

文章编号: 1674-9057(2016)03-0573-05

doi:10.3969/j.issn.1674-9057.2016.03.025

刨花板用大豆蛋白基胶黏剂的制备

雷洪¹, 吴志刚^{1,2}, 杜官本¹

(1. 西南林业大学 云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室, 昆明 650224; 2. 贵州大学 林学院, 贵阳 550025)

摘要: 为改善大豆蛋白基胶黏剂刨花板的内结合强度和耐水性, 将碱、尿素共同作用于大豆蛋白, 并采用环氧氯丙烷交联、酚醛树脂交联共聚改性的方法制备大豆蛋白基胶黏剂。研究表明: 碱处理时间 60 min、处理温度 45 ℃、加碱量 8%、环氧氯丙烷交联反应时间 20 min、豆胶(S)与酚醛树脂(PF)的质量比($m_S:m_{PF}$)为 7:3 时, 大豆蛋白基胶黏剂性能较好。此时胶黏剂的黏度低、可操作性较好, 可以满足刨花板制备中胶黏剂的喷胶黏度要求。FT-IR 分析表明, 先后经碱降解改性、环氧氯丙烷交联改性、酚醛树脂共聚改性后, 伯氨基和 COO—特征峰由强到弱直至消失, 说明在制胶体系中, 环氧氯丙烷或者酚醛树脂与蛋白质降解液的游离氨基、COO—发生了反应。

关键词: 交联剂; 共聚; 大豆蛋白胶黏剂; 刨花板

中图分类号: TQ432.73

文献标志码: A

在木材胶黏剂领域, 生物质胶黏剂越来越受重视。大豆蛋白胶黏剂为生物质胶黏剂的一种, 部分产品已实现工业化生产^[1-4]。但由于大豆蛋白胶黏剂黏度较大, 无法满足如刨花板和纤维板制备时的喷胶黏度要求, 应用大多局限于胶合板。制备刨花板用大豆蛋白胶, 重点是要降低大豆蛋白胶黏剂的黏度^[5-6]。文献 [7] 利用 NaOH 降解大豆蛋白, 再加入尿素和十二烷基苯磺酸钠改性, 并利用其制备低密度稻草秸秆刨花板。但在该研究中, 使用了价格较为昂贵的大豆分离蛋白, 实际应用受限, 且由于该研究中并未采取进一步的交联改性, 该大豆蛋白胶黏剂的耐水性能存疑。美国爱荷华州立大学的 Kuo、Yang 等^[8-9] 利用 70% 的碱降解大豆粉及 30% 的酚醛树脂预聚体的混合物作胶黏剂, 可以制备得到满足 CSA 标准的定向刨花板。但是, 该方法针对碱降解采用的方法是高温、高压, 并且后期豆胶还增加脱水工艺, 制备工艺复杂、成本相对较高。笔者以大豆蛋白降解液与普通酚醛树脂共聚制备刨花板用大豆蛋

白胶(共聚之前经小分子交联剂酚醛预聚液进行交联改性), 该大豆蛋白胶制备的刨花板性能满足相关标准要求^[10]。

为了进一步降低交联剂的使用量和大豆蛋白胶黏剂生产成本, 本研究在降解改性大豆蛋白基础之上^[10-15], 利用交联共聚改性方法制备刨花板用大豆蛋白胶黏剂: 降解改性的目的在于降低胶黏剂的黏度, 以适应刨花板生产的喷胶要求; 交联共聚改性目的在于保证刨花板良好耐水性能, 并尽量减少交联剂的使用量以降低胶黏剂的成本。

1 材料与方法

1.1 实验材料

脱脂大豆粉(蛋白质含量 53.4%, 粒径 0.076 mm), 购自山东御馨豆业蛋白有限公司; 环氧氯丙烷(ECH), 上海五联化工厂, 化学纯; 杂木刨花, 含水率 5%, 购自昆明新飞林人造板有限公司; 酚醛树脂(PF), 实验室自制, 黏度 30.8 mPa·s, 固体含量 50%; 其他化学试剂(NaOH、尿素等)均为分析纯。

收稿日期: 2015-07-03

基金项目: 国家十二五科技支撑计划课题(2015BAD14B03); 云南省应用基础研究重点项目(2013FA038); 云南省中青年学术带头人后备人才项目(2011HB024)

作者简介: 雷洪(1980—), 女, 博士, 教授, 研究方向: 木质复合材料与木材胶黏剂, lfxgirl@163.com。

引文格式: 雷洪, 吴志刚, 杜官本. 刨花板用大豆蛋白基胶黏剂的制备[J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36(3): 573-577.

1.2 大豆蛋白胶黏剂的制备及性能测试

大豆蛋白胶的制备: 向配有机械搅拌棒、温度计和冷凝管的圆底三口烧瓶中加入 312 g 水和 78 g 脱脂大豆粉, 启动机械搅拌棒, 升温至 45 °C, 搅拌均匀, 加入 20.8 g NaOH ($w = 30\%$), 溶液反应 30 min, 之后加入 20 g 尿素水溶液 ($w = 40\%$), 继续搅拌 20 min, 冷却放料。不同试样的碱处理时间、碱处理温度及加碱量有所不同, 所制备的豆胶固含量为 $(25 \pm 1)\%$ 。

交联共聚改性大豆蛋白胶黏剂的制备: 取上述大豆蛋白降解液 200 g, 升温至 45 °C, 加入 0.5 mL 环氧氯丙烷, 反应 20 min 后, 加入 53.3 g 固体含量为 50% 的 PF, 继续反应 15 min, 冷却放料。不同试样的环氧氯丙烷反应时间、PF 加入量有所不同。

研究中测试了交联共聚改性后大豆蛋白胶黏剂的黏度。黏度测试方法参照国标 GB/T 14074—2006 中的规定进行, 使用 NDJ-1 型旋转黏度计, 2 号转子, 转速 60 r/min。

1.3 刨花板制备及性能测试

在实验室制备单层刨花板, 尺寸规格为 350 mm × 310 mm × 10 mm, 目标密度为 0.7 g/cm³, 以喷胶方式施胶, 施胶量为刨花固体含量的 10%。采用三段式热压工艺曲线, 热压压力最大值 33 kg/cm², 热压温度为 180 °C, 热压时间为 9 min。制备好的板材经表面砂光处理后, 测量其干状内胶合强度、2 h 和 24 h 吸水厚度膨胀率, 测量方法参见 GB/T 17657—2013。

1.4 红外光谱(FT-IR)分析

仪器: 美国瓦里安傅里叶变换红外光谱仪 Varian 1000。试样准备: 将试样冷冻干燥后研磨成粉, 取 1~2 mg 样品与 100~200 mg 的 KBr 混合, 压片, 在室温下阴干。测试条件: KBr 压片法, 扫描范围 400~4 000 cm⁻¹; 扫描次数: 32 次。

2 结果与讨论

2.1 碱处理时间对改性大豆蛋白胶黏剂性能的影响

表 1 是不同碱处理时间时交联改性大豆蛋白胶黏剂和刨花板性能结果。在本研究的胶黏剂制备工艺条件下, 所有大豆蛋白胶黏剂的黏度都较低, 可以满足刨花板制备中胶黏剂的喷胶黏度要求。研究发现: 碱主要破坏大豆蛋白的二、三、四

表 1 不同碱处理时间时交联改性大豆蛋白胶黏剂和刨花板的性能

Table 1 Effects of different treating time on performance of soy-based adhesive and particleboard

碱处理时间/min	黏度/(mPa·s)	内结合强度/MPa	吸水厚度膨胀率/%	
			2 h	24 h
30	250	0.45	2.67	7.29
60	240	0.32	2.67	5.81
90	100	0.23	3.52	6.82

级结构^[15], 尿素主要破坏多肽链之间借以稳定空间结构的主力氢键^[16], 而一定的热量使碱、尿素的作用进行更为快速。随着碱处理时间的延长, 胶黏剂的黏度呈现下降趋势, 说明更长的碱处理时间促使蛋白分子次级结构的破坏及其降解更为充分。不同交联改性大豆蛋白胶黏剂制备的刨花板内结合强度性能差别明显, 处理时间仅为 30 min 的刨花板内结合强度值满足 GB/T 4897.3—2003 中干燥状态下使用的家具及室内装修用板要求 (>0.40 MPa), 碱处理时间为 60 和 90 min 的交联改性大豆蛋白胶黏剂刨花板内结合强度值不能满足要求。其可能原因: (1) 碱处理时间的延长使蛋白分子结构过度破坏, 减小了大豆蛋白分子的内聚强度及其对木材表面的吸附作用; (2) 胶黏剂黏度的降低导致相同制板工艺条件下由于胶黏剂的过度渗透而出现刨花表面缺胶。但表 1 中所有刨花板试样的耐湿性能都较好: 2 h 吸水厚度膨胀率满足标准中室内家具要求 ($\leq 8.0\%$), 24 h 吸水厚度膨胀率甚至满足标准中潮湿环境下的结构用板要求 ($\leq 10.0\%$), 说明本研究中交联剂对大豆蛋白胶黏剂耐水性能的改进作用非常明显, 同时交联剂用量是足够的。结合前述内结合强度结果的分析, 碱处理时间为 60 和 90 min 的刨花板内结合强度值较差的原因更有可能与胶黏剂黏度有关, 胶黏剂的内结合强度值有望通过刨花板制备工艺的改进得到提高。胶黏剂碱处理时间为 60 和 90 min 时刨花板的耐水性能较之碱处理时间为 30 min 时更好, 且以碱处理时间为 60 min 时最佳。

2.2 碱处理温度对大豆蛋白胶黏剂性能的影响

表 2 是不同碱处理温度时交联改性大豆蛋白胶黏剂和刨花板的性能结果。随着碱处理温度的升高, 大豆蛋白胶黏剂黏度下降, 说明加热可促进蛋白分子结构的破坏及其肽链分子的降解。所对

表2 不同碱处理温度时交联改性大豆蛋白胶黏剂和刨花板的性能

Table 2 Effects of different treating temperature on performance of soy-based adhesive and particleboard

碱处理温度/℃	黏度/(mPa·s)	内结合强度/MPa	吸水厚度膨胀率/%	
			2 h	24 h
25	500	0.28	2.68	6.41
45	250	0.45	2.67	7.29
65	110	0.23	4.38	7.93

应的刨花板内结合强度值以碱处理温度为45℃时最优,满足相关国家标准的要求。刨花板同样表现出较好的耐水性能,无论是2h还是24h吸水厚度膨胀率都较小。结合2.1节的分析,在保证其他工艺条件一致的前提下,当碱处理温度为45℃、碱处理时间为30min,并经后续交联改性后,所得到的大豆蛋白胶黏剂黏度较为适宜生产刨花板,内结合强度值也最高。

2.3 加碱量对大豆蛋白胶黏剂性能的影响

表3是不同加碱量时交联改性大豆蛋白胶黏剂和刨花板的性能结果。随着加碱量的增加,胶黏剂黏度下降,说明在一定时间和温度条件下,加碱量对蛋白分子的破坏或降解影响较大。与表1、表2相比较,不同加碱量下,黏度的差别较大,说明加碱量较之表1中碱处理时间和表2中碱处理温度对蛋白分子的解聚或降解影响更为明显:当加碱量为4%(w_B ,下同)时,在本研究的工艺条件下,胶黏剂黏度过大,无法施胶制备刨花板;当加碱量为6%时,胶黏剂表现出最优的耐水性能,但内结合强度性能不甚理想,说明此时交联剂加量足够,但由于胶黏剂黏度较大,胶黏剂对刨花表面的渗透深度不够,影响了胶黏剂对刨花的机械咬合及吸附作用,降低了刨花板的内结合强度性能;当加碱量为8%时,所测胶黏剂性能满足国家标准要求。

表3 不同加碱量时交联改性大豆蛋白胶黏剂和刨花板的性能

Table 3 Effects of different amount of NaOH on performance of soy-based adhesive and particleboard

加碱量/%	黏度/(mPa·s)	内结合强度/MPa	吸水厚度膨胀率/%	
			2 h	24 h
4	6 100	-	-	-
6	900	0.38	1.70	2.60
8	250	0.45	2.67	7.29

注:“-”表示黏度太大,无法压制刨花板。

2.4 环氧氯丙烷(ECH)交联反应时间对大豆蛋白胶黏剂性能的影响

表4是ECH反应不同时间时交联改性大豆蛋白胶黏剂和刨花板的性能结果。随着与ECH反应时间的延长,胶黏剂的黏度增加,说明蛋白分子与ECH的交联反应程度增加。同时,在本研究所用的热压工艺条件下,当与ECH反应时间为20min时,相关刨花板的内结合强度性能及耐水性能均表现最优,继续延长与ECH发生交联反应的时间并未进一步改善刨花板的强度性能及耐水性能,说明在本研究中所选用的热压温度、压力和时间下,蛋白胶黏剂与ECH的交联反应进行较为完全。在胶黏剂制备期间,延长与ECH交联反应的时间出现胶黏剂总体性能下降可能的原因有两个:(1)胶黏剂黏度的提高;(2)ECH未反应的活性基团的减少。前者主要影响交联改性大豆蛋白胶黏剂在木材表面的分布,后者主要影响具有良好粘接性能的ECH与木材自身粘接行为的发生。考虑到本研究中所用ECH高反应活性及木材表面的化学基团种类,第1种原因可能性更大。

表4 环氧氯丙烷反应不同时间时交联改性大豆蛋白胶黏剂和刨花板的性能

Table 4 Effects of different reaction time of ECH on performance of soy-based adhesive and particleboard

ECH反应时间/min	黏度/(mPa·s)	内结合强度/MPa	吸水厚度膨胀率/%	
			2 h	24 h
20	250	0.45	2.67	7.29
40	280	0.23	7.79	11.83
60	450	0.31	7.63	9.15

2.5 豆胶与酚醛树脂(PF)的混合比例对大豆蛋白胶黏剂性能的影响

表5是豆胶与PF不同混合比例下,交联改性大豆蛋白基胶黏剂及刨花板的性能测试结果。本研究所用酚醛树脂的黏度相对较小,与豆胶混合对豆胶的黏度起稀释作用,所以PF加入越多,体系的黏度越小。在本研究范围内逐渐加入PF对刨花板的耐水性影响不大,所有刨花板试样2h吸水厚度膨胀率满足标准中室内家具要求($\leq 8.0\%$),24h吸水厚度膨胀率甚至满足标准中潮湿环境下的结构用板要求($\leq 10.0\%$),说明本研究中PF可以显著改善刨花板的耐水性,当 $m_S:m_{PF}$ 值为8:2时,耐水性已经能够达到标准,随着PF的继续加

入,耐水性变化不大,但内结合强度改进非常明显,由此说明:一定量的PF加入能显著改善豆胶刨花板的耐水性,继续加入则主要提高豆胶刨花板的机械强度。 $m_S:m_{PF}$ 值在5:5、6:4和7:3时,刨花板的内结合强度满足GB/T 4897.3—2003中干燥状态下使用的家具及室内装修用板要求(>0.40 MPa), $m_S:m_{PF}$ 值更高时大豆蛋白胶黏剂刨花板内结合强度值不能满足要求。所以, $m_S:m_{PF}$ 值为5:5、6:4和7:3时刨花板的耐水性相对其他比例是最好的,综合考虑成本等因素,以 $m_S:m_{PF}$ 值7:3为较佳,内结合强度值可以通过改善刨花板制备工艺进一步改进。

表5 豆胶和酚醛树脂的混合比例对大豆蛋白基胶黏剂和刨花板性能的影响

Table 5 Effects of the mixing ratio of $m_S:m_{PF}$ on properties of soy-based adhesive and particleboard

$m_S:m_{PF}$	施胶黏度/ (mPa·s)	内结合强度/MPa	吸水厚度膨胀率/%	
			2 h	24 h
纯S	—	—	—	—
5:5	240	0.49	2.52	6.35
6:4	250	0.45	2.67	7.29
7:3	360	0.40	2.30	7.45
8:2	420	0.25	2.68	7.30
纯PF	200	1.12	2.38	4.93

2.6 验证试验

综合前述对胶黏剂制备工艺的讨论结果,本研究在现有胶黏剂制备工艺步骤的基础上,进行了验证试验。采取的制备工艺为:碱处理时间60 min,碱处理温度45℃,加碱量8%,环氧氯丙烷交联反应时间20 min, $m_S:m_{PF}$ 值7:3。验证结果为:施胶黏度242 mPa·s,内结合强度0.49 MPa,2 h吸水厚度膨胀率2.61%,24 h吸水厚度膨胀率6.04%。胶黏剂的黏度低,可操作性较好,可以满足刨花板制备中胶黏剂的喷胶黏度要求。胶黏剂刨花板内结合强度值满足GB/T 4897.3—2003中干燥状态下使用的家具及室内装修用板要求(≥ 0.40 MPa),2 h吸水厚度膨胀率满足标准中室内家具要求($\leq 8.0\%$),24 h吸水厚度膨胀率甚至满足标准中潮湿环境下的结构用板要求($\leq 10.0\%$)。

2.7 FT-IR分析

为了探讨各改性处理对大豆蛋白胶黏剂结构的影响,本研究对各种改性处理的大豆蛋白胶黏剂进行了FT-IR分析。图1中,SF、DSF、DSF+

ECH、DSF+ECH+PF分别表示豆粉、豆粉碱降解液、环氧氯丙烷交联改性的碱降解液、环氧氯丙烷交联改性后酚醛树脂共聚改性的碱降解液。

大豆蛋白中主要含 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-CONH$ 等基团,波数在 3400 cm^{-1} 左右的宽吸收峰为N—H和O—H伸缩振动吸收峰,波数 2900 cm^{-1} 左右的是蛋白质中亚甲基的吸收峰。波数 $1250\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 为大豆蛋白红外光谱特征吸收峰谱带,酰胺I区在波数 $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$,属于酰胺键上的C=O伸缩峰;酰胺II区在波数 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$,为酰胺键上N—H弯曲振动峰和C—N伸缩振动峰的偶合峰;酰胺III区在波数 1250 cm^{-1} 左右,属于酰胺键上的C—N伸缩振动峰。波数 1390 cm^{-1} 是 $-COOH$ 的特征峰,波数 1055 cm^{-1} 为二硫键或者伯醇吸收带^[17-19]。

由图1可以看出,豆粉先后经过碱降解改性、环氧氯丙烷交联改性、PF交联改性, 1550 cm^{-1} 氨基特征峰由强到弱直至消失,说明在制胶体系中,环氧氯丙烷或者PF与蛋白质降解液的游离氨基发生了反应,伯氨基($-NH_2$)转变为仲氨基($-NH-$)甚至叔氨基。 1390 cm^{-1} 处 $COO-$ 的特征峰强度也变得很弱,说明蛋白质中的羧基与交联剂ECH或PF发生了反应, $COO-$ 转变为 $O=C-OR$ 。

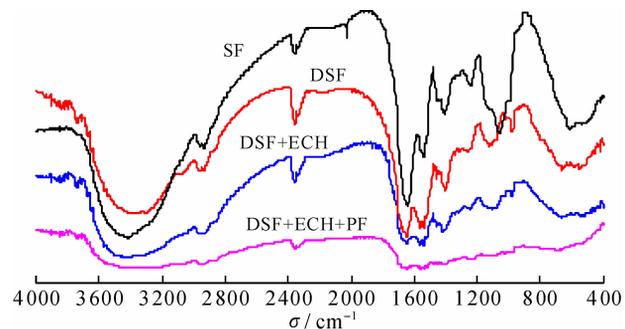


图1 大豆蛋白胶黏剂的红外谱图

Fig. 1 FT-IR of soy-based adhesives

3 结论

为改善大豆蛋白基胶黏剂刨花板的内结合强度和耐水性,本研究将碱、尿素共同作用于大豆蛋白,并通过环氧氯丙烷交联、酚醛树脂共聚改性的方法制备大豆蛋白基胶黏剂。研究表明:

(1) 碱处理时间60 min、碱处理温度45℃、

加碱量 8%、ECH 交联反应时间 20 min、 $m_S:m_{PF}$ 值为 7:3 时,大豆蛋白基胶黏剂刨花板性能较好。此时胶黏剂的黏度低,可操作性较好,可满足刨花板制备中胶黏剂的喷胶黏度要求。胶黏剂刨花板内结合强度值满足 GB/T 4897.3—2003 中干燥状态下使用的家具及室内装修用板要求 (≥ 0.40 MPa), 2 h 吸水厚度膨胀率满足标准中室内家具要求 ($\leq 8.0\%$), 24 h 吸水厚度膨胀率甚至满足标准中潮湿环境下的结构用板要求 ($\leq 10.0\%$)。

(2) 大豆蛋白先后经碱降解改性、环氧氯丙烷交联改性、PF 共聚改性后,伯氨基和 COO—特征峰由强到弱直至消失。在制胶体系中,环氧氯丙烷或者 PF 与蛋白质降解液的游离氨基、COO—发生了反应。

参考文献:

[1] 桂成胜,刘小青,吴岷,等.大豆基木材胶黏剂及其产业化应用[J].木材工业,2014,28(2):31-35.
 [2] 吴义强,李新功,左迎峰,等.农林剩余物无人造板研究进展[J].林业工程学报,2016,1(1):8-15.
 [3] 何爽爽,王新洲,董葛平,等.大豆蛋白胶黏剂用于竹柳中密度纤维板试验[J].林业科技开发,2015,29(3):59-63.
 [4] 陈燕,陈敏智,何美萍,等.改性大豆蛋白胶黏剂制造杨木胶合板热压工艺[J].林业科技开发,2014,28(4):102-105.
 [5] Lin Q J, Chen N R, Bian L P, et al. Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 34: 11-16.

[6] Fan D B, Qin T F, Chu F X. A soy flour-based adhesive reinforced by low addition of MUF resin [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2011, 25 (1-3): 323-333.
 [7] Mo X Q, Hu J, Sun X S, et al. Compression and tensile strength of low-density straw-protein particleboard [J]. Industrial Crops and Products, 2001, 14: 1-9.
 [8] Kuo M L, Stokke D. Soybean-based adhesive resins for composite products [C] //Forest Products Society. Proceedings of the Wood Adhesives, 2000: 163-165.
 [9] Yang I. Soybean-based Wood Adhesives for Structural Panels [D]. Ames; Iowa State University, 2002.
 [10] 吴志刚,雷洪,杜官本,等.刨花板用大豆蛋白基胶黏剂的研究[J].浙江农林大学学报,2016,33(1):172-176.
 [11] Lei H, Du G B, Wu Z, et al. Cross-linked soy-based wood adhesives for plywood [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2014, 50: 199-203.
 [12] Wu Z G, Lei H, Du G B. Disruption of soy-based adhesive treated by $Ca(OH)_2$ and NaOH [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013, 27 (20): 2226-2232.
 [13] 雷洪,吴志刚,杜官本.交联改性大豆蛋白胶合板的工艺及湿剪切强度研究[J].木材工业,2013,27(2):8-11.
 [14] 吴志刚,杜官本,雷洪,等.UFC和 大豆蛋白制备环保脲醛树脂[J].林业工程学报,2016,1(1):31-36.
 [15] 吴志刚,雷洪,杜官本.大豆蛋白的碱处理研究[J].林业科技开发,2012,26(5):75-78.
 [16] 顾晔.应用大豆蛋白制备耐水性木材胶黏剂[D].哈尔滨:东北林业大学,2011.
 [17] 熊磊.纺织纤维显微红外光谱技术的应用研究[D].上海:东华大学,2004.
 [18] 吴珽,房桂干,梁龙,等.近红外光谱法快速测定制浆材化学成分含量[J].林业工程学报,2016,1(2):77-81.
 [19] Liu Y, Li K C. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27(1): 59-67.

Preparation of soy protein-based adhesive for particleboard

LEI Hong¹, WU Zhi-gang^{1,2}, DU Guan-ben¹

(1. Wood Adhesives and Glued Products Key Laboratory of Yunnan, Southwest Forestry University, Kunming, 650224, China; 2. Forestry college, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Soy protein-based adhesive was produced when soy protein was treated by alkali and urea, then modified with epoxy chloropropane and copolymerized with phenol-formaldehyde resin. The result indicates that soy protein-based adhesive shows better properties when the amount of alkali was 8% in soy flour, treating time was 60 min, treating temperature was 45 °C, reaction time of epoxy chloropropane was 20 min and the amount ratio of soy flour to phenol-formaldehyde resin was 7:3. This soy-based adhesive with good operability and low viscosity can satisfy the requirements of adhesive of particleboard. The FT-IR results show that epoxy chloropropane or phenol-formaldehyde cross-linker agents might react mainly with amino and COO-groups from soy degradation solution in the soy-based adhesive, indicated by the decrease of the intensity of the two groups.

Key words: cross-linker; co-polymerization; soy protein-based adhesive; particleboard