

玉米淀粉黏结剂的黏结性能

佟 金, 张 伏, 周 江, 马云海

(吉林大学生物与农业工程学院地面机械仿生技术教育部重点实验室, 长春 130025)

摘要: 基于水量、糊化温度、糊化剂及交联剂 4 个因素设计了正交试验 L₉(3⁴) 方案, 制备糊化玉米淀粉黏结剂, 以木材黏结压缩剪切强度评价黏结剂的黏结性能。对试验数据进行了极差分析, 得出了影响淀粉黏结剂因素的优水平、主次因素及最优组合, 最优组合即当普通玉米淀粉为 10 g 时, 水量 125 g, 糊化温度 B₂= 75℃, 糊化剂 NaOH 为 0.10 g, 交联剂 Na₂B₄O₇·10H₂O 为 0.03 g。对最优组合进行了试验验证, 得到木材黏结压缩剪切强度为 1.425 MPa, 其结果符合极差分析结果。并对试验数据进行方差分析, 得出各因素对黏结剂黏结性能影响的显著程度。研究表明: 水量因素和糊化温度因素对黏结性能影响显著, 而糊化剂和交联剂因素对黏结性能影响不显著。该论文为进一步研究玉米淀粉黏结剂的特性和应用提供参考。

关键词: 玉米淀粉; 黏结剂; 黏结性能

中图分类号: TB324; X792

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2007)4-0186-04

佟 金, 张 伏, 周 江, 等. 玉米淀粉黏结剂的黏结性能[J]. 农业工程学报, 2007, 23(4): 186- 189.

Tong Jin, Zhang Fu, Zhou Jiang, et al. Bonding properties of maize starch adhesive[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(4): 186- 189. (in Chinese with English abstract)

0 引言

中国是人均林业资源较少的国家之一, 为弥补林业资源不足, 人造板工业发展比较迅速, 从而促使了黏结剂行业的发展。目前, 常用的木材黏结剂大多采用醛类材料, 如脲醛树脂、酚醛树脂等, 此类黏结剂在使用过程中易释放出甲醛气体, 对环境和人体健康造成危害。以淀粉作为原料的黏结剂已受到高度重视, 其主要原因是淀粉资源丰富, 价格低廉, 无毒无异味, 对环境无污染。随着石油资源减少且价格不断攀升, 对以石油为主要原料的化工产品价格冲击巨大, 在寻求新的黏结剂替代品时, 研究者将目光投向了可再生天然高分子原料——淀粉^[1-3]。

淀粉为多糖类物质, 是右旋葡萄糖聚合物, 分子式为(C₆H₁₀O₅)_n, 密度为 1.5 g/cm³ 左右, 含水率为 10% ~ 20%。淀粉之所以能够成为一种良好的黏结剂, 是因为淀粉具备可生成糊的支链淀粉, 而且另一部分直链淀粉又能促其发生胶凝作用的缘故^[4-6]。制备玉米淀粉黏结剂的淀粉可分为原淀粉和改性淀粉^[7]。改性淀粉则又可以分为酸化改性的糊精、氧化淀粉^[8]、酯化淀粉、交联淀粉^[9,10]、接枝淀粉和复合淀粉等。目前淀粉黏结剂的

性能大多以其物理化学性能^[11]和流变性能^[12,13]研究为主, 本研究以玉米淀粉为原料制备了玉米淀粉黏结剂, 以木材黏结压缩剪切强度来表征淀粉黏结剂的黏结性能。

1 材料与方法

1.1 试验材料及设备

玉米淀粉由吉林省杞参食品有限公司提供。用 DT-100型电子天平(常熟双杰测试仪器厂)和 FA 2004 型电子天平(上海天平仪器厂)称量蒸馏水、玉米淀粉(符合 GB/T 8885- 88 国家标准, 含水率为 14%)、交联剂和糊化剂的质量, 利用 85-2 型恒温磁力加热搅拌器(常州国华电器有限公司)对淀粉乳进行搅拌及糊化。用 SKG-01 型电热恒温干燥箱(湖北省黄石市医疗器械厂)烘干木材试样测其含水率, 利用 WDW-20 型微机控制电子万能试验机(上海华龙测试仪器有限公司)测量淀粉黏结剂的压缩剪切强度。试验中使用的试剂 NaOH、Na₂B₄O₇·10H₂O、酒精、脂肪酸钠等均为分析纯。另外还有搅拌棒、锥形瓶、量筒、移液管、湿度计、温度计、游标卡尺及螺旋测微器等。

1.2 试验方法

1) 淀粉的糊化

淀粉不溶于冷水、容重比水大, 其在冷水中经搅拌成为淀粉乳, 停止搅拌静置后, 淀粉沉淀于容器底部, 若将淀粉乳加热到一定温度, 淀粉颗粒开始膨胀, 温度继续升高, 颗粒继续膨胀, 其中的晶体结构消失, 颗粒体积膨大并破裂后变成黏稠状液体, 若停止搅拌, 淀粉不会

收稿日期: 2006-07-06 修订日期: 2006-10-23

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50025516); 吉林大学“985 工程”项目

作者简介: 佟 金(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物材料及仿生摩擦学研究。长春市人民大街 5988 号 吉林大学南岭校区生物与农业工程学院, 130025。Email: jtong@jlu.edu.cn

沉淀,此现象称为糊化现象。淀粉的糊化过程是淀粉颗粒中的晶体区域融化、分子水解、颗粒不可逆润涨的过程,其糊化程度直接影响到淀粉黏结剂的黏结力大小^[14]。

2) 玉米淀粉黏结剂的制备方法及其压缩剪切强度性能测试

① 淀粉黏结剂的制备

采用正交试验方案 L₉(3⁴),将玉米淀粉、水、糊化剂(NaOH)及交联剂(Na₂B₄O₇·10H₂O)放入锥形瓶中,将锥形瓶放置在85-2型恒温磁力加热搅拌器的加热盘上,搅拌转子对淀粉乳进行搅拌,达到所设的糊化温度时,关闭搅拌器电源,取下锥形瓶,淀粉黏结剂冷却至室温时即制备完成。参考GB/T 17517-1998胶粘剂压缩剪切强度试验方法(木材与木材),考察黏结剂的压缩剪切强度,每组重复5次并取其平均值来确定淀粉黏结剂的压缩剪切强度。设计试验因素水平见表1,其中每个水平的淀粉质量为10 g,在正交试验设计中除淀粉、水、NaOH和Na₂B₄O₇·10H₂O外,还用乙醇作为消泡剂,使用脂肪酸钠以防止淀粉黏结剂老化。

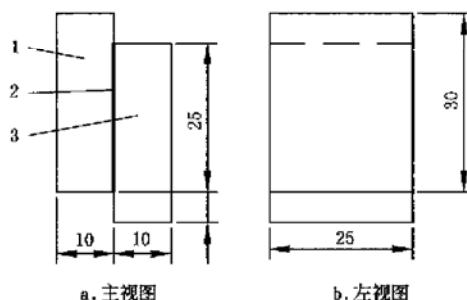
表1 试验因素水平表

Tabel 1 Levels of the experimental factors

水平	A 水量/g	B 糊化温度/℃	C NaOH/g	D Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O/g
1	167	75	0.08	0.01
2	125	80	0.10	0.03
3	100	85	0.12	0.05

② 木材试样的制备

木材试样选用桦木,将木材刨成试块,表面平整光滑。试块的长度方向与木纹方向平行。经加工后的木材试样无影响胶接压缩剪切强度的任何缺陷,如平疤、小孔、裂纹、树皮、胶囊、短纹理或纹理紊乱、霉变腐烂等。木材试样的尺寸及黏结尺寸见图1,参考GB1931-1991木材含水率测定方法,通过试验测得木材试样的含水率是11.2%。



注:1—木材试样,2—胶接面;图中数字为试样尺寸,单位为mm
图1 木材试样图

Fig. 1 Dimensions of the wood samples used for tests

③ 淀粉黏结剂压缩剪切强度的测试

利用游标卡尺测量木材试样需涂胶的面积,按配方制备的淀粉黏结剂均匀涂抹于胶接面上,在20 N压力下保持30 s,将涂有淀粉黏结剂的木材试样置于相对湿度为50%、温度为25℃的室内晾干24 h后,用于木材试样压缩剪切强度的测试。自行设计了木材试样专用夹具,保证其对试样的整个黏结面均匀地施加压力,测试结构见图2,其原理是利用专用夹具将涂有淀粉黏结剂的木材试样夹紧,通过试验机横梁的向下移动,直至试样接触试台的铁板垫片时开始测试,测试中的压缩载荷通过试验机传感器传给计算机,在计算机中的试验机专用分析软件的界面上显示载荷和位移曲线,万能试验机测试界面见图3。在试验中认为木块黏结试样所受压缩载荷的受力面积相同。

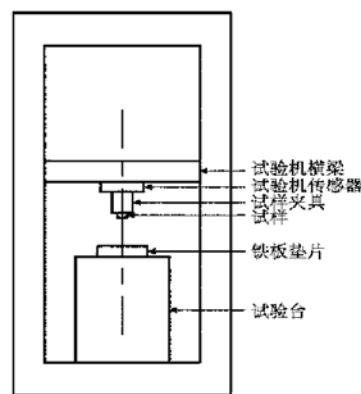


图2 木材试样压缩剪切强度试验机结构图

Fig. 2 Schematic diagram of compressing-shearing strength tests of wood samples in a universal testing machine

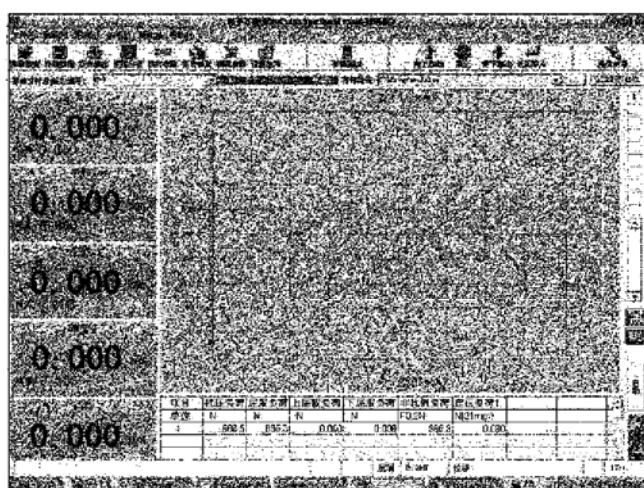


图3 万能试验机测试结果界面

Fig. 3 Measurement panel of universal testing machine

压缩剪切强度按下式计算:

$$\tau = \frac{F}{A}$$

式中 τ —压缩剪切强度, MPa; F —试样破坏时, 试验机的负荷, N; A —试样搭接面积, mm^2 。

本文中 A 是试样所受压缩剪切载荷的面积为 $25 \times 25 \text{ mm}^2$ 。

2 试验结果及分析

通过对试验数据的极差分析^[15]表明: 其中 y_{j1}, y_{j2} 和 y_{j3} 分别代表 j 因素的 1、2 和 3 水平对应的试验指标和, j 代表对应的 A, B, C, D 中的一个因素, $\bar{y}_{j2}, \bar{y}_{j3}$ 和 \bar{y}_{j1} 分别代表试验指标和的平均值, R_j 代表极差, 表 2 中 y_{j2} 较 y_{j3} 和 y_{j1} 均大, 淀粉黏结剂的压缩剪切强度越大表明黏结剂的性能越好, 判断 A_2 为 A 因素的优水平, 同理 B_2, C_2, D_2 分别是 B 因素、 C 因素和 D 因素的优水平。通过极差 R_j 的计算, 结果表明, $R_A > R_B > R_D > R_C$, 因此, 因素对淀粉黏结剂压缩剪切强度影响的主次顺序是 A, B, D, C 。而 A, B, C, D 四因素的优水平组合为 $A_2B_2C_2D_2$, 试验结果分析见表 2。同时对最优组合 $A_2B_2C_2D_2$ 进行了 5 组重复验证试验, 取其平均值得出黏结剂压缩剪切强度为 1.425 MPa, 其数值大于九组试验中的较优组合值 1.403 MPa, 极差分析结果合理。

表 2 数据结果极差分析

Table 2 Range analysis of testing results

试验号	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	y_i
	水量 /g	糊化温度 /°C	NaOH /g	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /g	压缩剪切 强度 /MPa
1	(1) 167	(1) 75	(1) 0.08	(1) 0.01	0.181
2	(1) 167	(2) 80	(2) 0.10	(2) 0.03	0.943
3	(1) 167	(3) 85	(3) 0.12	(3) 0.05	0.344
4	(2) 125	(1) 75	(2) 0.10	(3) 0.05	0.834
5	(2) 125	(2) 80	(3) 0.12	(1) 0.01	1.403
6	(2) 125	(3) 85	(1) 0.08	(2) 0.03	1.214
7	(3) 100	(1) 75	(3) 0.12	(2) 0.03	0.869
8	(3) 100	(2) 80	(1) 0.08	(3) 0.05	1.338
9	(3) 100	(3) 85	(2) 0.10	(1) 0.01	1.001
y_{j1}	1.468	1.884	2.733	2.584	
y_{j2}	3.451	3.684	2.777	3.026	
y_{j3}	3.208	2.559	2.616	2.515	
\bar{y}_{j1}	0.489	0.628	0.911	0.861	
\bar{y}_{j2}	1.150	1.228	0.926	1.009	
\bar{y}_{j3}	1.069	0.853	0.872	0.838	
R_j	0.661	0.600	0.054	0.170	
优水平	A_2	B_2	C_2	D_2	
主次因素			<i>A B D C</i>		
最优组合			$A_2 B_2 D_2 C_2$		

对淀粉黏结剂的木材胶结压缩剪切强度数据进行方差分析, 方差分析结果见表 3, 水量的偏差平方和为 3.90, 自由度为 2, 均方和 1.95, F 比为 25.02, 给定的显

著性水平 $\alpha = 0.01, F$ 比 $> (F_{0.01}(2, 36) = 5.26)$, 则水量因素对黏结剂的压缩剪切强度有极显著影响, 同理得出, 温度对黏结剂的压缩剪切强度亦有显著影响, 由于水量的 F 比大于温度的 F 比, 水量因素为最显著因素; NaOH 含量的平方和为 0.02, 自由度为 2, 均方和为 0.01, F 比 $< F_{0.01}(2, 36)$, 则认为 NaOH 对黏结剂的压缩剪切强度影响在 $\alpha = 0.01$ 水平上不显著, 同理得出, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 对黏结剂的压缩剪切强度影响在 $\alpha = 0.01$ 水平上不显著。

表 3 压缩剪切载荷方差分析表

Table 3 Variance analysis of compressing and shearing experimental results

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 比	置信度 α
水量	3.90	2	1.95	25.02	0.01
温度	2.76	2	1.38	17.70	0.01
NaOH	0.02	2	0.01	0.15	—
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.26	2	0.13	1.64	—

3 结论与讨论

本文以淀粉黏结剂压缩剪切强度来衡量黏结剂的黏结强度, 进行正交试验设计, 并对试验结果进行了极差分析和方差分析。极差分析得出最优组合, 即当普通玉米淀粉(符合 GB/T 8885-88 国家标准, 含水量为 14%)为 10 g 时, 水量 125 g, 糊化温度 $B_2 = 75^\circ\text{C}$, 糊化剂 NaOH 为 0.10 g, 交联剂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为 0.03 g。对最优组合进行了试验验证, 得到木材黏结压缩剪切强度为 1.425 MPa, 其结果符合极差分析结果。另外基于显著性水平 $\alpha = 0.01$, 对试验数据方差分析得出水量因素和糊化温度因素对淀粉黏结剂的压缩剪切强度的影响是极显著的, 糊化剂和交联剂因素对淀粉黏结剂的压缩剪切强度的影响不显著, 通过方差分析更定量地分析了 4 个因素对结果的影响显著程度, 同时也验证了极差分析结果。本研究仅对玉米淀粉黏结剂的压缩剪切强度进行了测试, 未对其抗拉强度及耐水性进行测试, 有待今后继续研究。

[参考文献]

- [1] 沈素文, 卞科. 淀粉胶粘剂的研究及发展趋势[J]. 粘接, 2005, 26(2): 36-38.
- [2] 刘玉环, 阮榕生, 郑丹丹, 等. 淀粉基木材胶黏剂研究现状与展望[J]. 化学与黏合, 2005, 27(6): 358-362.
- [3] 谭惠凤, 李冰, 李琳, 等. 天然可再生资源在木材胶粘剂中的应用[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(5): 41-44.
- [4] 张玉龙, 李长德, 张振英, 等. 淀粉胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

- [5] 唐朝发, 张士成, 杨 庚, 等. 玉米淀粉在木材胶粘剂中的应用[J]. 人造板通讯, 2004, (11): 29– 30.
- [6] 杨 光, 范太炳. 玉米淀粉胶粘剂的改性研究[J]. 中国胶粘剂, 2003, 12(3): 34– 37.
- [7] Wang Y J, Truong V D, Wang L F. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(3): 327 – 333.
- [8] Kuakpetoon D, Wang Y J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content[J]. Carbohydrate Research, 2006, 341(11): 1896– 1915.
- [9] Silva M C, Ibezim E C, Ribeiro T A A, et al. Reactive processing and mechanical properties of cross-linked maize starch[J]. Industrial Crops and Products, 2006, 24 (1): 46– 51.
- [10] Tárrega A, Vélez-Ruiz J F, Costell E. Influence of milk on the rheological behaviour of cross-linked waxy maize and tapioca starch dispersions[J]. Food Research International, 2005, 38(7): 759– 768.
- [11] Chang Y H, Lin J H, Li C Y. Effect of ethanol concentration on the physicochemical properties of waxy corn starch treated by hydrochloric acid [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(1): 89– 96.
- [12] González R J, Torres R L, Greef D M D, et al. Effects of extrusion conditions and structural characteristics on melt viscosity of starchy materials [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 74(1): 96– 107.
- [13] Singh N, Singh J, Kaur L, et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources[J]. Food Chemistry, 2003, 81(2): 219 – 231.
- [14] 叶楚平, 李陵岗, 王念贵. 天然胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [15] 任露泉. 试验优化设计与分析[M]. 长春: 吉林省科学技术出版社, 2001.

Bonding properties of maize starch adhesive

Tong Jin, Zhang Fu, Zhou Jiang, Ma Yunhai

(Key Laboratory of Terrain-Machine Bionics Engineering (Ministry of Education, China), College of Biological and Agricultural Engineering, Jilin University at Nanling Campus, Changchun 130025, China)

Abstract: An orthogonal test scheme $L_9(3^4)$ was designed considering four main factors, water content, gelatinization temperature, gelatinization agent and cross-linking agent with three levels. The bonding properties of maize starch adhesives were characterized using shearing strength under compression loading. The experimental results were analyzed by range analysis method. The optimal level of factors, the primary and secondary factors, the best combination of factors and their levels were obtained. The best combination factors based on starch of 10 g, i. e. 125 g of water content, 75°C of gelatinization temperature, 0.10 g of gelatinization agent and 0.03 g of cross-linking agent, were tested and verified, the shearing strength by compression loading was 1.425 MPa. It was found from variance analysis that the effect extent of each factor on shearing strength by compression loading was examined. The results show that the water content and gelatinization temperature have a significant effect on the bonding properties of maize starch adhesives, but the gelatinization agent and cross-linking agent do not affect on the bonding properties of maize starch adhesives. The research can provide references for applying of maize starch adhesives.

Key words: maize starch; adhesive; bonding properties