

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



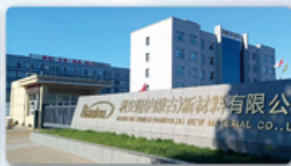
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

## 全球认证



## 全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



# 交联共聚高强淀粉胶黏剂的制备与性能

刘影<sup>1</sup>, 孟丽丹<sup>2</sup>, 郑友苗<sup>3</sup>, 熊雨婷<sup>1</sup>, 方志<sup>1</sup>, 童东绅<sup>1\*</sup>

[1. 浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310032; 2. 佩蒂智创(杭州)宠物科技有限公司, 浙江 杭州 311251; 3. 国家林业和草原局竹子研究开发中心, 浙江 杭州 310032]

**摘要:** 以经氧化处理的天然玉米淀粉 (OSt) 为原料、衣康酸 (IA) 为接枝单体、过硫酸铵 (APS) 和 NaHSO<sub>3</sub> 为氧化还原体系、聚乙烯亚胺 (PEI) 和硼砂 (Borax) 为复合交联剂, 制备了交联共聚高强淀粉胶黏剂 (OSt-IA-PEI/Borax)。采用 FTIR、SEM 和 TGA 对材料进行了结构表征和性能测试。通过黏度和剪切强度测定、耐水性测试, 考察了 APS 和 IA 用量、 $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})$ 、 $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$ 、复合交联剂 PEI/Borax 用量对淀粉胶黏剂性能的影响。结果表明, OSt-IA-PEI/Borax 胶膜表面平整、均一, 热稳定性明显提升。OSt-IA-PEI/Borax 最佳合成工艺条件为: APS 和 IA 用量分别为氧化淀粉质量的 1.2% 和 10.0%、 $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})=2 : 3$ 、复合交联剂 PEI/Borax 用量为氧化淀粉质量的 3.0%、 $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})=3 : 1$ 。在该条件下制备的胶黏剂剪切强度可达 8.92 MPa, 在(60±3) °C 热水中的耐水时间为 3.5 h。与未添加复合交联剂相比, 采用复合交联剂 PEI/Borax 交联并接枝 IA 共聚改性淀粉可以有效提升其黏结强度 (59.0%) 和耐水性能 (75.0%)。

**关键词:** 胶黏剂; 交联共聚; 剪切强度; 耐水性; 淀粉化学品

**中图分类号:** TQ432.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 08-1823-08

## Preparation and properties of crosslinked and copolymerized high-strength starch-based adhesive

LIU Ying<sup>1</sup>, MENG Lidan<sup>2</sup>, ZHENG Youmiao<sup>3</sup>, XIONG Yuting<sup>1</sup>, FNAG Zhi<sup>1</sup>, TONG Dongshen<sup>1\*</sup>

[1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China; 2. Peidi Zhichuang (Hangzhou) Pet Technology Co., Ltd., Hangzhou 311251, Zhejiang, China; 3. China National Bamboo Research Center, Hangzhou 310032, Zhejiang, China]

**Abstract:** A crosslinked and copolymerized high-strength starch adhesive (OSt-IA-PEI/Borax) was synthesized using oxidized natural corn starch (OSt) as raw material, itaconic acid (IA) as grafting monomer, ammonium persulfate (APS) and NaHSO<sub>3</sub> as redox system, and polyethyleneimine (PEI) as well as borax as composite crosslinking agent. The adhesive obtained was then characterized by FTIR, SEM and TGA. The effects of APS and IA dosage,  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})$ ,  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$ , and composite crosslinking agent PEI/Borax dosage on the adhesive's properties were analyzed by viscosity, shear strength, and water resistance tests. The results demonstrated that the OSt-IA-PEI/Borax film showed a flat and uniform surface, with the thermal stability obviously improved. The crosslinking through agent PEI/Borax and the copolymerization *via* IA grafting effectively improved the bonding strength by 59.0% and water resistance by 75.0%. Under the optimal synthesis conditions of APS and IA dosage being 1.2% and 10.0% of oxidized starch mass, respectively,  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})=2 : 3$ , composite crosslinking agent PEI/Borax dosage being 3.0% of oxidized starch mass, the adhesive OSt-IA-PEI/Borax achieved a shear strength of 8.92 MPa and a water resistance duration of 3.5 h at (60±3) °C.

**Key words:** adhesives; cross-linking and copolymerization; shear strength; water resistance; starch chemicals

收稿日期: 2024-08-15; 定用日期: 2024-09-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240640

基金项目: 浙江省“151”人才工程资助项目 (Z881010003)

作者简介: 刘影 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 906819423@qq.com。联系人: 童东绅 (1980—), 男, 博士, 副教授, E-mail: tds@zjut.edu.cn。

传统的木材胶黏剂主要是甲醛基胶黏剂,在生产和使用过程中存在因甲醛释放造成的污染环境及危害健康等问题<sup>[1-4]</sup>。因此,在全球“碳达峰”和“碳中和”的背景下,开发新型的生物基胶黏剂替代传统醛基胶黏剂已成为人们关注的焦点。目前,木质素、蛋白质、纤维素等生物基胶黏剂得到广泛的研究<sup>[5-7]</sup>。

淀粉是自然界中仅次于纤维素的第二丰富的碳水化合物<sup>[8-9]</sup>。淀粉是由可成糊的支链淀粉和促使发生胶凝作用的直链淀粉两部分组成,可用来制备淀粉基胶黏剂。淀粉胶黏剂的黏合能力基于氢键,而氢键的作用力显著弱于化学键,因此,淀粉胶黏剂的黏结强度较弱;另外,淀粉分子中含有大量的羟基,其亲水性较强,导致淀粉胶黏剂耐水性很差。因此,使用天然淀粉制备黏结强度高、耐水性好的淀粉基木材胶黏剂十分具有挑战性<sup>[10-12]</sup>。为了实现上述目标,通常使用物理和化学改性技术来改善淀粉自身的缺陷,如淀粉糊化<sup>[13]</sup>、淀粉乳化<sup>[14]</sup>、硅烷偶联剂接枝改性淀粉<sup>[15]</sup>、聚乙烯醇复合改性淀粉<sup>[16]</sup>等。然而,这些方法制备的淀粉胶黏剂,在应用中仍然存在黏结强度不够、耐水性不佳等问题。采用交联剂,如 6-甲氧基甲基三聚氰胺<sup>[17]</sup>、戊二醛<sup>[18]</sup>等与淀粉分子上的羟基发生交联作用,可明显改善淀粉胶黏剂的黏结强度。此外,通过与引发剂作用生成淀粉自由基,然后与烯炔类单体,如硅烷偶联剂<sup>[19]</sup>、聚丙烯乙酸酯<sup>[20]</sup>中的 C=C 键发生聚合反应,可以将单体接枝到淀粉分子上,从而提升淀粉胶黏剂的内聚力和耐水性。

本文拟以天然玉米淀粉(St)为原料,衣康酸(IA)为接枝单体,十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂,过硫酸铵(APS)-亚硫酸氢钠(NaHSO<sub>3</sub>)为氧化还原体系,将 IA 接枝到经氧化处理后的氧化淀粉(OS<sub>t</sub>)上,并进一步以聚乙烯亚胺(PEI)和硼砂(Borax)作为复合交联剂接枝交联改性 OS<sub>t</sub>,制备交联共聚高强淀粉胶黏剂(OS<sub>t</sub>-IA-PEI/Borax)。以期为使用天然淀粉制备黏结强度高、耐水性好的淀粉基木材胶黏剂提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

St,合肥雪公胶黏剂科技有限公司;IA,上海麦克林生化科技股份有限公司;PEI(质量分数 50%),Borax,上海凇恩科技发展有限公司;硫代

硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),杭州萧山化学试剂厂;硫酸镍、NaHSO<sub>3</sub>、过氧化氢(质量分数 30%),国药集团化学试剂有限公司;APS、SDS,上海阿拉丁试剂有限公司。以上试剂均为 AR。

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;SU8100 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;TGA/DSC 1/1600 型高温热重分析仪(TGA),瑞士 Mettler Toledo 公司。

### 1.2 胶黏剂制备

#### 1.2.1 OS<sub>t</sub> 制备

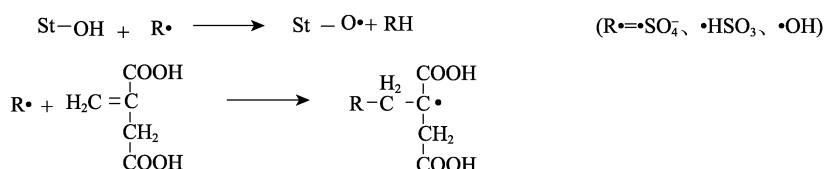
首先,将 0.3 g 硫酸镍溶于 60 mL 去离子水中,加入 30 g St,搅拌至 St 完全分散,得到淀粉乳液;然后,用 NaOH 水溶液(质量分数 20%,下同)调节淀粉乳液 pH 至 9~10,加入 2.4 g 过氧化氢进行氧化反应 70 min,期间滴加 NaOH 水溶液使体系 pH 保持在 9~10;氧化处理结束后,加入 15 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水溶液(质量分数 10%)终止氧化;用盐酸(质量分数 10%,下同)调节反应体系的 pH=7;最后,将所得的 OS<sub>t</sub> 乳液经离心、水洗,于 80 °C 恒温干燥箱中烘干至恒重,再经研磨、过 200 目筛,得到白色粉末 OS<sub>t</sub>,封存备用。

#### 1.2.2 接枝改性 OS<sub>t</sub> 胶黏剂制备

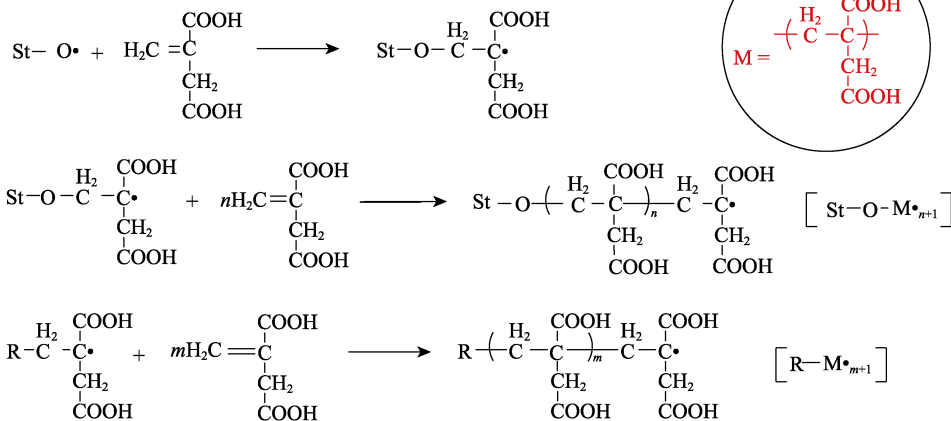
首先,将 0.6 g 的 SDS 溶于 20 mL 去离子水中,再加入用量 10.0% (以 OS<sub>t</sub> 质量计,下同)的 IA 搅拌至完全溶解,得到 IA/SDS 混合溶液;然后,称取 30 g OS<sub>t</sub>,加入 60 mL 去离子水配制成 OS<sub>t</sub> 乳液,用盐酸调节 pH=4;将用量 1.2% 的 APS 和 0.8% 的 NaHSO<sub>3</sub> (均以 OS<sub>t</sub> 质量计,下同),保持  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS}) = 2 : 3$ ,加入到 10 mL 去离子水中溶解后,作为引发剂,加入到配好的 OS<sub>t</sub> 乳液中,预引发 10 min。之后,将 IA/SDS 混合溶液滴加至上述预引发溶液中,升温到 50 °C,接枝共聚 2.5 h 后,得到接枝共聚氧化淀粉 OS<sub>t</sub>-IA 乳液。

首先,按 Borax 和 PEI 用量(以 OS<sub>t</sub> 质量计,下同)为 3.0%,保持  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax}) = 3 : 1$ ,称取后将两者溶于 20 mL 去离子水中,搅拌至完全溶解,得到复合交联剂溶液。然后,在 85 °C 下,将复合交联剂溶液加入到 OS<sub>t</sub>-IA 乳液中,于 30 min 内滴加完毕,并继续反应 30 min;反应结束后,冷却至室温,得到交联共聚胶黏剂 OS<sub>t</sub>-IA-PEI/Borax。其制备过程如下所示。

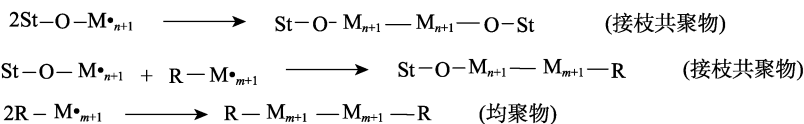
(1) 链引发:



(2) 链增长:



(3) 链终止:



### 1.3 结构表征

#### 1.3.1 FTIR 测试

采用 KBr 压片法, 波数范围 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。

#### 1.3.2 SEM 测试

将 OSt-IA 和 OSt-IA-PEI/Borax 胶黏剂涂在表面上, 在 60  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 12 h 后, 将得到厚度为 0.1 mm 的胶膜在 SEM 下观测。低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20  $\mu\text{A}$ , 电子加速电压 15.0 kV。

#### 1.3.3 TGA 测试

将样品在 60  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 12 h 后过 200 目筛, 取 5~10 mg 样品于小坩锅中, 通过设定的程序进行测试。N<sub>2</sub> 气氛, 流速 50 mL/min, 初始温度 30  $^{\circ}\text{C}$ , 以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至 600  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.4 性能测试

#### 1.4.1 黏度测试

根据 GB/T 2794—2013《胶黏剂黏度的测定 单圆筒旋转黏度计法》进行测试。选用 3 号转子, 转速 60 r/min, 记录 1 min 后示数, 读数在最大量程的 20%~90% 之间时即为有效数据, 每个样品重复测试, 直至两次测定结果相差 3% 内即为合格, 取两次测定值的算数平均值为待测样品的黏度。

#### 1.4.2 剪切强度测试

根据 GB/T 17517—1998《胶黏剂压缩剪切强度试验方法 木材与木材》进行测试。以桦木为基材, 试样为中间涂有胶黏剂的两个平行木块的单搭接结构 (图 1), 使用推拉力机在试样的搭接面上施加纵向的压缩剪切力, 记录试样所能承受的最大负荷。

#### 1.4.3 耐水性测试

取两块 30 mm×25 mm×10 mm 的桦木块, 直接

将 30 mm×25 mm 的一面相互粘接, 然后保持 0.4 kPa 压力于 25  $^{\circ}\text{C}$  干燥 48 h 后, 再撤掉压力于 25  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 24 h, 以确保完全干燥。将制备好的待测样浸没于 (60±3)  $^{\circ}\text{C}$  的水浴中, 每 15 min 观察一次是否开胶, 记录开胶时间。

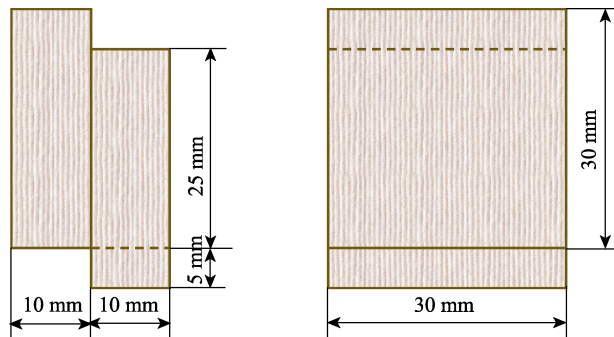


图 1 单搭接试样结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of structure of single lap specimen

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征和测试分析

#### 2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 OSt-IA 和 OSt 的 FTIR 谱图。

从图 2 可以看出, 3289  $\text{cm}^{-1}$  处为葡萄糖单元所含有 O—H 的伸缩振动吸收峰, 2927  $\text{cm}^{-1}$  处为淀粉分子中亚甲基 C—H 键的不对称伸缩振动吸收峰, 1454 和 1367  $\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基 C—H 键的弯曲振动吸收峰, 1334 和 1200  $\text{cm}^{-1}$  处分别为 C—O—H 基团和 C—C—H 基团的变形振动峰, 1635  $\text{cm}^{-1}$  处为吸附水 H—O—H 的弯曲振动峰, 1150 和 1078  $\text{cm}^{-1}$  处为来自于淀粉中 C—O 键的伸缩振动峰、C—C 键

和 O—H 键的弯曲振动以及糖苷 C—O—C 键的伸缩振动的叠加吸收峰, 995  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—OH 的拉伸振动吸收峰, 859 和 763  $\text{cm}^{-1}$  处为 —CH 或 —CH<sub>2</sub> 的弯曲振动以及 —CH<sub>2</sub> 的摇摆振动吸收峰<sup>[21]</sup>。对比 OSt-IA 和 OSt 的 FTIR 谱图可以发现, OSt 经过 IA 接枝改性后, 吸收峰变化不大。1715  $\text{cm}^{-1}$  处对应于 C=O 键的伸缩振动吸收峰有所增强, 这是因为, IA 分子上有羧基基团, 接枝到 OSt 上后使 C=O 键吸收峰增强, 表明 IA 成功地接枝到淀粉上<sup>[22]</sup>。相比于 OSt, OSt-IA 的 C=O 键吸收峰向低波数偏移。这可能是由于羧基含量增大后, 羧基中的 C=O 键与淀粉分子中的羟基之间形成了氢键, 从而导致峰的偏移<sup>[23]</sup>。

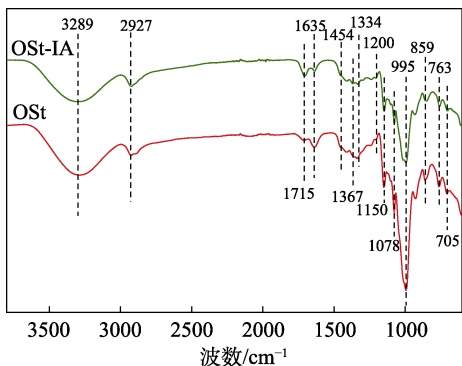


图 2 OSt 和 OSt-IA 的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of OSt and OSt-IA

2.1.2 SEM 分析

图 3 为最佳条件比例下制备的 OSt-IA 膜和 OSt-IA-PEI/Borax 胶膜的 SEM 图。

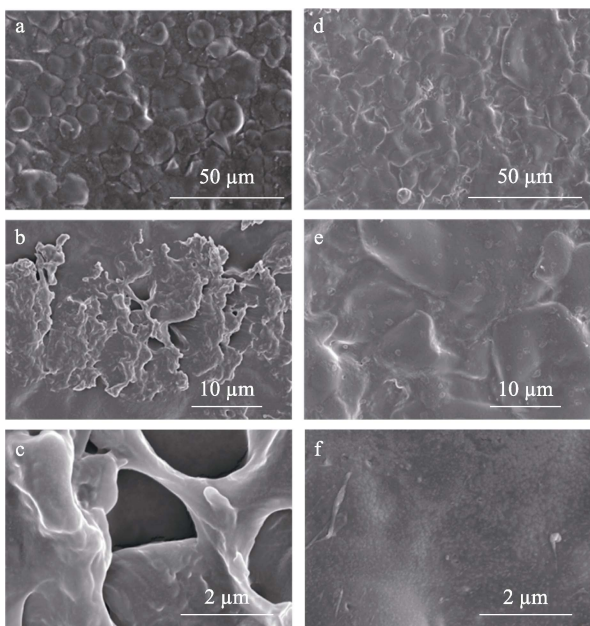


图 3 OSt-IA 膜 (a~c) 和 OSt-IA-PEI/Borax 胶膜 (d~f) 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of OSt-IA film (a~c) and OSt-IA-PEI/Borax adhesive film (d~f) at different magnifications

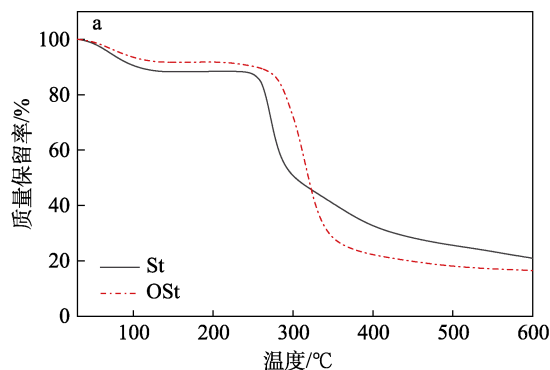
从图 3 可以看出, OSt-IA 胶膜表面较为粗糙 (图 3a~c), 这表明胶膜出现了微相分离现象, 淀粉周围存在较大的接枝共聚物, 且能均匀地分散在体系中<sup>[24]</sup>。OSt-IA-PEI/Borax 胶膜的表面平整度有所提升 (图 3d~f), 微相分离现象减少, 说明交联后提升了淀粉胶黏剂组分的相容性, 并限制了接枝淀粉和共聚物的相分离<sup>[25]</sup>。此外, OSt-IA-PEI/Borax 胶膜表面上并没有出现裂纹以及凸触, 胶膜表面较为光滑。这是因为, 交联剂 PEI 和 Borax 成功地发挥了交联作用, 将淀粉分子的羟基和羧基成功结合, 导致胶黏剂整体更加致密。

2.1.3 TGA 分析

图 4 为 St、OSt、OSt-IA 和最佳条件比例下制备的 OSt-IA-PEI/Borax 的 TGA 测试结果。

从图 4a 可以看出, St 和 OSt 的失重主要分为两个温度区间: 第 1 个区间为 40~120  $^{\circ}\text{C}$ , 此阶段的失重主要是由于 St 和 OSt 中自由水的挥发; 第 2 个区间为 240~400  $^{\circ}\text{C}$ , 此阶段主要是由于 St 和 OSt 分子的分解, 两者在此温度区间都达到最大失重速率<sup>[26]</sup>。从图 4b 可以看出, St 在 272.5  $^{\circ}\text{C}$  下达到最大分解速率, 而 OSt 最大分解速率温度有所增加, 达到了 315.2  $^{\circ}\text{C}$ , 说明 St 经过氧化后, 热稳定性有所提升。

从图 4c 和 d 可以看出, OSt-IA 与 OSt-IA-PEI/Borax 显示相似的 TGA 曲线, 但是相比之下 OSt-IA-PEI/Borax 曲线向高温方向偏移 (图 4c); 结合二者的 DTG 曲线可以发现, OSt-IA 的最大分解速率温度为 301.5  $^{\circ}\text{C}$ , 而 OSt-IA-PEI/Borax 的最大分解温度有所提升, 达到了 312.6  $^{\circ}\text{C}$  (图 4d)。说明经过 PEI 与 Borax 交联后, 其热稳定性有所提升。这说明 OSt 经过接枝共聚改性后, 形成了更为致密、稳定的结构。OSt-IA (图 4c) 和 OSt (图 4a) 的 TGA 结果显示, OSt-IA 总失重率为 68.69%, OSt 总失重率为 74.70%, 表明接枝改性后的 OSt 成炭率更高, 这说明羧基对成炭有催化作用<sup>[27]</sup>。TGA 结果进一步说明, PEI 和 Borax 的交联可提升复合材料的热稳定性。



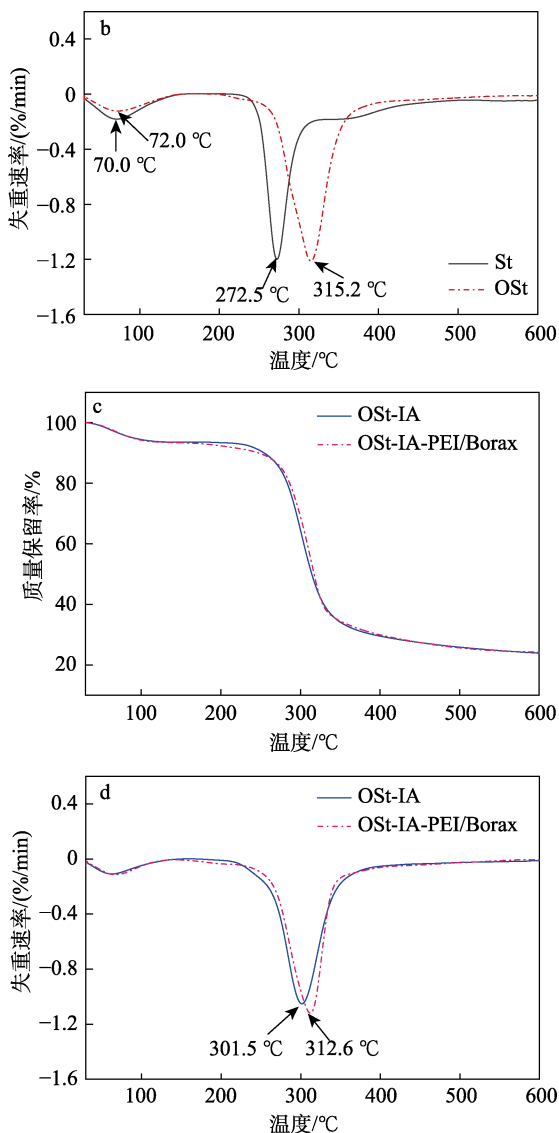


图 4 St 和 OSt 的 TGA (a) 和 DTG 曲线 (b); OSt-IA 和 OSt-IA-PEI/Borax 的 TGA (c) 和 DTG 曲线 (d)  
Fig. 4 TGA (a) and DTG (b) curves of St and OSt; TGA (c) and DTG (d) curves of OSt-IA and OSt-IA-PEI/Borax

## 2.2 胶黏剂制备因素考察结果分析

### 2.2.1 NaHSO<sub>3</sub> 和 APS 质量比的影响

按 1.2 节步骤, 在 IA 用量为 10.0%, APS 用量为 1.2% 的条件下, 考察  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})$  对 OSt-IA 胶黏剂黏度和剪切强度的影响, 结果见图 5。

从图 5 可以看出, 随着  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})$  的减小, OSt-IA 胶黏剂的黏度和剪切强度都呈现先增大后减小的趋势; 当  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})=2 : 3$  时, 黏度最大, 为 2311 mPa·s, 剪切强度最大, 为 5.55 MPa, 较实验得出的纯淀粉 (1050 mPa·s, 0.90 MPa) 和 OSt (1286 mPa·s, 1.80 MPa) 的黏度和剪切强度有明显提升。这是因为,  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})$  较大时, 还原剂 NaHSO<sub>3</sub> 虽然能充分与 APS 发生反应, 引发大量自由基, 但是亚硫酸根离子会和产生的自由基反应而使其损耗, 因此接枝反应进行程度较低, 胶

黏剂的黏度和剪切强度也较低。随着  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})$  减小, APS 占比增加, 产生的自由基逐渐增多, 接枝反应得以顺利进行, 改性单体 IA 不断接枝到淀粉分子上, 使淀粉相对分子质量增加, 聚合度增大, 黏度变大。同时, 接枝到淀粉分子上的 IA 不仅增加了淀粉胶黏剂的内聚力, 还提供了大量的极性羧基基团, 使淀粉胶黏剂与木材之间结合力更强, 从而大幅度提升其剪切强度。随着  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})$  进一步减小, 过少的 NaHSO<sub>3</sub> 并不能使 APS 充分产生自由基, 低含量的自由基使接枝反应受到影响, 接枝到淀粉分子上的单体变少, 胶黏剂的黏度以及剪切强度便开始下降。因此, 较佳的  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})=2 : 3$ 。

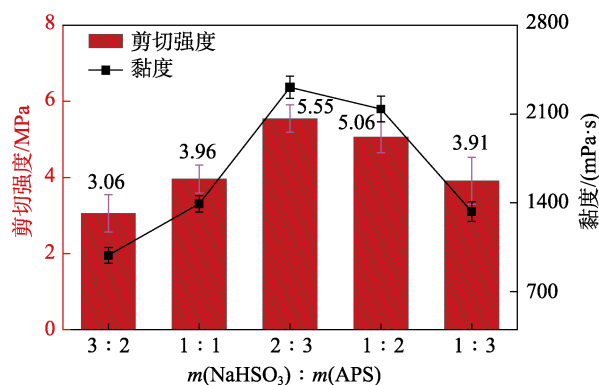


图 5  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})$  对胶黏剂的黏度和剪切强度的影响

Fig. 5 Effect of  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})$  on viscosity and shear strength of adhesive

### 2.2.2 APS 用量的影响

按 1.2 节步骤, 在 IA 用量为 10.0%、 $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS})=2 : 3$  的条件下, 考察 APS 用量对 OSt-IA 胶黏剂黏度和剪切强度的影响, 结果见图 6。

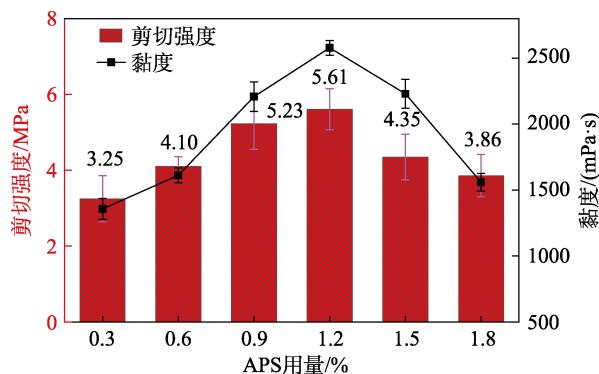


图 6 APS 用量对胶黏剂的黏度和剪切强度的影响  
Fig. 6 Effect of APS dosage on viscosity and shear strength of adhesive

从图 6 可以看出, 随着 APS 用量的增加, 胶黏剂的黏度及剪切强度都呈现先增加后减小的趋势,

当 APS 用量为 1.2% 时,剪切强度最大,为 5.61 MPa。这是因为, APS 用量较少时,氧化还原反应引发的初级自由基含量较低,接枝率较低;随着 APS 用量的增加,初级自由基含量随之增加,有更多的 IA 接枝到淀粉分子上,淀粉相对分子质量的增加导致所制备的胶黏剂黏度和内聚力的增加,同时极性羧基基团的加入也提升了胶黏剂的剪切强度;随着 APS 用量的进一步提高,氧化剂和还原剂产生的高浓度自由基虽然引发接枝反应的速率更快,但也提升了链终止反应的速率。因此,较佳的 APS 用量为 1.2%。

2.2.3 IA 用量的影响

接枝改性 OS<sub>t</sub> 胶黏剂性能提升主要取决于所接枝的改性单体,单体上所具有的某些官能团可以使接枝淀粉获得特定性能的提升。按 1.2 节步骤,在 APS 用量为 1.2%、 $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS}) = 2 : 3$  的条件下,考察 IA 用量对 OS<sub>t</sub>-IA 胶黏剂的黏度和剪切强度的影响,结果见图 7。

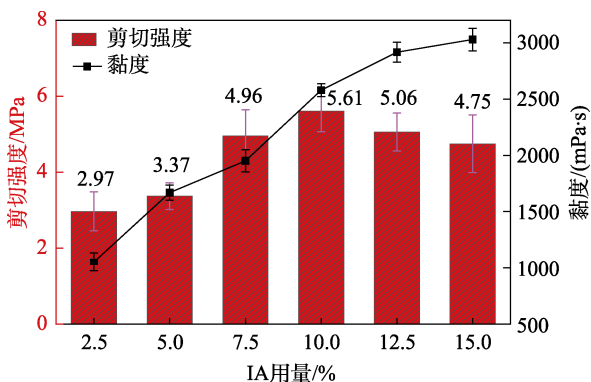


图 7 IA 用量对胶黏剂的黏度和剪切强度的影响  
Fig. 7 Effect of IA dosage on viscosity and shear strength of adhesive

从图 7 可以看出,随着 IA 用量的提升,胶黏剂黏度呈现上升的趋势,胶黏剂的剪切强度呈现先增加后减小的趋势。当 IA 用量为 10.0% 时,黏度增加到 2579 mPa·s,剪切强度最大,为 5.61 MPa。这是因为,随着 IA 用量的增加,更多单体接枝到淀粉上,淀粉相对分子质量变大,黏度和剪切强度都得到提升。当 IA 用量超过一定值后,自由基与单体碰撞概率随之增加,均聚反应比共聚反应更易发生,生成的均聚物虽然也对胶黏剂性能有一定提升作用,但远不如接枝共聚物,因为均聚物通常是线型的,而接枝共聚物会形成更结实、紧密的网状结构,导致黏度提升、剪切强度下降的现象。因此,较佳的 IA 用量为 10.0%。

已有研究<sup>[28-30]</sup>表明, IA 用量对接枝改性 OS<sub>t</sub> 胶黏剂的耐水性也会有一定的增强。按 1.2 节步骤,在 APS 用量为 1.2%、 $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS}) = 2 : 3$  的条件下,考察 IA 用量对 OS<sub>t</sub>-IA 胶黏剂耐水性的影响,结果见图 8。

影响,结果见图 8。

从图 8 可以看出,随着 IA 用量 (0~15.0%) 的增加,胶黏剂的耐水时间呈现先升后降的趋势。当 IA 用量为 10.0% 时,胶黏剂耐水时间最长,为 2 h,比未添加 IA 的胶黏剂耐水时长 (0.2 h) 提升了 9 倍。这是因为, IA 接枝到淀粉上后,淀粉分子之间的连接更为紧密,水分子受空间位阻作用,更加难以进入胶黏剂内部,因此,提升了胶黏剂的耐水性能。

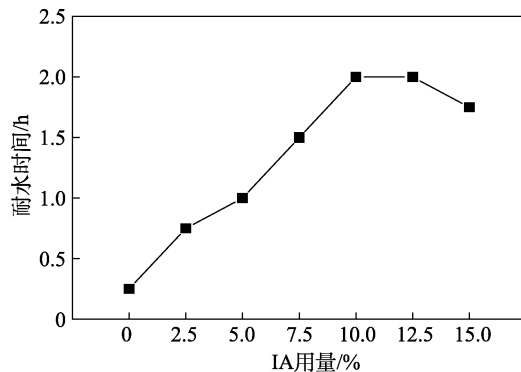


图 8 IA 用量对胶黏剂耐水性的影响  
Fig. 8 Effect of IA dosage on water resistance of adhesive

2.2.4  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$  的影响

按 1.2 节步骤,在 APS 用量为 1.2%、 $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS}) = 2 : 3$ 、IA 用量为 10.0% 的条件下,考察  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$  对 OS<sub>t</sub>-IA-PEI/Borax 胶黏剂黏度、剪切强度和耐水性的影响,结果见图 9、10。

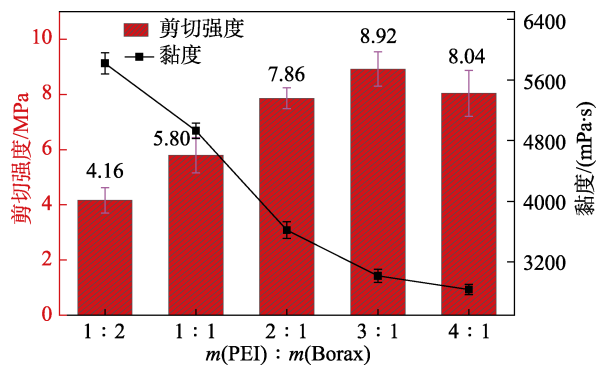


图 9  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$  对胶黏剂黏度、剪切强度的影响  
Fig. 9 Effect of  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$  on viscosity and shear strength of adhesive

从图 9 可以看出,随着  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$  (1 : 2~4 : 1) 的增加,胶黏剂的黏度大幅下降,从 5819 mPa·s 降到 2837 mPa·s。这是因为,相比 PEI, Borax 对胶黏剂黏度影响更大,随着  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$  的增大,虽然 PEI 含量增加,但 Borax 含量下降,导致胶黏剂黏度下降。随着  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$  (1 : 2~4 : 1) 的增加,胶黏剂的剪切强度呈现先增后减的趋势,当  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax}) = 3 : 1$  时,胶黏剂剪切强度达

到最大, 为 8.92 MPa。相较于未添加 PEI、Borax 胶黏剂的剪切强度 (5.61 MPa) 提高了 59.0%。这可能是因为, 随着胶黏剂黏度的下降, 其流动性更好, 浸润能力更强, 从而提升了剪切强度。因此, 较佳  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax}) = 3 : 1$ 。

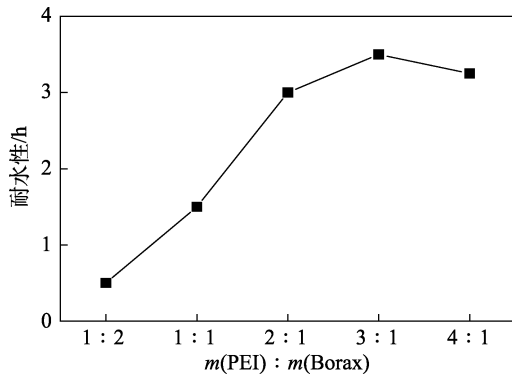


图 10  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$ 对耐水性的影响

Fig. 10 Effect of  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$  on water resistance of adhesive

从图 10 可以看出, 随着  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax})$  (1 : 2~4 : 1) 的增加, 胶黏剂耐水时间呈现先增后减的趋势。当  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax}) = 3 : 1$  时, 胶黏剂耐水时间最长, 为 3.5 h。相较于未添加 PEI、Borax 胶黏剂的耐水时间 (2.0 h) 提高了 75.0%。这是因为, 当  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax}) = 3 : 1$  时, 胶黏剂中接枝改性 Ost 分子之间的交联程度最高, 胶黏剂内部形成较为紧密的网状结构, 此时黏度适中 (3018 mPa·s), 胶黏剂可以很好地与木材表面贴合, 提升了其耐水性。因此, 最佳的  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax}) = 3 : 1$ 。

### 2.2.5 复合交联剂 PEI-Borax 用量的影响

按 1.2 节步骤, 在 APS 用量为 1.2%、 $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS}) = 2 : 3$ 、IA 用量为 10.0%、 $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax}) = 3 : 1$  的条件下, 考察复合交联剂 PEI/Borax 用量对胶黏剂黏度、剪切强度和耐水性的影响, 结果见图 11 和图 12。

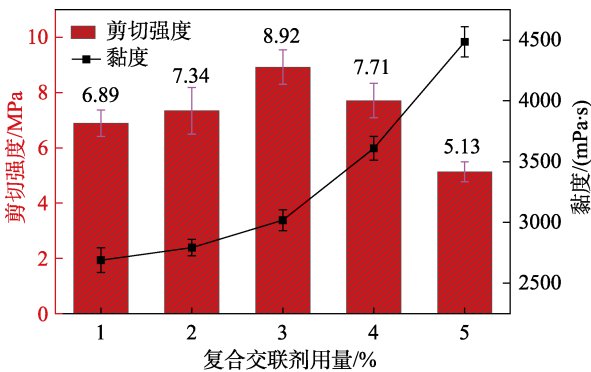


图 11 复合交联剂 PEI/Borax 用量对胶黏剂黏度和剪切强度的影响

Fig. 11 Effect of compound crosslinker PEI/Borax dosage on viscosity and shear strength of adhesive

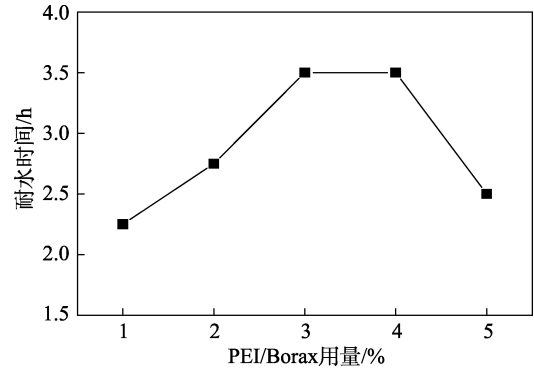


图 12 复合交联剂 PEI/Borax 用量对胶黏剂耐水性的影响  
Fig. 12 Effect of composite crosslinker PEI/Borax dosage on water resistance of adhesive

从图 11 可以看出, 随着复合交联剂 PEI/Borax 用量 (1.0%~5.0%) 的增加, 胶黏剂黏度逐渐增大, 而胶黏剂的剪切强度呈现先增后减的趋势。当 PEI/Borax 用量为 3.0% 时, 剪切强度最大, 为 8.92 MPa。

从图 12 可以看出, 随着复合交联剂 PEI/Borax 用量 (1.0%~5.0%) 的增加, 胶黏剂耐水时间呈现先增后减的趋势。当 PEI/Borax 用量为 3.0% 时, 耐水时间最长, 为 3.5 h。这是因为, 随着 PEI/Borax 用量的增加, 改性淀粉胶黏剂形成较为紧密的三维网状结构, 不仅增强了内聚力, 同时有效阻止了水分子的进入, 降低了水分子对胶黏剂与木纤维之间交联作用的破坏; 但随着复合交联剂用量的进一步增加, 胶黏剂黏度增大, 导致流动性变差, 胶黏剂难以铺展、扩散和渗透到木材表面, 浸润能力大幅减弱, 导致其耐水性下降。因此, 最佳 PEI/Borax 用量为 3.0%。

单一交联剂硼砂和 PEI 用量对胶黏剂性能的影响, 见表 1。

表 1 硼砂和 PEI 用量对胶黏剂性能的影响<sup>①</sup>

Table 1 Effect of borax and PEI dosage on properties of adhesive<sup>①</sup>

序号	硼砂用量 /% <sup>②</sup>	PEI 用量 /% <sup>②</sup>	剪切强度/MPa	耐水时间/h	黏度/(mPa·s)
1	—	—	5.61	2.00	2579
2	0.2	—	6.44	2.00	2502
3	0.4	—	6.83	2.25	2562
4	0.6	—	7.13	2.75	2667
5	0.8	—	7.93	3.00	2833
6	1.0	—	8.08	3.00	3277
7	1.2	—	6.86	2.75	4053
8	—	0.8	6.35	2.00	2584
9	—	1.6	6.66	2.50	2642
10	—	2.4	7.24	3.00	2875
11	—	3.2	7.83	3.25	2878
12	—	4.0	8.33	3.00	3250
13	—	4.8	7.36	2.75	3869

①反应条件: 反应时间为 2.5 h, 反应温度为 50 °C, APS 用量为 1.2%, IA 用量为 10.0%; ②基于 Ost 质量计; “—”代表未添加。

从表 1 可以看出,复合交联剂对胶黏剂剪切强度的提升比单一交联剂幅度更大。这是因为,单一的 Borax 或 PEI 对接枝改性 OSt 分子的交联能力不如二者结合的交联能力,通过 Borax 交联接枝改性 OSt 分子上的活性羟基,PEI 交联接枝改性 OSt 分子上的羧基和 IA 均聚物上的羧基,可以使胶黏剂形成更加紧密的网状结构。

### 3 结论

以天然玉米淀粉为原料,经过氧化-交联-共聚制备了高强淀粉胶黏剂。

(1) OSt-IA-PEI/Borax 的最佳制备条件为: APS 和 IA 用量为 OSt 质量的 1.2% 和 10.0%,  $m(\text{NaHSO}_3) : m(\text{APS}) = 2 : 3$ , 复合交联剂 PEI/Borax 用量为 3.0%,  $m(\text{PEI}) : m(\text{Borax}) = 3 : 1$ 。在此条件下,胶黏剂的剪切强度为 8.92 MPa,黏度为 3018 mPa·s,在(60±3) °C 热水中的耐水时间为 3.5 h。

(2) 经 IA 接枝共聚后的胶黏剂胶膜表面平整、均一。经交联-共聚改性后热稳定性明显提升。采用复合交联剂 PEI/Borax 交联并接枝 IA 共聚改性淀粉可以有效提升其黏结强度和耐水性能。

本文采用生物质材料 IA 为接枝单体对淀粉进行改性,制备工艺简单,且避免使用石油基单体改性剂,对环境友好,符合可持续发展理念,对保护环境具有重要意义。后续将进一步探究提升淀粉胶黏剂的耐水性能。

### 参考文献:

- [1] LUBIS M A R, PARK B D, LEE S M. Properties of hybrid adhesives of blocked-pMDI/melamine-urea-formaldehyde resins for the surface lamination on plywood[J]. Journal of the Korean Wood Science and Technology, 2019, 47(2): 200-209.
- [2] JEONG B, PARK B D, CAUSIN V. Influence of synthesis method and melamine content of urea-melamine-formaldehyde resins to their features in cohesion, interphase, and adhesion properties[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 79: 87-96.
- [3] LUBIS M A R, PARK B D, LEE S M. Microencapsulation of polymeric isocyanate for the modification of urea-formaldehyde resins[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020, 100: 102599.
- [4] WANG X C (王学川), LI Y (李妍), REN L F (任龙芳), et al. Preparation and characterization of collagen based wood adhesive[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(4): 689-694, 720.
- [5] LEE S H, MD TAHIR P, LUM W C, et al. A review on citric acid as green modifying agent and binder for wood[J]. Polymers, 2020, 12(8): 1692.
- [6] HU Q W (胡庆文). Research progress of environmentally friendly starch chemical modified adhesives[J]. Adhesion (粘接), 2020, 43(8): 19-22.
- [7] LIU B W (刘博文), ZHOU Y X (周云霞), ZHOU Z L (周照玲), et al. Research progress of starch adhesive for wood industry[J]. China Adhesives (中国胶黏剂), 2021, 30(10): 53-61.
- [8] TESTER R F, KARKALAS J, QI X. Starch-composition, fine structure and architecture[J]. Journal of Cereal Science, 2004, 39(2): 151-165.
- [9] WATERSCHOOT J, GOMAND S V, FIERENS E, et al. Starch blends and their physicochemical properties[J]. Starch-Stärke, 2015, 67(1/2): 1-13.
- [10] ASHOGBON A O. Dual modification of various starches: Synthesis, properties and applications[J]. Food Chemistry, 2021, 342: 128325.
- [11] MANIGLIA B C, CASTANHA N, ROJAS M L, et al. Emerging technologies to enhance starch properties[J]. Current Opinion in Food Science, 2021, 37: 26-36.
- [12] LI H L (李慧连), LIU G J (刘国军), ZHANG G X (张桂霞), et al. The latest progress in study on starch-based adhesives[J]. Chemistry and Adhesion (化学与黏合), 2008(5): 50-53.
- [13] ZHENG X Y, CHENG L, GU Z B, et al. Effects of heat pretreatment of starch on graft copolymerization reaction and performance of resulting starch-based wood adhesive[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 96(2): 11-18.
- [14] WANG Z J, GU Z B, LI Z F, et al. Effects of emulsifier on the bonding performance and freeze-thaw stability of starch-based wood adhesive[J]. Cellulose, 2013, 20(5): 2583-2590.
- [15] CHEN L, WANG Y J, DIN Z U, et al. Enhancing the performance of starch-based wood adhesive by silane coupling agent (KH570)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104: 137-144.
- [16] LAMAMING J, HENG N B, OWODUNNI A A, et al. Characterization of rubberwood particleboard made using carboxymethyl starch mixed with polyvinyl alcohol as adhesive[J]. Composites, Part B: Engineering, 2020, 183(3): 107731.
- [17] SYED H I, SHERALD H G, LI J M, et al. Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer: Characteristics and optimization[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73(3): 529-533.
- [18] GADHAVE R V, MAHANWAR P A, GADEKAR P T. Effect of glutaraldehyde on thermal and mechanical properties of starch and polyvinyl alcohol blends[J]. Designed Monomers and Polymers, 2019, 22(1): 164-170.
- [19] ZHANG Y H, DING L L, GU J Y, et al. Preparation and properties of a starch-based wood adhesive with high bonding strength and water resistance[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 32-37.
- [20] LUDIN D V, ZAITSEV S D, KUZNETSOVA Y L, et al. Starch-graft-poly(methyl acrylate) copolymer: The new approach to synthesis and copolymer characterization[J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24(8): 117.
- [21] LIAN X J (连喜军), GUO J J (郭俊杰), LIU L Z (刘立增). Study on FTIR of starch[J]. Grain Processing (粮食加工), 2015, 40(1): 43-45.
- [22] CUI Z M (崔中敏). Study on the oxidation reaction mechanism of corn starch[J]. Journal of Shandong Jianzhu University (山东建筑工程学院学报), 1997, 12(3): 115-119.
- [23] LIU J H, WANG B, LIN L, et al. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 36: 45-52.
- [24] ZHANG Y H, DING L L, GU J Y, et al. Preparation and properties of a starch-based wood adhesive with high bonding strength and water resistance[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 32-37.
- [25] WANG Z J, LI Z F, GU Z B, et al. Preparation, characterization and properties of starch-based wood adhesive[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(2): 699-706.
- [26] LYU N (吕宁), LIU J (刘洁), WANG X L (王香丽), et al. The property of mildly oxidizing high-amylose maize starch with multiple aldehyde[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition) (河南工业大学学报: 自然科学版), 2018, 39(1): 33-38, 57.
- [27] ZHANG S D (张水洞), LIU F (刘放), PENG H Q (彭华乔), et al. Preparation of positioning oxidized starch and its influence on the flame retardancy of epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2016, 32(2): 78-82, 89.
- [28] SHAO W L, WANG P, LIU J, et al. An environmentally friendly and high wet-bond strength adhesive based on starch, itaconic acid and silicone[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 181: 114809.
- [29] ZHANG Y H, GUO Z Y, CHEN X J, et al. Synthesis of grafting itaconic acid to starch-based wood adhesive for curing at room temperature[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 29(3): 685-693.
- [30] SHAO W L, WANG P, LIU J, et al. An environmentally friendly and high wet-bond strength adhesive based on starch, itaconic acid and silicone[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 181: 114809.