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the comprehensive properties of oxidized starch. **Methods** The non-boron starch adhesive was prepared using the potassium permanganate as oxidizing agent and FeCl₃ as the cross-linking agent supplanting borax. The effects of FeCl₃, inorganic filler and polymer on the properties of the oxidized starch adhesives (such as viscosity, initial bonding strength, water resistance and bonding strength) were investigated. **Results** The result showed that not only the viscosity and initial bonding strength of the oxidized starch adhesives of the cross-linking agent FeCl₃ was better than that of borax, but also both of the compatibility between the cross-linking agent FeCl₃ and inorganic filler and polymer was better than that of borax. **Conclusion** The performances (such as water resistance and bonding strength) of the oxidized starch adhesive using the cross-linking agent FeCl₃ are better than that of borax.

KEY WORDS: oxidized starch; adhesive; cross-linking agent; water resistance

瓦楞纸板不仅具有优异的机械强度和缓冲防震性能, 而且具有突出的低成本和环保优势, 其在包装行业中的地位越来越受到重视^[1-8]。由于瓦楞纸板防潮性较差, 尤其是在流通环境中因易吸潮而使其机械强度急剧下降, 存在较大安全隐患^[3], 因此开发防潮性好、机械强度高的瓦楞纸板, 一直是包装工程科

学工作者的努力方向之一^[7]。同时, 生产瓦楞纸板时一般采用载体淀粉胶或一步法淀粉胶(微糊化淀粉胶), 此类淀粉胶一般需添加硼砂交联剂, 以增加粘结强度, 但硼砂有毒, 对工作人员的健康有一定的危害。由此, 开发无硼低毒、防潮性能好的淀粉胶粘剂, 成为淀粉胶研制热点之一^[8]。笔者在文献[7]中, 采用

收稿日期: 2013-07-03

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(13JJ107); 湖南工业大学研究生创新基金项目(CX13001)

作者简介: 贺伦英(1943—), 女, 湖南永兴人, 学士, 湖南都市职业学院教授, 主要研究方向为功能包装材料。

“二步法”成功制备了一种无硼载体淀粉胶。文中采用高锰酸钾氧化法,以三氯化铁替代硼砂,制备无硼氧化淀粉胶粘剂,并分析三氯化铁替代硼砂后对氧化淀粉胶性能的影响,以及其与无机填料、高聚物的相容性。

1 实验

1.1 原料及工艺流程

采用的淀粉、聚乙烯醇(PVA-1799)、脲醛树脂、三聚氰胺、膨润土和滑石粉均为工业级原料,其他所用试剂均为化学纯试剂,所用水为自来水。

高锰酸钾氧化淀粉胶粘剂的制备工艺流程如下所述。

1) 在500 mL的烧杯(记为①)中加入110 mL水和50 g淀粉,搅拌10 min。

2) 在100 mL的烧杯中加50 mL水和0.8 g NaOH,搅拌溶解冷却至室温后再慢慢加入烧杯①中,继续搅拌。

3) 在100 mL的烧杯中加50 mL水和1.0 g高锰酸钾,搅拌溶解后缓慢加入烧杯①中,用20 mL水洗涤烧杯,将洗液全部倒入烧杯①中,继续搅拌15~20 min进行氧化。

4) 在100 mL烧杯中加入50 mL水和4.2 g NaOH,待溶解后,缓慢加入烧杯①中,继续搅拌至稠,静放变稀,即得高锰酸钾氧化淀粉胶粘剂^[4]。

须注意,交联剂(硼砂、三氯化铁)、无机填料($w_{\text{膨润土}} : w_{\text{滑石粉}} = 1 : 1$,平均粒度为400目)和高聚物($w_{\text{聚乙烯醇}} : w_{\text{脲醛树脂}} : w_{\text{三聚氰胺}} = 1 : 1 : 1$)等,均在第4步加入。其中交联剂是直接加入氧化淀粉胶中,加入无机填料和高聚物时,则将不同量的无机填料和高聚物分别加入到15 mL和20 mL的水中混合均匀后,再将它们的混合溶液加入氧化淀粉胶粘剂中。

1.2 性能测试方法

采用涂-4黏度计测定淀粉胶粘剂的黏度。测试前将待测淀粉胶液搅拌均匀,保持15 min后进行测定。然后将试液注入黏度计,同时用一手指堵住流出孔,注满后用一金属或玻璃平板在杯上刮平,将多余试液刮入黏度计边缘凹槽内,放好承接杯。最后将手指放开,试液垂直流出,同时启动秒表,试液流出成线条,断开时停止秒表,测得时间即为条件黏度,单位为

s。其中测试温度为25℃,每种胶液测量3次,取其平均值。粘结强度是剥离单位长度瓦楞纸板所需的剥离力。其检测方法是将针形附件插入试样的瓦楞芯纸与面纸之间,然后把插有试样的针形附件放在电子压缩强度试验仪下的压板中心位置,对其施压,使其做相对运动,直至分离部分分开时压缩仪的读数即为粘结强度,单位为N/m。试样纸板的粘结强度测试3次,取其平均值。初粘强度是指胶粘剂刚涂布于箱板纸表面上(此时,粘合剂还未干燥固化)时与纸张表面的粘合强度,常用破纸率来衡量初粘强度的大小。其测试方法是将粘合好5 min的瓦楞纸板试样(尺寸为100 mm×100 mm),在粘合界面进行剥离,测定纸板表面被破坏的面积与试样纸板的总面积之比,即为破纸率。耐水性是指粘合好的瓦楞纸板在潮湿环境中抗水而防止其脱胶的能力,淀粉胶粘剂的耐水性能越好,所粘合的瓦楞纸板在水中分离所需的时间就越长。其测试方法是:将粘合好干燥24 h后的瓦楞纸板试样(尺寸为100 mm×100 mm),完全置于预先准备的去离子水中,观察瓦楞纸板的箱板纸与瓦楞芯纸完全自由脱胶分离的时间,即为耐水性。

2 结果与讨论

2.1 交联剂硼砂用量对高锰酸钾氧化淀粉胶粘剂性能的影响

不同量的硼砂对氧化淀粉胶粘剂的黏度和初粘强度影响见图1。从图1可知,氧化淀粉胶粘剂的黏度和初粘强度随硼砂用量的增加均增大,但当其用量超过0.8 g时,黏度继续增加,初粘强度反而下降。这主要是因为 B^{3+} 中的1个2s和3个2p空轨道进行杂化,组成4个 sp^3 杂化轨道,其分别与2个淀粉分子中的羟基(—OH)提供的孤对电子生成4个配位键,形成2个稳定的五元环结构^[2],从而增加了淀粉胶粘剂的内聚力。硼砂用量的增加,氧化淀粉胶的内聚力增大,因此淀粉胶粘剂的黏度和初粘强度随之增加,这与硼砂对载体淀粉胶性能的影响非常相似^[7]。硼砂用量过多(如超过0.8 g)时,氧化淀粉胶的黏度过大,因其对纸张的浸润性和涂布性能急剧降低而致使粘合不牢,故初粘强度下降。从图1还可以看出,当硼砂用量为0.8 g时,胶粘剂的黏度为36.8 s,初粘强度为97.0%,此时高锰酸钾氧化淀粉胶粘剂性能最佳。

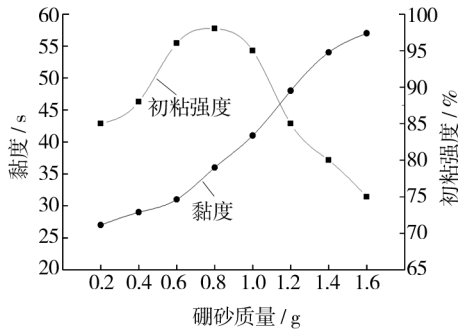


图1 硼砂用量对氧化淀粉胶粘剂性能的影响

Fig.1 Effects of the dosage of borax on the properties of oxidized starch adhesive

2.2 交联剂三氯化铁用量对高锰酸钾氧化淀粉胶粘剂性能的影响

不同量的三氯化铁对氧化淀粉胶粘剂的黏度和初粘强度影响见图2。从图2可知,随着交联剂三氯化铁用量的增大,淀粉胶粘剂的黏度和初粘强度增加。当交联剂用量超过0.6 g(质量分数为0.17%)时,初粘强度反而下降。这主要是因为三氯化铁中含有 Fe^{3+} , Fe^{3+} 中的1个4s和3个4p与2个4d空轨道进行杂化,组成6个 d^2sp^3 杂化轨道,分别与淀粉分子中的羟基($-\text{OH}$)提供的孤对电子生成6个配位键(比 B^{3+} 多2个配位键)。由于配位键的形成,增加了胶粘剂的内聚力,从而增加了胶粘剂的黏度和初粘强度。随着三氯化铁用量的增加,氧化淀粉胶的内聚力增大,因此氧化淀粉胶粘剂的黏度和初粘强度增大。当交联剂三氯化铁用量超过0.6 g时,所制备的氧化淀粉胶对纸张表面的浸润性和涂布性因其黏度过大而降低,致使纸板粘合不牢,初粘强度随之降低。从图2还可以看出,当交联剂三氯化铁用量为0.6 g

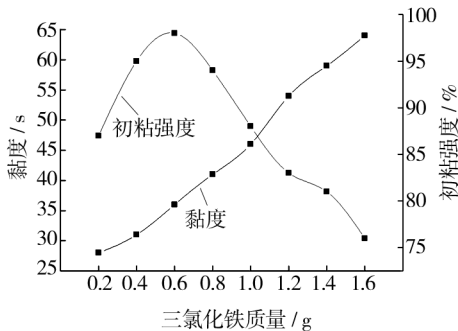


图2 交联剂三氯化铁用量对淀粉胶粘剂性能的影响

Fig.2 Effects of the dosage of cross-linking agent FeCl_3 on the properties of oxidized starch adhesive

时,所制备的氧化淀粉胶粘剂的黏度为37.2 s,初粘强度为99.0%。此时,高锰酸钾氧化淀粉胶粘剂性能最佳。比较图1可知,用交联剂三氯化铁替代硼砂所制备的氧化淀粉胶粘剂的性能(如初粘强度)更好。

2.3 无机填料对三氯化铁和硼砂淀粉胶粘剂性能的影响

无机填料用量对交联剂三氯化铁和硼砂淀粉胶粘剂黏度、初粘强度和粘结强度的影响见图3—4。从图3和图4可知,氧化淀粉胶粘剂的黏度和初粘强度,以及用该胶粘剂裱制的瓦楞纸板的粘结强度,都随无机填料用量的增加而增大。其原因是,无机填料具有多层层状结构的小单元结构,因而单元层之间有许多孔道^[7]。当胶粘剂裱制在瓦楞峰上时,胶粘剂中的一部分水将顺着孔道蒸发,提高了瓦楞纸板的干燥速度。当无机填料和胶粘剂同时渗到纸张表面空隙中时,粘结固化后即产生机械粘合或嵌合,从而提高纸板的粘结强度。另外,无机填料中的金属阳离子(如 Fe^{3+} , Al^{3+} 等)能与纸张纤维的极性基团(如羟基结构)形成较强的配位键,即在氧化淀粉胶分子与纸张纤维分子之间形成较强的化学键力,从而显著增强氧化淀粉胶的初粘强度和纸板的粘结强度。当无机填料用量过多时(如超过6 g),氧化淀粉胶的黏度增加,使其流动性和涂布性下降,不利于粘合,纸板的粘结强度也随之下降。从图3和图4还可以看出,无机填料为6 g时(质量分数为1.70%),交联剂三氯化铁淀粉胶粘剂的黏度为38.5 s,初粘强度为99.5%,瓦

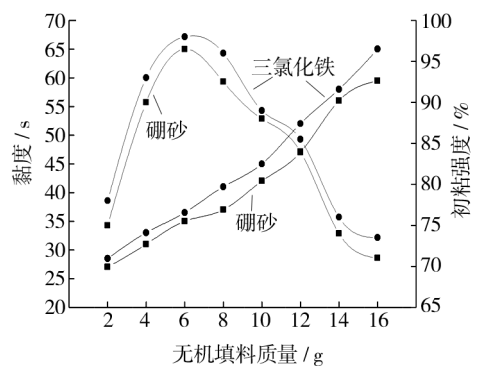


图3 无机填料用量对交联剂三氯化铁和硼砂淀粉胶粘剂黏度与初粘强度的影响

Fig.3 Effects of the dosage of inorganic filler on the viscosity and initial bonding strength of the oxidized starch adhesive prepared by cross-linking agent FeCl_3 and borax, respectively

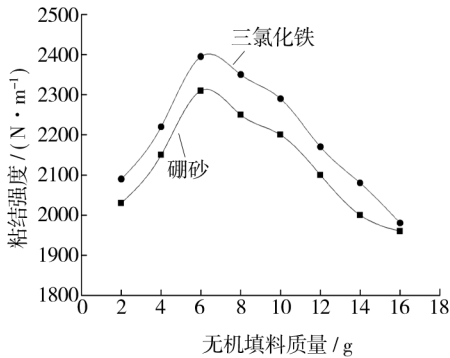


图4 无机填料用量对交联剂三氯化铁和硼砂淀粉胶粘剂瓦楞纸板粘结强度的影响

Fig. 4 Effects of the dosage of inorganic filler on bonding strength of the corrugated board prepared by the cross-linking agent FeCl_3 and borax oxidized starch adhesive, respectively

楞纸板的粘结强度为 2395 N/m; 硼砂淀粉胶粘剂的黏度为 36.8 s, 初粘强度为 98.5%, 瓦楞纸板的粘结强度为 2310 N/m。由此可见, 交联剂三氯化铁比交联剂硼砂制备的淀粉胶粘剂性能更好。

2.4 高聚物用量对交联剂三氯化铁和硼砂淀粉胶粘剂性能的影响

高聚物用量对交联剂三氯化铁和硼砂氧化淀粉胶粘剂黏度和耐水性的影响见图5—6。从图5和图6中可知, 随着高聚物用量增加, 交联剂三氯化铁和硼砂氧化淀粉胶粘剂的黏度均增大, 瓦楞纸板的耐水时间也随之增加。其原因是高聚物中含有大量羟基、羟甲基醛和羧甲基等极性结构, 这些极性基团能与氧化淀粉中的羧基、醛基和羟基发生交联反应和配位反应, 增加了胶粘剂的内聚力, 从而增加了氧化淀粉胶的黏度。当用胶粘剂裱制瓦楞纸板时, 高聚物能与纸纤维分子中的羟基发生配位反应, 形成疏水的网状结构, 从而提高了耐水性能^[7-8]。当高聚物用量过多(如大于 8.2 g)(质量分数为 2.30%)时, 胶粘剂的黏度接近或超过 40 s, 其流动性和涂布性能显著降低, 不利于涂布, 致使纸板的粘结强度和耐水性能下降。从图5和图6还可以看出, 当高聚物用量为 8.2 g时, 交联剂三氯化铁制备的淀粉胶粘剂黏度为 38.2 s, 纸板的耐水时间为 78 h, 而硼砂制备的淀粉胶粘剂黏度为 37.1 s, 纸板耐水时间为 72 h。可见, 交联剂三氯化铁制备的淀粉胶粘剂的耐水性能优于硼砂制备的淀粉胶粘剂。

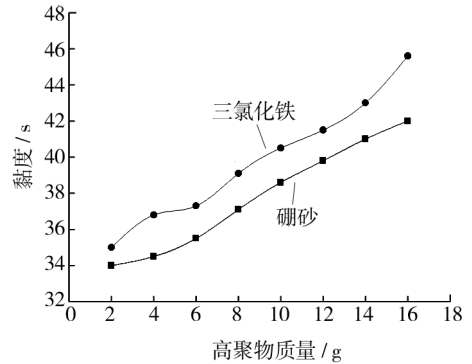


图5 高聚物用量对交联剂三氯化铁和硼砂淀粉胶黏度的影响

Fig. 5 Effects of the dosage of polymer on the viscosity of the oxidized starch adhesive prepared by cross-linking agent FeCl_3 and borax, respectively



图6 高聚物用量对交联剂三氯化铁和硼砂淀粉胶耐水性能的影响

Fig. 6 Effects of the dosage of polymer on water resistance of the corrugated board prepared by the cross-linking agent FeCl_3 and borax oxidized starch adhesive, respectively

3 结语

1) 交联剂三氯化铁替代硼砂所制备的氧化淀粉胶的初黏度更好。

2) 无机填料质量分数为 1.7%时, 交联剂三氯化铁淀粉胶粘剂裱制的瓦楞纸板的粘结强度为 2395 N/m, 优于硼砂淀粉胶粘剂裱制的瓦楞纸板的粘结强度(2310 N/m)。

3) 高聚物质量分数为 2.3%时, 交联剂三氯化铁淀粉胶粘剂裱制的瓦楞纸板的耐水时间为 78 h, 大于硼砂淀粉胶粘剂裱制的瓦楞纸板的耐水时间(72 h)。

参考文献:

- [1] 贺伦英,张钦发. 无机与分析化学[M]. 长沙:国防科技大学出版社,2002:1—100.
HE Lun-ying, ZHANG Qing-fa. Inorganic and Analytical Chemistry[M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 2002: 1—100.
- [2] 贺伦英,李旭. 淀粉胶粘剂与瓦楞纸板[M]. 长沙:国防科技大学出版社,1993:1—83.
HE Lun-ying, LI Xu. Starch Adhesive and Corrugated Board[M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 2002: 1—100.
- [3] 王世泰,赵传山,汤京强. 氧化淀粉及其复合胶粘剂的制备与性能研究[J]. 山东轻工业学院学报,1999:13.
WANG Shi-tai, ZHAO Chuan-shan, TANG Jing-qiang. Study on the Development of Oxidation Marize Starch and Its Compositive Adhesive and Their Properties[J]. Journal of Shandong Institute of Light Industry, 1999: 13.
- [4] 张钦发,贺伦英,曾仁侠,等. 影响氧化淀粉胶粘剂粘度的因素的研究[J]. 包装工程,2001,22(1):11—13.
ZHANG Qing-fa, HE Lun-ying, ZENG Ren-xia, et al. Studied on Viscosity of Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2001, 22(1): 11—13.
- [5] 杨光,范太炳. 玉米淀粉胶粘剂的改性研究[J]. 中国胶粘剂,2003,12(3):34—36.
YANG Guang, FAN Tai-bing. Study on the Modified Corn Starch Adhesive[J]. China Adhesives, 2003, 12(3): 34—36.
- [6] 茹克亚·沙万提. 脲醛树脂改性氧化淀粉胶的研究[J]. 喀什师范学院院报,2003(3):5—8.
SAWUTI Rukeya. Study in Urea-formaldehyde Plastics Change Oxide Starch Adhesive[J]. Journal of Kashgar Teachers College, 2003(3): 5—8.
- [7] 贺伦英,刘奇龙,龚慧芳,等. 无硼载体淀粉胶粘剂的研究[J]. 包装工程,2008,29(1):23—25.
HE Lun-ying, LIU Qi-long, GONG Hui-fang, et al. Research on Non-boron Carriers Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(1): 23—25.
- [8] 曾小君,吴玲玲,王航航. 氧化淀粉胶粘剂的交联改性及其性能研究[J]. 包装工程,2012,33(21):63—66.
ZENG Xiao-jun, WU Ling-ling, WANG Hang-hang. Crosslinking Modification and Performance Study of Oxidized Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21): 63—66.
- [9] 李彭,王小华. 快干耐水型氧化改性淀粉胶粘剂的研制[J]. 包装学报,2012,4(3):1—5.
LI Peng, WANG Xiao-hua. Study on Quick Dry Water Resistant Type Oxidation Modification Starch Adhesive[J]. Package Journal, 2012, 4(3): 1—5.
- [10] 代永上,赵文元. 复合淀粉胶黏剂研究进展[J]. 化学与黏合,2011,33(5):51—53.
DAI Yong-shang, ZHAO Wen-yuan. Composite Starch Adhesive Research Progress[J]. Chemistry and Adhesion, 2012, 4(3): 1—5.
- [11] 侯人鸾,何春霞,于旻. 稻秸秆/玉米淀粉胶复合材料的制备及性能[J]. 合成材料老化与应用,2012,41(2):1—5.
HOU Ren-luan, HE Chun-xia, YU Min. Preparation and Properties of Rice Straw/Cornstarch Adhesive Composite[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 41(2): 1—5.
- [12] 谭属琼,陈厚荣,刘雄. 氧化淀粉胶应用研究进展[J]. 中国粮油学报,2011,6(7):124—128.
TAN Shu-qiong, CHEN Hou-rong, LIU Xiong. Progress in Research and Application of Oxidized Starch Adhesive[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2012, 41(2): 124—128.
- [13] 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(4):70—73,88.
DU Ying, WANG Zheng, DONG Quan-jiang, et al. Application of Starch Adhesive and Research Progress in Its Modification[J]. Chemistry and Adhesion, 2013(4): 70—73, 88.
- [14] 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(3):17—20.
YANG Xiao-ling, CHEN You-ning. Study on Synthesis and Properties of Crosslinking Oxidized Starch Adhesive[J]. Chemistry and Adhesion, 2013(3): 17—20.
- [15] 刘奇龙. 耐水增强 KMnO_4 氧化淀粉胶粘剂的研制[J]. 包装工程,2010,31(11):71—74.
LIU Qi-long. Development of Water Resistant Enhanced KMnO_4 Oxidized Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(11): 71—74.
- [16] 张园园,徐志前,储小红,等. 反应条件对接枝交联双重改性淀粉胶黏剂性能的影响[J]. 包装工程,2013,34(7):29—33.
ZHANG Yuan-yuan, XU Zhi-qian, CHU Xiao-hong, et al. Influence of Reaction Conditions on Performance of Grafting and Cross Linking Modified Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(7): 29—33.