

# DAAM/ADH 接枝交联复合改性淀粉 木材胶黏剂的制备及表征

吴栋栋<sup>1,2</sup>,程力<sup>1,2,3\*</sup>,马丕明<sup>1,2</sup>,洪雁<sup>2,3</sup>,顾正彪<sup>2,3</sup>

(1.江南大学化学与材料工程学院,江苏无锡214122;  
2.江南大学食品科学与技术国家重点实验室,江苏无锡214122;  
3.江南大学食品学院,江苏无锡214122)

**摘要:**以硝酸铈铵(CAN)为引发剂,将双丙酮丙烯酰胺(DAAM)接枝到玉米淀粉上,通过DAAM的酮羰基(C=O)与己二酸二肼(ADH)间的酮肼交联反应,制备了DAAM/ADH接枝交联复合改性淀粉胶黏剂。通过胶黏剂的接枝率、接枝单体分布以及刨花板性能确定了最佳DAAM添加量,利用FT-IR、TGA和SEM表征了接枝和交联改性对胶黏剂性能与结构的影响。结果表明,当DAAM添加量为45g时效果最佳,接枝率为16.75%,DAAM在淀粉上的分布最均匀,制备的刨花板断裂模量为10.56MPa,弹性模量为1741.33MPa,吸水厚度膨胀率为8.5%,接枝和交联反应成功进行,并且提高了胶黏剂的储藏稳定性、抵抗破坏的能力和热稳定性。

**关键词:**淀粉胶黏剂;双丙酮丙烯酰胺;己二酸二肼;接枝共聚;酮肼交联

中图分类号:TQ432.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S2-0161-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.030

## Preparation and characterization of DAAM/ADH grafting-crosslinking composite modified starch-based adhesive for wood

WU Dong-dong<sup>1,2</sup>, CHENG Li<sup>1,2,3\*</sup>, MA Pi-ming<sup>1,2</sup>, HONG Yan<sup>2,3</sup>, GU Zheng-biao<sup>2,3</sup>

(1.School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;  
2.State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;  
3.School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Taking cerium ammonium nitrate (CAN) as initiator, diacetone acrylamide (DAAM) is grafted onto corn starch, a DAAM/ADH grafting-crosslinking composite modified starch-based adhesive is prepared through the keto-hydrazide crosslinking reaction between ketocarbonyl group of DAAM and adipic dihydrazide (ADH). The optimum dosage of DAAM is determined by the grafting rate of the adhesive, the distribution of graft monomers and the performance of particleboard. The influences of grafting and crosslinking modification on the performance and structure of the adhesive are characterized by means of FT-IR, TGA and SEM. Results show that the best effect is achieved when the dosage of DAAM is 45 g. The grafting rate is 16.75%, and DAAM distributes most uniformly on starch. The rupture modulus and elasticity modulus of the prepared particleboard is 10.56 MPa and 1741.33 MPa, respectively, and the expansion rate of the water-absorbing thickness is 8.5%. It is verified that the grafting and crosslinking reactions have successfully carried out, and the storage stability, damage resistance and thermal stability of the adhesive are improved.

**Key words:** starch-based adhesive; diacetone acrylamide; adipic dihydrazide; grafting copolymerization; keto-hydrazide crosslinking

传统木材胶黏剂存在原料难再生、产品难降解和甲醛污染的问题<sup>[1-2]</sup>。淀粉是一种产量丰富、来源广泛的天然高分子材料,作为环保型胶黏剂的原料具有良好的应用前景<sup>[3-4]</sup>。然而,淀粉胶黏剂普遍存在储存不稳定、胶合强度低和耐水性较差的问题<sup>[5]</sup>。接枝共聚改性是提高淀粉胶黏剂性能的有效方法<sup>[6-7]</sup>,Zheng等<sup>[8]</sup>用醋酸乙酯对淀粉进行接

枝共聚改性,胶合强度提高了17.84%。Zia等<sup>[9]</sup>用醋酸乙酯和丙烯酸丁酯2种接枝共聚单体提高了淀粉胶黏剂的性能,制备的胶合板干态和湿态剪切强度都有所提高。但是单一的接枝共聚改性对胶黏剂耐水性的提高效果有限,需要进一步改性<sup>[10-11]</sup>。

双丙酮丙烯酰胺(DAAM)是一种乙烯基单体,接枝后可以提高聚合物性能<sup>[12]</sup>,同时引入酮羰基使

收稿日期:2024-03-22;修回日期:2024-08-14

基金项目:国家自然科学基金项目(22278182)

作者简介:吴栋栋(1998-),男,硕士生;程力(1984-),男,博士,研究员,主要从事淀粉质资源开发与利用方面的研究,通讯联系人,chenglichocolate@163.com。

聚合物具备交联活性,可以进一步提高力学性能和耐水性<sup>[13]</sup>。己二酸二酰肼(ADH)可以与 DAAM 发生酮肟交联,具有反应活性高的优点<sup>[14]</sup>,使胶黏剂可以迅速固化,提高生产效率。因此,笔者使用硝酸铈铵(CAN)为引发剂,将 DAAM 接枝到玉米淀粉上,用 ADH 作为交联剂,制备接枝交联复合改性淀粉胶黏剂,确定了 DAAM 的最佳添加量,并研究了接枝和交联改性对化学结构、微观形貌以及热稳定性的影响。

## 1 材料与仪器

### 1.1 实验材料

玉米淀粉,山东寿光巨能金玉米有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),AR,上海泰坦科技有限公司;硝酸铈铵(CAN)、无水乙醇、氢氧化钠,AR,浓盐酸(质量分数 36.5%~38.0%)、硝酸,GR,国药集团化学试剂有限公司;双丙酮丙烯酰胺(DAAM)、己二酸二酰肼(ADH),北京伊诺凯科技有限公司。

### 1.2 实验仪器

IS10 傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;万能力学试验机,深圳凯强利试验仪器有限公司;Jobin/Yvon LabRam 800 显微共聚焦拉曼光谱仪,法国 HORIBA Jobin Yvon S. A. S. 公司;SU8100 型冷场发射扫描电子显微镜,日本株式会社日立高新技术公司;TGA/TGA2 热重分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司。

## 2 实验方法

### 2.1 样品制备

#### 2.1.1 DAAM 接枝改性淀粉胶黏剂的制备

将 150 g 玉米淀粉和 150 mL 水加入四颈烧瓶中,混合均匀后加入 30 mL 6 mol/L 盐酸,在 60℃ 下搅拌 2 h。用 10 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4,在 90℃ 下糊化 1 h,然后降温至 60℃,加入 5 g CAN 和 0.72 g 硝酸以及 14.28 mL 水配成的引发剂溶液,再次调节 pH 至 4,将不同质量的 DAAM 溶于 60 mL 水中配成溶液,在 1.5 h 内滴加到反应体系中,然后保温 0.5 h,加入 5 g CTAB 和 30 mL 水配成的 CTAB 溶液,继续反应 1 h,升温至 82.5℃,反应 1 h 后用 1 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 6,降温结束反应,得到 DAAM 接枝改性淀粉胶黏剂。DAAM 加入量分别为 0、25、35、45、55 g,制备得到的胶黏剂样品分别记为 g-SBA0、g-SBA1、g-SBA2、g-SBA3、g-SBA4。反应机理见图 1。

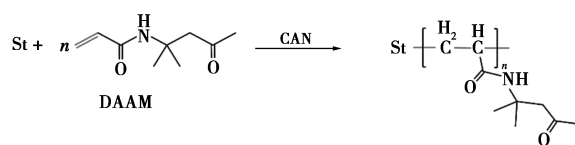


图 1 DAAM 接枝改性淀粉胶黏剂的制备机理

#### 2.1.2 接枝交联复合改性淀粉胶黏剂的制备

在上述的每个样品中均加入 23.2 g ADH,搅拌使其充分溶解,得到的胶黏剂样品记为 c-SGA0、c-SBA1、c-SBA2、c-SBA3、c-SBA4。反应机理见图 2。

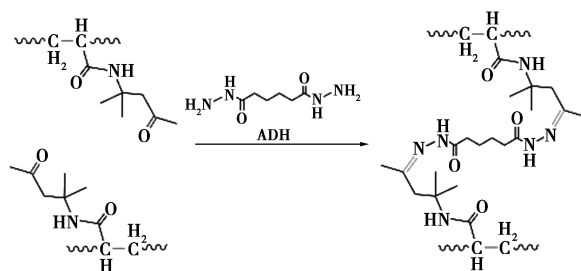


图 2 接枝交联复合改性淀粉胶黏剂的制备机理

#### 2.1.3 刨花板的制备

将刨花烘干,取刨花质量 10% 的接枝交联复合改性淀粉胶黏剂,用喷胶枪喷入刨花中,搅拌均匀后放入模具中,用热压机在 3 MPa 的压力下冷压 1 min,然后在 170℃ 和 5 MPa 的条件下热压 17.5 min,制备的刨花板试样于 25℃、50% 相对湿度的条件下放置 48 h 后进行测试。

### 2.2 刨花板强度及耐水性测定

根据 GB/T 4897—2015,测定刨花板的断裂模量和弹性模量,并测定刨花板在 20℃ 水中浸泡 2 h 的吸水厚度膨胀率。

### 2.3 胶黏剂的接枝率测定

将接枝改性淀粉胶黏剂用无水乙醇洗涤并干燥,得到接枝共聚物,用盐酸酸解除去其中的淀粉,在冰水浴中冷却过滤,将沉淀物洗涤至中性,得到纯接枝支链。根据式(1)计算接枝率。

$$\text{接枝率}(\%) = (W_2/W_1) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $W_1$  为纯接枝共聚物的质量, g;  $W_2$  为接枝支链的质量, g。

### 2.4 共聚焦拉曼光谱表征

将接枝改性淀粉胶黏剂用无水乙醇洗涤并干燥,用于拉曼表征,测试参数设置如下:采集时间为 10 s,2 次扫描,RTD 时间为 10 s。在对每个样品进行分析期间,收集了 1 000 个数据点,研究单体在淀粉上的分布。

## 2.5 TGA 表征

将胶黏剂用无水乙醇洗涤并干燥,用于热重分析,在 20 mL/min 的恒定氮气流速下,以 10°C/min 的速率,从 30°C 加热到 500°C。

## 2.6 FT-IR 表征

将胶黏剂用无水乙醇洗涤并干燥,用于红外表征,采用溴化钾压片法,在 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$  的范围内,以 4  $\text{cm}^{-1}$  的分辨率扫描 32 次。

## 2.7 SEM 表征

将胶黏剂样品干燥后切成块状,固定在导电胶上,进行表面喷金处理,观察胶黏剂的微观形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 胶黏剂的接枝率分析

不同 DAAM 添加量接枝改性淀粉胶黏剂的接枝率测定结果如图 3。可以看出,随着 DAAM 添加量的提高,接枝率呈现出先上升后下降的趋势,当添加量为 45 g 时接枝率达到最大值 16.75%。这是因

为在一定范围内提高 DAAM 添加量能使更多的单体发生接枝反应,但是体系内的单体浓度过高会导致均聚反应的活性增大,产生的均聚物增多,导致接枝率下降。

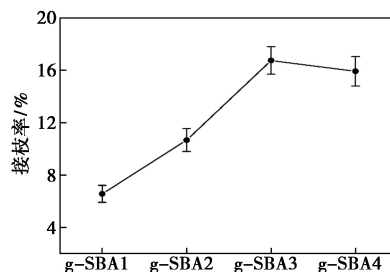


图3 不同 DAAM 添加量接枝改性淀粉胶黏剂的接枝率

### 3.2 胶黏剂的拉曼光谱分析

不同 DAAM 添加量接枝改性淀粉胶黏剂的拉曼谱图如图 4。可以看出,相比于 g-SBA0,4 个加入 DAAM 的样品都在 1 640  $\text{cm}^{-1}$  处产生了代表酰胺基团的特征峰,证实了成功接枝。选择分别对应淀粉、

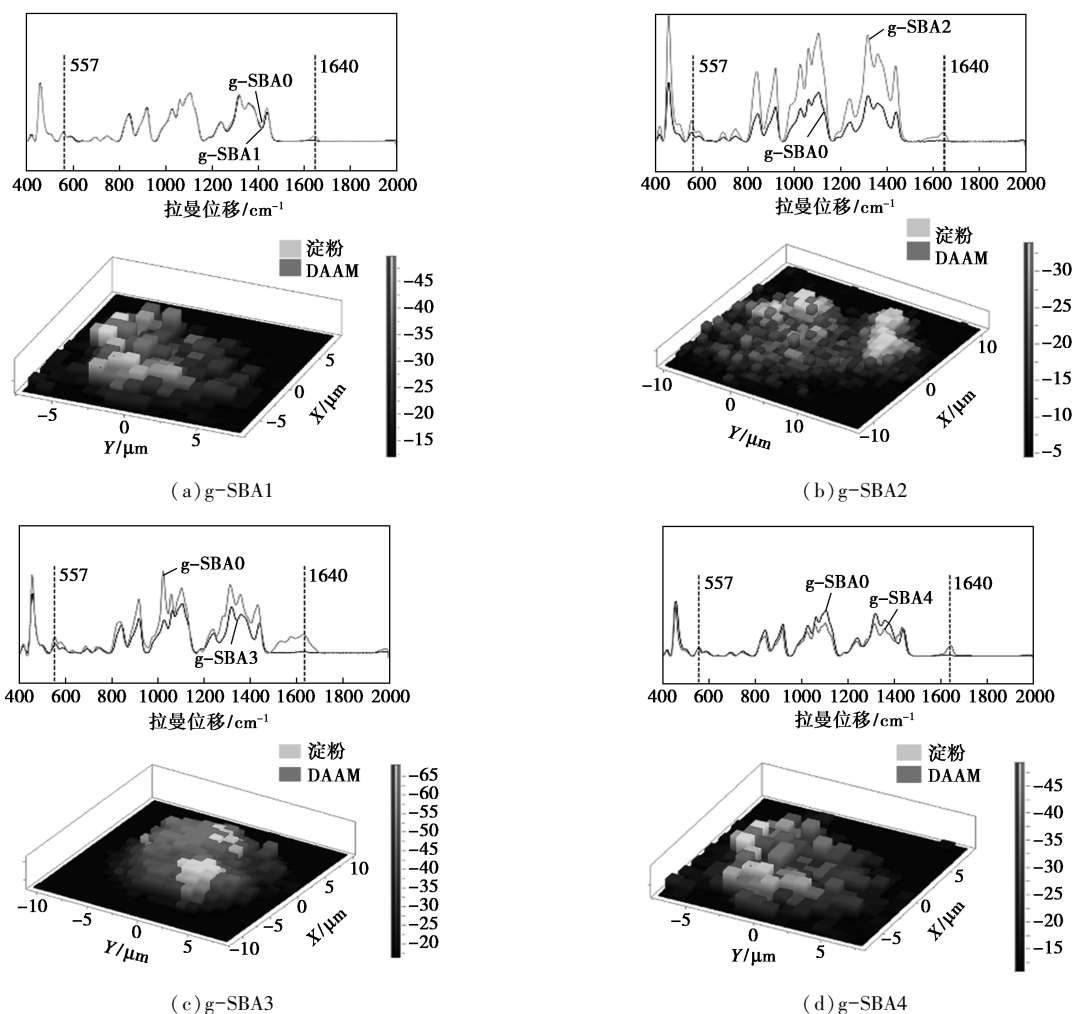


图4 不同 DAAM 添加量接枝改性淀粉胶黏剂的拉曼光谱图

DAAM 的  $557$ 、 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰进行成像表征<sup>[15]</sup>。可以看出,随着接枝率的提升,DAAM 在淀粉中的分布越来越多以及均匀,但是当 DAAM 添加量为  $55\ \text{g}$  时,DAAM 在淀粉上的分布减少并发生局部聚集现象。这是因为当 DAAM 的添加量过高时,生成的均聚物增多,并且容易发生团聚。

### 3.3 刨花板性能分析

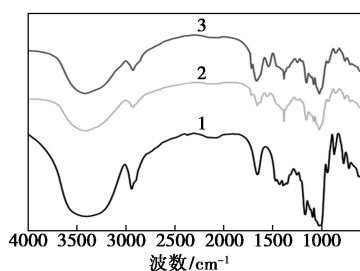
不同 DAAM 添加量接枝交联复合改性淀粉胶黏剂制备的刨花板性能如表 1。可以看出,接枝交联改性提高了胶黏剂的性能,DAAM 的添加量为  $45\ \text{g}$  时胶黏剂性能最好,制备的刨花板断裂模量达到  $10.56\ \text{MPa}$ ,弹性模量达到  $1\ 741.33\ \text{MPa}$ ,吸水厚度膨胀率为  $8.5\%$ 。这是因为接枝交联改性形成的交联网络结构提高了胶黏剂的刚度和强度,并且限制了分子链的移动,减少了水在胶黏剂中的溶胀和扩散,提高了耐水性。当 DAAM 添加量过高,胶黏剂性能下降,这是因为接枝率下降导致交联效果下降。

表 1 不同 DAAM 添加量接枝交联复合改性淀粉胶黏剂制备的刨花板性能

样品	断裂模量/MPa	弹性模量/MPa	吸水厚度膨胀率%
c-SBA0	$3.42 \pm 0.27$	$1161.67 \pm 18.15$	21.4
c-SBA1	$5.68 \pm 0.35$	$1498.23 \pm 21.04$	14.9
c-SBA2	$8.59 \pm 0.42$	$1614.75 \pm 24.74$	10.6
c-SBA3	$10.56 \pm 0.34$	$1741.33 \pm 20.25$	8.5
c-SBA4	$9.82 \pm 0.26$	$1696.52 \pm 21.39$	9.7

### 3.4 胶黏剂的 FT-IR 分析

未改性、仅接枝和接枝交联后的胶黏剂的红外谱图如图 5 所示。可以看出,接枝 DAAM 后在  $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$  处出现新的特征峰,分别对应 DAAM 的羰基基团和氨基基团<sup>[16]</sup>,证实了 DAAM 的成功接枝。在接枝交联后的胶黏剂红外谱图中



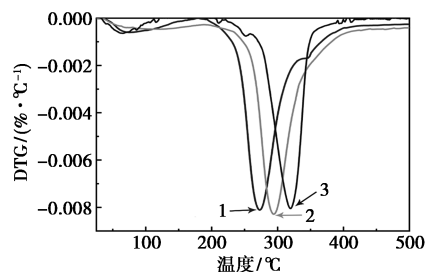
1—g-SBA0; 2—g-SBA3; 3—c-SBA3

图 5 未改性、仅接枝和接枝交联后淀粉胶黏剂的红外谱图

$1\ 710\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰强度大大提高,这是因为酮胺交联生成的 C=N 基团特征峰在  $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$  附近,因此信号发生了重叠,强度提高,并且  $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰偏移至  $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ ,发生了信号平均现象<sup>[15]</sup>,证明交联反应成功。

### 3.5 胶黏剂的热稳定性分析

未改性、仅接枝和接枝交联后胶黏剂的 TGA 曲线如图 6。结果表明,未改性的淀粉胶黏剂热分解温度较低,为  $273\ ^\circ\text{C}$ ,接枝改性后热稳定性有所提高,接枝交联后胶黏剂的热分解温度进一步提高至  $320\ ^\circ\text{C}$ ,说明接枝交联改性有效提高了胶黏剂的热稳定性,这是因为交联形成的三维网络结构增加了链段间的相互作用力,提高了分子间的结合能,使得胶黏剂分解需要更高的温度。

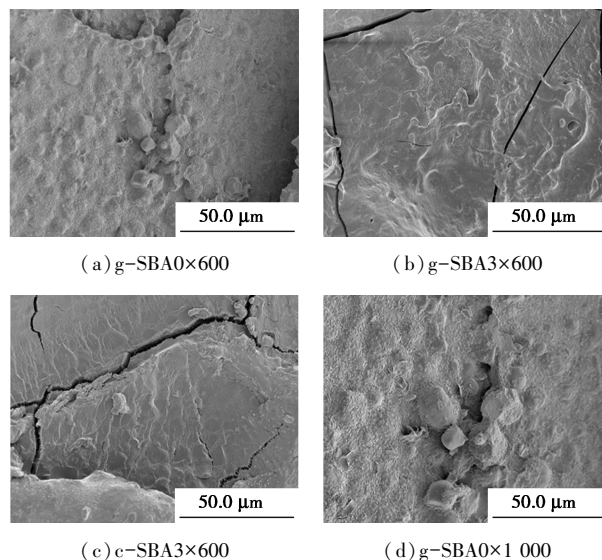


1—g-SBA0  $273\ ^\circ\text{C}$ ; 2—g-SBA3  $294\ ^\circ\text{C}$ ; 3—c-SBA3  $320\ ^\circ\text{C}$

图 6 未改性、仅接枝和接枝交联后淀粉胶黏剂的 TGA 曲线

### 3.6 胶黏剂的微观形貌分析

未改性、仅接枝和接枝交联后淀粉胶黏剂的 SEM 图如图 7 所示。结果表明,相比于 g-SBA3, g-SBA0 样品中存在明显的颗粒结构,这是因为 DAAM 接枝改性抑制了淀粉胶黏剂的回生。g-SBA3 样品断裂面较为光滑,出现的裂纹裂口平整,相比之下



(a) g-SBA0×600

(b) g-SBA3×600

(c) c-SBA3×600

(d) g-SBA0×1 000

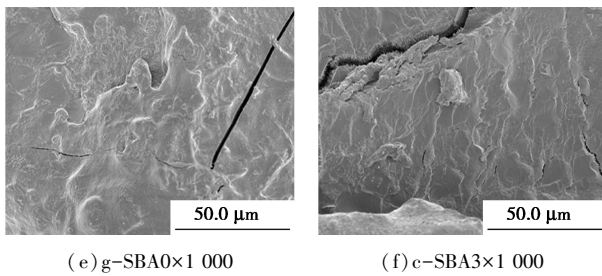


图7 未改性、仅接枝和接枝交联后淀粉胶黏剂的SEM图

c-SBA3断裂面粗糙,这表明交联后破坏胶黏剂需要的能量较高,而且出现的裂纹之间存在微小的丝状结构,可以有效阻止裂纹的扩大以及蔓延,提高了胶黏剂的性能。

#### 4 结论

制备了DAAM/ADH接枝交联复合改性淀粉胶黏剂,确定了DAAM最佳添加量为45 g,该条件下接枝率为16.75%,DAAM在淀粉上的分布最多最均匀,制备的刨花板性能最佳,断裂模量为10.56 MPa,弹性模量为1741.33 MPa,吸水厚度膨胀率为8.5%。FT-IR和TGA的分析结果表明接枝改性和交联改性分别形成了对应的结构,复合改性后胶黏剂的热分解温度提高至320℃,SEM的分析结果表明接枝改性提高了胶黏剂的储藏稳定性,交联改性提高了胶黏剂抵抗破坏的能力。

#### 参考文献

- [1] Su M, Wu J, Pan P, *et al.* Polyamide-formaldehyde resin as a low-toxic adhesive for wood bonding[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2022, 36(18): 1964-1977.
- [2] Wang Z, Xing Z, Zhang Q, *et al.* Effects of various durations of enzyme hydrolysis on properties of starch-based wood adhesive[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 205: 664-671.
- [3] Yang C, Su H, Du G, *et al.* Aldehyde-amine crosslinked starch-based high-performance wood adhesive[J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2023, 81(6): 1557-1568.
- [4] 王永贵,林承成,张曾,等. 高强耐水木薯淀粉/PVA木材胶黏剂的合成与性能[J]. *现代化工*, 2019, 39(4): 75-78.
- [5] Song J, Chen S, Zhang Q, *et al.* Preparation and characterization of the bonding performance of a starch-based water resistance adhesive by Schiff base reaction[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 251: 126254.
- [6] Chen L, Wang Z, Cai J, *et al.* A combination of coarse-grain molecular dynamics to investigate the effects of sodium dodecyl sulfate on grafted reaction of starch-based adhesive[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 218: 20-29.
- [7] 鬲珊珊,石海信,王爱荣,等. CSt-g-DMC的快速制备与结构表征及其絮凝性能分析[J]. *现代化工*, 2020, 40(6): 155-159, 164.
- [8] Zheng X, Cheng L, Gu Z, *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: 11-18.
- [9] Zia U D, Chen L, Ullah I, *et al.* Synthesis and characterization of starch-g-poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) bio-based adhesive for wood application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 114: 1186-1193.
- [10] Chen X, Sun C, Wang Q, *et al.* Preparation of glycidyl methacrylate grafted starch adhesive to apply in high-performance and environment-friendly plywood[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 194: 954-961.
- [11] 李娜,唐亚丽,卢立新,等. 衣康酸改性淀粉胶黏剂的制备及性能[J]. *精细化工*, 2022, 39(6): 1277-1282, 1289.
- [12] Thongnuanchan B, Rattanapan S, Persalea K, *et al.* Improving properties of natural rubber/polyamide 12 blends through grafting of diacetone acrylamide functional group[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 28(9): 1148-1155.
- [13] Thongnuanchan B, Ninjan R, Kalkornsurapranee E, *et al.* Glutaraldehyde as ambient temperature crosslinking agent of latex films from natural rubber grafted with poly(diacetone acrylamide)[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(7): 3069-3085.
- [14] Thongnuanchan B, Ninjan R, Kaesaman A, *et al.* A novel method to crosslink natural rubber latex adhesive at ambient temperature[J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(1): 135-155.
- [15] Jin J, Cheng L, Chen C, *et al.* Synthesis, characterization, and application of starch-based adhesives modified with itaconic acid and *N*-hydroxyethyl acrylamide[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 196: 116524.
- [16] Wang R M, Wang X W, Guo J F, *et al.* Crosslinkable potato starch-based graft copolymer emulsion for humidity controlling coatings[J]. *Materials Research*, 2013, 16(6): 1246-1253. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>