

基于天然胶乳的环保型胶黏剂制备与性能研究

王艺瑾¹, 赵成绩¹, 董 仪¹, 易元锋², 叶晓阁¹, 李冬娜¹

(1. 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457; 2. 贵州劲嘉新型包装材料有限公司, 贵州 550025)

摘要:为解决传统胶黏剂环保与性能之间的矛盾,本文开发了一种以天然胶乳(NRL)、淀粉和单宁酸(TA)为组分的生物基胶黏剂(NRL-S-TA)。在过硫酸铵引发下,天然胶乳主链双键与淀粉-单宁酸预聚体中的酚羟基/醌基发生自由基接枝,形成“淀粉-单宁”侧链;其酚羟基进一步与NRL蛋白质羧基酯化交联,并协同氢键与疏水缠结,构建高密度三维网络。该双交联机制显著提升了胶黏剂的内聚力与界面黏附。当单宁酸添加量为5%~15%(以NRL质量为基准)时,剪切强度保持在约1.20~1.27 MPa,其中当单宁酸添加量为7%时的剪切强度达1.27 MPa,较未交联体系提高2.1倍;胶膜的水接触角随单宁酸含量增加单调下降,由110°降至56°,极性基材润湿表面积增加约120%。同时,接枝网络中的酚羟基赋予体系99.3%(*E. coli*)与98.7%(*S. aureus*)的抗菌率,以及良好的防霉性;50℃储存30 d后的黏度变化<5%,满足高速涂布需求。

关键词:天然胶乳;淀粉;水基胶黏剂;单宁酸;抗菌

胶黏剂在造纸工业中是一类重要的辅助材料,其作用是通过黏合纤维、改善纸张性能或实现特殊加工需求,广泛应用于制浆、抄纸、纸加工等多个环节^[1-2]。目前,常用的酚醛(PF)、脲醛(UF)和三聚氰胺甲醛(MF)胶黏剂因具备价格低廉、固化快等优势,在相关领域得到广泛应用^[3]。然而,这类胶黏剂需要依赖挥发性有机化合物(VOCs)来实现高强度和优良耐水性,其生产与使用过程中会释放有害物质,不仅污染环境,还可能在纸制品或纤维复合材料中残留,给人体健康带来潜在风险^[4-5]。此外,这类胶黏剂化学结构稳定,在自然环境中难以降解,其废弃物的处理不仅流程复杂、成本较高,还易造成土壤或水体污染,进一步加剧了资源消耗与生态环境承载压力。因此,开发绿色、可降解且性能优良的胶黏剂体系已成为造纸与纤维材料领域的迫切需求。

淀粉基胶黏剂因具备原料来源广泛、可再生性强、环境相容性好等突出优势,被认为是传统甲醛系胶黏剂的理想替代材料^[6]。然而,该类胶黏剂普遍存在耐水性欠佳、黏接强度不足、抗菌防霉性能薄弱等关键缺陷,严重限制了其实际应用。如何在保持淀粉基胶黏剂绿色可降解优势的同时,实现耐水性、黏接强度与功能性的协同提升,仍需要进一步研究。在众多淀粉原料中,马铃薯淀粉较玉米或木薯淀粉具有更高的支链含量和较低的糊化温度(约60℃),糊化后黏度可达50~60 BU,且成膜强度高,高达15~20 MPa。这些特性使其在与天然胶乳(NRL)复合时能够在低温条件下快速糊化并保持乳液稳定,避免破坏橡胶相,同时赋予胶层更高的内聚强度和韧性^[7-9]。

天然胶乳是一种从三叶橡胶树中通过割胶工艺提取的乳白色液体,具有优异的成膜性、弹性和

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(32301527);天津市级大学生创新创业训练计划项目(202510057127);天津科技大学教育教学改革研究项目(JGY202410)

通信作者:易元锋,383289003@qq.com;李冬娜,hrilenary510@tust.edu.cn。

断裂伸长率,但因分子结构非极性而与极性基材黏附性差^[8]。将其与马铃薯淀粉复合,可通过羟基与橡胶链段的氢键及物理缠结显著提升黏接强度和耐水性,形成“硬-软”双连续结构,兼顾强度与柔韧性。与此同时,单宁酸(TA)作为天然多酚,分子中富含酚羟基,既能与淀粉和NRL形成氢键网络与酯化交联,构建化学-物理双交联三维网络,又能赋予体系抗菌、防霉和抗氧化功能^[10-12]。这种三元协同作用为突破传统淀粉胶黏剂“强度-耐水-功能”难以兼顾的瓶颈提供了新思路。

本文提出并制备了一种基于天然胶乳/马铃薯淀粉/单宁酸的生物基胶黏剂(NRL-S-TA)。其通过自由基接枝与酚羟基交联的双重机制构建高密度三维交联网络,实现了黏接强度、耐水性与抗菌防霉性能的协同提升;并针对纸基与纤维素材料应用场景,验证其在润湿性、湿强保持率和仓储防霉周期方面的优势。该研究不仅为造纸与纤维材料领域提供了一种高性能、绿色可持续的胶黏剂解决方案,也为多糖-橡胶-多酚三元复合体系的设计提供了新的理论与实践依据。

1 实验

1.1 原料与试剂

天然胶乳(60%干橡胶含量),东莞市顺捷塑胶科技有限公司;马铃薯淀粉,北京索莱宝科技有限公司;单宁酸,上海麦克林生化科技有限公司;过硫酸铵,上海麦克林生化科技有限公司。所有试剂均按分析纯标准使用,无需进一步纯化。

1.2 仪器与设备

PL203型电子天平, Mettler Toledo公司;BAO-150A型烘箱,施都凯仪器设备(上海)有限公司;ETH-408-40-CP-AR型恒温恒湿箱,巨孚仪器(北京)有限公司;TENSOR27型傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司;Instron 3369型万能力学试验机,美国英斯特朗公司;DSA30接触角测量仪,德国克吕士公司;Y3002型电子分析天平,上海精密科学仪器有限公司;DHG-9240A型电热恒温鼓风干燥箱、ZNCL-B型磁力搅拌器,天津科诺仪器设备有限公司;KQ-500DE型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;DV2T型锥板黏度计,美国Brookfield公司;LRH-70型生化培养箱,上海申安医疗器械厂。

1.3 NRL-S-TA 抗菌胶黏剂的制备

胶黏剂的制备工艺主要包括淀粉的糊化、接枝/交联反应及混合反应三个步骤。

(1)淀粉糊化与预处理:将马铃薯淀粉置于反应容器中,在75℃条件下持续加热1h使其充分糊化。糊化过程中,边搅拌边逐滴加入过硫酸铵和单宁酸的预配溶液,使单宁酸均匀分散并与淀粉初步接触,形成预处理糊液。

(2)与NRL的混合反应:将预处理糊液与NRL按照一定比例混合。在45℃条件下,先进行45min的温和搅拌反应,确保两者均匀融合,构成稳定的混合前驱液。

(3)后续反应与固化:将混合前驱液继续在45℃下反应3h,以充分促进淀粉与NRL间的接枝反应及单宁酸引发的交联作用。反应完成后,即得到改性NRL-S-TA复合抗菌胶黏剂。其中,NRL-S表示未添加单宁酸的对照样品;NRL-S-TA-x%表示加入x%单宁酸(以NRL质量计,分别取5%、7.5%、10%、12.5%、15%)制备的系列样品。

1.4 NRL-S-TA 胶黏剂薄膜的制备

为便于后续性能测试,将制备得到的胶黏剂液体制成固体薄膜,方法为:取约2.6g胶黏剂液体滴于直径9cm的平底培养皿中,采用流延法使其均匀铺展。先将培养皿置于阴凉通风处自然风干3h,随后转移至60℃烘箱中干燥14h,直至薄膜中水分完全挥发。晾至室温后,将薄膜收集、装袋备用。NRL-S及不同单宁酸含量的NRL-S-TA-x%胶黏剂均采用上述方法,以保证后续性能测试的可比性。

1.5 测试与表征

1.5.1 初黏力测试

将待测瓦楞纸板沿纵向裁切成20mm×250mm的标准试样(每组不少于5个有效样本)。施胶后等待3min,再通过撕离试验测定破损拉毛面积(S_1)与总施胶面积(S_2)的比例,其计算公式为

$$\text{初黏力} = \frac{S_1}{S_2} \times 100\% \quad (1)$$

1.5.2 固含量测试

依据国家标准GB/T 2793—1995,取1g胶黏剂试样,置于恒温鼓风干燥箱中,在(105±2)℃下烘干约(180±5)min至质量恒定;随后将试样置于干燥器中冷却至室温。测得干燥后试样的质量为 m_1 ,原始试样质量为 m_0 ,则固含量可以按式(2)计算。

$$\text{固含量} = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

1.5.3 黏度测试

采用DV2T型锥板黏度计测试样品黏度。将样品均匀铺展于测量台,在20 rad/s下运行2 min,每隔5 s采集一次数据,去除初始不稳定阶段的数据后,取平均值作为样品黏度。

1.5.4 搭接剪切强度测试

将白卡纸裁剪为80 mm×25 mm的长方形试样,并以搭接方式黏接,其中有效胶接面积为10 mm×25 mm。黏接后采用万能试验机于100 mm/min速率下进行搭接剪切强度测试。为保证数据准确,每组试验进行5次测试,以5次测试结果的平均值为基准,剔除偏差超过15%的异常值;若剩余有效数据≥3个,取前3个有效数据的平均值作为最终数据;若剩余有效数据<3个,则补做测试至获得3个及以上有效数据,再计算其平均值。

1.5.5 水接触角测试

采用DSA30型接触角测试仪,按照国家标准GB/T 30693—2014,利用座滴法在25 °C下测得胶黏剂薄膜的静态水接触角。每个样品重复测定3次,结果取平均值。

1.5.6 FTIR表征

采用TENSOR27型傅里叶红外光谱仪对不同单宁酸含量的胶黏剂薄膜进行全反射测试,测试波数范围为4000~500 cm⁻¹。测试前先进行背景扫描,以消除环境干扰,确保吸收峰数据的准确性。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

通过FTIR分析引入单宁酸前后胶黏剂的官能团变化,从而验证淀粉与NRL的接枝行为。胶黏剂的FTIR谱图见图1,其呈现出以下特征:在约1150 cm⁻¹处出现新的特征峰,对应于淀粉C—O—C糖苷键的对称伸缩振动,表明淀粉分子链的引入。在约1210 cm⁻¹处,各样品均出现C—O吸收峰;在加入单宁酸后,该峰强度略有增强,说明多酚引入提升了体系中C—O/Ar—O功能团的参与度与氢键网络密度。在NRL-S-TA样品中,约1540 cm⁻¹出现新吸收峰,而在未加单宁酸的对照(NRL-S)中缺失。该峰归因于单宁酸芳环骨架振动与酚羟基相关的耦合振动,且随单宁酸含量的增加而增强,可作为

单宁酸引入的特征标记。在1660~1640 cm⁻¹区间,谱图表现为带形与强度的变化,而非明显独立峰,这与NRL蛋白酰胺I带、淀粉结合水以及单宁酸碳氧基团的叠加有关,说明接枝反应对橡胶链双键及氢键网络均有影响^[13]。此外,接枝体系在3400~3200 cm⁻¹区间的吸收带明显加宽,归因于淀粉-TA-NRL三元体系中大量氢键的形成,表明多酚羟基的引入强化了氢键网络。

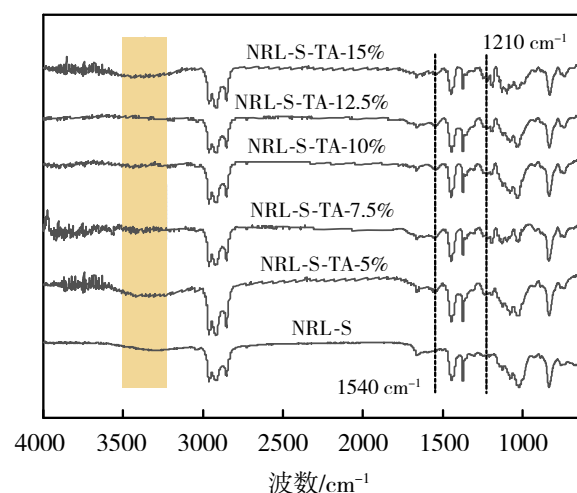


图1 不同单宁酸含量下胶黏剂的FTIR谱图

综上,FTIR结果表明:淀粉成功接枝进入NRL体系,单宁酸的引入不仅带来了芳环与酚羟基特征信号,还显著增强了C—O与O—H相关吸收带,形成了更为致密的氢键网络。这些分子层面的相互作用为后续胶黏剂优异的界面黏附性、润湿性和抗菌性提供了理论依据。

2.2 单宁酸含量对胶黏剂固含量及初黏力的影响

不同单宁酸含量下胶黏剂的固含量和初黏力测试数据见表1。根据表1可知:未加单宁酸的NRL-S样品固含量为45.0%,初黏力为96%。当单宁酸添加量从5%增加至15%时,NRL体系的固含量逐渐升高,由47.3%增加至58.7%。这主要是由于单宁酸以粉末形式加入,可直接提高胶黏剂的固体含量。初黏力测试结果表明,所有样品均表现出优异的初黏性能,纸板破损面积均在90%以上。与NRL-S对照相比,低含量单宁酸改性样品(5%~10%)的初黏力基本保持在96%~97%;而较高单宁酸含量(12.5%~15%)时,初黏力略有下降,但仍保持在较高水平。这说明单宁酸的引入并未显著削弱体系的黏接能力。其作用机制可归纳为:(1)单宁

酸通过 π - π 相互作用增强胶乳粒子的界面结合;(2)单宁酸邻苯三酚结构单元与纤维素形成三维网络结构,协同胶乳-淀粉的相互作用,在固含量升高、流动性下降的情况下起到“维持与补偿”作用,从而保证了体系整体的黏接性能^[15-16]。

表1 不同单宁酸含量下胶黏剂的固含量和初黏力

胶黏剂	固含量/%	初黏力/%
NRL-S	45.0	96
NRL-S-TA-5%	47.3	97
NRL-S-TA-7.5%	48.8	96
NRL-S-TA-10%	51.9	96
NRL-S-TA-12.5%	57.5	93
NRL-S-TA-15%	58.7	94

2.3 单宁酸含量对胶黏剂黏度的影响

随着单宁酸添加量的增加,样品黏度呈现上升趋势(见图2)。这种变化主要源于两方面因素:首先,单宁酸粉末的加入直接提高了体系的固含量,减少了液相组分比例,从而降低了体系的流动性;其次,分散在体系中的单宁酸颗粒增加了固相浓度,增强了颗粒间的相互作用力,进一步阻碍了体系的流动行为。

根据图2的储存稳定性测试结果可知:在3周的储存过程中,样品黏度呈上升趋势,未出现分层或凝胶现象,且黏度仍处于涂布工艺可接受范围。这表明体系在短期内仍具有良好的应用稳定性^[17]。需要指出的是,储存过程中的黏度增加不仅与固含量相关,还与单宁酸促进氢键/酯键网络逐渐致密化有关,这种结构演变是预期现象,并未影响胶黏剂在纸基材料中的使用性能。另一方面,本文研究的目标是验证绿色胶黏剂在纸基材料中的可行性,因此3周的储存数据已足以完成初步评价。

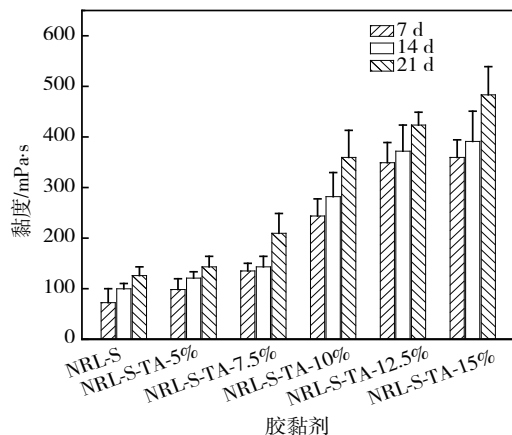


图2 不同单宁酸含量下胶黏剂3周内的黏度变化

2.4 单宁酸含量对胶黏剂剪切强度的影响

不同单宁酸含量下胶黏剂在7 d内的搭接剪切强度变化见图3。从图3可以看出:未加单宁酸的NRL-S样品剪切强度最高,约为1.30 MPa。随着单宁酸的引入,胶黏剂的剪切强度出现轻微下降,当单宁酸含量从5%增加至7.5%时,强度由1.27 MPa降至1.21 MPa,降幅约为4.7%;继续增加到15%时,剪切强度基本保持在1.2 MPa。整体上,单宁酸改性样品的剪切强度略低于对照,但差异不大,表明单宁酸含量的变化对胶黏剂的剪切强度影响有限。这一结果说明单宁酸的引入在实验设计浓度范围内对界面结合强度有一定削弱作用,但未超出材料体系的关键性能阈值,仍能保持较高的黏接水平,体现出该天然多酚与基体材料的良好相容性。此外,通过对样品在不同固化时间(30 min、1 d、2 d、3 d、7 d和14 d)的剪切强度测试发现,各样品的强度随固化时间的变化趋势平稳,固化完成后强度趋于稳定,未出现随时间延长而显著下降的现象。

值得注意的是,尽管单宁酸的引入使剪切强度较NRL-S略有下降,但其强度保持率依然较高,能够满足瓦楞纸箱、纸管等承重纸基制品在长期储存条件下的结构稳定性需求。

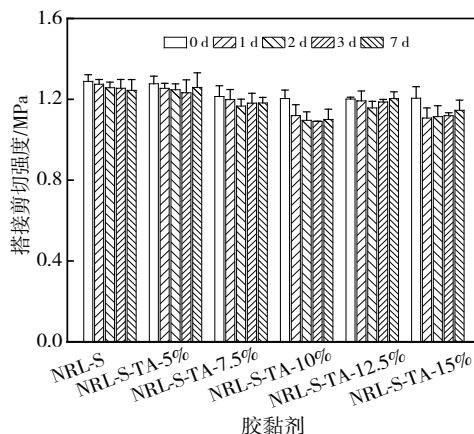


图3 不同单宁酸含量下胶黏剂在7 d内的搭接剪切强度变化

2.5 单宁酸含量对胶黏剂亲水性的影响

不同单宁酸含量下胶黏剂的水接触角见图4。从图4可以看出:随着单宁酸含量从0%增加至15%,胶膜表面水接触角呈单调递减趋势,由初始的110.2°持续降低至55.9°,降幅达49.3%。接触角变化表现出三阶段特征(快速下降-平缓过渡-趋于稳定):当单宁酸含量在5%~7.5%区间时,接触角由

99.8°降至82.9°;在7.5%~10%区间的下降最明显,由82.9°降至68.2°;当含量增至10%~15%时,体系表现出明显的亲水特征。这种润湿行为的转变主要归因于分子极性增强:单宁酸分子中丰富的酚羟基(每个分子含超过25个—OH)提升了样品极性^[18]。

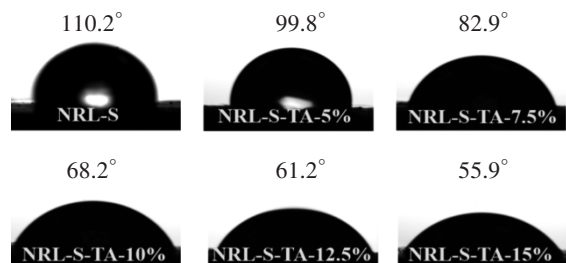


图4 不同单宁酸含量下胶黏剂的水接触角

接触角下降不仅表明胶膜极性增强,也意味着在纸张或纤维素基材表面的润湿和铺展更为迅速均匀,有助于提高涂布工艺的适应性,并增强纤维间氢键结合,从而提升纸基材料的整体结合强度。

2.6 单宁酸含量对胶黏剂抗菌性的影响

单宁酸主要通过破坏细菌细胞膜的完整性(膜损伤机制)及抑制其代谢(如脱氢酶活性)发挥抗菌作用^[19-20]。如图5和表2所示,未添加单宁酸的样品不表现任何抗菌性;而随着单宁酸含量从5%提高到15%,复合胶黏剂对革兰氏阴性菌(大肠杆菌)和革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌)的抗菌活性均持续增强。对于大肠杆菌(*E. coli*),抑菌圈直径由12.0 mm增至25.0 mm,增幅约108.3%;而对于金黄色葡萄球菌(*S. aureus*),则由11.0 mm提升至21.0 mm。由此可见,单宁酸的引入有效赋予了胶黏剂双向抗菌效果,对两种目标菌均具有显著抑制作用。这种抗菌性能对于纸基包装材料在潮湿仓储和运输环境中的应用具有重要意义,可有效延长使用寿命,降低霉变和细菌污染风险;同时,相比传统淀粉胶黏剂缺乏抗菌性的不足,本文研究的复合体系展现出明显的应用优势。

2.7 单宁酸含量对胶黏剂防霉性的影响

单宁酸的防霉机理主要为代谢抑制和膜破坏作用,单宁酸可降低霉菌孢子萌发率,同时破坏霉菌细胞膜完整性^[21-22]。根据图6的高湿度加速霉变实验结果(85%相对湿度,28℃),胶黏剂样品显示出良好的防霉特性。在15 d的放置时间内,所有样品(含空白组)均未发生明显霉变,说明基材本身具

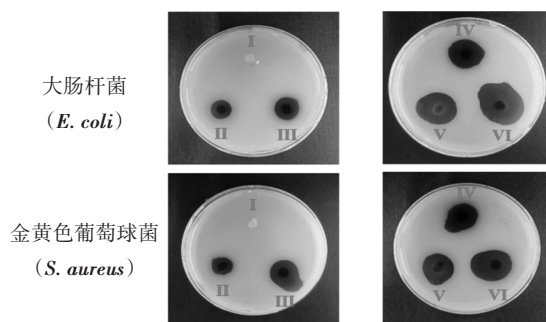


图5 不同单宁酸含量下胶黏剂的抗菌性

注: I. NRL-S; II. NRL-S-TA-5%; III. NRL-S-TA-7.5%; IV. NRL-S-TA-10%; V. NRL-S-TA-12.5%; VI. NRL-S-TA-15%。

表2 不同单宁酸含量下胶黏剂的抑菌圈尺寸

胶黏剂	抑菌圈直径/mm	
	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌
NRL-S	0	0
NRL-S-TA-5%	11	12
NRL-S-TA-7.5%	16	14
NRL-S-TA-10%	18	18
NRL-S-TA-12.5%	19	20
NRL-S-TA-15%	21	25

备一定的抗霉能力。但在30 d的延长实验中,未添加单宁酸的样品表面出现了大量霉菌群落,而改性组则表现出剂量依赖性的防霉效果。值得注意的是,5%添加组的样品仅有少量霉点出现,当单宁酸含量继续增加时,样品表面基本观察不到霉菌滋生,这充分证实单宁酸能有效提升胶黏剂的防霉耐久性。

3 结论

本文通过过硫酸铵引发NRL与淀粉接枝共聚,再加入单宁酸制备得到环保功能型胶黏剂,并通过实验得到以下结论:

(1)随单宁酸添加量在5%~15%区间内增加,胶黏剂的固含量与黏度均呈显著提升趋势,体系更易在纸纤维表面铺展并形成致密连续的胶层,界面咬合明显增强。

(2)胶膜表面亲水性显著增强,水接触角由约110°降至56°;亲水性的提升使其在极性纤维素表面的润湿速度大幅加快,进而强化了纸-纸、纸-纤维间的氢键和机械互锁效应。

(3)剪切强度方面,尽管单宁酸的引入使得胶

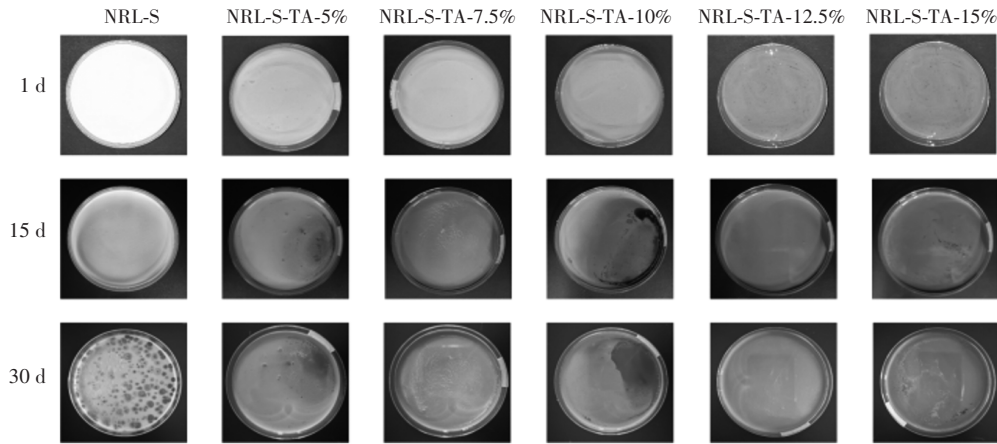


图6 不同单宁酸含量下胶黏剂的高湿度加速霉变实验结果

黏剂的剪切强度出现小幅下降,但该胶黏剂的湿强度显著高于传统淀粉胶黏剂,完全满足瓦楞纸箱、纸管等制品的长期承重需求。

(4) 抗菌防霉性能方面,单宁酸改性样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌展现出良好的抗菌性能,且该性能随单宁酸添加量的增加而增强;同时,改性样品在高湿环境下具备至少30 d的长效防霉能力,可显著延长纸基包装材料在潮湿仓储环境中的安全使用周期。

(5) 实验采用储存稳定性测试周期相对较短,未来将结合标准方法开展长期加速老化实验,以进一步验证该胶黏剂的工业应用可靠性。此外,本文尚未对储能模量(G')与损耗模量(G'')进行系统分析,也未进行玻璃化转变温度(T_g)的测试,后续研究将借助流变学手段及差示扫描量热法(DSC)、动态热机械分析(DMA)等技术加以完善,从而更全面地阐释该胶黏剂体系的黏弹性行为。

参考文献:

- [1] SONG R J, WANG X Y, JOHNSON M, et al. Enhanced strength for double network hydrogel adhesive through cohesion-adhesion balance[J]. *Advanced functional materials*, 2024, 34(23): 2313322.
- [2] MA Y F, KOU Z M, HU Y, et al. Research advances in bio-based adhesives[J]. *International journal of adhesion and adhesives*, 2023, 126: 103444.
- [3] HUANG C X, PENG Z W, LI J J, et al. Unlocking the role of lignin for preparing the lignin-based wood adhesive: a review[J]. *Industrial crops and products*, 2022, 187: 115388.
- [4] 邵振才, 万军明. 脲醛胶在生产及使用过程中的甲醛污染[J]. *环境保护*, 1998(5): 15-16.
- [5] CHAUSSOY N, BRANDT D, GÉRARD J F. Formaldehyde-free and phenol-free non-toxic phenolic resins with high thermostability[J]. *ACS applied polymer materials*, 2023, 5(7): 5630-5640.
- [6] LIN W S, CATCHMARK J M. Improved starch adhesives for packaging and wood products[J]. *Polymer engineering & science*, 2025, 65(4): 1682-1692.
- [7] 叶晓阁, 王召霞, 黄煜琪, 等. 天然胶乳化学改性及应用研究进展[J]. *天津造纸*, 2024, 46(3): 8-15, 27.
- [8] 马鹤龙, 黄煜琪, 王召霞, 等. 天然橡胶乳液的改性及应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2025, 53(2): 48-52.
- [9] RIYAJAN S A, PATISAT S. A novel packaging film from cassava starch and natural rubber[J]. *Journal of polymers and the environment*, 2018, 26: 2845-2854.
- [10] ZHANG W L, ROY S, EZATI P, et al. Tannic acid: a green crosslinker for biopolymer-based food packaging films[J]. *Trends in food science & technology*, 2023, 136: 11-23.
- [11] SHARMA A, VERMA C, MUKHOPADHYAY S, et al. Development of sodium alginate/glycerol/tannic acid coated cotton as antimicrobial system[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2022, 216: 303-311.
- [12] WEI X L, LEI R, HU Z Q, et al. Fabrication and characterization of emulsion stabilized by tannic acid/soluble potato starch complexes[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2025, 298: 139904.
- [13] QUEVEDO B V, KOMATSU D, DE LOURDES REZENDE M, et al. Synthesis of epoxidized natural rubber grafted with hyaluronic acid for the development of

- biomaterials[J]. International journal of biological macromolecules, 2023, 244: 125359.
- [14] SUN X Y, JIA P, ZHANG H, et al. Green regenerative hydrogel wound dressing functionalized by natural drug-food homologous small molecule self-assembled nanospheres [J]. Advanced functional materials, 2022, 32(7): 2106572.
- [15] YU H J, XIA Y, JIN Z X, et al. The analysis of response surface optimization and performance of cross-linked starch/tannic acid adhesive reinforced by phragmites fibers[J]. Polymer composites, 2024, 45(8): 7495-7506.
- [16] 徐凯. 天然胶乳/淀粉可降解手套的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.
- [17] CENCHA L G, ALLASIA M, PASSEGGI JR M C G, et al. Formulation of self-crosslinkable hybrid acrylic/casein latex by tannic acid[J]. Progress in organic coatings, 2021, 159: 106413.
- [18] ZHENG L Y, SHI J M, CHI Y H. Tannic acid physically cross-linked responsive hydrogel[J]. Macromolecular chemistry and physics, 2018, 219(19): 1800234.
- [19] DONG G F, LIU H Y, YU X, et al. Antimicrobial and anti-biofilm activity of tannic acid against *Staphylococcus aureus*[J]. Natural product research, 2018, 32(18): 2225-2228.
- [20] CHE LAH N A, KAMARUZAMAN A. The physico-chemical and antimicrobial properties of nano ZnO functionalised tannic acid[J]. Scientific reports, 2024, 14(1): 18596.
- [21] CAO J F, JIN S C, LI C, et al. Bioinspired mineral-organic hybridization strategy to produce a green high performance soybean meal based adhesive[J]. Journal of cleaner production, 2021, 299: 126939.
- [22] CHEN S L, LIU T, GUO Y J, et al. Handling-friendly, water-proof, and mildew-resistant all-bio-based soybean protein adhesives with high-bonding performance via bioinspired hydrophobic-enhanced crosslinking network[J]. Industrial crops and products, 2024, 214: 118583.

Research on Preparation and Performance of Environmentally Friendly Adhesives Based on Natural Latex

WANG Yijin¹, ZHAO Chengji¹, DONG Yi¹, YI Yuanfeng², YE Xiaoge¹, LI Dongna¹

(1.College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2.Guizhou Jinjia New Packaging Materials Co., Ltd., Guizhou 550025, China)

Abstract: To resolve the conflict between environmental sustainability and performance in traditional adhesives, a bio-based adhesive (NRL-S-TA) composed of natural rubber latex (NRL), starch, and tannic acid (TA) was developed. Under ammonium persulfate initiation, the double bonds of NRL chains underwent free-radical grafting with the phenolic hydroxyl/quinone groups of the starch-tannic acid prepolymer, forming “starch-tannin” side chains. These side chains further esterified with the carboxyl groups of NRL proteins, and together with hydrogen bonding and hydrophobic entanglement, constructed a dense three-dimensional network. This dual cross-linking mechanism can significantly enhance cohesion and interfacial adhesion. When the TA content was 5%–15% (based on NRL mass), the shear strength remained at ~1.20–1.27 MPa, reaching 1.27 MPa at $w(\text{TA})=7\%$, which was 2.1 times higher than that of the uncrosslinked system. The water contact angle of the adhesive film decreased monotonically with increasing TA content, from 110° to 56° , expanding the wetted area on polar substrates by ~120%. Meanwhile, residual phenolic hydroxyl groups in the grafted network imparted antibacterial activity of 99.3% (*E. coli*) and 98.7% (*S. aureus*), as well as antifungal resistance. After being stored at 50°C for 30 days, viscosity variation was <5%, meeting the requirements of high-speed coating.

Key words: natural latex; starch; water-based adhesive; tannic acid; antibacterial

(责任编辑:常涛)