

丙烯酸胺改性降解大豆蛋白复合胶黏剂

吴俊华, 付佳, 高振国, 庞久寅

(吉林省木质材料科学与工程重点实验室(北华大学), 吉林 132013)

摘要: **目的** 对大豆蛋白胶黏剂进行改性研究, 通过改性手段来提高胶黏剂的胶合强度。**方法** 采用丙烯酸胺改性在碱性环境下降解的大豆蛋白来制备胶黏剂, 并对胶黏剂的胶合强度等方面的性能进行测试。**结果** 通过正交试验确定了最佳工艺条件, 即丙烯酸胺(AM), 马来酸酐(MA)和质量分数为 30%的过硫酸铵(APS)的质量比为 12 : 50 : 10 时, 并在 pH 值为 11 的碱性条件下胶合强度最好, 胶合强度达到 0.91 MPa, 符合 GB/T 9846—2004 II 类胶合板的要求。**结论** 通过实验可以得到固含量为 24%~28%的改性大豆蛋白胶。

关键词: 大豆蛋白; 丙烯酸胺; 胶黏剂; 胶合强度

中图分类号: TQ432.7⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)19-0050-04

Composite Adhesive from Degraded Soybean Protein Modified by Acrylamide

WU Jun-hua, FU Jia, GAO Zhen-guo, PANG Jiu-yin

(Jilin Provincial Key Laboratory of Wooden Materials Science and Engineering, Beihua University, Jilin 132013, China)

ABSTRACT: The work aims to study on the modification of soybean protein adhesive and improve the bonding strength of the adhesive through modification approach. Acrylamide-modified soybean protein degraded in alkaline environment was used to prepare the adhesive. The bonding strength of the adhesive was tested. Optimal technological conditions were determined by orthogonal test. When acrylamide (AM) : maleic anhydride (MA) : APS (30%) = 12 : 50 : 10 and pH=11, the adhesive had the best bonding strength (0.91MPa), and met the requirements on category II plywood specified in GB/T 9846—2004. In conclusion, modified protein adhesive containing 24%~28% solid can be obtained through the experiment.

KEY WORDS: soybean protein; acrylamide; adhesive; bonding strength

木材胶黏剂是将木材与木材或其他物体的表面胶接成为一体的材料。目前, 木材工业用胶粘剂仍然是以“三醛胶”为主导。据统计, 2014 年我国人造板产量达 $2.73 \times 10^8 \text{ m}^3$, “三醛胶”的消耗量达 437 万 t (以固含量为 100% 计算)^[1-3]。醛基胶黏剂的污染较大, 严重危害环境与人的健康, 且不可再生, 因此, 开发具有可再生性的环境友好型木材用

胶黏剂是木材工业面临的一个重要课题。大豆蛋白等天然可再生资源胶黏剂的研究开发越来越受到重视^[4]。近几年国内外对大豆蛋白进行过大量的改性工作, 1995 年高振华等人用碱改性和胰蛋白酶改性大豆蛋白, 发现大豆蛋白胶粘剂的粘接强度和耐水性有了明显的提高^[5], 尤其是碱改性蛋白胶黏剂。1999 年 Sun 和 Bian 用尿素对大豆蛋白胶黏剂

收稿日期: 2015-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(31270589); 吉林省科技发展农业领域重点科技攻关项目(20140204054NY); 吉林省木质材料科学与工程重点实验室开放基金

作者简介: 吴俊华(1976—), 男, 江西宜春人, 博士, 北华大学讲师, 主要研究方向为木材加工。

通讯作者: 庞久寅(1974—), 男, 重庆涪陵人, 博士, 北华大学副教授, 主要研究方向为林产化学加工工程。

进行了改性研究, 研究结果表明其在耐水性方面比用碱改性的胶黏剂有更好的改善^[6]。2000 年, Huang 和 Sun 用不同质量分数的盐酸胍和尿素对大豆蛋白胶黏剂进行了改性处理, 进而提出了一种理论假设, 即蛋白质分子的部分展开与维持部分分子的二级结构可以提高胶黏剂的胶黏作用^[7]。后续的研究中, 他们利用不同质量分数的十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对 SPI 进行了改性处理研究^[8]。

文中采用复合改性手段来提高大豆蛋白胶的耐水性, 改性后的大豆蛋白胶耐水性可达到 II 类胶的水平, 得到胶合性能接近脲醛树脂胶的无醛胶, 可用于胶合板、包装板及包装纸板的粘接。

1 实验

1.1 原料和仪器

原料: 大豆蛋白(质量分数为 85%)、丙烯酸胺(质量分数为 98%)、马来酸酐(质量分数为 98%)、过硫酸铵(质量分数为 98%)、氢氧化钠(质量分数为 99%)。仪器: 数显恒温水浴锅、精密增力电动搅拌器、分析天平、电子天平、电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 方法

1.2.1 丙烯酸胺改性降解大豆蛋白复合胶黏剂的制备

向三口烧瓶中加入适量的水、大豆蛋白、NaOH(质量分数为 30%)调节 pH 值为 11, 加热至 80 ℃恒温反应 30 min; 添加马来酸酐, 用 NaOH 溶液调节 pH 值为 10~11, 80 ℃恒温反应 30 min; 然后加入丙烯酸胺, 利用 NaOH 溶液调节 pH 值为 10~11, 80 ℃恒温反应 1 h; 缓慢滴加 APS(质量分数为 30%), 80 ℃恒温反应 15 min; 用 NaOH 溶液调节 pH 值为 7~8, 降温至 30 ℃再出料。

1.2.2 胶合板的制备

选定幅面为 400 mm×400 mm, 检测单板平均厚度为 1.2 mm 的单板, 按纹理纵横交错和对称原则配坯, 粘度较大, 可用刷辊将胶黏剂均匀涂于芯板的两面, 时间为 10 min, 将涂胶后的板坯在室温下陈化 15 min^[9]。

1.2.3 固含量的测定

精确称取丙烯酸胺改性降解大豆蛋白复合胶黏剂 4~5 g, 精确到 0.0001 g。放入 120 ℃左右的烘箱内烘 3 h 左右, 取出放入干燥箱冷却 15 min, 再进行称量, 固含量的计算方法^[10]:

固含量=[(m₃-m₁)/(m₂-m₁)]×100%

式中: m₁ 为表面皿质量(g); m₂ 为树脂和表面皿质量(g); m₃ 为干燥后树脂和表面皿质量(g)。

1.2.4 粘度的测定

按测量要求的精度准确控制被测液体的温度为 25 ℃, 然后选 64 号转子, 使仪器慢慢下降, 逐渐浸入测量液体中, 直至转子液面标志和液面重合为止。按下指针锁定杆, 开启开关, 使转子在液体中旋转, 一般为 20~30 s, 待读数稳定, 此时转速为 30 r/min^[11]。

1.2.5 实验设计

该实验采用正交试验来确定丙烯酸胺改性大豆蛋白胶黏剂的最佳工艺, 根据对文献资料的分析以及前期总结, 确定正交试验的各因素及其水平, 正交实验方案见表 1, 其中 A 为丙烯酸胺, B 为马来酸酐, C 为引发剂, 引发剂的质量分数为 30%。

表 1 正交试验
Tab.1 Orthogonal test table

水平	A 的质量/g	B 的质量/g	C 的质量/g
1	10	40	6
2	12	50	8
3	14	60	10

2 结果与讨论

2.1 固含量

精确称取树脂 4~5 g, 放入 120 ℃左右的烘箱内烘 3 h 左右, 取出放入干燥箱冷却 15 min, 再进行称量^[12], 测出其固含量结果见表 2, 可知, 6 号配方的固含量最大, 7 号配方的固含量最小。

2.2 粘度

在温度为 25℃下, 选择 64 号转子, 转速为 30 r/min, 分别测定大豆蛋白复合胶黏剂的粘度^[13], 测试的粘度结果见表 2, 可知, 其中 6 号配方粘度最大, 3 号配方粘度最小。

2.3 胶合强度实验前期准备

找出表板紧面,将紧面朝外,按对称原则配坯;制胶,取胶液于烧杯中,用玻璃棒搅拌均匀;确定涂胶量,用毛刷方向一致、均匀地涂于芯板的两面;将涂胶后的板坯在室温下陈化一段时间;确定热压工艺条件,进行操作;卸压取板;给胶合板编号再进行下一步实验。按标准裁板件(100 mm×25 mm),待用,然后进行性能检测;给家具部件编号,再进行下一步实验^[14]。

2.4 家具部件的胶合强度的测定

1) 实验材料。按 GB/T 9846—2004,制作胶合板试件,见图 1。

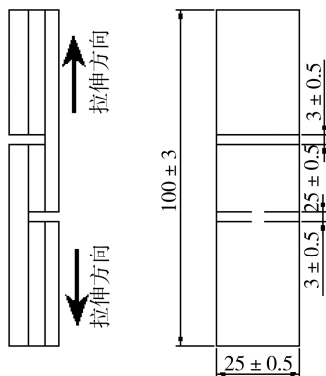


图1 检测胶合强度标准试件

Fig.1 Detecting the bonding strength of standard specimen

2) 操作步骤。用游标卡尺检查试件是否合格,然后按 GB/T 9846—2004 将试件浸泡在(63±3)℃热水中 3 h,取出后在室温下冷却 10 min,再进行胶合强度测试^[14]。

3) 要求。试件装置的纵轴与试验机的活动夹头的轴线应一致,并保持上下夹持位置的正常;夹持部位与试件锯口的距离在 5 mm 范围内;对试件的加荷速度均匀,最大破坏荷重的读数应精确到 5 N^[15]。

试件胶合强度的计算如下:

$$S = \frac{P}{b \cdot l}$$

式中: P 为最大破坏荷重(N); b 为试件剪断的实际宽度(mm); l 为试件剪断面的实际长度(mm); S 为试件的胶合强度(N/mm²)。

2.5 胶合强度

用木材万能试验机,进行胶合强度检测,结果见表 2,其中 T_1 , T_2 , T_3 分别为 3 水平对应的胶合

强度总和值, T_1' , T_2' , T_3' 是 3 水平对应的胶合强度总和的平均值。

表 2 不同配方试验结果
Tab.2 Test results of different formulations

实验号	水平方案			固含量 /%	粘度 /(mPa·s)	胶合强度/MPa
	A	B	C			
1	1	1	1	26.3	6400	0.65
2	1	2	2	26.4	7600	0.72
3	1	3	3	26.2	5500	0.89
4	2	1	2	23.8	7100	0.75
5	2	2	3	26.9	7800	0.91
6	2	3	1	27.5	8200	0.76
7	3	1	3	23.6	7500	0.62
8	3	2	1	27.3	7200	0.78
9	3	3	2	24.1	6900	0.83
T_1	2.25	2.40	2.88			
T_2	2.43	2.67	2.31			
T_3	2.70	2.31	2.19			
T_1'	0.75	0.80	0.96			
T_2'	0.81	0.89	0.77			
T_3'	0.90	0.77	0.73			
R	0.150	0.120	0.230			

从方差显著性的分析来看,引发剂用量对胶合强度性能的影响显著,丙烯酰胺和马来酸酐用量对胶合强度影响不显著。引发剂用量的增加提高了丙烯酰胺的分子量,在马来酸酐的作用下更容易接枝到降解大豆蛋白的官能团上,从而提高木材的胶合强度。

3 结语

采用丙烯酰胺改性碱性环境下降解的大豆蛋白来制备胶黏剂,改性后的复合胶黏剂胶合强度得到提高,对研制的胶黏剂进行性能测试,分析实验数据得出如下结论:通过实验可以得到固含量为 24%~28%,粘度为 6900~8200 mPa·s 的改性蛋白胶;通过正交试验确定了最佳制胶工艺条件,即丙烯酰胺、马来酸酐和质量分数为 30%的过硫酸铵的质量比为 12:50:10,此条件下制备的胶黏剂胶合强度最好,为 0.91 MPa,超过了 GB/T 9846—2004 II 类胶合板中要求的胶合强度。

参考文献:

[1] 梁向晖,付时雨,林荣斌,等.大豆蛋白胶粘剂的化

- 学改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(3): 37—40.
- LIANG Xiang-hui, FU Shi-yu, LIN Rong-bin, et al. Progress in Chemical Modification of Soy Protein Adhesives[J]. China National Adhesives, 2007, 16(3): 37—40.
- [2] 庞久寅, 王发鹏, 沈文豪, 等. 大豆蛋白-丙烯酸酯复合胶黏剂的研究[J]. 林产工业, 2013, 40(1): 25—27.
- PANG Jiu-yin, WANG Fa-peng, SHEN Wen-hao, et al. Study on the Soy Protein-acrylate Hybrid Adhesive[J]. Forest Products Industry, 2013, 40(1): 25—27.
- [3] 栾建美, 蒋蕴珍, 张君慧, 等. 大豆蛋白作为胶粘剂应用的研究进展[J]. 中国油脂, 2007, 32(7): 22—24.
- LUAN Jian-mei, JIANG Yun-zhen, ZHANG Jun-hui, et al. Progress Study on Soy Protein as Adhesives[J]. China Greases, 2007, 32(7): 22—24.
- [4] 唐蔚波, 周华, 周翠, 等. 接枝改性大豆蛋白胶粘剂的合成及性能研究[J]. 大豆科学, 2008, 27(6): 1032—1036.
- TANG Wei-bo, ZHOU Hua, ZHOU Cui, et al. Graft Synthesis and Properties of Modified Soy Protein Adhesives[J]. Soybean Science, 2008, 27(6): 1032—1036.
- [5] 高振华, 顾崑. 利用强碱性降解大豆蛋白制备木材胶粘剂及其表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(11): 126—129.
- GAO Zhen-hua, GU Hao. Use Strong Alkaline Degradation of Soybean Protein and Characterization of Wood Adhesives[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(11): 126—129.
- [6] 邸明伟, 刘杰, 张彦华, 等. 碱处理大豆蛋白胶粘剂的2级结构对胶接性能的影响[J]. 粘接, 2010(8): 42—45.
- DI Ming-wei, LIU Jie, ZHANG Yan-hua, et al. The Level 2 Structure Which Alkali-treated Soy Protein Adhesives Effects on Bonding Properties[J]. Bonding, 2010(8): 42—45.
- [7] 喻建中, 欧阳伟, 沈康莉. 新型建筑胶粘剂的研究[J]. 化学建材, 1993(2): 60—62.
- YU Jian-zhong, OUYANG Wei, SHEN Kang-li. Study on New Construction Adhesive[J]. Chemical Building Materials, 1993(2): 60—62.
- [8] 杨光, 隋宁, 杨波, 等. 响应面优化大豆蛋白降粘工艺的研究[J]. 大豆科学, 2010, 29(6): 1028—1032.
- YANG Guang, SUI Ning, YANG Bo, et al. Study on Viscosity-Reducing Technology of Soybean Protein by Response Surface Optimization[J]. Soybean Science, 2010, 29(6): 1028—1032.
- [9] 史政海, 张群安. 木材用胶粘剂的现状和发展趋势[J]. 粘接, 2009(3): 61—66.
- SHI Zheng-hai, ZHANG Qun-an. The Present Situation and Development Trend of Wood Adhesives[J]. Bonding, 2009(3): 61—66.
- [10] 郭梦麟. 蛋白质木材胶粘剂[J]. 林产工业, 2005, 32(6): 7—10.
- GUO Meng-lin. Wood Adhesive of Proteins[J]. Forest Products Industry, 2005, 32(6): 7—10.
- [11] 傅深渊. BA-VAC共聚乳液胶及其对木材的冷胶合[J]. 浙江林学院学报, 2002, 19(1): 12—16.
- FU Shen-yuan. BA-VAC Copolymer Emulsion and Its Cold Glue on Wood[J]. Journal of Zhejiang Forestry College, 2002, 19(1): 12—16.
- [12] 王桂芬. 丙烯酸-醋酸乙烯酯粘合剂的研制[J]. 林产工业, 1994, 21(2): 31—33.
- WANG Gui-fen. Preparation Study on Adhesive about Acrylic Acid-Vinyl Acetate[J]. Forest Products Industry, 1994, 21(2): 31—33.
- [13] 王嫣, 顾正彪, 洪雁. 木材胶粘剂耐水性的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(8): 42—46.
- WANG Yan, GU Zheng-biao, HONG Yan. Research Progress of Water-Resistance of Wood Adhesives[J]. China National Adhesives, 2006, 15(8): 42—46.
- [14] 赵国华, 王光慈, 陈宗道, 等. 改性对玉米蛋白质功能性质和结构的影响(Ⅱ)酰化[J]. 中国粮油学报, 2000, 15(4): 14—17.
- ZHAO Guo-hua, WANG Guang-ci, CHEN Zong-dao, et al. Modifying Effects on Functional Properties and Structure of Corn Proteins (Ⅱ)Acylation[J]. Journal of China Grain and Oil, 2000, 15(4): 14—17.
- [15] 鲁昕, 刘玲艳. 微晶纤维素改性大豆蛋白胶黏剂的黏结性能及热压工艺的研究[J]. 包装工程, 2011, 32(21): 54—58.
- LU Ting, LIU Ling-yan. Research on Adhesive Properties and Hot Pressing Process of Microcrystalline Cellulose Modified Soy Protein[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(21): 54—58.