

文章编号 :1007 - 649X(2000)01 - 0015 - 04

大豆分离蛋白复合胶粘剂研制

赵科¹, 郝许峰², 刘大壮¹

(1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 郑州市科技情报研究所, 河南 郑州 450007)

摘要: 对大豆分离蛋白—聚乙烯醇、大豆分离蛋白—白乳胶复合胶粘剂进行了研究, 采用不同混合比例及添加其他助剂, 得到较好性能和可生物降解的复合胶粘剂, 为制造一次性植物纤维快餐盒打下基础. 主要研究了影响这种复合胶粘剂粘接木块的初粘力(剪切和拉伸强度)和粘接强度的因素, 实验表明 9.2% 浓度的大豆分离蛋白的初粘力(剪切和拉伸强度)优于 10% 浓度的聚乙烯醇胶和 33% 浓度的白乳胶, 大豆分离蛋白复合胶粘剂的初粘力主要与大豆分离蛋白含量有关, 其最终粘接强度与胶液固含量正相关.

关键词: 大豆分离蛋白; 聚乙烯醇; 白乳胶

中图分类号: TQ 43 **文献标识码:** A

0 引言

今天, 白色污染正威胁着我们生存的地球, 环境问题日益受到重视. 如快餐盒等一次性用品, 目前全国每年需求量为 150 ~ 300 亿个, 大量使用聚苯乙烯泡沫快餐盒已形成白色污染, 由于聚苯乙烯降解时间长达 200 年, 废弃的快餐盒对环境造成长久和深远的危害^[1~4], 1997 年国家已禁止在火车上销售聚苯乙烯泡沫快餐盒, 2000 年国家将禁止生产和销售聚苯乙烯泡沫快餐盒, 各地市也出台相应的法令, 目前已形成全国性治理和解决白色污染的浪潮^[5~8], 研制可降解的一次性快餐盒成为主流. 一次性可降解快餐盒所用材料为^[9~12]可降解塑料、纸浆、淀粉、植物纤维. 就降解速度来看, 可降解塑料最慢, 一般为半年以上, 后三者为 1 ~ 3 个月, 就价格看, 植物纤维快餐盒与聚苯乙烯泡沫快餐盒接近, 由于我国是农业大国, 植物纤维量很大, 用其制成的快餐盒可望取代聚苯乙烯泡沫快餐盒.

就目前应用于植物纤维快餐盒的粘结剂来看, 淀粉、明胶、聚乙烯醇粘接植物纤维, 模压成型时需要高温和高压, 这样制成的快餐盒很重, 这是因为这 3 种粘结剂不是热固性的, 而脲醛是热固性的, 但脲醛中游离的甲醛对人体有害, 并且它是

不可降解的, 因此脲醛的应用受到限制.

大豆分离蛋白^[13](Soy Protein Isolate, 简称 SPI)是以大豆为原料经过加工制成的, 大豆分离蛋白等电点 4.5 ~ 5, 它具有以下特点: (1) 无溶剂—凝胶转变温度; (2) 价格较低, 与聚乙烯醇相当; (3) 在 120 °C 以上, 大豆分离蛋白发生交联, 形成热固性. 生物可降解和良好初粘性是蛋白胶粘剂的特点.

聚乙烯醇^[14]是一种广泛应用于粘结剂行业的原料, 它的一个独特的优点——生物降解, 将大豆分离蛋白与聚乙烯醇复合, 可得到完全生物降解的粘合剂; 白乳胶(又名聚醋酸乙烯乳液, 聚醋酸乙烯不能降解, 聚乙烯醇是它的保护胶体)广泛应用于木材加工业, 将它与大豆分离蛋白复合, 可得到多种性能的粘合剂.

本文研究了大豆蛋白复合胶粘剂粘接木材情况, 测定了初粘力、粘接强度, 主要研究影响它们的因素, 可间接预测这种胶粘剂粘接植物纤维快餐盒的情况, 因为两种被粘物体的化学成份都是纤维素. 植物纤维快餐盒的制造是本研究室新开展的课题, 本文是这项工作的前期基础, 以后的工作将进一步报道.

1 实验部分

实验用品: 大豆分离蛋白(郑州油脂化学厂);

收稿日期: 1999 - 11 - 28, 修订日期: 1999 - 12 - 24

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(984031800)

作者简介: 赵科(1963 -)男, 湖南省邵阳市人, 郑州工业大学博士研究生, 讲师, 主要从事高分子化学方面研究.

聚乙烯醇 1799(天津市天大化工实验厂);白乳胶(北京有机化工厂,固含量 33%);防水剂、防腐剂、粘度改良剂等。

设备:JJ-1 增力电动搅拌器(江苏金坛市医疗仪器厂),NDJ-1 型转子粘度计(上海天平仪器厂),电热恒温水浴锅、自制测力装置、多功能拉力机等。

(1)大豆蛋白—聚乙烯醇工艺过程如下:①加热溶解聚乙烯醇;②降到一定温度加入大豆分离蛋白,调节 PH 值至 8~9;③加入其他助剂,搅拌;④粘结木块(加压);⑤测初粘力(拉伸、剪切);⑥木块干燥后测粘接强度(剪切)。

(2)大豆分离蛋白—白乳胶工艺过程基本上,只需去掉①。

2 结果与讨论

2.1 大豆分离蛋白、聚乙烯醇、白乳胶初粘力测定^[15]

为了研制出初粘性能良好的复合胶粘剂,首先研究大豆分离蛋白、聚乙烯醇、白乳胶各胶粘剂的初粘力(包括剪切强度和拉伸强度),由于初粘力与时间、压力有关,本文测定不同时间、压力下的剪切压强和拉伸压强,具体数据见表 1。

表 1 大豆分离蛋白、聚乙烯醇、白乳胶初粘力

强度/kPa	时间/min	kPa								
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
		压力 = 22.54 N			压力 = 45.08 N			压力 = 67.62 N		
剪切强度 (拉伸强度)	1	5.11 (5.2)	4.6 (4.9)	2.4 (18.6)	8.4 (20.8)	16.4 (18.6)	3.2 (29.2)	9.3 (19.1)	14.0 (19.6)	8.4 (44.3)
剪切强度 (拉伸强度)	3	6.6 (15.9)	6.9 (7.6)	11.7 (25.7)	9.8 (18.2)	33.8 (28.0)	14.5 (42.0)	14.0 (28.9)	43.1 (30.4)	16.4 (47.0)
剪切强度 (拉伸强度)	5	14.9 (21.0)	5.5 (8.4)	28.0 (30.4)	21.0 (31.3)	47.0 (47.0)	30.4 (32.3)	47.0 (47.0)	47.0 (47.0)	32.6 (47.0)

说明 ① I 为 10% 聚乙烯醇;II 为 9.2% 的大豆分离蛋白(没有其他助剂);III 为 33% 白乳胶。

②47.0 kPa 是本测试设备的最大量程。

从上表可看出,绝大部分情况下,9.2% 的大豆分离蛋白制成的胶液在初粘力方面超过 10% 的聚乙烯醇和 33% 的白乳胶。

初粘力的大小与胶液在木块之间的状态密切相关,由于胶液化学组成不同,蛋白类胶的初粘力往往高于聚乙烯醇胶,大豆分离蛋白胶也不列外;白乳胶中的聚乙烯醇决定它的初粘力,因此白乳

胶和聚乙烯醇胶的初粘力比较接近。

2.2 大豆分离蛋白—聚乙烯醇复合胶粘剂

以大豆分离蛋白与聚乙烯醇的比例、两者固含量(%)、金属盐 C 和 D 的百分含量组成四因素三水平正交表,测定初粘力(剪切强度和拉伸强度)和最终剪切强度,具体结果见表 2。

表 2 大豆分离蛋白—聚乙烯醇复合胶粘剂的初粘力和最终剪切强度

序号	蛋白/聚乙烯醇	固含量/%	金属盐 C 质量分数/%	金属盐 D 质量分数/%	剪切	拉伸	最终剪切强度 /kPa
					压力 67.62 N, 时间 1 min		
1	1/1.3	8	0.74	1.30	16.37	23.32	779
2	1/1.3	10	1.60	1.82	14.01	18.62	1019
3	1/1.3	13	2.30	3.83	11.66	29.20	1421
4	1/1	8	1.60	3.83	16.37	19.80	818
5	1/1	10	2.30	1.30	32.63	42.04	1112
6	1/1	13	0.74	1.82	11.66	39.70	1308
7	1.3/1	8	2.30	1.82	25.68	14.04	803
8	1.3/1	10	0.74	3.83	23.32	28.03	1159
9	1.3/1	13	1.60	1.30	46.65	46.65	1318

初粘力方面,对剪切强度影响的因素极差大小排列为:大豆分离蛋白—聚乙烯醇比例(0.538) > 金属盐 D(0.443) > 金属盐 C(0.193) > 固含量(0.118),前两个因素影响较大;对拉伸强度影响

的因素极差大小排列为:固含量(0.596) > 金属盐 D(0.405) > 大豆分离蛋白—聚乙烯醇比例(0.31) > 金属盐 C(0.06),前 3 个因素影响较大。综合剪切强度和拉伸强度,初粘力较好的配方为:大豆分

离蛋白与聚乙烯醇比例(1.3/1),固含量(13%),金属盐 C(1.6%),金属盐 D(1.3%),即正交表中的9号。

最终剪切强度方面,影响的因素极差大小排列为:固含量(16.8)>金属盐 D(1.93)>金属盐 C(1.85)>大豆分离蛋白—聚乙烯醇比例(0.63),很明显,第一个因素影响最大。剪切强度最大的配方为:大豆分离蛋白—聚乙烯醇比例(1/1.3),固含量(13%),金属盐 C(2.3%),金属盐 D(3.83%),即正交表中的3号。

显然,初粘力方面的要求与剪切强度方面的要求是不同的,这也反映两者物理意义不同。就胶粘剂要求来说,两者应尽量同一,分析正交表中的3,6,9号,三者最终剪切强度接近,故确定正交表中的9号为最终配方。

其初粘力方面,压力为67.62 N,时间为1 min,剪切强度为46.65 kPa,拉伸强度为46.65 kPa,最终剪切强度为1318 kPa。与单组份胶相比,相同测试条件下,其初粘力方面有明显的提高,说明初粘力不仅与大豆分离蛋白—聚乙烯醇配比有关,也与其他因素有关。

白乳胶最终剪切强度为3430 kPa左右,复合胶粘剂9号最终剪切强度是白乳胶的1/3。这是因为复合胶粘剂9号的固含量为13%,白乳胶的固含量为33%,由影响最终剪切强度的因素极差大小排列可看出,固含量极差为16.8,远远大于其他因素,说明固含量决定复合胶粘剂的粘接强度。

2.3 大豆分离蛋白—白乳胶复合胶

由表1可看出,大豆分离蛋白胶的初粘力优于白乳胶,因而在白乳胶中添加一定量的蛋白可提高其初粘性;由表2可看出,9号大豆分离蛋白复合胶粘剂的初粘力较单组份胶有明显的提高,与白乳胶相比,最终剪切强度是白乳胶的1/3,复

合胶粘剂固含量与最终剪切强度紧密相关,白乳胶是水乳液胶粘剂,利用大豆分离蛋白与白乳胶复合,有望得到综合性能较好的胶粘剂,并提高其生物降解性。具体实验数据见图1。

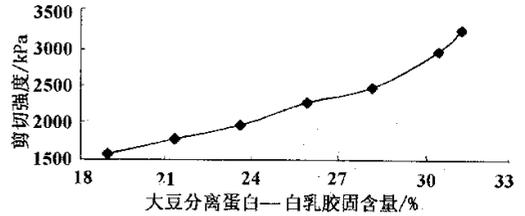


图1 白乳胶—大豆分离蛋白胶粘剂固含量与剪切强度关系

复合胶粘剂中:第一组配方中,白乳胶/水和大豆分离蛋白为90 ml/10 ml,1.5 g。变到第七组配方中白乳胶/水和大豆分离蛋白为30 ml/70 ml,9.0 g。即白乳胶/水的比例由大到小,大豆分离蛋白由小到大。

显然,从图1可看出,随着白乳胶—大豆分离蛋白复合胶粘剂的固含量提高,相应剪切强度提高,说明剪切强度与固含量相关,与大豆分离蛋白—聚乙烯醇复合胶(固含量为8%~13%)相比,白乳胶—大豆分离蛋白复合胶粘剂的固含量较大,因而剪切强度较大。如白乳胶—大豆分离蛋白复合胶粘剂一组配方(100 ml中):

白乳胶/水:90 ml/10 ml,大豆分离蛋白:1.5 g,金属盐 C:0.1 g,金属盐 D:0.6 g,固含量:31.2%,剪切强度:3332 kPa。其值与白乳胶相近。初粘力结果见表3。

而大豆分离蛋白—聚乙烯醇复合胶最佳配方,即正交表中的9号(100ml中):

大豆分离蛋白/聚乙烯醇:7.3 g/5.7 g;固含量:13%;金属盐 C:1.6 g,金属盐 D:1.3 g;剪切强度:1318 kPa。初粘力结果见表3。

表3 大豆分离蛋白复合胶粘剂初粘力(3 min 测试结果)

kPa

压力/N	拉伸强度(剪切强度)		
	大豆蛋白/聚乙烯醇	白乳胶	白乳胶/大豆蛋白
22.54	42.0(46.6)	25.0(11.6)	39.0(31.3)
45.08	46.0(46.6)	42.0(14.5)	46.0(37.3)
67.62	46.0(46.6)	46.0(16.4)	46.0(46.6)

由于在白乳胶中加入初粘力性能更好的大豆分离蛋白,因而白乳胶—大豆分离蛋白复合胶粘剂的初粘性提高较大,已接近大豆分离蛋白—聚乙烯醇的初粘力。由于大豆分离蛋白加入量较少,

白乳胶—大豆分离蛋白复合胶粘剂最终剪切强度与白乳胶相同,因而此配方的大豆分离蛋白—白乳胶复合胶粘剂是一种各项力学性能比较均衡的粘合剂。由此可见,大豆分离蛋白复合胶(大豆分

离蛋白/白乳胶和大豆分离蛋白/聚乙烯醇)胶粘剂初粘性与大豆蛋白含量正相关,最终粘接强度与胶液固含量正相关。

3 结论

(1) 9.2%的大豆分离蛋白胶在初粘力方面超过10%的聚乙烯醇胶和33%的白乳胶。

(2) 大豆分离蛋白—聚乙烯醇复合胶粘剂的初粘力与大豆分离蛋白所占比例相关,且与添加剂相关。最佳配方复合胶粘剂的初粘力大于9.2%的大豆分离蛋白胶。

(3) 白乳胶加入占总量1.5 g/100 ml大豆分离蛋白和10 ml/100 ml的水后,初粘力性能大幅度提高,而最终粘接强度与白乳胶相同,因而是一种各项力学性能比较均衡的粘合剂。

(4) 大豆分离蛋白复合胶粘剂初粘力与大豆分离蛋白含量正相关,最终粘接强度与胶液固含量正相关。

郑州轻工业学院李凯、石军、申战峰、张效瑞、廖广佳完成实验工作,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 李捷.可减少白色污染的纸浆模塑餐具[J].郑州工业大学学报,1998,19(增刊):130-131.
[2] 陈港,刘志辉.无污染快餐盒的现状和展望[J].广

东造纸,1997(1):30-32.

- [3] 保国裕.1998年甘蔗糖综合利用及废液治理技术动态[J].广西蔗糖,1999(1):37-44.
[4] 李旭东,宁德平.包装废弃物的综合治理[J].化工设计,1999,9(2):56-60.
[5] 华林.“白色污染”现状及防治对策研究[J].环境保护,1998(2):39.
[6] 黄根龙.治理塑料废弃物新技术途径探讨[J].化学进展,1998,10(2):215-227.
[7] 孙敏.一次性消费给环境带来什么[J].绿化与生活,1998(2):25-26.
[8] 魏丕恒,李虎.纸浆模塑食品容器的应用[J].农业与食品机械,1997(5):32.
[9] 李谊,石坚.完全降解性淀粉塑性材料研究[J].铁道劳动安全卫生与环保,1997,24(2):140-142.
[10] 陈佐,陈哲京.铁路新型快餐盒降解性能及评价方法的研究[J].铁道劳动安全卫生与环保,1998,25(4):211-218.
[11] 范良民,罗仲泰.“白色污染”的有效防治[J].云南环境科学,1998,17(2):60-62.
[12] 王晓东,丁九皋.生命周期评价在降解塑料研究中的应用[J].中国塑料,1999,13(3):58-65.
[13] 沈再春,沈群.国内大豆分离蛋白生产的现状、差距及建议[J].粮食与饲料工业,1998(3):35-37.
[14] 严瑞宣.水溶性高分子[M].北京:化学工业出版社,1998.42-83.
[15] 吴鸣建,刘家永,沈国鹏.粘合剂初粘性的测试与评价[J].粘接,1998,19(2):17-18.

Study on the Composite Adhesion of Soy Protein Isolate

ZHAO Ke¹, HAO Xu-feng², LIU Da-zhuang¹

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Zhengzhou Information Institute of Science and Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: This paper researches into the complex adhesive which was mainly made by the Soy Protein Isolate (SPI) and polyvinyl alcohol or polyvinyl acetate. Different composition of protein and polymers can perform different characters together with other ingredients. The factors which are related to the first adhesive strength and adhesive strength are mainly studied and discussed. The first adhesive strength of the complex adhesive is related to the content of SPI, and the adhesive strength is related to the content of the complex adhesive. On the basis of the researching, we can make the plant fibre box for food in the future.

Key words: soy Protein isolate; polyvinyl alcohol; polyvinyl acetate