

大豆蛋白乳液胶粘剂改性的研究

贺宏彬, 柴庆平, 王晓光

(辽宁林业职业技术学院, 辽宁 沈阳 110101)

摘 要: 由于以石化原料合成的胶粘剂在生产和使用过程中会对环境带来不良影响, 近年来采用可再生资源, 如大豆蛋白合成环保胶粘剂已成为趋势。以尿素和亚硫酸钠改性大豆蛋白, 与醋酸乙烯酯等复合单体在过硫酸铵引发下进行接枝共聚, 合成了醋酸乙烯酯—大豆蛋白接枝共聚乳液胶粘剂。并通过金属盐、聚合物树脂、异氰酸酯、偶联剂与乳液共混改性的方法, 研究了不同改性剂对乳液胶粘剂性能的影响。结果表明: 采用金属盐改性制备的乳液胶粘剂具有良好的综合性能; 异氰酸酯则应溶解于适当溶剂或使用其加成产物, 以延长胶粘剂的适用期。

关键词: 大豆蛋白; 乳液胶粘剂; 改性

中图分类号: Q816

文献标识码: A

文章编号: 1000-9841(2008)05-0891-04

Modification of Soy Protein Emulsion Adhesive

HE Hong-bin, CHAI Qing-ping, WANG Xiao-guang

(Liaoning Forestry Vocation-Technical College, Shenyang 110101, Liaoning, China)

Abstract: Adhesives made from petroleum chemicals have negative influence on environment in the process of manufacture and utilization, the environmental friendly adhesives which made by renewable natural resources, for example soy proteins, are becoming a new trend in recent years. In present investigation, emulsion adhesive by vinyl acetate-soy protein grafting copolymerization was synthesized using ammonium persulphate as an initiator, urea and sodium sulfite as a soy protein unfolding agent. Effect of different modifying agents such as mixed with metal salt, resin, isocyanate and resin acceptor was studied in experiment. The optimal modifying agents were metal salt and isocyanate, and they should be adjusted before added to emulsion adhesive to prolong the pot life.

Key words: Soy protein; Emulsion adhesive; Modification

大豆蛋白胶粘剂最早出现在 1923 年, Johnson 申请了大豆蛋白胶粘剂的专利, 1930 年杜邦公司开始生产大豆蛋白脲醛树脂木板胶粘剂。但由于大豆蛋白胶粘剂粘接强度低且耐水性差, 因此 20 世纪 70 年代, 逐渐被酚醛、脲醛树脂等耐水性更好和成本低廉的合成胶粘剂所取代。但是合成胶粘剂在生产、运输和使用时有可能会释放酚和甲醛, 带来环境问题。近几十年来, 特别是对于木材胶粘剂市场的扩展, 全球石油资源的有限性、价格因素和环境污染等问题的日益关注, 使得胶粘剂工业重新考虑新型可再生天然胶粘剂的利用, 这促使大豆蛋白胶粘剂再次成为研究热点^[1-4]。

在前期工作中, 采用不饱和单体与大豆蛋白接枝共聚, 制备了大豆蛋白乳液胶粘剂, 但乳液在耐水性性能方面尚不够理想, 有待于进一步改善^[5]。现采

用共混的方法, 添加不同的改性剂对大豆蛋白乳液进行改性, 比较了不同改性剂的改性效果, 讨论了改性的机理和对乳液性能的影响。

1 材料与方法

1.1 主要原料及试剂

大豆蛋白粉, 辽宁博丰集团有限公司, 蛋白含量 48%~50%, 细度 120 目; 硝酸铬, 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯; 硝酸铝, 沈阳化学试剂厂, 分析纯; 硫酸铜, 合肥工业大学化学试剂厂, 分析纯; 硫酸锌, 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯; 三聚氰胺, 国药集团上海化学试剂公司, 化学纯; 聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PAE), 抚顺轻工业科学研究所, 工业级; 多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI), 烟台万华聚氨酯

收稿日期: 2007-12-17

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究计划资助项目(05L197)。

作者简介: 贺宏彬, 男, 副教授, 从事木材胶粘剂的教学及研究工作。E-mail: hhlbzy@yahoo.com.cn。

有限公司,工业级;列克纳(JQ-1),大连金州区胶剂厂,工业级;KH-550,盖州市恒达化工有限公司,工业级。

1.2 大豆蛋白乳液的合成

在装有搅拌器、回流冷凝器和温度计的三颈烧瓶中,加入尿素溶液,将大豆蛋白粉在氮气保护条件下溶解于尿素溶液中,用40% NaOH 溶液调至 pH = 8.5,于60℃搅拌30 min,加入改性剂亚硫酸钠继续搅拌1 h,升温至60℃,加入 SDS 和 OP-10 组成的复合乳化剂,溶解后升温至65℃,开始滴加 VAc 和 MMA 混合单体以及部分引发剂 APS 水溶液,一定温度下恒温滴加3 h,补加复合乳化剂和引发剂,然后于80℃保温0.5 h,升温至90℃再反应1 h。然后降温至60℃,加入碳酸氢钠调节 pH 值为6~7,搅拌0.5 h后降温至50℃,加入增塑剂邻苯二甲酸二丁酯搅拌均匀出料。

1.3 大豆蛋白乳液的改性

1.3.1 金属盐改性 分别采用硝酸铬、硝酸铝、硫酸铜、硫酸锌作为乳液的改性剂,加入量为乳液质量的3%。

1.3.2 聚合物树脂改性 采用三聚氰胺树脂(实验室自制)、聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PAE),加入量为乳液质量的2%。

1.3.3 异氰酸酯改性 采用多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)、列克纳,加入量为乳液质量的5%。

1.3.4 偶联剂改性 采用 KH-550,加入量为乳液质量的1%。

1.4 性能测定

1.4.1 外观 按 GB/T 11175-2002 的规定,用玻璃棒将试样混匀后薄薄地涂敷于玻璃板上,目测有无粗颗粒和杂质。

1.4.2 粘度 按 GB/T 11175-2002 的规定,采用上海昌吉 NDJ-1 旋转式粘度计进行测定,其中温度控制在(23±0.5)℃。

1.4.3 不挥发物含量 按 GB/T 11175-2002 的规定进行测定,干燥温度控制在(107.5±2.5)℃,干燥时间为(180±5) min。

1.4.4 胶膜水溶物含量的测定 按 GB/T 11175-89 的规定进行测定。制备的薄膜在30~0.5℃的水浴中(蒸馏水),浸泡24 h,取出晾干,再置于干燥器中放置24 h后准确称量。

结果计算公式:

$$C = [(m[0] - m[2]) / (m[0] - m[1])] \times 100$$

式中: $m[0]$ ——浸水前原薄膜试样总质量,g;

$m[1]$ ——载薄膜的玻璃片的质量,g;

$m[2]$ ——溶水后薄膜试样的总质量,g;

℃——水溶物含量,%。

1.4.5 剪切强度的测定 按照 HG/T 2727—95 的方法,采用济南智星电测设备有限公司 DLS—10 型电子拉力试验机测定。

试样采用含水率15%以下,密度大于0.5 g·cm⁻³的桦木边材作试片材料,试片规格为35×25×10(mm)。胶接面积为25 mm×25 mm,涂胶量均为100 g·m⁻²。迭合时间不超过10 min,胶接面施加0.98 MPa 的压力,装配时间24 h,解除压力在同样环境条件下放置48 h进行压缩剪切强度试验。

湿强度试验是将试样在(30±1)℃的水中浸泡3 h后,再于(20±1)℃的水中浸泡10 min,然后立即进行压缩剪切强度试验。

压缩剪切强度计算公式:

$$\sigma = \frac{P}{LB}$$

式中: σ ——压缩剪切强度,MPa;

P ——试样断裂时的最大载荷,N;

L ——试样胶接部分的长度,mm;

B ——试样胶接部分的宽度,mm。

2 结果与分析

采用大豆蛋白乳液与金属盐、聚合物树脂、异氰酸酯、偶联剂共混改性的方法,可以在一定程度上改善乳液的粘接强度与耐水性,其中异氰酸酯 PAPI 降低乳液胶膜水溶性效果最好,金属铝盐与锌盐对乳液干、湿态粘接强度提高幅度较大。不同改性剂对大豆蛋白乳液具体性能指标的影响详见表1。

试验中乳液合成没有使用聚乙烯醇,而是采用改性大豆蛋白自身作为保护胶体,减少了由于聚乙烯醇引入而带进的大量亲水性基团羟基。但大豆蛋白的主要成份是可溶性球蛋白,其基本构成单元氨基酸中游离的氨基与羧基均是亲水基团,而且干燥后分子间形成的氢键在回润时即被解离;接枝的单体醋酸乙烯酯也具有可溶性,酯基在潮湿和碱性环境中易于水解,从而使聚合物链上出现亲水性的羟基,因此乳液的耐水性能不佳,干态强度较好而无湿态强度。

2.1 金属盐改性对乳液性能的影响

聚醋酸乙烯乳液中加入金属盐可以改善乳液

的耐水性能及耐热性能,通常在乳液水分蒸发成膜的过程中发生交联反应,并有加速乳液固化的作用。常用的金属盐有氯化锌、氯化铝、硝酸铝、硝酸铅、硝酸铬、重铬酸钾、硫酸钛等,加入量为乳液质量的 3%~4% 时,就有明显的效果。可溶性的铜盐、铬盐、锌盐同样是大豆蛋白胶的交联剂,因为大豆蛋白分子中的游离羧基可以与金属离子相互

作用形成非水溶性的螯合物^[6]。从表 1 中可以看出,金属盐均可以不同程度地提高乳液的耐水性能与湿态剪切强度,其中以硝酸铝效果最为显著。缺点是加入硝酸铝后乳液凝胶速度过快,适用期太短不利于贮存和施胶,但可以考虑掩蔽后使用。综合考虑以硫酸锌改性效果较好,加入量为乳液质量的 2%~3%。

表 1 乳液改性后的性能
Table 1 Properties of modified emulsion

改性剂 Modifier	外观 Appearance	粘度 Viscosity /MPa·s	不挥发物含量 Non-volatile matter content/%	水溶物含量 Water soluble matter content/%	干态剪切强度 Dry shear strength/MPa	湿态剪切强度 Wet shear strength/MPa
大豆蛋白乳液 Soy protein emulsion	淡黄色均匀乳液 Buff uniform emulsion	14000	43.0	59	5.80	—
硝酸铬 Chromium nitrate	淡黄色均匀乳液 Buff uniform emulsion	14200	43.2	58	6.24	—
硝酸铝 Aluminium nitrate	淡黄色均匀乳液 Buff uniform emulsion	14600	43.3	59	11.52	8.48
硫酸铜 Copper sulfate	淡绿色均匀乳液 Pea green uniform e- mulsion	14200	43.3	52	8.81	2.01
硫酸锌 Zinc sulfate	淡黄色均匀乳液 Buff uniform emulsion	14200	43.2	48	10.42	4.38
三聚氰胺树脂 Melamine-formaldehyde resin	淡黄色均匀乳液 Buff uniform emulsion	14000	43.1	58	7.37	3.10
PAE(Polyamicle-Polyamine- Epichlorohydrin)	淡黄色均匀乳液 Buff uniform emulsion	14000	42.0	58	7.77	—
PAPI Polymethylene polyisocyanate	黄色均匀乳液 Yellow uniform emul- sion	13800	42.9	39	7.46	6.01
列克纳 Triphenylmethane-4,4',4"- triisocyanate	黄色均匀乳液 Yellow uniform emul- sion	13800	42.5	54	8.86	—
KH-550 Gamma-Aminopropyl triethoxy silane	淡黄色均匀乳液 Buff uniform emulsion	14000	43.0	56	6.85	—

“—”为无湿态强度。“—”Means non-existent of wet shear strength.

2.2 树脂改性对乳液性能的影响

三聚氰胺树脂分子中的羟甲基可以与聚醋酸乙烯酯水解产生的羟基发生反应,失水生成甲撑结构,从而提高乳液的耐水性;同时三嗪环结构可以和多个大分子交联,提高乳液的胶接强度^[7]。

聚酰胺环氧氯丙烷(PAE)为阳离子水溶性树脂,在造纸工业中用做湿强剂,可在酸性至中性条件下使用。PAE 与大豆蛋白用于胶合板的热压粘接,可以提高胶全板的湿态胶合强度^[8]。试验中 PAE 的加入可以改善乳液的干态剪切强度,但对湿态剪切强度无贡献。考虑乳液是在冷压条件下使用,所以未能充分发挥热固型树脂的交联作用。

2.3 异氰酸酯改性对乳液性能的影响

异氰酸酯是十分优良的交联改性剂,由于分子中含有活泼性很高的异氰酸酯基(-NCO),易于与含有活泼氢的基团,如羟基、氨基、羧基等发生反应,进而提高大豆蛋白乳液的胶接强度与耐水性,使用异氰酸酯为交联剂组份的大豆蛋白胶粘剂可用于木材指接和低密度纤维板的制造^[9]。

PAPI 是由 50% 的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与 50% 官能度大于 2 以上的多异氰酸酯组成的混合物,蒸汽压较低所以毒性也很低。从表 1 可以看出,加入 PAPI 能够显著提高乳液的湿态剪切强度,缺点是调胶后凝胶速度较快,适用期短。如

采用双组分配方,应将其溶于适当的溶剂中或使用加成产物以延长适用期;单组分乳液则最好将 PAPI 封闭后使用。

列克纳是三苯基甲烷三异氰酸酯的氯苯溶液,可直接用作胶粘剂,也可用作氯丁胶粘剂、聚乙烯醇等胶粘剂的交联剂。对乳液干态粘接强度提高较为明显,但湿强度无改善,原因可能是没有使用聚乙烯醇作保护胶体,乳液中缺乏足够的羟基反应点进行交联。

2.4 偶联剂改性对乳液性能的影响

KH-550(γ -氨基丙基三乙氧基硅烷)是应用较为广泛的硅烷偶联剂品种,它具有氨基和乙氧基两种功能团。乙氧基在反应中水解生成不稳定的硅醇,极易与无机物表面的羟基脱水结合起来;氨基上带有的活泼氢可以和各种聚合物发生反应,从而通过化学键将两种性质完全不同的材料紧密的结合起来,起到提高复合材料的性能和增加粘接强度的作用。一般的粘接剂或树脂配合使用偶联剂后不仅能提高粘合强度,还可以增加粘合力的耐水性及耐久性。试验中乳液未使用无机填料,偶联剂改性的效果并不明显。

3 结论

采用共混的方法对大豆蛋白乳液胶粘剂进行改性研究,结果表明,金属盐、三聚氰胺树脂与异氰酸酯对大豆蛋白乳液胶粘剂的粘接强度与耐水性均有不同程度的改善,其中以金属铝盐、锌盐与 PAPI 改性的效果较为显著。

参考文献

- [1] Zhong Z K, Sun X S, Fang X H, et al. Adhesion properties of soy protein with fiber cardboard[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2001, 78(1): 37-41.
- [2] Kalapathy U, Hettiarachchy N S, Myers D, et al. Alkali-modified soy proteins effect of salts and disulfide bond cleavage on adhesion and viscosity[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996, 73(8): 1063-1066.
- [3] Kumar R, Choudhary V, Mishra S. Adhesives and plastics based on soy protein products[J]. Industrial Crops and Products, 2002, 16: 155-172.
- [4] Cheng E, Sun X Z, Karr G S. Adhesive properties of modified soybean flour in wheat straw particleboard [J]. Composites, 2004, 35: 297-302.
- [5] 贺宏彬, 王晓光, 宋阳, 等. 醋酸乙烯酯-大豆蛋白接枝共聚乳液胶黏剂的研制[J]. 化学与黏合, 2007, 29(2): 146-147, 150. (He H B, Wang X G, Song Y, et al. Synthesis of emulsion adhesive by vinyl acetate- soy protein grafting copolymerization [J]. Chemistry and Adhesion, 2007, 29(2): 146-147, 150.)
- [6] 郭梦麟. 蛋白质木材胶黏剂(续)[J]. 林产工业, 2005, 32(5): 3-7. (Guo M L. Protein-based wood adhesives(Continued) [J]. China Forest Products Industry, 2005, 32(5): 3-7.)
- [7] 张明珠, 文志红, 杨德超, 等. 聚醋酸乙烯乳液的改性的研究[J]. 化学与黏合, 2002, 4: 157-158, 167. (Zhang M Z, Wen Z H, Yang D C, et al. Modification of polyvinyl acetate emulsion [J]. Chemistry and Adhesive, 2002, 4: 157-158, 167.)
- [8] Li K C, Svetlana P, Geng X L. Investigation of Soy protein- kymene adhesive systems for wood composites[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2004, 81(5): 487-491.
- [9] Wang D H, Sun X Z. Low density particleboard from wheat staw and corn pith[J]. Industrial Crops and Products, 2002, 15: 43-50.

欢迎订阅 2009 年《农产品加工·学刊》

《农产品加工·学刊》是由农业部农产品加工局重点支持的中国农产品加工业专业媒体,是中国科技核心期刊、中国期刊全文数据库全文收录期刊、中国学术期刊综合评价数据库统计刊源期刊、中文科技期刊数据库收录期刊和科技部万方期刊数据库收录期刊。

《农产品加工·学刊》与中国技术市场协会、中国农学会农产品贮藏加工分会、中国农业工程学会农产品加工与贮藏分会、中国机械工程学会包装与食品工程分会、中国农业机械学会农副产品加工机械分会合办,以农产品加工的科研人员、大专院校教师、在读博士生和硕士生为主要读者群和作者群,以推进农产品加工业技术进步为己任,为从事农产品开发研究和推广应用的科研人员提供学术交流和成果转让平台。设有专题论述、试验研究、工艺探讨、分析测试、技术装备、应用推广、学科创新、行业资讯、互动平台等栏目。

《农产品加工·学刊》选材严谨,编排规范,出版及时,服务周到。欢迎从事农产品加工、食品加工及相关学科的科研、教学、情报和推广应用人员积极订阅,踊跃投稿。定价 8 元/册,全年 12 期共 96 元。邮发代号:22-19,各地邮局均可订阅。

地址:山西省太原市双塔东街 124 号闻汇大厦 B 座 2102 号

邮编:030012

电话:0351-4606085

E-mail:ncpjgkx@163.com

联系人:蒲晓鸥