

十二烷基硫酸钠对大豆基木材胶黏剂的改性作用

魏起华, 童玲, 陈奶荣, 林巧佳

(福建农林大学 材料工程学院, 福建 福州 350002)

摘要: 采用 $10.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的十二烷基硫酸钠 (SDS) 改性质量分数为 $250.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的大豆粉浆液, 制成 SDS 改性大豆基木材胶黏剂(SF), 运用单因素和正交试验法考察了 pH 值、反应温度和反应时间对改性 SF 胶耐水胶合强度的影响。试验结果表明, SDS 改性大豆基木材胶黏剂的最佳工艺: pH 8, 反应温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 4 h。改性后的 SF 胶 类耐水胶合强度为 0.70 MPa 。由红外光谱分析可知, SDS 改性使大豆蛋白质分子大量的非极性基团外露, 增加了蛋白质分子的疏水性, 提高了改性 SF 胶的耐水胶合强度。图 4 表 3 参 10

关键词: 林业工程; 大豆粉; 十二烷基硫酸钠; 木材胶黏剂; 耐水胶合强度

中图分类号: S781.65; TQ433.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-5692(2008)06-0772-05

Adhesive properties of a soy-based wood adhesive using sodium dodecyl sulfate

WEI Qi-hua, TONG Ling, CHEN Nai-rong, LIN Qiao-jia

(College of Material Engineering, Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou 350002, Fujian, China)

Abstract: A $10.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ concentration of sodium dodecyl sulfate (SDS) was applied to a watery soy flour paste having a mass fraction of $250.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to produce SDS-modified soy-based wood adhesives. The hydrophobic adhesive properties of these modified soy-based adhesives were tested for pH, temperature, and reaction time; an infrared spectrum analysis was also conducted. Test results showed that the optimum parameters were a pH of 8, temperature of $35 \text{ }^\circ\text{C}$, and a reaction time of 4 h. Infrared spectrum analysis showed that SDS-modification moved some inner hydrophobic side chains outward thereby increasing water resistance and hydrophobic adhesion strength. [Ch, 4 fig. 3 tab. 10 ref.]

Key words: forest engineering; soy flour; sodium dodecyl sulfate (SDS); wood adhesive; hydrophobic adhesion strength

大豆基胶黏剂作为一种环保型胶黏剂, 具有原料来源丰富, 价格低廉, 可再生等优点。在当前环保问题和胶黏剂原料来源紧缺的压力下, 重新考虑使用生物质资源制备木材胶黏剂已成了必然趋势。传统豆胶属非耐水性胶黏剂, 其干状强度可达到 1.0 MPa 以上, 但湿状胶合强度几乎为零, 主要用于胶合特殊需要的包装胶合板^[1]。目前, 中国的木质材料多用于家具制造和室内装修^[2]。为了扩大大豆基胶黏剂在木材工业领域上的应用范围, 必须对它进行改性, 着重提高其耐水性能。Dickinson^[3-4]在总结大量试验结果的基础上提出了离子型表面活性剂与蛋白质混合体系界面吸附的增溶机制: 分散在表面的蛋白质分子与水溶性的表面活性剂形成蛋白质-表面活性剂复合物, 从而使蛋白质分子以复合物的形式进入水相。此时, 表面活性剂与被吸附的蛋白质有强烈的相互作用。通过阴离子表面活性剂改性后的蛋白质三级结构得到伸展, 其内部疏水端转而向外, 从而增加其疏水性, 进而提高了改性大

收稿日期: 2007-12-24; 修回日期: 2008-04-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30671220);福建省科学技术厅资助项目(K04044)

作者简介: 魏起华, 实验师, 从事生物质资源利用研究。E-mail: fafuwqh@tom.com。通信作者: 林巧佳, 教授, 博士生导师, 从事木材科学与技术、胶黏剂等研究。E-mail: linjq208@163.com

豆蛋白胶黏剂的抗水强度。Huang 等^[5]研究采用十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)改性大豆分离蛋白(SPI)的胶合及耐水性能,对 SDS 和 SDBS 改性效果的机制也作了初步探讨。Zhong 等^[6]将 SDS 改性 SPI 胶黏剂用于胶合纤维板,讨论了 SDS 浓度、加压条件和装配时间对胶合强度的影响;并于 2003 年研究了 SDS 改性 SPI 应用于纤维板胶合时,干燥处理对黏合性能的影响^[7]。国内对大豆蛋白的改性研究起步较晚,且多数研究仅限于对大豆分离蛋白(SPI)的改性,在利用 SDS 法对大豆粉改性的研究方面尚未见相关报道。大豆粉的原料成本比大豆分离蛋白低得多。本试验采用脱脂大豆粉为原料,初步研究了 SDS 对大豆基木材胶黏剂性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

脱脂大豆粉:山东龙丰集团出品,蛋白质质量分数为 530.0 g·kg⁻¹,细度 120 目(通过率 99.5%),改性后制成的胶简称为“改性 SF 胶”。十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate 简称 SDS),氢氧化钙[Ca(OH)₂],氢氧化钠(NaOH),硅酸钠(Na₂SiO₃),均为分析纯。

单板:取自建阳胶合板厂,为马尾松 *Pinus massoniana* 材旋切单板,规格 300 mm × 300 mm × 1.2 mm,含水率 8% ~ 10%。

1.2 试验方法

1.2.1 试验安排 本研究将大豆粉比例,SDS 质量分数、成胶剂(氢氧化钙溶液、氢氧化钠溶液)和调节剂(硅酸钠)用量确定为固定水平,着重探讨了 pH、反应温度和反应时间对改性豆胶耐水胶合强度的影响。先通过单因素试验考察 3 个工艺参数,再各取 3 个水平,采用 L₉(3⁴)正交试验表安排试验。采用红外光谱分析豆胶改性前后活性基团的变化,初步探讨其改性机制。

1.2.2 SDS 改性 SF 胶的制备 将 16.8 g 的脱脂大豆粉与 50 mL 10.0 g·kg⁻¹的 SDS 溶液混合,调成大豆粉浆液(质量分数约为 250.0 g·kg⁻¹),用 200 g·kg⁻¹的氢氧化钠溶液调整到规定的 pH 值,在一定温度下搅拌反应一段时间。之后,每隔 1 min 依次加入 200 g·kg⁻¹氢氧化钙溶液 3 g,300 g·kg⁻¹氢氧化钠溶液 3 g,370 g·kg⁻¹硅酸钠 4 g,搅拌 5 ~ 10 min 即可。在整个反应过程中控制搅拌速度为 60 ~ 80 r·min⁻¹,防止胶液大量起泡。

1.2.3 胶合板制备 制成的胶黏剂用于压制 3 层胶合板,以评价胶黏剂的胶合强度。压板工艺为:单位压力 1.4 MPa,温度 135 °C,时间 1 min·mm⁻¹。

1.2.4 胶合板强度检验 试件的制作按国家标准 GB/T 9846.7-2004 进行,测试方法按国家标准 GB/T 17657-1999 中 4.15 规定的 I 类胶合板快速检测方法进行,即试件放在(63 ± 3) °C 热水中浸泡 1 h,取出后经微机电子万能力学试验机测试,测得的结果乘以系数 0.82 作为试件的胶合强度值。

1.2.5 红外光谱分析 仪器:Fourier 尼高力 360 智能型(美国)。方法:液体试样经冷冻干燥,制成粉末状,取样经溴化钾(KBr)压片后扫描。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

在改性过程中,pH 值、反应温度和反应时间对 SDS 改性大豆蛋白的疏水效果均有不同程度的影响,疏水性的提高是各工艺参数协同作用的结果。

2.1.1 pH 对 SDS 改性大豆基胶黏剂耐水胶合强度的影响 采用不同的 pH 所得到的 SDS 改性大豆基胶黏剂的耐水胶合强度见图 1。从图 1 中可以看出,随着 pH 值的升高,SF 胶的耐水胶合强度的变化趋势为先增后减,当 pH 8 时,耐水胶合强度达最大值 0.70 MPa。由于蛋白质含有羧基和氨基,所以蛋白质对 pH 较敏感,且 pH 与蛋白质的等电点有关,因此,pH 决定了蛋白质的有效电荷及对离子表面活性剂的吸引能力^[9]。当溶液体系呈现弱碱性时,增加了大豆蛋白表面的净负电荷,增强 SDS 与大豆蛋白之间的静电吸引。对阴离子表面活性剂,随 pH 增加,需要更高的浓度才能与蛋白质结合。本试验得出:在 SDS 质量分数为所选特定值 10.0 g·kg⁻¹,pH 8 时,SDS 与大豆蛋白能最有效地结合。

2.1.2 反应温度对 SDS 改性大豆基胶黏剂耐水胶合强度的影响 在不同的反应温度条件下, SDS 改性大豆基胶黏剂所得到的耐水胶合强度见图 2。从图 2 中可看出, 胶合强度值随着温度的升高先增后减, 当温度为 35 °C 时, 耐水胶合强度达最大值 0.65 MPa。温度对蛋白质-表面活性剂的结合有多重影响。首先, 温度升高能影响协同结合作用及静电相互作用。温度过低, 不利于分子产生热运动, 让更多的蛋白质分子溶于水, 更加充分地 与 SDS 发生相互作用。另一方面, 温度对大豆基胶黏剂黏度的影响十分复杂。在蛋白质变性前, 黏度随温度的升高而减小^[8], 当温度从 40 °C 升高到 65 °C, 胶液黏度逐渐减小, 且当加热高于 60 °C 时, 蛋白质失去其球状构型, 开始凝沉, 因此, 对 SF 胶的耐水强度产生不利的影响。

2.1.3 反应时间对 SDS 改性大豆基胶黏剂耐水胶合强度的影响 图 3 表达了采用不同的反应时间所

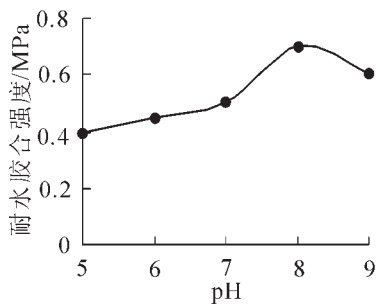


图 1 pH 值对 SDS 改性 SF 胶耐水胶合强度的影响 (4 h, 35 °C)

Figure 1 Effects of pH value on hydrophobic strength (4 h, 35 °C)

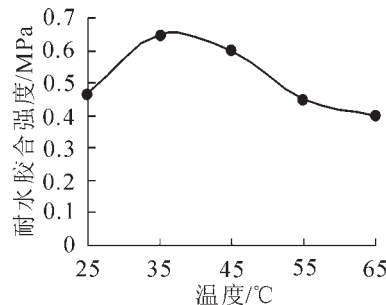


图 2 温度对 SDS 改性 SF 胶耐水强度的影响 (pH 6, 3 h)

Figure 2 Effects of temperature on hydrophobic strength (pH 6, 3 h)

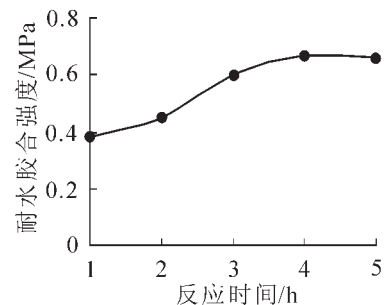


图 3 时间对 SDS 改性 SF 胶耐水胶合强度的影响 (pH 7, 35 °C)

Figure 3 Effects of time on hydrophobic strength (pH 7, 35 °C)

得到的 SDS 改性大豆基胶黏剂的耐水胶合强度。由图 3 见, 大豆基胶黏剂的耐水胶合强度随着反应时间的延长呈现出逐步上升的趋势, 反应 4 h 后, 耐水胶合强度无明显变化。Huang 等^[3]在研究采用 SDS 和十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 改性大豆分离蛋白的胶合耐水特性时, 所选取的反应时间为 6 h。从本试验结果看, 虽反应时间不需那么长, 但也表明足够长的反应时间有利于 SDS 与蛋白质分子更加充分地结合, 使大豆蛋白分子的疏水端基转而朝外, 提高其疏水性。

2.2 正交试验

根据以上单因素试验结果, 进行 $L_9(3^4)$ 正交试验, 各因素水平的安排如表 1 所示。将所制备的豆胶用于压制胶合板和检测其胶合强度, 热压工艺和检测方法同上。试验结果和极差分析见表 2, 方差分析见表 3。

方差分析结果表明, 反应温度对改性 SF 胶耐水胶合强度的影响最显著, pH 值的影响次之。极差分析结果得出的最佳工艺参数为: pH 8, 反应温度 35 °C, 反应时间 5 h。结合单因素试验结果分析, 反应时间为 4 h 和 5 h 所制得的改性 SF 胶耐水胶合强度数值相当, 正交试验的方差分析也显示反应时间对胶合强度的影响不大, 而缩短反应时间可提高生产效率, 降低生产成本。因此, 综合两者试验得出最佳工艺参数为: pH 8, 反应温度 35 °C, 反应时间 4 h。以此条件进行验证试验, 得到 SDS 改性 SF 胶的耐水胶合强度值为 0.70 MPa (10 个试件的平均值)。

2.3 红外光谱分析

对脱脂大豆粉原样和 SDS 改性的 SF 胶进行红外光谱分析, 获得红外吸收光谱图见图 4。

图 4-a 是脱脂大豆粉原材料的红外光谱图。波数 1 647.83 cm^{-1} 处是 C=O 伸缩峰 (酰胺谱带 I), 1 533.43 cm^{-1} 为 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的偶合峰 (酰胺谱带 II), 3 381.01 cm^{-1} 主要是 O—H 和 N—H 峰, 1 390.83 cm^{-1} 是 COO⁻ 的特征峰, 1 053.19 cm^{-1} 为伯醇吸收带^[9]。在大豆中主

要含有—OH，—NH₂，—COOH 等活性基团，红外光谱上显示具有大豆的特征吸收峰。

图 4-b 是经 SDS 改性处理的 SF 胶的红外光谱图。与图 4-a 对比，3 400 cm⁻¹ 附近的特征峰由大的宽峰转变为较尖的峰形，说明 O—H 和 N—H 减少，亲水性减弱，可能是由于 SDS 的作用，使大豆蛋白质分子大量的非极性基团外露所致。SDS 的分散作用影响了蛋白质的三四级结构，结构域与结构域之间的松散连接被破坏，使蛋白质分子量降低，表现为黏度从 2 000 mPa·s 降到 1 620 mPa·s，一定范围内的分子量，对胶合强度是有利的；SDS 的硫酸酯基在 1 250 ~ 1 220，1 075，1 100 和 834 cm⁻¹ 处有特征吸收，此外还有长链的特征吸收，即亚甲基在 722 cm⁻¹ 的变形振动^[10]。由于在改性试验中 SDS 添加量极小，比例仅为 1%，此比例子仪器无法检测，因此在 SDS 改性处理的 SF 胶红外光谱图上观察不到 SDS 硫酸酯基的特征吸收。

3 结论

采用 10.0 g·kg⁻¹ 的十二烷基硫酸钠(SDS)改性大豆基木材胶黏剂(SF 胶)，通过单因素试验和正交试验得出最佳工艺参数为：pH 8，反应温度 35 ℃，反应时间 4 h。在此条件下制备的改性 SF 胶用于压制胶合板，平均耐水胶合强度为 0.70 MPa，达到或基本接近 类胶的水平。

对比脱脂大豆粉原样和 SDS 改性的 SF 胶的红外光谱图可以看出，SDS 改性处理的 SF 胶在

表 1 正交试验因素水平安排表

Table 1 Arrange of levels and factors of orthogonal experiment

水平/因素	A	B	C	D
	pH	时间/h	温度/℃	误差
1	9	4	25	
2	8	5	45	
3	7	3	35	

表 3 耐水胶合强度方差分析

Table 3 The variance analysis of hydrophobic strength

方差来源	离差平方和	自由度	均方	均方比	显著性
pH	0.022 2	2	0.011 1	4.38	
时间	0.004 9	2	0.002 4	0.96	
温度	0.050 9	2	0.025 4	10.04	*
误差列	0.005 1	2	0.002 5	1.00	
总和	0.083 0	8	0.041 5		

说明：F₀₁(2, 2)=9，* 表示 0.10 水平下显著。

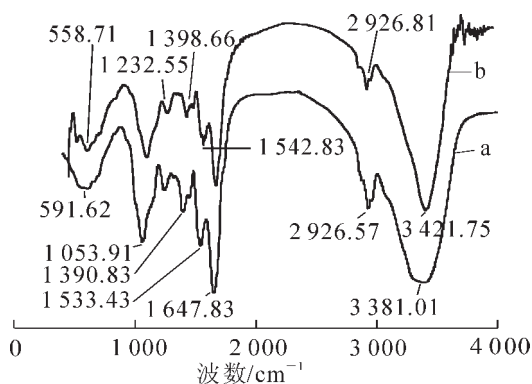


图 4 豆粉原样与 SDS 改性 SF 胶的红外光谱图

Figure 4 IR spectrum chart of soy flour and the modified SF adhesive

表 2 SDS 改性 SF 胶正交试验结果与极差分析

Table 2 Program and result of the orthogonal experiment

试验号	A	B	C	D	耐水胶合强度/MPa
	pH 值	时间/h	温度/℃	误差列	
1	1 (9)	1 (4)	1 (25)	1	0.40
2	1	2 (5)	2 (45)	2	0.42
3	1	3 (3)	3 (35)	3	0.49
4	2 (8)	1	2	3	0.50
5	2	2	3	1	0.71
6	2	3	1	2	0.43
7	3 (7)	1	3	2	0.63
8	3	2	1	3	0.47
9	3	3	2	1	0.51
K1	0.44	0.51	0.43	0.54	
K2	0.55	0.54	0.48	0.49	
K3	0.54	0.48	0.61	0.49	
极差	0.11	0.06	0.18	0.05	
较优水平	A2	B2	C3		

说明：胶合强度为 10 个试件的平均值。

3 400 cm⁻¹ 附近的特征峰由改性前大的宽峰转变为较尖的峰形，可能是由于 SDS 的作用，使大豆蛋白质分子大量的非极性基团外露，提高了蛋白质分子的疏水性。

参考文献：

[1] 刘启明. 木工胶黏剂 [M]. 北京：中国林业出版社，2005：132 - 134.

- [2] 顾继友. 木材加工胶黏剂与胶接技术[C]// 中国林学会木材工业分会. 中国林学会木材工业分会论文集(28). 北京: 中国林学会木材工业分会, 2006: 19 - 26.
- [3] DICKINSON E. Adsorbed protein layers at fluid interfaces: interactions, structure and surface rheology [J]. *Colloids Surf B*, 1999, **15**: 161 - 176.
- [4] DICKINSON E. Proteins at interfaces and in emulsions: stability, rheology and interactions [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1998, **94** (12): 1 657 - 1 669.
- [5] HUANG W M, SUN X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate[J]. *JAACS*, 2000, **77** (7): 705 - 708.
- [6] ZHONG Z K, SUN X Z, FANG X H, *et al.* Adhesion strength of sodium dodecyl sulfate-modified soy protein to fiberboard[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2001, **15** (12): 1 417 - 1 427.
- [7] ZHONG Z K, SUN X Z, WANG D H, *et al.* Wet strength and water resistance of modified soy protein adhesives and effects of drying treatment[J]. *J Polym Environ*, 2003, **11** (4): 137 - 144.
- [8] 叶楚平, 李陵岚, 王念贵. 天然胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 357 - 358.
- [9] 孟令芝, 龚淑玲, 何永柄. 有机波谱分析[M]. 2 版. 武汉: 武汉大学出版社, 2003: 213 - 233.
- [10] 王文波, 刘玉芬, 申书昌. 表面活性剂实用仪器分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 68 - 77.



浙江林学院又获 14 项国家自然科学基金资助项目

从 2008 年度国家自然科学基金项目评审结果获悉, 2008 年浙江林学院获得国家自然科学基金资助项目 14 项, 其中面上项目 9 项, 青年科学基金项目 5 项, 资助经费达 323 万元, 立项数比去年增加 40%, 经费增长 36.8%。项目涵盖了生命科学部、化学科学部、数学物理科学部、地球科学部等领域的基础研究, 资助领域从单一学部向多学科科学部拓展, 实现了化学学科、数学学科等基础研究项目的重大突破, 充分反映了学校整体基础研究水平提升, 必将进一步增强学校自主创新能力。

罗锡平