

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.03.001

快干耐水型氧化改性淀粉胶黏剂的研制

李 彭¹, 王小华²

(1. 中山火炬职业技术学院 包装印刷系, 广东 中山 528436; 2. 中山华力包装有限公司, 广东 中山 528400)

摘要: 针对目前企业纸板生产线用淀粉胶黏剂在雨季潮湿气候普遍存在的纸板偏软、干燥速度慢、黏合不良现象增多等问题, 以木薯淀粉为原料、过硫酸氢钾为氧化剂, 并添加复合填料和三聚氰胺甲醛树脂, 采用冷制法制备了一种快干耐水型的氧化改性淀粉胶黏剂。通过改性试验, 得出在淀粉中添加相当于其质量的0.3%的过硫酸氢钾, 5%的复合填料, 4%的三聚氰胺甲醛树脂时, 所制得的淀粉胶黏剂的性能较好。研究发现: 选用过硫酸氢钾为氧化剂, 不仅能弥补常用氧化剂的不足之处, 而且能缩短胶黏剂的生产周期; 通过复合填料和三聚氰胺甲醛树脂的改性, 不仅能提高瓦楞纸板的黏合强度和边压强度, 改善淀粉胶黏剂的干燥速度和胶黏抗水性, 而且能降低胶黏剂的生产成本。

关键词: 淀粉胶黏剂; 氧化剂; 黏合强度; 胶黏抗水性

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2012)03-0001-05

Study on Quick Dry Water Resistant Type Oxidation Modification Starch Adhesive

Li Peng¹, Wang Xiaohua²

(1. Department of Packaging and Printing, Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan Guangdong 528436, China;
2. Zhongshan Huali Packaging Co., Ltd, Zhongshan Guangdong 528400, China)

Abstract: There existing some problems in corrugated cardboard producing enterprises, such as the softening, slow drying and poor cohesion in rainy season and humid climate. Cassava starch was prepared as the raw material, while potassium monopersulfate was used as oxidant, with composite fillers and melamine formaldehyde resin added into it. A quick-drying, water resistant oxidized starch adhesive was prepared via cold method. Through the modification test, when the added material in starch is equivalent to the quality of 0.3% of potassium monopersulfate, 5% of the composite fillers, 4% of melamine formaldehyde resin, the performance of the starch adhesive proved better. And the result showed that with the potassium monopersulfate as oxidant, it could not only make up for the normal oxidant deficiencies, but also shorten the adhesive production cycle. After the modification of composite fillers and melamine formaldehyde resin, the bonding strength, edgewise crush resistance, drying rate of starch adhesive and adhesive water resistance of the corrugated cardboard were improved, with the production cost of adhesive reduced as well.

Key words: starch adhesive; oxidant; bonding strength; adhesive water resistance

0 引言

目前, 国内大多数瓦楞纸板生产企业都是自行

配制胶水, 其制作方法、配比、设备、原料各不相同, 品质也有所差别^[1]。据本课题组成员的调查, 在我国南方沿海地区, 3~6月份为雨季, 降水量偏多,

收稿日期: 2012-03-28

作者简介: 李 彭(1980-), 男, 湖南郴州人, 中山火炬职业技术学院讲师, 硕士, 主要从事瓦楞包装, 淀粉胶黏剂和食品货架寿命方面的教学与研究, E-mail: jehvy@163.com

气候潮湿,各厂家生产的纸板普遍存在偏软、干燥速度慢、黏合不良现象增多等问题。另外,制胶所用氧化剂也存在着一些问题,如其中的过氧化氢易分解,难于保存;次氯酸钠易分解生成有毒气体;高锰酸钾不仅成本较高,且其反应产物会使胶黏剂呈咖啡色,影响成品的外观质量等^[2-3]。

本研究小组针对以上的这些问题进行了分析,根据已有文献资料^[2,4],发现氧化剂过硫酸氢钾的选用,能弥补常用氧化剂如高锰酸钾、双氧水、次氯酸钠等的不足之处。因此,本文拟在胶黏剂研制过程中,选取过硫酸氢钾为氧化剂,并加入不同用量复合填料和三聚氰胺甲醛树脂对淀粉胶黏剂进行改性,制备了快干耐水性氧化改性淀粉胶黏剂。通过检测胶黏剂的黏度,以及对采用该胶黏剂制备的瓦楞纸板的黏合强度、边压强度和抗水性能等进行分析,最终确定该制备工艺的最佳配比。研究表明:所提出的改性淀粉胶黏剂制备工艺能够提高瓦楞纸板的黏合强度,缩短淀粉胶的干燥时间,增强胶黏剂的抗水性能,这为改善淀粉胶黏剂的质量提供了一条新的途径。

1 试验

1.1 原料、试剂与仪器

试验用主要原料与试剂:木薯淀粉,工业级,南宁市富庶淀粉有限责任公司;过硫酸氢钾,工业级,上海安而信化学有限公司;氢氧化钠,工业级,纯度为98%,铭科化工(中山)有限公司;硼砂,工业级,纯度为96%,中山市弘益化工有限公司;复合填料,工业级,自配;三聚氰胺甲醛树脂,工业级,济南乾来环保技术有限公司。

试验用主要仪器:涂-4粘度计,惠州市惠城区托利仪器经营部;电动搅拌机,JJ-1型,金坛顺华仪器有限公司;涂胶装置,自制,如图1所示。

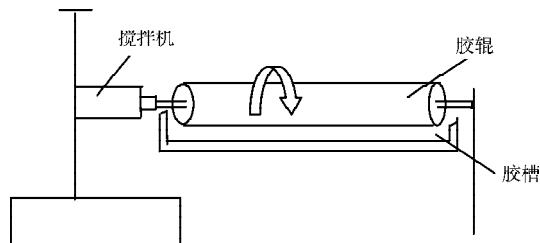


图1 自制涂胶装置

Fig. 1 Homemade glue device

1.2 改性淀粉胶黏剂的制备

改性淀粉胶黏剂的制备工艺如下:

1) 向1 000 mL烧杯中加入700 mL水;2) 用天平

称取200 g木薯淀粉,加入烧杯中搅拌成均匀的淀粉液;3) 将称好的过硫酸氢钾溶于20 mL水中,然后缓慢加入上述淀粉液中,搅拌15 min;4) 将6.5 g氢氧化钠溶于80 mL水中,缓慢加入上述氧化淀粉液中搅拌15 min;5) 加入复合填料和1 g硼砂,搅拌5 min,再加入配制好的三聚氰胺甲醛树脂溶液,搅拌至上机所需黏度,即得氧化淀粉胶黏剂。

1.3 性能测试

1) 纸板样品的制备

切取尺寸为75 mm × 75 mm正方形两层瓦楞纸板,通过涂胶装置将胶液均匀地涂在楞峰上,然后在160~180 °C温度下和一定压力下与面纸黏合。将黏合后的纸板置于室温下自然干燥,然后将其裁剪为75 mm × 20 mm的试验样品,分散放置在恒温恒湿(25 °C, 70%RH)的室内24 h,即得待测瓦楞纸板样品。

2) 指标的检测

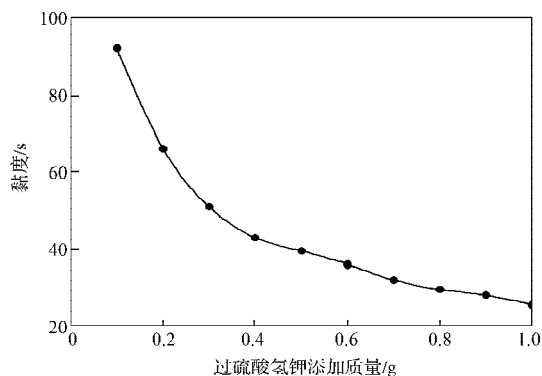
检测指标包含:胶黏剂黏度,瓦楞纸板的黏合强度、边压强度和胶黏抗水性。

胶黏剂黏度的测定,用涂-4粘度计和秒表进行检测,最佳上机黏度为30~40 s;黏合强度的测定按GB/T 6548—1998《瓦楞纸板粘合强度的测定法》中的操作要求进行,边压强度的检测按照GB/T 6546—1998《瓦楞纸板边压强度的测定法》中的操作要求进行,每个数据均测10次,取平均值;胶黏抗水性能的检测,按照GB/T 22873—2008《瓦楞纸板胶粘抗水性的测定(浸水法)》中的操作要求进行。

2 结果分析与讨论

2.1 氧化剂用量对胶黏剂性能的影响

按照1.2中的制备工艺流程,在试验过程中,固定氢氧化钠的用量、水比、硼砂的用量,且不添加复合填料和三聚氰胺甲醛树脂,研究添加不同质量过硫酸氢钾时所得胶黏剂黏度,瓦楞纸板的黏合强度、边压强度的变化情况,所得结果见图2。



a) 黏度

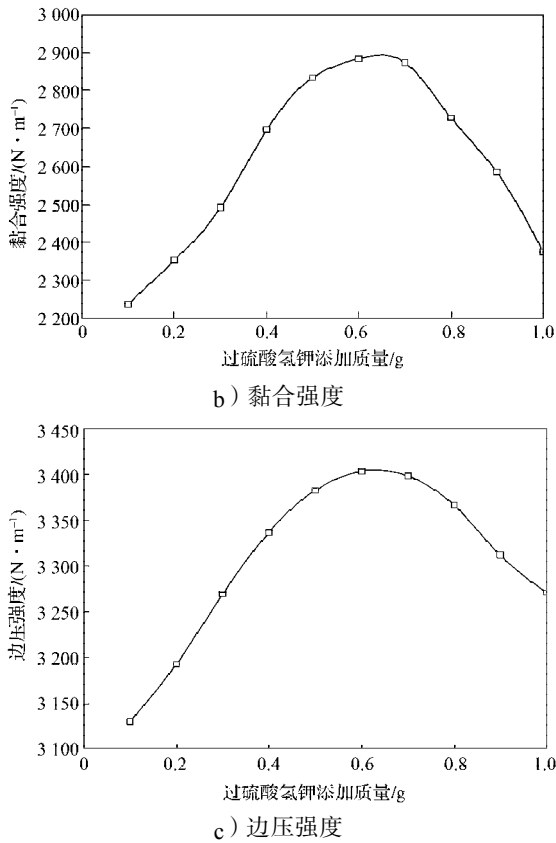


图2 过硫酸氢钾用量对胶黏剂和瓦楞纸板性能的影响
Fig. 2 The effect of the different quantity of potassium monopersulfate on the performance of adhesives and corrugated cardboard

从图2中可看出,随着氧化剂过硫酸氢钾用量的增加,胶黏剂的黏度下降。当过硫酸氢钾的添加质量为0~0.5 g范围内时,胶黏剂的黏度较大,且黏度下降速度较快,说明此时氧化剂用量太少,淀粉的氧化程度不够,淀粉分子中的糖甙键仅少量断裂,这种胶性能极不稳定,凝胶速度较快。

因胶黏剂中所含大分子数多,黏度高,与被黏物的浸润性较差,导致瓦楞纸板样品的黏合强度较低;过硫酸氢钾添加质量在0.5~0.8 g时,随着氧化剂用量增大,胶黏剂的黏度下降速度变慢,其值达到上机黏度指标(30~40 s),瓦楞纸板的黏合强度和边压强度较好,说明此时淀粉的氧化程度适宜。当过硫酸氢钾添加质量超过0.8 g后,黏度曲线继续下降,其数值小于上机黏度指标。此时,淀粉的断链裂解过度,导致胶液黏度降低,甚至失去应有的黏结能力。由于黏度小,胶黏剂与纸制品的浸润性较好,纸品表面的胶很容易渗透到纸纤维中去,使纤维表面的胶量变少,导致胶的黏合强度和边压强度变差。

根据试验中黏度对黏合强度和边压强度的影响,发现当过硫酸氢钾的添加质量取0.5~0.8 g时,所制得的胶黏剂的各项性能最好。过硫酸氢钾作为一种高

效氧化剂,弥补了常用氧化剂的不足之处,又因为其用量较少,从而降低了胶黏剂的生产成本,且生产周期缩短(约40 min),胶液稳定,贮存期较长,具有一定的实用性。故本研究在后续试验中取过硫酸氢钾的添加质量为0.6 g。

2.2 复合填料用量对胶黏剂性能的影响

试验用复合填料参照文献[5],由若干有机填料和无机填料复配而成。按1.2中的制胶工艺制备淀粉胶,再分别加入不同质量的复合填料与硼砂,混合,配制淀粉胶黏剂,测定淀粉胶黏剂的黏度;用胶黏剂制备瓦楞纸板,并检测纸板的黏合强度和边压强度,所得结果见图3。

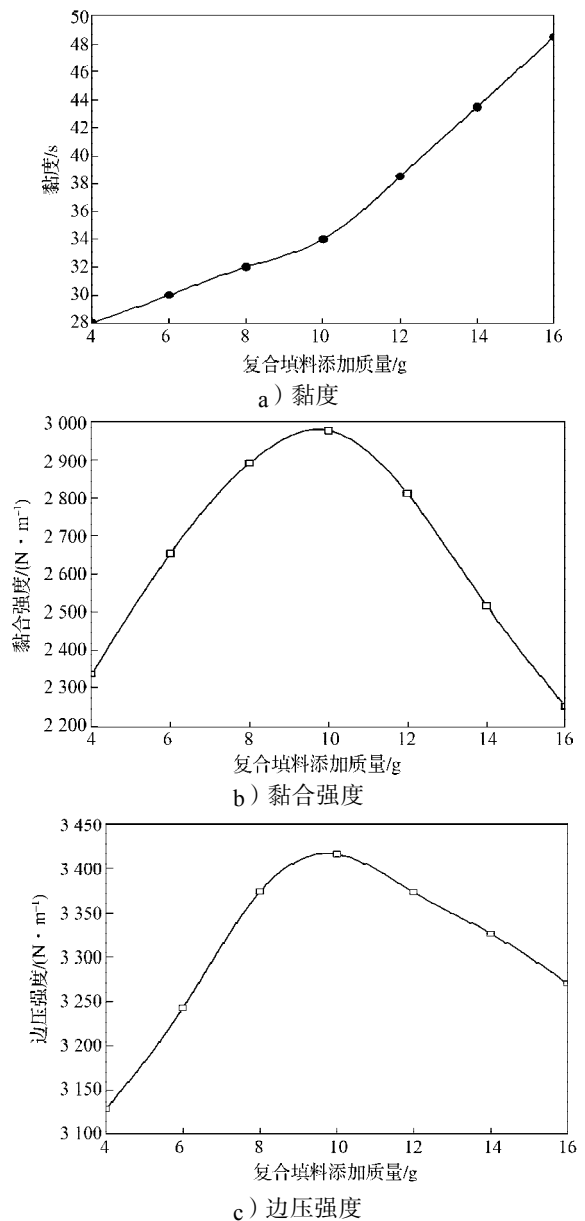


图3 复合填料用量对胶黏剂和瓦楞纸板性能的影响
Fig. 3 The effect of the different quantity of composite filling on the performance of adhesive and corrugated cardboard

从图3中可看出,随着复合填料用量的增加,胶黏剂的黏度、瓦楞纸板的黏合强度和边压强度增加;但复合填料添加质量超过10 g后,胶黏剂的黏度继续增加,而黏合强度和边压强度下降,这是由复合填料多种功能共同作用的结果。如有机填料中的部分基团可与淀粉的极性基团产生络合作用,还能与纸纤维极性基团通过配位键连接起来,在被黏物之间形成较强的化学键作用力;同时,其会渗入纸张表面的空隙中,固化后产生机械嵌合,因而能提高瓦楞纸板的黏合强度和边压强度。无机填料中的微小颗粒均匀地分布在胶液中,且有较大的比表面积和较强的吸附性能,能吸附带正电荷的电解质与带负电荷的纸纤维,既增加了胶的固含量,减少水分,提高胶黏剂的稳定性,还可有效地堵塞纸纤维表面的空隙,减低水分渗透率,从而提高胶黏剂的黏结力和干燥速度。另外,由于加入了复合填料,使得胶黏剂的制作成本下降;其pH值在7~10之间,比原来的胶液碱性更弱,腐蚀性更小。

当填料的添加量超过一定值(如14 g)时,胶黏剂的黏度(为43.5 s)超过其最佳使用范围(30~40 s),胶黏剂的黏度增大,对纸的浸润性不好,所以瓦楞纸板的黏合强度和边压强度降低。由此可知,复合填料的添加质量在10 g时,胶黏剂的黏度较适宜,纸板的黏合强度和边压强度较佳,故后续实验中取复合填料的最佳添加质量为10 g。

2.3 三聚氰胺甲醛树脂用量对胶黏剂性能的影响

2.3.1 树脂胶液的制备及其与材料性能的关系

称取一定量三聚氰胺甲醛树脂放置在烧杯中,缓慢加入少量水(二者的质量比为1:1)与之混合,用玻璃棒不停搅拌至液体呈乳白色,即得三聚氰胺甲醛树脂胶液。根据1.2中氧化淀粉胶黏剂的制备工艺,在主体淀粉胶液中加入10 g复合填料(平行做5个试验)制成淀粉胶黏剂,然后分别加入不同量的三聚氰胺甲醛树脂胶液,测定淀粉胶黏剂的黏度,并用胶黏剂制备瓦楞纸板,检测其黏合强度和边压强度,将处理后的数据平均值绘制成曲线,如图4所示。

由图4可看出:随着三聚氰胺甲醛树脂用量的增加,胶黏剂的黏度增大,而瓦楞纸板的黏合强度和边压强度均呈现出先增大后减小的变化趋势。这可能是因为三聚氰胺甲醛树脂能与淀粉胶黏剂交联成大的网状结构,该结构增加了淀粉胶黏剂的黏合强度和边压强度,同时也增强了其黏合抗水性能。但是若三聚氰胺甲醛树脂添加过量,会使得胶黏剂的流动性能降低,黏度超过使用范围,胶黏剂对纸表面的浸润性和渗透性能不好,故瓦楞纸板的黏合强

度和边压强度会降低。

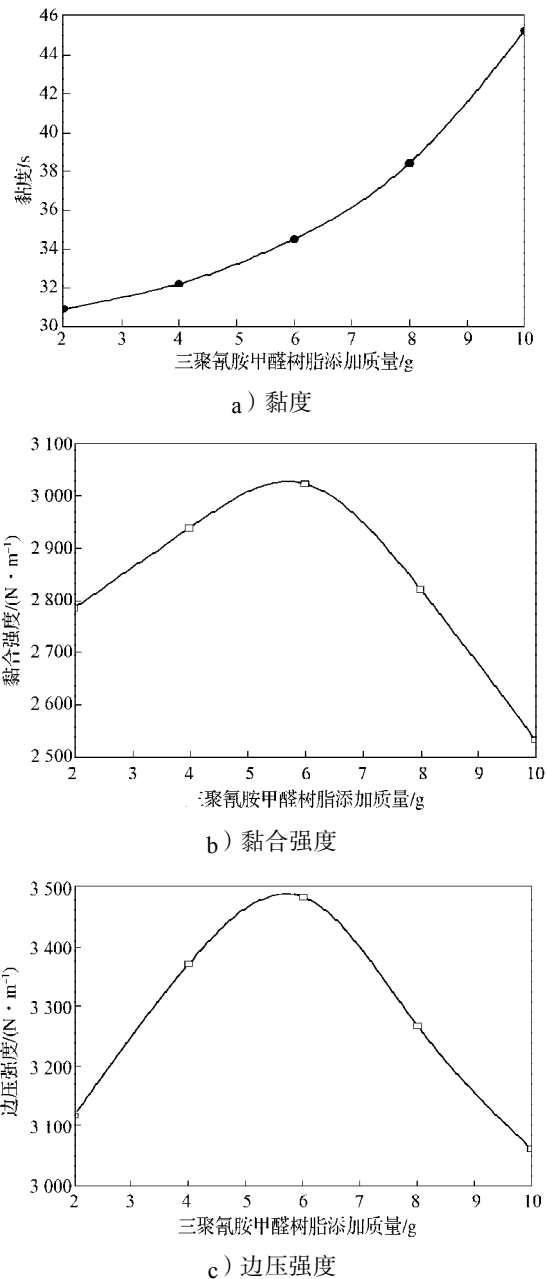


图4 三聚氰胺甲醛树脂用量对胶黏剂和瓦楞纸板性能的影响

Fig. 4 The effect of the different quantity of melamine formaldehyde resin on the performance of adhesive and corrugated cardboard

2.3.2 瓦楞纸板胶黏抗水试验

按GB/T 22873—2008标准操作进行,采用不同质量三聚氰胺甲醛树脂调配的胶黏剂制备瓦楞纸板,待其干燥后,将瓦楞纸板试样悬浮在水中,直到瓦楞芯纸与面纸自然分离,记录所用的时间即为胶黏抗水时间。

根据三聚氰胺甲醛树脂的不同添加质量,测得瓦楞纸板的抗水时间,具体见表1。

表 1 三聚氰胺甲醛树脂用量对胶黏抗水性的影响**Table 1 The effect of the different quantity of melamine formaldehyde resin on the performance of water resistance**

三聚氰胺甲醛树脂添加质量/g	0	2	4	6	8	10
抗水时间/h	0.1	10.6	22.3	35.2	38.7	36.5

由表 1 可知:三聚氰胺甲醛树脂添加质量的增加有利于瓦楞纸板抗水,但超过一定量后,胶黏剂的抗水性增强不明显,且会造成成本的提高。

综合考虑以上试验结果,确定当三聚氰胺甲醛树脂的添加质量为 8 g 时,不但淀粉的胶黏度较适宜,且由其制备的瓦楞纸板的黏合强度和边压强度均较大,胶黏剂的性能较稳定,同时胶黏抗水性也得到增强,改性的效果比较理想。

3 结论

1) 选用过硫酸氢钾为淀粉改性的氧化剂,不仅弥补了常用氧化剂的不足之处,并且缩短了胶黏剂的生产周期;

2) 复合填料的加入,增加了胶黏剂的固体物质含量,不仅提高了胶黏剂的稳定性,而且提高了胶黏剂的黏结力和干燥速度,减小了胶黏剂对纸板的腐蚀性,也减少了制胶成本;

3) 采用三聚氰胺甲醛树脂改性瓦楞纸板用淀粉胶,解决了长期以来瓦楞纸板易返潮和胶黏抗水性差的问题,使抗水时间从 0.1 h 提高到 35 h 以上。

4) 经试验证明:采用本研究中的工艺条件生产氧化改性淀粉胶黏剂,当过硫酸氢钾的添加质量为淀粉质量的 0.3%,复合填料添加质量为淀粉质量的 5%,三聚氰胺甲醛树脂添加质量为淀粉质量的 4% 时,所制得的淀粉胶黏剂的性能最好。

本文采用冷制法制备了氧化淀粉胶黏剂,经过对氧化剂、填料的选择和配方优化,以及加入三聚

氰胺甲醛树脂改性后,胶黏剂的黏度适宜,流动性能好,生产周期缩短,干燥速度较快,贮藏时间较长,制作成本较低;用其生产的瓦楞纸板具有黏合强度、边压强度较高,胶黏抗水性较强等特点,大大提高了瓦楞纸板的综合性能,解决了实际生产中的一些问题。

参考文献:

- [1] 张玉龙,王化银.淀粉胶粘剂[M].2版.北京:化学工业出版社,2008:32-39.
Zhang Yulong, Wang Huayin. Starch Adhesive[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 32-39.
- [2] 余东升,谢富春,张玉清.不同氧化剂对木薯淀粉胶黏剂性能的影响[J].粘接,2009,30(2):54-57.
Yu Dongsheng, Xie Fuchun, Zhang Yuqing. Effect of Different Oxidants on Properties of Prepared Corn Starch Adhesive[J]. Adhesion in China, 2009, 30(2): 54-57.
- [3] 刘奇龙,蔡佑星,贺伦英,等.过氧化氢氧化淀粉胶黏剂的研制[J].包装学报,2010,2(4):5-9.
Liu Qilong, Cai Youxing, He Lunying, et al. Study on Hydrogen Peroxide Oxidized Starch Adhesive[J]. Packaging Journal, 2010, 2(4): 5-9.
- [4] 石 岩,王久英.氧化淀粉胶粘剂添加助剂的研究[J].粘接,2006,27(5):24-25.
Shi Yan, Wang Jiuying. Study on Accessory Ingredients for Oxidized Starch Adhesive[J]. Adhesion in China, 2006, 27(5): 24-25.
- [5] 刘奇龙.耐水增强KMnO₄氧化淀粉粘合剂的研制[J].包装工程,2010,31(11):63-66.
Liu Qilong. Development of Water Resistant Enhanced KMnO₄ Oxidized Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(11): 63-66.

(责任编辑:廖友媛)