

综 述

豆基胶黏剂的改性与应用研究进展

王伟宏, 张显权, 李 爽

(东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 在总结国外大豆基胶黏剂改性和应用研究的基础上, 指出化学改性可使蛋白质结构发生变化, 从而显著提高豆胶的粘接强度和耐水性, 并可应用于秸秆人造板的制造, 是一种大有希望的环保型胶黏剂。

关键词: 豆基胶黏剂; 改性; 强度; 秸秆人造板

中图分类号: TQ432.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2005)05-0001-03

Modification and Utilization of Soybean-based Adhesive

WANG Wei-hong, ZHANG Xian-quan, LI Shuang

(Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: This article introduces soybean-based adhesive focusing on its modification and utilization in agri-composite processing. Chemical agents were used to change the molecular protein structure which improved adhesive bonding strength and water-resistance. Soybean-based adhesives have the potential for use in the manufacture of agri-fiber composites and are environmentally friendly.

Key words: soybean-based adhesive; modification; strength; agri-fiber board

1 豆粉胶的应用现状

豆粉做胶黏剂始于 20 世纪 20 年代, 由美国人 Davidson 和 Laucks 发明。30 年代, 为了跟上工业自动化的发展步伐, 胶合板行业大量需求用优质大豆粉制备的胶黏剂。到 1942 年, 美国西海岸几乎每个胶合板厂都采用大豆胶黏剂生产, 占据美国胶合板市场的 85%。第二次世界大战后, 随着石油工业的发展, 以石油衍生物为原料的胶黏剂, 以其粘接强度高、耐腐朽性、耐水性好等优势逐渐取代了大豆胶黏剂, 并一直主导着胶黏剂市场。直至近几年, 因环境污染、价格、原料来源等问题, 对环境无害而又可再生的植物蛋白胶黏剂重新受到重视和青睐, 以大豆蛋白为原料, 开发可生物降解的胶黏剂、薄膜、塑料、涂料等产品, 成为材料科学领域研究的新方向。

豆胶代表着最重要的植物蛋白质胶黏剂, 通常以大豆加工剩余物——豆粕研磨成豆粉为原料。大豆

加工主要包括清洗、干燥、破碎、去皮、粉碎和浸油等几个步骤, 剩余物用来生产脱脂豆粕、浓缩大豆蛋白和分离蛋白。脱脂豆粕研磨的豆粉中, 蛋白质含量为 40%~60%, 浓缩后蛋白质含量为 60%~70%, 经进一步加工分离, 蛋白质含量可达 90% 以上。大豆蛋白是深加工利用的主要物质成分, 目前多用做饲料, 而提取蛋白质加工成营养品或进行其他工业利用所占比例极少^[1]。

大豆胶黏剂具有价廉、量广、可再生、易于施胶操作(胶的黏度较低)、可用于热压和冷压, 在 20%~35% 的环境湿度下不易脱胶等优点, 但也存在粘接强度低、耐水性较差、抗微生物降解能力低等问题, 不能很好地达到工业应用的要求, 阻碍着豆胶的推广, 也是重新开发利用豆胶所必须解决的问题。本文就近几年国外豆基胶黏剂性能和应用的研究进行归纳, 以期有助于我国豆基胶黏剂的进一步开发和应用。

2 豆基胶黏剂的应用研究进展

豆蛋白胶黏剂的胶接性能与豆粉颗粒的大小、木材表面性质、蛋白质结构、胶的黏度和 pH 值直接相

收稿日期: 2004-11-15; 修改稿: 2005-01-25

基金项目: 东北林业大学校立科研基金资助项目。

作者简介: 王伟宏(1968—), 女, 东北林业大学材料科学与工程学院生物质材料科学与技术教育部重点实验室副教授, 博士。

万方数据

关,其他因素还有温度、压力和时间等工艺参数。

制胶用豆粉颗粒的细度以表面积来表示较为准确,适合制胶的豆粉比表面积宜为 $3\ 000\sim 6\ 000\text{ cm}^2/\text{g}$ 。但实际操作中,常采取筛网目数进行衡量,即至少 97% 的豆粉应通过 325 目的筛网^[2]。

豆胶的黏度变化范围很大,一般可在 $0.5\sim 75\text{ Pa}\cdot\text{s}$,需根据使用场所和被胶接物体的表面状况而定。对具有高度吸附性的纸张、低密度木材和干木材等材料,胶的黏度多为 $0.5\sim 5\text{ Pa}\cdot\text{s}$;对大多数的木质层积制品用胶,黏度范围为 $5\sim 25\text{ Pa}\cdot\text{s}$;大型制品的胶合要求黏度 $50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上;无夹具的冷压工艺,黏度为 $8\sim 20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。在高 pH 值状态下,胶的黏度会随储存时间的延长而减小,不利于胶的使用;温度对黏度也有影响。适合的贮存条件为 pH 值 10,温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ^[3-4]。

豆胶的基本组成是氨基酸,因分子结构中含有氨基和羧基等基团,因而对木材、玻璃、金属等材料具有良好的粘接能力^[5]。蛋白质胶黏剂的强度取决于:1)在水中的分散能力,2)蛋白质的极性和非极性基团与木材之间的反应。原始状态的蛋白质中,由于范德华力、氢键力以及憎水性反应而产生分子间紧密结合,无法获得极性和非极性的基团,简单搅拌而成的豆粉膏体胶粘性很差。因此,必须采取化学等改性手段,使极性的蛋白质分子展开或分散^[2],从而与被粘接材料重新结合。最有效的处理方法是,使浆液的 pH 值升到 11 或更高^[6]。此时的豆蛋白分子几乎完全不可逆地解卷,从而释放出其络合与活性结构的全部粘合潜力。不过,在较高的 pH 值下,蛋白质的水解会部分地降低其粘性^[6]。

在改性过程中,蛋白质分子结构被展开(解卷),增加了分子间反应的结合点,从而使黏度增大,其中起主要作用的是静电结合和共价的二硫化物结合。离子环境会削弱蛋白质分子间的静电引力,用盐处理蛋白质或使用还原剂可改变其黏度,但不影响胶的强度和耐水性;此外,通过酶的作用和碱性水解也能降低黏度^[3-4]。

水解和提高 pH 值(≥ 11)可以促进蛋白质的分散和卷曲结构的展开,蛋白质胶黏剂的化学改性都遵循这一原理。pH 值越高,水解速度越快。经过 NaOH 处理的蛋白质分子,展开后暴露出极性和非极性基团,再与木材反应,使胶的强度和耐水性得到改善,但同时也缩短了胶的使用期限^[1]。

在豆胶的应用研究方面,美国 IAWA 州立大学和 KANSAS 大学都取得了显著成果。

过去几年里,IAWA 州立大学的生物复合材料研究组研究开发了木质人造板工业用豆基胶黏剂。他们将脱脂豆粉与酚醛树脂(PF)进行横向交联,豆粉加入量可达到胶黏剂总量的 70%。与初期采用分离蛋白(纯大豆蛋白)制胶相比,利用豆粉(含蛋白质和碳水化合物)制胶是技术上的一次重大飞跃,使其在制造成本上具有了竞争力。通过对试验室压制的硬质纤维板、中密度纤维板和刨花板等板材的性能测试,证明这种胶黏剂的性能介于 PF 树脂胶和 UF 树脂胶之间,且甲醛释放量极低($<0.096\text{ mg}/\text{m}^3$)。最近,他们又研制出粉末状豆胶,更便于贮存、运输和胶合过程的工艺操作。

KANSAS 州立大学的研究者 Sun 研制出的豆基甲醛胶黏剂,具有较强的耐水性和强度。研究发现,有一组化学物质可以使不耐水的氨基酸游离到表面,通过这种方法展开大豆蛋白质分子,增加接触面积和反应活性点,使胶的强度增大,耐水性提高。Sun 使用没有毒性和没有甲醛的化学物质来改变大豆蛋白质分子结构,希望可作为室外型胶黏剂使用,并且适用于纸箱的标签胶。按照美国标准测试方法的规定项目检测,这种改性的大豆胶黏剂表现出良好性能。在 90% 相对湿度下,所粘接的板材在 8 个星期后仍然保持较高的胶合强度。在胶合板湿强度测试中,樱桃木、松木和胡桃木胶合板均没有分层,且胶合强度仅降低了 10%;槭木和杨木胶合板性能变化稍大,有 20%~40% 的试件分层^[7]。

2002 年,美国能源部资助了一项由多家研究机构合作进行的庞大计划,目的在于改进蛋白质的结构和功能组成,进而提高树脂的性能;改善胶黏剂对制板工艺的适应性(如可分散性、活性期、可混合性等),开发低成本的生产加工方式,以利于豆基胶黏剂的大规模生产。

与初期使用的豆胶相比,改性豆胶性能得到很大提高,应用范围不断扩大,特别是在农作物秸秆人造板制造中的应用,为降低秸秆板生产成本、解决热压时压板粘板等技术性问题开辟了新径。

由于富含硅和蜡质等成分,秸秆表面具有非极性和斥水性的特点,Russell 和 Rowell 等^[8-9]多人都证明,秸秆与极性的 UF 和 PF 不相适,难以粘接,目前异氰酸酯(MDI)仍是秸秆粘接的主要胶种。从大豆蛋白胶的应用研究结果看,很有希望替代 MDI,用于压制高密度秸秆刨花板。Mo 等^[10]研究了改性豆胶在低密度麦秸刨花板上的应用,采用大豆分离蛋白,其蛋白质含量在 90% 以上,与 NaOH、尿素和十二烷

基苯磺酸(SDBS)一起用于制胶。试验证明, NaOH 具有较好的改性效果, 板材表现出较好的抗拉强度, 当板坯含水率为 30% 或 40% 时出现最大值。

Cheng 等^[11]将多种方法改性的豆蛋白胶用于麦秸刨花板粘接, 并对比各种改性方式的效果。用尿素和丁基硫代磷酸三胺(nBTPT)处理的改性豆胶, 板材的胶合强度可显著提高, 加入 NaOH 和柠檬酸后, 胶合强度提高幅度更大; 硼酸处理的豆胶可使板的抗拉强度得到改善, 而板材的 MOR 和 MOE 变化不大。当同时采用尿素、nBTPT、柠檬酸、磷酸二氢钠、硼酸和 NaOH 等多种试剂配制改性剂, 改性后豆胶压制的麦秸刨花板获得了最大的力学强度和耐水性, MOR 达到 11.9 MPa, MOE 达到 3.35 GPa, 线性膨胀率降到 1%, 仅厚度膨胀率指标仍居高不下, 与豆粉中含有相当比例的吸湿性碳水化合物有关。

麦草-豆胶刨花板的最大优点是: 力学性能优良、环保、成本低, 使用改性的大豆胶黏剂, 麦草刨花板的各项性能指标可达到 ANSI/A 208.1—1989 的要求。虽然板材的耐水性较 UF 树脂胶刨花板略差, 但从环保的角度出发, 该产品仍具有广阔的开发前景, 目前可以在耐水性要求不高的环境下使用^[11]。

豆胶既可以热固化也可以冷固化, 并能用来粘接湿木材, 固化条件随胶合物体的厚度而定。粘接干状木材时, 建议在 1.03~1.21 MPa 的压力下冷压 15 min。在初期夹具固定阶段, 豆胶脱水渗入干木材, 形成具有足够凝胶强度的胶膜, 即使卸压后也能保持粘接牢固。豆胶在室温下完全固化需要几天时间, 但固化 6 h 以后即可进行机械加工^[12]。

Zhong 等^[13]以纤维纸板为粘接物, 研究了预压、干燥时间、蛋白质浓度对板材胶合强度和耐水性的影响。在 25℃ 温度下, 随着加压时间(1~10 min)的延长和压力(0.4~4 MPa)的提高, 板材的剪切强度增大; 温度从 25℃ 提高到 100℃, 同样可以保持剪切强度增大的趋势。胶合强度随蛋白质浓度的增大而提高, 达到峰值后呈下降趋势。这是因为蛋白质浓度过低, 胶液容易渗透到木材的空隙结构, 无法在胶合表面形成连续胶膜; 而浓度过高, 胶的黏度增大, 流动性下降, 不易涂覆均匀。

制胶时首先要加水润湿豆粉, 然后靠与 NaOH 或磷酸钠等强碱反应, 使豆粉溶解或分散。依 pH 值和碱的浓度不同, 操作时间需 6~8 h。初期润湿时不用加碱, 以免结块。碱处理有助于蛋白质解卷, 暴露所有能与木材反应的官能点, 促进水解反应, 进而影响胶的黏度以及粘接效果。其他试验结果显示, 采

用十二烷基硫酸钠(SDS)和盐酸胍(GuHCl)均能明显改善板材的剪切强度和耐水性。

豆胶没有臭味, 适合制造食品用包装材料, 但是耐水性差, 为了能够广泛地应用于包装行业, 豆蛋白胶固化后的水溶性物质必须小于 2%。Zhong 等^[14]利用 SDS 对蛋白质含量为 91% 的分离大豆蛋白进行改性, 使豆胶达到了耐水性要求。说明原料的蛋白质含量对胶的耐水性有显著影响, 耐水性随蛋白质含量增高而提高。

豆胶改性时加入碱量过多会使豆蛋白变色, 影响了制品的外观质量。与传统的 UF 胶相比, 用于分散蛋白质的溶剂具有高度的腐蚀性, 能使木材变色, 影响到家具的美观。因此, 不宜用在装饰材料, 如硬木家具上; 另一个明显的弱点是, 豆基蛋白胶黏剂易受微生物的侵蚀。这 2 个因素限制了豆胶的广泛应用及其在市场上的竞争力。

制造碱改性高强度豆蛋白胶的适宜处理条件(pH/温度)有: 9/70、10/50、11/50 和 12/40^[15]。为避免引起木材变色(棕色), 宜选择温和的条件组合, 即 pH 值 10, 温度 50℃; 中等强度的碱性试剂有: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、硼砂、磷酸氢二钠、 NH_4OH 等, 可用于制造不会引起木材变色的非污染性豆胶, 但胶合强度差, 可用于纸张覆面等对强度要求不高的场所; 混合碱(NaOH 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或镁盐混合物)与蛋白质成分反应生成不溶的蛋白质盐, 提高了胶的结合强度, 可用于改善豆胶的耐水性和延长胶的活性期^[3]。

豆胶改性还需要加入防腐剂使其具有抗菌性, 否则当木材含水率达 20% 时易生长霉菌。常用的防腐剂有: 环烷铜、正苯基酚、8-羟基喹啉铜, 及用氯代酚类, 适宜的浓度为 1%~2.5%。

3 结语

近年来, 国外先进国家相继展开了豆基胶黏剂的应用研究, 并不断加大投资力度, 与其重视环境保护的观念密不可分。虽然在防腐性、耐水性和胶合强度方面, 豆基胶黏剂尚未达到最理想的状态, 但已经找到了较为有效的改性方法, 并取得了显著成果。相对而言, 我国对豆基胶黏剂的研究尚处于初级阶段。利用大豆原料生产木工胶黏剂是一个新的方向, 在目前急需低毒胶黏剂的现实情况下, 尽快地开展此类研究, 不仅符合国内市场对低毒胶的需求, 而且将大力促进农作物秸秆人造板的推广, 对世界木材工业的发展将做出巨大贡献。

(下转第 16 页)

4 结论

- 1) 玉米淀粉改性 UF 树脂制备方法简单,在原制胶设备的基础上,无需增添新的设备即可进行。
- 2) 单板含水率由 8%~12% 提高到 16%~18%,使干燥机生产能力提高 30%。在气温较高的春夏季节,单板只需室外晾置一定时间即可满足工艺要求。
- 3) 由于单板含水率的提高,单板干缩率相应降低 50%~60%,降低了破损率,提高单板利用率。

(上接第 3 页)

参考文献：

[1] Lambuth A L. Soybean glues [M]. // Skeist I. Handbook of Adhesives. 2nd ed. New York: Van Norstrand,1977: 172-180.

[2] Kumar R, Choudhary V, Mishra S. Adhesive and Plastic from Soybean Protein[J],Industrial Crops and Products, 2002 (16): 155-172.

[3] Kalapathy U, Hettiarachchy N S , Myers D J, et al. Alkali Modification of Soy Proteins: Effects of Salts and Disulfide Bond Cleavage on Adhesion and Viscosity[J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1996(73): 1063-1066.

[4] Hinterwaldner R. Plant Proteins as Resources for Innovation in Backbone Binders[J]. Coating, 1997(30): 323-325.

[5] 唐星华. 木材用胶黏剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.

[6] 张立武. 水基胶黏剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002.

[7] Sun X Z . New Soy Protein Adhesive Water Resistant; Strong and Non-toxic [EB/OL]. Manhattan, KS; Media Relations and Marketing, (1998) [1998-08-24]. Http://www.newss.ksu.edu/WEB/NewsReleases/adhesive8238. html.

[8] Russell C W. The Straw Resource: A New Fiber Basket[C]. Proceeding of the Washington State University International Particleboard/Composite Materials Symposium 30th, 1996: 183-190.

[9] Rowell R M, Young R A, Rowell J K. Paper and Composite

参考文献：

[1] 时君友,韦双颖. 水性改性淀粉:多异氰酸酯胶粘剂的研究[J]. 林业科学,2003,39(5):105-110.

[2] 时君友,韦双颖. 酯化玉米淀粉乳液的改性[J]. 林产工业, 2003,30(6):34-36.

[3] 时君友. 环保型脲醛树脂胶粘剂的研究[J]. 国际木业,2003,33(7):17-20.

[4] Sadek M M. Industrial Applications of Adhesive Bonding[M]. New York: Elsevier Applied Science, 1987.

(责任编辑 鲍加芬)

from Agro-based Resources [M]. CRC Press, Boca Raton, FL, 1997: 383-387.

[10] 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.

[11] Cheng E Z, Sun X Z, Karr S G. Adhesive Properties of Modified Soybean Flour in Wheat Straw Particleboard [J]. Composites; Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35(3): 297-302.

[12] Lambuth A L. Protein Adhesives for Wood[M]. // Pizzi A, Mittal K L. Advanced Wood Adhesive Technology. New York: Marcdel Dekker Inc, 1994: 259-281.

[13] Zhong Z, Sun X S, Fang X, et al. Adhesion Properties of Soy Protein with Fiber Cardboard[J]. J. Am. Oil Chem. Soc. , 2001(78): 37-41.

[14] Zhong Z K, Sun X S, Wang D H, et al. Wet Strength and Water Resistance of Modified Soy Protein Adhesives and Effects of Drying Treatment[J]. Journal of polymers and Environment, 2003, 11 (4) :137-144.

[15] Hettiarachchy N S, Kalapathy U,Myers D J. Alkali-Modified Soy Protein with Improved Adhesive and Hydrophobic Properties[J]. JAOCS. 1995, 72(12):1461-1464.

(责任编辑 姜 征)

2006 年《林业科技开发》杂志征订启事

《林业科技开发》由南京林业大学与国家林业局科技司等单位合办的技术开发指导性刊物,1987 年创刊,列入中国科技核心期刊、《中国林业文摘》核心期刊,并被《中文科技期刊数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国期刊全文数据库》等重要数据库收录。以面向全国、注重开发、推广成果、服务生产为办刊宗旨,着重报道经济林、用材林、防护林、园林绿化以及木竹材加工、人造板制造方面的成果与经验,同时提供各种信息服务,如专利介绍、科技鉴定消息、苗木信息等。

期刊特点:面向基层,服务生产,内容实用、新颖、广泛,信息量大,可读性强。适合于从事林业科研、技

术开发、园林绿化、苗木生产经营、行政管理等各类人员阅读参考,同时对木材加工企业、林业院校的师生有很强的指导作用。

双月刊,标准 16 开,88 页,公开发行,刊号 CN 32-1160/S,逢单月 25 日出版。邮发代号 28-103,单价:6 元/册,全年价 36 元。欢迎各位读者到当地邮局(所)订阅,亦可直接向本刊发行组订阅(每册另加发行费 1 元)。

地 址:南京市龙蟠路 159 号南京林业大学内(210037)
电 话:025-85427227,85427298
Email:lkkf@vip.163.com; http://www.lkkf.cn