

研究与开发

豆胶的热反应特性及胶合特性分析

李文定^{1,2}, 张洋¹, 刘义忠², 邓永钦², 高鹏², 阮重坚³

(1. 南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210037; 2. 湖北福汉木业集团, 湖北武汉 430040;
3. 越南林业大学, 越南河内)

摘要: 大豆蛋白胶因其可再生、可降解和环保性而受到广泛关注。豆胶的热反应特性和胶合特性研究结果显示: 以20 °C/min速率升温时, 豆胶胶液在157 °C时完全固化, 在173 °C开始降解; 胶合板的胶合强度与涂胶量呈线性正相关。按热压温度160 °C、热压时间80 s/mm、压力1.6 MPa、双面涂胶量450 g/m²的工艺制备豆胶胶合板, 其湿态胶合强度为0.78 MPa, 满足GB/T 9846.3-2004《胶合板 第3部分: 普通胶合板通用技术条件》中Ⅱ类胶合板的要求。

关键词: 大豆蛋白胶; 热反应特性; 胶合特性; 胶合板

中图分类号: TQ432.73; TS653.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2015)02-0009-04

Thermal and Bonding Characterizations of Soy Protein Adhesive

LI Wen-ding^{1,2}, ZHANG Yang¹, LIU Yi-zhong², DENG Yong-qin²,
GAO Peng², NGUYEN Trongkien³

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China;
2. Hubei Fuhan Industrial (Group) Development Co., Ltd., Wuhan 430040, Hubei, China;
3. Vietnam Forestry University, Hanoi, Vietnam)

Abstract: Derived from a renewable, biodegradable and environmentally friendly resource, soy protein adhesive (SPA) has been widely considered for a long time. The objective of the study was to evaluate thermal and bonding characteristics of SPA used in plywood manufacturing. At a heating rate of 20 °C/min, the SPA samples totally cured at 157 °C and thermal degradation began at 173 °C. Testing results showed there was a positive linear correlation between glue consumption and bonding strength of the SPA bonded plywood samples. When the SPA plywood samples were made with 450 g/m² glue consumption (two sides) under 1.6 MPa pressure at 160 °C for 80 s/mm, the wet bonding strength of the samples reached 0.78 MPa, which met the specification requirement of the National Standard GB/T 9846.3-2004 for type II plywood.

Key words: soy protein adhesive (SPA); thermal characteristics; bonding characteristics; plywood

20世纪30—60年代, 大豆蛋白胶(简称豆胶)由于低成本、快速固化及可再生等特点, 在美国曾成为

盛极一时的木材胶黏剂。随着脲醛树脂和酚醛树脂等合成树脂的出现, 以及豆胶在耐水性、胶合强度等性能上的劣势, 使其逐渐从巅峰状态消退。近年来, 随着人们环保意识的提高和可持续发展观的增强, 利用可降解、可再生的生物质资源制备环保型木材胶黏剂, 减少使用依赖资源、影响环境的醛类胶, 又使得豆胶成为当下研究的热点^[1-2]。

收稿日期: 2014-04-18; 修改日期: 2015-02-09

基金项目: 高校科研成果产业化推进工程项目(JH10-15); 江苏省科技型企业技术创新资金项目(BC2013422); 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ13_0542)。

作者简介: 李文定(1985—), 男, 南京林业大学博士研究生。

责任作者: 张洋, 男, 南京林业大学教授。

从脱脂大豆中分离出的大豆分离蛋白,其蛋白质含量超过 90% (主要为 11S 球蛋白和 7S β -伴球蛋白)^[3]。然而蛋白分子多肽链是由极性和非极性基团通过范德华力、氢键等构成的多级结构,形成致密的球体,很难形成粘结作用^[4]。只有通过改性处理,打开蛋白质的三级结构,使分子内部的疏水基团暴露出来。充分展开的多肽链在较高的温度和一定的压力下交联,可以重新形成包括二硫键在内的各种化学交联,形成热固性、生物可降解胶粘层,使大豆蛋白在制备木材胶黏剂方面,显示出较大潜力^[5]。

豆胶的胶合特性,取决于大豆蛋白的分散性和蛋白质分子链的展开能力^[3]。已有大量关于通过各种理化手段,对大豆蛋白胶的胶接强度^[3,6]、耐水性^[7]、防腐^[8]和降粘^[9]等特性的改性研究,而豆胶的粘接、固化机理研究有待深入。因此,笔者通过分析涂胶量对胶合板胶合强度的影响,探讨豆胶的热反应特性及胶合特性,旨在为豆胶人造板生产工艺的优化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 意杨单板 (*Populus euramericana* cv. 'I-214'): 购于苏北,含水率 12%,厚度 1.5~1.6 mm,幅面 50 cm×50 cm。

2) 硬脂酸改性豆胶: 外购,茶褐色,黏度 4 000~4 500 mPa·s,固体含量 24%,pH 值 3.1~3.5。

1.2 试验装置

热重分析仪、差示扫描量热仪、万能力学试验机等。

1.3 试验方案

1) 通过 TGA 和 DSC 分析豆胶的热反应特性,确定其适宜的热压温度。

① 热重分析 (TGA): 取经冷冻干燥的试样 1.8 mg,测试气氛为 N_2 ,气流量 10 mL/min,温度范围 25~700 $^{\circ}C$,升温速率 20 $^{\circ}C$ /min。重复测试两次。

② 差示扫描量热仪 (DSC): 取经冷冻干燥的试样 7.5 mg,测试气氛、气流量、升温速率同 TGA,温度范围 50~250 $^{\circ}C$ 。为了确定豆胶固化是否完全,将已测试的样品冷却至 50 $^{\circ}C$ 后,以同样的速率二次升温至 250 $^{\circ}C$ 。重复测试两次。

2) 考察涂胶量对胶合板胶合强度的影响。

根据前期研究结果^[10],选择涂胶量(双面)的水平为: 350、400、450、500 和 550 g/m²,在热压温度 160 $^{\circ}C$ 、时间 80 s/mm 和压力 1.6 MPa 的条件下,制备三层胶合板。

1.4 检测

按照 GB/T 9846.3-2004《胶合板 第 3 部分: 普通胶合板通用技术条件》中 II 类胶合板,测定试板的湿态胶合强度。拉伸速度为 5 mm/min,每张试板裁取试件 10 个,结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 豆胶的热反应特性

2.1.1 豆胶热重分析

豆胶热重 (TGA) 曲线和热重微分 (DTG) 曲线如图 1 所示。

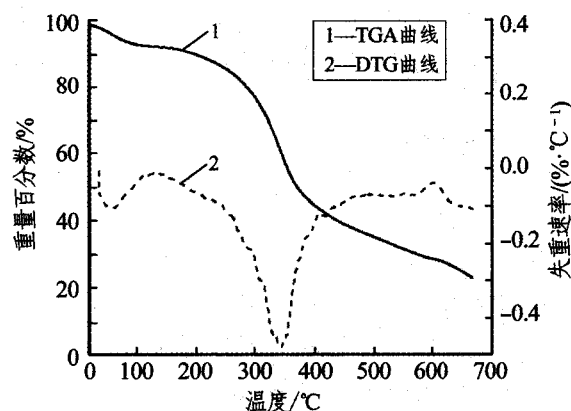


图 1 豆胶热重曲线与热重微分曲线
(升温速率 20 $^{\circ}C$ /min)

Fig. 1 TGA and DTG of SPA sample
at 20 $^{\circ}C$ /min heating rate

图 1 显示,在 25~130 $^{\circ}C$ 的升温起始阶段,58 $^{\circ}C$ 时豆胶重量损失率出现极大值(约 8.0%),原因是豆胶内吸着水和结合水的蒸发^[11-12]。

温度从 130 $^{\circ}C$ 升至 173 $^{\circ}C$ 时,豆胶的重量变化较小;而当温度高于 173 $^{\circ}C$ 时,豆胶开始降解,并随温度的继续升高,降解速率逐渐增大。主要是与蛋白质多级结构的解离有关,蛋白质亚单元变性,并通过静电力、疏水性和二硫化交换结合机制,形成蛋白质聚体,大豆蛋白分子内与分子间的氢键结合和静电吸附作用被破坏^[13]。

已有研究发现^[12,14]:温度超过180℃时,大豆分离蛋白降解速度加快,在330℃时达到最大热降解速率,原因与C—N、C(O)—NH、C(O)—NH₂和—NH₂等氨基酸共价肽键的断裂有关。因此,豆胶胶合板的热压温度以不超过170℃为宜,否则易导致胶层降解而影响胶合性能。

2.1.2 豆胶 DSC 分析

图2为升温速率20℃/min下豆胶的DSC曲线。

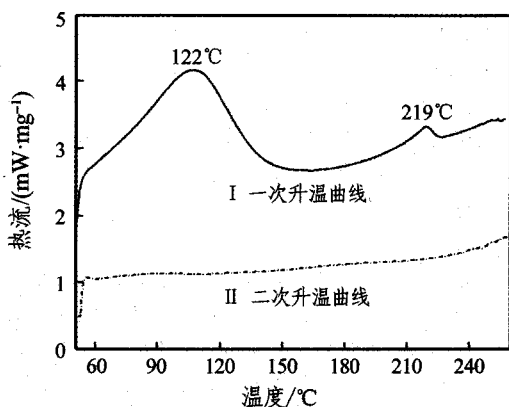


图2 豆胶 DSC 曲线(升温速率 20℃/min)

Fig.2 DSC thermogram of SPA sample at 20 °C/min

1) 曲线I为样品在升温速率为20℃/min的DSC曲线,在89~157℃之间出现大吸热峰,峰温122℃,为豆胶的固化吸热峰。峰温219℃处,为豆胶的粘流温度,超过此温度,豆胶将降解,即大豆蛋白分子中多肽链组成的一级结构将发生破坏。

2) 曲线II为样品经二次升温后的DSC曲线,上述大吸热峰和粘流温峰均消失,说明豆胶已完全固化并降解。

由DSC分析可知,升温速率为20℃/min时,在122℃时,豆胶固化速率最快;在157℃时,豆胶已固化完全。因此,为保证豆胶充分固化,豆胶胶合板的热压温度应高于157℃。在此温度作用下,大豆蛋白的二级、三级和四级结构可发生不同程度的热变性,折叠及螺旋结构被破坏,由有序状态变成无序状态,原本包藏在球蛋白内部的亲水基团、疏水基团等暴露出来,多肽链展开^[15]。

同时在压力作用下,木材与胶黏剂充分接触,使处于高弹态的豆胶渗透到木材表面的细胞腔和纹孔内。通过胶钉作用和分子间作用力(范德华力或氢键),形成较强的胶接力。

2.2 豆胶的胶合特性

根据以上DSC和TGA分析,为了保证豆胶在热压过程中既能充分固化,又不至于高温降解,确定热压温度为160℃。图3为热压温度160℃时,单板涂胶量对豆胶胶合板湿态胶合强度的影响。

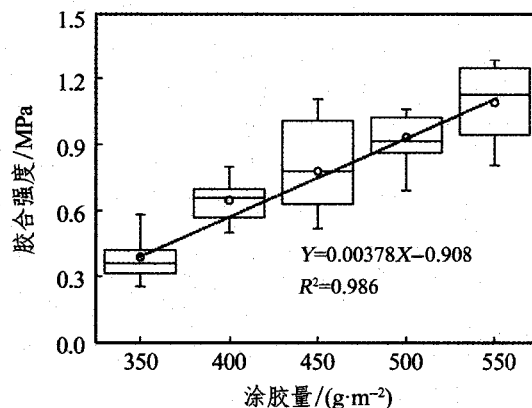


图3 涂胶量对豆胶胶合板胶合强度的影响

Fig.3 Effect of glue consumption on bonding strength of SPA bonded plywood

图3显示,在本研究设定的单板涂胶量范围内,胶合板的胶合强度与涂胶量呈现高度线性正相关。在单板双面涂胶量<400 g/m²时,试板的胶合强度低于0.65 MPa,未达到GB/T 9846.3-2004中Ⅱ类胶合板胶合强度≥0.70 MPa的要求。当涂胶量增加至450 g/m²时,试板的胶合强度才达到0.78 MPa。

这是因为豆胶的固体含量较低,要达到脲醛树脂胶双面涂胶量(一般为250~300 g/m²)同等的固体含量水平,需提高液态豆胶的涂胶量,否则,会因涂胶量过低,造成单板之间局部脱胶,从而影响胶合板的胶合强度。

3 结论

1) 通过豆胶的热反应特性分析可知,豆胶在157℃时完全固化,在173℃开始降解。因此,豆胶胶合板适宜的热压温度范围为160~170℃,既保证胶黏剂的充分固化,又防止因温度过高造成胶层降解,影响胶合性能。

2) 豆胶胶合板的胶合强度与单板涂胶量呈线性正相关。按照本研究确定的工艺参数制板,当单板双面涂胶量达450 g/m²时,胶合板的湿态胶合强度可满足GB/T 9846.3-2004中Ⅱ类胶合板的要求。

参考文献:

- [1] Huang J, Li K. A new soy flour-based adhesive for making interior type II plywood [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008, 85(1): 63-70.
- [2] Pizzi A. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: Opportunities and issues [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2006, 20(8): 829-846.
- [3] Ciannamea E, Martucci J, Stefani P, et al. Bonding quality of chemically-modified soybean protein concentrate-based adhesives in particleboards from rice husks [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2012, 89(9): 1733-1741.
- [4] 桂成胜, 朱锦, 刘小青. 大豆基木材胶粘剂的研究进展 [J]. 粘接, 2011(4): 67-72.
- [5] Lorenz L, Frihart C, Wescott J. Chromatographic analysis of the reaction of soy flour with formaldehyde and phenol for wood adhesives [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007, 84(8): 769-776.
- [6] 张洋, 周定国, 杨波, 等. 豆胶制造速生杨木 II 类胶合板的工艺研究 [J]. 中国人造板, 2007(5): 7-9.
- [7] Li X, Li Y, Zhong Z, et al. Mechanical and water soaking properties of medium density fiberboard with wood fiber and soybean protein adhesive [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(14): 3556-3562.
- [8] 陈奶荣, 赖玉春, 林巧佳. 不同防腐剂对大豆胶粘剂防腐性能的影响 [J]. 福建林学院学报, 2009, 29(1): 53-56.
- [9] 杨光, 隋宁, 杨波, 等. 响应面优化大豆蛋白降粘工艺的研究 [J]. 大豆科学, 2010, 29(6): 1028-1032.
- [10] 李文定. 酚胶和豆胶杨木胶合板及单板层积材工艺研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2011.
- [11] Guerrero P, Retegi A, Gabilondo N, et al. Mechanical and thermal properties of soy protein films processed by casting and compression [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100(1): 145-151.
- [12] Ogale A, Dawson P, Acton J, et al. Viscoelastic, thermal, and microstructural characterization of soy protein isolate films [J]. Journal of Food Science, 2000, 65(4): 672-679.
- [13] Swain S, Rao K, Nayak P. Biodegradable polymers: IV. Spectral, thermal, and mechanical properties of cross-linked soy protein concentrate [J]. Polymer International, 2005, 54(5): 739-743.
- [14] Schmidt V, Giacomelli C, Soldi V. Thermal stability of films formed by soy protein isolate-sodium dodecyl sulfate [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(1): 25-31.
- [15] 于源, 张敏, 邵弘. 差示扫描量热法在大豆蛋白产品品质检测中的应用 [J]. 大豆通报, 2008(1): 26-29.

(责任编辑 向琴)

展 讯

中国国际家具生产设备及原辅材料展(FMC)全面升级



2015年9月9—12日,第21届中国国际家具生产设备及原辅材料展览会(FMC CHINA)进行全面升级和专业分区,在上海世博展览馆和浦东新国际博览中心两

馆同期举行。

木工机械及刀具、家具五金配件及办公家具配件将移师至新国际博览中心,世博展览馆将变身“软体专业馆”,展出2万m²的软体家具精品和3万m²的软体家具机械、面料、表面装饰、家具涂料等产品。

优化布局,升级配套设施

家具配件及高端材料精品展(FMC Premium)专注于海内外行业领军企业的整体展示,以精品馆形象面对目标观众,实现精品配件一站式采购的体验,为展商和观众营造更加开放、自由、舒适的欧洲小镇采购氛围。

产业联动,上下游配对

家具业的上下游产业联动和集群化,是提高效率、降低成本、迎接市场竞争的趋势。FMC CHINA在2014年的展会前,组织了4场沙发制造企业与沙发面料企业的配对会,并在展会期间举办“100沙发秀”活动,创立了“中国好面料”和“中国好沙发”的品牌,切实为展商带来更大利益。

另外,浦东新国际博览中心6万m²的室外馆和浦东世博展览馆4万m²展览场地,还专门展出中档水平、价廉物美的民用家具,为买家提供更多选择空间。

多渠道支持,直面目标客户

FMC CHINA有自营的B2B网站家具制造在线(fmc.jiagle.com),并在家具在线的B2B网站和多个网络平台进行积极推广,通过微信、微博、邮件营销等方式,将展商和产品信息源源不断推介给目标观众,为展商提供更多免费定制化增值服务。