

无甲醛淀粉胶黏剂的合成

王艳明¹, 于静¹, 李敏贤¹, 杨贵华², 张宁¹, 郝佳琦¹

(1.唐山师范学院, 唐山 063000; 2.石药集团中诺药业有限公司, 石家庄 050000)

摘要: **目的** 研究以三聚磷酸钠代替甲醛制备无甲醛淀粉胶黏剂。**方法** 以淀粉、聚乙烯醇和聚丙烯酰胺为原料, 次氯酸钠为氧化剂, 水为溶剂, 三聚磷酸钠为交联剂, 制备无毒环保型改性淀粉胶黏剂。通过单因素实验考察了聚丙烯酰胺用量、氧化剂种类、氧化剂用量、水用量等因素对淀粉胶黏剂性能的影响。**结果** 实验表明, 在淀粉质量为 9 g, 聚丙烯酰胺质量为 1 g, 次氯酸钠为氧化剂且体积为 2.5 mL, 水体积为 160 mL, pH 值为 8~9 的条件下, 所得淀粉胶黏剂的综合性能最好。**结论** 产品性能稳定、粘结效果好、无毒环保, 适合在工业生产中大量使用。

关键词: 三聚磷酸钠; 聚丙烯酰胺; 次氯酸钠; 胶黏剂

中图分类号: TQ437⁺.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)21-0081-05

Preparation of Formaldehyde-free Starch Adhesive

WANG Yan-ming¹, YU Jing¹, LI Min-xian¹, YANG Gui-hua², ZHANG Ning¹, HAO Jia-qi¹

(1.Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China;

2.Shijiazhuang Pharmaceutical Group, Zhongnuo Pharmaceutical Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China)

ABSTRACT: The work aims to research the preparation of formaldehyde-free starch adhesive with sodium tripolyphosphate instead of formaldehyde. A kind of environmental friendly starch adhesive was produced by using starch, polyvinyl alcohol (PVA) and polyacrylamide (PAM) as principal raw material, sodium hypochlorite as oxidizing agent, water as solvent, and sodium tripolyphosphate as cross-linking agent. Single-factor experiment was carried out to investigate the effect of main factors, such as mass of polyacrylamide, kind of oxidizing agent, mass of oxidizing agent and mass of water on starch adhesive. The results showed that the optimal parameters were 9 g starch, 1 g polyacrylamide, 2.5 mL sodium hypochlorite as oxidizing agent, 160 mL water and pH=8~9. In conclusion, the environmental friendly adhesive has stable performance and good bonding effect. It is suitable for use in industrial process.

KEY WORDS: sodium tripolyphosphate; polyacrylamide; sodium hypochlorite; adhesive

目前,世界各地的啤酒生产都在持续发展,尤其我国啤酒总产量已居世界第二,因此,对于啤酒标签用胶黏剂的需求量将会持续增长。此外,随着啤酒行业的快速发展,贴标速度不断提高,原有啤酒标签胶已满足不了工业的发展需求,直接影响贴

标的质量,从而给啤酒的工业发展带来阻力。啤酒标签胶应具有性能稳定,初粘性好,粘接强度高,流动性好,无毒无害,成本低等特点^[1]。目前所使用的啤酒标签胶主要为聚乙烯醇类、淀粉类、干酪素类和化学胶类^[2-4]。聚乙烯醇类^[5]啤酒标签胶存

收稿日期: 2016-04-18

基金项目: 唐山市科技局应用基础研究项目(14130239B); 河北省大学生创新创业训练项目(201510099003)

作者简介: 王艳明(1995—),女,辽宁葫芦岛人,唐山师范学院本科生,主攻淀粉胶黏剂的改性研究。

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

在性能不稳定,易霉变,流动性差,易脱标等问题;干酪素类标签胶虽然综合性能好,但由于牛奶价格的上涨其价格也随之上升,导致干酪素类标签胶仅适合在高档啤酒领域应用^[6];而化学胶^[7]在生产和使用过程中给环境带来了较严重的污染,不能满足当前环保发展的主题。淀粉^[8]作为一种可再生天然高分子材料,具有来源广、价格低廉、无毒无味、绿色环保等优点。然而为了增大原淀粉胶黏剂的粘接强度及弥补性能不稳定,易霉变,流动性差,易脱标等缺陷,在其生产过程中通常需要加入甲醛,因而存在游离甲醛释放的问题,由于其污染周期长,难以根除,危害着人体健康和生态环境^[9-13]。近年来随着人们健康意识的增强和生活水平的提高,无甲醛的啤酒标签胶广受人们的青睐,在啤酒生产中的应用也越来越广泛^[14]。

文中以淀粉为主要原料,通过氧化剂氧化,对淀粉进行改性,并以三聚磷酸钠替代甲醛,再复配聚丙烯酰胺高分子聚合物,制备高性能、无甲醛的淀粉胶黏剂,使产品具有无毒无害、成本低廉、流动性好、粘结能力强等优点。

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;聚丙烯酰胺,工业级,巩义市福泉水处理材料有限公司;次氯酸钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;高锰酸钾,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;过氧化氢(30%),分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;聚乙烯醇,工业级,郑州润源化工有限公司;无水氯化钙,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;硼酸,工业级,郑州市远大化工有限公司;火碱,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;盐酸,分析纯,廊坊市金海化工有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;尿素,工业级,山东齐鲁大化肥业有限公司;消泡剂,工业级,江苏四新科技应用研究所股份有限公司。

仪器:NDJ-79型旋转粘度计,上海昌吉地质仪器有限公司;JJ-1型精密增力电动搅拌器,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 实验方法

在三颈烧瓶中加入120 mL水,淀粉和聚丙烯酰胺总质量为10 g(改变二者的配比,见图1,2),适量的次氯酸钠(如为高锰酸钾和过氧化氢时需加盐酸调节体系pH值为1~2,充分搅拌。温度升至60℃,加入28 g聚乙烯醇、0.2 g的硼酸和10 mL水,升温至90℃,保温2 h。加入0.8 g无水氯化钙,7.5 mL水,0.5525 g的三聚磷酸钠和适量苯酚,继续搅拌0.5 h。降温至88℃,加入0.32 g火碱和7.5 mL水,继续降温至75℃,加入适量尿素、消泡剂和无水乙醇,搅拌0.5 h,出料即得改性淀粉胶黏剂。

1.3 性能测试方法

粘度的测定根据GB/T 2794—1995,采用NDJ-79型粘度计进行测量。测量前先将淀粉胶黏剂室温放置1 d,均匀搅拌后测定。先将胶黏剂倒入粘度计,均匀倒满后放好承接杯,开始测定。每个样品平行测量3次,取算术平均值。

粘接强度的测定根据GB/T 2790—1995,在(23±2)℃,将涤纶膜裁剪成35 mm×350 mm的条状,然后在条状涤纶膜的一面上整个宽度内涂淀粉胶黏剂,涂胶长度为150 mm。涤纶膜与25 mm×200 mm的玻璃片粘接,粘接长度固定为150 mm;待试样室温完全干燥后,使用电子万能试验机进行测定。分别将涤纶膜和玻璃片夹在实验机的2个夹头上,开动试验机使2个夹头以100 mm/min的速率分离。样品平行测5次,取算术平均值。

耐水性的测定,将标签胶涂布在标签纸上,贴到洁净的啤酒瓶上并压平。在不高于25℃,相对湿度小于50%的条件下放置2 d后,垂直放入水中,每隔2 h旋转啤酒瓶数次,观察标签有无翘边或脱落,记录时间^[7]。

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯酰胺用量对胶黏剂性能的影响

PAM为水溶性高分子聚合物,具有良好的絮凝性,可以降低液体之间的摩擦阻力。浓度较低时,PAM溶液可视为网状结构,链间机械的缠结和氢键共同形成网状节点;浓度较高时,溶液含有许多链与链接触点,使得PAM溶液呈凝胶状,从而能

够改善淀粉胶黏剂粘度和粘接强度以及耐水性能。实验探究了 PAM 用量对胶黏剂粘度、粘接强度和耐水性的影响。

PAM 用量对胶黏剂粘度及耐水性能的影响见图 1, 由图 1 可知, 淀粉胶黏剂的粘度随着 PAM 用量的增加呈现逐渐增大的趋势。当 PAM 质量超过 3 g 时, 胶黏剂的粘度超过 100 Pa·s (啤酒标签用胶黏剂的适宜粘度在 20~100 Pa·s), 导致胶黏剂粘度过大, 流动性变差, 使用过程会出现拉丝现象。淀粉胶黏剂的耐水性随着 PAM 用量的增大呈先增大后减小的趋势, 当加入量为 1 g 时, 耐水性达到最大值 16 h。为 PAM 用量对胶黏剂粘接强度的影响见图 2, 由图 2 可知, 随 PAM 用量的增加, 淀粉胶黏剂的粘接强度呈逐渐增加的趋势, 但当质量超过 2 g 之后, 粘接强度增加变缓。这是因为随着 PAM 用量的增加, PAM 溶液的凝胶化增强, 从而使得胶黏剂的粘度和粘接强度均增加, 但当 PAM 用量超过一定数量时, 随着胶黏剂粘度过渡增长, 其粘接强度已达最大值, PAM 的凝胶化作用对强度的影响将不再增长。综合三方面的因素考虑, PAM 的适宜质量应为 1 g。

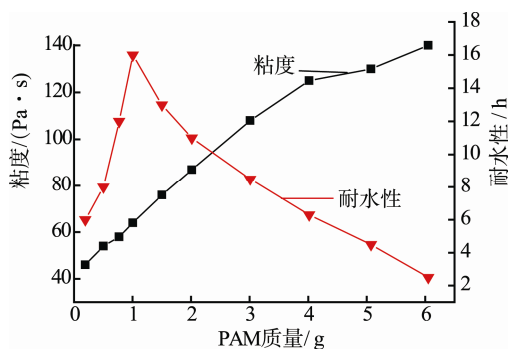


图 1 PAM 用量对粘度和耐水性的影响

Fig.1 Influence of mass of PAM on the viscosity and water resistance of adhesive

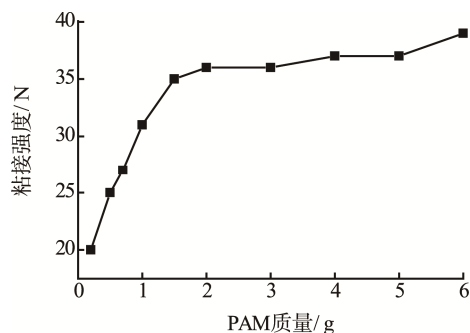


图 2 PAM 用量对粘接强度的影响

Fig.2 Influence of mass of PAM on the bonding strength of adhesive

2.2 不同氧化剂对胶黏剂性能的影响

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可使淀粉中的伯醇基氧化成醛基及羧基, 从而增强了淀粉胶黏剂与纸质标签之间的粘合力, 不同种类的氧化剂对淀粉胶黏剂的粘度有不同的影响^[15-16]。不同量的高锰酸钾、过氧化氢与次氯酸钠用量对淀粉胶黏剂粘度的影响情况见图 3, 4。

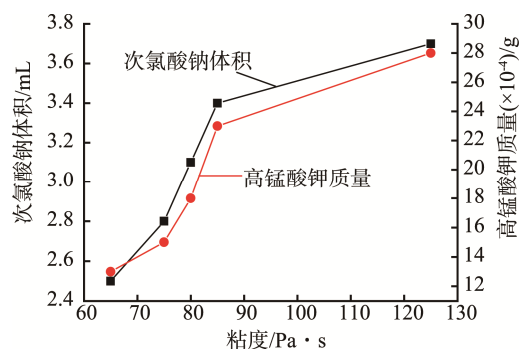


图 3 次氯酸钠和高锰酸钾用量对胶黏剂粘度的影响

Fig.3 Influence of mass of sodium hypochlorite and potassium permanganate on the viscosity of adhesive

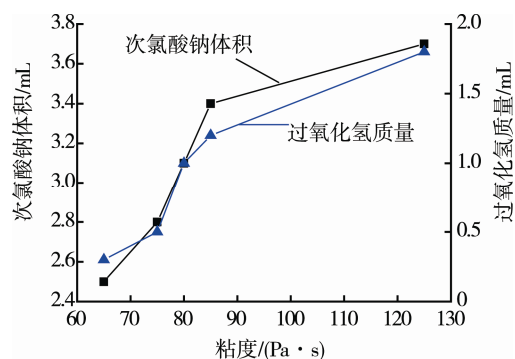


图 4 次氯酸钠和过氧化氢用量对胶黏剂粘度的影响

Fig.4 Influence of mass of sodium hypochlorite and hydrogen peroxide on the viscosity of adhesive

由图 3, 4 可知, 淀粉胶黏剂的粘度随 3 种氧化剂用量的增加而增大。在达到同等粘度的情况下, 次氯酸钠的用量最大, 过氧化氢居中, 高锰酸钾最少。这也说明高锰酸钾和过氧化氢具有较强的氧化性, 而次氯酸钠的氧化性最弱。然而, 高锰酸钾和过氧化氢需在酸性或催化剂条件下进行氧化, 次氯酸钠则对氧化条件无明确要求, 其在酸性、中性、碱性条件下都具有较强的氧化性, 使用方便^[1,3,17], 因此, 实验采用次氯酸钠作氧化剂。另由图 4 曲线趋势可知, 淀粉胶黏剂的粘度随次氯酸钠用量的增加而增加, 最终趋于稳定, 再结合标签胶黏剂使用的适宜粘度区间, 得出次氯酸钠的适宜体积为

2.5 mL。

2.3 水量对淀粉胶黏剂的影响

水量对粘合剂的影响较大,水量过大会降低淀粉胶黏剂的粘度,而水量过小淀粉胶黏剂会出现流动性差的缺点。水量对淀粉胶黏剂粘度的影响情况见图5。

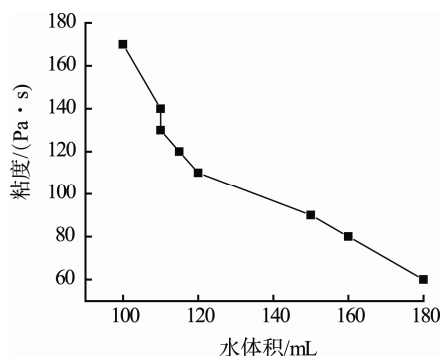


图5 水量对胶黏剂粘度的影响

Fig.5 Influence of water quantity on the viscosity

由图5可见,随着水量的增加,淀粉胶黏剂的粘度迅速下降。当水的用量比较小时,胶黏剂粘度高,流动性差,粘性差。从胶黏剂的各种性能来看水的体积在150~160 mL之间时,胶黏剂粘度适宜,粘性好、流动性好,能获得综合性能较好的淀粉胶黏剂。

2.4 三聚磷酸钠对淀粉胶黏剂的影响

为三聚磷酸钠用量对胶黏剂的粘度和耐水性的影响见图6。从图6可知,随着三聚磷酸钠用量增加,淀粉胶黏剂粘度也不断增加。当三聚磷酸钠质量超过0.56 g时,胶黏剂粘度过大,产品出现拉丝的情况,而且随着三聚磷酸钠用量的增加,胶黏剂的耐水性也随之下降。这是由于三聚磷酸钠为一

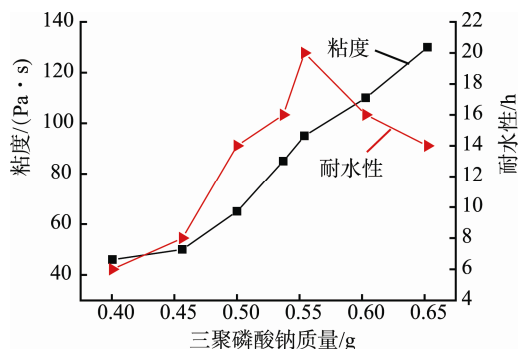


图6 三聚磷酸钠用量对胶黏剂的粘度和耐水性的影响

Fig.6 Influence of mass of sodium tripolyphosphate on the viscosity and water resistance of adhesive

类无定形水溶性线状的聚磷酸盐,常作为水分保持剂、品质改良剂,也具有增溶的作用,即能使液态、固态微粒更好的溶于液体介质中,使溶液外观完全透明。三聚磷酸钠作为交联剂,随着用量的增加,胶黏剂的粘度逐渐提高,加入量过大,则会使胶黏剂过渡交联而粘度过大,流动性差,从而在使用过程中出现拉丝的现象。三聚磷酸钠的适宜质量为0.56 g。

3 结语

制备了一种无甲醛环保型淀粉胶黏剂,并通过因素探讨得出最佳工艺参数:淀粉质量为9 g,聚丙烯酰胺质量为1 g,次氯酸钠为氧化剂且体积为2.5 mL,水体积为160 mL,三聚磷酸钠为0.56 g。在该条件下合成的淀粉胶黏剂稳定性好、粘接强度高、流动性好、成本低、无毒无害,其性能符合现在国内对啤酒标签胶的要求,在啤酒工业生产过程中具有广阔的应用前景。

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 Corn starch Label Adhesive[J]. China Adhesives, 2009, 18(6): 31—34.
- [2] 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]. Zhan Jie, 2006, 27(4): 4—6.
- [3] 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.
- [4] 王淑丽, 于静, 李敏贤, 等. 环保型改性玉米淀粉粘合剂的研究[J]. 包装工程, 2014, 36(17): 30—34.
WANG Shu-li, YU Jing, LI Min-xian, et al. Study on Environment Friendly Adhesive Composed of Modified Corn Starch[J]. Packaging Engineering, 2014, 36(17): 30—34.
- [5] 张爱华. 新型淀粉标签胶的实验制备及性能研究[J]. 青海科技, 2003, 10(3): 40—42.
ZHANG Ai-hua. Experimental Preparation and Property Study of New Corn Starch Labeling Adhesive[J]. Qinghai Technology, 2003, 10(3): 40—42.
- [6] 邹黎明. 高速商标签的研制[J]. 中国胶粘剂, 2002, 11(2): 23—24.

- ZOU Li-ming. Preparation of High Speed Adhesive for Label[J]. China Adhesives, 2002, 11(2): 23—24.
- [7] 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.
- [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. Research Progress of Based Adhesives[J]. China Adhesives, 2009, 18(7): 54—58.
- [9] 常亮, 郭文静, 陈永平, 等. 人造板用无醛胶黏剂的研究进展及应用现状[J]. 林产工业, 2014, 41(1): 3—6.
CHANG Liang, GUO Wen-jing, CHEN Yong-pin, et al. Review of Research and Application of Non-Formaldehyde Adhesives for Producing Wood-Based Panels[J]. China Forest Products Industry, 2014, 41(1): 3—6.
- [10] 黄智奇, 梁祝贺, 张雷娜, 等. 三聚氰胺甲醛树脂(MF)改性淀粉胶黏剂的研究与应用[J]. 包装工程, 2011, 33(1): 29—32.
HUANG Zhi-qi, LIANG Zhu-he, ZHANG Lei-na, et al. Development and Application of Starch Adhesive Modified by Melamine Formaldehyde Resin[J]. Packaging Engineering, 2011, 33(1): 29—32.
- [11] 丁龙龙, 朱丽滨. 复合改性淀粉胶黏剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(8): 54—57.
DING Long-long, ZHU Li-bin. Research Progress of Starch-based Adhesives in Composite Modification[J]. China Adhesives, 2012, 21(8): 54—57.
- [12] 沈新安, 郑苏. 环保型脲醛树脂胶黏剂的合成[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(4): 10—13.
SHEN Xin-an, ZHENG Su. Synthesis of Environment-friendly Urea-formaldehyde Resin Adhesive[J]. China Adhesives, 2011, 20(4): 10—13.
- [13] 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]. Zhan Jie, 2005, 26(6): 43—45.
- [14] 李慧连, 刘国军, 张桂霞, 等. 淀粉胶黏剂的最新研究进展[J]. 化学与粘合, 2008, 30(5): 50—53.
LI Hui-lian, LIU Guo-jun, ZHANG Gui-xia, et al. The Latest Progress in Study on Starch-based Adhesives[J]. Chemistry and Adhesion, 2008, 30(5): 50—53.
- [15] 谭海彦, 左迎峰, 顾继友, 等. 淀粉与脲醛树脂复合胶黏剂的制备与性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(1): 28—31.
TAN Hai-yan, ZUO Ying-feng, GU Ji-you, et al. Study on Preparation and Properties of Starch/UF Composite Adhesive[J]. China Adhesives, 2012, 21(1): 28—31.
- [16] 俞丽珍, 刘东东, 刘璇, 等. 氧化淀粉改性脲醛树脂胶黏剂的合成工艺研究[J]. 中国胶粘剂, 2013, 22(8): 27—31.
YU Li-zhen, LIU Dong-dong, LIU Xuan, et al. Study on synthetic Process of Urea Formaldehyde Resin Adhesive Modified by Oxidation Starch[J]. China Adhesives, 2013, 22(8): 27—31.
- [17] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学(第三版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2014.
XING Qi-yi, PEI Wei-wei, XU Rui-qiu, et al. Basic Organic Chemistry (Third Edition)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2014.