

不同处理法制备无醛蛋白胶粘剂及其表征

刘杭忠¹,代丽萍¹,关怀民²,邱丽清^{1*}

(1.武夷学院生态与资源工程学院,福建省竹材工程技术研究中心,福建省生态产业绿色技术重点实验室,武夷山 354300;2.福建师范大学化学与材料学院,福建省高分子材料重点实验室,福州 350007)

摘要:以不同处理法制备无醛蛋白胶粘剂,探究不同处理剂、不同交联剂、蛋白质种类、不同尿素浓度及不同蛋白质与硫脲配比对无醛蛋白胶粘剂的胶接强度、热性能、耐水与耐候性及冻融稳定性的影响。采用万能材料试验机、差示扫描量热仪及旋转流变仪进行测试与表征。结果表明:选择制备无醛蛋白胶粘剂的蛋白质为乳清蛋白,处理剂中改性效果最好的是尿素溶液,浓度为 3mol/L、交联剂硫脲为 9g、木质素钠为 4.5g、乳液为 10g,且乳清蛋白与硫脲以 30:9 配比时,乳清蛋白胶粘剂的粘度适中,冻融稳定性佳,胶接强度最好,达到 1758.2MPa。另外,蛋白胶的耐水性皆良好,个别耐候性不达标。

关键词:无醛蛋白胶;胶接强度;耐水性;冻融稳定性

胶粘剂,一种可以将同种或不同固体材料表面胶接在一起的媒介物,不论日常生活中,还是高精尖技术中,它都发挥着极其重要、不可替代的作用。说到胶粘剂的种类,那也是丰富多样的,不同形式划分,类别差异很大。在这里,我们知道 20 世纪 30 年代起,高分子材料迅猛发展,多种新型和可替代钢、铁制备的产品不断涌现,其中就包括了合成胶粘剂。合成胶粘剂有很多的优点,品种多样,且胶接强度高,耐水性好^[1],但其主要成分大多是石油副产物,含有很多对人体健康有害的物质,随着人们对健康和环境的越来越重视,环保型胶粘剂呼之欲出^[2]。目前,环保型胶粘剂的类型多样,主要有利用可生物降解聚合物^[3]和蛋白质^[4~6]为主要原料两种,然后再施予适当的处理制得胶粘剂。

本文利用乳清蛋白作为主要原料研制胶粘剂,称为蛋白质胶粘剂。目前有不少研究者正投身于该胶粘剂的研制,这是一个比较热门的课题。1923 年,Johnson^[7]研制出以大豆蛋白为原料制备胶粘剂,并首次申请了大豆蛋白胶粘剂的专利。其中,本文使用的乳清蛋白和大豆蛋白,本质上都是蛋白质,且来源都很广,是一种可再生的生物质资源,所以研制上存在着密切关联。但无论是以哪种蛋白质作为主要原料,单纯的蛋白质为原料制得的胶粘剂存在着很大的缺陷,其胶接强度和耐水性皆不好。因此,添加多种辅助剂,包括处理剂、交联剂等,可以对蛋白质的结构进行变性、降解,降低大豆蛋白的黏度、提高溶解性以及增加反应活性基团数量,使制得的胶粘剂在与固体表面物(如木材、竹材等)接触时,发生极强的吸附作用,从而提高胶接强度和耐水性能^[8]。

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

乳清蛋白(Protein,WPC80),武汉秉德生物科技有限公司;大豆蛋白(Protein),武汉秉德生物科技有限公司;十二烷基磺酸钠、尿素、氢氧化钠、三聚氰胺、硫脲、乙酸,分析纯,上海国药试剂厂;木质素钠、乳

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.11.006

收稿:2019-07-01;修回:2019-09-25;

基金项目:福建省大学生创新训练项目(201810397039),福建省教育厅资助项目(JT180548);

作者简介:刘杭忠(1989-),男,硕士研究生,助教,主要从事高分子复合材料的成型与加工和可再生生物质资源的利用。
E-mail: fjnu304lab@163.com;

* 通讯联系人:邱丽清,讲师,在读博士生,主要从事生物质资源的研究与再利用和高分子材料的成型加工。E-mail: wuyi_qlq@163.com.

液,由武夷学院院士工作站(合作方厦门大学)自制提供。

1.2 实验过程

1.2.1 不同处理剂的无醛蛋白胶粘剂制备 在一定条件下,分别配制一定浓度的氢氧化钠、尿素及十二烷基磺酸钠水溶液,将 30g 乳清蛋白在搅拌下慢慢加入,升温、搅拌至其完全溶解,升温至 90℃,聚合 5h,得到不同处理剂改性的乳清蛋白。取 30g 不同处理剂改性的乳清蛋白,加入 9g 硫脲、4.5g 木质素钠、10g 乳液(乳液先用冰醋酸调节,pH=1),在 60℃下聚合 3h,具体配方见表 1。

1.2.2 不同交联剂和不同品种蛋白质的无醛蛋白胶粘剂制备 以尿素作为处理剂,制备不同种类无醛蛋白胶粘剂,其中交联剂用硫脲或三聚氰胺均为 9g、木质素钠为 4.5g、乳液为 10g(pH=1),在 60℃下聚合 3h,具体配方见表 2。

1.2.3 不同尿素浓度的无醛蛋白胶粘剂制备 配制浓度为 1mol/L、3mol/L、5mol/L 及 8mol/L 的尿素水溶液,分别将其用来处理乳清蛋白,方法同 1.2.1。取 30g 尿素溶液改性乳清蛋白,加入 9g 硫脲、4.5g 木质素钠、10g 乳液(pH=1),在 60℃下聚合 3h,具体配比见表 3。

1.2.4 不同尿素和硫脲配比的无醛蛋白胶粘剂制备 在尿素水溶液 3mol/L、木质素钠为 4.5g、乳液为 10g(pH=1)不变的条件下,改变乳清蛋白和硫脲的配比,分别为 30:9、33:6、36:3、36:9 及 45:9,在 60℃下聚合 3h 获得无醛胶粘剂,具体配方见表 4。

表 1 不同处理剂无醛蛋白胶粘剂的组成
Table 1 Components of aldehyde-free adhesive for different treating agents

序号	蛋白质种类	交联剂种类	处理剂种类	木质素钠/g	乳液/g	pH 值
A ₀	乳清蛋白	硫脲	NaOH	4.5	10	1
A ₁	乳清蛋白	硫脲	尿素	4.5	10	1
A ₂	乳清蛋白	硫脲	十二烷基磺酸钠	4.5	10	1

表 2 不同交联剂和不同品种蛋白质无醛蛋白胶粘剂的组成

Table 2 Components of aldehyde-free protein adhesive for different crosslinking agents and different kinds of proteins

序号	蛋白质种类	交联剂种类	处理剂种类	木质素钠/g	乳液/g	pH 值
A ₁	乳清蛋白	硫脲	尿素	4.5	10	1
B ₁	乳清蛋白	三聚氰胺	尿素	4.5	10	1
B ₂	大豆蛋白	硫脲	尿素	4.5	10	1

表 3 不同尿素浓度无醛蛋白胶粘剂的组成

Table 3 Components of aldehyde-free protein adhesive for different urea concentrations

序号	乳清蛋白/g	硫脲/g	尿素浓度/(mol·L ⁻¹)	木质素钠/g	乳液/g	pH 值
C ₁	30	9	1	4.5	10	1
A ₁	30	9	3	4.5	10	1
C ₂	30	9	5	4.5	10	1
C ₃	30	9	8	4.5	10	1

表 4 不同尿素和硫脲配比无醛蛋白胶粘剂的组成

Table 4 Components of aldehyde-free protein adhesive for different ratios of urea and thiourea

序号	乳清蛋白/g	硫脲/g	尿素浓度/(mol·L ⁻¹)	木质素钠/g	乳液/g	pH 值
A ₁	30	9	3	4.5	10	1
D ₁	33	6	3	4.5	10	1
D ₂	36	3	3	4.5	10	1
D ₃	36	9	3	4.5	10	1
D ₄	45	9	3	4.5	10	1

1.3 测试与表征

固化特性测试:取 5~10mg 各种胶样(自制)为样品,采用 822e 型差示扫描量热仪(DSC,瑞士 Mettler-Toledo 公司)进行 DSC 曲线测试和分析,升温速率为 10℃/min,扫描温度为 30~280℃,获得胶粘剂的固化温度;

胶接强度测试:采用双面施胶,10MPa 压力下预压 10min,接着在 130℃,14MPa 下热压 10min 制得胶合板,胶合板根据 GB/T 17657-2013 用 CMT4204 型万能材料试验机(深圳市新三思技术有限公司)进行胶接强度测试;

耐水胶与耐候胶测试:分别取各种胶粘剂粘合的胶合板放入 100℃ 的沸水中煮 4h,不开胶可作为耐水胶,100℃ 的沸水中 28h 煮-烘-煮,不开胶可作为耐候胶;

冻融稳定性测试:分别取常温胶样和-20℃ 下冷冻 48h 并放置至室温后的胶样,用 DV-III 型旋转流变仪(BROOKFIELD)测定。

2 结果与讨论

2.1 无醛蛋白胶粘剂的固化特性与胶接强度

不同条件下制备的无醛蛋白胶粘剂 DSC 曲线和胶接强度值分别见图 1 和图 2。由于乳清蛋白是一种紧密的球形结构,其多数极性基团和非极性基团都被包裹在球形颗粒内,所以一般不能将其直接作为胶粘剂使用。本实验用处理剂对蛋白质进行结构降解,破坏其不同等级的结构,释放出多种极性与非极性的反应基团,如氨基、羧基等,同时形成不同小分子量的组分,降低所配制蛋白质溶液的粘度,从而提高其与交联剂间的相互作用。当制得的蛋白胶粘剂与胶合板(如竹材、木材等)作用时,发生了充分的吸附作用,对提高胶接强度、耐水性能极其重要。从图 1(a)可知,选择尿素为处理剂和乳清蛋白时,蛋白胶粘剂出现 2 个固化峰,分别在 115.7℃ 和 192.3℃,比其它处理剂的作用温度低,显示尿素处理作用的降解效果最佳,相应地,该蛋白胶粘剂的胶接强度也最大,如图 2(a)所示。

乳清蛋白和大豆蛋白本质上都是蛋白质,结构相似,但在溶解性上乳清蛋白更胜一筹。同等条件下,制备的无醛蛋白胶粘剂的各种表征结果都显示应该选择溶解性好的乳清蛋白。在交联剂的选择上,着重考虑何种交联剂更有利于提高蛋白胶粘剂的胶接强度。从结果上看,与三聚氰胺相比,硫脲是硫代尿素,结构上和处理剂尿素相似,且存在 C=S 键,因此更有利于蛋白胶粘剂的交联作用。另外,胶接强度越大,固化时需要的固化温度往往越低,结果见图 1(b)和图 2(b)。

在尽可能提高蛋白质降解程度的基础上,保证降解蛋白质溶液有足够高的浓度也非常重要,因为其有效的固形物会直接影响到最终的胶接强度和耐水性等。经探究,用 3mol/L 尿素水溶液对乳清蛋白进行处理。原因是不同浓度的尿素水溶液对乳清蛋白进行降解时,主要是通过吸收尿素水溶液而展开不同程度的结构。一般情况下,随着处理剂浓度的提高,蛋白质结构的展开越充分,那么释放的可反应活性基团便越多,便有利于提高蛋白质胶粘剂与胶合板间的相互作用,但随着处理剂浓度的提高(>3mol/L),会存在多余的游离尿素水溶液,无形中稀释了蛋白质溶液的浓度,进而降低其胶接强度和耐水性。如图 2(c)可知尿素水溶液浓度为 3mol/L 时,胶接强度最大,为 1758.2MPa。从图 1(c)可看出,随尿素水溶液浓度的提高,蛋白胶粘剂的固化温度增加,且出现了更多数目的固化峰。我们知道,固化峰数目越多,说明蛋白胶体系的杂质越多,越不利于提升胶接强度。

固定乳清蛋白和硫脲的总质量时,增加乳清蛋白的用量后,蛋白胶粘剂的固化峰右移,胶接强度下降。这是因为在同等比例下,交联剂用量减少了,物质间发生的交联作用变弱。在尿素水溶液浓度不变的前提下,乳清蛋白和硫脲的总质量提高后,在尿素水溶液的处理下,乳清蛋白的各种结构的展开程度减弱,致使可自然释放的可反应活性基团减少。另外,蛋白质溶液的粘度却增大了,因此容易出现凝胶现象,导致蛋白胶粘剂与胶合板发生浸渍时的浸润性变差,胶接强度减弱,结果如图 1(d)和图 2(d)所示。

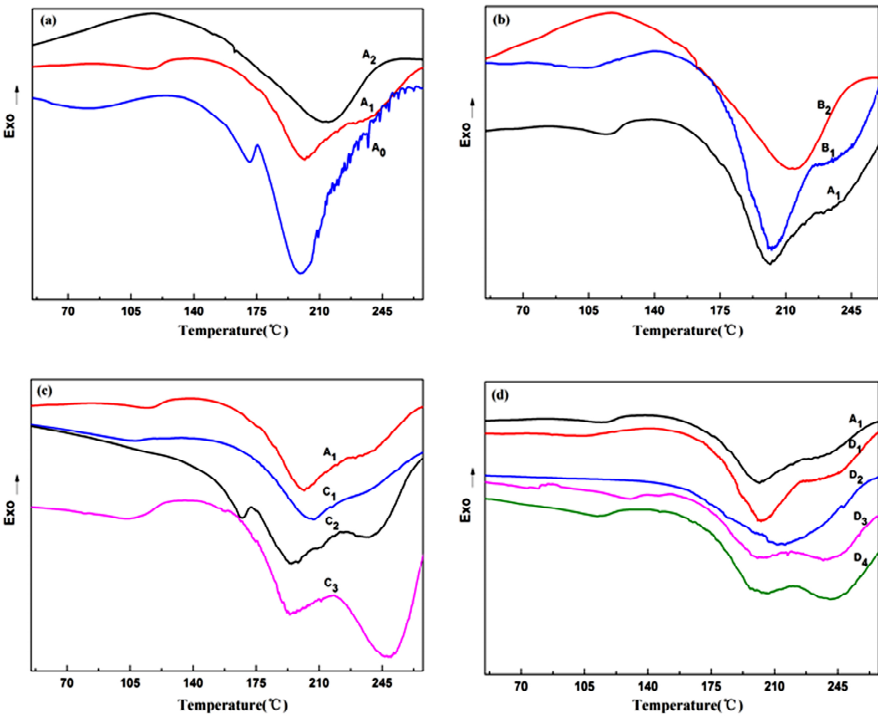


图 1 不同条件下制备的无醛蛋白胶粘剂的 DSC 曲线
Figure 1 DSC curves of aldehyde-free protein adhesive under different conditions

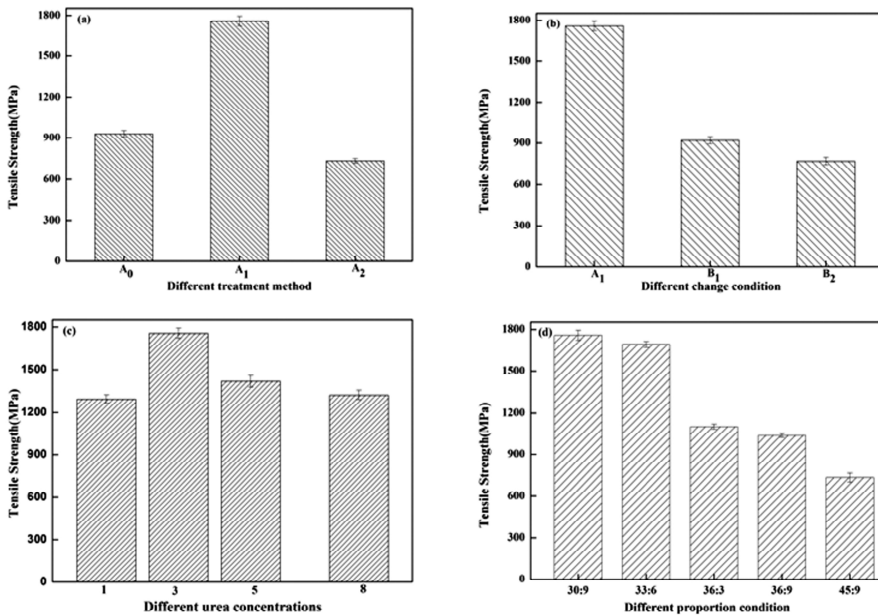


图 2 不同条件下制备的无醛蛋白胶粘剂的胶接强度柱状图
Figure 2 Histogram of the bonding strength of aldehyde-free protein adhesive under different conditions

2.2 无醛蛋白胶粘剂的耐水、耐候性能

以乳清蛋白(大豆蛋白)为基体,在不使用醛类交联剂的基础上,制备的无醛蛋白胶粘剂的品质好坏,其耐水性能是非常重要的评判标准之一。无醛蛋白胶粘剂的耐水性能主要取决于两方面,一是蛋白质在降解过

程中各种级别结构的展开程度,二是使用的交联剂及其用量。其中处理剂类型和处理剂的浓度直接影响到蛋白质的结构降解后暴露出包埋在蛋白质内部的疏水基团的释放程度,从而影响到无醛蛋白胶粘剂的耐水性,结果见表 5。从表 5 可以得出,除以氢氧化钠和十二烷基磺酸钠为处理剂时在 100℃ 的沸水中进行 28h 煮-烘-煮的实验不达标外,其它不同条件下制备的无醛蛋白胶粘剂的耐水性能良好。

表 5 不同条件下制备的无醛蛋白胶粘剂的耐水、耐候性能

Table 5 Properties of water and weather resistance of of aldehyde-free protein adhesive under different conditions												
序号	A ₀	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
1	不开	不开	不开	不开	不开	不开	不开	不开	不开	不开	不开	不开
2	开	不开	开	不开	不开	不开	不开	不开	不开	不开	不开	不开

注:序号 1 和 2 表示耐水性和耐候性测试的两个条件,分别是 100℃ 的沸水中煮 4h 和 28h 煮-烘-煮;“不开”指不开胶,“开”指开胶。

2.3 无醛蛋白胶粘剂的冻融稳定性

无醛蛋白胶粘剂经不同条件下处理后测得的的粘度数据见于表 6。结果显示,尿素处理后的无醛蛋白胶粘剂的粘度值几乎不变,经其它处理剂处理的胶粘剂经低温处理后粘度值变小,说明前者耐高低温性好,即冻融稳定性好。其它处理剂,如氢氧化钠和十二烷基磺酸钠剂,致使蛋白胶的粘度过大,直接影响了胶接的浸渍过程,结果与图 2(b)吻合。不同浓度尿素水溶液处理的结果都算良好,但综合考虑后选择尿素溶液浓度的最佳值为 3mol/L。在一定范围内,乳清蛋白用量提高,室温下的粘度值几乎不变,超过此范围,室温下的粘度值明显提高,但经低温处理后发现相对应的粘度值几乎不变,说明蛋白胶粘剂的冻融稳定性良好。

表 6 不同条件下制备的无醛蛋白胶粘剂的粘度数据

Table 6 Viscosity of aldehyde-free protein adhesive under different conditions												
序号	A ₀	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
1	2299	1399	10298	33186	28100	2250	2099	1399	1400	1499	1699	4599
2	1599	1403	3899	28275	20133	2009	2066	1346	1406	1433	1760	4679

注:序号 1 和 2 表示冻融稳定性测试的两个条件,分别是室温和-20℃下冷冻 48 h。

3 结论

本文制备了环保型-无醛蛋白质胶粘剂,该胶粘剂以蛋白质为主要原料,这是一种可再生的生物质资源,为改善纯蛋白质制备的胶粘剂的缺点,包括胶接强度不足,耐水性不够等,进行不同方面的探究。采用正交实验法,研究了影响蛋白质胶粘剂性能的各种因素,主要有蛋白质种类、处理剂种类及其浓度、交联剂及其配比等对无醛蛋白胶粘剂的胶接强度、热性能、耐水与耐候性及冻融稳定性的影响。

结果表明:蛋白质选乳清蛋白,3mol/L 的尿素溶液为处理剂,硫脲为交联剂,乳清蛋白与硫脲按 30 : 9 配比时,改性乳清蛋白胶粘剂的性能最佳,胶接强度最好,达到 1758. 2MPa,固化温度为 115. 7℃ 和 192. 3℃;除经过氢氧化钠和十二烷基磺酸钠处理的蛋白胶粘剂耐候性不佳,其它蛋白胶的耐水性均良好,冻融稳定性佳。

参考文献:

[1] Huang W N, Sun X Z. J Am Oil Chem Soc, 2000, 77(1): 101~104.
[2] Sun X Z, Bian K. J Am Oil Chem Soc, 1999, 76(8): 977~980.
[3] 陈颖, 黄英, 苗璐, 翟青霞. 中国胶粘剂, 2008, 17(11): 46~50.
[4] 高振华. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(11): 126~129.

- [5] 朱 娟, 刘 芹, 高 小 超, 雷 文. 中 国 胶 粘 剂, 2015, 24(6): 49~53.
- [6] 高 强, 张 世 锋, 李 建 章. 国 际 木 业, 2016, 9: 41~43.
- [7] Jhonson L A, Myers D J, Burden D. Inform, 1984, 3: 28~284.
- [8] Kalapathy U, Hettiarachchy N, Myers D. J Am Oil Chem, 1996, 73(8): 1063~1066.

Preparation and Characterization of Aldehyde-free Adhesives with Different Treatment Methods

LIU Hang-zhong¹, DAI Li-ping¹, GUAN Huai-min², QIU Li-qing^{1*}

(1. College of Ecology and Resources Engineering, Fujian Provincial Bamboo Engineering Technology Research Center, Fujian Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Wuyi University, Wuyishan 354300, China;
2. College of Chemistry and Material, Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: In this thesis, aldehyde-free adhesives were prepared by different treatment methods. The influence factors, including treatment agents and its concentrations, crosslinking agents, varieties of proteins and its ratios of protein and thiourea, were investigated by universal material testing machine, differential scanning calorimeter and rotary rheometer. The properties of bonding strength, thermal properties, water and weather resistance and freeze-thaw stability were explored. The results show that the best protein type is whey protein and the concentration of the best treating agent of urea solution is 3mol/L and the mass of crosslinking agent of thiourea is 9g and the mass of sodium lignin is 4.5g and the the mass of emulsion is 10g and its ratio for protein with thiourea is 30 : 9. Whey protein adhesive has moderate viscosity and good freeze-thaw stability and the best bonding strength, reaching 1758.2MPa. In addition, all the adhesives of water resistance is good, except for some poor weather resistance.

Key words: Aldehyde-free adhesive; The bonding strength; Water resistance; Freeze-thaw stability