

配位改性液体耐水骨胶胶粘剂的研究

卜海艳, 苏秀霞, 郭明媛

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以氢氧化钠(NaOH)为降解剂,硫酸铝为改性剂,采用降解、配位的方法,制备出一种绿色环保、凝固点低、粘接强度强的,耐水性较好的骨胶胶粘剂。研究了碱解时间、氢氧化钠用量、配位反应的pH、硫酸铝用量对黏度与凝固点的影响。结果表明,骨胶改性的最佳工艺条件为:碱解时间为100 min,25 g骨胶中氢氧化钠质量为1.0 g,配位反应pH=5,硫酸铝质量为0.8 g。

关键词:骨胶;胶粘剂;硫酸铝;改性

中图分类号:TQ431.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)11-0111-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.026

Study on bone glue adhesive modified by coordination

BU Hai-yan, SU Xiu-xia, GUO Ming-yuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: With sodium hydroxide (NaOH) as a degradation agent, aluminium sulfate as a modifier, a type of bone glue adhesive is prepared through degradation and coordination methods. This adhesive is environmental-friendly and has low freezing point, high viscosity and good water resistance performance. The influences of the alkaline hydrolysis time, alkali, pH, aluminum sulfate dosage on the viscosity and freezing point are also investigated. The optimal conditions are shown as follows: 100 minutes of alkaline hydrolysis time, 1.0 g of alkali content, pH 5 and 0.8 g of aluminum sulfate content.

Key words: bone glue; adhesive; aluminum sulfate; modification

骨胶是一种天然动物蛋白质胶粘剂,在纸张和木材行业应用较广,具有胶粘强度高、成本低廉、无毒害、无污染、绿色环保的优点。由于骨胶凝固点高,常温下呈固态,易霉变,水溶液稳定性不好易分层,储存期短,耐水性差,粘结强度不稳定,胶膜韧性差等缺点,限制了其应用^[1-2]。针对骨胶的这些缺点,目前出现了许多对其改性的方法。

骨胶胶粘剂改性的研究大都集中在国内,且以化学改性为主,改性剂一般是丙烯酸、戊二醛、环氧氯丙烷、聚乙烯醇缩甲醛等,这些有机试剂在骨胶的改性和使用过程中挥发有害气体,极大地危害了工作人员的健康,同时污染环境^[3]。笔者借鉴海洋贻贝的粘结原理,以硫酸铝为改性剂,氢氧化钠为碱解剂,采用碱解、金属离子配位的方法对骨胶进行改性,极大地降低了毒害,并通过单因素法优选出制备综合性能良好的改性骨胶的工艺条件^[4]。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

骨胶(工业级),市售;硫酸铝(分析纯),市售;氢氧化钠(分析纯),市售;柠檬酸(分析纯),市售。

NOCOLET 60SXB型傅里叶变换红外光谱仪、

DSA100型表面润湿角测量仪,德国克吕士公司生产;Q500型热重分析仪,美国TA公司生产;NDJ-4型旋转粘度计,上海恒平科学仪器有限公司生产;101-1型电热鼓风干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司生产;可控温冰箱,合肥美菱股份有限公司生产。

1.2 改性骨胶胶粘剂的制备

将30 mL水、1.0 g NaOH加入到250 mL三口烧瓶中,中速搅拌10 min;然后加入25 g骨胶,水浴加热至60℃,恒温搅拌100 min;加入适量柠檬酸调节pH为4~5,再加入0.8 g硫酸铝,继续搅拌反应30~60 min后,得到黄褐色黏稠状产物。

1.3 性能测试

(1)表观黏度:采用NDJ-4型旋转黏度计[(25±5)℃]进行测定。

(2)凝固点:将待测骨胶胶粘剂置于磨口瓶中,放入可控温冰箱,观察其凝固点。

(3)接触角:采用DSA100型表面润湿角测量仪进行测定。

(4)热稳定性:采用热重分析法进行表征(升温速率为10 K/min,高纯N₂流量为50 mL/min,取样量约为5 mg)。

收稿日期:2015-01-23

基金项目:西安市科技局科研项目[CXY1349(8)]

作者简介:卜海艳(1989-),女,硕士生,研究方向为高分子材料改性,1073132802@qq.com。苏秀霞(1964-),女,硕士,教授,主要从事高分子材料改性等方面的研究,通讯联系人,suxiuxia@sust.edu.cn;

(5) 结构特征: 采用红外光谱法进行表征 (KBr 法制样)。

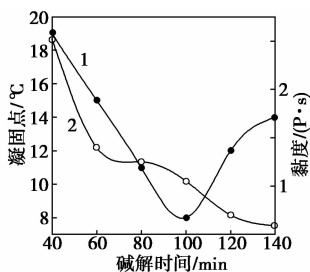
2 结果与讨论

2.1 反应机理

骨胶是天然高分子材料, 平均分子质量较大 (20 000 ~ 250 000), 骨胶由多肽链组成, 由于多肽链两端的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 及肽链中的 $-\text{NH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 之间的氢键作用, 使得肽链之间形成网状结构导致骨胶凝胶。由于肽键在酸性或碱性中易水解, 使骨胶分子断链成为较小的分子链, 因此, 先加入 NaOH 对骨胶进行水解, 将大分子的骨胶分子降解成为适当小的骨胶分子^[5]。由于水解过程中肽键被打开, 小分子的骨胶中存在更多的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$, 加入硫酸铝之后, 铝离子与 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 及 $-\text{NH}$ 和 $-\text{C}=\text{O}$ 基中的 N、O 配位形成五元环的配合物, 减少骨胶分子中 N、O 原子与水形成氢键的机会, 减少了骨胶分子中的亲水基团, 增强其耐水性。

2.2 碱解时间对改性骨胶性能的影响

保持其他条件不变, 碱解温度对骨胶的黏度与凝固点的影响如图 1 所示。



1—凝固点; 2—黏度

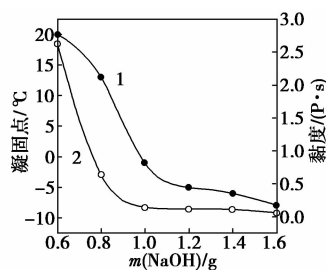
图 1 碱解温度对骨胶凝固点及黏度的影响

由图 1 可知, 骨胶黏度随着碱解时间的加长而降低; 同时骨胶的凝固点呈先降低后升高的趋势。当碱解时间为 100 min 时, 骨胶凝固点最低, 且黏度相对较高。当碱解时间小于 100 min 时, 骨胶降解不够充分, 肽链间 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 缔合的网状结构没有充分打开, 致使骨胶的凝固点比较高。碱解时间大于 100 min 时, 骨胶大分子降解的较为充分, 成为小分子质量的肽链, 分子间力变小, 分子流动性增强, 黏度逐渐降低^[6]。综合可得, 选择碱解时间为 100 min 时较为适宜。

2.3 碱量对改性骨胶性能的影响

保持其他条件不变, 碱量对骨胶的黏度及凝固

点的影响如图 2 所示。



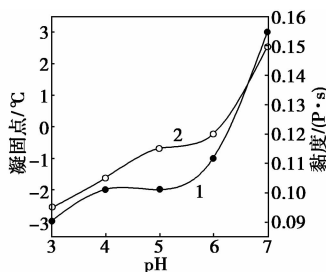
1—凝固点; 2—黏度

图 2 碱量对骨胶凝固点及黏度的影响

由图 2 可知, 随着 NaOH 质量的增加, 骨胶的凝固点和黏度均呈现先快速下降后趋于稳定的趋势。随着碱量的增加, 骨胶降解的程度越大, 分子链段越短, 故体系的凝固点和黏度均有下降。当 $m(\text{NaOH})$ 为 1.6 g 时, 凝固点达到最低 (-8°C), 但此时骨胶黏度过低, 粘结性能不好; 当 $m(\text{NaOH}) < 1.0$ g 时, 由于骨胶大分子降解不充分, 在反应中易凝胶, 致使骨胶的凝固点仍然比较高; 当 $m(\text{NaOH})$ 为 1.0 g 时, 骨胶已得到充分的降解, 故体系的黏度与凝固点均呈减小并趋于稳定的趋势^[7]。综合可得, 选择 $m(\text{NaOH}) = 1.0$ g 时较为适宜, 此时骨胶的黏度相对较高, 粘结性能较好, 凝固点较低 (-1°C)。

2.4 降解骨胶的 pH 对改性骨胶性能的影响

保持其他条件不变, pH 对骨胶凝固点及黏度的影响如图 3 所示。



1—凝固点; 2—黏度

图 3 pH 对骨胶凝固点及粘度的影响

由图 3 可知, 随着 pH 的增大, 骨胶的黏度呈逐渐升高趋势。当 pH 较小时, 骨胶溶液中存在较多的 H^+ , H^+ 与 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 及 $-\text{NH}$ 和 $-\text{C}=\text{O}$ 中的 N、O 配位, 阻碍了 Al^{3+} 与 N、O 的配位, 使得骨胶黏度与凝固点均较低。随着 pH 的增大, 骨胶溶液中 H^+ 减少, Al^{3+} 与 N、O 的配位增强, 形成较多稳定的五元环配合物, 使骨胶分子之间形成网络结构, 因此骨胶的黏度和凝固点均升高。当 $\text{pH} \geq 6$ 时, 虽

然骨胶的黏度较大但是凝固点较高($\geq 0^\circ\text{C}$),另外, pH 太高引起铝离子水解;当 $\text{pH} < 5$ 时,虽然骨胶的凝固点较低($< 0^\circ\text{C}$),但是黏度过低粘结性不佳,综合考虑, $\text{pH} = 5$ 时凝固点较低且黏度相对较高,因此选择 $\text{pH} = 5$ 较为适宜。

2.5 硫酸铝用量对改性骨胶性能的影响

保持其他条件不变,硫酸铝质量对骨胶凝固点及黏度的影响如图 4 所示。

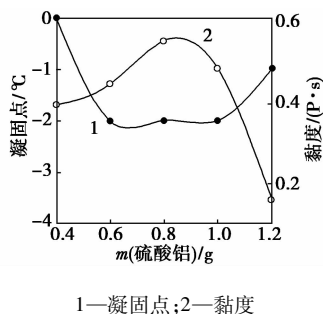


图 4 硫酸铝质量对骨胶凝固点及黏度的影响

当 $0.4 \leq m(\text{硫酸铝}) \leq 1.2 \text{ g}$ 时,骨胶的凝固点均在 0°C 以下,且在 $0 \sim -2^\circ\text{C}$ 之间变化(常温下为液态),变化幅度不大,因此硫酸铝的质量对骨胶凝固点的影响不大。 $m(\text{硫酸铝}) < 0.8 \text{ g}$ 时,随着硫酸铝质量的增加,硫酸铝的配位越来越充分,骨胶的黏度逐渐变大。 $m(\text{硫酸铝}) = 0.8 \text{ g}$ 时,骨胶的黏度最高,同时凝固点最低。 $m(\text{硫酸铝}) > 0.8$ 时,由于硫酸铝过多,铝离子先和 H_2O 中 O 原子上的孤对电子配位,影响了和骨胶小分子的配位,使得骨胶黏度随硫酸铝量的增加而下降。综合可得,选择 $m(\text{硫酸铝}) = 0.8 \text{ g}$ 时较为适宜。

2.6 改性前后骨胶胶粘剂的接触角

改性前后骨胶的接触角如图 5 所示。

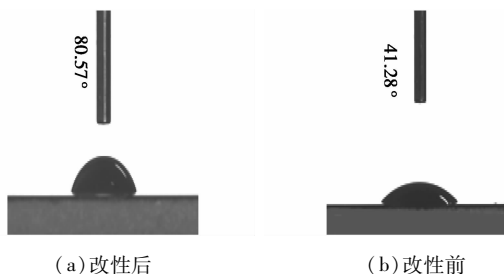
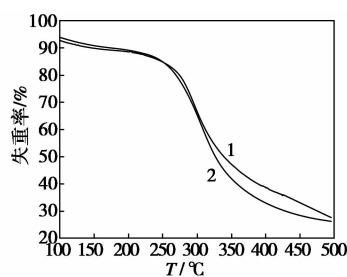


图 5 骨胶的接触角

由图 5 可知,接触角由改性前的 41.28° 增加至改性后的 80.57° ,说明骨胶的亲水性降低,耐水性提高。

2.7 改性前后骨胶胶粘剂的热稳定性

改性前后骨胶的 TGA 曲线如图 6 所示。



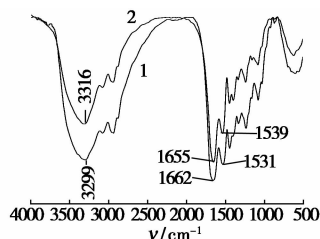
1—改性前;2—改性后

图 6 改性前后骨胶的 TGA 曲线

由图 6 可知,骨胶改性前后的热分解温度均在 255° 左右,变化不大,说明改性前后骨胶的热稳定性变化不大。

2.8 改性前后骨胶胶粘剂的 FT-IR 表征与分析

改性前后骨胶的 FT-IR 曲线如图 7 所示。



1—改性前;2—改性后

图 7 改性前后骨胶的 FT-IR 曲线

由图 7 可以看出,骨胶分子中的 N—H 、 O—H 、 C—N 、 C—O 在红外波段有自己的特征峰,经过碱解、硫酸铝改性之后,其特征峰位置与强度发生了改变。 $3299(\text{N—H}$ 或 O—H 的伸缩振动)、 1662 (酰胺 I 带, C—O 伸缩振动)、 1531 cm^{-1} 处(酰胺 II 带, C—N 伸缩振动或 N—H 弯曲振动)的特征峰分别红移至 3326 、 1655 、 1539 cm^{-1} ,且基团特征峰的强度均明显的减弱^[8]。这是因为骨胶分子中的 —NH 和 —COO^- 与硫酸铝中的铝离子发生了配位,形成了稳定环状结构,且配位发生在同一条肽链上,也可能在不同的肽链之间发生配位,因此使得肽链之间的氢键作用、 N—H 伸缩振动或 O—H 伸缩振动、 C—N 伸缩振动或 N—H 弯曲振动、 C=O 伸缩振动均减弱^[4]。

3 结论

(1) 利用单因素法,以骨胶的凝固点和黏度作为指标,得到硫酸铝改性骨胶胶粘剂的最佳工艺条件为:碱解时间为 100 min ,碱的质量为 1.0 g , $\text{pH} = 5$,硫酸铝的质量为 0.8 g 。

(下转第 115 页)

戊四醇三烯丙基醚等活性不饱和单体的点击化学反应,获得类型各异的多硅型偶联剂。

1 实验部分

1.1 主要原料

硫丙基三甲氧基硅烷(MPS)、四乙烯基四甲基环四硅氧烷(ViD4)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPA)、二氯甲烷、乙醇、乙酸均为分析纯,购自阿拉丁试剂;马口铁片、铝片购自方舟涂料仪器;去离子水自制。

1.2 ViD4-MPS的制备

将ViD4溶于二氯甲烷中,加入等化学计量比的MPS,混合均匀;加入ViD4物质的量0.25%的DMPA,溶解;15℃搅拌,紫外灯(365 nm)下照射

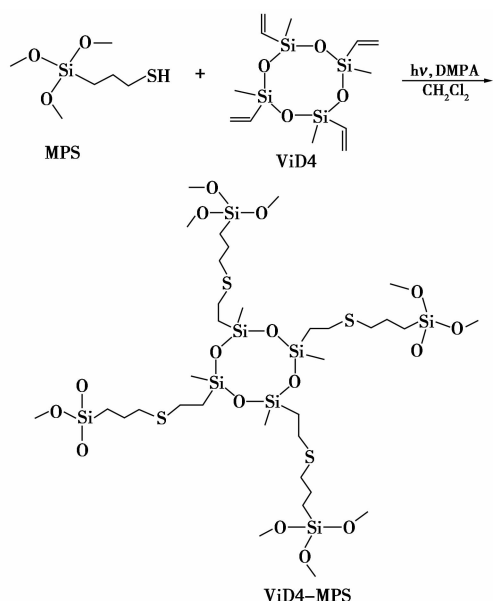


图1 ViD4-MPS合成路线

10 min,反应完成。使用旋转蒸发仪除掉大部分二氯甲烷,然后40℃真空干燥8 h获得ViD4-MPS,产率为96%,直接用于水解液制备。ViD4-MPS合成路线如图1所示。所有反应原料均未经过处理,直接使用。

1.3 ViD4-MPS水解液的制备

配置ViD4-MPS质量分数为10%,乙醇质量分数为84.5%,水质量分数为5%,乙酸质量分数为0.5%的水解液,20℃放置48 h后使用。同时配制对比项MPS水解液。

1.4 防护涂层的制备

偶联剂防护涂层制备:将马口铁片用600#砂纸打磨后放入含有洗涤剂的水中清洗除掉铁屑,然后在乙醇中超声清洗5 min后吹干,浸入偶联剂水解液中30 s后取出,置于120℃烘箱中固化120 min成膜。

1.5 性能测试

(1) 红外光谱分析(FT-IR):岛津公司IRAffinity-1s型傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹。

(2) ¹H NMR:德国-瑞士Bruker公司DRX-400型400兆超导核磁共振谱仪,测试温度为室温,溶剂为DCCl₃,内标为TMS。

(3) 漆膜测厚仪:德国QNIX4500型尼克斯涂层测厚仪。

(4) 热稳定性分析:岛津公司DGT-60型差热热重同步分析仪,50~800℃,5℃/min,N₂气氛。

(5) 电化学工作站:CS350型,武汉科思特仪器有限公司生产,-3~3 V,5 mV/s。

(上接第113页)

(2) 骨胶经过碱解、硫酸铝配位改性后,改性骨胶的综合性能得到改善,凝固点降低(-2℃)的同时黏度(0.6 Pa·s)较为理想,耐水性有所提高(接触角由41.28°增至80.57°)。

(3) 降解、配位的改性方法为制备环保型骨胶胶粘剂提供思路。

参考文献

- [1] 刘士亮. 表面施胶的发展现状及施胶剂种类[J]. 湖北造纸, 2014, (2): 36-45.
- [2] 吴本刚, 马海乐, 何荣海, 等. 生物质胶黏剂的研究进展[J]. 林

产工业, 2011, 38(4): 8-28.

- [3] 娄桂艳, 李英民. 新型动物胶黏剂的研究[J]. 沈阳工业大学学报, 2003, 25(3): 266-268.
- [4] 郭明媛, 苏秀霞, 周丽, 等. Al³⁺/Zn²⁺/Cu²⁺对骨胶性能的影响[J]. 中国胶黏剂, 2014, 24(4): 21-24.
- [5] 王培霖, 李仲谨, 丁金皓. 乙醇改性骨胶胶粘剂的制备及其耐水性研究[J]. 中国胶黏剂, 2010, 19(8): 27-30.
- [6] 李仲谨, 李华峰. 环氧氯丙烷改性骨胶粘合剂的研究[J]. 中国胶黏剂, 2006, 15(4): 21-27.
- [7] 苏秀霞, 郭明媛, 张丹, 等. 液体骨胶胶粘剂的合成与性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2013, 22(8): 32-35.
- [8] 宋凉, 李仲谨. 环氧氯丙烷法改性骨胶胶粘剂的合成及性能研究[J]. 化学与黏合, 2007, 29(5): 338-350. ■