

## 环氧树脂改性大豆基木材胶粘剂的制备与表征

雷文, 杨涛, 王考将, 景露, 孙铮

(南京林业大学理学院, 江苏南京 210037)

**摘要:**以表面活性剂 AD 改性大豆分离蛋白(SPI), 然后与马来酸酐(MA)接枝后, 再与环氧树脂(EPR)共混制备胶粘剂, 采用  $L_9(3^4)$  正交试验设计, 探讨 SPI、AD、MA 及 EPR 用量对胶粘剂胶合性能的影响, 并采用红外光谱及示差扫描量热仪探讨了 SPI 胶粘剂的胶粘机理。结果表明:最优工艺条件为每 150 g 溶剂水中, SPI 用量 15 g、AD 用量为 SPI 的 2.5wt%、MA 1.5 g、EPR 15 g;红外光谱和热性能分析表明 SPI 和 EPR 之间发生了化学反应。

**关键词:**大豆分离蛋白;环氧树脂;胶粘剂;耐水胶合强度

中图分类号:TQ432.7

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2010)01-0118-03

## Preparation and Characterization of Bio-adhesive by Modifying Soy Protein Isolate with Epoxy Resin

LEI Wen, YANG Tao, WANG Kao-jiang, JING Lu, SUN Zheng

(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

**Abstract:** In order to prepare a kind of bio-adhesive, the soy protein isolate was first treated with a kind of anion detergent AD, then grafted with maleic anhydride (MA), followed by blending with epoxy resin (EPR). The orthogonal experiment  $L_9(3^4)$  was carried out to study the effects of the dosage of SPI, AD, MA and EPR on the bonding strength of the adhesive, respectively. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC) were employed to investigate the bonding mechanism of the adhesive. The optimum ingredients of the adhesive were cleared as 15 g SPI, 2.5wt% AD, 1.5 g MA and 15 g EPR in each 150 g water as solvent. Reaction between SPI and EPR was proved to have happened from the analysis by FTIR and DSC.

**Key words:** Soybean protein isolate; Epoxy resin; Adhesive; Water resistant bonding strength

利用大豆蛋白发展环境友好型胶粘剂,可以降低木材胶粘剂的产品成本和对石化产业的依赖性<sup>[1-2]</sup>。同时可避免脲醛等胶粘剂在使用过程中有毒气体的挥发<sup>[3]</sup>。但大豆蛋白耐水性差、自身胶合强度较低。因而,大豆胶粘剂的改性一直是人们关心的课题。其中,共混改性是提高大豆基胶粘剂性能常用的重要方法之一。环氧树脂是一种适用面广、粘接力较强的胶粘剂,但其价格昂贵,且粘度高,施胶工艺差。如果选用适当的表面活性剂(乳化剂),使其水性化<sup>[4]</sup>,然后再与 SPI 共混,则有望改善大豆胶粘剂的耐水胶合强度,同时可降低胶粘剂的制作成本。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与试剂

大豆分离蛋白,执行标准:Q/EDW01-2004,德州大王集团蛋白食品有限公司;表面活性剂 AD,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;WSR6101 型环氧树脂,无锡树脂厂;顺丁烯二酸酐,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;杨木单板,产地江苏泗阳,单板厚度:  $(1.2 \pm 0.04)$  mm,含水率:8wt% ~ 9wt%。

#### 1.2 主要仪器及设备

GS12- II 型电子恒速搅拌器,上海医械专机厂;XLB-D350  $\times$  350  $\times$  2 型平板硫化机,上海第一橡胶

收稿日期:2009-07-14

基金项目:2009 年江苏省大学生实践创新资助项目;南京林业大学大学生科技创新资助项目(200951)。

第一作者简介:雷文(1967-),副教授,博士。研究方向为胶粘剂及复合材料。E-mail:leiwen67@163.com。

机械厂;CMT4204 型电子万能试验机,MTS(中国)公司;204F1 型差示扫描量热仪(DSC),德国 NETZSCH 公司;V 70 型红外光谱仪(FTIR),德国 BRUKER 公司。

1.3 试样制备

1.3.1 胶粘剂配方试验方法 采用  $L_9(3^4)$  正交试验(表 1),溶剂水用量为 150 g。

表 1 正交试验的变化因子水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal test				
水平 Level	A 因素 Factor A	B 因素 Factor B	C 因素 Factor C	D 因素 Factor D
	SPI/g	AD/SPI /%	MA/g	EPR/g
I	10	0.5	1	5
II	15	2.5	4	15
III	20	4.5	7	25

1.3.3 杨木胶合板样品的制备 按照文献[5]的方法制备杨木胶合板。具体工艺条件为:热压温度 160℃、热压压力 1.5 MPa、热压时间 200 s·mm<sup>-1</sup>、双面涂胶量 500 mg·m<sup>-2</sup>。

1.4 性能测试

1.4.1 耐水胶合强度测试 按照文献[5]的方法进行。

1.4.2 热学性能测试 使用 DSC 测试大豆基木材胶粘剂的热性能。

1.4.3 红外光谱分析 利用液滴法制备胶粘剂样品,采用 ATR 技术对样品进行 FTIR 分析。

2 结果与讨论

2.1 胶粘剂的耐水胶合强度

不同配方制备的大豆基胶粘剂的耐水胶合强度测试结果如表 2 所示。

由表 2 可知,以 150 g 水为溶剂,若其它条件相同,当 SPI 及 AD 用量分别为 15 g 及 2.5wt% 时,大豆胶的耐水胶合强度在同组中均为最大值,分别为 2.75MPa 和 2.67 MPa;大豆胶的耐水胶合强度随 MA 用量的增加而不断下降,MA 用量为 7 g 时,大豆胶耐水胶合强度为 2.38 MPa,仅为 MA 用量为 1g 时耐水胶合强度的 87.5%。与 MA 的影响相反,环氧树脂用量的增加将改善胶粘剂的耐水胶合强度,这主要是由于环氧树脂单独作为胶粘剂使用时其对木材的粘接性能和耐水性能远远高于纯 SPI 胶粘剂

的缘故。据此可知,各因素组合为  $A_2B_2C_1D_3$  时,胶粘剂的耐水胶合效果最好。

表 2 大豆基胶粘剂的耐水胶合强度

Table 2 Test results of water resistant bonding strength of soy bean adhesive

编号 No.	A 因素 Factor A	B 因素 Factor B	C 因素 Factor C	D 因素 Factor D	耐水胶合强度 Water resistant bonding strength/MPa
	SPI/g	AD/SPI /%	MA/g	EPR/g	
1	10	0.5	1	5	2.04
2	10	2.5	4	15	2.32
3	10	4.5	7	25	2.44
4	15	0.5	4	25	2.78
5	15	2.5	7	5	2.51
6	15	4.5	1	15	2.95
7	20	0.5	7	15	2.17
8	20	2.5	1	25	2.38
9	20	4.5	4	5	
K1	2.27	2.33	2.72	2.31	
K2	2.75	2.67	2.49	2.48	
K3	2.58	2.59	2.38	2.80	
极差 Range	0.48	0.33	0.34	0.48	

但考虑到环氧树脂自身粘度大,使用其与 SPI 共混后,在增加胶粘剂耐水胶合强度的同时,也将明显增加大豆胶粘剂的粘度,且用量越多,胶粘剂的成本越高。故在满足使用要求的条件下,应控制环氧树脂的用量。所以,将胶粘剂的最佳配方组合调整为  $A_2B_2C_1D_2$ 。利用此胶粘剂制备的杨木胶合板经国家林业局南京人造板质量监督检验站检测,其耐水胶合强度达国家 II 类胶合板的要求。

2.2 胶粘剂的热学性能

根据图 1-a 纯 EPR 的 DSC 曲线可以看出,在整个升温过程中,曲线较平坦,表明单纯升温对树脂固化反应的发生影响不明显。图 1-b 是 EPR 和 SPI 在未添加 MA 的情况下样品的 DSC 谱图,可以看出,在 60℃ 到 150℃ 的区间,曲线出现了一个大的吸热峰,该峰可能是由于 SPI 在升温过程中的热反应所致。与图 1-b 相比,图 1-c 中最显著的差别在于在 200~250℃ 区间内出现了一个明显的放热峰,其原因可能是由于 EPR 中同时加入 MA 和 SPI 后,MA

发挥了固化交联剂的作用,促进了 SPI 与 EPR 间发生相关化学反应。

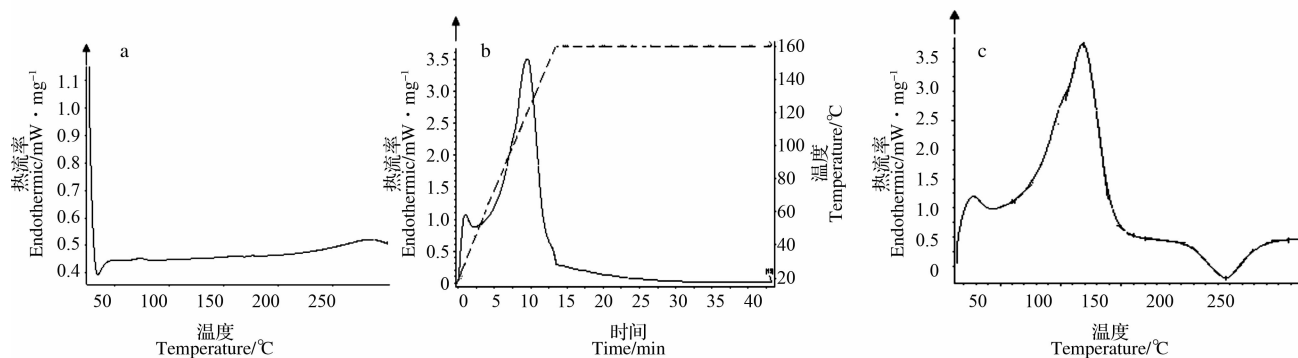


图1 环氧树脂及其改性大豆基胶粘剂的热反应特征

Fig. 1 Thermal reaction characters of EPR and EPR modified soy adhesive

### 2.3 胶粘剂红外光谱分析

由图2可知,和纯SPI相比,EPR改性SPI胶粘剂的红外光谱图上,波数在 $3200\text{ cm}^{-1}$ 处的峰(对应于 $-\text{COOH}$ 吸收峰)强度变弱,而对应于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基吸收峰、波数位于 $1126.3\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰得到增强。分析其原因,可能是由于SPI在MA的作用下,其结构上的 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 键与EPR发生化学反应,导致环氧基团发生开环从而生成 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团峰<sup>[6]</sup>的缘故。

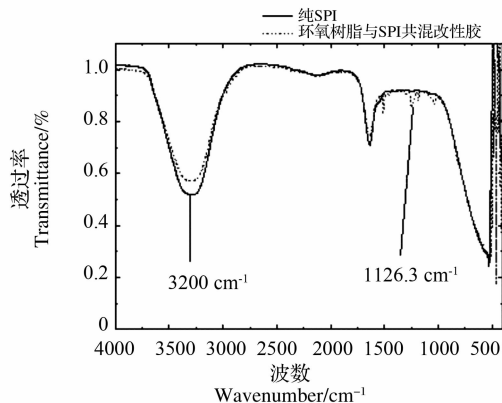


图2 胶粘剂的红外光谱

Fig. 2 FTIR of different soy adhesives

### 3 结论

采用环氧树脂共混改性大豆蛋白制备胶粘剂,当每150 g溶剂水中,SPI用量为15 g,表面活性剂

AD用量为SPI的2.5wt%、顺丁烯二酸酐为1.5 g,环氧树脂为15 g时,胶粘剂粘接的杨木胶合板综合性能最优,耐水胶合强度达到了国家Ⅱ类胶合板的技术要求。

### 参考文献

- [1] Pan Z L, Cathcart A, Wang D H. Thermal and chemical treatments to improve adhesive property of rice bran [J]. Industrial Crops and Products, 2005, 22: 233-240.
- [2] Kumar R, Choudhary V, S Mishra, et al. Adhesives and plastics based on soy protein products [J]. Industrial Crops and Products, 2002, 16: 155-172.
- [3] Mo X Q, Cheng E Z, D h Wang, et al. Physical properties of medium-density wheat straw particleboard using different adhesives [J]. Industrial Crops and Products, 2003, 8: 47-53.
- [4] 张在新. 环氧树脂胶粘剂近展 [J]. 中国胶粘剂, 2003, 12 (6): 16-20. (Zhang Z X. Progress of epoxy resin adhesive [J]. China Adhesives, 2003, 12 (6): 16-20.)
- [5] 雷文, 杨涛, 景露, 等. 利用大豆分离蛋白制备胶粘剂 [J]. 大豆科学, 2009, 28 (4): 715-718. (Lei W, Yang T, Jing L, et al. Preparation of adhesives from soy protein isolate [J]. Soybean Science, 2009, 28 (4): 715-718.)
- [6] 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 W B, Zhou H, Zhou C, et al. Synthesize and character ize of grafted soybean prote in adhesives [J]. Soybean Science, 2008, 27 (6): 1032-1036.)