

## 纳米纤维素增强豆胶胶合性能的热分析

刘聪, 张洋

(南京林业大学, 南京 210037)

**摘要:**目的 分析纳米纤维素(NCC)对豆胶热力学性能的影响,并验证纳米纤维素对豆胶宏观胶合性能的增强作用。方法 运用差示扫描仪(DSC)和动态机械分析仪(DMA)分析纳米纤维素对豆胶胶合性能的增强,并对比空白组豆胶与质量分数为3%纳米纤维素的豆胶不同的胶合性能。结果 DSC曲线显示豆胶分子链的打开伴随着50~200℃吸热的协同转化。在豆胶的DMA曲线中,加入NCC,储能模量 $E'$ 提高,耗散因子 $\tan \delta$ 降低,说明NCC提高了豆胶胶合板抵抗变形的能力。结论 胶合强度测试显示NCC的加入提高了杨木胶合板的胶合强度,NCC质量分数为3%的豆胶胶合板的胶合性能比空白胶合板的提高了56%。

**关键词:** 胶合强度; 纳米纤维素; 豆胶; 杨木胶合板

中图分类号: TB484.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2015)13-0015-05

## Thermal Analysis on the Bond Strength of the Soybean Adhesive Improved by Nanocrystalline Cellulose

LIU Cong, ZHANG Yang

(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**ABSTRACT:** This research analyzed the effect of nanocrystalline cellulose (NCC) on the thermodynamic property of soybean adhesive and verified the enhancement of the macro-bonding strength of soybean adhesive by NCC. The differential scanning calorimetry (DSC) and the apparatus of dynamic mechanical analysis (DMA) were applied to analyze the enhancement of the bonding strength of soybean adhesive by NCC and compare the bonding strength between blank soybean adhesives (the control group) and those added with NCC of 3% mass fraction. The DSC curves showed that the unfolding of soybean adhesive was a cooperative transformation accompanied with decalescence phenomenon in the range of 50~200 °C. The DMA curve of soybean adhesive illustrated that the addition of NCC resulted in the increase of the storage modulus  $E'$  and the decrease of the dissipation factor  $\tan \delta$ , indicating that NCC improved the deformation resistance of soybean-adhesive plywood. And the test of bonding strength showed that the bond strength of poplar plywood was enhanced as NCC was added, and the bonding strength of samples added with 3% NCC was 56% higher than the control ones.

**KEY WORDS:** bonding strength; NCC; soybean adhesive; poplar plywood

胶合板是一种很有前景的包装箱材料,具有质轻、坚固、不易变形、耐水、防腐等特点,替代实木包装箱可节省大量木材。随着人们对健康和资源再生的重视,越来越多的厂家将豆胶作为人造板用胶黏剂。豆胶具有价廉、量广、易于施胶、无毒、无味、试用期长

等优点,但其耐水性差、胶合强度低的缺点限制了它的使用范围。将纳米级微粒融入包装材料,能提高材料的强度、刚度和耐热性<sup>[1-3]</sup>。

纤维素是天然高分子,广泛存在于高等植物、动物及细菌中,也是造纸、食品和化工生产等的重要原

收稿日期: 2015-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(31070492)

作者简介: 刘聪(1986—),女,江苏宿迁人,南京林业大学博士生,主攻木质及非木质复合材料。

通讯作者: 张洋(1956—),男,江苏无锡人,南京林业大学教授、博导,主要研究方向为人造板与胶黏剂。

料。纳米纤维素晶体粒径一般在1~100 nm之间,可以在水中分散形成稳定的胶体。与天然纤维素以及微晶纤维素相比,纳米纤维素晶体具有许多优良性能,如较大的比表面积、高结晶度、高亲水性、高模量、高强度、超精细结构和高透明性等,因此纳米纤维素晶体作为复合材料的增强相在组织工程支架和过滤介质方面具有很好的应用价值<sup>[4-5]</sup>。

差示扫描量热法(DSC)被广泛应用于生物有机体、无机材料、金属材料与复合材料等领域,可以研究材料的反应温度与反应热焓、玻璃化转变,测定物质的比热,从而得到热固性树脂的固化过程,研究反应动力学等<sup>[6-8]</sup>。动态机械热分析DMA是在程控温度下测量物质振动载荷状态下的动态模量、力学损耗与温度之间的关系,由此确定材料的流变性和粘弹性<sup>[9]</sup>。文中运用DSC和DMA分析纳米纤维素对豆胶热力学性能的影响,并验证纳米纤维素对豆胶宏观胶合性能的增强作用。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

杨木单板来源于胶合板工厂,单板厚度为(1.7±0.2) mm,幅面加工后尺寸为25 cm×25 cm,含水率为8%~12%。采用相对温和的蒸汽处理条件(180℃下处理30 min),从纳米纤维素原料中去除残留半纤维素;再通过臭氧处理去除残留木素,在处理后的纳米纤维素原料内部建立纤维素微纤丝间的纳米空隙,然后用磨盘研磨得到直径小于100 nm的纳米纤维素NCC,纳米纤维素分散在水中的悬浮液质量分数为2%<sup>[10-12]</sup>。

豆胶取自山东临沂人造板厂,茶褐色黏稠液,固体质量分数为25%~28%,黏度为4~4.5 Pa·s, pH值为3.1~3.5。

仪器:差示扫描量热仪(DSC 200)、动态机械热分析仪(DMA 242),德国 Netzsch公司。

### 1.2 豆胶的差示扫描量热仪分析

将少量豆胶放入锡箔纸,而后在-20℃的温度下冷冻72 h,然后放入冷冻干燥机冻至绝干,去除豆胶中的自由水。取1~3 mg试样置于DSC的铝锅中,按照10℃/min的速率加热至200℃,记录曲线。

### 1.3 纳米纤维素改良豆胶的DMA分析

1) 空白组豆胶和质量分数为1%杨木纳米纤维素

的豆胶分别在-20℃下冷冻72 h,再放入冷冻干燥机真空干燥,直至质量恒定。

2) 两层杨木单板按照单面涂胶量240 g/m<sup>2</sup>涂布,陈化30 min后预压,预压温度为120℃,时间为30 min,压力为0.01 MPa。然后热压,温度为160℃,每毫米板厚的热压时间为80 s,压力为1.6 MPa<sup>[13]</sup>。

3) 将(1)(2)所得样品(尺寸为20 mm×20 mm)放入DMA,扫描温度范围为16~225℃,频率为1 Hz,升温速率为2 K/min,模式选择样品的压缩,对比加入NCC前后的储能模量 $E'$ 与损耗因子 $\tan \delta$ 。

## 1.4 纳米纤维素改良豆胶胶合板

对比空白组豆胶与质量分数为3%纳米纤维素的豆胶的DMA性能<sup>[13]</sup>。质量分数为3%的纳米纤维素进入豆胶后,进行单板涂胶,按照480 g/m<sup>2</sup>的双面涂胶量组坯施胶。由于豆胶含水率较高且固含量低,需要延长陈化时间并进行热预压,预压温度为120℃,预压时间为30 min,压力为0.1 MPa。然后热压,温度为160℃,每毫米板厚的热压时间为80 s,热压压力为1.6 MPa。

## 2 结果与分析

### 2.1 豆胶的DSC分析

豆胶的DSC曲线见图1,实线对应豆胶的DSC曲线,虚线对应加热曲线。因为豆胶含有结合水,即使干燥至恒重也无法达到绝干状态。第1个吸热峰是水分的蒸发,在76.6℃达到峰值。第2个吸热峰显示了豆胶的吸热反应,在120℃达到峰值。

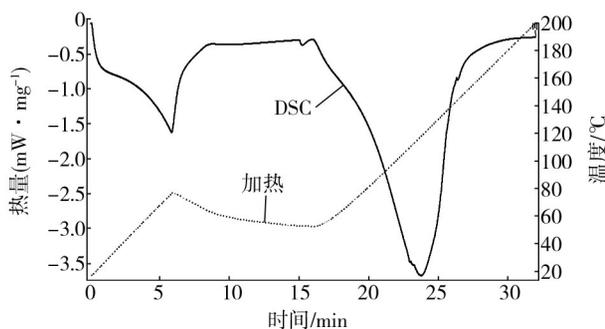


图1 豆胶的DSC曲线

Fig.1 DSC curve of soybean adhesive

豆胶是一种氨基酸单体通过化学链接的复合高分子,大多数亲水基团暴露在外围,而疏水基团埋藏在中间,其官能团包含—OH,—NH<sub>2</sub>,—COOH和Ph—

OH等<sup>[14]</sup>。在50~200℃温度范围内,豆胶变性,这种变性包含蛋白分子的内断裂和聚合<sup>[15]</sup>。由图1第2个吸热峰可知,豆胶分子的打开是一个伴随着吸热现象的协同转化,蛋白质表面疏水和亲水基团的分布极大地影响了蛋白质和蛋白质之间,以及蛋白质和底物之间的相互作用,因而也影响了豆胶的胶合强度。

## 2.2 纳米纤维素改良豆胶的DMA分析

### 2.2.1 储能模量

储能模量 $E'$ 的曲线代表材料的硬度,对照组和质量分数为1%纳米纤维素豆胶的DMA曲线见图2,对照组豆胶和质量分数为1%纳米纤维素豆胶的两层胶合板的DMA曲线见图3, $E'_1$ 为对照样豆胶的储能模量, $E'_2$ 为质量分数为1%纳米纤维素豆胶的储能模量。

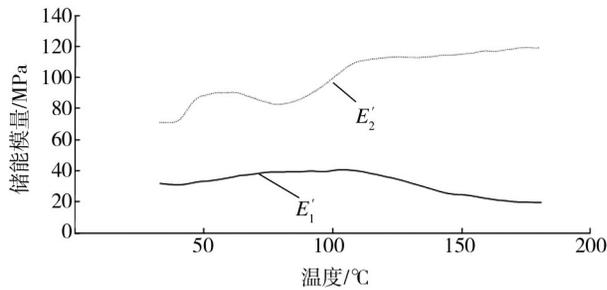


图2 对照组和质量分数为1%纳米纤维素豆胶的储能模量曲线  
Fig.2 Storage modulus curves of the controls and the soybean adhesives with 1% NCC addition

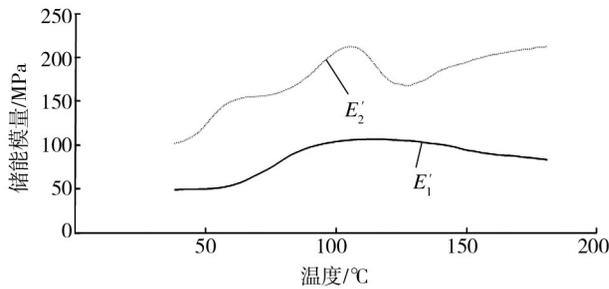


图3 对照组和质量分数的1%纳米纤维素豆胶的两层胶合板的储能模量曲线  
Fig.3 Storage modulus curves of 2-layer plywood of the controls and the soybean adhesives with 1% NCC addition

从图2和图3可以看出,加入质量分数为1%纳米纤维素后,随着温度的升高, $E'_2$ 曲线在120℃后明显上升,而对照样豆胶的降低。从图1可知,豆胶在120℃左右对着蛋白质分子的分子内断裂和聚合固化是链段移动,因此随着摩擦阻力的增加,其硬度降低<sup>[16-18]</sup>,在图2—3中表现为储能模量 $E'$ 的降低。加入质量分数1%纳米纤维素豆胶的储能模量 $E'_2$ ,因添加了杨木纳米纤

维素故而有此现象,源于纤维素的热软化温度为200~250℃,120℃后添加质量分数为1%纳米纤维素的豆胶的硬度仍随着温度增加而上升。

此外,质量分数为1%纳米纤维素使得储能模量 $E'_2$ 在胶黏剂和胶合板样品中在相同温度下增加了15~60 MPa。 $E'$ 反映材料的弹性部分和抵抗变形的能力,与材料每个周期的最大弹性成正比。 $E'_1$ 和 $E'_2$ 明显的区别说明纳米纤维素的加入显著提高了豆胶抵抗变形的能力。

### 2.2.2 DMA曲线中的耗散因子分析

耗散因子 $\tan \delta$ 是损耗模量 $E''$ 和储能模量 $E'$ 的比值,代表了材料吸收多余能量的能力。对照组和质量分数为1%纳米纤维素豆胶的DMA曲线见图4,对照组和质量分数为1%纳米纤维素豆胶的2层胶合板DMA曲线见图5。 $\tan \delta_1$ 是对照样豆胶的耗散因子, $\tan \delta_2$ 是质量分数为1%纳米纤维素豆胶的耗散因子。

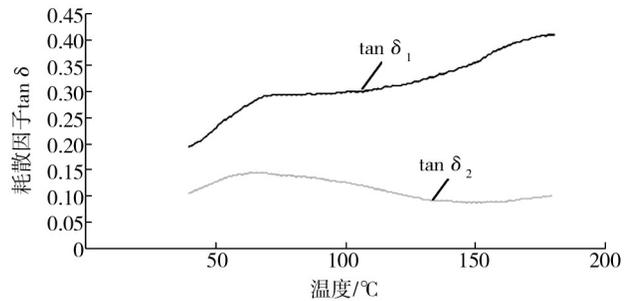


图4 对照组和质量分数为1%纳米纤维素豆胶的耗散因子曲线  
Fig.4 Damping factor curves of the controls and the soybean adhesives with 1% NCC addition

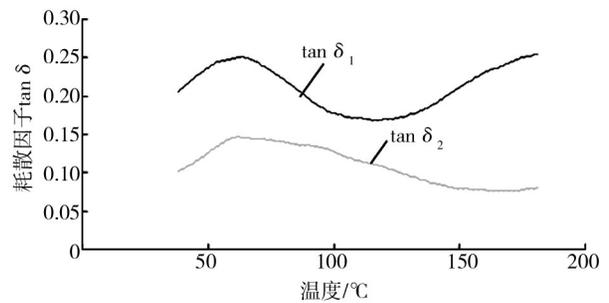


图5 对照组和质量分数为1%纳米纤维素豆胶的2层胶合板耗散因子曲线  
Fig.5 Damping factor curves of 2-layer plywood of the controls and the soybean adhesives with 1% NCC addition

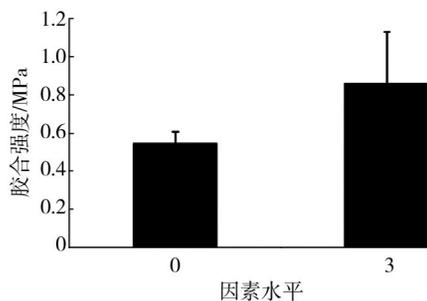
从图4和图5可以看出,相同温度下 $\tan \delta_2$ 低于 $\tan \delta_1$ 。耗散因子 $\tan \delta$ 对应的是压力下形变的相位角。加入质量分数为1%的纳米纤维素,豆胶和两层豆胶胶合板显示出较低的耗散因子,即质量分数为1%的纳米纤维素豆胶显示出较低的压力滞后现象,因

此纳米纤维素的加入通过提高弹性形变降低了材料的塑性形变,因弹性形变在载荷撤销后可恢复。

图4显示随着温度升高  $\tan \delta_1$  增多,而  $\tan \delta_2$  变化很小甚至有所下降。在相对低温区是次转化,而高温区是主要转化。次转化发生的温度可看作玻璃化转化温度  $T_g$ ,即高分子链从冻结到运动的转化温度<sup>[14]</sup>。根据图1中DSC曲线分析,第2个上升趋势是热软化或豆胶内部的结果,在第2个上升趋势中随着温度升高耗散因子增加,说明豆胶黏度积累材料在软化。质量分数为1%纳米纤维素的豆胶其耗散因子  $\tan \delta$  只有1个次转化峰,说明质量分数为1%纳米纤维素使材料在低温区的热降解推迟。由此可知,纳米纤维素提高了豆胶的耐热性。

### 2.3 纳米纤维素增强豆胶胶黏剂的胶合性能对比

纳米纤维素改性豆胶杨木胶合板的胶合强度见图6,可知质量分数为3%纳米纤维素的豆胶胶合板比空白豆胶胶合板的胶合强度高56%。DSC曲线显示豆胶分子链的打开是一个吸热过程,而在这个过程中,纳米纤维素的加入显著提高了豆胶的耐热性以及抵抗变形的能力,因此纳米纤维素的加入有利于抵抗胶合界面的破坏。同时,纳米纤维素具有的表面效应和小尺寸效应使其与豆胶中的活性基团发生交联,从而增强了胶合板的胶合强度。



注:因素水平0表示未添加NCC的豆胶胶合板;3表示质量分数为3%NCC的豆胶胶合板。

图6 纳米纤维素改性豆胶杨木胶合板的胶合强度

Fig.6 Bonding strength of the soybean-adhesive plywood improved by NCC

## 3 结语

DSC曲线显示豆胶打开是一个伴随着50~200℃吸热现象的协同转化。在豆胶的DMA曲线中,质量分数为1%纳米纤维素的储能模量  $E'$  提高,耗散因子  $\tan \delta$

降低,说明杨木纳米纤维素提高了豆胶胶合板抵抗变形的能力和豆胶的耐热性。质量分数为3%纳米纤维素的豆胶胶合板强度比对照样豆胶板板高56%。

### 参考文献:

- [1] 侯新秀. 植物纤维复合材料在包装领域的应用[J]. 上海包装, 2010(4): 33—35.  
HOU Xin-xiu. Application of Plant Fiber Composites in the Packing Field[J]. Shanghai Packaging, 2010(4): 33—35.
- [2] 王振国. 胶合板包装箱的设计与应用[J]. 包装技术, 1989, 9(3): 68—70.  
WANG Zhen-guo. Plywood Case: Design and Application[J]. Packing Technology, 1989, 9(3): 68—70.
- [3] 杨祖彬, 任建敏. 生物纳米复合材料研究及其在包装领域的应用[J]. 功能材料, 2009, 40(8): 1237—1244.  
YANG Zu-bin, REN Jian-min. Research Progress of Bio-nanocomposite and Application in Packaging[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(8): 1237—1244.
- [4] 叶代勇. 纳米纤维素晶体的制备[J]. 化学进展, 2007, 19(10): 1568—1575.  
YE Dai-yong. Preparation of Nanocellulose[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(10): 1568—1575.
- [5] 张力平, 陈国伟, 唐焕威. 纤维素微纳晶体制备复合超滤膜材料的研究[J]. 北京林业大学学报, 2008, 30(4): 1—6.  
ZHANG Li-ping, CHEN Guo-wei, TANG Huan-wei. Preparation of Composite Ultrafiltration Membrane Made of Cellulose Micro/Nano Crystal[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2008, 30(4): 1—6.
- [6] 崔举庆, 贾翀, 张洋. 浸渍酚醛树脂/层状硅酸盐固化活化能的研究[J]. 材料导报, 2010, 11(S2): 274—276.  
CUI Ju-qing, JIA Chong, ZHANG Yang. Curing Activation Energies of Impregnating Phenolic Resin/Layered Silicate[J]. Materials Review, 2010, 11(S2): 274—276.
- [7] 张洋, 华毓坤. 用DSC法研究麦秸人造板用胶的热反应特征[J]. 南京林业大学学报, 2000, 24(5): 17—20.  
ZHANG Yang, HUA Yu-kun. A Study on the Hot Reaction Character of Glue in Wheat Straw Board by DSC[J]. Journal of Nanjing Forestry University, 2000, 24(5): 17—20.
- [8] 赵波, 李敬玮, 鲁一晖. 环氧树脂修补材料固化行为研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2009, 7(4): 307—310.  
ZHAO Bo, LI Jing-wei, LU Yi-hui. Study on Curing Properties of Epoxy Resin Adhesive Repairing Materials[J]. Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research, 2009, 7(4): 307—310.
- [9] 程瑞香. 动态热机械分析在木材加工行业的应用[J]. 木材工业, 2005, 19(4): 28—30.  
CHENG Rui-xiang. Applications of Dynamic Mechanical Analysis in Wood Processing Industry[J]. China Wood Indus-

- try, 2005, 19(4): 28—30.
- [10] JANG J, LEE S, ENDO T, et al. Characteristics of Microfibrillated Cellulosic Fibers and Paper Sheets from Korean White Pine[J]. Wood Science and Technology, 2013, 47(5): 925—937.
- [11] WU Q, MENG Y, CONCHA K, et al. Influence of Temperature and Humidity on Nano-mechanical Properties of Cellulose Nanocrystal Films Made from Switchgrass and Cotton[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 48: 28—35.
- [12] LIU C, ZHANG Y, WANG S, et al. Micromechanical Properties of the Interphase in Cellulose Nanofiber-reinforced Phenol Formaldehyde Bondlines[J]. Bioresources, 2014, 9(3): 5529—5541.
- [13] 刘聪. 微纳纤丝的制备及其改良杨木胶合板的性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2011.  
LIU Cong. Study on the Preparation of Micro/Nano Fibrils and Its Improvement on Properties of Poplar Plywood[J]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2011.
- [14] 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.
- [15] MO Xiao-qun, SUN Xiu-zhi, WANG Dong-hai. Thermal Properties and Adhesion Strength of Modified Soybean Storage Proteins[J]. JAOCS, 2004, 81(4): 395—400.
- [16] SUN Cai-ying, SHI Gui-xiang, WU Lan-zai, et al. Poplar Thermal Analysis[J]. Journal of Northeast Forestry University, 1998, 26(1): 38—41.
- [17] BACK E L, SALME N L. Glass Transition of Wood Components Hold Implications for Molding and Pulping Processes [J]. Tappi Journal, 1982, 65(7): 107—110.
- [18] CHOW S Z, PICKLES K J. Thermal Softening and Degradation of Wood and Bark[J]. Wood and Fiber Science, 1971, 3(2): 166—178.

(上接第7页)

- XIE Bo, CUI Yi-hua, XU Juan, et al. Microcellular Structure and Toughening Modification of Injection Molded Foamed Wood/Plastics Composite[J]. Plastic, 2011, 40(1): 69—72.
- [13] 张军, 何继敏. 木塑复合材料注塑发泡成型技术的研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(4): 88—91.  
ZHANG Jun, HE Ji-min. Development of Injection Foaming Processing of Wood-plastic Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(4): 88—91.
- [14] LIU T, ZHOU S Y, LEI Y J, et al. Morphology and Properties of Injection Molded Microcellular Poly (Ether Imide) (PEI)/ Polypropylene (PP) Foams[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(51): 19934—19942.
- [15] 刘建中, 李先红, 张洋, 等. 木粉对PVC发泡木塑复合材料性能的影响[J]. 广东化工, 2014, 42(9): 80—83.  
LIU Jian-zhong, LI Xian-hong, ZHANG Yang, et al. The Influence of Wood Flour on Properties of PVC/Wood Flour Foam Composites[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(9): 80—83.
- [16] 宋丽贤, 张平, 姚妮娜, 等. 木粉粒径和填量对木塑复合材料力学性能影响研究[J]. 功能材料, 2013, 44(17): 2451—2454.  
SONG LI-xian, ZHANG Ping, YAO Ni-na, et al. Study on Effect of Particle Diameter and Filling Quantity of Wood Flour on Mechanical Properties of Wood-plastics Composite[J]. Functional Material, 2013, 44(17): 2451—2454.

欢迎订阅 欢迎投稿