

过氧化氢氧化淀粉胶黏剂的研制

刘奇龙¹, 蔡佑星², 贺伦英¹, 龚慧芳¹

(1. 湖南工业大学, 湖南 株洲 412007; 2. 长沙师范学校, 湖南 长沙 410100)

摘要: 介绍了过氧化氢氧化淀粉胶黏剂的制备工艺, 并着重分析了氢氧化钠、硫酸亚铁、过氧化氢、蒙脱石的添加质量对 H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂性能的影响。实验结果表明, 当过氧化氢氧化淀粉胶黏剂中各组分添加质量的配比为 $m(\text{淀粉}):m(\text{氢氧化钠}):m(\text{水}):m(\text{过氧化氢}):m(\text{硫酸亚铁}):m(\text{蒙脱石})=100:12:600:4.4:2.4:12$ 时, 所制得的氧化淀粉胶黏剂各项性能指标较好, 是一种较理想的淀粉胶黏剂。

关键词: 淀粉胶黏剂; 过氧化氢; 无硼交联剂; 硫酸亚铁

中图分类号: TB484.9; O636.1+2

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2010)04-0005-05

Study on Hydrogen Peroxide Oxidized Starch Adhesive

Liu Qilong¹, Cai Youxing², He Lunying¹, Gong Huifang¹

(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. Changsha Normal College, Changsha 410100, China)

Abstract: The manufacturing technics of hydrogen peroxide starch adhesive were introduced, and the research was focused on the effect of sodium hydroxide, ferrous sulfate, hydrogen peroxide and montmorillonite on the performance of hydrogen peroxide oxidized starch adhesive. The results showed that when the proportions of amylum, sodium hydroxide, water, hydrogen peroxide, ferrous sulfate and montmorillonite were 100:12:600:4.4:2.4:12, the different performances of hydrogen peroxide oxidized starch adhesive were good, and it was an ideal starch adhesive.

Key words: starch adhesive; hydrogen peroxide; non-boron crosslinker; ferrous sulfate

0 引言

纸制包装制品的应用十分广泛, 不仅用于百货、纺织、五金、电讯器材、家用电器等商品的包装, 还用于食品、医药、军工产品等的包装^[1]。其中的瓦楞纸板和瓦楞纸箱在商品的流通过程中起着重要的保护作用, 如在运输和搬运过程中能最大限度地减少商品的受损率, 因而受到生产者和消费者的青睐^[2]。

淀粉胶黏剂作为瓦楞纸板生产的主要辅助材料之一也日益受到人们的重视, 这主要是由于在制备氧化淀粉时, 原淀粉中葡萄糖单元上的羟甲基被氧化成羧基, 使得胶黏剂的稳定性得到明显提高; 同时, 氧化反应减少了淀粉分子中羧基的数量, 使得分子缔合受

阻, 减弱了分子间氢键的结合能力。另外, 反应过程中糖苷链的断裂使得大分子降解, 从而降低了淀粉胶黏剂的黏度, 并提高其流动性、干燥速度等性能, 使之实用性增强^[3]。丁晓民^[4]指出, H_2O_2 在受热或催化剂作用下分解, 可释放出具有较强氧化能力的新生态氧, 它能将淀粉链葡萄糖单元 6 位碳上的羟甲基部分氧化成醛基, 再由醛基进一步氧化成羧酸盐。由于这种变化增强了淀粉的极性, 使所得淀粉胶黏剂与纸纤维的结合力大大提高, 也增加了胶黏剂的流动性, 使之易于储存。但是, 目前生产的 H_2O_2 淀粉胶黏剂都以硼砂作交联剂, 而硼砂有毒, 长期从事硼生产者会出现中毒症状: 慢性中毒表现为神经衰弱、关节痛等症状; 急性中毒则表现为呕吐、腹泻、红斑、循环系统

收稿日期: 2010-05-21

作者简介: 刘奇龙 (1979-), 男, 江西新干人, 湖南工业大学讲师, 中南大学博士生, 主要从事包装材料方面的研究,

E-mail: liuqilong79@163.com

障碍、休克、昏迷等症状^[5]。

本研究通过分别添加不同质量的原材料组分,对 H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂的材料制备条件进行实验,以期得到 H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂的最佳原材料配比,并采用硫酸亚铁为交联剂,以去除长期使用的有毒成分——硼砂,并对所制得的胶黏剂的性能进行研究。结果表明,所制得的胶黏剂性能稳定,不凝胶,储存期在2个月以上,是一种较理想的淀粉胶黏剂。

1 实验

1.1 实验材料

玉米淀粉:工业级,苏州高峰精细化工有限公司;硫酸亚铁:工业级,长沙怡丰化工经贸有限公司;蒙脱石:工业级,浙江三鼎科技有限公司;氢氧化钠:工业级,杭州化工原料有限公司;硼砂:工业级,连云港市鸿方硼制品有限公司;过氧化氢:工业级,石家庄试剂厂;水为饮用水。

1.2 H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂的制备

1) 在500 mL烧杯中加入230 mL水和0.5 g FeSO_4 ,待 FeSO_4 溶解后,加入50.0 g淀粉,搅拌10 min;

2) 将1.8 mL H_2O_2 加入1)中,继续搅拌;

3) 在100 mL烧杯中加入30 mL水,放入5.0 g NaOH,待其溶解后,缓慢加入1)中,继续搅拌;

4) 在100 mL烧杯中加入20 mL水,加入1.0 g硼砂,待其溶解后,缓慢加入1)中,用20 mL水分别洗碱液烧杯和硼砂烧杯,并全部倒入1)中,继续搅拌至变稠,静置变稀,即得过氧化氢氧化淀粉胶黏剂。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化钠的添加质量对胶黏剂性能的影响

按照 H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂的制备工艺,在步骤3)时分别加入不同质量的NaOH,制备氧化淀粉胶黏剂,并检测胶黏剂的黏度和初黏度,所得结果见图1。

由图1可看出,随着NaOH添加质量的增加,淀粉胶黏剂的黏度和初黏度随之增大,但是当其用量超过6.0 g时,胶黏剂的黏度继续增大,而初黏度随NaOH添加质量的增加反而下降^[6]。这是因为NaOH是糊化剂,能破坏淀粉团粒结构,导致团粒润胀,使淀粉分子水合和溶解,即淀粉的糊化过程。当NaOH以水溶液形式加到淀粉液中,它能与淀粉分子中的羟基结合,形成醇钠化合物和碱分子化合物,这种结构有利于水分子进入淀粉团粒中,使淀粉胶黏剂内的流动水分子减少,故胶黏剂的黏度增大,随着NaOH添加质量的增加,这种作用增大,因此黏度随之增大。从图

1也可看出,NaOH添加质量小于3.0 g时,胶黏剂的黏度基本不变,这是因为NaOH添加质量太少,淀粉得不到糊化,故黏度不变。从图1还可看出,随着NaOH添加质量的增加,初黏度不断增大,因为随着NaOH添加质量的增加,淀粉的糊化程度增大,胶黏剂的黏度增大,故瓦楞峰上的上胶量增加,胶黏剂与纸纤维的作用力增大,使得淀粉胶黏剂的初黏度增大。但当NaOH添加质量超过6.0 g时,胶黏剂的黏度超过最佳使用范围(30~40 s),黏度很大时,淀粉胶黏剂对被黏物表面浸润不好,失去黏合作用,故初黏度随着NaOH添加质量的增加反而下降。实验结果表明:取NaOH 6.0 g为 H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂的最佳用量,此时胶黏剂的黏度为37.3 s,初黏度为98.5%。

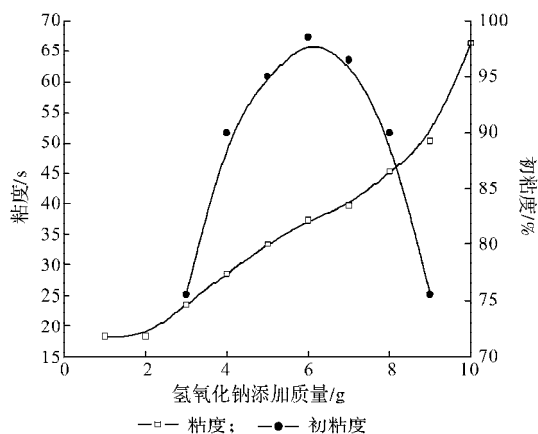


图1 氢氧化钠添加质量对胶黏剂黏度和初黏度的影响

Fig. 1 The effect of different quantity of sodium hydroxide on the performance of adhesive's viscosity and early viscosity

2.2 过氧化氢的添加体积对胶黏剂性能的影响

按照 H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂的制作工艺,在步骤2)中分别加入不同体积的 H_2O_2 ,在步骤3)中加入6.0 g NaOH,制备氧化淀粉胶黏剂,检测胶黏剂的黏度和初黏度,所得结果见图2。

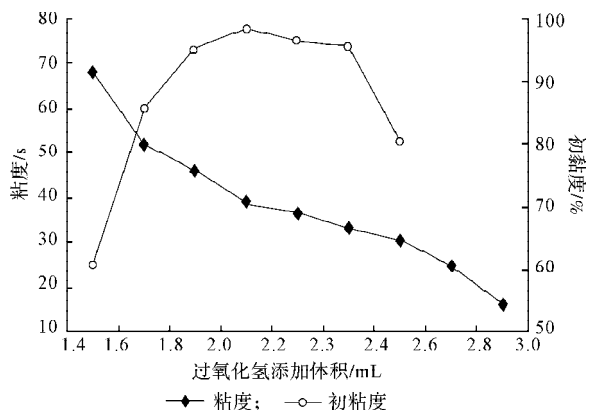


图2 过氧化氢添加体积对胶黏剂黏度和初黏度的影响

Fig. 2 The effect of different quantity of hydrogen peroxide on the performance of adhesive's viscosity and early viscosity

由图2可知,随着 H_2O_2 添加体积的增大,淀粉胶黏剂的黏度逐渐减小,初黏度增大;但当 H_2O_2 的添加体积超过了2.2 mL后,初黏度反而减小。这是因为,在 H_2O_2 的作用下,淀粉分子中较活泼的羟基先被氧化为醛基,再进一步氧化成羧酸盐,分子中的甾键部分发生断裂,使得淀粉分子量变小,从而使得胶黏剂的黏度变小。随着 H_2O_2 添加体积的增大,淀粉氧化程度逐渐加深,故黏度一直减小,当 H_2O_2 添加体积为2.0~2.4 mL时,胶黏剂的黏度范围是39.2~30.5 s,这一黏度范围的淀粉胶黏剂对纸板的浸润性最好,淀粉分子与纸纤维的黏合力强,胶黏剂的初黏度在95.0%以上。但 H_2O_2 添加体积超过2.2 mL时,淀粉的氧化程度很深,淀粉分子变得更小,内聚力变小,胶黏剂的黏度变小,使得纸板上胶量相对减少,故初黏力下降。实验结果表明:取 H_2O_2 添加体积2.2 mL为过氧化氢氧化淀粉胶黏剂的最佳用量,此时胶黏剂的黏度为36.8 s,初黏度为98.5%。

2.3 无硼硫酸亚铁添加质量对胶黏剂性能的影响

按照 H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂的制备工艺,在步骤1)中加入不同质量的无硼硫酸亚铁,在步骤2)中加入2.2 mL H_2O_2 ,在步骤3)中加入6.0 g NaOH,在步骤4)中用40 mL水洗碱液烧杯,并全部倒入1)中,继续搅拌至混合液变稠,再静置变稀,即得所需的 H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂。检测所制得的胶黏剂的黏度和初黏度,并且用所制得的胶黏剂裱制瓦楞纸板,检测所制瓦楞纸板的黏结强度和边压强度,所得到的结果见图3~5。

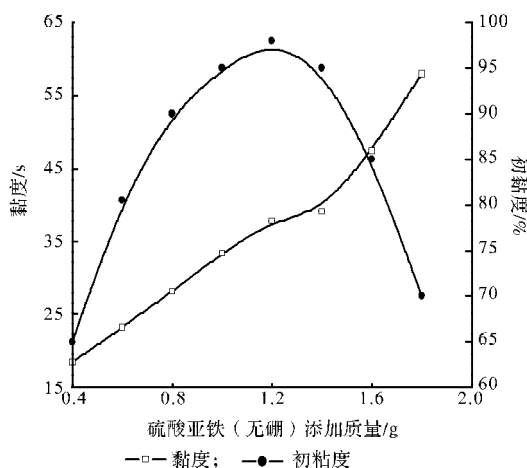


图3 无硼硫酸亚铁添加质量对胶黏剂黏度和初黏度的影响

Fig. 3 The effect of different quantity of FeSO_4 (non-boron) on the performance of adhesive's viscosity and early viscosity

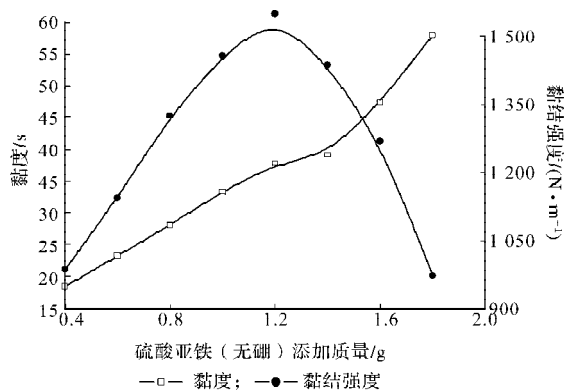


图4 无硼硫酸亚铁添加质量对胶黏剂黏度和黏结强度的影响

Fig. 4 The effect of different quantity of FeSO_4 (non-boron) on the performance of adhesive's viscosity and corrugated cardboard binding strength

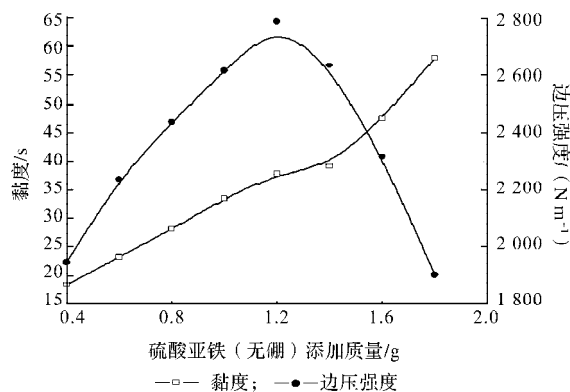


图5 无硼硫酸亚铁添加质量对胶黏剂黏度和边压强度的影响

Fig. 5 The effect of different quantity of FeSO_4 (non-boron) on the performance of starch adhesive's viscosity and corrugated cardboard edgewise crush resistance

由图3~5可知,刚开始时,淀粉胶黏剂的黏度和初黏度,及用该胶黏剂裱制的瓦楞纸板的黏结强度和边压强度都随硫酸亚铁添加质量的增加而逐渐增大;但当硫酸亚铁添加质量超过1.2 g时,胶黏剂的黏度继续增加,而初黏度、黏结强度和边压强度反而下降。这主要是因为碱性条件下,在硫酸亚铁、淀粉和水的混合液中加入强氧化剂 H_2O_2 后,亚铁离子迅速被氧化为铁离子,氧化生成的铁离子能与淀粉分子作用。铁离子与淀粉分子中的一 O^- 形成配位键时,铁离子能保持原有的电子构型不变,并利用原有的空轨道杂化形成4个 sp^3d^2 杂化轨道,由于淀粉分子大,链节长,空间阻力较大,铁离子与淀粉分子中的一 O^- 形成配位键,能容纳由4个 O^- 提供的4对孤对电子形成外轨道配位键,组成2个稳定的五元环结构,另外2个 sp^3d^2 杂

化轨道能与淀粉分子端头的 O^- 提供的孤对电子形成外轨型配位键,由于该配位键的形成,增加了淀粉胶黏剂的黏度和初黏度。随着硫酸亚铁添加质量的增加,分子间配位键增多,淀粉胶黏剂的黏度和初黏度增大,用胶黏剂裱制的瓦楞纸板的黏结强度和边压强度也增大^[7]。但是硫酸亚铁添加质量增加至1.2 g以上时,由于铁离子与淀粉分子形成的配位键增加较多,胶黏剂的黏度超过了最佳使用标准,使得胶黏剂对纸纤维的浸润性不好,导致初黏度、黏结强度和边压强度降低。实验结果表明:当硫酸亚铁添加质量为1.2 g时,胶黏剂的黏度为37.8 s,初黏度为98.0%,用该胶黏剂裱制的瓦楞纸板的黏结强度为1 548 N/m,边压强度为2 789 N/m,而加入硼砂的淀粉胶黏剂,实验测试其黏度为36.8 s,初黏度为99.0%,用该胶黏剂裱制的瓦楞纸板的黏结强度为1 562 N/m,边压强度为2 802 N/m,相比而言,未加硼砂的淀粉胶黏剂虽然黏结强度和边压强度有所下降,但是下降的幅度很小(黏结强度下降14 N,边压强度下降13 N),综合性能略有降低,但是由于以硫酸亚铁为交联剂,除掉了长期使用的有毒成分硼砂,胶黏剂性能稳定,在性能略有降低的情况下不失为一种较理想的淀粉胶黏剂,故 H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂的制备中,硫酸亚铁的最佳添加质量取1.2 g。

2.4 无机填料蒙脱石添加质量对胶黏剂性能的影响

按照 H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂的制备工艺,在步骤1)中加入1.2 g硫酸亚铁,在步骤2)中加入2.2 mL H_2O_2 ,在步骤3)中加入6.0 gNaOH,在步骤4)中分别加入不同质量的无机填料蒙脱石^[8],制备氧化淀粉胶黏剂,检测所制得胶黏剂的黏度和初黏度,并用该胶黏剂裱制瓦楞纸板,检测其黏结强度和边压强度,所得结果见图6~8。

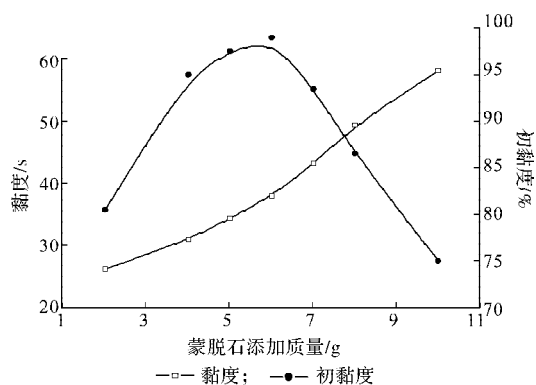


图6 蒙脱石添加质量对胶黏剂黏度和初黏度的影响
Fig. 6 The effect of different quantity of montmorillonite on the performance of starch adhesive's viscosity and early viscosity

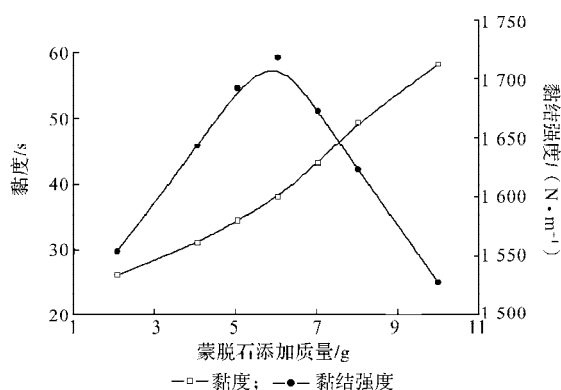


图7 蒙脱石添加质量对胶黏剂黏度和黏结强度的影响
Fig. 7 The effect of different quantity of montmorillonite on the performance of starch adhesive's viscosity and corrugated cardboard binding strength

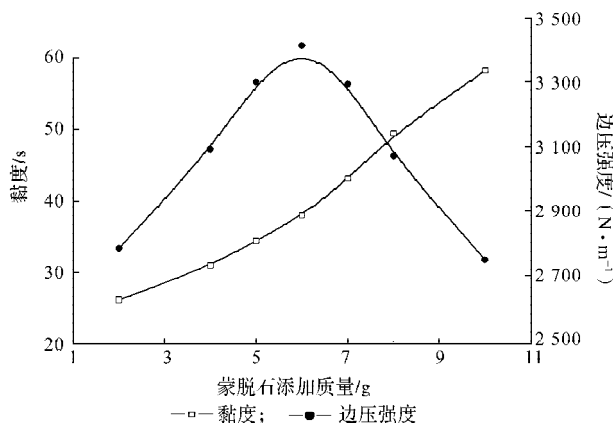


图8 蒙脱石添加质量对胶黏剂黏度和边压强度的影响
Fig. 8 The effect of different quantity of montmorillonite on the performance of starch adhesive's viscosity and corrugated cardboard edgewise crush resistance

由图6~8可知,初始阶段,随着无机填料蒙脱石添加质量的增加,胶黏剂的黏度和初黏度,及用该胶黏剂裱制的瓦楞纸板的黏结强度和边压强度都增大,但当蒙脱石的添加质量超过6.0 g时,胶黏剂的黏度继续增加,而初黏度、黏结强度和边压强度反而下降。这主要是因为蒙脱石是黏土类物质,由许多层状结构的小单元组成,在单元层之间的孔道中可容纳很多水分子,从而使淀粉胶黏剂中的水分子大大减少,使得胶黏剂的黏度增大很多,当淀粉胶黏剂裱制在瓦楞峰上时,胶黏剂中的一部分水将顺着蒙脱石的微孔蒸发出去,这样既提高了胶黏剂的干燥速度,又增加了瓦楞纸板的挺度和硬度,且可加速胶黏剂的成膜速度,缩短干燥时间。当蒙脱石的添加质量不断增加时,具有层状结构的蒙脱石可吸收淀粉胶黏剂中的水分子,使得淀粉胶黏剂的黏度越来越大,且蒙脱石中有大量的铁离子和铝离子等阳离子,铁离子

与淀粉分子中的一 O^- 作用, 形成配位键, 并能与纸纤维的极性基体通过配位键连接起来, 在胶与纸之间形成较强的化学键力, 当蒙脱石与淀粉胶黏剂同时渗入纸张表面的空隙中时, 固化后产生机械嵌合, 因而提高了瓦楞纸板的黏结强度和边压强度, 于是随着无机填料蒙脱石添加质量的增加, 淀粉胶黏剂的黏度和初黏度以及裱制的瓦楞纸板的黏结强度和边压强度都增大。但当蒙脱石的添加质量为 7.0 g 时, 淀粉胶黏剂的黏度为 43.2 s, 超过了其最佳使用范围 (30 ~ 40 s), 此时胶黏剂对被黏物的浸润性变差, 使得胶黏剂无法有效地渗入纸纤维中, 胶黏剂不能很好地黏合纸板, 致使初黏度和纸板的黏结强度、边压强度都下降。实验结果表明: 无机填料蒙脱石的添加质量为 6.0 g 时, 胶黏剂的黏度为 38.0 s, 初黏度为 99.0%, 用该胶裱制的瓦楞纸板的黏结强度为 1 718 N/m, 边压强度为 3 427 N/m, 故 H_2O_2 氧化胶黏剂的制备中, 蒙脱石的最佳添加质量取 6.0 g。

3 结论

1) 通过改变氧化淀粉胶黏剂各组分的用量, 进行条件实验, 结果表明: H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂的组分为淀粉、NaOH、水、 H_2O_2 和硫酸亚铁时, 所制作的胶黏剂性能达到了各项标准, 并节省了原料。在此组分的基础上加入无机填料蒙脱石, 能提高胶黏剂的干燥速度, 增加瓦楞纸板的挺度和硬度, 表明所制得的胶黏剂的性能更加优良。

2) H_2O_2 氧化淀粉胶黏剂中各组分的最佳配比为: $m(\text{淀粉}): m(\text{氢氧化钠}): m(\text{水}): m(\text{过氧化氢}): m(\text{硫酸亚铁}): m(\text{蒙脱石}) = 100: 12: 600: 4.4: 2.4: 12$, 在此条件下制得的氧化淀粉胶黏剂色泽好, 黏度适中, 属于环保型胶黏剂, 裱制的瓦楞纸板的黏结强度和边压强度较高, 干燥速度适宜。

3) 用硫酸亚铁作催化剂和交联剂, 不仅取代了长期以来的非环保型硼砂, 减少了氧化淀粉胶黏剂原料的种类, 而且降低了胶黏剂的成本。

4) 由于富含 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等阳离子的无机填料蒙脱石的使用, 使得大量的阳离子与氧化淀粉中的羟基、羧基等作用形成配合物, 从而提高了淀粉胶黏剂体系的稳定性, 延长了胶黏剂的贮存期, 解决了氧化淀粉

胶黏剂贮存期短的缺陷。

参考文献:

- [1] 陈镜波. 世界纸包装市场规模巨大[J]. 中国新包装, 2004, 47(4): 1-5.
Chen Jingbo. The Large Scale of Paper Market in the World [J]. Chinese New Package, 2004, 47(4): 1-5.
- [2] 刘喜生. 包装材料学[M]. 吉林: 吉林大学出版社, 2005: 41-62.
Liu Xisheng. Packaging Materials[M]. Jilin: Jilin University Press, 2005: 41-62.
- [3] 张毅, 张立武. 不同氧化条件下氧化马铃薯淀粉胶黏剂影响因素的研究[J]. 包装工程, 2008, 29(1): 18-20.
Zhang Yi, Zhang Liwu. Study of the Influencing Factors on the Performance of Oxidized Potato Starch Adhesives in Difference Oxidation Condition[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(1): 18-20.
- [4] 丁晓民. H_2O_2 氧化法冷制淀粉胶的生产工艺研究[J]. 黏接, 2008, 29(3): 26-27.
Ding Xiaomin. Studies of Production Process of Starch Adhesive Obtained by H_2O_2 -Oxidizing in Room Temperature [J]. Adhesion in China, 2008, 29(3): 26-27.
- [5] 白满英, 刘桂花. 粮食制品掺入硼砂的鉴别检验[J]. 中国食品, 2005(5): 30-37.
Bai Manying, Liu Guihua. Identification of Boron in Food Product[J]. China Food, 2005(5): 30-37.
- [6] 张钦发, 贺伦英, 曾仁侠, 等. 影响氧化淀粉胶黏剂黏度的因素的研究[J]. 包装工程, 2001, 22(1): 26.
Zhang Qinfa, He Lunying, Zeng Renxia, et al. Studied on Viscosity of Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2001, 22(1): 26.
- [7] 贺伦英, 李旭. 淀粉胶黏剂与瓦楞纸箱[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1993: 1-83.
He Lunying, Li Xu. Starch Adhesive and Corrugated Paper Box[M]. Changsha National University of Defense Technology Press, 1993: 1-83.
- [8] 王海荣, 汪小伟, 许培, 等. 玉米淀粉黏合剂制备工艺的优化研究[J]. 中国胶黏剂, 2003, 12(4): 55-59.
Wang Haitang, Wang Xiaowei, Xu Pei, et al. Optimum on the Preparation Technology of Corn Starch Adhesive[J]. China Adhesives, 2003, 12(4): 55-59.

(责任编辑: 廖友媛)