

接枝改性大豆蛋白胶粘剂的合成及性能研究

唐蔚波,周 华,周 翠,杨 成,白绘宇,刘晓亚

(江南大学化学与材料工程学院,江苏 无锡 214122)

摘 要:利用疏水性单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝改性大豆蛋白以期获得耐水性较好的大豆蛋白胶粘剂。大豆蛋白(SP)经过 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素溶液预处理变性后,以 GMA 为接枝单体,过硫酸铵-亚硫酸氢钠($\text{APS}-\text{NaHSO}_3$)氧化还原体系为引发体系,通过自由基聚合合成接枝改性大豆蛋白胶粘剂。用红外表征纯接枝物,结果表明接枝成功;研究了预处理时间、反应时间、引发剂加入量、单体加入量、反应温度对接枝改性大豆蛋白胶粘剂的粘接强度和耐水性的影响。结果说明接枝反应的确能够提高耐水性,并确定了最佳的反应条件。得出较佳反应条件为: $w_{\text{sp}} 4\text{ g}$, $w_{\text{GMA}} 3.39\text{ g}$, $w_{\text{NaHSO}_3} 0.2\text{ g}$, $w_{\text{APS}} 0.44\text{ g}$, 反应时间 3 h , 反应温度 70°C 。

关键词:接枝共聚;大豆蛋白;胶粘剂;甲基丙烯酸缩水甘油酯

中图分类号:TQ432.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-9841(2008)06-1032-05

Synthesize and Characterize of Grafted Soybean Protein Adhesives

TANG Wei-bo, ZHOU Hua, ZHOU Cui, YANG Cheng, BAI Hui-yu, LIU Xiao-ya

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: The hydrophobic monomer GMA was grafted onto soy protein(SP) in order to obtain the much better water-resistant SP adhesives. The graft copolymer of SP-g-PGMA was prepared by free radical polymerization with APS- NaHSO_3 redox system as initiator after SP was pretreated by $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ urea solution which was as a denaturing agent. Pure grafted polymer was analyzed by IR indicating the success of grafting. Effect of different reaction conditions on grafted SP adhesives' shear strength and water resistance, such as pretreatment time, reaction time, addition of initiator, addition of monomer, reaction temperature were studied. The experiment illustrated that grafting reaction can improve the water resistance of SP adhesives, and the optimal reaction conditions was determined, and these reactions were: $4\text{ g } w_{\text{sp}}$, $3.39\text{ g } w_{\text{GMA}}$, $0.2\text{ g } w_{\text{NaHSO}_3}$, $0.44\text{ g } w_{\text{APS}}$, 3 h of reaction time and 70°C reaction temperature.

Key words: Graft polymerization; Soy protein(SP); Adhesives; GMA

大豆蛋白系天然蛋白质高分子,是一种可生物降解的有机材料。大豆蛋白胶粘剂具有悠久的历史,1923 年出现了第一篇关于大豆蛋白胶粘剂的专利,从此开始了现代大豆蛋白胶粘剂的研究。近十几年来,由于全球石油资源的有限性以及合成树脂胶粘剂存在大量有毒挥发性成分甲醛危害人类健康,大豆蛋白胶粘剂再次成为研究热点。

纯的大豆蛋白胶粘剂由于粘接强度和耐水性差,难以满足于应用,因此必须对其进行改性。改性方法有物理、化学和生物方法。Huang 等^[1]采用十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)改性 SP 的耐水胶合特性。Zhong 等^[2]于 2001 年研

究了 SP 应用于纤维薄纸板的胶粘特性及加压条件、预压干燥时间和蛋白浓度对胶接强度的影响;2002 年研究了应用于纤维板的盐酸胍改性大豆蛋白胶^[3]。另外,刘玉环等采用低碱量低液比高强度变性与均质处理大豆蛋白两段工艺法,制备了符合国际Ⅱ类标准的大豆蛋白胶粘剂^[4]。研究大豆蛋白胶粘剂的以共混改性居多,有关大豆蛋白接枝共聚制备胶粘剂的系统研究国内外鲜有报道。

接枝共聚是化学改性方法中最重要的方法之一,可以改变聚合物的物理化学性能。接枝反应的原理为在聚合物链上产生活性点,而后接枝单体的双键打开接枝到活性点上。许多接枝共聚物通过自

收稿日期:2008-07-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(NSFC50673038)。

作者简介:唐蔚波(1983-),男,硕士研究生,研究方向为天然高分子改性。E-mail:wb_tong88@hotmail.com。

通讯作者:白绘宇,副教授。Email:bhy.chem@163.com。

由基聚合制备得到^[5]。

大豆蛋白胶粘剂的剪切强度依赖于大豆蛋白主链上的亲水和疏水基团的平衡,而疏水亲水基团与木材表面基团的互相作用是影响大豆蛋白胶粘剂剪切强度和耐水性的关键因素^[6]。亲水基团有利于提高胶粘剂与木材间的相互作用增加胶粘强度,疏水基团既能增加胶粘强度,又能增加耐水性。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)是一种带有双键和环氧基双官能团的乙烯基单体,主要用于丙烯酸粉末涂料、乳胶涂料、纺织皮革整理剂、胶粘剂、医药领域。

GMA 的双键能够发生接枝聚合反应,反应性环氧基疏水基团的能够使大豆蛋白胶粘剂的疏水性得到增强,又因为环氧化合物可以作为大豆蛋白胶粘剂的活性固化剂,因此采用 APS- NaHSO₃ 氧化还原体系为引发体系,以 GMA 为接枝单体,合成接枝改性的大豆蛋白胶粘剂,拓宽了大豆蛋白胶粘剂的改性方法,并且考察了各种反应条件对胶粘剂粘接性能的影响,得出了较好的反应条件。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

大豆蛋白(SP),蛋白质质量分数大于 90 %,南通光合生物科技有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),工业纯, $d = 1.13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,直接使用;尿素,过硫酸铵,亚硫酸氢钠均为国药集团化学试剂有限公司生产,均为分析纯,直接使用;红榉木,市售。

FTLA2000-104 型傅里叶红外光谱仪 FTIR,加拿大;0.5 型平板硫化机与 WDT-10 万能拉力试验机均为中国生产。

1.2 方法

1.2.1 接枝改性大豆蛋白胶粘剂的制备 在带有搅拌器、冷凝管、温度计和滴液漏斗的四口烧瓶中加入 4 g 大豆蛋白(SP)和 40 mL 尿素溶液,在 50℃ 的油浴中预处理 30 min。将 0.44 g 过硫酸铵(APS)和 0.2 g 亚硫酸氢钠(NaHSO₃)各配成 5 mL 溶液加入反应溶液中。10 min 后,加入 3 mL 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),反应 3 h,停止反应。冷藏备用。

1.2.2 接枝产物的表征 将反应后的溶液用丙酮充分沉淀,离心分离得到沉淀物。再用无水乙醇在索氏萃取器中抽提 24 h,以除去均聚物 PGMA、未反应的单体,真空干燥至恒重。得到大豆蛋白接枝产物 SP-g-PGMA。用 KBr 压片法压片,并用傅里叶变换红外光谱仪分别测试 SP 及 SP-g-PGMA 的分子结构^[7]。

1.2.3 胶粘强度的测定

1.2.3.1 热压 胶粘木板样品的制备:每个样品长

50 mm,宽 20 mm,厚 3 mm。将三块木材粘在一起,如图 1 所示,涂布面积为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 。先将涂过胶的木材初粘在一起,然后在 0.5 型平板硫化机上热压 10 min,温度为 120℃,压力为 1 MPa,冷却^[6]。

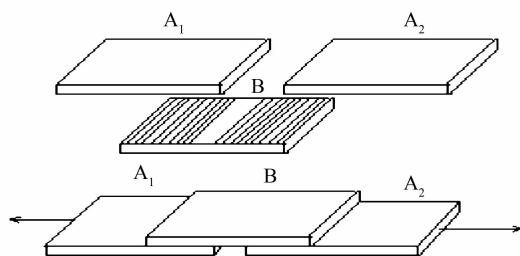


图 1 热压木材样品示意图

Fig.1 The wood sample for hot pressure

1.2.3.2 测定胶粘强度 木材样品的剪切强度(胶粘强度)是由 WDT-10 型微机控制电子万能试验机测定的,拉伸速度为 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。每个样测 5 个数据取平均值。剪切强度 σ 按下式计算:

$$\sigma = F/S; F: \text{剪切力}, N; S: \text{作用面积}, \text{m}^2$$

1.2.4 耐水性的测定 将胶粘好的木板样品放置在一容器中,室温下在自来水中浸泡 24 h,然后在室温下空气干燥 24 h。每次制备 5 个样品,测量胶粘木板样品的剪切强度,取平均值为最终值。耐水性 R% 按下式计算^[8]:

$$R\% = F_{\text{浸水后}}/F_{\text{浸水前}}$$

$F_{\text{浸水前}}$:样品浸水前所测的剪切强度

$F_{\text{浸水后}}$:样品浸水后所测得剪切强度

2 结果与讨论

2.1 SP 与 SP-g-PGMA 的红外谱图

图 2 为大豆蛋白(SP)与大豆蛋白接枝物(SP-g-PGMA)的红外谱图。与纯大豆蛋白的红外谱图相比,大豆蛋白接枝物在 1732.7 cm^{-1} 、 989.4 cm^{-1} 和 907.3 cm^{-1} 处出现了新峰, 1126.3 cm^{-1} 处的峰得到了增强。 1732.7 cm^{-1} 处的峰归属为 GMA 骨架上的酯羰基振动峰, 989.4 cm^{-1} 处的峰归属为 GMA 骨架上的端双键, 907.268 cm^{-1} 处的峰为 GMA 骨架上的环氧基红外特征峰, 1126.3 cm^{-1} 处的峰归属于 C-O-C 基团。

环氧基活性较强,与大豆蛋白上的极性基团(—COOH)容易发生开环反应,生成 C-O-C 基团^[9]。由红外图可知,接枝物中出现了纯大豆蛋白图中未出现的端双键,而 1126.3 cm^{-1} 处 C-O-C 基团的峰得到了增强,因此可以证明 GMA 中的部分环氧基的确与—COOH 发生了开环反应。

红外图证明了 GMA 成功地接枝到了大豆蛋白

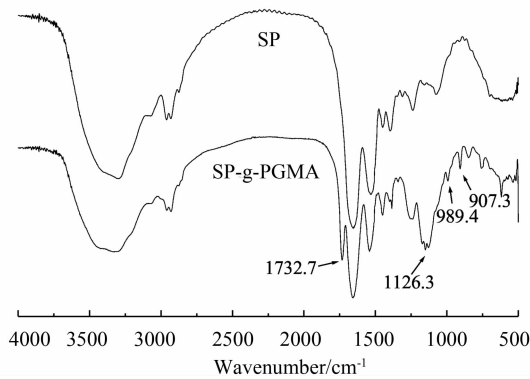
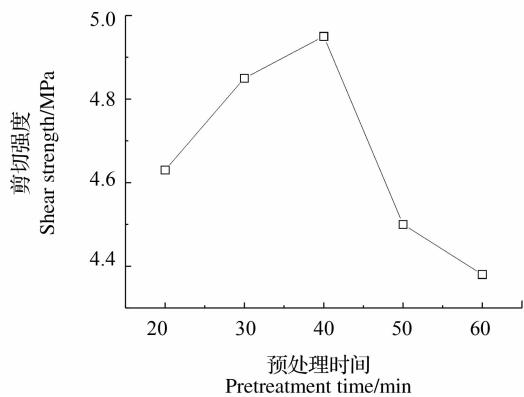


图2 SP和SP-g-PGMA的红外谱图
Fig.2 IR spectrum of SP and SP-g-PGMA

上,并且部分环氧基与—COOH键发生了开环反应。

2.2 预处理时间对剪切强度和耐水性的影响

由于大豆蛋白的主要成分球蛋白在水溶液中成球形,许多疏水基团被亲水基团包围在球的内部,因此许多活性基团是无效的,不利于接枝反应的进行。尿素具有氧原子和氮原子,能够与蛋白质的羟基基团作用,使蛋白质的内氢键断裂,从而使蛋白质聚合体展开,有利于接枝反应的进行。因此使用3 mol·L⁻¹尿素溶液对大豆蛋白进行前期的预处理。

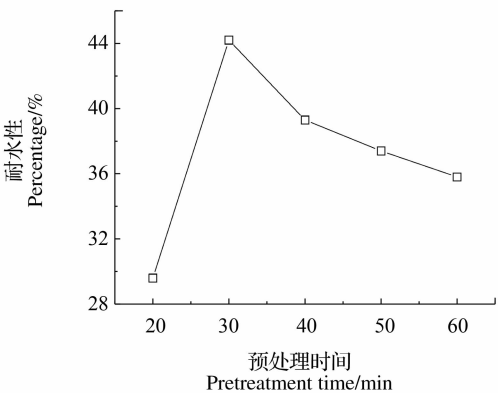


SP 4 g, GMA 3.39 g, NaHSO₃ 0.3 g, reaction time 3 h, T 50℃

图3 预处理时间对剪切强度的影响
Fig.3 The effect of pretreatment time on shear strength

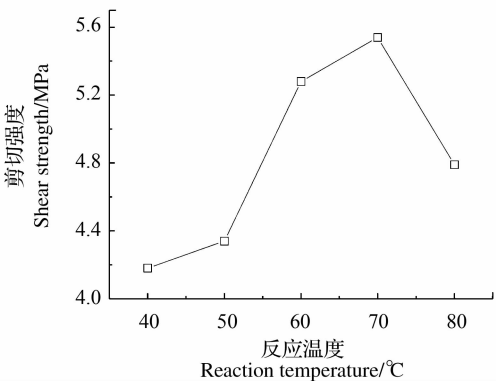
预处理时间对剪切强度的影响如图3所示,对耐水性的影响如图4所示。随着预处理时间的增加,剪切强度与耐水性呈现先上升后下降的趋势,剪切强度在预处理时间40 min处达到最大值;耐水性在预处理时间30 min处达到最大值。

预处理时间与大豆蛋白的变性程度成正比。预处理时间越长,大豆蛋白变性程度越高,大豆蛋白分子链由球形伸展成线团型而变得越松散,有利于接枝反应的进行。随着预处理时间的增加,大豆蛋白变性程度更高,大豆蛋白内部疏水基团更多地暴露



SP 4 g, GMA 3.39 g, NaHSO₃ 0.3 g, reaction time 3 h, T 50℃

图4 预处理时间对耐水性的影响
Fig.4 The effect of pretreatment time on water-resistant ability
出来,有更多的GMA接到大豆蛋白上,使剪切强度和耐水性增加。当进一步提高预处理时间,大豆蛋白变性程度进一步增加,更多的疏水基团暴露出来,降低了亲水基团在大豆蛋白表面的分布比例,不利于接枝反应的进行,导致了剪切强度影响剪切强度和耐水性的下降。



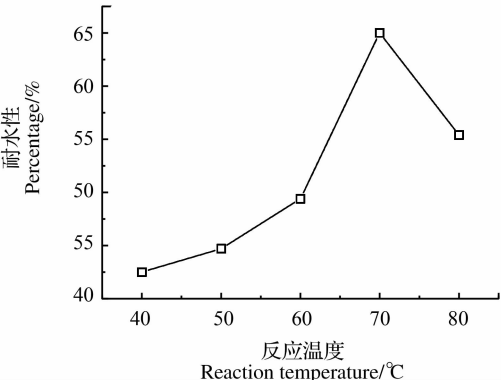
SP 4 g, GMA 3.39 g, NaHSO₃ 0.2 g, pretreatment time 30 min, reaction time 3 h

图5 反应温度对剪切强度的影响
Fig.5 The effect of reaction temperature on shear strength

2.3 反应温度对剪切强度和耐水性的影响

反应温度对剪切强度影响如图5所示,对耐水性的影响如图6所示。随着反应温度的提高,剪切强度与耐水性呈现先上升后下降的趋势,剪切强度与耐水性都在反应温度70℃处达到最大值。

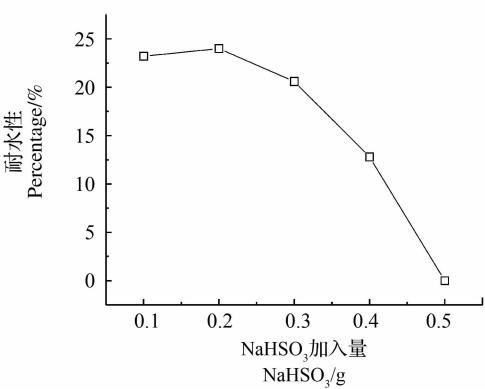
这可能是由于引发剂的氧化能力受反应温度的影响比较大,在低温下,引发剂的热分解速度慢,产生的自由基较少;当反应温度升高后,引发剂容易发生氧化还原反应,在一个时间单位内产生更多的自由基,因此剪切强度和耐水性增大。当反应温度超过70℃时,引发剂热分解的速度会加快,使引发



SP 4 g, GMA 3.39 g, NaHSO₃ 0.2 g, pretreatment time 30 min, reaction time 3 h

图6 反应温度对耐水性的影响

Fig. 6 The effect of reaction temperature on water-resistant ability



SP 4 g, GMA 2.26 g, pretreatment time 30 min, reaction time 3 h, T 50 °C

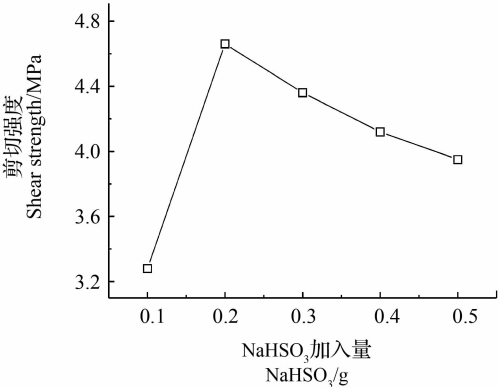
图8 NaHSO₃加入量对耐水性的影响

Fig. 8 The effect of addition of NaHSO₃ on water-resistant ability

剂引发单体均聚反应的趋势增加。因此剪切强度和耐水性开始下降。

2.4 NaHSO₃助引发剂用量对剪切强度和耐水性的影响

NaHSO₃作为助引发剂在体系中既能与 APS 组成氧化还原引发体系,还能部分切断大豆蛋白的二硫键^[10],形成-SSO₃。这里,APS 的用量为 NaHSO₃质量的 2.2 倍。因此 NaHSO₃的用量与 APS 的用量呈正比关系。



SP 4 g, GMA 2.26 g, pretreatment time 30 min, reaction time 3 h, T 50 °C

图7 NaHSO₃加入量对剪切强度的影响

Fig. 7 The effect of addition of NaHSO₃ on shear strength

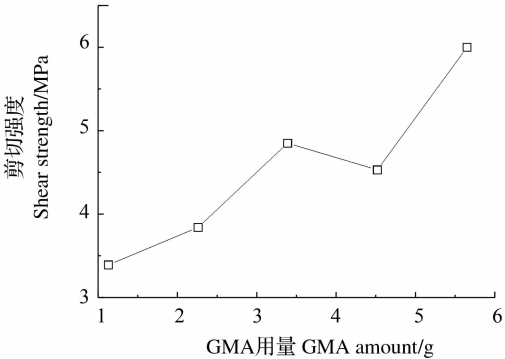
引发剂用量对剪切强度影响如图 7 所示,对耐水性的影响如图 8 所示。随着 NaHSO₃加入量的增加,剪切强度与耐水性都先升高后下降。

当 NaHSO₃加入量为 0.2 g 时,剪切强度与耐水性达到最大值。这可能是因为 NaHSO₃加入量的增加可以和 APS 一起生成更多的自由基,引发剂与大豆蛋白接触的机会增多,会形成更多的蛋白质大分子自由基

引发接枝反应,并在一定时间内能切断更多的二硫键,生成了更多的-SSO₃,增加蛋白质分子的柔性^[11],使得接枝反应更容易地进行,更多的单体接枝到大豆蛋白分子上,增加了大豆蛋白的疏水基团,因此剪切强度与耐水性增加。随着进一步增加 NaHSO₃,超过 0.2 g 后,剪切强度与耐水性都降低。这可能是由于加入过多的 NaHSO₃使二硫键被切断地过多,蛋白质展开程度太高,使有助于粘接作用的三级结构减少过多的缘故;NaHSO₃除了能切断二硫键产生-SSO₃以外,更多的是与 APS 生成自由基,因此生成的-SSO₃有限。另外,增加 NaHSO₃产生了更多的自由基,会使引发剂与单体接触的机会增多,使引发剂引发单体均聚反应的几率增大。因此在 NaHSO₃加入量超过 0.2 g 后,剪切强度与耐水性逐步下降。

2.5 GMA 用量对剪切强度和耐水性的影响

GMA 用量对剪切强度影响如图 9 所示,对耐水性的影响如图 10 所示。大豆蛋白胶粘剂的剪切强



SP 4 g, NaHSO₃ 0.3 g, pretreatment time 30 min, reaction time 3 h, T 50 °C

图9 GMA 加入量对剪切强度的影响

Fig. 9 The effect of addition of GMA on shear strength

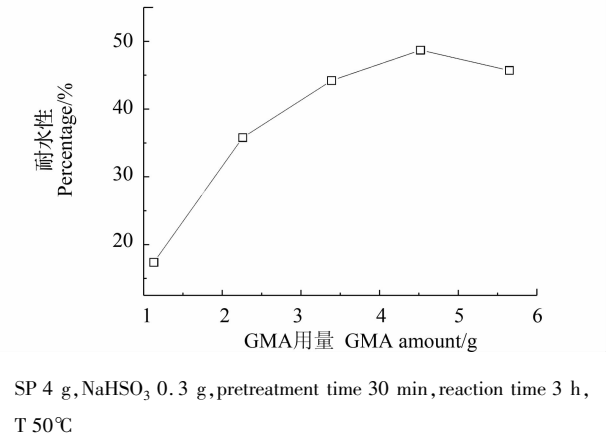


图 10 GMA 加入量对耐水性的影响
Fig. 10 The effect of addition of GMA on water-resistant ability

度起初随 GMA 加入量的增大而增加,耐水强度随着 GMA 加入量的增加一直增加,在 GMA 加入量为 3.39 g 时剪切强度达到最大值,4.52 g 时耐水强度达到最大值。这可能是因为随着 GMA 加入量的增加,溶液中接枝单体浓度增加,单体与大豆蛋白分子上的大分子自由基接触的机会增多,有利于接枝反应的进行,增加了能够与木材表面基团产生作用的疏水基团,因此剪切强度和耐水性逐步提高。当 GMA 的加入量为 4.52 g 时,剪切强度下降,而耐水强度继续上升,可能是因为 GMA 单体在溶液中浓度过高,易发生均聚;另外 GMA 在溶液中所占的比例大,因而更易与大豆蛋白上的一COOH 发生开环反应,消耗了大量的—COOH,形成交联,因此剪切强度下降,而耐水性继续上升。GMA 加入量再进一步增加的时候,剪切强度复而上升,而耐水性有轻微下降。由于前期 GMA 加入量较多已消耗了大部分—COOH,进一步增加 GMA 时,与—COOH 发生开环反应的机率降低,使得大部分接枝链上的环氧基团保留,有利于粘接性能的增强。

3 结论

采用自由基溶液聚合的方法,以 GMA 为接枝单体、过硫酸铵-亚硫酸氢钠 (APS- NaHSO₃) 氧化还原体系为引发体系合成了大豆蛋白胶粘剂。利用红外光谱仪表征 SP 与 SP-g-PGMA,接枝产物在 907.3 cm⁻¹ 处出现了新峰,证明了 GMA 成功地接枝到了大豆蛋白大分子链上,并发现了部分环氧基与大豆蛋白上的一COOH 发生了开环反应。研究了预处理时间、反应时间、引发剂加入量、单体加入量、反应温度对接枝改性大豆蛋白胶粘剂的粘接强度和耐水性的影响。预处理时间的增加使得大豆蛋白球蛋白打

开,使更多的单体接枝到了大豆蛋白主链上,增强了剪切强度和耐水性;单体加入量、引发剂加入量和反应时间的增加也使更多的单体接枝到大豆蛋白主链上。反应温度的提高增加了接枝反应的活性,因此剪切强度和耐水性得到增强。得出较佳的工艺条件为:w_{sp}:4 g,w_{GMA}:3.39 g,w_{NaHSO₃}:0.2 g,w_{APS}:0.44 g,反应时间:3 h,反应温度:70℃。

参考文献

[1] Huang W N, Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77(7): 705-708.

[2] Zhong Z K, Sun X Z, 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.

[3] Zhong Z K, Sun X Z, Fang X H, et al. Adhesive strength of guanidine hydrochloride-modified soy protein for fiberboard application [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2002, 22(4): 267-272.

[4] 刘玉环, 蒋启海, 阮榕生, 等. 耐水性大豆基木材胶剂两步法工艺研究[J]. 大豆科学, 2006, 25(3): 259-264. (Liu Y H, Jiang Q H, Ruan R S. Development of a two stepwise processing art of water tolerable soy based wood adhesive[J]. Soybean Science, 2006, 25(3): 259-264.)

[5] Tang L H, Kumar R N, Rozman H D, et al. GMA grafted sago starch as a reactive component in ultra violet radiation curable coatings [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 54: 509-516.

[6] 栾健美. 化学修饰大豆蛋白胶粘特性的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006. (Luan J M. The study of adhesive properties of chemical modified SPI[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2006.)

[7] 华菁, 刘晓亚, 廖萍, 等. 大豆蛋白及其接枝物水溶液性质的研究[J]. 现代化工, 2007, 27(1): 277-280. (Hua J, Liu X Y, Liao P, et al. Study on properties of aqueous solution of soybean protein isolate and its graft copolymer[J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(1): 277-280.)

[8] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. (Zhang L N. Natural macromolecules modified material and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.)

[9] 陈复生, 郑治, 李里特, 等. 大豆分离蛋白可降解材料抗水性的红外光谱法研究[J]. 食品科技, 2006: 60-62. (Chen F H, Zheng Z, Li L T. Study on water resistant performance of soy protein isolate biodegradable material by FTIR[J]. Food Science and Technology, 2006: 60-62.)

[10] 黄有如, 华欲飞. 大豆分离蛋白化学改性及其对功能性影响[J]. 粮食与油脂, 2003, 4: 17-19. (Huang Y R, Hua Y F. The modification of SPI and the effect on the functionality[J]. Journal of Cereals & Oils, 2003, 4: 17-19.)

[11] 张军涛, 杨晓泉, 黄立新. 接枝共聚改性脱脂豆粕胶粘剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(6): 18-21. (Zhang J T, Yang X Q, Huang L X. Study on graft copolymerization of defatted soya meal adhesives[J]. China Adhesives, 2005, 14(6): 18-21.)