



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160059

交联改性的麦芽糊精生物胶乳的制备及应用

高文芳, 胡惠仁, 惠岚峰, 侯玉峰

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

摘要: 以可再生的麦芽糊精为主要原料, 通过一定的改性工艺, 制备了可部分代替涂料中羧基丁苯胶乳的生物胶乳. 用生物胶乳分别代替预涂涂料中不同比例的羧基丁苯胶乳, 研究了其对涂布纸性能的影响. 结果表明: 用生物胶乳代替预涂涂料中 30% 的羧基丁苯胶乳后, 涂布纸的白度和平滑度都有一定程度的提高, 涂布纸的光泽度和表面强度略有下降, 机械强度变化不大.

关键词: 麦芽糊精; 生物胶乳; 羧基丁苯胶乳; 预涂布; 涂布纸

中图分类号: TS727⁺.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2017)05-0050-05

Preparation and Application of Cross-linking Modified Maltodextrin-based Bio-latex

GAO Wenfang, HU Hui ren, HUI Lanfeng, HOU Yufeng

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Biological latex, which can replace styrene-butadiene in pre-coating process, was prepared with maltodextrin as the main raw material by means of a certain modification technology. It was applied to coated paper to partially replace styrene-butadiene latex. When 30% styrene-butadiene was replaced by the bio-latex, the impact of bio-latex on the performance of the coated paper was investigated. The results showed that the brightness and smoothness of the coated paper improved, while the gloss and surface strength of the coated paper decreased somewhat, but the mechanical strength of the coated paper changed little.

Key words: maltodextrin; biological latex; styrene-butadiene latex; pre-coating process; coated paper

近年来,随着人们对纸张质量要求的日益提高,采用涂布的方式提升纸张的品质已成为越来越多造纸企业的选择.涂布涂料一般由颜料、胶黏剂和其他助剂组成^[1].以石油裂解产品(丁二烯)和苯乙烯为主要单体合成的羧基丁苯胶乳(SBR)常作为涂布涂料的主要胶黏剂,它的作用是使颜料与涂布原纸相粘合,充分填充涂布颜料分子间的空隙,调节印刷油墨的吸收性,改善涂料的流变性和保水值,从而提高涂布纸的各项性能.但由于石油价格偏高,涂料中以石油资源为主要原料的合成胶乳的价格也就相对较高,而在涂布涂料中,羧基丁苯胶乳占了很大的比例,必然为整个涂布加工行业带来了巨大的压力^[2-5].在这种情况下,积极寻求一种低成本、环保型的生物胶乳

代替羧基丁苯胶乳的使用至关重要.

生物胶乳是继羧基丁苯胶乳之后出现的新型胶黏剂,大多数生物胶乳以淀粉为原料^[6].用生物胶乳代替涂料中一定比例的丁苯胶乳可以有效降低涂料的成本.顾丽丽等^[7]利用生物胶乳分别代替底涂和面涂涂料中一定比例的羧基丁苯胶乳后发现,当预涂涂料中生物胶乳的替代量为 40%,面涂涂料中生物胶乳的替代量为 25% 时,铜版纸的各项性能较好.任清渊等^[8]用生物胶乳代替不同比例的羧基丁苯胶乳后发现,在保证涂布纸主要指标的前提下,生物胶乳最多能替代 30% 的丁苯胶乳.王松林等^[9]用改性的木薯淀粉作为胶黏剂,探究了淀粉胶乳对涂布纸张性能的影响.结果表明,淀粉胶黏剂代替 10%~20% 的羧

收稿日期: 2016-02-29; 修回日期: 2016-06-23

作者简介: 高文芳(1991—),女,山东潍坊人,硕士研究生;通信作者: 惠岚峰,教授, huipeak@163.com

基丁苯胶乳时,纸张涂布的性能最好.生物胶乳中淀粉的使用虽然可以降低涂布涂料的成本,但是由于淀粉的相对分子质量较大,抗水性较差,制备的涂料固含量较低,黏度偏大,从而导致涂布纸的光学性能、印刷适性较差,这都限制了生物胶乳在涂布行业的广泛使用^[10-11].

麦芽糊精是以淀粉为原料,经酶法工艺低程度控制水解转化、提纯、干燥而成的葡萄糖值(DE值)小于20的产品.相较于淀粉,麦芽糊精的水解程度大,相对分子质量小,具有更好的流动性和透明度,可以更好地吸附纸面纤维,提高涂料的固含量和涂布纸的印刷适性^[12-15].但麦芽糊精无法直接作为涂料胶黏剂使用,因为普通麦芽糊精大分子的相互作用,容易产生分子间缔合,易絮凝沉淀,影响涂料的稳定性,也会对涂布纸的表面强度产生不利影响.因此需要对麦芽糊精进行化学改性^[16-17].胶黏剂化学改性的方法有很多,这些方法主要是使葡萄糖单元的C2、C3和C6上的羟基与化学试剂发生反应而使胶黏剂的性能得到改善.交联改性后的麦芽糊精,不仅有氢键作用,还有化学键作用,所以交联改性不仅能够提高胶黏剂的耐水性和胶合强度,还维持了胶黏剂一定的流动性^[11,18-19].本文以麦芽糊精为主要原料,以柠檬酸三酯和丙三醇为增塑剂,后续添加戊二醛进行交联改性,制备了可用作涂料胶黏剂的生物胶乳.用生物胶乳代替涂料中不同比例的羧基丁苯胶乳,研究了其对涂料及涂布纸性能的影响.

1 材料与amp;方法

1.1 实验原料及设备

麦芽糊精,工业级,山东晨鸣纸业;柠檬酸三酯、丙三醇、戊二醛(固含量50%),分析纯,天津市江天化工技术有限公司;涂布级精细高岭土,粉末状,粒径 $\leq 2\ \mu\text{m}$,质量分数为90%,茂名石化矿业公司;聚丙烯酸钠,固含量45%;研磨碳酸钙GCC(分散液分为60%和95%两种),山东某造纸企业提供;羧甲基纤维素(CMC),粉末状,固含量 $> 99\%$,天津市江天化工技术有限公司;羧基丁苯胶乳,固含量50.3%,山东晨鸣纸业;荧光增白剂(OBA),兖州东升精细化工;涂布原纸,天津浩宇助剂.

SWPS-400型超细研磨分散机,上海索维机电公司;自动涂布机、NEG 300型实验室用压光机,南京轻工研究所;DHG-9D53A型电热鼓风干燥器,上

海一恒科学;DV-II+型旋转黏度仪,美国博勒飞公司;便携式动态保水测量仪、070 E型白度测定仪、SE 115型粗糙度测定仪、耐破强度测定仪、SE 062型抗张强度测定仪、SE 009型撕裂强度测定仪、TD908-1型耐折强度测定仪,瑞典L&W公司;XGP系列便携式镜向光泽度仪,天津信通广达公司;印刷适性仪,芬兰IGT Testing Systems.

1.2 实验方法

1.2.1 生物胶乳的制备

称取一定量的麦芽糊精,用蒸馏水配制成质量分数60%的混合液(约300g),将配制好的混合液移至带有搅拌器的四口烧瓶中,开启搅拌器的同时打开水浴锅升温,滴加柠檬酸三酯0.8g,5~10min后继续滴加丙三醇1g,滴加完毕温度升至70℃后,保温60min.继续向四口烧瓶中加入戊二醛3g,保温90min,降温至40℃后出料,得到生物胶乳.

1.2.2 涂料的制备

颜料的分散:实验所用的高岭土需先用高速分散机进行预分散,预分散液的固含量为68%,聚丙烯酸钠作为分散剂,用量为0.3%(相对于高岭土的绝干质量),分散机转速3000r/min,分散时间为30min.

CMC的溶解:称取一定量的CMC和去离子水加入到烧杯中,在68℃的恒温水浴锅中保温30min.在此过程中,需不断用玻璃棒进行搅拌,以防止糊化不均匀、结块现象.CMC的配制浓度为10%.

涂料的配制:在分散装置中按照一定的比例依次加入高岭土预分散液、GCC、羧基丁苯胶乳、生物胶乳、CMC、OBA和去离子水,用NaOH溶液调节涂料的pH至8.0~8.5,不断搅拌,直至分散均匀,得到最终的涂料.其中,预涂和面涂涂料中胶黏剂的用量一致,详见表1,在面涂涂料一致的前提下,用自制的生物胶乳分别代替预涂涂料中10%、20%、30%、40%的羧基丁苯胶乳,涂料的固含量均为60%.

表1 涂料配比

Tab. 1 Coating formulation

项目	质量/g					
	GCC	高岭土	SBR	生物胶乳	CMC	OBA
预涂涂料1	80	20	12.0	—	0.8	—
预涂涂料2	80	20	10.8	1.2	0.8	—
预涂涂料3	80	20	9.6	2.4	0.8	—
预涂涂料4	80	20	8.4	3.6	0.8	—
预涂涂料5	80	20	7.2	4.8	0.8	—
面涂涂料	70	30	12.0	—	0.8	0.8

1.2.3 涂布、干燥和压光

将剪裁好的涂布原纸平铺并固定在自动涂布机上,选用 2#涂布辊,固定 3 档对涂布原纸进行涂布,预涂和面涂的涂布量均控制在 $(15 \pm 1) \text{g/m}^2$,涂布后的纸张立即放置在 95°C 的鼓风干燥箱中干燥 30 s. 使用压光机在压力为 3 MPa、温度为 65°C 的条件下对涂布纸进行二次压光.

1.2.4 物理性能检测

将压光后的涂布纸放置在恒温恒湿 ($(23 \pm 1)^\circ\text{C}$, 相对湿度 $(50 \pm 2)\%$) 实验室中平衡 24 h, 按 GB/T 8941—2007 《纸和纸板镜面光泽度的测定 (20° 、 45° 、 75°)》、GB/T 12032—2005 《纸和纸板印刷光泽度印样的制备》对涂布纸光学性能、印刷适性进行检测. 按 GB/T 12914—2008 《纸和纸板抗张强度的测定》、GB/T 454—2002 《纸耐破度的测定》、GB/T 457—2008 《纸和纸板耐折度的测定》、GB/T 455—2002 《纸和纸板撕裂度的测定》对涂布纸机械性能进行检测.

2 结果与讨论

2.1 自制生物胶乳的性能

对自制的生物胶乳进行固含量、pH、粒径、黏度的测定,并与羧基丁苯胶乳进行对比,结果见表 2. 粒径采用激光粒度仪测量,测量前乳液稀释至质量分数为 0.01%.

表 2 两种胶乳的性能指标

Tab. 2 Performance indexes of two kinds of latex

样品	固含量/%	pH	粒径/nm	黏度/(mPa·s)
自制生物胶乳	54.0	6.0	157	192
羧基丁苯胶乳	50.3	5.0	268	206

2.2 生物胶乳替代量对涂料性能的影响

为保证涂布纸生产过程中产品的质量,在预涂涂料配方中进行生物胶乳的应用,并采取由低到高的比例逐步代替羧基丁苯胶乳,生物胶乳替代量对涂料性能的影响见表 3.

表 3 生物胶乳替代量对涂料性能的影响

Tab. 3 Influence of bio-latex dosage on coating performance

替代量/%	固含量/%	黏度/(mPa·s)	失水值/($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)
—	60.13	1 316	68.9
10	60.06	1 208	67.1
20	59.94	1 104	66.6
30	60.20	1 050	64.8
40	59.86	970	59.8

从表 3 可以看出:随着生物胶乳用量的增加,涂料的固含量变化不大,失水值缓慢降低,即涂料的保水效果逐渐增加,而涂料的黏度随着生物胶乳用量的增加出现缓慢降低的趋势.

2.3 生物胶乳替代量对涂布纸性能的影响

2.3.1 涂布纸的光学性能

涂料中不同比例的生物胶乳代替羧基丁苯胶乳对涂布纸白度的影响如图 1 所示. 随着生物胶乳用量的增加,涂布纸的白度先缓慢上升后趋于平缓. 因为涂料中加入的生物胶乳是亲水性聚合物,在面涂涂料干燥的过程中,预涂涂料中的生物胶乳可部分迁移至面涂层中,作为荧光增白剂(OBA)的载体,减少了荧光增白剂向纸张内部的迁移,使 OBA 更多地保留在涂布纸的表面,从而增加了涂布纸的白度^[5]. 但涂布原纸自身的白度是固定值,且涂料中 OBA 的用量是一定的,因此,随着生物胶乳含量的继续增加,涂布纸的白度不再增加.

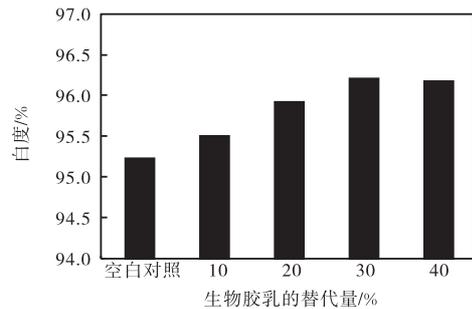


图 1 生物胶乳替代量对涂布纸白度的影响

Fig. 1 Effect of bio-latex on the brightness of coated paper

使用生物胶乳代替部分羧基丁苯胶乳对涂布纸光泽度和印刷光泽度的影响如图 2 所示.

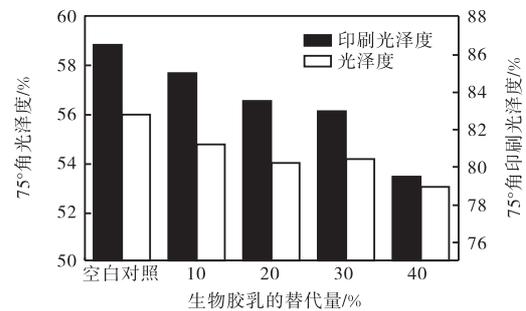


图 2 生物胶乳替代量对涂布纸光泽度和印刷光泽度的影响

Fig. 2 Effect of bio-latex on the gloss and print gloss of the coated paper

随着生物胶乳代替羧基丁苯胶乳比例的增加,涂布纸的光泽度和印刷光泽度基本上都出现了下降的趋势. 特别是当生物胶乳的替代量超过 30% 时,涂布纸的印刷光泽度的下降较为严重. 涂布纸光泽度的

下降是因为羧基丁苯胶乳具有一定的热塑性,当用非热塑性的生物胶乳部分替代羧基丁苯胶乳后,在纸张干燥过程中涂料的流平性变差,进而影响了涂布纸的光泽度.

2.3.2 涂布纸的印刷适性

使用生物胶乳代替涂料中不同比例的羧基丁苯胶乳对涂布纸印刷适性的影响见表 4. 随着生物胶乳代替比例的增加,涂布纸的粗糙度有了不同程度的改善. 这可能是因为生物胶乳是亲水性的,而且粒径较羧基丁苯胶乳小,制备涂料过程中将适量的生物胶乳与羧基丁苯胶乳配合使用,更有利于填充颜料粒子间的空隙,使涂布纸的表面更加平滑. 对涂布纸的表面强度来说,生物胶乳替代量小于 30% 时,表面强度的变化并不明显. 当替代量超过 30% 之后,表面强度出现明显的下降. 这主要是因为生物胶乳作为涂料的胶黏剂,其粘合强度比羧基丁苯胶乳要低,因此当生物胶乳的替代量过大时就会导致涂布纸的表面强度有所下降.

表 4 生物胶乳替代量对涂布纸印刷适性的影响

Tab. 4 Effect of bio-latex on the printability of coated paper

替代量/%	粗糙度/ μm	表面强度/ $(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
—	1.50	1.49
10	1.40	1.47
20	1.37	1.39
30	1.18	1.35
40	1.12	1.19

2.3.3 涂布纸的机械性能

生物胶乳代替预涂涂料中一定比例的羧基丁苯胶乳对涂布纸机械性能的影响见表 5.

表 5 生物胶乳替代量对涂布纸机械性能的影响

Tab. 5 Effect of bio-latex on the mechanical properties of coated paper

替代量/%	抗张指数/ $(\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1})$	撕裂指数/ $(\text{mN}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	耐破指数/ $(\text{kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	耐折度/次
—	61.31	5.91	2.25	56
10	61.59	5.94	2.25	50
20	62.40	6.21	2.28	53
30	62.28	5.83	2.31	57
40	61.76	5.70	2.24	49

从表 5 可以看出:涂布纸的抗张指数、撕裂指数、耐破指数以及耐折度并没有因为生物胶乳代替羧基丁苯胶乳而产生太大的变化. 这主要是因为涂布纸的机械强度主要取决于涂布原纸的强度,在涂布原纸相同的情况下,改变涂布涂料中胶乳的比例,对涂布纸的机械性能影响不大.

3 表 征

3.1 生物胶乳的红外光谱分析

麦芽糊精和生物胶乳的红外吸收光谱如图 3 所示.

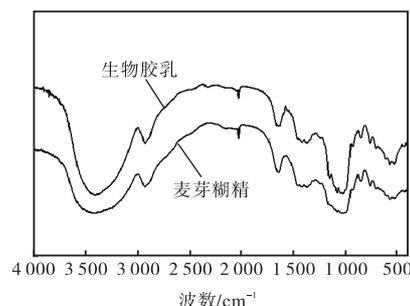


图 3 麦芽糊精和生物胶乳的红外吸收光谱

Fig. 3 FTIR spectrum of maltodextrin and bio-latex

麦芽糊精的红外光谱吸收峰分别为: 3403 cm^{-1} 处出现强而宽的—OH 伸缩振动特征峰, 2927 cm^{-1} 处出现 C—H 伸缩振动吸收峰, 1642 cm^{-1} 处出现 H_2O 的伸缩振动. 由于麦芽糊精交联改性后没有新官能团的引入,因此生物胶乳在吸收峰波数上与麦芽糊精的差别不大. 3403 cm^{-1} 处—OH 伸缩振动特征峰的峰面积有所减小,但峰型没有明显变化,说明交联改性剂与麦芽糊精的—OH 发生了交联反应,减少了麦芽糊精—OH 的数量,且改性后的麦芽糊精在 1153 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰. 这是生物胶乳新化学键(C—O—C)的吸收峰,说明麦芽糊精的交联反应是一个不断破坏分子间氢键而产生交联键的过程.

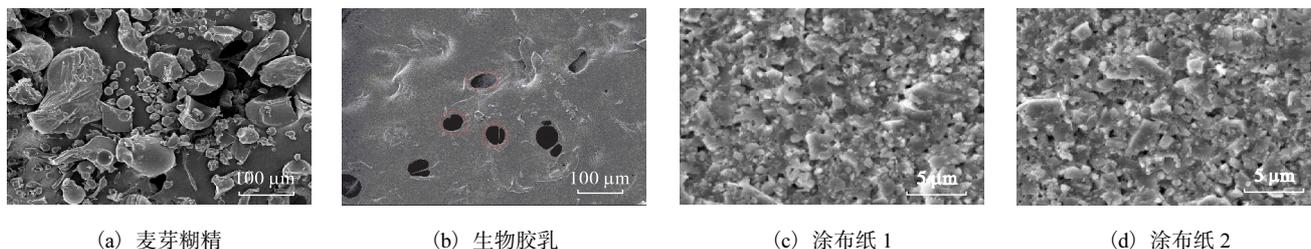
3.2 生物胶乳及涂布纸的 SEM 观测

不同样品的 SEM 图如图 4 所示. 图 4(a) 是麦芽糊精,图 4(b) 是生物胶乳. 分别将麦芽糊精与生物胶乳在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 4 h,恒温 30 min 后,研磨成粉状固体进样,得到 SEM 图. 从图中可以看出,麦芽糊精的颗粒大小不均匀,有扁平状,有细长状,有近球状的,而生物胶乳几乎失去了原有的颗粒状结构,形成了连续的孔状结构. 这是由于塑化过程中,麦芽糊精颗粒被破坏,在加热和剪切力的共同作用下,颗粒间彼此紧密连接形成连续的相,再加上一定的糊化作用,使麦芽糊精颗粒之间的独立性消失.

图 4(c) 为用 30% 的生物胶乳代替羧基丁苯胶乳制得的涂料进行涂布的涂布纸的 SEM 图,图 4(d) 为羧基丁苯胶乳制得的涂料进行涂布的涂布纸的 SEM 图. 在涂布纸的涂层表面,分布着许多颗粒,其中较大的不规则颗粒为颜料粒子. 使用 30% 生物胶乳的涂布纸的颜料分布较使用羧基丁苯胶乳的涂布纸更

为均匀,且较大的残余颗粒较少,更有利于得到平滑

的纸面。



(a) 麦芽糊精

(b) 生物胶乳

(c) 涂布纸 1

(d) 涂布纸 2

图 4 不同样品的 SEM 图

Fig. 4 SEM of different samples

4 成本核算

假设年产 30 万 t 的纸机,一天生产定量为 100 g/m^2 的铜版纸 1 000 t,用生物胶乳代替涂料中 30% 的羧基丁苯胶乳,每天使用生物胶乳(按固含量 50% 计)约 10 t,涂布涂料中使用每吨生物胶乳的价格比羧基丁苯胶乳(按固含量 50% 计)低 1 500 元左右,则每天可以降低生产成本: $10 \times 1 500 = 15 000$ (元);一年可降低生产成本: $15 000 \times 300 = 4 500$ (万元)(一年生产时间按 300 天计算);吨纸可以降低生产成本: $15 000 \div 1 000 = 15$ (元)。

5 结论

随着生物胶乳代替羧基丁苯胶乳比例的增加,涂布纸的白度有所提高,光泽度出现了缓慢的下降,粗糙程度得到了改善,机械强度(抗张、撕裂、耐破、耐折)的差距不大。表面强度在替代量大于 30% 时出现大幅度下降。综合考虑各项性能指标,使用自制的生物胶乳代替 30% 的羧基丁苯胶乳是可行的。

参考文献:

- [1] 王保,张彩虹,王倩,等. 生物胶乳在铜版纸涂料中的应用研究[J]. 江苏造纸,2011(4):38-41.
- [2] 张恒,张岩冲,韩洪燕. 新型纸张涂布胶黏剂——生物胶乳的研究及应用进展[J]. 造纸科学与技术,2012,31(3):61-65.
- [3] 冯伟,吕佳飞,李文飞,等. 我国淀粉在胶黏剂改性中的应用研究进展[J]. 中国人造板,2010(8):9-11.
- [4] 仇如全,张东生,杨丽,等. 生物胶乳在涂布白卡纸中的应用[J]. 造纸科学与技术,2011,30(6):105-107.
- [5] Morsy F A, El-Sherbiny S. Mechanical properties of coated paper: Influence of coating properties and pigment

blends[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(24): 7327-7332.

- [6] 孙睢州,郝丙业,刘波,等. 生物胶乳 YG-302 在轻涂纸上的应用[J]. 中华纸业,2013,34(4):66-68.
- [7] 顾丽丽,臧永华,刘泽华. 生物质胶乳部分取代羧基丁苯胶乳对铜版纸性能的影响[J]. 纸和造纸,2015,34(1):50-53.
- [8] 任清渊,韩君,王益平. 生物胶乳替代丁苯胶乳在预涂涂料中的应用[J]. 中华纸业,2013,34(20):51-53.
- [9] 王松林,张仿仿,陈夫山,等. 交联木薯淀粉胶黏剂的制备及其应用[J]. 纸和造纸,2013,32(3):53-57.
- [10] 于德德. 塑化改性淀粉涂布胶黏剂的制备及应用研究[D]. 广州:华南理工大学,2013.
- [11] Bloembergen S, Lee D I, McLennan I J, et al. Process for producing biopolymer nanoparticle biolatex compositions having enhanced performance and compositions based thereon: US, 20100143738 A1 [P]. 2010-06-10.
- [12] 杨小玲,陈佑宁. 交联氧化淀粉胶黏剂的制备及性能研究[J]. 化学与黏合,2013,35(3):13-16.
- [13] 张园园. 交联接枝复合改性淀粉胶黏剂的合成及应用[D]. 合肥:合肥工业大学,2014.
- [14] Wilpiszewska K, Szychaj T. Chemical modification of starch with hexamethylene diisocyanate derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(3):334-340.
- [15] 徐良增,许时婴,杨瑞金. 浅述麦芽糊精[J]. 食品科学,2001,22(5):87-90.
- [16] 张晶,刘亚伟,刘洁,等. 化学改性麦芽糊精在食品工业中的应用[J]. 粮食与饲料工业,2010(4):27-29.
- [17] 梁祝贺. 复合改性淀粉胶黏剂的合成及应用[D]. 马鞍山:安徽工业大学,2011.
- [18] 成世杰. 淀粉接枝涂布纸胶乳的合成及表征[D]. 青岛:青岛科技大学,2014.
- [19] 谢天雁,叶惠莲. 胶黏剂对涂层结构及涂布纸性能的影响[J]. 中国造纸学报,1988(3):50-50.

责任编辑:周建军