

刨花板用大豆蛋白基胶黏剂的研究

吴志刚^{1,2}, 雷洪¹, 杜官本^{1,2}, 王辉¹, 席雪冬¹, 曹明¹, 沈高丽¹, 熊文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, 云南 昆明 650224; 2. 北京林业大学 材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 为了提高刨花板用大豆 *Glycine max* 蛋白基胶黏剂的内结合强度和耐水性, 在碱、尿素共同作用的大豆蛋白与酚醛树脂共聚 (SPF) 反应的基础之上, 研究了在共聚之前经过交联的 SPF 与未经过交联的 SPF 对刨花板力学性能和吸水厚度膨胀率的影响。结果表明: ①共聚之前经过交联的 SPF 胶黏剂刨花板 24 h 吸水厚度膨胀率满足国家标准 GB/T 4897.3-2003 中潮湿环境下的结构用板要求 ($\leq 10.0\%$)。其中, 酚醛预聚液作为交联剂, 刨花板内结合强度值满足标准中干燥状态下使用的家具及室内装修用板要求 (≥ 0.40 MPa)。②傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析表明, 交联剂主要与豆胶的伯胺反应, 通过加成反应接到大豆蛋白分子链上。③差示扫描量热法 (DSC) 分析表明, 交联剂与豆胶有比较明显的交联固化峰, 交联反应比较理想。图 2 表 1 参 9

关键词: 木材科学与技术; 刨花板; 豆胶; 交联剂

中图分类号: S718.65

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2016)01-0172-05

Particle board with soy protein-based adhesives

WU Zhigang^{1,2}, LEI Hong¹, DU Guanben^{1,2}, WANG Hui¹, XI Xuedong¹, CAO Ming¹,
SHEN Gaoli¹, XIONG Wen¹

(1. Wood Adhesives and Glued Products Key Laboratory of Yunnan Province, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China; 2. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: To improve the internal bonding strength and water resistance of particle board using a soy protein-based adhesive, soy protein was treated with alkali and urea; then phenol formaldehyde resin was added to produce a soy protein-based adhesive (SPF). The SPF adhesive was added to the particle board with and without a cross-linker and followed by copolymerization to study its mechanical properties and thickness swelling rate of water absorption. Analysis included Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Results indicated that adding the SPF adhesive with the cross-linker before copolymerization had better water resistance, which met the GB/T 9846.3-2004 standard for particle board structures in a humid environment ($\leq 10.0\%$). With preshrinking phenol formaldehyde as a cross-linker, the internal bonding strength of the particle board met the standards used in furniture and interior decoration requirements (≥ 0.40 MPa). The FT-IR and DSC results showed that the cross-linker agent mainly reacted with primary amine. DSC results also showed a strong reaction between the cross-linker and the protein. It inferred that adding cross-linker before the copolymerization was very important, which could improve the internal cohesion of soy protein-based adhesive. [Ch, 2 fig. 1 tab. 9 ref.]

收稿日期: 2015-03-05; 修回日期: 2015-06-23

基金项目: 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); 国家林业公益性行业科研专项(201304505); “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD24B03)

作者简介: 吴志刚, 博士研究生, 从事木质复合材料与木材胶黏剂等研究。E-mail: 1002469654@qq.com。通信作者: 雷洪, 副教授, 博士, 从事木质复合材料与木材胶黏剂等研究。E-mail: honeyray2006@hotmail.com

Key words: wood science and technology; particle board; soy protein-based adhesive; cross-linker

蛋白胶黏剂是古老的胶种之一，主要用在胶合板上，有关刨花板用大豆 *Glycine max* 蛋白胶黏剂的研究则较少。大豆蛋白胶黏剂应用于刨花板，需重点解决胶黏剂的黏度问题。降低大豆蛋白胶黏剂的黏度的方法有很多种，如酸碱降解、加热、盐、表面活性剂等处理方法，主要作用在于破坏大豆蛋白质的高级结构、分子间的二硫键及氢键。Mo 等^[1]利用多种改性方式即氢氧化钠、尿素和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)共同改性大豆蛋白，并利用其制备了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。KUO 等^[2]和 YANG^[3]在制备能喷胶的大豆蛋白胶黏剂方面的研究表明，利用 70%的碱降解豆粉及 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加拿大标准协会(CSA)标准的定向刨花板。近期，Li 等^[4]开发出具有较好耐水性能和强度性能的交联改性大豆蛋白胶黏剂，但与交联剂混合后的大豆蛋白胶黏剂同样存在黏度大、不易施胶的问题，为此，该研究团队采取了一种新的施胶工艺，即将大豆蛋白胶黏剂与交联剂分别施加，并成功制备得到大豆蛋白胶黏剂基刨花板。上述 2 种刨花板用大豆蛋白胶黏剂均存在交联剂加量较大问题。为了进一步降低交联剂的使用量、降低大豆蛋白胶黏剂生产成本、保证大豆蛋白胶黏剂的环保生物性，本研究在碱、尿素的共同作用大豆蛋白与酚醛树脂共聚(SPF)基础之上^[5-7]，研究了在共聚之前经过交联的 SPF 与未经过交联的 SPF 对刨花板力学性能和吸水厚度膨胀率的影响。优选出较佳的改性方法，借助傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析和差示扫描量热法(DSC)对改性大豆蛋白基胶黏剂的结构特点和热性能展开研究，期望为大豆蛋白基胶黏剂刨花板的制备提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

脱脂大豆粉(200 目，蛋白质质量分数为 53.4%)，购自山东御馨豆业蛋白有限公司；苯酚，分析纯；甲醛，质量分数为 37.0%，国药集团化学试剂有限公司，分析纯；杂木刨花：含水率 5.0%，购自云南省新飞林人造板有限公司；环氧氯丙烷(ECH)，化学纯；其他的化学试剂如氢氧化钠(NaOH)和尿素等均为分析纯。

1.2 大豆蛋白的预处理

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 320.0 g 水，启动机械搅拌棒搅拌，加入 80.0 g 脱脂大豆粉，升温至 45 °C 后，加入 21.3 g 一定质量浓度的氢氧化钠溶液，反应 30 min 后，加入 20.0 g 一定质量浓度的尿素溶液，搅拌 20 min，冷却放料，得到初始的大豆蛋白胶(S)，固含量为 20%。

1.3 酚醛树脂的制备

成熟酚醛树脂 PF₁ 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先后加入苯酚、水和甲醛，搅拌升温至 85~90 °C，15 min 后加入一定量的氢氧化钠溶液，反应 15 min 后，再加入一定量氢氧化钠溶液，达到要求终点后，迅速降温，冷却放料得到酚醛树脂。其中：摩尔比 $n(\text{甲醛}):n(\text{苯酚}):n(\text{氢氧化钠})=2.4:1.0:0.1$ 。

酚醛树脂预聚液 PF₀ 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先后加入苯酚、甲醛和氢氧化钠溶液，升温至 65 °C 预聚 20 min，迅速降温，冷却放料备用。其中：摩尔比 $n(\text{甲醛}):n(\text{苯酚}):n(\text{氢氧化钠})=2.1:1.0:0.1$ 。

1.4 刨花板用大豆蛋白基胶黏剂的制备

配方 1：150.0 g 的大豆蛋白胶与一定比例的 PF₁ 简单共混后，搅拌一段时间后，再施胶。

配方 2：150.0 g 的大豆蛋白胶与少量的酚醛预缩液 PF₀ 在 90 °C 反应 10 min，降温至 65 °C，再加入一定比例的 PF₁，反应 20 min，冷却放料。

配方 3：150.0 g 的大豆蛋白胶与少量的 PF₁ 在 90 °C 反应 10 min，降温至 65 °C，再加入一定比例的 PF₁，反应 20 min，冷却放料。

配方4: 150.0 g 的大豆蛋白胶, 迅速升温至 45 °C, 加入 0.5 mL 环氧氯丙烷 ECH 反应 20 min, 再加入一定比例的 PF₁, 反应 20 min, 冷却放料。

以上配方中, $m(\text{大豆蛋白胶}):m(\text{PF})$ 均为 6:4。

1.5 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 250 mm × 250 mm × 10 mm, 以喷胶方式施胶, 施胶量为 10%。采用热压温度为 180 °C, 热压时间为 9 min, 热压压力为 1.6 MPa 的工艺制备板材并砂光处理表面, 测量其干状内结合强度、2 h 和 24 h 吸水厚度膨胀率, 测量方法参见 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》。

1.6 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

仪器: 美国瓦里安傅立叶变换红外光谱仪 Varian 1000。测试条件: 溴化钾(KBr)压片法, 扫描范围 400~4 000 cm⁻¹。扫描次数: 32 次。

1.7 差示扫描量热(DSC)分析

样品准备: 将需要测试的样品, 先冷冻干燥 24 h, 再进行测试。测定仪器: Perkirr Elmer DSC, 德国 NETZSCH。分析软件: PYRISTM Version 4.0。测试条件: 氮气保护, 测试温度范围 30~190 °C, 升温速率 10 K·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 不同大豆蛋白基胶黏剂配方对刨花板性能的影响

表 1 是 $m(\text{大豆蛋白胶 S}):m(\text{酚醛树脂 PF})$ 为 6:4 时, 不同交联剂对大豆蛋白基胶黏剂刨花板性能的影响。

表 1 不同大豆蛋白胶黏剂对刨花板性能影响

Table 1 Effects of modified methods on performance of soy-based adhesive and particle board

胶黏剂	黏度/ mPa·s	内结合强度/MPa	2 h 吸水厚度膨胀率/%	24 h 吸水厚度膨胀率/%
①	700	0.31(0.04)	8.68	14.22
②	400	0.49(0.05)	1.80	6.96
③	1 900	0.11(0.04)	12.46	18.98
④	360	0.36(0.07)	2.13	3.48

本研究制备胶黏剂的配方中, 配方③胶黏剂黏度相对较高, 刨花板制备中胶黏剂的喷胶受影响, 从而导致施胶不均匀, 压制的刨花板各项性能相对较差。主要是因为 PF₁ 的分子量可能已经相对较大, 作为豆胶的交联剂时, 与豆胶中的活性基团反应会过度增加豆胶的黏度, 最终影响刨花板胶黏剂的施胶, 因此, 大分子 PF₁ 不是豆胶理想的交联剂。其他的大豆蛋白胶黏剂配方黏度都较低, 可以满足刨花板制备中胶黏剂的喷胶黏度要求。本研究中大豆蛋白胶黏剂黏度的降低主要通过碱、尿素的共同作用实现。碱的作用在于破坏大豆蛋白的 2, 3, 4 级结构, 同时, 使豆粉中的蛋白分子及其他碳水化合物适度降解; 尿素容易扩散到球蛋白的结构内部, 破坏多肽链之间借以稳定空间结构的主力氢键。一定的热量使碱、尿素的作用进行更为快速。

大豆蛋白基胶黏剂改性方法不同, 刨花板内结合强度性能和耐水性能差别明显。表 1 中仅配方②胶黏剂刨花板内结合强度值满足 GB/T 4897.3-2003《在干燥状态下使用的家具及室内装修用板要求》中干燥状态下使用的家具及室内装修用板要求(≥0.40 MPa), 配方①和配方④胶黏剂刨花板内结合强度值满足干燥状态下使用的普通用板要求(≥0.28 MPa)。配方②和配方④胶黏剂刨花板 2 h 吸水厚度膨胀率满足标准中室内家具要求(≤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(≤10.0%), 配方①胶黏剂刨花板 24 h 吸水厚度膨胀率甚至满足标准中干燥状态下使用的结构用板要求(≤16.0%)。配方②和配方④胶黏剂刨花板所表现的较好的性能, 说明本研究中通过小分子交联剂与豆胶反应, 再与成熟 PF₁ 混合制备的胶黏剂耐水性能提高非常明显。可能是因为, 小分子交联剂可以跟降解的大豆蛋白活性基团反应, 又不过度引起黏度的上升。

由此说明，单纯的豆胶与成熟的酚醛树脂共混制备的胶黏剂刨花板可以满足干燥状态下使用的普通用板的要求。通过交联剂与豆胶反应，再与成熟的酚醛树脂混合制备的胶黏剂刨花板可以满足室内家具甚至潮湿状态结构用板的要求。配方②和配方④结果的不同，说明可以通过优选小分子交联剂，改进刨花板制备工艺，进一步提高大豆蛋白基胶黏剂刨花板的性能。

2.2 FT-IR 分析

大豆蛋白中主要含有 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{COOH}$ 等活性基团。波长在 $1\ 250\sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 为大豆蛋白红外光谱特征吸收峰谱带。大豆蛋白具有明显的特征吸收峰， $1\ 600\sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 是酰胺 I 区，属于酰胺键上的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩峰， $1\ 500\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 是酰胺 II 区，为酰胺键上 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动峰或 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰， $1\ 390\ \text{cm}^{-1}$ 是 COO^- 的特征峰， $1\ 055\ \text{cm}^{-1}$ 为伯醇吸收带^[8]。

图 1 中，a 为碱处理的大豆蛋白；b 为在碱处理的基础上，环氧氯丙烷(ECH)交联改性的大豆蛋白基胶黏剂；c 为在碱处理的基础上，先经酚醛树脂预缩液 PF_0 交联后，再与成熟酚醛树脂 PF_1 共聚的大豆蛋白基胶黏剂；d 为在碱降解的基础上，先经 ECH 交联，再与成熟酚醛树脂 PF_1 共聚的大豆蛋白基胶黏剂。

由图 1 可以看出：碱处理的大豆蛋白(a)具有很明显的大豆蛋白特征峰，经 ECH 交联改性(b)，再与 PF_1 共聚(d)；或者经 PF_0 交联，再与 PF_1 共聚(c)。 $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 氨基特征峰由强到弱直至消失，说明在制胶体系中，交联剂 ECH 或 PF_0 与蛋白质降解液的游离氨基发生了反应，伯氨基($-\text{NH}_2$)转变为仲氨基($-\text{NH}-$)，甚至叔氨基。 $1\ 390\ \text{cm}^{-1}$ 是 COO^- 的特征峰强度也变得很弱， COO^- 转变为 $\text{O}=\text{C}-\text{OR}$ 。其中，ECH 交联改性，再与 PF_1 共聚后，胶黏剂体系 $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 氨基特征峰消失的更彻底，这与 ECH 高反应活性密切相关。由此说明，交联剂 ECH 或 PF_0 都可以通过加成反应接到大豆蛋白分子链上。

2.3 DSC 分析

图 2 中，a 为碱降解的大豆蛋白；b 为在碱降解基础上，酚醛预缩液 PF_0 交联改性的大豆蛋白；c 为在碱降解的基础上，先经 ECH 交联后，在与成熟酚醛树脂 PF_1 共聚的大豆蛋白；d 为在碱降解的基础上，单纯经 ECH 交联的大豆蛋白。

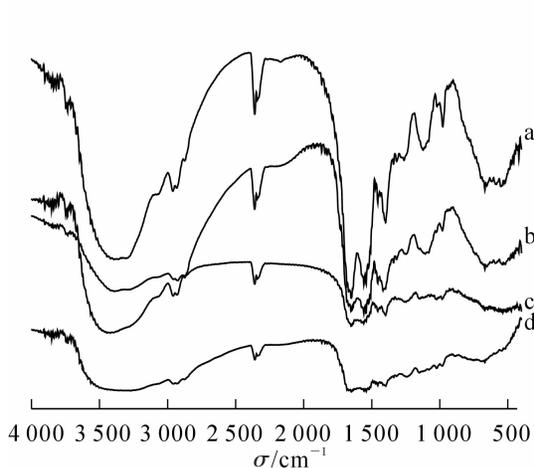


图 1 大豆蛋白胶黏剂的红外曲线

Figure 1 FTIR of soy-based adhesives

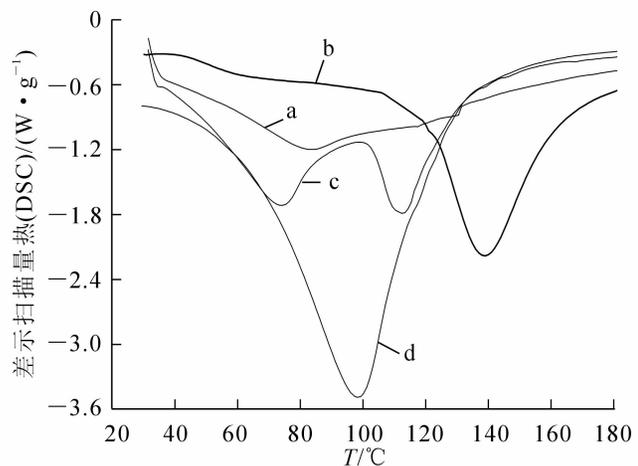


图 2 大豆蛋白胶黏剂 DSC 曲线

Figure 2 DSC curves of soy-based adhesives

由图 2 可知：经强碱降解的大豆蛋白胶黏剂(a)DSC 曲线在低温区 $75\ ^\circ\text{C}$ 左右出现一个微弱的蛋白质变性峰，这与蛋白质内部的二硫键断裂有关^[9]。在高温区没有明显的放热峰，这是因为碱降解产物在高温下本身没有明显的化学反应。经 ECH 交联改性(d)，在 $100\ ^\circ\text{C}$ 左右出现非常大的固化放热峰。 PF_0 交联改性的大豆蛋白(b)，在 $140\ ^\circ\text{C}$ 左右出现明显的固化放热峰。经 ECH 交联，再与 PF_1 共聚(c)，在 $115\ ^\circ\text{C}$ 出现明显的固化放热峰。由此说明，相关交联剂跟豆胶的交联反应比较理想。固化峰值温度的不同，说明固化反应所需的活化能不一样。交联剂 ECH 改性大豆蛋白基胶黏剂的固化温度较 PF_0 低，这与 ECH 和豆胶反应时温和的条件，高反应活性是相印证的。

3 结论

本研究在碱、尿素的共同作用大豆蛋白与酚醛树脂共聚(SPF)基础之上,研究了在共聚之前经过交联的SPF与未经过交联的SPF对刨花板力学性能和吸水厚度膨胀率的影响。研究表明:①共聚之前经过交联的SPF胶黏剂刨花板24 h吸水厚度膨胀率满足GB/T 4897.3-2003《在干燥状态下使用的家具及室内装修用板要求》中潮湿环境下的结构用板要求($\leq 10.0\%$)。其中,酚醛预聚液作为交联剂,刨花板内结合强度值满足标准中干燥状态下使用的家具及室内装修用板要求(≥ 0.40 MPa)。②FT-IR分析表明,碱处理的大豆蛋白具有很明显的大豆蛋白特征峰,经ECH交联改性,再与PF₁共聚;或者经PF₀交联,再与PF₁共聚。1 550 cm⁻¹氨基特征峰由强到弱直至消失。其中,ECH交联改性,再与PF₁共聚后,胶黏剂体系1 550 cm⁻¹氨基特征峰消失的更彻底,这与ECH高反应活性密切相关。由此说明,交联剂ECH或PF₀都可以通过加成反应接到大豆蛋白分子链上。③DSC分析表明:交联剂PF₀和ECH跟豆胶的交联反应都比较理想,并且两者与豆胶的固化反应所需的活化能不一样。

4 参考文献

- [1] MO Xiaoqun, HU Jie, SUN X S, *et al.* Compression and tensile strength of low-density straw-protein particleboard [J]. *Ind Crops Prod*, 2001, **14**(1): 1 - 9.
- [2] KUO M L, STOKKE D. *Soybean-based adhesive resins for composite products* [C]//Wood Adhesives 2000. Madison: Forest Products Society, 2000: 163 - 165.
- [3] YANG I. *Soybean-Based Wood Adhesives for Structural Panels* [M]. Iowa: Iowa State University, 2002.
- [4] LAPYOTE P, LI Kaichang. A new method of making particleboard with a formaldehyde-free soy-based adhesive [J]. *Comp Part A Appl Sci Manuf*, 2010, **41**(10): 1447 - 1453.
- [5] LEI Hong, DU Guanben, WU Zhigang, *et al.* Cross-linked soy-based wood adhesives for plywood [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2014, **50**: 199 - 203.
- [6] WU Zhigang, LEI Hong, DU Guanben. Disruption of soy-based adhesive treated by Ca(OH)₂ and NaOH [J]. *J Adhes Sci Technol*, 2013, **27**(20): 2226 - 2232.
- [7] 雷洪, 吴志刚, 杜官本. 交联改性大豆蛋白胶胶合板的工艺及湿剪切强度研究[J]. 木材工业, 2013, **27**(2): 8 - 11.
LEI Hong, WU Zhigang, DU Guanben. Effect of selected manufacturing parameters on wet shear strength of plywood made with modified soy-based adhesive [J]. *China Wood Ind*, 2013, **27**(2): 8 - 11.
- [8] LIU Yuan, LI Kaichang. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2007, **27**(1): 59 - 67.
- [9] 汪立君, 李里特, 张晓峰, 等. 利用DSC对大豆蛋白质热变性的研究[J]. 中国农业大学学报, 2001, **6**(6): 93 - 96.
WANG Lijun, LI Lite, ZHANG Xiaofeng, *et al.* Study on soybean protein heating denaturation by DSC [J]. *J China Agric Univ*, 2001, **6**(6): 93 - 96.