

甲基丙烯酸甘油酯改性大豆蛋白胶黏剂的制备及热压工艺优化的研究

鲁听¹, 俞国飞²

(1. 宁波华丰包装有限公司, 宁波 315480; 2. 浙江长海包装集团有限公司, 嘉兴 314406)

摘要:以过硫酸铵/亚硫酸氢钠(APS/NaHSO₃)氧化还原剂为引发体系,由疏水性甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和尿素改性大豆蛋白,在50℃下进行乳液聚合反应,得到了甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝大豆蛋白胶黏剂(GSP)。考察了胶黏剂的稳定性、表观黏度以及胶黏剂胶黏强度和耐水性的影响因素及热压工艺条件。

关键词:大豆蛋白; 胶黏剂; 尿素改性; 甲基丙烯酸缩水甘油酯

中图分类号: TB484.6; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)01-0054-04

Study on Synthesis and Optimization of Hot-pressing Process of GMA Grafted Soybean Protein Adhesive

LU Ting¹, YU Guo-fei²

(1. Ningbo Huafeng Packing Co., LTD., Ningbo 315480, China; 2. Zhejiang Changhai Packing Enterprise Group, Jiaxing 314406, China)

Abstract: Soybean protein adhesive was obtained from modified soybean protein and GMA with APS-NaHSO₃ initiator system by grafting polymerization at 50 °C in water-bath. The stability and apparent viscosity of the adhesive was investigated. The influence of GMA content, APS-NaHSO₃ ratio, and hot-pressing condition on shear strength and water resistance of the adhesive was investigated.

Key words: soybean protein; adhesive; urea modification; GMA

在20世纪40年代石油基胶黏剂进入工业领域,由于其优越的性能,在70年代进入了高分子合成胶黏剂时代。占高分子胶黏剂40%左右的三醛胶(脲醛、酚醛和三聚氰胺甲醛树脂胶)在生产、运输和使用时释放苯酚和甲醛等有害气体,带来严重的环境问题^[1];并且高分子胶黏剂来源于不可再生资源,随着石油资源的减少和价格的升高,寻找源于可再生资源的胶黏剂成为研究的重点。

大豆作为一种可再生的天然聚合物,资源丰富、价格低廉。大豆蛋白胶黏剂在木材工业的开发应用可追溯到1923年,由于大豆蛋白胶黏剂是通过自身分子间和在木材界面间形成氢键结合而产生良好的干胶强度,但氢键在湿润状态下易破裂,所以大豆蛋白胶黏剂存在适用期短、固含量低、耐水性差等缺点^[2]。如今,蛋白质改性技术的发展为改善大豆蛋白

质胶黏剂的性能提供了可能。Hettiarachchy^[3]等人通过碱改性大豆分离蛋白胶黏剂,提高了胶黏剂的耐水性。Yang等人^[4]对不同浓度的脲素、盐酸、十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠对大豆蛋白改性制备木材胶黏剂进行了研究,结果表明,它们的浓度对蛋白质的结构展开有着明显的影响,进而影响到胶黏剂的性质和功能。通过碱、尿素等试剂改性提高大豆蛋白胶黏剂的胶黏强度以及耐水性的研究已经取得了一定的进展,并且效果较好,但是胶黏强度以及耐水性仍然难以达到户外长期使用要求,因此考虑使用交联剂等对大豆蛋白胶黏剂进行改性。兰辉等人^[5]通过酰化试剂和交联剂对大豆进行改性,结果表明,改性后的大豆蛋白胶黏剂具有较强的黏接性能与耐水性。Sun等人^[6]将化学改性后的大豆蛋白胶黏剂应用于麦秸板材制造,发现用改性后的大豆蛋白胶黏剂

所获得的板材的力学性能有较大的提高。

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,其双键能够发生接枝聚合反应,环氧基官能团促使大豆蛋白胶黏剂发生交联反应,提高胶黏剂的固含量以及疏水性。笔者采用 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黏剂,拓宽大豆蛋白胶黏剂的改性方法,并且考察反应条件、热压工艺对胶黏剂胶黏强度以及耐水性的影响。

1 实验

1.1 原料

大豆蛋白粉,≥99.8%,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;过硫酸铵(APS),分析纯 AR,国药集团化学试剂有限公司;亚硫酸氢钠(NaHSO₃),分析纯 AR,国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),≥98%,上海晶纯实业有限公司。

1.2 步骤

1) 尿素改性大豆蛋白的制备。50℃水浴条件下,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 8 g 大豆蛋白和 80 mL 已制备好的 3 mol/L 的尿素溶液,搅拌预处理 30 min。

2) GMA 接枝大豆蛋白胶黏剂 AGSP 的制备。整个反应过程均是在 50℃条件下进行。将氧化还原引发剂 APS 和 NaHSO₃ 各配成 10 mL 溶液,先将 APS 溶液逐滴加入至上述尿素改性大豆蛋白溶液中,间隔 2~3 min 之后,再加入亚硫酸氢钠溶液,并搅拌;10 min 之后,向四口烧瓶中逐滴加入甲基丙烯酸缩水甘油酯,搅拌反应 3 h 后,停止搅拌,冷却备用。

3) 热压。胶黏木板样品规格:长 50 mm,宽 20 mm,厚 3 mm。将 3 块木材黏在一起,涂布面积为 2 cm×2 cm。再将胶黏后的木材在热压机上(R-3202 型,武汉启恩科技发展有限公司)热压 10 min,设置一定的温度,压力为 1 MPa,冷却。木材的材质为杨木。木材胶黏方法见文献[3]。

1.3 测试方法

- 1) 黏度的测定。按照 GB 11175—89 测定。
- 2) 固含量的测定。按照 GB 11175—89 测定。
- 3) 胶黏强度的测定。将热压后的木材夹持到万能拉力试验机(CMT7504,深圳市新三思计量技术有

限公司)上进行拉伸,拉伸速度为 10 mm/min,取 5 个样品数据的平均值。胶黏强度 σ 按式(1)计算:

$$\sigma = F / S$$
 (1)

式中: F 为拉伸力(N); S 为作用面积(m²)。

4) 耐水性的测定。将热压好后的木材放在水中浸泡 24 h,然后在室温下空气干燥 24 h,然后测试样品的胶黏强度。耐水性 R 按式(2)计算:

$$R = F_{\text{浸水后}} / F_{\text{浸水前}} \times 100\%$$
 (2)

式中: $F_{\text{浸水前}}$ 为样品浸水前的胶黏强度; $F_{\text{浸水后}}$ 为样品浸水后的胶黏强度。

2 结果与讨论

2.1 AGSP 的基本性能

实验所得 AGSP 的基本特征见表 1。由表 1 可知,

表 1 AGSP 的基本性能参数

Tab.1 Basic performance parameters of AGSP

性能	指标
外观	淡黄色均匀乳液
固含量/%	20~30
黏度(25℃)/(Pa·s)	30~50
pH 值	3~5
拉伸强度/MPa	>9
储存期/M	>3

胶黏剂是一种淡黄色均匀乳液,固含量在 20%~30%之间,表观黏度 30~50 Pa·s(25℃)。

2.2 AGSP 胶黏强度的影响因素

GMA 含量对 AGSP 胶黏强度的影响见图 1。由

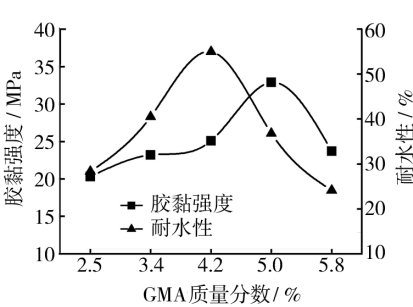


图 1 GMA 含量对 AGSP 胶黏强度和耐水性的影响

Fig.1 Effect of GMA content on AGSP tensile strength and water resistance

图 1 可知,随着 GMA 含量的增加,胶黏剂的胶黏强度以及耐水性先增大后减小;当 GMA 质量分数为 5.0% 时,胶黏强度最大;当 GMA 质量分数为 4.2% 时耐水性最高,可达 55%。这是因为随着 GMA 加入量的增

加,溶液中 GMA 的浓度也随之增加,导致 GMA 与大豆蛋白分子上的大分子自由基充分接触,能更好地进行接枝反应,增加固含量的同时,也增加了能够与木材表面基团产生作用的疏水基团,故拉伸强度和耐水性都有一定的稳步提高。但当 GMA 的加入量达到一定值后,GMA 单体在溶液中的单体浓度较高,易发生均聚反应,而导致胶黏强度以及耐水性下降。

引发体系 APS/NaHSO₃ 的物质的量比对 AGSP 胶黏强度以及耐水性的影响见图 2。由图可见,随着

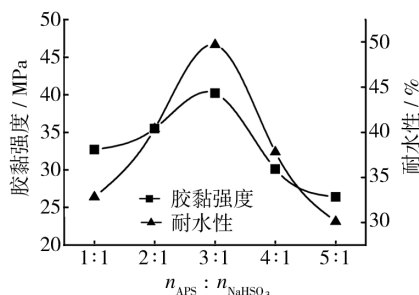


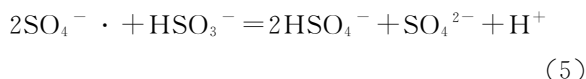
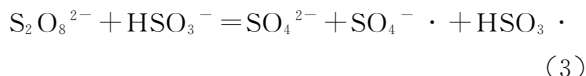
图 2 NaHSO₃/APS 物质的量比

对 AGSP 胶黏强度和耐水性的影响

Fig. 2 Effect of APS and NaHSO₃ mol ratio on AGSP tensile strength and water resistance

APS/NaHSO₃ 的物质的量比达到 3 : 1 时,样品的胶黏强度和耐水性达到最大值;随着 APS/NaHSO₃ 的物质的量比进一步增加,拉伸强度和耐水性呈下降趋势。说明在制备大豆蛋白接枝 GMA 木材胶黏剂中,APS/NaHSO₃ 存在一个最佳物质的量比,即 3 : 1。过硫酸铵与亚硫酸钠的引发原理见式(3)。可知,两者发生氧化还原反应时产生 2 mol 自由基。

NaHSO₃ 必须达到一定的浓度才能与 APS 反应产生自由基,并诱导 APS 热分解(式(4))的发生;但过量的 NaHSO₃ 又因其强还原性而引起与自由基 SO₄^{-·} 反应(式(5)),降低了溶液中的自由基,导致接枝率下降。因此 APS/NaHSO₃ 的最佳物质的量比为 3 : 1。



2.3 AGSP 用于木材胶合的热压工艺优化

引发剂 APS/NaHSO₃ 的物质的量比为 3 : 1,接枝单体 GMA 含量为 5.0%,制备 AGSP 胶黏剂,用于木材胶合板的制备,考察热压工艺对胶黏剂胶黏强

度以及耐水性的影响。

热压温度对 AGSP 胶黏性能的影响见图 3。随

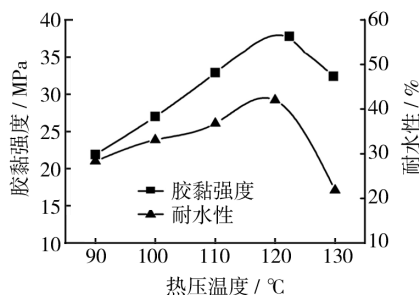


图 3 热压温度对 AGSP 胶黏强度和耐水性的影响

Fig. 3 Effect of hot-pressing temperature on AGSP tensile strength and water resistance

着温度的提高,木材试样的胶黏强度和耐水性都呈现上升趋势,但是到达 120 °C 之后,拉伸强度和耐水性就开始下降。这是因为热量除了使胶黏剂固化外,还可以增加木材塑性,便于压紧板。另外,加热有利于胶黏剂向被胶合材料的表面铺展、扩散,所以随着温度升高,乳液黏度减小,增加了在木材中的渗透^[7]。但当温度过高时,也会破坏胶黏剂的一SSO₃ 和木材表面存在的一些氢键、共价键,导致分子间的作用力减小,胶黏强度下降^[8]。因此热压温度控制在 110~120 °C 之间比较合适。

热压时间对 AGSP 胶黏性能的影响见图 4。从

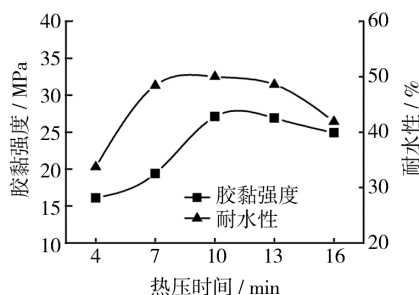


图 4 热压时间对 AGSP 胶黏强度和耐水性的影响

Fig. 4 Effect of hot-pressing time on AGSP tensile strength and water resistance

图 4 可以看出,热压时间小于 13 min 时,胶合强度随热压时间的增加呈上升趋势,但热压时间过长之后,拉伸强度和耐水性都开始下降了。一定的热压温度,需要一定的热压时间保证 AGSP 接触到木材细胞壁中,与木材中的活性有效官能团及木材中的水分发生化学交联反应,以形成具有较高稳定性和强度的胶合板。热压时间过长会使木材水分流失过多,造成渗入

木材中的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^[9]。因此认为 AGSP 最合适的热压时间为 10~13 min。

热压压力对 AGSP 胶黏性能的影响见图 5。由

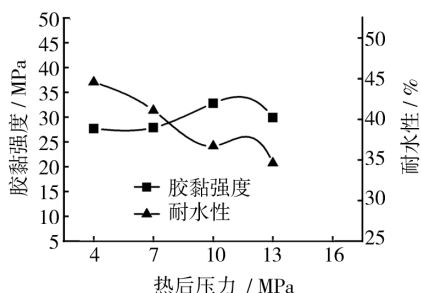


图 5 热压压力对 AGSP 胶黏强度和耐水性的影响

Fig. 5 Effect of hot-pressing pressure on AGSP tensile strength and water resistance

图 5 可知,热压压力对 AGSP 的胶黏强度和耐水性有显著的影响。从整体来看,胶黏强度随热压压力的增大变化不大,耐水性随着热压压力的增大而呈下降趋势。Brady 等人^[10]的研究表明,压力是胶渗透的主要动力,随着压力的增加,胶在木材中渗透性增强,有利于改善胶在单板中的铺展和渗透,从而改善胶合板的胶合性能。但是实验结果发现热压压力对胶黏强度影响不大,可能是因为热压压力已经能够满足胶黏剂压力要求,继续增大热压压力,可能会使木材压溃,所以意义不大;并且热压压力过大时,胶料可能会过分渗透导致胶层缺胶,耐水性下降。因此热压压力为 1 MPa 时,性能最佳。

3 结论

以过硫酸铵-亚硫酸钠($\text{APS}/\text{NaHSO}_3$)氧化还原剂为引发体系,以疏水性单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和尿素改性大豆蛋白为原料,在 50 °C 进行乳液聚合反应,得到了 GMA 改性大豆蛋白胶黏剂。胶黏剂为淡黄色均匀乳液,固含量 20%~30%,表观黏度 30~50 Pa·s(25 °C),具有较好的稳定性。研究发现当 GMA 单体质量分数为 5% 时胶黏剂的胶黏强度最好,为 4.2% 时胶黏剂的耐水性是最好的。优化得到最佳热压工艺条件为:热压温度 110~120 °C、热压时间 10~13 min、热压压力 1 MPa,此时可以生产

出胶合强度较好的 AGSP 胶合板。

参考文献:

- [1] 张亚慧,于文吉.大豆蛋白胶黏剂在木材工业中的研究与应用[J].高分子材料科学与工程,2008,24(5):20-21.
ZHANG Ya-hui, YU Wen-ji. Soybean Adhesives Application in the Wood Industry[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(5): 20-21.
- [2] 薛泮海. 浅谈胶黏剂[J]. 黑龙江交通科技, 2010(6): 122.
XUE Pan-hai. On the Adhesive[J]. Heilongjiang Communications Science and Technology, 2010(6): 122.
- [3] HETTIARACHCHY N S, KALAPATHY U, MYERS D J. Alkal-modified Soy Proteins with Improved Adhesive and Hydrophobic Properties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 72(12): 1461-1464.
- [4] YANG I. Soybean-Based Wood Adhesives for Structural Panels[J]. Chemical Industry, 2002(3): 65-70.
- [5] 兰辉. 化学改性对脱脂大豆粉作为木材胶黏剂的黏接性与抗水性的影响[D]. 郑州: 郑州工程学院, 2002.
LAN Hui. Effects of Chemical Modification on Properties of Defatted Soy Flour[D]. Zhengzhou: Zhengzhou Institute of Technology, 2002.
- [6] 韩彦雪, 张求慧, 赵广杰, 等. 大豆基胶黏剂改性的研究进展[J]. 大豆科学, 2009, 28(1): 164-165.
HAN Yan-xue, ZHANG Qiu-hui, ZHAO Guang-jie, et al. Progress on Soybean-based Adhesive Modification[J]. Soybean Science, 2009, 28(1): 164-165.
- [7] 童玲. 复合改性大豆基木材胶黏剂的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2007.
TONG Ling. Research on the Soy-based Wood Adhesives by Composite Modification[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2007.
- [8] 张亚慧, 于文吉. 改性豆基蛋白胶黏剂的胶合工艺初探[J]. 林产工业, 2008, 35(1): 48-50.
ZHANG Ya-hui, YU Wen-ji. The Modified Bean Base Protein Adhesive Mounts the Medicinal Preparation the Agglutination Craft Initially to Search[J]. China Forest Products Industry, 2008, 35(1): 48-50.
- [9] 张亚慧, 于文吉, 祝荣先. 苯酚改性豆基蛋白胶黏剂的制备及胶结强度的研究[J]. 化学与黏合, 2008, 30(1): 13-16.
ZHANG Ya-hui, YU Wen-ji, ZHU Rong-xian. Study on Preparation and Bond Properties of Soy-based Protein Adhesive Modified by Phenol[J]. Chemistry with Binds, 2008, 30(1): 13-16.
- [10] BRADY D E, KAMKE F A. Effect of Hot-pressing Parameters on Resin Penetration[J]. Forest Product, 1988, (11-12): 53-56.