

木材粘接用交联大豆蛋白胶的研究

刘俊红¹, 黄 勇², 周世林¹, 蔡 洋¹, 任 泽¹

(1. 四川化工职业技术学院, 四川 泸州 646005; 2. 四川理工学院, 四川 自贡 643000)

摘 要:以氢氧化钠改性脱脂大豆蛋白粉为基础胶,选用六次甲基四胺(HMTA)作为交联剂,制备了聚乙烯醇(PVA)改性的大豆蛋白胶黏剂。通过正交试验方法研究了 HMTA 用量、PVA 溶液用量(PVA 质量百分比浓度为 12%)、热压温度、热压时间对粘接性能的影响;并用红外和热失重分析仪探讨了大豆蛋白胶的粘接机理。结果表明:当 HMTA 质量百分比用量为 6.5%,热压温度为 140℃,热压时间为 10 min,大豆蛋白胶黏剂粘接性能较优;120℃加热 1 h 后,酰胺 I 带和酰胺 II 带红外特征峰朝高波数方向移动,表明高温下蛋白质胶内部的氢键数目减少;而属于 HMTA 的 C-N 的红外响应峰(1 236和1 007 cm⁻¹)减小。研究结果表明 HMTA 参与了化学交联反应,HMTA 的加入能提高大豆蛋白胶黏剂的耐热性能。

关键词:大豆蛋白;木材胶黏剂;六次甲基四胺;粘接性能

中图分类号:S565. 1;TU58 + 1. 1 **文献标识码:**A **DOI:**10. 11861/j. issn. 1000-9841. 2018. 02. 0310

Studies of Crosslinked Soybean Protein Adhesive for Wood

LIU Jun-hong¹, HUANG Yong², ZHOU Shi-lin¹, CAI Yang¹, REN Ze¹

(1. Sichuan Chemical and Technology School, Luzhou 646005, China; 2. Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: A base glue was prepared by sodium hydroxide modified defatted soy protein powder, based on the base glue, the modified soybean protein adhesive for plywood was prepared with PVA solution, and hexamethylenetetramine as chemical crosslinker. The effects of HMTA usage, PVA solution amount (PVA mass percentage concentration 12%), hot pressing temperature and hot pressing time on adhesive properties were studied by orthogonal test. Structure and heat resistance of soybean protein adhesive were characterized by both FT-IR and TGA. The results showed that the soybean protein adhesive had relatively good adhesion properties with the usage of HMTA, the hot pressing temperature and the hot pressed time was 6.5%, 140℃ and 10 min respectively. After the sample was heated at 120℃ for 1 h, the infrared bands of amide I band and amide II band move towards high wave number. The results showed that the number of hydrogen bonds in the protein decreased at high temperature, the peaks of 1 236 and 1 007 cm⁻¹ attributed to C-N of HMTA got smaller. The results meant HMTA was involved in the chemical crosslinking reaction and the usage of HMTA can improve the heat resistance of soy protein adhesive.

Keywords: Defatted soybean protein; Plywood adhesive; Hexamethylenetetramine; Adhesive properties

目前,“三醛胶”仍然是木材业中广泛使用的合成胶黏剂。这类胶粘剂虽然具有优异的粘接和耐水性能,但在生产、运输和使用等过程中会释放出有毒有害的游离甲醛、游离酚等,对人体健康造成极大危害^[1]。因此,开发新型环保类胶黏剂已成为该研究领域的研究热点之一。由于大豆蛋白胶具有来源丰富、可再生、价格低廉和绿色环保等优势,受到了研究者的广泛重视。但大豆蛋白胶存在耐水性差,即湿强度差,并且存在易腐败、适用期短等缺点^[2],需要对其改性。改性的方法主要有化学改性和物理改性。采用封闭异氰酸酯的方法^[3-4],能够制得单组份均匀的改性大豆蛋白胶,在高温下封闭异氰酸酯能释放出活性物质,使大豆蛋白交联从而提高强度、耐水等性能。采用添加热固性树脂改性的方法^[5-9],能够制得 I 或 II 类胶合板,胶粘剂的

湿强度得到明显提高。

以上改性方法能使大豆蛋白胶粘剂的胶接强度有不同程度的提高,但其成本较高,有些环节仍需要采用有毒有害的物质如异氰酸酯等。六次甲基四胺(HMTA)加热到一定温度能释放出活性物质,与羟基、氨基等活性氢发生反应,因而常用作热塑性酚醛树脂的热交联剂。HMTA 不含游离甲醛,作为大豆蛋白胶的交联剂,对环境和身体健康基本无害,具有较好的应用前景。目前有关 HMTA 改性大豆蛋白胶研究文献报道较少。曾念^[10]利用聚醋酸乙烯酯(PVAc)乳液改性分离大豆蛋白制备大豆蛋白胶黏剂,并以 HMTA 作为交联剂。但 PVAc 乳液在大豆蛋白胶液中存在分散困难,容易分层的问题。本研究以水溶性聚乙烯醇(PVA)为改性剂,HMTA 为交联剂制备了可交联的大豆蛋白胶黏剂。

收稿日期:2017-09-28
基金项目:四川省科技支撑计划项目(2016FZ0033);泸州市科技计划项目[2016-S-63(2/3)]。
第一作者简介:刘俊红(1976-),女,学士,副教授,主要从事精细化工产品的研究。E-mail:1260978359@qq.com。
通讯作者:黄勇(1975-),男,博士,副教授,主要从事高分子材料合成及加工。E-mail:hyong0508@163.com。

采用正交试验方法研究了 HMTA 用量、PVA 溶液用量、热压温度和热压时间对大豆蛋白胶黏剂粘接性能产生影响,制备的改性大豆蛋白胶粘剂可以用于细木工板拼板的粘接。

1 材料与方法

1.1 材料

脱脂大豆蛋白粉(SPP),蛋白质质量百分含量 56%,购自安阳大豆食品有限责任公司;聚乙烯醇(PVA)(牌号 1799)、六次甲基四胺(HMTA)、氢氧化钠(NaOH)购自四川科龙化工试剂厂;榉木标准试样块为定制加工制作。

1.2 仪器

Nicolet iS10 型傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;CMT5504 型万能力学试验机,中国深圳新三思检测有限公司;Q50 热失重分析仪,沃特斯中国有限公司。

1.3 方法

1.3.1 大豆蛋白基础胶的制备 大豆蛋白基础胶是利用氢氧化钠改性大豆蛋白粉水溶液制备得到。将大豆蛋白基础胶总质量 82.0% 的水加入三颈烧瓶中,启动搅拌器,缓慢加入基础胶总质量 11.7% 的大豆蛋白粉,搅拌 20 min;再逐渐滴加基础胶总质量 6.3% 的 NaOH 溶液(质量百分比浓度为 7.4%),升温到 60℃ 反应 1.5 h,最后得到粘稠状黄色的大豆蛋白基础胶。

1.3.2 木材粘接用交联大豆蛋白胶的制备 在制

备好的基础胶中加入热水溶解的 PVA 溶液(质量百分比浓度为 12.0%)搅拌均匀;再加入 HMTA,搅拌 30 min,用草酸调节 pH7,得到木材粘接用交联大豆蛋白胶。

1.3.3 三层胶合板的制备 制备好的改性大豆蛋白胶粘剂均匀涂布在榉木板上,按图 1 方式制备试样件。榉木板样品规格:50 mm × 20 mm × 3 mm,涂布面积为 20 mm × 20 mm。设置一定的热压温度,压力为 1 MPa,热压一定时间后取出,在室温下放置 24 h 后测试性能。

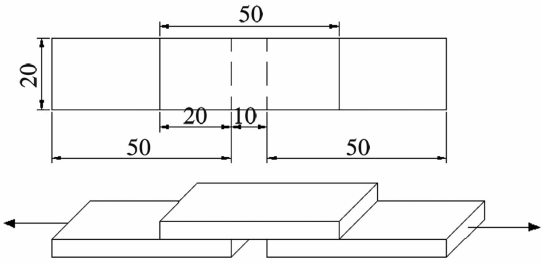


图 1 三层胶合板搭接示意图(mm)

Fig. 1 Sample diagrammatic sketch of three lapped plywood

1.4 正交试验

通过正交试验以确定各参数的最佳组合,考查选择的因数对大豆蛋白胶粘接强度的影响。本试验按正交表 $L_9(3^4)$ 设计,以粘接强度为指标,选择 HTMA 和 PVA 溶液用量,以及热压温度和热压时间为试验因素,设计正交试验如表 1 所示,其中固定大豆蛋白基础胶(按 1.3.1 方法制备)为 100 g。

表 1 正交试验因数水平

Table 1 Factor and level of orthogonal experiment

水平 Level	因素 Factor			
	(A)	(B)	(C)	(D)
	HTMA/g	PVA/g	热压温度	热压时间
			Hot pressed temperature/℃	Hot pressed time/min
1	5	10	120	10
2	10	20	140	20
3	15	30	160	30

1.5 测试与表征

1.5.1 红外光谱测试(FTIR)

(1)取改性大豆蛋白胶粘剂放入真空烘箱中,设置温度 55℃,真空压力 0.01 MPa,干燥 48 h,制备得到第一组试样。

(2)取改性大豆蛋白胶粘剂放入烘箱中,设置温度 120℃,加热 60 min,制备得到第二组试样。

(3)取第一组试样和第二组试样分别与溴化钾混合,用玛瑙研钵研磨均匀达到一定细度,压片后

在红外光谱仪上进行测试,扫描范围 500 ~ 4 500 cm^{-1} 。

1.5.2 热失重分析测试(TGA) 热失重分析仪测试条件为:升温速度为 20℃ · min⁻¹,测温范围为室温 ~ 500℃,氮气流速为 40 ~ 60 mL · min⁻¹。

1.5.3 粘接强度测试 胶合板胶合后粘接强度按照 GB/T 14074- 2006 标准,采用万能力学试验机在室温下进行测定,拉伸速率 10 mm · min⁻¹。

2 结果与分析

胶黏剂胶合强度测试结果如表 2 所示。

2.1 正交试验结果分析

按表 1 设计了 9 组配方试验,所对应的大豆基

表 2 正交试验结果
Table 2 The results of orthogonal experiment

试验编号 Test No.	因素 Factor				胶合强度 Adhesion strength /MPa
	(A)	(B)	(C)	(D)	
	HTMA/g	PVA/g	热压温度 Hot pressed temperature/℃	热压时间 Hot pressed time/min	
1	5	10	160	20	0.82
2	10	10	120	10	1.16
3	15	10	140	30	1.08
4	5	20	160	10	0.95
5	10	20	140	30	1.22
6	15	20	120	20	0.98
7	5	30	120	30	0.95
8	10	30	140	20	1.25
9	15	30	160	10	1.25
k1	0.91	1.02	1.03	1.12	
k2	1.21	1.05	1.18	1.02	
k3	1.10	1.15	1.01	1.08	
范围 Range	0.30	0.13	0.17	0.10	

由表 2 可知,在所考察的 4 个因素中,六次甲基四胺 (HTMA) 对大豆基胶黏剂胶合强度影响最大,温度和 PVA 溶液用量影响次之,热压时间的影响最小。这是因为 HMTA 加热放出的活性物质能与脱脂大豆蛋白粉上的羟基、氨基等活性氢发生反应,最终对大豆蛋白胶黏剂的粘接性能产生较大影响。由表 2 中 K_i 值的大小比较可知,最佳工艺参数为 $A_2B_3C_2D_1$,制备粘接强度较高的交联大豆蛋白胶的条件为:大豆蛋白基础胶 100 g,HTM A10 g,PVA 溶液 30 g,热压温度 140℃ 和热压时间 10 min。以最优配方和工艺条件进行验证试验,重复 3 次试验,得到交联大豆蛋白胶平均胶合强度为 1.32 MPa。

2.2 HTMA 用量对大豆蛋白胶黏剂粘接强度的影响分析

由正交试验结果可以看出,HTMA 用量对大豆基胶黏剂胶合强度影响最大。为了更清楚反映 HTMA 的影响规律,单独考察了 HTMA 对粘接性能的影响。固定选择大豆蛋白基础胶与 PVA 溶液的质量比为 100:30(依据正交试验优化结果确定),改变 HTMA 的用量,热压温度为 140℃,热压时间 10 min。测得对大豆蛋白胶黏剂粘接强度性能影响关系曲线如图 2 所示,随 HTMA 用量的增加,改性大豆蛋白胶对木材粘接强度增加,当用量 $\geq 6.5\%$ 后,粘接

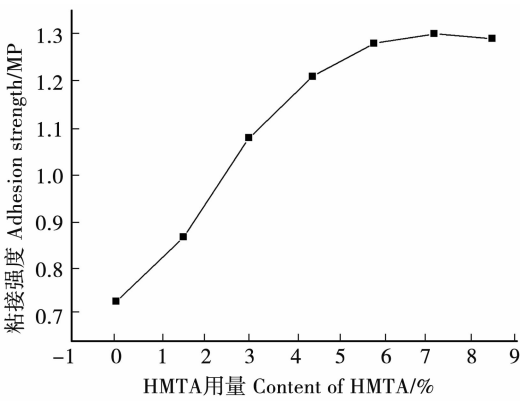


图 2 HMTA 用量对胶黏剂粘接性能影响
Fig. 2 Effect of HMTA content on adhesion properties

性能趋于稳定。这是因为 HMTA 用量偏少时,随用量增加,释放出的活性物质增多,对大豆蛋白分子链的有效交联点越多,粘接性能上升;当到达一定量后,蛋白质分子链活动性不再随交联点数增加而减少,最终粘接性能趋于稳定。以 6.5% 的 HTMA,大豆蛋白基础胶与 PVA 溶液的质量比为 100:30,热压温度 140℃ 和热压时间 10 min 为试验条件,得到改性大豆蛋白胶黏剂胶合强度为 1.28 MPa,与正交表最优配方比较,粘接性能变化不大。综合考虑,HTMA 质量百分含量选择为 6.5% 较为合适。

2.3 FT-IR 表征与分析

图 3 为改性大豆蛋白胶黏剂在 55℃,真空反应干燥 24 h(DH-55),和 120℃下反应 1 h(DH-120)的红外光谱图。由图 3 可看出,两种试样红外响应峰位置基本相同,只是吸收强度和峰宽发生了一定变化。1 600~1 700 cm⁻¹范围为 C=O 的伸缩峰即酰胺 I 带,1 530~1 550 cm⁻¹为 N-H 弯曲振动峰即酰胺 II 带^[11]。DH-55 试样酰胺 I 和酰胺 II 带对应特征峰为 1 634.9 cm⁻¹和 1 553.8 cm⁻¹,DH-120 相应为 1 652.7 cm⁻¹和 1 563.5 cm⁻¹,即高温下反应的试样的酰胺 I 带和酰胺 II 带朝高波数方向移动。这说明高温下反应的试样形成的氢键较低温反应试样更少,也表明随着温度的升高或时间的延长,由于脱水造成氢键减少。这说明若温度太高或时间太长可能会减少氢键的数量,不利于体系胶合强度的提升。1 236 cm⁻¹和 1 007 cm⁻¹特征峰属于 HTMA 的 C-N 的特征吸收峰。DH-55 试样在 1 236 cm⁻¹和 1 007 cm⁻¹的红外响应峰较 DH-120 更明显,更大。这表明在 120℃下,体系发生明显的化学反应,即 HTMA 分解并与蛋白质上的氨基反应。这为 HTMA 改性大豆蛋白胶黏剂提供了化学理论基础。

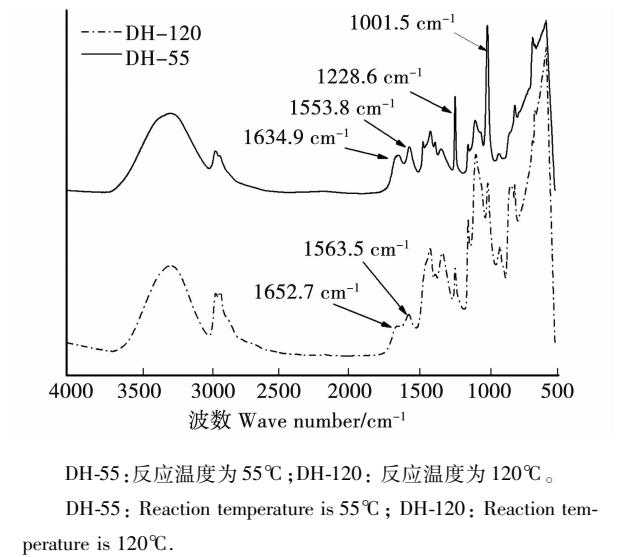
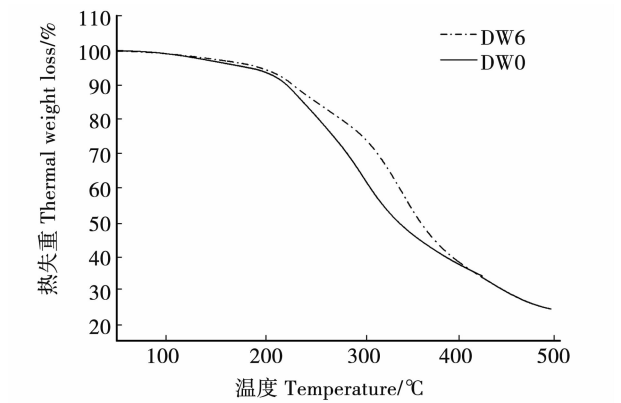


图 3 不同反应温度下的胶黏剂红外光谱图
Fig. 3 FT-IR curves of adhesives at different reaction temperature

2.4 耐热性能分析

图 4 为未加 HTMA 的改性大豆蛋白胶黏剂(DW0)和加 6.5% HTMA 的改性大豆蛋白胶黏剂(DW6)在 120℃下加热 1 h 后制备的试样的热失重曲线图。由图 4 可以看出,DW0 和 DW6 两试样起始分解温度相当,在 200℃左右。然而,DW6 失重 50% 的温度(T50%)为 357.61℃,而 DW0 为 335.05℃。这表明,在大豆蛋白胶黏剂中加入的 HTMA 与蛋白质在一定温度条件下发生交联反应,

形成了交联结构,提高了大豆蛋白胶黏剂的耐热性能。



DW0: HTMA 用量为 0%;DW6:HTMA 用量为 6.5%。
DW0: HMTA content is 0%; DW6: HTMA content is 6.5%.

图 4 不同六次甲基四胺用量的胶黏剂热分解曲线
Fig. 4 TGA curves of adhesives at different HMTA content

3 讨论

本试验首先采用碱改性的方法制备了脱脂大豆蛋白粉(大豆蛋白质含量为 56%)基础胶,其中脱脂大豆蛋白粉占 11.7%,水占 82.0%,NaOH 溶液占 6.3%(NaOH 质量百分比浓度为 7.4%)。再在基础胶中加入 PVA 水溶液和 HTMA 改性制备木材粘接用交联大豆蛋白胶。NaOH 碱能使大豆球蛋白解卷和松弛,将隐藏在蛋白质分子内部的极性和非极性基团暴露出来,使蛋白质在基材上更易铺展和形成氢键,有利于粘接强度的提升。PVA 上存在大量的羟基,增加了与基材之间的氢键形成数量,同时又能够与大豆蛋白粉中的羟基、氨基等基团形成氢键,相容性较好,有利于界面粘接强度和本体强度的提高。HTMA 在加热的过程中会释放出具有活性的缩醛或少量的甲醛,能够与蛋白质上的羟基、氨基以及 PVA 中羟基反应,增加胶黏剂本体强度,提高耐水性能。曾念^[10]研究了聚醋酸乙烯酯(PVAc)乳液改性分离大豆蛋白制备大豆蛋白胶黏剂,并以 HMTA 作为交联剂。但 PVAc 乳液是不稳定体系,加入到大豆蛋白胶液中,可能会破乳,出现分散困难,容易分层等问题。本试验选用的 PVA 能与水形成均匀的溶液,与碱改性的脱脂大豆蛋白粉水溶液相容性好,不容易分层。

4 结论

(1)以大豆分离蛋白为原料,采用正交试验的方法优化大豆蛋白胶黏剂合成工艺。结果显示,在所考察的 4 个因素中,HTMA 用量对胶合强度影响

最大,温度和 PVA 溶液用量影响次之,热压时间的影响最小。以最优配方和工艺条件进行验证试验,得到交联大豆蛋白胶平均胶合强度为 1.32 MPa,远大于国家标准 GB/T9846-2004 中对Ⅱ类胶合板用胶强度的要求(≥ 0.7 MPa)。

(2)在考虑 HTMA 单一变量试验中,随 HTMA 用量的增加,交联大豆蛋白胶粘接强度增加,当用量 $\geq 6.5\%$ 后,粘接性能趋于稳定。

(3)红外光谱显示,120℃条件下热处理的试样的酰胺Ⅰ带和酰胺Ⅱ带均朝高波数方向移动,而属于 HMTA 的 C-N 的红外响应峰(1 236和1 007 cm^{-1})减小。前者表明高温下蛋白质胶内部的氢键数目减少,是由于 HTMA 分解的活性物质与蛋白质胶内的氨基反应,以及蛋白质胶内的分子间脱水造成氢键减少的结果。后者证明了 HTMA 分解并参与了大豆蛋白胶的交联反应。

(4)热失重曲线分析表明,未加 HTMA 和添加 HTMA 的改性大豆蛋白胶黏剂两试样起始分解温度相当,在 200℃左右,但前者失重 50% 的温度为 357.61℃,后者为 335.05℃,即加入的 HTMA 与蛋白质形成了交联结构,提高了大豆蛋白胶黏剂的耐热性能。

参考文献

[1] Qi G Y, Su S, Sun X Z. Soy protein adhesive blends with synthetic latex on wood veneer[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2011, 88(2): 271-281.

[2] Chen N R, Lin Q J, Rao J P, et al. Environmentally friendly soy-based bio-adhesives: Preparation, characterization, and its application to plywood[J]. Bioresources, 2012, 7(3): 4273-4283.

[3] Lou C H, Di M W. Study on cross-linking agent of a novel one-

component API adhesive[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013, 27(21): 2340-2351.

[4] 朱伍权,张跃宏,高振华. 封闭型异氰酸酯对碱降解大豆蛋白胶黏剂的交联改性[J]. 中国胶粘剂, 2015, (24)4: 212-216. (Zhu W Q, Zhang Y H, Gao Z H. Study on alkaline degraded soy protein isolated adhesive modified by blocked isocyanate crosslinker [J]. China Adhesives, 2015, (24)4: 212-216.)

[5] 雷文,杨涛,王考将,等. 环氧树脂改性大豆基木材胶黏剂的制备与表征[J]. 大豆科学, 2010, 29(1): 118-120. (Lei W, Yang T, Wang K J, et al. Preparation and characterization of bio-adhesive by modifying soy protein isolate with epoxy resin[J]. Soybean Science, 2010, 29(1): 118-120.)

[6] 吴志刚,杜官本,雷洪,等. 新型酚醛树脂改性大豆蛋白基胶黏剂的研究[J]. 林产化学与工业, 2016, 36(1): 119-126. (Wu Z G, Du G B, Lei H, et al. Modification of soy protein-based adhesives by a new phenol formaldehyde resin[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2016, 36(1): 119-126.)

[7] 李聪聪. 化学交联改性大豆蛋白胶黏剂制备与性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2015: 31-37. (Li C C. Preparation and application research of chemical crosslinking modification of soybean meal-based adhesive[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2015: 31-37.)

[8] 徐腾,黄鑫,廖学品,等. 戊二醛交联胶原水解物制备木材胶黏剂[J]. 中国皮革, 2015, 44(18): 1-5. (Xu T, Huang X, Liao X P, et al. Preparation of wood adhesive with glutaraldehyde cross-linked collagen hydrolysate [J]. China Leather, 2015, 44(18): 1-5.)

[9] 马力. 大豆分离蛋白的化学改性[D]. 上海: 复旦大学, 2014: 3-5. (Ma L. Chemical modification of soy protein isolate [D]. Shanghai: Fudan University, 2014: 3-5.)

[10] 曾念. 大豆蛋白共混复合改性胶黏剂研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2013: 23-38. (Zhen N. The Research on Blending Modification of Soy Protein Adhesives[D]. Changsha: Central South University of Forest and Technology, 2013: 23-38.)