

黏合剂

衣康酸改性淀粉胶黏剂的制备及性能

李娜^{1,2}, 唐亚丽^{1,2*}, 卢立新^{1,2}, 潘嘹^{1,2}, 丘晓琳^{1,2}

(1. 江南大学机械工程学院, 江苏无锡 214122; 2. 江苏省先进食品制造装备技术重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要: 为提高淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性, 以玉米淀粉为主要原料、衣康酸和硅溶胶为接枝单体, 采用接枝共聚法制备了一种高性能生物质胶黏剂。考察了反应条件对淀粉胶黏剂的接枝率、黏度、胶合强度以及耐水性的影响, 并通过 FTIR、TGA、XRD 和 SEM 对淀粉胶黏剂的化学结构与性能进行了表征。结果表明, 衣康酸成功地接枝到淀粉分子上, 接枝率为 6.35%, 接枝效率为 87.03%。当衣康酸含量(以淀粉的质量为基准, 下同)为 7.5%、硅溶胶含量为 5.0%、反应温度为 70 °C, 反应时间为 3.5 h 时, 改性淀粉胶黏剂的性能最佳, 耐水时间达到 95 h (原淀粉胶黏剂为 4 h), 干、湿态强度分别达到 2.28 和 1.52 MPa, 高于原淀粉胶黏剂的干、湿态强度(分别为 0.85 和 0 MPa), 满足国家Ⅲ类胶合板的使用要求, 同时淀粉胶黏剂热稳定性得到提高。

关键词: 玉米淀粉胶黏剂; 衣康酸; 硅溶胶; 胶合强度; 生物质材料; 黏合剂

中图分类号: TQ432.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 06-1277-07

Preparation and properties of itaconic acid modified starch adhesive

LI Na^{1,2}, TANG Yali^{1,2*}, LU Lixin^{1,2}, PAN Liao^{1,2}, QIU Xiaolin^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advance Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: To improve the bonding strength and water resistance of starch adhesive, a high property biomass adhesive was prepared by grafting copolymerization using corn starch as main raw material, itaconic acid and silica sol as graft monomers. The effects of reaction conditions on grafting rate, viscosity, bonding strength and water resistance of starch adhesive were investigated. The structure and properties of starch adhesive were characterized by FTIR, TGA, XRD and SEM. The results indicated that itaconic acid was successfully grafted onto starch molecules, and the grafting rate and grafting efficiency were 6.35% and 87.03%, respectively. When itaconic acid content (based on the mass of starch, the same below) was 7.5%, silica sol content was 5.0%, reaction temperature was 70 °C, reaction time was 3.5 h, the modified starch adhesive had the best performance. Water resistance time was 95 h (original starch adhesive was 4 h). Dry and wet strength reached 2.28 and 1.52 MPa, respectively, higher than those of original starch adhesive (0.85 and 0 MPa), which met the national standard for type III plywood, the thermal stability of starch adhesive was improved simultaneously.

Key words: corn starch adhesive; itaconic acid; silica sol; bonding strength; biomass material; adhesive

近年来,随着人们安全和环保意识的逐渐增强,传统的“三醛胶”因含有甲醛而备受排斥^[1];另一方面“三醛胶”的生产原料主要来源于不可再生的石油化工产品^[2],随着石油资源的短缺,国家不断

出台相关法规,环保型生物质胶黏剂受到了广泛关注并成为研究热点^[3]。以淀粉、蛋白质、单宁、木质素等生物质高分子材料为基材的胶黏剂成为研究重点,其中淀粉胶黏剂以其原料淀粉来源广、成本

收稿日期: 2021-11-05; 定用日期: 2022-01-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211129

基金项目: 国家自然科学基金(31671909)

作者简介: 李娜(1996—),女,硕士生, E-mail: 1092244742@qq.com。联系人: 唐亚丽(1982—),女,副教授, E-mail: tyl@jiangnan.edu.cn。

低、可再生、易生物降解等优势成为传统胶黏剂的替代品之一。但淀粉胶黏剂由于自身结构等原因,存在粘接强度不高、耐水性及储存稳定性差等问题,成为其发展的瓶颈^[4]。因而,对淀粉胶黏剂进行改性已成为胶黏剂发展趋势。

现阶段,对淀粉胶黏剂的改性主要有物理改性、化学改性及生物改性。其中,化学改性的研究最为广泛。化学改性方法包括氧化^[5-6]、交联^[7]、接枝^[8-10]、复合^[11]等,改性目的是提高淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性。孙剑平等^[12]使用 H₂O₂ 对淀粉进行氧化改性后,添加乙烯基三乙氧基硅烷进行第一步接枝改性,丙烯酰胺(AM)为硬单体、丙烯酸丁酯(BA)为软单体进行第二步接枝改性,得到胶合强度优异的胶黏剂。LUBIS 等^[13]选用改性剂封闭聚合物 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(B-PMDI)和助黏剂聚乙烯醇(PVA)对氧化淀粉(OS)进行改性,并使用该胶黏剂制备性能优良的中密度板,B-PMDI/PVA/OS 可作为当前脲醛树脂的替代品之一。YIN 等^[14]采用了一种新的方法,使用废报纸(WNP)粉末替代部分糯米淀粉,同时使用聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PAE)作为改性剂,制备了一种木制复合材料用无甲醛淀粉纤维素胶黏剂,在(23±0.5) °C 的水中浸泡 3 h 进行湿剪切强度测试,结果表明,添加质量分数 50% WNP 粉末的胶黏剂湿强度达到 0.83 MPa。硅溶胶是纳米 SiO₂ 的分散体,可以附着在基材表面,脱水后可形成牢固的 Si—O—Si 键交联结构,在对纸张施胶剂的研究中,硅溶胶的硅羟基可与壳聚糖分子中的羟基以及纸张纤维进行化学键合,从而提高了纸张的强度和抗水性能^[15]。WANG 等^[16]将硅溶胶加入到醋酸乙烯酯(VAc)接枝改性淀粉胶黏剂体系中,探究硅溶胶对胶黏剂性能的影响,结果表明,随着硅溶胶含量的增加,淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性有明显提高。KARIM 等^[17]探究纳米 SiO₂ 对油棕榈淀粉胶黏剂的影响,并对其作为刨花板黏合剂的性能进行测试,研究表明,纳米 SiO₂ 与淀粉之间存在交联反应,提高胶黏剂热稳定性的同时,制备的刨花板有较好的内结合强度和尺寸稳定性。现阶段对淀粉胶黏剂的改性研究主要集中在复合改性,大多数接枝改性剂依旧为石油基单体,这对资源节约和环境保护是不利的,所以如何找到能够替代传统石油基单体的改性剂具有重要意义。

本文拟以玉米淀粉(St)为主要原材料,生物质材料衣康酸(IA)与硅溶胶为接枝单体对淀粉胶黏剂进行接枝改性,从而提高淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性。关于硅溶胶的作用机理已有学者进行了相关研究^[15-16],本文在前人的基础上,添加含量

(以淀粉的质量为基准,下同)为 5.0% 的硅溶胶对淀粉胶黏剂进行改性,通过控制反应条件制备不同 IA 含量(以淀粉的质量为基准,下同)的改性淀粉胶黏剂,对其性能和结构进行测试与表征,以期对今后生物质胶黏剂的研究、应用和发展提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

St、IA、硅溶胶(SiO₂质量分数为 29%~31%),CP,上海麦克林生化科技有限公司;浓盐酸(质量分数≥36%~38%)、过硫酸铵(APS),AR,PVA1788,CP,国药集团化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS)、杨木单板,石家庄某木材加工厂。

NDJ-5S 旋转黏度计,上海仪昕科学仪器有限公司;E43.104 微机控制万能材料试验机,美斯特工业系统(中国)有限公司;Nicolet iS 10 傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司;Q500 热重分析仪,美国 TA 仪器;Supra 55 扫描电子显微镜,德国 Zeiss 公司;D8 Advance X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 淀粉胶黏剂的制备

将 SDS (0.6 g, 2.1 mmol) 溶于 15 mL 去离子水中,加入含量 7.5% 的 IA,搅拌溶解至透明,得到 SDS/IA 溶液。将 St 于 60 °C 烘箱中干燥至恒重,取 30 g St 和 55 mL 盐酸 [c(HCl)=1 mol/L] 溶液加入三颈烧瓶中,60 °C 恒温水浴搅拌 1 h,用质量分数为 30% 的 NaOH 溶液调节 pH 为 4.0,升温至 70 °C,加入 APS (0.3 g, 1.3 mmol),滴加上述 SDS/IA 溶液,1.5 h 滴完,1.5 h 后补加 APS (0.2 g, 0.9 mmol),反应 2 h,加入含量 5.0% 的硅溶胶和 20 mL PVA 溶液 [w(PVA)=10%],温度升至 85 °C 并保持 0.5 h,降温出料,所得样品记为 SA3。

其余样品的制备方法同上,各个样品的原料组成及用量见表 1,反应路线见图 1。

表 1 原料用量
Table 1 Dosage of raw materials

样品	St/g	SDS/g	IA 含量/%	硅溶胶含量/%
SA0	30	0.6	0	5.0
SA1	30	0.6	2.5	5.0
SA2	30	0.6	5.0	5.0
SA3	30	0.6	7.5	5.0
SA4	30	0.6	10.0	5.0
SA5	30	0.6	12.5	5.0
SA6	30	0.6	7.5	0

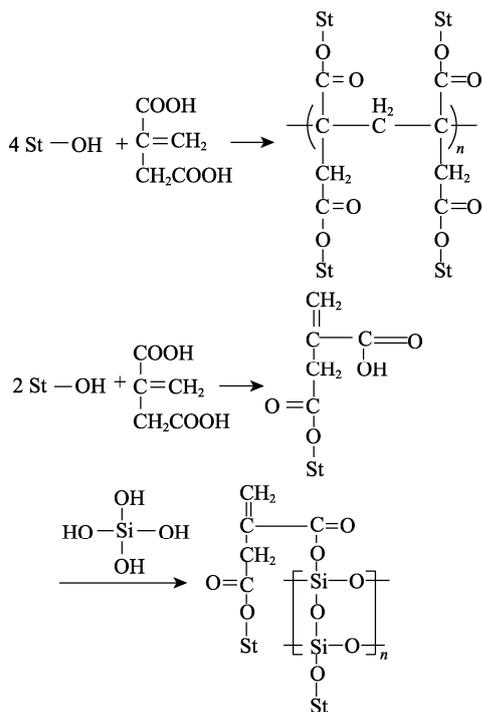


图 1 淀粉胶黏剂的反应路线

Fig. 1 Reaction route of starch adhesive

1.2.2 淀粉胶黏剂的纯化

首先, 制备用于测定接枝率与接枝效率的接枝共聚物。将 St 于 60 °C 烘箱中干燥至恒重, 取 5 g St, 采用 1.2.1 节中淀粉胶黏剂的制备方法, 反应温度和反应时间均控制不变, 分别为 75 °C 和 3.5 h, 各样品中硅溶胶含量保持不变, 为淀粉质量的 5.0%, 只改变 IA 含量, 得到 5 组不同 IA 含量的接枝产物, 分别记为 a、b、c、d、e; 其次对接枝产物进行纯化, 使用无水乙醇沉淀产物, 真空抽滤, 洗涤后于 50 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 得到接枝粗产物, 再以丙酮为溶剂, 使用索氏提取装置抽提 24 h, 于 60 °C 真空干燥箱干燥至恒重, 得到纯接枝产物^[18]。

1.2.3 胶合板试样的制备

参照 GB/T 9846.7—2004 制备 A 型三层胶合板, 试件尺寸为 100 mm×25 mm×2 mm, 杨木板, 含水率为 8%~9%, 手工双面涂胶制备胶合板。采用室温加压和热压机对试件进行压制, 压制工艺为: 室温下 40 kg 重物压制 4 h, 热压机在 120 °C、1.2 MPa 下压制 20 min, 制成试样于 (23±1) °C、50%±2% 相对湿度的条件下放置 48 h 后进行拉伸测试。最终结果以 5 个试样的平均值表示。

1.3 性能测试与微观结构表征

1.3.1 黏度测试

参照 GB/T 2794—2013, 选择 1 号转子, 设置旋转速度为 30 r/min, 采用旋转黏度计进行胶黏剂黏度测定。所有样品测量 3 次后结果取平均值。

1.3.2 接枝率与接枝效率测试

采用 1.2.2 节中纯化的淀粉胶黏剂进行接枝率

与接枝效率测试, 用式 (1) 和 (2) 分别计算接枝率 (GP) 和接枝效率 (GE):

$$GP/\% = [(m_2 - m_0) / m_0] \times 100 \quad (1)$$

$$GE/\% = [(m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)] \times 100 \quad (2)$$

式中: m_0 为 St 质量, g; m_1 为接枝粗产物质量, g; m_2 为纯接枝产物质量, g。

1.3.3 胶合强度测试

参照 GB/T 17657—2013 中 III 类胶合板测试对压制的胶合板试样进行强度测试。

1.3.4 耐水性测试

将杨木单板锯成 2.5 cm×2.5 cm 小块, 试样制备工艺同胶合板试样, 试样固化 3 d 后, 浸于 (60±3) °C 温水中, 试样自动开胶时间记为耐水时间^[19]。

1.3.5 FTIR 测试

取适量淀粉胶黏剂样品于无水乙醇中, 超声振荡 10 min 后在离心机中以 4000 r/min 离心 5 min, 舍弃上清液, 保留下层沉淀样品, 反复操作 5 次后于 60 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 得到提纯的样品。采用 KBr 压片法制样, 进行 FTIR 测试。

1.3.6 热重测试

将淀粉胶黏剂于 60 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 研磨过 200 目筛网, 称取 5~10 mg, 在 30~600 °C、升温速率 10 °C/min 的条件下进行测试。

1.3.7 XRD 测试

将淀粉胶黏剂于 60 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 研磨后过 200 目筛网, 使用 X 射线衍射仪进行扫描, $2\theta=5^\circ\sim60^\circ$, 扫描速度为 5 (°)/min, 步长为 0.2°。

1.3.8 SEM 测试

将胶黏剂在亚克力板上流延, 室温干燥后得到淀粉胶膜, 将胶膜进行表面喷金处理, 使用 SEM 观察其表面形态结构。选取进行胶合强度测试后的木材断裂试样, 将木材断裂面进行喷金处理, 使用 SEM 观察其形态结构。

2 结果与讨论

2.1 淀粉胶黏剂的接枝反应和耐水性

2.1.1 IA 含量对淀粉胶黏剂接枝反应的影响

对不同 IA 含量的淀粉胶黏剂的接枝率和接枝效率进行测定和计算, 结果见表 2。由表 2 可知, 在相同反应条件下, 随着 IA 含量的增加, GP 与 GE 前期均呈现上升趋势, 当 IA 含量>7.5% 后, GE 开始下降, 出现此趋势的原因可能是, 在引发剂 APS 存在的条件下, IA 含量对淀粉与 IA 的反应具有一定程度的影响, 随着 IA 含量的增加, IA 与淀粉的反应几率变大, 故 GP 和 GE 在前期不断增大, 但当 IA 含量到达一定程度时, IA 自身均聚反应的几率也

在增加,从而导致 GE 的降低。当 IA 含量为 7.5% 时,接枝率为 6.35%,接枝效率为 87.03%;当 IA 含量为 12.5% 时,淀粉胶黏剂黏度过大,导致 IA 无法在其中扩散,从而 GP 出现了一定程度的下降。

表 2 不同 IA 含量淀粉胶黏剂的 GP 与 GE

Table 2 GP and GE of starch adhesives with different IA contents

样品	IA 含量/%	GP/%	GE/%
a	2.5	2.70	46.47
b	5.0	5.73	62.20
c	7.5	6.35	87.03
d	10.0	6.54	85.00
e	12.5	6.07	73.42

2.1.2 淀粉胶黏剂的耐水性

淀粉胶黏剂黏合力的主要来源是氢键结合力,淀粉分子上含有大量的羟基,但羟基极易与水形成氢键,导致在湿态环境下被水侵入^[19],所以淀粉基胶黏剂耐水性差,难以满足使用性能的要求。对淀粉胶黏剂进行耐水时间测试,结果见图 2。

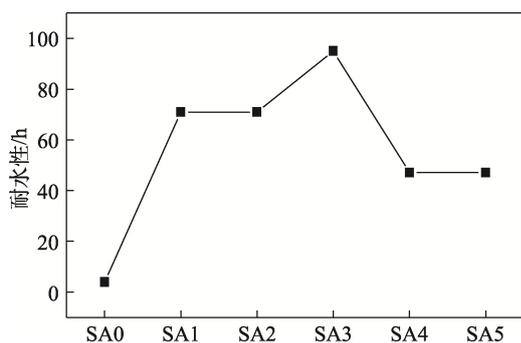


图 2 淀粉胶黏剂的耐水性

Fig. 2 Water resistance of starch adhesives

由图 2 可知,随着 IA 含量的增加,淀粉胶黏剂的耐水时间先增加后降低。SA3 的耐水时间达 95 h,这是因为,随着 IA 的添加,IA 分子上的羧基与淀粉的羟基发生酯化反应,一方面引入新的化学键替代部分亲水的氢键;另一方面 IA 的添加使整个分子结构更加致密,从而阻碍了水分子侵入,提高了淀粉胶黏剂的耐水时间。

此外,还对比了硅溶胶对淀粉胶黏剂耐水性的影响,结果见表 3。由表 3 可知,只添加含量 7.5% IA 的淀粉胶黏剂 (SA6) 其耐水时间远大于原淀粉胶黏剂,但含量 7.5% 的 IA 与硅溶胶共同改性的淀粉胶黏剂 (SA3) 显示出更加优异的耐水性。淀粉胶黏剂中的硅溶胶可能与淀粉的羟基以及淀粉-衣康酸复合物的羧基发生反应,从而增强了胶黏剂系统的相互作用^[16],所形成的分子增强结构同时也增强了淀粉胶黏剂与木材之间的相互作用,故淀粉胶黏

剂的耐水性在加入硅溶胶后再次得到提高。

表 3 硅溶胶对淀粉胶黏剂耐水时间的影响

Table 3 Effect of silica sol on water resistance of starch adhesives

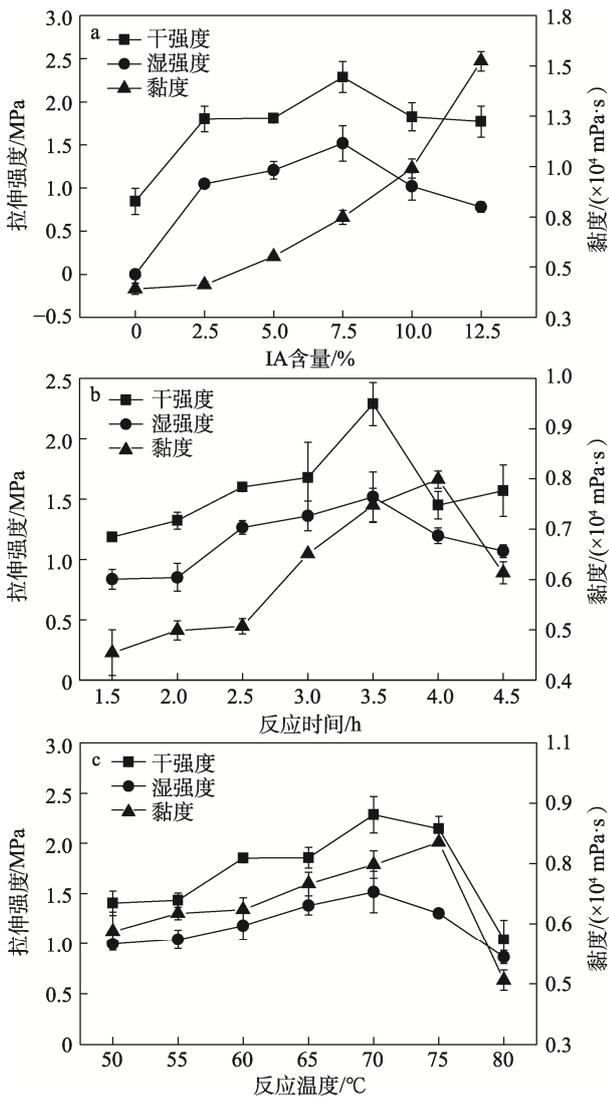
样品	耐水性/h
SA0	4
SA6	47
SA3	95

2.2 淀粉胶黏剂的胶合强度和黏度

黏度是胶黏剂的一个重要物理性质,适当的黏度有助于提高淀粉胶黏剂的初黏度,同时赋予胶黏剂流动性,在使用过程中有利于胶黏剂涂覆和渗入木材表面,从而达到提高胶黏剂胶合强度的作用。胶合强度是淀粉胶黏剂在使用过程时的重要性能评价标准。

其他条件同 1.2.1 节,考察了 IA 含量对淀粉胶黏剂拉伸强度和黏度的影响,结果见图 3a。由图 3a 可知,随着 IA 含量的不断增加,淀粉胶黏剂的黏度逐渐增大,干湿态胶合强度则先增后降。在 IA 含量为 7.5% 时,淀粉胶黏剂的干强度达到了最大,为 2.28 MPa,湿强度也达到最大,为 1.52 MPa,高于原淀粉胶黏剂的干、湿态强度 (分别为 0.85 和 0 MPa),此时胶黏剂黏度为 7473 mPa·s, IA 含量继续增加,胶合强度有所下降。这是因为,淀粉胶黏剂在接枝过程中存在一个临界点^[20],这个临界点之前,在引发剂 APS 的存在下生成淀粉自由基,随着 IA 的添加,一方面淀粉自由基会攻击 IA 的 C=C,发生接枝共聚反应,同时 IA 与淀粉发生酯化反应,新的化学键不断取代原来的氢键,使得胶黏剂的内聚力不断增加;另一方面淀粉分子链上引入了 IA 上的羧基,使得其与木材表面活性基团的键合力不断增强,故胶黏剂的胶合强度不断增加。当继续添加接枝单体,新形成的化学键存在一定的空间位阻,阻碍反应的进行;同时胶黏剂的黏度上升,黏度的增加阻碍了 IA 在胶黏剂中的扩散,同时较高的黏度不利于施胶,胶黏剂无法实现在木材表面的渗入,从而胶合强度呈现下降趋势。所以,接枝单体 IA 的含量选择 7.5% 较为适宜。

同样地,通过单因素变量法探究改性淀粉胶黏剂的最佳胶合强度。反应时间选取 1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5 h,其他条件与 1.2.1 节一致,结果见图 3b;温度选取 50、55、60、65、70、75、80 °C,其他条件与 1.2.1 节一致,结果见图 3c。由图 3b、c 可知,改性淀粉胶黏剂在反应时间为 3.5 h、反应温度为 70 °C 时达到最佳的干湿态胶合强度。综上所述,改性淀粉最佳反应条件为 IA 含量 7.5%、硅溶胶含量为 5.0%、反应时间 3.5 h、反应温度 70 °C。



a—IA 含量; b—反应时间; c—反应温度
图 3 淀粉胶黏剂的胶合强度和黏度

Fig. 3 Bonding strength and viscosity of starch adhesives

2.3 FTIR 分析

对淀粉胶黏剂进行了 FTIR 测试, 结果见图 4。

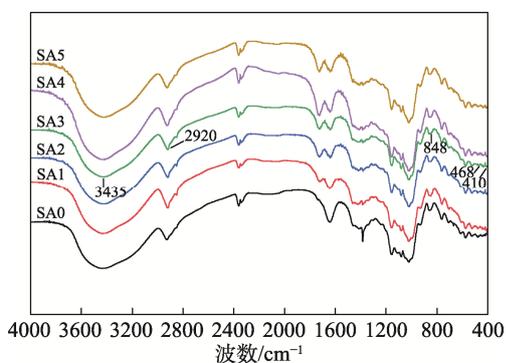


图 4 淀粉胶黏剂的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of starch adhesives

由图 4 可知, SA0 和其他改性淀粉胶黏剂的谱图大致相同, 2920 cm^{-1} 处的吸收峰为酸解和氧化淀

粉的一 CH_2 的伸缩振动, 不同 IA 含量的胶黏剂对应的谱图在 2920 cm^{-1} 处的峰比 SA0 更尖锐, 这可能是由淀粉大分子链在酸水解过程中断裂, 导致一 CH_2 数量增加所致。改性淀粉胶黏剂在 1726 cm^{-1} 处出现了新峰, 对应 C=O 键的伸缩振动, 表明改性剂 IA 与淀粉分子发生反应生成了新的化学键, 这也是改性淀粉胶黏剂胶合强度提高的主要原因。改性淀粉胶黏剂在 3435 cm^{-1} 处峰面积小于原淀粉胶黏剂, 这是因为, 随着 IA 与淀粉反应的进行, 淀粉分子上羟基的数量逐渐减少。此外, 在 468 cm^{-1} 附近的吸收峰为 Si—O—Si 键的伸缩振动, 848 和 410 cm^{-1} 处也存在 SiO_2 的特征峰, 这证明了 SiO_2 的存在, 从而增强了淀粉胶黏剂系统的相互作用, 相应地提高了淀粉胶黏剂的耐水性^[16], 这验证了前文提到的 IA/ SiO_2 共同改性淀粉胶黏剂的耐水时间远大于 IA 单独改性的淀粉胶黏剂。

2.4 TGA 分析

采用热重分析仪考察了 SA0 与 SA3 的热稳定性, 结果见图 5。

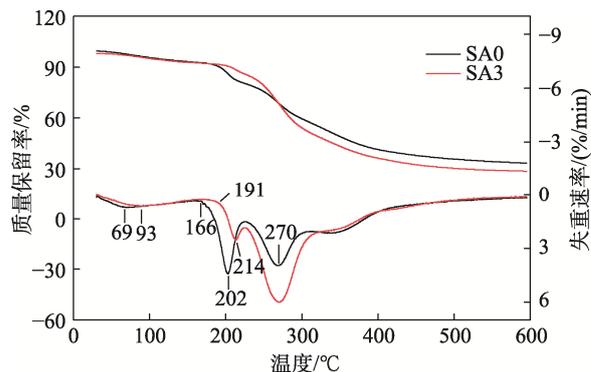


图 5 SA0 和 SA3 的 TG-DTG 曲线
Fig. 5 TGA-DTG curves of SA0 and SA3

由图 5 可知, 原淀粉胶黏剂 (SA0) 和改性淀粉胶黏剂 (SA3) 在 0~600 $^{\circ}$ C 范围内的质量损失可分为 3 个阶段。SA0 的第 1 阶段分解温度为 0~180 $^{\circ}$ C, 第 2 阶段为 180~450 $^{\circ}$ C, 第 3 阶段为 450~600 $^{\circ}$ C。第 1 阶段质量损失的原因是胶黏剂中结合水的蒸发或作用力较弱的化学键的断裂, 淀粉分子间羟基进一步反应生成的水的蒸发也可能导致质量损失; 第 2 阶段是热分解的主要阶段, 质量损失发生在 202 和 270 $^{\circ}$ C, 在 202 $^{\circ}$ C 时的质量损失主要是淀粉分子链之间的氢键断裂, 270 $^{\circ}$ C 时的质量损失可能是淀粉胶黏剂残余物的分解导致; 第 3 阶段反应较少, 质量损失率在逐渐降低。SA3 第 1 阶段的分解温度为 0~200 $^{\circ}$ C, 第 2 阶段分解温度为 200~450 $^{\circ}$ C, 第 3 阶段分解温度为 450~600 $^{\circ}$ C。第 1 阶段的质量损失与 SA0 相同, 由胶黏剂中结合水和羟基进一步反

应生成的水的蒸发所致；第 2 阶段的分解过程中，改性淀粉胶黏剂的第 1 个质量损失发生在 214 °C 时，表现出比 SA0 更高的分解温度，这可能是由于除了淀粉分子链间氢键的作用外，IA 的引入使反应生成了新的化学键，增强了淀粉分子链间的结合力，同时证实了 IA 的加入提高了淀粉胶黏剂的热稳定性；第 2 个质量损失点与 SA0 发生在相近的温度下，表明两者具有相同的降解机理。

2.5 XRD 分析

对 SA0 与 SA3 进行了 XRD 测试，结果见图 6。

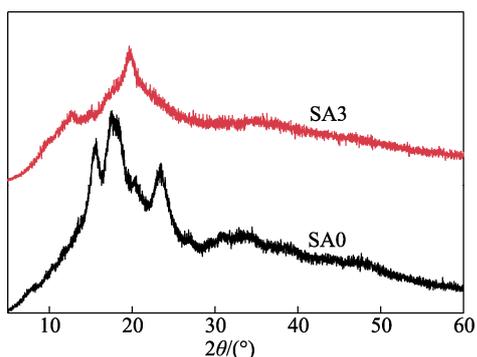


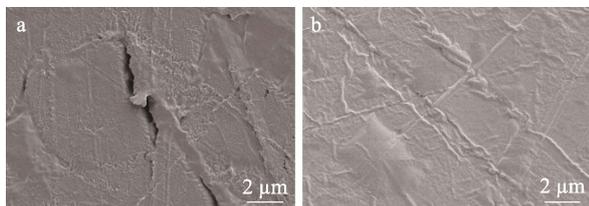
图 6 SA0 和 SA3 的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of SA0 and SA3

由图 6 可知，根据 SA0 衍射峰的位置可以看出，该淀粉为 A 型结晶^[21]，在 $2\theta=15^\circ$ 、 17° 、 23° 处出现强的衍射峰，在 $2\theta=20^\circ$ 处也有衍射峰。SA3 只在 $2\theta=20^\circ$ 附近有一个强的衍射峰，其衍射强度明显下降，这可能是 IA 与淀粉之间的反应发生在结晶区域的原因。

2.6 SEM 分析

对 SA0 与 SA3 的胶膜进行了 SEM 测试，结果见图 7。



a—SA0；b—SA3

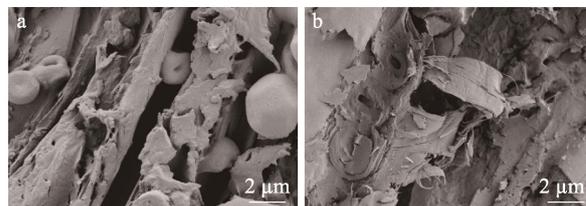
图 7 样品的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of samples

由图 7 可知，SA0 胶膜呈现出平滑甚至开裂的状态，而 SA3 胶膜更加光滑、致密，没有明显观察到裂纹和颗粒的存在。一方面表明 IA 与淀粉之间发生了接枝共聚反应生成了更为致密的结构；另一方面从图 7b 不能明显看出 SiO₂ 纳米粒子的存在，表明在改性淀粉胶黏剂中 SiO₂ 纳米粒子分布均匀，

淀粉胶黏剂中各组分之间有着良好的相容性。

对 SA0 与 SA3 胶合强度测试后木材试样进行 SEM 测试，结果见图 8。



a—SA0 木材试样；b—SA3 木材试样

图 8 木材拉伸后试样的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of wood samples after tensile test

由图 8a 可知，SA0 表现为内聚力破坏形式，破坏主要发生在黏合层，这表明淀粉胶黏剂的内聚力小于界面力，即 SA0 的胶合强度较差。相反，SA3（图 8b）失效形式为界面破坏，可明显观察到木材表面的撕裂破坏，表明 SA3 对木材有着良好的黏合力。上述结果表明，添加 IA 的改性淀粉胶黏剂能够表现出更优异的黏合性能。

3 结论

本文通过接枝共聚改性制备了高性能生物质胶黏剂，以生物质材料 IA 为接枝单体对淀粉进行改性，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。

考察了反应条件对淀粉胶黏剂性能的影响，胶合强度测试表明，当 IA 含量为 7.5% 时，胶合板干湿态胶合强度达到最大，分别为 2.28 MPa 和 1.52 MPa，耐水时间达到 95 h。FTIR 结果显示，改性淀粉胶黏剂在 1726 cm⁻¹ 处有新的吸收峰出现，表明 IA 与淀粉分子发生酯化反应，848 和 410 cm⁻¹ 处吸收峰的出现表明了 SiO₂ 的引入，从而证实了改性淀粉胶黏剂的胶合强度和耐水性均得到提高。TGA 结果表明，改性淀粉胶黏剂有着更好的热稳定性。

采用 IA 和硅溶胶协同改性制备淀粉胶黏剂，其性能满足国家 III 类胶合板标准，且制备工艺简单，便于生产。将生物质材料用于改性淀粉基木材胶黏剂对保护环境具有重要意义，其中在淀粉胶黏剂的耐水性改善方面还需做进一步探究。

参考文献：

[1] WANG S H (王少会), LI C Y (李春燕), GUO Z R (郭赞如), *et al.* Study on preparation and properties of PVA adhesive crosslinked and modified by oxidized starch[J]. China Adhesives (中国胶黏剂), 2015, 24(7): 1-4.
 [2] 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.