新材料技术

环氧树脂改性大豆蛋白胶黏剂的研究

赵艳，张泽宇，赵晨程，庞久寅
（北华大学 木质材料科学与工程重点试验室，吉林 吉林 132013）

摘要：目的 为了改善大豆胶黏剂本身耐水性不足、胶合强度低的缺点，并有效利用环氧树脂胶黏剂优异的胶合强度、耐腐蚀性和机械强度，对大豆蛋白进行改性，制备大豆蛋白-环氧树脂环保型复合胶黏剂。**方法** 采用正交试验对复合胶黏剂的固含量、粘度和胶合强度进行分析与研究；探讨大豆蛋白质量，环氧树脂质量及顺丁烯二酸酐质量对胶黏剂胶合性能的影响。**结果** 最佳工艺参数为大豆蛋白 20 g、环氧树脂 20 g、马来酸酐 4 g，所得的胶合强度达到 1.60 MPa，满足国家Ⅱ类胶合板 GB/T 9846—2004 使用要求。**结论** 最佳工艺条件下的大豆蛋白胶黏剂的胶合强度显著提升，环氧树脂对大豆蛋白的改性效果较好。

关键词：环氧树脂；大豆蛋白；胶黏剂；改性；胶合强度
中图分类号：TQ432.7 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2021)05-0095-05
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.05.012

Soybean Protein Adhesive Modified by Epoxy Resin

ZHAO Yan, *ZHANG Ze-yu*, *ZHAO Chen-cheng*, *PANG Jiu-yin*
(Key Laboratory of Wood Material Science and Engineering, Beihua University, Jilin 132013, China)

ABSTRACT: The work aims to modify the soybean protein with epoxy resin to prepare environment-friendly soybean protein-epoxy composite adhesive, so as to improve the water resistance and low adhesive strength of soybean adhesives, and effectively utilize the excellent adhesive strength, corrosion resistance and mechanical strength of epoxy resin adhesives. The solid content, viscosity and bonding strength of composite adhesives were analyzed and studied by orthogonal test. The effects of soybean protein quality, epoxy resin quality and maleic anhydride quality on the adhesive properties were investigated. When the optimum technological parameters of 20 g soybean protein, 20 g epoxy resin and 4 g maleic anhydride were obtained, the adhesive strength reached 1.60 MPa, meeting national Ⅱ kind of plywood (GB/T 9846—2004) requirements. The adhesive strength of soybean protein adhesives is improved significantly under the optimum conditions, and the modified effect of epoxy resin on soybean protein is better.

KEY WORDS: epoxy resin; modification; soybean protein based adhesive; composite modified; adhesive strength

2019 年中国人造板产量达到 3.25 亿 m^3[1]，而胶黏剂是人造板工业必不可缺的关键材料。目前，在我国的木材胶黏剂市场中，“三醛”胶黏剂因性能优良、原料廉价等优点占据很大比重，至今仍为胶黏剂行业发展的主体[2—3]。随着人们对绿色经济发展的日益重视，环保型大豆蛋白胶黏剂再次成为研究热点[4—5]，其中改性大豆蛋白胶黏剂因具有良好的性能，近年来对其研究逐渐增加[6—8]。Hao 等[9]对大豆蛋白进行降解，并在 80 ℃条件下与三甲基丙烷三缩水甘油醚（THPTG）交联，制备胶黏剂。研究结果表明，大

收稿日期：2020-06-27
基金项目：国家自然科学基金（31270589）；吉林省林业厅林业科技推广示范资金（JLT（2017）14）
作者简介：赵艳（1965—），女，高级实验师，主要研究方向为木质材料。
通信作者：庞久寅（1974—），男，博士，北华大学教授，主要研究方向为木材改性及乳液聚合。

豆分离蛋白降解产物(DSP)的相对分子质量是均匀的，导致酰胺 II 和酰胺 III 的增加。Yue 等[10]采用尿素（U）、十二烷基硫酸钠（SDS）、亚硫酸氢钠（SHS）和环氧交联剂三缩水甘油三胺（CA）3 种不同的变性剂制备大豆蛋白粘合剂。结果表明，变性剂打开了蛋白分子，暴露了更多的疏水性基团，阻止了水的入侵，潮湿的剪切强度提高了 91.3%（由尿素变性）。修改后的交联剂形成更致密的交联结构，提高了胶黏剂的性能。经过化学交联改性，在固化过程中形成多肽链内、多肽链间或蛋白质分子间实现交联，交联改性后的大豆蛋白会形成网络空间结构，从而提高胶黏剂的粘接强度；同时羟基含量也会下降，交联网状结构会阻碍水分进入胶层，从而提高胶黏剂的耐水性能[11—13]。

文中根据大豆蛋白的特性以及前人部分经验，将烯丙基缩水甘油醚与马来酸酐进行反应制备环氧树脂，利用环氧树脂对大豆蛋白进行改性，使环氧基团与大豆蛋白的羟基结合，形成交联网状结构[14—15]，制备大豆蛋白-环氧树脂复合胶黏剂，改善大豆蛋白胶黏剂的耐水胶合强度。进行多次试验优化配方，探讨环氧树脂、顺丁烯二酸酐与大豆蛋白之间的配比对胶黏剂胶合强度和耐水性的影响。相比其他交联改性，环氧基团无毒副作用，且固化温度低，反应活性高，环氧基团本身的结构性质可提高大豆蛋白胶黏剂的耐水胶合强度，环氧化合物可降低大豆蛋白分子间作用力，调节大豆蛋白粘度，利用环氧树脂为进一步开发利用环保型大豆蛋白胶黏剂打下基础。现如今，随着网上购物的增长，快递包裹量进一步增长，物流包装中的胶带与胶水也累计增加，甲醛基胶黏剂的胶接效果较好，但对环境的污染较为严重，通过环氧树脂改性的大豆蛋白胶黏剂从源头上解决了环境污染的问题，且胶接效果较好，有着良好的发展前景。

1 实验

1.1 材料

主要材料：大豆蛋白，取自大豆，市购；烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸、过硫酸铵、工业级、亚硫酸氢钠、十二烷基硫酸钠，工业级；顺丁烯二酸酐，工业级；单板为杨木单板，规格为 400 mm×400 mm×1.5 mm，含水率为 8%。

1.2 仪器设备

主要仪器：数显恒温水浴锅，HH-1 型；精密增力电动搅拌器，JJ-1A 型；旋转粘度计，NDJ-1 型；木材万能试验机；智能控制实验压机；NICOLET IMPACT410 型傅里叶变换红外光谱仪。

1.3 方法

1.3.1 大豆蛋白胶制备

三口烧瓶中加入适量的水、烯丙基缩水甘油醚（AGE）、甲基丙烯酸（MAA），安装冷凝回流管，滴液漏斗中加入引发剂过硫酸铵（AR）、亚硫酸氢钠（APS），匀速滴加 60 min，水浴锅恒温（60±3）℃，恒温反应共 90 min，反应完毕后水浴降温至 30 ℃，待降温后取出冷却至室温以制备环氧树脂（EPR）。

另取部分溶剂水（H_2O）加表面活性剂顺丁烯二酸酐（MA），搅拌至溶解，加十二烷基硫酸钠（SDS），搅拌至溶解，依次加入大豆蛋白及制作好的环氧树脂（EPR），搅拌至完全溶解。

1.3.2 胶合板制备

三层胶合板：幅面为 400 mm×400 mm；手工涂胶，涂胶量为 300 g/m^2。涂胶完成后在室温下陈化一段时间（20 min），在单位压力为 1.5 MPa、温度为 160 ℃、固化时间为 900 s 下进行热压。热压完成后卸压取板，检查所压制的胶合板质量是否符合要求后进行编号，在室温下稳定 3 d 后进行检测。

1.3.3 正交试验设计

选择 $L_9(3^4)$正交试验方案设计正交试验，以大豆蛋白质量、环氧树脂质量、顺丁烯二酸酐质量作为因素，因素与水平见表 1，正交试验方案见表 2。

1.4 性能检测

1）固体含量。根据 LY228—83《胶黏剂检验方法固体含量测定法》检测所得胶黏剂的固含量。

2）粘度检测。根据 GB/T 2794—2013《胶黏剂粘度的测定 单圆筒旋转粘度计法》检测所得胶黏剂的粘度。

3）胶合强度检测。按 GB/T 9846—2004 进行胶合强度测试，将试件进行浸泡处理。国家II类胶合板处理条件：将试件浸泡在(63±3)℃热水中 3 h，取出后在室温下冷却 10 min，再进行胶合强度测试；准备 9 组幅面为 400 mm×400 mm 的三层胶合板。

表 1 正交因素试验水平
Tab.1 Orthogonal factor test level

水平	因素		
	大豆蛋白质量/g	环氧树脂质量/g	顺丁烯二酸酐质量/g
1	40	20	2
2	30	30	3
3	20	40	4

表 2　正交试验方案
Tab.2 Orthogonal test program

序号	大豆蛋白（A）质量/g	环氧丙烯酸树脂质量（B）/g	顺丁烯二酸酐质量（C）/g
1	40	20	2
2	40	30	3
3	40	40	4
4	30	20	3
5	30	30	4
6	30	40	2
7	20	20	4
8	20	30	2
9	20	40	3

4）FTIR 测定。对合成的环氧树脂进行红外光谱检测。采用溴化钾压片法制备样品，用傅里叶红外光谱仪测定，波数为 400 ~ 4000 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描 32 次。

2　结果与分析

2.1　固含量与粘度

不同配方胶黏剂的固体含量与粘度测定结果见表 3。根据表 2—3 可知，当大豆蛋白为 20 g、环氧树脂为 20 g、顺丁烯二酸酐为 4 g 时的固体含量最高；同时粘度随大豆蛋白含量的减少而减少。之前各学者的实验表明，如果所加大豆蛋白的质量分数大于 30%，胶黏剂的粘度会大幅度上升，从而丧失流动性，甚至难以搅拌，使加入的其他改性剂难以均匀分散，从而影响胶黏剂的耐水性。由于加入的十二烷基硫酸钠较少，胶黏剂的固含量提高辐度不大，但固含量的提升仍然增加了大豆蛋白胶与木材的接触面积，增强了分子间作用力，同时可形成更多胶钉，增加了机械结合力，提高了耐水性。

表 3　不同配方胶黏剂的固含量与粘度
Tab.3 Solid content and viscosity of adhesives with different formulas

序号	固含量/%	粘度/(Pa·s)
1	24.21	3.2
2	24.29	3.1
3	25.19	3
4	26.37	2.9
5	27.33	2.8
6	27.89	2.7
7	28.13	2.7
8	28.58	2.6
9	28.32	2.5

2.2　胶合强度

由表 4 的正交试验结果和极差分析可知，反应过程中，大豆蛋白质量、环氧树脂质量、顺丁烯二酸酐质量对大豆蛋白胶黏剂的胶合强度的影响较大，影响其胶合强度的诸多因素的主要顺序为大豆蛋白质量（g）、环氧树脂质量（g）、顺丁烯二酸酐质量（g）；最优组合为 $A_3B_3C_2$。综合实验成本等多方面因素进行分析，得到实验结果，当大豆蛋白为 20 g、环氧树脂为 20 g、顺丁烯二酸酐为 4 g 时所得的胶合强度为 1.60 MPa，胶的质量相对较好。十二烷基硫酸钠是一种蛋白质变性剂，同时也是一种分散剂，使蛋白质分子在舒展结构时均匀分散，同时加入大豆蛋白 20 g 时，质量较少，溶液中大豆蛋白分散更好，导致环氧基团与大豆蛋白上的羟基等活性基团充分接触，增加了分子间作用力，并与更多的羟基活性位点进行反应，进一步提高了胶合强度。若单独使用环氧树脂，由于其分子量较小，热压过程中会渗透到木材空隙，固化时并不能足够交联，但表面活性剂顺丁烯二酸酐的加入，通过促进环氧树脂进行开环反应与大豆蛋白的羟基结合，形成交联网状结构，增加胶黏剂固化交联密度，提升耐水胶合强度；同时大豆蛋白的分子量大，有效阻止了环氧树脂的渗漏，并与环氧树脂形成更强的机械作用力，进一步提高胶合强度。

经过 SPSS 软件进行数据分析，见表 5。由表 5 可知，大豆蛋白质量与其胶合强度的 Pearson 相关性为−0.486，环氧树脂质量与其胶合强度的 Pearson 相关性为 0.193，顺丁烯二酸酐质量与其胶合强度的 Pearson 相关性为 0.019，与极差分析结果一致，即影响因素主次为大豆蛋白、环氧树脂、顺丁烯二酸酐。

2.3　环氧树脂改性大毒蛋白的红外光谱分析

由图 1 可知，相比大豆蛋白，环氧树脂改性的大豆蛋白在 3000 cm^{-1} 附近出现宽峰，为自由水或吸附水和—COOH 中 O—H 的振动吸收峰[5—6]，胶黏剂固化后形成大量—CH_2—基团，增加固化体系的交联密度。在 2923 cm^{-1} 和 1260 cm^{-1} 处为 C—H 的对称和非对称伸缩振动峰；1700 cm^{-1} 处为羧基中的羰基伸缩振动吸收峰；在 1120 cm^{-1} 附近出现宽峰，为原单体烯丙基缩水甘油醚中醚键的伸缩振动峰；750，989，1250 cm^{-1} 处均为环氧树脂中 C—O 的特征吸收峰[7—8]，说明大豆蛋白上成功接枝了环氧树脂，聚合反应的成功发生。

表 4　试验设计及胶合强度检测结果
Tab.4 Experimental design and test results of adhesive strength

序号	大豆蛋白质量/g	环氧树脂质量/g	顺丁烯二酸酐质量/g	空例	胶合强度/MPa
1	40	20	2	1	0.60
2	40	30	3	2	0.93
3	40	40	4	3	0.43
4	30	20	3	3	0.46
5	30	30	4	1	0.68
6	30	40	2	2	1.49
7	20	20	4	2	1.60
8	20	30	2	3	0.56
9	20	40	3	1	1.36
T_1	1.96	2.66	2.65	2.64	
T_2	2.63	2.17	2.75	4.02	
T_3	3.52	3.28	2.71	1.45	
t_1	0.65	0.89	0.88	0.88	
t_2	0.88	0.72	0.92	1.34	
t_3	1.17	1.09	0.90	0.48	
R	1.56	1.11	0.06	2.57	

表 5　胶合强度检测结果相关性分析
Tab.5 Correlation analysis of test results of adhesive strength

材料	因素分析项目	胶合强度	大豆蛋白	环氧树脂	顺丁烯二酸酐
大豆蛋白	Pearson 相关性	−0.486	1	0.000	0.000
	显著性（双侧）	0.185		1.000	1.000
	组数	9	9	9	9
环氧树脂	Pearson 相关性	0.193	0.000	1	0.000
	显著性（双侧）	0.619	1.000		1.000
	组数	9	9	9	9
顺丁烯二酸酐	Pearson 相关性	0.019	0.000	0.000	1
	显著性（双侧）	0.962	1.000	1.000	
	组数	9	9	9	9

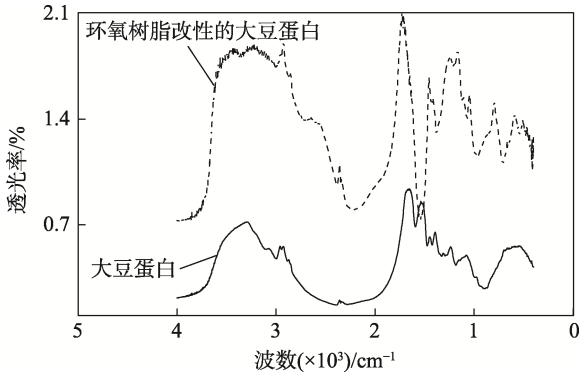

图 1　环氧树脂红外光谱
Fig.1 Epoxy resin infrared spectroscopic analysis

3　结语

同等条件的水煮与拉伸作用下胶合强度越大所得的胶黏剂质量越好，即大豆蛋白质量为 20 g、环氧树脂质量为 20 g、顺丁烯二酸酐质量为 4 g 时所得的胶合强度为 1.60 MPa，胶的质量相对较好，所得测试结果较佳，且达到 GB/T 9846—2004 要求。影响因素主次为大豆蛋白、环氧树脂、顺丁烯二酸酐。文中研究了环氧树脂改性大豆蛋白胶黏剂的最佳工艺，有效提高了胶合板的耐水性能，为环氧树脂改性大豆蛋白胶黏剂的进一步研究提供了参考。

参考文献：

[1] 张玉萍, 吕斌. 2010—2018 年我国人造板产业发展简况[J]. 中国人造板, 2019, 26(7): 29—30.
ZHANG Yu-ping, LYU Bin. Overview of the Wood-based Panel Industry in China from 2010 to 2018[J]. China Wood-based Panel, 2019, 26(7): 29—30.

[2] 肖俊华, 赖德明, 海凌超, 等. 无机胶黏剂及其在人造板工业中的应用[J]. 中国人造板, 2019, 26(9): 6—12.
XIAO Jun-hua, LAI De-ming, HAI Ling-chao, et al. Inorganic Adhesive and its Application in Wood-based Panel Industry[J]. China Wood-based Panel, 2019, 26(9): 6—12.

[3] 张思肖. 聚氨酯交联改性工业明胶制备木材胶黏剂及其性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019: 20—25.
ZHANG Si-xiao. Preparation and Properties of Wood Adhesives Using Polyurethane Crosslinking Modified Industrial Gelatin[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2019: 20—25.

[4] ZELENIUC O, BRENCI L M, COSEREANU C, et al. Influence of Adhesive Type and Content on the Properties of Particleboard Made from Sunflower Husks[J]. BioResources, 2019, 14(3): 7316—7331.

[5] PRADYAWONG S, QI G, SUN X S, et al. Laccase/TEMPO-modified Lignin Improved Soy-protein-based Adhesives: Adhesion Performance and Properties[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2019, 91: 116—122.

[6] WANG F P, WANG J F, PANG J Y, et al. Fabrication of Soybean Protein-acrylate Composite Mini-emulsion toward Wood Adhesive[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2018, 76(1): 305—313.

[7] ZHANG M M, ZHANG S X, LIU X X, et al. One-pot Synthesis of Multi-functional and Environmental Friendly Tannic Acid Polymer with Fe^{3+} and Formaldehyde as Double Crosslinking Agents for Selective Removal of Cation Pollutants[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(31): 1117—1124.

[8] WU L J, HUANG S Q, ZHENG J, et al. Synthesis and Characterization of Biomass Lignin-based PVA Super-absorbent Hydrogel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 140(8): 538—545.

[9] HAO X, FAN D B. Preparation and Characterization of Epoxy-crosslinked Soy Protein Adhesive[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2018, 32(24): 2682—2692.

[10] YUE L, MENG Z, YI Z, et al. Effects of Different Denaturants on Properties and Performance of Soy Protein-Based Adhesive[J]. Polymers, 2019, 11(8): 1262.

[11] 董香灵, 于海军, 张靖昱, 等. 交联法制备聚酰亚胺中空纤维纳滤膜[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(6): 69—75.
DONG Xiang-ling, YU Hai-jun, ZHANG Jing-yu, et al. Preparation of Polyimide Hollow Fiber Nanofiltration Membrane by Crosslinking Method[J]. Membrane Science and Technology, 2008, 38(6): 69—75.

[12] XU C, XU Y, CHEN M, et al. Soy Protein Adhesive with Bio-based Epoxidized Daidzein for High Strength and Mildew Resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390(1): 124622—124626.

[13] 梁洪涛, 任彗宁, 严鹏飞, 等. 国内环氧树脂防水胶黏剂研究进展[J]. 化学与黏合, 2018, 40(3): 207—210.
LIANG Hong-tao, REN Hui-ning, YAN Peng-fei, et al. Research Progress of Epoxy Resin Waterproof Adhesive in China[J]. Journal of Chemistry and Bonding, 2008, 40(3): 207—210.

[14] ZHANG Y, ZHANG M, CHEN M S, et al. Preparation and Characterization of a Soy Protein-based High-performance Adhesive with a Hyperbranched Cross-linked Structure[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 354(1): 1032—1041.

[15] WU Z, XI X, LEI H, et al. Study on Soy-based Adhesives Enhanced by Phenol Formaldehyde Cross-linker[J]. Polymers, 2019, 11(2): 1—12.