

戊二醛改性核桃饼粕胶接体系的性能评估

徐静楠, 刘国伟, 王 辉

(西南林业大学 云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室, 昆明 650224)

摘要:旨在以核桃饼粕为原料制备具有优良耐水性能的蛋白基胶黏剂,以不同用量的戊二醛为改性剂制备了一系列改性核桃饼粕胶接体系,测定其基本性能、固化特征、胶合强度以及结构特征,以此评估戊二醛改性核桃饼粕胶接体系的性能。结果表明:戊二醛用量越大,改性核桃饼粕胶接体系的黏度总体越大;改性核桃饼粕胶接体系均可在160℃以下完成交联固化,尤以戊二醛用量为2.5%时的固化峰值温度最低(123℃);经63℃热水处理后胶合板样品的胶合强度最大可达0.87 MPa,胶接体系具备优异的耐水性;傅里叶红外光谱(FT-IR)分析表明戊二醛中醛基(-COH)可与核桃饼粕中羧基(-COOH)和氨基(-NH₂)之间形成良好的交联,为胶接体系胶合强度及耐水性提供了重要支撑。综上,戊二醛用量为2.5%时所制备的核桃饼粕胶接体系性能较优。

关键词:戊二醛;核桃饼粕;胶接体系;性能评估

中图分类号:TQ432; TQ645.9+9 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)07-0101-04

Performance evaluation of bonding system of walnut meal modified with glutaraldehyde

XU Jingnan, LIU Guowei, WANG Hui

(Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood Adhesives and Glued Products, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: In order to prepare protein adhesive with excellent water resistance from walnut meal, a series of modified walnut meal bonding systems (MWMBs) were prepared with different amounts of glutaraldehyde as modifier. The basic properties, curing characteristics, bonding strength and structural characteristics were determined to evaluate the performance of the MWMBs. The results showed that the viscosity of MWMBs generally increased with the increase of amount of glutaraldehyde. The MWMBs had the appropriate cross-linking curing temperature, which can be completed within 160℃, especially when the amount of glutaraldehyde was 2.5%, the peak curing temperature was the lowest (123℃). The optimal bonding strength of plywood samples after 63℃ hot water treatment could reach 0.87 MPa, and the bonding system had excellent water resistance. Fourier infrared spectroscopy (FT-IR) analysis showed that aldehyde group (-COH) in glutaraldehyde could form good cross-linking with carboxyl group (-COOH) and amino group (-NH₂) in walnut meal, which provided important support for the bonding strength and water resistance of the system. In conclusion, the MWMBs prepared with 2.5% glutaraldehyde exhibits superior performance.

Key words: glutaraldehyde; walnut meal; bonding system; performance evaluation

收稿日期:2023-09-28;修回日期:2024-03-18

基金项目:国家级大学生创新训练项目

作者简介:徐静楠(2002),女,在读本科,研究方向为木材用生物质胶黏剂(E-mail)316556749@qq.com。

通信作者:王 辉,副教授,博士(E-mail)w20030608016@126.com。

胶黏剂是通过界面黏附和内聚等作用,使两种或两种以上的制件或材料连接在一起的天然或合成的有机或无机物质。甲醛系树脂具有优异的胶合强度、耐水性及耐久性等特征^[1],是木材工业用胶黏剂的核心品种,但其所胶接木制品在生产使用过程中存在甲醛释放的问题^[1-2]。因此,开发绿色环

保、无甲醛的高性能木材胶黏剂刻不容缓。

核桃饼粕是核桃仁提油后的副产物,含有丰富的蛋白质^[3]。据报道,低温压榨核桃饼粕中的蛋白质含量在50%左右^[4],具有作为蛋白基胶黏剂的良好基础。而且,作为榨油后的副产物,每年产生的核桃饼粕数量极其庞大,但目前对这些副产物的有效利用率并不高,只有小部分用作肥料或者饲料^[4-5]。因此,以核桃饼粕为原料进行蛋白基木材胶黏剂的开发,不仅可减少资源浪费,变废为宝,还将有助于无甲醛木材胶黏剂的开发。

核桃蛋白中含有丰富的蛋白质种类,包括白蛋白、球蛋白、醇溶蛋白和谷蛋白^[6]。从化学组成来看,核桃蛋白氨基酸中主要以氨基和羧基等官能团为主^[7],造成了其作为胶黏剂使用时耐水性差的缺陷^[8]。基于降解处理后原料所含官能团类型,本研究从化学交联角度出发,并考虑到胶黏剂的成本、环保等需求,提出了以戊二醛作为交联改性剂,通过醛基与氨基、羧基之间的化学交联,形成牢固的致密交联体系,以显著提升其耐水性。本研究重点考察了戊二醛添加量对核桃饼粕胶接体系性能的影响,期为核桃饼粕的综合利用提供指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

核桃饼粕粉,粒度125 μm(120目),蛋白质含量约40%,云南摩尔农庄生物科技开发有限公司;戊二醛(分析纯),天津化学试剂三厂;氢氧化钠(分析纯),汕头市达濠精细化学品有限公司。

Perkin Elmer 差示扫描量热仪,德国耐驰公司;杨木单板,含水率12%左右,厚度1.5 mm,河北之伟单板厂。

1.2 试验方法

1.2.1 核桃饼粕热解交联改性

参考文献[9]的方法,常温下将核桃饼粕粉与蒸馏水按质量比1:8混合后加入三口烧瓶中,用质量分数为30%的氢氧化钠溶液调节体系pH为8~9,然后分别加入核桃饼粕溶液质量1.5%、2.5%、3.5%、4.5%、5.5%、6.5%的戊二醛,将其置于95℃水浴条件下持续搅拌反应2 h后,得到6组不同核桃饼粕交联改性样品(即为胶接体系)。

1.2.2 胶接体系性能测定与表征

1.2.2.1 基本性能测定

黏度、外观状态参照GB/T 14074—2006进行测定;pH用精密试纸进行测定;储存稳定性通过观察在常温下密封储存保持样品稳定的时间进行衡量。

1.2.2.2 固化行为测定

称取5~10 mg不同交联改性样品于铝坩埚中,密封,在升温速率10 K/min、温度25~200℃、氮气保护下采用差示扫描量热仪(DSC)进行测试。

1.2.2.3 胶合强度测定

胶合强度的评估采用实验室制备3层杨木胶合板的方式进行。在手工单面施胶、施胶量150 g/m²、单位压力1.0 MPa、热压温度160℃、热压时间5.0 min的条件下制备胶合板。参照GB/T 17657—2013和GB/T 9846—2015的相关要求,锯制成测试所要求的试件,随机抽取试件分别采用万能力学试验机进行干态胶合强度测定,以及冷水浸泡24 h后和63℃热水浸泡3 h后的湿态胶合强度测定。

1.2.2.4 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

分别对胶接体系(液体)及其固体样(120℃干燥箱中干燥处理2 h)进行FT-IR分析。液体采用溴化钾涂抹法制备测试样,固体采用溴化钾压片法制备测试样。测定参数:扫描范围500~4 000 cm⁻¹,扫描次数40次,测定环境温度24~25℃,相对湿度不大于60%。

2 结果与讨论

2.1 不同戊二醛用量下胶接体系的基本性能

经不同戊二醛用量改性处理后胶接体系基本性能测试结果如表1所示。

表1 不同戊二醛用量下胶接体系的基本性能

| 戊二醛用量/% | 黏度/(mPa·s) | pH | 储存时间(常温)/d | 外观状态 |
|---------|------------|-------|------------|---------|
| 1.5 | 251 | 6~6.5 | >30 | 深黄色均匀液体 |
| 2.5 | 671 | 6~6.5 | >30 | 深黄色均匀液体 |
| 3.5 | 698 | 6~6.5 | >30 | 深黄色均匀液体 |
| 4.5 | 701 | 6~6.5 | >30 | 深黄色均匀液体 |
| 5.5 | 1 596 | 6~6.5 | >20 | 深黄色均匀液体 |
| 6.5 | 1 087 | 6~6.5 | >20 | 深黄色均匀液体 |

由表1可看出,不同戊二醛用量下胶接体系外观状态及pH无明显变化,胶接体系在常温下密封储存时间可达30 d以上,说明其具有较好储存稳定性。不同戊二醛用量下胶接体系黏度的变化较为明显,尤其当戊二醛用量达5.5%及以上时,黏度出现大幅提升,这一现象也反映出在热处理过程中戊二醛与核桃饼粕发生了不同程度的交联反应。一般而言,胶接体系黏度越高,其在木材表面的渗透能力越弱,在压力作用下容易造成胶接界面缺胶而产生不良胶接效果;反之,亦是如此。因此,赋予胶接体系合适的黏度范围对获得良好胶接效果有重要意义。

2.2 不同戊二醛用量下胶接体系的固化行为

不同戊二醛用量下胶接体系的固化特征温度测试结果如表2所示。

表2 不同戊二醛用量下胶接体系的固化特征温度

| 戊二醛用量/% | 峰值温度/℃ | 终止温度/℃ |
|---------|--------|--------|
| 1.5 | 139 | 158 |
| 2.5 | 123 | 139 |
| 3.5 | 134 | 147 |
| 4.5 | 126 | 144 |
| 5.5 | 131 | 152 |
| 6.5 | 128 | 147 |

峰值温度代表体系固化达到最大程度时的温度值,而终止温度反映了体系固化完成后对应的温度值^[10]。由表2可知,整体上,不同胶接体系固化终

止温度均在160℃以下,为保证不同体系在统一固化工艺下能够完全固化,热压温度应不低于160℃。对比峰值温度到终止温度的区间变化,不同戊二醛用量下相差不大,说明在体系固化达到最大程度后的进一步交联固化历程相似。因此,固化程度主要由常温到峰值温度之间的固化历程所决定。在不同戊二醛用量下,以2.5%用量时的固化峰值温度最低,说明此改性条件下体系中的组分更容易实现交联反应,在相同热压工艺条件下可形成更加充分的交联固化体系,表现为更优异的胶合强度。

2.3 不同戊二醛用量下胶接体系的胶合强度

不同戊二醛用量下胶接体系的胶合强度如图1所示。

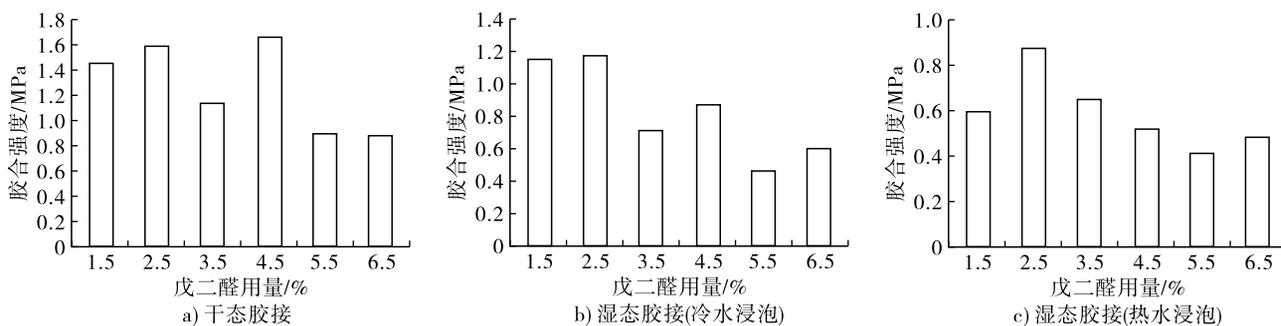


图1 不同戊二醛用量下胶接体系的胶合强度

由图1可知,戊二醛改性胶接体系具有优良的干态胶合强度及一定的耐冷水和热水能力。而且,随着戊二醛用量的增加,不同处理条件下的胶合强度整体基本均呈现先增加后下降的变化趋势。由图1a可知,不同戊二醛用量下试件的干态胶合强度均在0.8 MPa以上,符合GB/T 9846—2015限定要求(≥ 0.7 MPa)。由图1b和图1c可看出,戊二醛用量为2.5%时,胶接体系的胶接性能最优,且冷水浸泡24 h后的胶合强度超出国标要求值(≥ 0.7 MPa)的67.1%,63℃热水浸泡3 h后的胶合强度高于国标要求值的24.3%,达到0.87 MPa。戊二醛用量超

过2.5%后,受胶接体系黏度与交联程度的双重影响,胶合强度测试结果波动幅度较大,特别是经热水处理后,胶合强度整体趋于弱化。因此,可以认为戊二醛用量为2.5%时,产生的整体胶接效果最优。

2.4 不同戊二醛用量下胶接体系的结构特征

为进一步从微观层面分析戊二醛在核桃饼粕胶接体系中的作用,对不同戊二醛用量改性核桃饼粕胶接体系的液体及固体样品进行了FT-IR分析,结合不同样品的实际测定结果,主要对500~2400 cm^{-1} 之间的吸收峰进行对比解析,结果如图2所示。

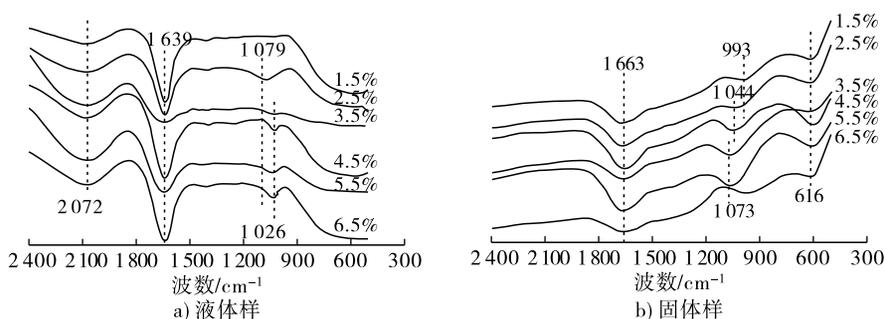


图2 不同戊二醛用量下胶接体系的FT-IR图谱

参考文献[11-14]并结合样品实际对图2中相应谱峰进行归属得到:2072 cm^{-1} 为来自C=O的伸

缩振动,来源于改性用戊二醛中的醛基(-COH)或核桃饼粕中蛋白质降解后结构中的羧基(-COOH);

1 639 cm^{-1} 和1 663 cm^{-1} 为 N—H 的面内弯曲振动或 C—O、C—N 的伸缩振动;1 026、1 079 cm^{-1} 为 C—N 或 C—O 的伸缩振动;993 cm^{-1} 为羧基(—COOH)中的 O—H 面外变形振动或 C—OH 伸缩振动,1 044、1 073 cm^{-1} 为酯类产物中 C—O—C 的伸缩振动,而对比不同样品中吸收峰的变化趋势,993、1 044、1 073 cm^{-1} 均应来源于 C—O—C 的伸缩振动;616 cm^{-1} 为 C—C—C 的非对称伸缩振动或 N—H 的面外变形振动。

由图 2a 可知,戊二醛用量从 1.5% 增加到 4.5% 时,所测样品曲线在指纹区的变化较为明显,根据官能团归属特征,该区域对应峰值主要来源于 C—N 或 C—O 的伸缩振动,说明戊二醛的加入在一定程度上可以促进核桃饼粕中蛋白质一级结构的解离,并为之后化学交联奠定基础。随着戊二醛用量从 4.5% 增加至 6.5% 时,样品中的特征基团类型及相对比例基本保持稳定。

由图 2b 可知,干燥处理后样品中基团类型基本一致,但由于戊二醛用量的差异,使得样品中基团的相对含量有所差别,而且因样品在热处理过程中交联程度的不同,所产生的聚合产物的比例不尽相同。经比较可以发现,戊二醛用量为 2.5% 时,不仅可有效促进核桃饼粕中蛋白质结构的降解,而且经热固化处理后样品中残留的基团数量比例会显著下降,说明在固化交联过程中可形成深度及充分的交联体系,得到优异的胶合强度结果,这也与胶合强度测试结果相互对应。

以戊二醛用量为 2.5% 时为例,对比液体样和固体样的特征峰发现,伴随着 2 072 cm^{-1} 和 1 639 cm^{-1} 处峰值的消失与急剧下降,以及指纹区峰值的减弱和 616 cm^{-1} 处特征峰的出现,可以推测经过戊二醛改性胶接体系所产生胶合强度作用的化学基础来源于戊二醛中的醛基(—COH)和蛋白质结构中的羧基(—COOH)与氨基(—NH₂)之间的化学交联,并以形成酯类产物(C—O—C)为主。同时,从 1 079 cm^{-1} 到 1 044 cm^{-1} 处峰值的变化,也可进一步印证上述反应的进行。峰值变化的程度越大,说明体系中的活性基团比例更高,在交联过程中发挥的作用也越大。而对比图 2b 中 900~1 100 cm^{-1} 区间峰值的变化发现,当戊二醛用量由 1.5% 增加到 6.5% 时,峰值一直在向高波数移动,反映出戊二醛用量的不同会对体系中产物结构比例和组成造成一定的影响。

3 结论

核桃饼粕中含有丰富的蛋白质,可作为主要原

料用以制备木材胶接用蛋白基生物物质胶黏剂。采用戊二醛作为改性剂,考察了不同戊二醛用量的改性核桃饼粕胶接体系的综合性能。戊二醛用量不同,胶接体系黏度变化显著。经过 DSC 分析发现,改性胶接体系均可在 160 $^{\circ}\text{C}$ 以下发生完全固化,其中戊二醛用量为 2.5% 时,胶接体系的固化峰值温度最低。进一步对实验室压制 3 层杨木胶合板胶合强度进行了评估,结果表明,戊二醛改性体系均有良好的胶接能力,而对冷水及热水均具有一定的抵抗能力,以 2.5% 的戊二醛用量最佳。FT-IR 分析结果显示,在热处理过程中戊二醛不仅有助于核桃饼粕中蛋白质结构的降解,而且可为醛基(—COH)、羧基(—COOH)和氨基(—NH₂)之间的交联反应提供化学基础,为胶接体系中有效交联体系的形成及耐水性的提升提供重要基础。

参考文献:

- [1] 马玉峰,龚轩昂,王春鹏. 木材胶黏剂研究进展[J]. 林产化学与工业,2020,40(2):1-15.
- [2] 沈仁杰,胡睿,陈之善. 我国无醛胶黏剂技术及无醛添加人造板的发展思考[J]. 当代化工研究,2022(17):6-9.
- [3] 杨美娟,马宏. 核桃饼粕质量指标的检测与分析[J]. 农产品加工,2019(18):46-48.
- [4] 金子纯,张润光,韩军岐,等. 核桃饼粕蛋白质及其开发利用[J]. 食品与发酵工业,2016,42(6):265-270.
- [5] 冯贞,方晓璞. 核桃加工副产物综合利用途径[J]. 中国油脂,2018,43(9):71-74, 87.
- [6] 彭义交. 核桃-大豆双蛋白饮料工艺配方优化[J]. 食品科学,2012,33(2):286-289.
- [7] 赵思齐,王含章,王浏浏,等. 大豆蛋白胶黏剂低黏化改性研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2023,39(3):163-171.
- [8] 陈焱,石爱民,刘丽,等. 木材用植物蛋白胶黏剂蛋白质改性及性能改善研究进展[J]. 中国油脂,2017,42(2):125-129.
- [9] 王辉,周晓剑,袁明懂,等. 核桃饼粕基无醛胶黏剂的性能探析[J]. 西北林学院学报,2022,37(5):236-241.
- [10] 安丽平,王晨曦,高敏,等. 改性花生蛋白胶黏剂的制备及其热压工艺的研究[J]. 花生学报,2022,51(3):83-90.
- [11] 王凤,张韩军,王辉,等. 冷榨核桃饼基木材胶黏剂的制备及性能研究[J]. 中国油脂,2019,44(11):112-115.
- [12] 孙乾,张爱琴,薛雨菲,等. 化学改性对核桃谷蛋白结构表征及功能特性的影响[J]. 食品科学,2019,40(20):87-93.
- [13] 刘飞,刘刚. 核桃和花生傅里叶变换红外光谱分析[J]. 安徽农业科学,2010,38(14):7206-7207, 7215.
- [14] 江艳,武培怡. 大豆蛋白的中红外和近红外光谱研究[J]. 化学进展,2009,21(4):705-714.