

微晶纤维素改性大豆蛋白胶黏剂的黏结性能及热压工艺的研究

鲁听¹, 刘玲艳²

(1. 宁波华丰包装有限公司, 宁波 315480; 2. 浙江大学 宁波理工学院, 宁波 315100)

摘要: 应用微晶纤维素和尿素溶液对大豆分离蛋白进行改性, 得到了一系列大豆蛋白胶黏剂, 考察了微晶纤维素含量、尿素浓度对胶黏剂胶黏强度的影响; 进一步优化了胶黏剂的热压条件。实验结果表明: 微晶纤维素改性大豆蛋白胶黏剂(MSP)的胶黏强度比未改性大豆蛋白胶黏剂的大, 微晶纤维素含量对改性大豆蛋白胶黏剂胶黏强度的影响存在一个最佳值; 微晶纤维素和尿素共同改性大豆蛋白胶黏剂相比仅有微晶纤维素改性的大豆蛋白胶黏剂, 其胶黏强度进一步提高。研究 MSP 热压条件发现, 其最佳热压条件为: 热压温度 100 ℃; 热压压力 2 MPa; 热压时间 10 min。

关键词: 大豆蛋白胶黏剂; 尿素改性; 微晶纤维素; 热压条件

中图分类号: TB484. 6; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)21-0054-04

Research on Adhesive Properties and Hot-pressing Process of Microcrystalline Cellulose Modified Soy Protein

LU Ting¹, LIU Ling-yan²

(1. Ningbo Huafeng Packing Co., LTD., Ningbo 315480, China; 2. Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China)

Abstract: A series of soy protein adhesive were obtained by microcrystalline cellulose and urea modified soy protein and the influence of MCC content and urea concentration on the adhesive properties was studied. The hot-pressing process was further optimized. Experimental results showed that soy proteins modified by MCC (MSP) has greater adhesive strength compared to the unmodified soy protein; there is a optimum content of MCC; soy proteins co-modified by MCC and urea has better adhesive properties than MSP; The optimum hot-pressing process is temperature 100 ℃, hot-pressing pressure 2 MPa and hot-pressing time 10 minutes.

Key words: soy protein adhesives; urea modified; microcrystalline cellulose; hot-pressing process

随着经济的快速发展, 建筑、装饰装修等行业发展迅速, 我国胶黏剂的需求量也快速增长, 其中三醛胶、脲醛、酚醛和三聚氰胺甲醛树脂胶需求量最大, 三醛胶的产量占胶黏剂总产量的 40% 左右。然而, 三醛胶在制造、运输和使用时, 由于会释放对人体有害的游离甲醛和酚而带来环境污染问题; 而且, 合成胶黏剂属于非生物可降解材料, 长期大量使用会形成难降解的废物堆积, 进而使环境恶化。因此, 胶黏剂工业已重新考虑新型天然胶黏剂, 基于可再生资源的生物物质胶黏剂和环境友好型生物材料的研究越来越得到重视。大豆蛋白资源丰富、产量高, 且是油脂加工

的副产品, 植物蛋白含量丰富, 因此大豆蛋白改性胶黏剂再次成为研究热点^[1]。

大豆蛋白胶黏剂改性的方法很多, 研究焦点主要集中在大豆蛋白的改性上。Huang W^[2] 等人、李永辉^[3] 等人对脲、SDS 和 SDBS 以及盐酸胍改性大豆蛋白制备木材用胶黏剂进行了研究, 表明改性提高了大豆蛋白的黏结性能。张忠惠等人^[4]、贺宏彬等人^[5] 研究了尿素改性对大豆分离蛋白粘接强度及对蛋白分子结构的影响。通过表面改性或者接枝反应, 大豆蛋白胶黏剂的胶黏强度及耐水性得到了不同程度的提高。田少君等人^[6] 采用三氯氧磷对大豆分离蛋白进

收稿日期: 2011-09-08

作者简介: 鲁听(1971—), 男, 宁波人, 宁波华丰包装有限公司。

行了磷酸化改性。贺宏彬等人^[7]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,合成了性能较好的醋酸乙烯酯-大豆蛋白接枝共聚乳液胶黏剂。

微晶纤维素是来源广泛的可再生资源,微晶纤维素表面含有大量的氢键,已在多个领域广泛应用。利用微晶纤维素与尿素共同修饰大豆蛋白胶黏剂,为大豆蛋白胶黏剂改性展开了一个新的方向。笔者通过改变纳米纤维素的添加量和尿素的浓度,分别得到了微晶纤维素改性大豆蛋白胶黏剂(MSP)、微晶纤维素和尿素共改性大豆蛋白胶黏剂(MUSP),并得到了胶黏剂的基本性能,研究了微晶纤维素用量及尿素浓度对胶黏强度的影响和胶黏剂的最佳热压工艺条件。

1 实验

1.1 原料

原料:大豆分离蛋白,莱州福客生物技术有限公司;尿素,分析纯 AR,上海展云化工有限公司;顺丁烯二酸酐,分析纯 AR,宜兴市第二化学试剂厂;微晶纤维素(MCC);红榉木:市售。

1.2 步骤

实验可分为以下几个步骤:纳米纤维素的制备、改性大豆蛋白、试样制备、测量,见图1。

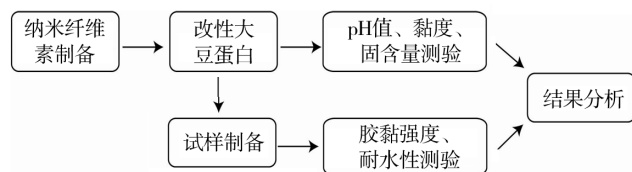


图1 实验步骤

Fig. 1 Experimental steps

1) 微晶纤维素改性大豆蛋白胶黏剂(MSP)的制备。称取一定量微晶纤维素(占大豆分离蛋白质量的0.5%, 1.0%, 1.5%)放入烧杯中,加入100 mL去离子水,40℃下磁搅拌1 h,常温下超声波(超声波处理器,FS-600,上海生析超声仪器有限公司)震荡0.5 h。称量10 g大豆分离蛋白3份,分别加入上述微晶纤维素溶液,常温下充分搅拌0.5 h,使胶黏剂胶体无颗粒状物质。

2) 微晶纤维素与尿素共同改性大豆蛋白胶黏剂(MUSP)的制备。称取0.1 g微晶纤维素(占大豆分

离蛋白质量的1.0%)放入烧杯中,加入50 mL去离子水,40℃下磁搅拌1 h,常温下超声0.5 h。称量10 g大豆分离蛋白3份分别加入1,3,5 mol/L的尿素溶液50 mL中,50℃下磁搅拌30 min。然后将大豆分离蛋白的尿素溶液与超声后的微晶纤维素溶液混合,常温下充分搅拌0.5 h,使胶黏剂胶体无颗粒状物质,即得到微晶纤维素与尿素共同改性大豆蛋白胶黏剂。

3) 取3块木板,胶黏木板长50 mm、宽25 mm、厚3 mm。木板按图2进行黏结,涂布面积为40 mm

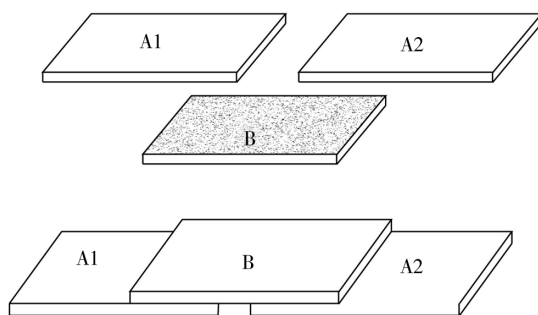


图2 热压木板样品

Fig. 2 Samples of hot-pressing board

×25 mm。先将涂过胶的木板用手黏在一起,然后在热压机(R-3202,武汉启恩科技发展有限公司)上热压10 min,温度为100℃,压力为1 MPa,冷却备用。

1.3 性能测试与表征

1) 黏度的测试。按照GB 11175—89测定。

2) 固含量的测试。按照GB 11175—89测定。

3) 胶黏强度的测试。胶黏强度是由微机控制电子万能试验机(DN55,深圳市新三思计量有限公司)测定的,拉伸速度为10 mm/min。在试样上施加纵向拉伸剪切力,测定试样能承受的最大负荷,见图3。

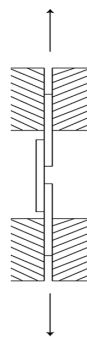


图3 试样拉伸试验

Fig. 3 Tension test of samples

搭接面上的平均剪应力为胶黏剂的木材对木材胶黏的拉伸剪切强度,即胶黏强度。对每种胶黏剂做 5 组平行实验,得到最大拉伸力,取平均值。记录实验数据,并根据式(1)计算其胶黏强度,试样的截面积为 20 mm×25 mm。

$$\tau=\frac{F}{S} \tag{1}$$

式中:τ 为胶黏强度(MPa);F 为破坏载荷(N);S 为截面积(mm²)。

表 1 改性大豆蛋白胶黏剂的基本性能

Tab.1 Basic properties of modified soy protein adhesive

胶黏剂(添加 MCC 及尿素质量分数)/%	pH 值	黏度(25 ℃) /(Pa·s)	固含量 /%	胶黏强度 /MPa
大豆蛋白胶黏剂	6.9	23.12	12.3	1.43
MSP(0.5% MCC)	7.01	29.00	18.8	1.57
MSP(1.0% MCC)	7.02	29.50	19.0	1.94
MSP(1.5% MCC)	7.05	29.50	19.2	1.70
MUSP(1% 尿素+1% MCC)	7.09	30.70	19.3	2.07
MUSP(3% 尿素+1% MCC)	7.11	31.00	20.2	1.85
MUSP(5% 尿素+1% MCC)	7.12	31.00	20.7	1.48

微晶纤维素含量对 MSP 胶黏强度的影响见图 4。由图 4 可知,经微晶纤维素修饰后,大豆蛋白的胶

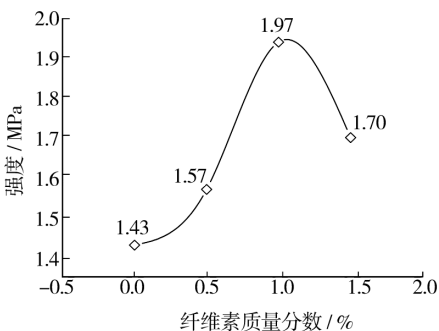


图 4 微晶纤维素含量对 MSP 胶黏强度的影响
Fig. 4 Effect of MCC content on MSP tensile strength

黏强度发生了显著变化,其添加量不同,蛋白质的胶黏强度也不一样。当添加量低于 1%时,随着微晶纤维素量的增大,大豆蛋白的胶黏强度在上升。当添加量高于 1%时,胶黏强度随着微晶纤维素量的增大而降低,当添加量约为 1%时,胶黏强度达到最大值。

当微晶纤维素修饰大豆分离蛋白作用于木材时,由于微晶纤维素颗粒粒径小,特殊的表面结构具有很强的亲和力,可以填充并结合在大豆分离蛋白分子末

2 结果与讨论

2.1 微晶纤维素改性大豆蛋白胶黏剂的黏结性能

经过微晶纤维素改性的大豆蛋白胶黏剂呈黄色粘稠状胶体,pH 值在 7~7.5 之间,黏度值范围 25~35 Pa·s(25 ℃),固含量范围 18%~25%。与普通的大豆蛋白胶黏剂相比,改性后的胶黏剂的外观与 pH 值无明显变化,但其表观黏度值、固含量和胶黏强度都有显著提高。基本性能参数见表 1。

能作用的木材表面孔隙当中,即添加了胶黏剂与木材的接触面积,从而使胶黏强度变强。当微晶纤维素添加量小于 1%时,颗粒也许不能充分填充孔隙,胶黏强度难以达到最高值;当添加量大于 1%时,过多的颗粒势必会局部聚集在一起,加大了进入孔隙的难度,胶黏强度也不能达到最高值。当微晶纤维素添加量为 1%时,大豆蛋白胶黏剂强度最大,为 1.94 MPa。

尿素浓度与微晶纤维素(添加量为 1%时)共同修饰大豆分离蛋白对其胶黏强度的影响见图 5。在

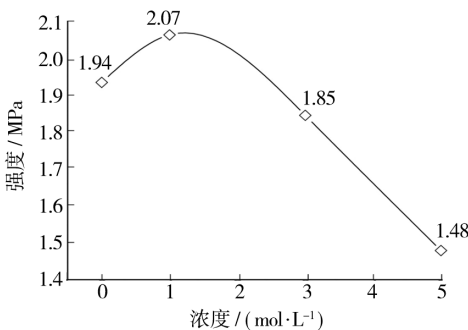


图 5 尿素浓度对 MUSP 胶黏强度的影响
Fig. 5 Effect of urea content on MUSP tensile strength

微晶纤维素改性的基础上,经尿素控制改性后,

MUSP 的胶黏强度随尿素浓度先升高后下降,尿素浓度为 1 mol/L 时,显示出较高的胶黏强度 2.07 MPa。这是因为适量尿素的加入,使大豆分离蛋白分子结构部分展开,促使更多的微晶纤维素连接到展开的大豆蛋白分子中,增强了大豆蛋白分子的极性,从而有利于胶黏剂与木材表面作用,增强了胶黏强度。当尿素浓度过大时,可能大豆蛋白分子展开过多,大豆蛋白分子的二级结构不处于最适状态,反而降低了胶黏强度。

2.2 热压工艺的优化

保持热压压力为 1 MPa,热压时间 10 min,考察不同温度对 MSP(1.0% MCC)胶黏强度的影响,结果见图 6。由图 6 可得到在不同热压温度、相同热压

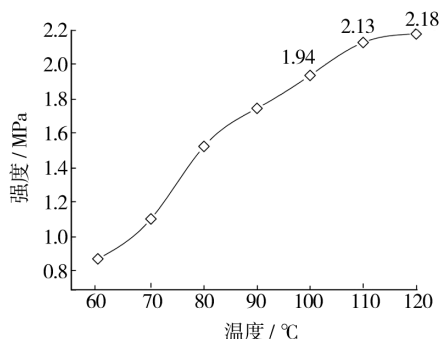


图 6 热压温度对 MSP 胶黏强度的影响

Fig. 6 Effect of hot-pressing temperature on MSP tensile strength

时间与压力下,试样的胶黏强度有明显变化;且随着温度的升高,试样的胶黏强度增大;当温度达到 110 °C 时,木材已发生变形,当温度达到 120 °C,全部试样都是由木材形变产生的破坏,无法测量出其黏结强度。热压温度是影响改性大豆蛋白胶黏剂胶接过程中一个比较关键的因素,随着温度升高,乳液黏度减小,增加了在木材中的渗透。因此随着热压温度升高,胶黏强度逐渐增大,但是温度过高时,木材易发生变形。

保持热压温度为 70 °C,热压时间 10 min,考察不同热压压力对 MSP 胶黏强度的影响。试样的胶黏强度见图 7。由图 7 可知,胶黏强度随着热压压力的升高而增大,当热压压力大于 2.0 MPa 时,胶黏强度变化不大。热压压力增大,板间蒸汽压增加,板内水蒸气沸腾核心半径减小,导热性能增加,表芯层温度梯度减小,有利于缩小板坯的表芯层温度差,从而在一定程度上改善板材的胶合性能;热压压力过大时,胶

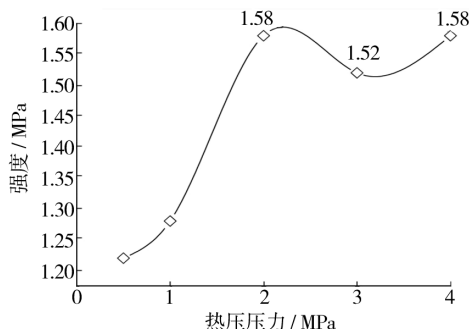


图 7 热压压力对 MSP 胶黏强度的影响

Fig. 7 Effect of hot-pressing pressure on MSP tensile strength

料可能会过分渗透导致胶层缺胶的现象,影响胶合性能。仅从胶合强度考虑,压力为 2 MPa 时,胶黏强度最大。

保持热压温度为 70 °C,热压压力 1 MPa,考察不同热压时间对 MSP 胶黏强度影响。试样的胶黏强度见图 8。在相同的热压温度和热压压力下,不同的热

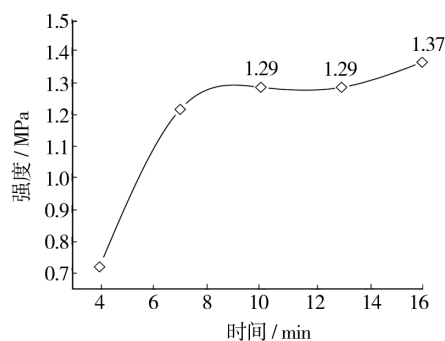


图 8 热压时间对 MSP 胶黏强度的影响

Fig. 8 Effect of hot-pressing time on MSP tensile strength

压时间下试样的胶黏强度不同,而且随着时间的增加,试样的胶黏强度逐步增大;当热压时间增大到 10 min 时,试样的胶黏强度增加趋势减缓,但仍呈增加趋势,对于实际效果影响不大。在一定的热压温度和压力下,如果热压的时间过长,可能就会造成木材纤维管细胞壁破裂,对板材整体强度造成不利影响;另外,热压时间过长也会使木材水分流失过多,造成渗入木材中的大豆蛋白胶黏剂没有充分反应的介质,不能在内部充分形成化学键进行胶黏;同时胶接界面也因为长时间的过分渗透导致胶层界面缺胶,使胶合性能下降。MSP 最合适的热压时间为 10 min 左右。

(下转第 61 页)

混合型。在原料的使用上,应根据重量进行选择,如实木选用时要考虑一般包装用木材使用的是落叶松、白松(SPF)、辐射松,其中落叶松承载最好,辐射松最差;LVL一般是日资企业在生产,胶合板在外观上要求是单面白杨原色砂光的,使用 E2 级环保胶水。

2.2 对技术人员的作业要求

首先要求捆包人员到达现场后,很快熟悉并了解产品结构;其次,必须充分了解各种包装材料特性、运输流通环境、包装级别的要求、包装结构的设计等;并能要运用相应的有限元分析软件(如 ABAQUS 有限元分析,ANSYS 有限元分析软件,SOLIDWORKS 应力分析模块)对方案进行必要的动力学验证。

再次,捆包人员必须具有较高的素质,遵循包装客户现场的安全规定,做好自身防护及包装件防护工作,严格遵守现场作业工序流程。

2.3 对包装客户的作业要求

客户应对包装作业划定安全捆包区域,在保证安全的前提下,追求捆包的质量和效率,使其达到要求;指定相关人员进行协助配合,实行对产品最大程度的保护并且提高效率,提供相应的搬运设备(叉车、行架)等,为组装人员提供必要的后勤保障。

3 结语

现场捆包技术还处于初级阶段,无论是知识体系

还是实践技术水平都还很不完备,面对这样的压力,国内企业和各大相关高校更应注重现场捆包技术的理论研究和实践总结,努力发展我国物流运输包装行业。通过实际工程案例的分析,对现场捆包作业的模式进行了初步的探讨,建立起了基本的作业流程,为现场捆包技术的标准化、规范化做出了大胆探索。

参考文献:

- [1] 梁美华. 基于一体化包装设计的包装循环经济的研究与探讨[J]. 包装工程, 2007, 28(8): 198—199.
- [2] 钱娜. 系列化包装设计是未来包装市场的发展趋势[J]. 包装工程, 2010, 31(8): 111—113.
- [3] 钟毅. 物流包装一体化设计的思考[J]. 中国包装工业, 2011(3): 70.
- [4] SN/T 0262—93, Rules for the Inspection of Transport Packaging for Export Commodities—Corrugated Fiber-board Box[S].
- [5] SN/T 0273—2002, Rules for the Inspection and Quarantine of Transport Packaging for Import and Export Commodities—wooden Box[S].
- [6] 陈满儒, 张波涛. 基于 ANSYS 的产品缓冲包装的分析与设计[J]. 包装工程, 2006, 27(6): 206—208.
- [7] GB/T 16717—1996, Packing Containers—Heavy Duty Corrugated Box[S].
- [8] GB/T 7284—1998, Wooden Framed Case[S].

(上接第 57 页)

3 结论

以纳米纤维素和尿素作为表面活化剂改性大豆蛋白胶黏剂,得到了改性大豆蛋白胶黏剂的基本性能,考察了 MCC 添加量、尿素浓度、热压条件对改性大豆蛋白胶黏剂表现黏度、胶黏强度的影响。实验结果如下:从外观和初步的测试可知 MSP 和 MUSP 具有较好的稳定性;1% MCC+1 mol/L 尿素改性大豆蛋白胶黏剂的胶黏强度最高,为 2.04 MPa;优化后的最佳热压工艺中,热压温度为 100 ℃、热压时间为 10 min、热压压力为 1~2 MPa。

以上结果表明,微晶纤维素改性大豆蛋白胶黏剂可以增强大豆蛋白胶黏剂的各项性能,在市场上应用具有可行性。

参考文献:

- [1] JOHNSON L A, MYERS J, BURDEN D J. Early Uses of Soyprotein in Far East[J]. Inform, 1984(3): 282—284.
- [2] HUANG W, SUN X. Adhesive Properties of Soy Proteins Modified by Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Dodecylbenzene Sulfonate[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2000, 77(7): 705—708.
- [3] 李永辉, 方坤. SDS 改性大豆分离蛋白胶黏剂的性能研究[J]. 油脂工程, 2007(8): 90—93.
- [4] 张忠慧, 孟小波. 尿素变性对大豆分离蛋白粘接强度和分子结构的影响[J]. 中国胶粘剂, 2007(12): 14—17.
- [5] 贺宏彬, 王晓光. 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.
- [6] 田少君, 李小阳. 大豆分离蛋白的磷酸化改性[J]. 中国粮油学报, 2003, 18(2): 46—49.
- [7] 贺宏彬, 王晓光. 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.