

共聚改性大豆蛋白制备胶粘剂的研究

雷文, 杨涛, 徐金保, 唐 皞, 景 露, 孙 诤

(南京林业大学 理学院, 江苏 南京 210037)

摘 要:采用改性剂 MF 处理大豆蛋白(SPI), 用马来酸酐(MA)接枝改性后, 与苯乙烯(St)发生共聚制备胶粘剂, 研究了配方及反应温度对胶粘剂耐水胶合强度及粘度的影响。增加 SPI 的用量, 胶粘剂的粘度将逐渐增大, 耐水胶合强度起初增加迅速, 之后增加趋势变缓; 增加改性剂的用量, 胶粘剂粘度与耐水胶合强度都呈先下降后上升趋势; 当 MA 用量为 1.5 g 时, 胶粘剂的粘度最小, 而用量为 4.5 g 时, 胶粘剂的粘度最大, 随着 MA 用量的增加, 胶粘剂耐水胶合强度先上升而后大幅下降; St 用量对胶粘剂粘度的影响较复杂, 但耐水胶合强度却随着 St 用量的增加先上升后下降, 当 St 用量为 20 mL 时, 耐水胶合强度达到最大值 2.78 MPa; 当引发剂的量为 0.05 g(1 mL 苯乙烯)时, 胶粘剂的耐水胶合强度出现最大值 2.79 MPa, 且此时粘度仅为 12 MPa·s, 对施胶影响不大。最终确定最佳反应条件为: SPI 15 g、MF 6.5% (相对于 SPI)、MA 3.0 g、St 20 mL, 引发剂 0.05 g(1 mL St 用量), 反应温度 70°C。

关键词:大豆分离蛋白; 苯乙烯; 耐水胶合强度; 粘度

中图分类号: TQ432.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-9841(2010)02-0299-03

Preparation of Bio-Adhesive Based on Soybean via Co-polymerization Method

LEI Wen, YANG Tao, XU Jin-bao, TANG Hao, JING Lu, SUN Zheng

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

Abstract: After being treated with modifier (MF), the soy protein was grafted with maleic anhydride (MA), and then co-polymerized with styrene (St) to prepare bio-adhesive, the original viscosity and its water-resistant bonding strength (WRBS) of the adhesive were investigated respectively, the optimal synthesis conditions are concluded as: 15g SPI, 6.5% (compared with that of SPI) MF, 3.0 g MA, 20 mL St, 0.05g/(1 mL St) initiator, reaction temperature 70°C. With the increase of the dosage of SPI, the viscosity of the adhesive will be accordingly increased and WRBS increases dramatically at first and then slowly; increasing the dosage of the modifier will make both the viscosity and WRBS decrease first and then increase; when 1.5g MA is added, the adhesive has the least viscosity, while it has the most one when 4.5g MA is used, WRBS of the adhesive will increase first and then decrease dramatically with the increasing dosage of MA; though the effect of the dosage of St on the viscosity of the adhesive is complicated, the adhesive will have the greatest WRBS of 2.78 MPa when 20 mL St is used; as the initiator is regarded, 0.05g initiator in 1 mL St makes the viscosity have the greatest WRBS of 2.79 MPa, and the viscosity is only 12 MPa·s in this situation, which has little effect on the coating process.

Key words: Soybean protein isolates; Styrene; Water-resistant bonding strength; Viscosity

利用大豆蛋白(SPI)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^[1]。同时, 大豆基胶粘剂用于胶合板、刨花板时表现出类似于或优于脲醛树脂胶粘剂的力学性能^[2]。因而, 近年来, 大豆基胶粘剂再次成为研究的热点^[3]。该文选择改性剂(MF)对 SPI 先进行活化处理, 再选用马来酸酐(MA)及单体苯乙烯(St)在一定的合成工艺条件下与大豆蛋白进行聚合, 以期制备性能优良的生物质胶粘剂。

1 材料与方法

1.1 材料及试剂

SPI, 执行标准: Q/EDW01-2004, 德州大王集团

蛋白食品有限公司; 改性剂(MF), 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 过硫酸铵, 分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司; 顺丁烯二酸酐(MA), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 苯乙烯(St), 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 ± 0.04) mm, 含水率: 8 ~ 9wt%。

1.2 主要仪器及设备

JJ-1 型号大功率电动搅拌器, 常州国华电器有限公司; XLB-D350×350×2 型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂; CMT4204 型电子万能试验机, MTS (中国) 公司; V 70 型红外光谱仪 (FTIR), 德国 BRUKER 公司; NDJ-7 型旋转式粘度计, 上海精密科

收稿日期: 2009-11-08

基金项目: 江苏省高校大学生实践创新资助项目(苏教高[2009]30号), 南京林业大学大学生科技创新资助项目(200951, 200994)。

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。

学仪器有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 共聚物的合成 将一定量的 SPI 加入至 100g 的溶剂水中,同时加入 MF,将体系温度升至 50℃,并不断搅拌,一段时间后,加入 MA,反应 1.5 h 后,依次加入部分 St 和引发剂过硫酸铵,同时升温至一定的反应温度,使 St 参与接枝反应生成共聚物,1 h 后再加入剩余的 St 及部分过硫酸铵,继续反应 0.5 h,最后加入剩余的过硫酸铵,使体系中残余的单体反应完全,得到改性胶粘剂。

1.3.2 杨木胶合板样品的制备 按照雷文等^[4]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⁻¹、双面涂胶量 500 mg · m⁻²。

1.4 性能测试

1.4.1 耐水胶合强度测试 按照雷文等^[4]介绍的方法进行。

1.4.2 粘度测定 参照 GB/T 2794-1995《胶粘剂粘度的测定》进行。

1.4.3 红外光谱分析 利用液滴法制备样品,采

用 ATR 技术对样品进行 FTIR 分析。

2 结果与讨论

2.1 配方对胶粘剂性能的影响

控制反应温度 70℃,得到配方对胶粘剂性能的影响(图 1)。

2.1.1 SPI 用量 图 1(a)表明,随着 SPI 量的增加,胶粘剂的粘度逐渐增大,SPI 量为 20 g 时,粘度达 13.5 MPa · s,较无 SPI 时的粘度 2.76 MPa · s 增加了 288.77%,表明 SPI 用量对胶粘剂粘度影响很大。而胶粘剂的耐水胶合强度在无 SPI 时仅为 0.26 MPa,但当 SPI 用量增加到 5 g 时,胶粘剂的耐水胶合强度迅速增加至 1.67 MPa,之后继续增加 SPI 用量,虽然耐水胶合强度仍然继续增加,但趋势变缓,特别当 SPI 用量由 15 g 增加到 20 g 时,胶粘剂的耐水胶合强度仅增加 0.07 MPa。由于增加 SPI 用量将使胶粘剂具有较高的粘度,造成施胶工艺困难。故综合各方面因素,SPI 用量选择为 15 g 较为适当。

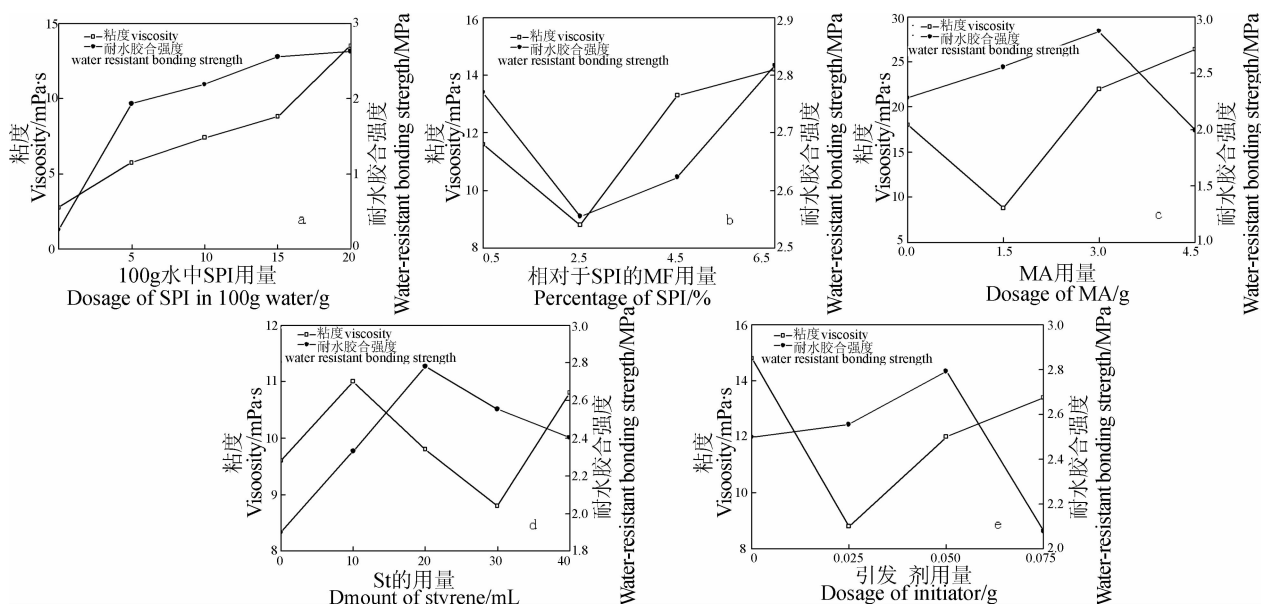


图 1 配方对胶粘剂性能的影响

Fig. 1 Effect of ingredients on the properties of the adhesive

2.1.2 MF 用量 由图 1(b)可知,随着 MF 用量的增加,胶粘剂粘度的变化趋势与耐水胶合强度的趋势相同,都呈先下降后上升趋势,MF 用量为 SPI 的 6.5wt% 时,胶粘剂的耐水胶合强度达到最大值 2.81 MPa,其原因可能是由于使用足量的 MF 改性后,SPI 内部疏水端转而向外,从而增加了蛋白及其胶粘剂的表面疏水性。

2.1.3 MA 用量 MA 用量对胶粘剂性能的影响如图 1(c)所示,当 MA 用量为 1.5g 时,胶粘剂的粘度最小,为 8.8 MPa · s,用量为 4.5 g 时,胶粘剂的粘度最大,为 26.4 MPa · s。当 MA 用量从 0g 增加到 3 g,胶粘剂耐水胶合强度由 2.28 MPa 上升到 2.87 MPa,但当 MA 量继续增加至 4.5 g 时,胶粘剂耐水

胶合强度却大幅下降了 30.6%。表明尽管 MA 既可与 SPI 结合,也可与 St 结合,故能促进 St 和 SPI 之间形成足够的化学键,从而可改善胶粘剂的耐水胶合强度^[5],但使用量应适当,因为过多的 MA 在水溶液中将形成水溶性的马来酸,反而不利于改善胶粘剂的耐水胶合强度,且此时粘度较高,对施胶不利。

2.1.4 St 用量 从图 1(d)可以看出,St 用量对胶粘剂粘度的影响较复杂,用量为 10 mL 时,胶粘剂粘度达到最大值 11.0 MPa · s,而用量为 30 mL 时,却达到最小值 8.8 MPa · s。而耐水胶合强度却随着 St 用量的增加先上升后下降,当 St 用量为 20 mL 时,耐水胶合强度达到最大值 2.78 MPa。

单体用量对接枝共聚反应的影响可分为二阶段。起始阶段,单体用量的增加使更多的单体与 SPI 分子链活性点接触,发生共聚反应,从而使接枝率和接枝效率增加。但当单体用量大于 20 mL 后,由于较多的单体自身易发生均聚反应,且可能导致部分单体未参与反应,反而将导致接枝效率显著下降^[6],接枝率增加趋缓,体系中,胶粘剂有效成分相对含量降低,耐水胶合强度因此下降。

2.1.5 引发剂用量 图 1(e)反映了引发剂用量对胶粘剂性能的影响,可以看出,当引发剂添加量为 0.025 g(1 mL 苯乙烯)时,胶粘剂溶液的粘度最小,为 8.8 MPa·s。胶粘剂粘度不大,有利于施胶,但此时耐水胶合强度却较低。增加引发剂用量,引发剂与 SPI 接触的几率增大,就会在 SPI 分子链上形成更多的自由基,有利于接枝反应的进行,SPI 体系的接枝率和接枝效率均增加,接枝产物的耐水胶合强度随之增加。当引发剂的量为 0.05 g(1 mL 苯乙烯)时,胶粘剂的耐水胶合强度出现最大值 2.79 MPa。而此时虽然粘度也有所增加,但绝对值仅为 12 MPa·s,对施胶影响不大。

2.2 反应温度对胶粘剂性能的影响

选定胶粘剂合成条件为:SPI 15g、MF 6.5%、MA 3.0g、St 20 mL、引发剂 0.05g(1 mL St)。此时反应温度对耐水胶合强度有显著的影响(图 2)。其中,反应温度为 70℃ 时,耐水胶合强度最高,为 2.83 MPa,

比 50℃、90℃ 时分别增加 26.7% 和 29.2%,按此方法得到的耐水胶合强度达到 2.834 MPa,数值上超过了国家 II 类胶合板的数据要求。分析其原因,主要是由于反应温度影响引发剂的氧化还原能力,在较低的反应温度下,其热分解速度慢,产生的自由基较少;升高反应温度,引发剂容易发生氧化还原反应,单位时间内产生的自由基增多,因此耐水胶合强度增大。但过高的反应温度将导致引发剂热分解速度快速增加,引发剂引发单体发生均聚反应的趋势也急剧增加,胶粘剂耐水胶合强度反而下降。因此,尽管升高反应温度可降低胶粘剂的粘度(图 2),但反应温度控制为 70℃ 较为适宜。

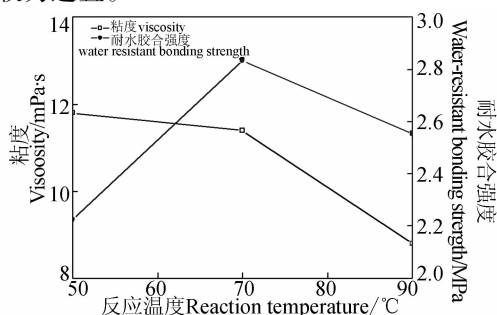


图 2 反应温度对胶粘剂性能的影响

Fig.2 Effect of the reaction temperature on the properties of the adhesive

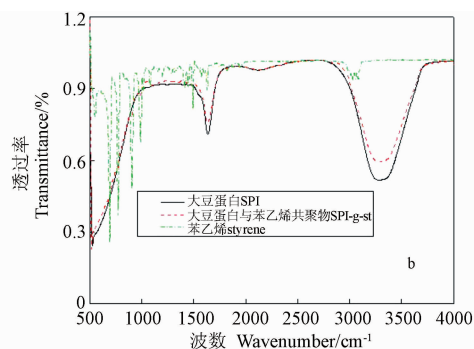
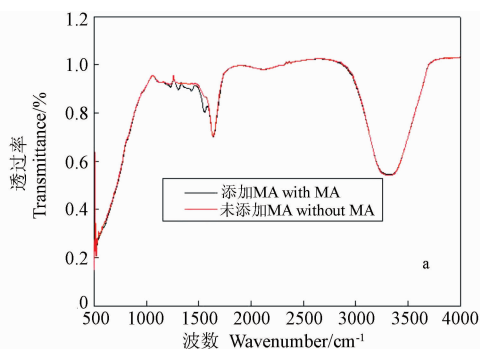


图 3 胶粘剂的红外谱图

Fig.3 FTIR of soy adhesives

2.3 胶粘剂的红外光谱分析

由文献[7]可知,酰胺的 N-H 变形振动中,仲酰胺的 II 峰位于 1 550 ~ 1 530 cm⁻¹ 处,酰胺 III 峰,即 C-N 伸缩振动吸收峰分别位于 1 420 ~ 1 400 cm⁻¹ 和 1 300 ~ 1 260 cm⁻¹ 处。图 3(a) 表明,由于 SPI 中原本就含有大量的酰胺键,故使用 MA 前后,谱图中仲酰胺的 II 峰强度基本未变,但 MA 改性 SPI 后酰胺 III 峰强度有所加强,原因在于 MA 成功地与 SPI 反应生成了酰胺键。

另外,鉴定化合物有无芳环的重要标志之一是观察 1 500 ~ 1 450 cm⁻¹ 和 1 600 ~ 1 580 cm⁻¹ 处是否出现单核芳烃的 C = C 骨架伸缩振动吸收,且一般 1 600 cm⁻¹ 峰较弱,而 1 500 cm⁻¹ 峰较强。从图 3(b) 可以看出,当 MA 改性 SPI 体系与 St 反应后,谱

图在 1 550 cm⁻¹ 附近的吸收峰有所增强,表明大豆胶粘剂中出现了苯环的结构,也即 St 与 MA 改性 SPI 间发生了接枝反应。

3 结论

采用改性剂处理大豆分离蛋白,然后采用马来酸酐和苯乙烯对其进行接枝改性,合成了一种新型环保生物物质胶粘剂。按优化配方 SPI: 15g、MF: 6.5% (相对于 SPI)、MA: 3.0 g、St: 20 mL, 引发剂: 0.05g(1 mL St 用量), 在 70℃ 下制备得到的胶粘剂耐水胶合强度良好、粘度适当,可广泛应用于人造板、胶合板等领域。

(下转第 305 页)

参考文献

- [1] 汪浩,黄华,张隐西. 大豆蛋白质塑料特性的研究[J]. 中国塑料, 2002,16(8):57-60. (Wang H, Huang H, Zhang Y X. Study on the special property of soy protein plastics[J]. China Plastics, 2002,16(8):57-60.)
- [2] 汪浩,黄华,张隐西. 大豆蛋白质塑料研究进展[J]. 西部粮油科技, 2001,26(5):26-30. (Wang H, Huang H, Zhang Y X. Progress in the study of soy protein plastics[J]. China Western Cereals & Oils Technology, 2001,26(5):26-30.)
- [3] Kumar R, Choudhary V, Mishra S, et al. Adhesives and plastics based on soy protein products[J]. Industrial Crops and Products, 2002,16:155-172.
- [4] 熊正俊,赵国华. 酰化对大豆蛋白结构和功能性质影响[J]. 粮食与油脂, 2001(9):5-7. (Xiong Z J, Zhao G H. Effects of acylation on functionalities and structure of soy protein[J]. Cereals & Oils, 2001(9):5-7.)
- [5] 黄曼,卞科. 交联剂对大豆分离蛋白疏水性的影响[J]. 郑州工程学院学报, 2002,23(2):5-9. (Huang M, Bian K. Effects of crosslinking agent on the hydrophobicity of soybean protein isolate[J]. Journal of Zhengzhou Institute of Technology, 2002,23(2):5-9.)
- [6] 黄曼,卞科. 大豆蛋白在工业上的开发利用及理化改性研究进展[J]. 郑州工程学院学报, 2002,23(1):61-65. (Huang M, Bian K. Development and application of soybean protein in industrial products and studies on physical-chemical modification[J]. Journal of Zhengzhou Institute of Technology, 2002,23(1):61-65.)
- [7] 姚玉静,杨晓泉. 乙酰化大豆分离蛋白的功能特性研究[J]. 中国调味品, 2001(9):16-19. (Yao Y J, Yang X Q. The functional properties of isolate soybean protein using acetic anhydride[J]. Chinese Condiment, 2001(9):16-19.)
- [8] Zhang J, Mungara P, Jane J. Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets[J]. Polymer, 2001,42:2569-2578.
- [9] Sue H J, Wang S, Jane J L. Morphology and mechanical behaviour of engineering soy plastics[J]. Polymer, 1997, 38(20):5035-5040.
- [10] Schiling C H, Babcock T, Wang S, et al. Mechanical properties of biodegradable soy-protein plastics[J]. Journal of Materials Research, 1995,9:2197-2202.
- [11] Salmoral E M, Gonzalez M P, Mariscal M P, et al. Comparison of chickpea and soy protein isolate and whole flour as biodegradable plastics[J]. Industrial Crops and Products, 2000,11:227-236.
- [12] 汪浩,黄华,张隐西. 大豆蛋白质塑料加工和力学性能的研究[J]. 中国塑料, 2001,15(7):47-50. (Wang H, Huang H, Zhang Y X. Processing and mechanical properties of soy protein plastics[J]. China Plastics, 2001,15(7):47-50.)
- [13] 李红良,陈复生,李里特,等. 加工条件对大豆分离蛋白塑料特性的影响[J]. 食品科技, 2002(11):25-29. (Li H L, Chen F S, Li L T, et al. The effect of processing conditions on soy protein plastic characteristic[J]. Food Science And Technology, 2002(11):25-29.)

(上接第 301 页)

参考文献

- [1] Kumar R, Choudhary V, Mishra S, et al. Adhesives and plastics based on soy protein products[J]. Industrial Crops and Products, 2002, 16:155-172.
- [2] Mo X Q, Cheng E Z, Wang D H, et al. Physical properties of medium-density wheat straw particleboard using different adhesives[J]. Industrial Crops and Products, 2003, (18)1: 47-53.
- [3] Huang W N, Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77(1):101-104.
- [4] 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.)
- [5] Huang J, Li K. A new soy flour-based adhesive for making interior type II plywood[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008, 85(1):63-70.
- [6] 奚冬雷. 大豆分离蛋白接枝改性及应用研究[D]. 无锡:江南大学, 2005:2-22. (Xi D L. Study on the grafted modification and application of soy protein isolate[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2005:2-22.)
- [7] 陈贻文. 有机仪器分析[M]. 长沙:湖南大学出版社, 1999:262-330. (Chen Y W. Analysis by organic instruments[M]. Changsha: Hunan University Press, 1999:262-330.)