西北林学院学报 2018,33(6):223-230
Journal of Northwest Forestry University

doi:10.3969/j.issn.1001-7461.2018.06.35

环保型麻风树种子蛋白胶黏剂的制备及机理研究

吴志刚[1,2],张本刚[2],张 俊[2],雷 洪[2*],余丽萍[1*],洪海林[1],杜官本[2]

(1.贵州大学 林学院,贵州 贵阳 550025;2.西南林业大学 云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室,云南 昆明 650224)

摘 要:以麻风树种子蛋白为原料,以三聚氰胺乙二醛(MG)树脂和环氧树脂(EPR)为交联剂,旨在为相关人造板产品尤其是胶合板制备另一种新型蛋白胶黏剂。采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振碳谱(^{13}C-NMR)、电喷雾电离质谱(ESI-MS)等分析其制备机理,同时通过检测蛋白胶胶合板性能,分析胶黏剂制备机理与实际应用之间的关系。结果表明,MG 含有大量支链型的-NH-(CH)OH 基团,与蛋白质的氨基等活性基团具有较好亲和性。环氧树脂与蛋白氨基反生反应,主要以 N-1 取代为主。单独以 EPR 或 MG 交联改性的蛋白胶不能同时满足Ⅰ、Ⅱ类胶合板强度要求。MG 和 EPR 两者共同作为交联剂时,可以增加改性后麻风树种子蛋白胶黏剂的内聚强度和交联密度,使改性后蛋白胶同时满足Ⅰ、Ⅱ类胶合板胶接强度和耐水性能要求。综合改性后麻风树种子蛋白胶黏剂的制备成本和使用性能,4%三聚氰胺-乙二醛树脂+1%环氧树脂为最佳交联剂配方。

关键词:麻风树种子蛋白;胶黏剂;制备机理;胶合板

中图分类号:TS658 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-7461(2018)06-0223-08

Preparation and Mechanism of An Eco-friendly *Jatropha curcas* Protein-based Adhesive

WU Zhi-gang[1,2], ZHANG Ben-gang[2], ZHANG Jun[2], LEI Hong[2*], YU Li-ping[1*], HONG Hai-lin[1], DU Guan-ben[2]

(1. *College of Forestry, Guizhou University, Guiyang, Guizhou* 550025, *China*; 2. *Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood Adhesives and Glued Products, Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan* 650224, *China*)

Abstract: In order to develop a new kind of protein-based adhesive for man-made board products and plywood especially, seed protein of *Jatropha curcas* was used as basic material, and melamine glyoxal resin (MG) and epoxy resin (EPR) as friendly cross-linkers. The modified mechanism of protein-based adhesives were characterized by FT-IR, ^{13}C-NMR and ESI-MS. The results indicated that MG contained many -NH-(CH)OH groups, which had a good affinity with the active groups of the proteins, such as amino group. The main products between epoxy resin and amino group in the protein were given priority to replacing amino N-1. Both MG and EPR as cross-linkers could improve the cohesion strength and crosslinking density, which contributed to the bonding strength and water resistance of plywoods-Ⅰ and plywoods-Ⅱ. Considering the cost and comprehensive performances, 4% MG+1% EPR was the best combination for the preparation of *Jatropha curcas* seed protein-based adhesive.

Key words: *Jatropha curcas* L. protein; adhesive; preparation mechanism; plywood

在生物质胶黏剂中,以蛋白基胶黏剂为主流,相关研究也相对最多,其中大豆蛋白胶黏剂是近些年来生物质胶黏剂领域中的研究热点,有关大豆蛋白胶黏剂的研究技术和理论已经比较成熟,并取得了较多研究成果,部分产品已初步实现工业化应用[1-9]。小桐子(*Jatropha curcas*),俗名麻风树,麻

收稿日期:2018-02-01 **修回日期**:2018-03-21

基金项目:贵州省林业厅项目(黔林科合[2017]14 号);贵州省教育厅项目(黔教合 KY 字[2017]114 号);国家自然科学基金地区基金(31660176);贵州省科技厅项目(黔科合 LH 字[2017]7241 号)。

作者简介:吴志刚,男,副教授,博士,研究方向:生物质胶黏剂与木质复合材料。E-mail:wzhigang9@163.com

* **通信作者**:雷 洪,女,教授,博士生导师,研究方向:木材胶黏剂与木质复合材料。E-mail:lfxgirl@163.com

余丽萍,女,副教授,硕士生导师,研究方向:森林资源综合利用。E-mail:ylpgzu@163.com

风树种子主要用于生物油的提炼。麻风树种子主要化学成分为水(6.20%)、蛋白质(18.0%)、油脂(38.0%)、碳水化合物(17.00%)、纤维(15.50%)、灰分(5.30%),因此,提油后的麻风树种子饼粕粉将不可避免地产生大量以蛋白质等为主要组成成分的副产物[10-11]。麻风树种子饼粕除含少量油脂外,还含有大量蛋白质,1 hm^2 提取柴油后的饼粕相当于3.4 t 豆粕的蛋白质含量,蛋白质含量非常丰富[12]。利用富含蛋白质的麻风树种子饼粕制备木材胶黏剂将有利于降低木材工业对以石化资源为主的合成树脂型胶黏剂的依赖程度,为相关人造板产品尤其是胶合板提供一种绿色蛋白胶黏剂,对生物质胶黏剂的发展具有重要意义。

目前,以麻风树种子蛋白制备木材胶黏剂的研究极少,且多数都是参考大豆蛋白胶黏剂的研发经验进行。在大豆蛋白胶黏剂的研发过程中,氨基树脂如脲醛树脂[13-14]、酚醛树脂[15]、间苯二酚-苯酚-甲醛树脂[16-17]、三聚氰胺-尿素-甲醛树脂[18-19]等被认为是有效且实用的改性剂,但甲醛、苯酚等有毒物质引入很显然违背了生物质胶黏剂的研发初衷,也大大降低其环保型优势。因此,要制备真正意义上的环保型麻风树种子蛋白胶黏剂,所选取的交联剂的环保性至关重要。

本研究在课题组前期大豆蛋白胶黏剂研发的技术基础上[20-26],采用环保型交联剂三聚氰胺-乙二醛树脂和环氧树脂制备麻风树种子蛋白胶黏剂,并对其制备机理进行分析,期望为制备环保型麻风树种子蛋白胶黏剂奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

麻风树种子饼粕粉(蛋白质 46.0 wt %,油脂 9.2 wt %,60～100 目),云南神宇新能源有限公司;脱脂大豆粉(蛋白质 53.4 wt %,200 目),山东御馨豆业蛋白有限公司;环氧树脂(EPR)交联剂,E-44 型,环氧值 0.41～0.47,软化点 12～20℃;环氧氯丙烷(ECH,99 wt%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三聚氰胺,广州市福洋化工科技有限公司,分析纯;乙二醛(40 wt %),成都市科龙化工试剂厂,分析纯;谷氨酸(98.5 wt %),分析纯,Amresco;其他的化学试剂如甲酸均为分析纯。杨木单板(*Populus* spp.,含水率 8～10 wt %,幅面 300 mm×220 mm,厚度 1.5 mm),购自江苏。

1.2 麻风树种子蛋白预处理

向配有机械搅拌棒、温度计和冷凝管的圆底三口烧瓶中加入 320 g 水,启动机械搅拌棒搅拌,加入 80 g 蛋白粉,升温至 65℃后,加入 16 g NaOH 30% 溶液,反应 90 min 后,加入 20 g 尿素 40% 的水溶液,搅拌 20 min,冷却放料,得到麻风树种子蛋白预处理液。

1.3 三聚氰胺-乙二醛(MG)树脂的制备

向配有机械搅拌棒、温度计和冷凝管的圆底三口烧瓶中加入乙二醛,调 pH 至 4～4.5,启动机械搅拌棒搅拌并升温至 70℃,逐渐加入三聚氰胺,保温反应 90 min,冷却放料,得到 MG(黏度和固含量分别为 152.8 mPa·s 和 51.4 %)。其中,n(乙二醛)∶n(三聚氰胺) = 5.5∶1。

1.4 胶合板的制备与性能测试

在实验室中制备 3 层杨木胶合板。将共混均匀的蛋白预处理液与交联剂作为制备胶合板的胶黏剂。制板工艺为:热压时间 8 min,热压温度 160℃,热压压力 1.5 MPa,施胶量(双面)380 g/m^2。

胶合板的性能测试主要涉及干状胶接强度及湿状胶接强度的测量。干状胶接强度的测试方法参照 GB/T9846.7-2013。耐温水和耐沸水胶接强度分别参照国标 GB/T 17657-1999 中 4.15 的Ⅱ类和Ⅰ类胶合板的快速检验的测试方法进行。

1.5 核磁共振碳谱(^{13}C-NMR)分析

测定仪器:Bruker Avance 高分辨超导超频核磁共振仪。

样品处理:用氘代二甲基亚砜(DMSO-d_6)作为溶剂,样品与溶剂各取 300 μL 注入核磁管中溶解摇匀。

测定参数:脉冲序列 zgig,内标为 DMSO-d_6,累加次数 500～800 次,测量谱宽 39 062.5 Hz。

1.6 电喷雾电离质谱(ESI-MS)分析

测定仪器:Waters 公司生产的 Xevo TQ-S 型质谱仪。

相应参数:离子源为 ESI;低端分辨率/高端分辨率:2.9/14.3;离子能量:0.3 eV。

1.7 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

测定仪器:美国瓦里安傅立叶变换红外光谱仪 Varian 1000。

测试条件:KBr 压片法,扫描范围 400～4 000 cm^{-1}。

扫描次数:32 次。

2 结果与分析

2.1 三聚氰胺乙二醛树脂交联改性麻风树种子蛋白胶黏剂机理

图 1 为三聚氰胺(c)、乙二醛水溶液(a)和 MG(b)的红外谱图。波数在 1 542.8、1 438.7 cm^{-1} 和 808.0 cm^{-1} 的峰为三嗪环的特征峰,是判断三嗪环

存在与否的重要依据。伯胺 N-H 的弯曲振动峰在 1 646.9 cm^{-1}处,这个氨基具有一定的活性,容易发生反应,由伯胺变为仲胺或叔胺,伯胺 N-H 的弯曲振动就会减弱或消失[27]。乙二醛水溶液的红外谱图比较复杂,在水溶液中可能发生水合反应和自身缩聚反应,1 635.4 cm^{-1}为乙二醛 C=O 吸收峰。MG 红外谱图中,1 646.9 cm^{-1}伯胺 N-H 特征峰消失,说明三聚氰胺的氨基与乙二醛发生反应。此外,1 635.4 cm^{-1}乙二醛 C=O 吸收峰也基本消失或强度很弱。这是因为 MG 是在酸性条件下合成的,乙二醛会被质子化,再与水发生亲核加成反应形成系列的水合物[28-29]。因此,可以推断 1 064.5 cm^{-1}为乙二醛水合物 CH-OH 和三聚氰胺与乙二醛反应生成的 NH-CH-OH 的重叠峰。由此说明,三聚氰胺与乙二醛发生了化学反应,且生成的-NH-(CH)OH 与蛋白质的氨基等活性基团具有较好的亲和性。

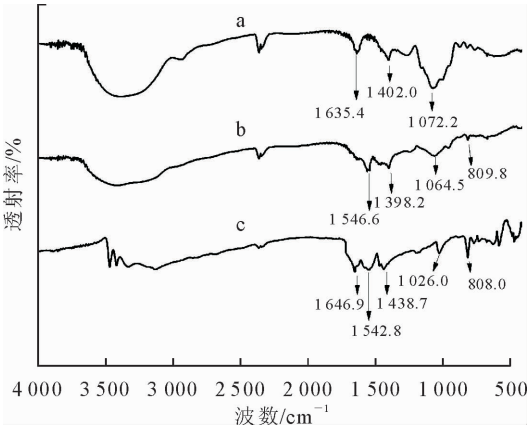


图 1　三聚氰胺-乙二醛红外谱图

Fig. 1　FT-IR spectrum of melamine glyoxal

为了进一步探究 MG 结构和确定碳原子的级数,采用 DEPT 谱图(a 为 DEPT 90,b 为 DEPT 135)和常规去耦碳谱图(c)对 MG 进行分析,测试结果见图 2。由图 2 的 c 中的化学位移在 163.8×10^{-6}和(165.7～167.7)×10^{-6}处的吸收峰在 DEPT 碳谱图 a 和图 b 中都没有出现,表明此处为季碳的吸收峰,结合吸收峰的位置,可确定 163.8×10^{-6}处的吸收峰为乙二醛 C=O 的吸收峰,(165.7～167.7)×10^{-6}为三聚氰胺三嗪环上的碳。(80～110)×10^{-6}处的吸收峰在 a 和 b 中都出现,且吸收峰强度较高,表明此范围是次亚甲基的吸收峰,且含量较高。a 在化学位移 63.1×10^{-6}和 64.1×10^{-6}处的吸收峰为倒峰,但强度不高,这可能是杂质乙醇的亚甲基吸收峰。由此表明,MG 中的碳几乎都是以次亚甲基碳的形式存在,作为交联剂时,参与交联反应的支链多,将进一步提高麻风树种子蛋白胶黏剂的胶接性能。

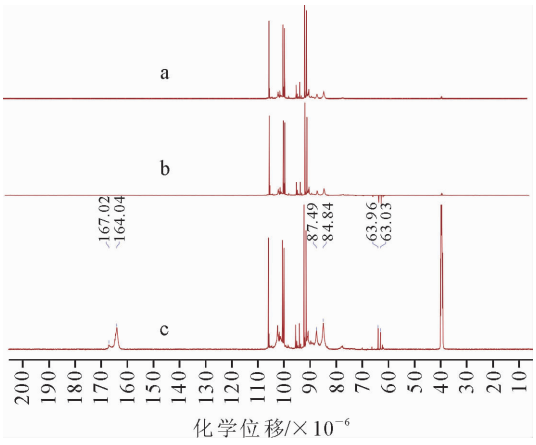
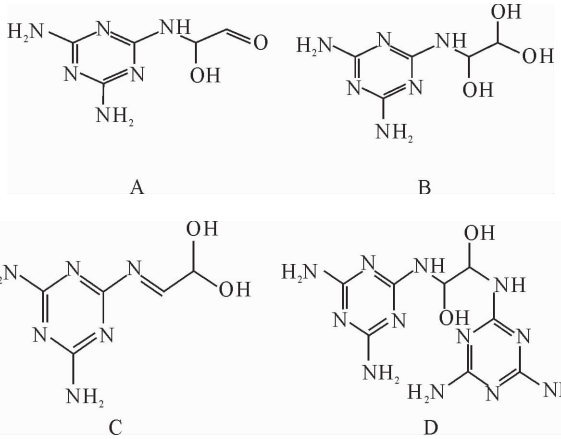


图 2　三聚氰胺乙二醛碳谱图

Fig. 2　^{13}C-NMR spectra of melamine glyoxal



结合 MG 碳谱、红外和质谱(表 1)的测试结果,可以大致推断 MG 中主要存在 A、B、C、D 4 种中间体,都含有活性官能团羟甲基,可以与蛋白胶发生交联反应[21]。由此说明,三聚氰胺与乙二醛发生了化学反应,且生成的-NH-(CH)OH 与蛋白质的氨基等活性基团具有较好亲和性,这也是 MG 能够交联改性麻风树种子蛋白胶黏剂的原因所在。

2.2　环氧树脂交联剂改性麻风树种子蛋白胶黏剂机理

环氧化物是碱性蛋白胶的活性固化剂,经环氧树脂改性的大豆蛋白胶黏剂具有较高的胶接强度[30-31]。环氧树脂结构较为复杂,但针对蛋白改性的有效成分是环氧基团,本研究选用环氧氯丙烷作为环氧树脂模型化合物,谷氨酸作为蛋白质的模型化合物,以模型化合物间的反应来揭示环氧树脂交联改性蛋白胶黏剂的机理。环氧氯丙烷(ECH)是一种不对称的环氧化合物,环氧基的开环方向具有高度的选择性。ECH 在碱性条件易形成一个碱性较强、较稳定的烷氧负离子,不易离域,环氧基开环反应按照 S_N2 机制进行,即取代反应主要发生在取代基较少的一端或者说是在空间位阻相对较小的碳原子上[32]。

表 1 MG 的 ESI-MS 谱图主要离子峰归属

Table 1 The main peaks of ESI-MS

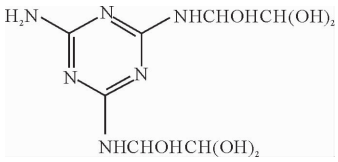
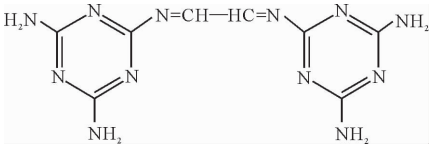
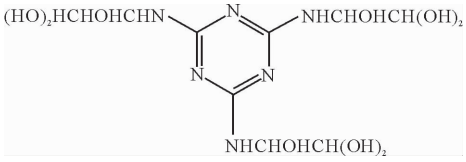
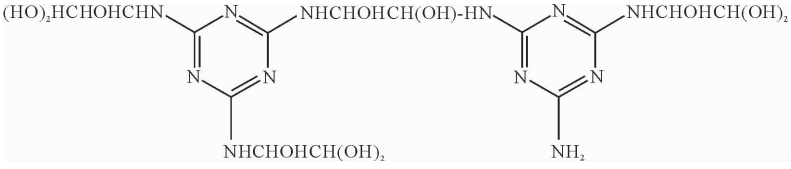
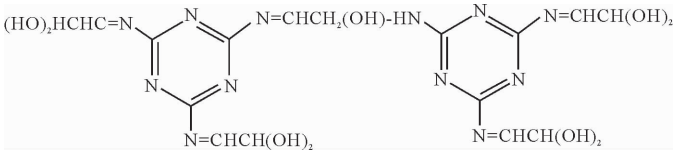
测量值			化学结构
$[M-H]^-$	$[M+Cl]^-$	$[M+CH_3COO]^-$	
——	315	——	
——	——	331	
353	——	——	
——	500	——	
522	——	——	

图 3 和图 4 分别为谷氨酸和 ECH/谷氨酸的质谱图。氨基酸中的氨基含有两个活泼氢，当其中的一个氢与 ECH 反应之后，形成的空间位阻会降低另外一个氢活性。谷氨酸中含有 1 个游离氨基和 1 个游离羧基，质荷比在 240、262、278 主要发生的是氨基 N-1 取代，质荷比在 332、354、370 发生氨基的 N-2 取代，两者比例大概是 14∶1。当谷氨酸氨基上的一个氢发生氨基的 N-1 取代后，另外一个氢的活性降低。此外谷氨酸分子链相对较长，分子间容易卷曲，减少 ECH 与氨基接触的概率，由此导致 ECH 与谷氨酸氨基 N-2 取代极少。

图 5 为谷氨酸碳谱图，谷氨酸 5 个碳对应图中 1～5 位置，谷氨酸是一种含有 2 个游离羧基的氨基酸，化学位移 174.00×10^{-6} 和 177.65×10^{-6} 为谷氨酸 1 号和 5 号羧基碳吸收峰，为单峰，说明此处为纯净物单一结构。化学位移 54.60×10^{-6} 为谷氨酸 4 号次亚甲基碳的吸收峰。

在碱的催化下，环氧氯丙烷首先发生开环反应，在氨化反应中，氨基酸的氨基作为亲核试剂首先进攻碳原子使 ECH 的 C-O 键断裂开环产生相应的仲位衍生物。而碱的亲核效应要高于氨基酸的氨基，故在碱性条件下 ECH 多数发生水解反应生成氯丙醇。图 6 为 ECH/谷氨酸的 DEPT 135 度、DEPT 90 度谱图和常规去耦碳谱图。氯丙醇在图 6 中出现的比较明显，化学位移 72.60×10^{-6}、64.01×10^{-6}、47.97×10^{-6} 分别为氯丙醇的次亚甲基碳和亚甲基碳。化学位移 68.60×10^{-6}、64.42×10^{-6}、56.25×10^{-6} 在 DEPT 90 和 DEPT 135 在图 6 同时出现，表明此处为次亚甲基碳的吸收峰。其中，化学位移 56.25×10^{-6} 为未反应的谷氨酸次亚甲基碳的吸收峰，64.42×10^{-6} 来源于谷氨酸的次亚甲基碳的吸收峰，由此说明 ECH 与谷氨酸的氨基发生了反应，未见谷氨酸的羧基与 ECH 发生明显的反应。环氧树脂改性的大豆蛋白胶黏剂，多数采用的方法

是在压制胶合板之前将环氧树脂与蛋白降解液混合使用,本试验下 ECH 与谷氨酸反应是在较低温度下进行,因此,蛋白质可能主要以氨基参与反应为主导。本试验树脂化阶段,虽未见谷氨酸的羧基与 ECH 有明显的反应,但不排除羧基等参与后期的固化反应的可能。

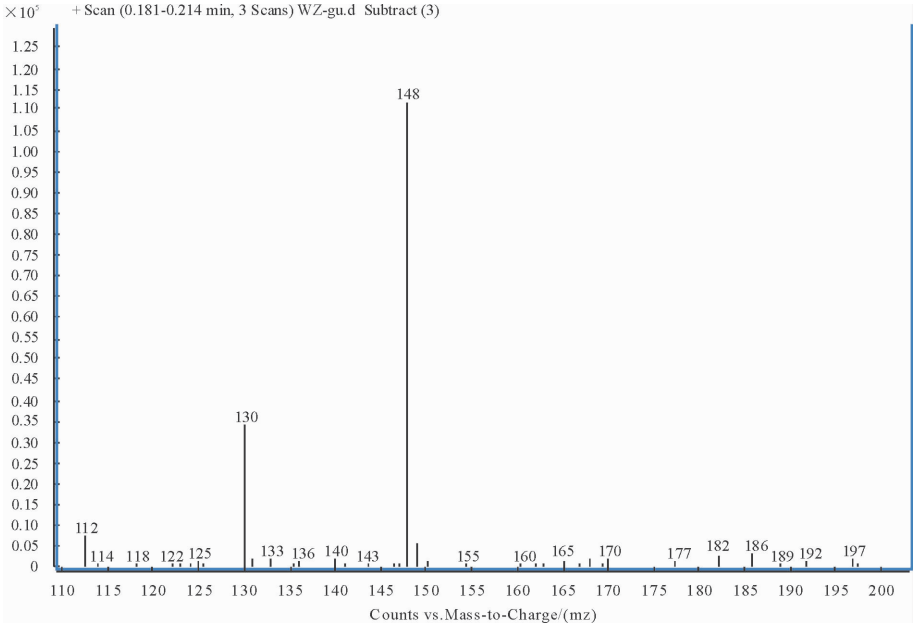


图 3　谷氨酸质谱图

Fig. 3　ESI-MS spectrum of Glu

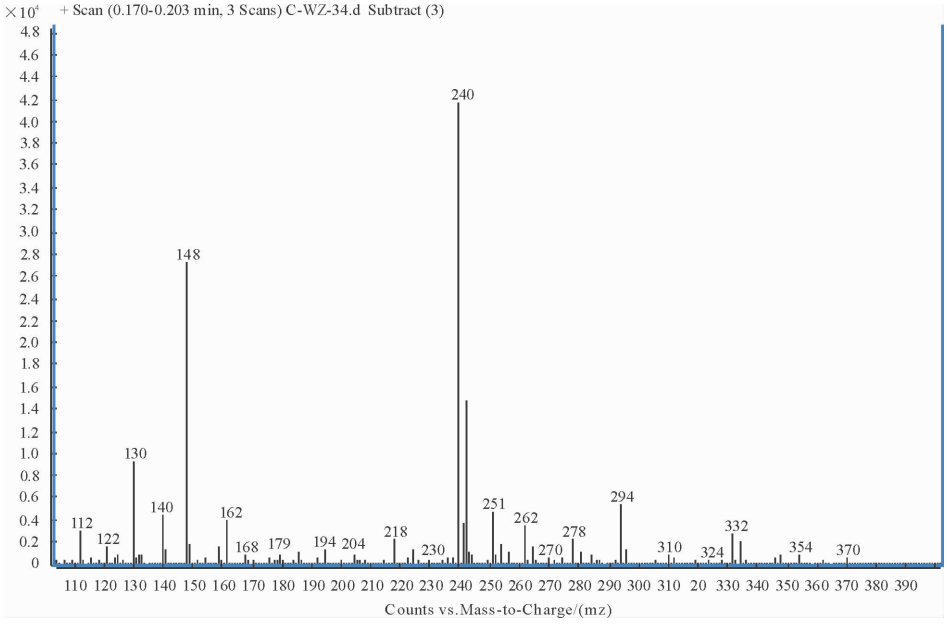


图 4　ECH/谷氨酸质谱图

Fig. 4　ESI-MS spectrum of ECH/Glu

2.3　交联剂 MG 和 EPR 改性麻风树种子蛋白胶黏剂的性能

交联剂 MG 和 EPR 分别改性的麻风树种子蛋白胶黏剂性能如表 2 所示。由表 2 可知,未改性的麻风树种子蛋白胶黏剂胶合板干状胶合强度为1.68 MPa,远远高于 GB/T 9846.3-2004 的要求(≥0.7 MPa),耐温水强度仅为 0.21 MPa,无耐沸水强度。单独加入交联剂 MG 时,胶合板干状胶接强度呈先增加后递减的趋势,耐温水强度明显提高,并且具有相对较高的耐沸水强度。当 MG 加量为 2%时,胶合板耐温水强度为 0.55 MPa(耐温水强度较空白组提高近 1.6 倍),当 MG 加入量为 4%时,胶合板耐温水强度 0.83 MPa,达Ⅱ类胶合板强度要求(≥0.7 MPa),随着 MG 增加,耐温水强度变化不是很大。

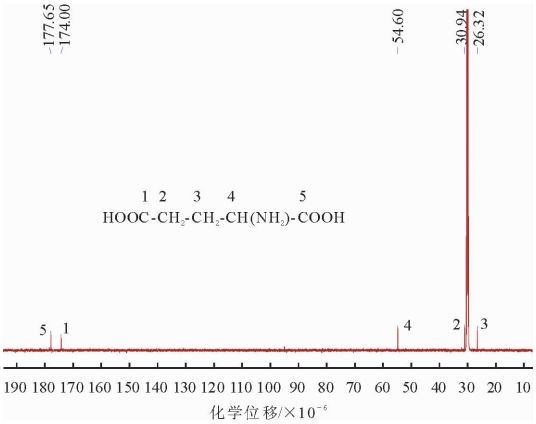


图 5 谷氨酸碳谱图

Fig. 5 ^{13}C-NMR spectrum of Glu

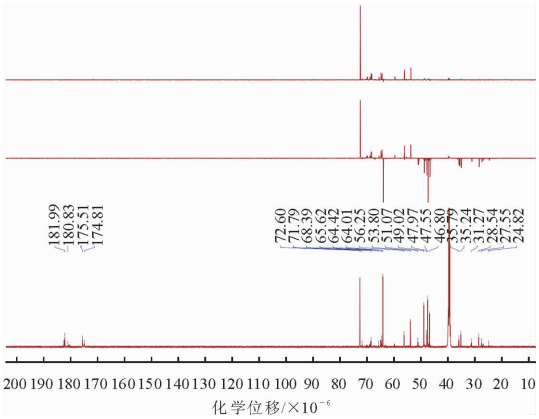


图 6 ECH/谷氨酸碳谱图

Fig. 6 ^{13}C-NMR spectrum of ECH/Glu

MG 加量为 2%时，麻风树种子蛋白胶黏剂胶合板开始具备耐沸水强度(0.32 MPa)，MG 加量由 2%增加到 6%时，耐沸水强度逐渐增加，之后随着 MG 加量的继续增加，耐沸水强度变化不大。这是因为蛋白质中的活性官能团有限，只能与一定量的 MG 反应，并且交联反应形成的空间网状结构疏松。当 MG 加量为 15%时，耐沸水强度接近Ⅰ类胶合板强度要求，但 MG 价格也相对较高，加入如此多的 MG 是不可取的。

EPR 单独作为交联剂时，其加入量对胶合板温水、沸水强度影响的变化趋势大致相同。EPR 加量在 6%～10%时，耐温水强度才基本满足国家标准。EPR 加量在 4%～12%时，耐沸水胶合强度相对最高且相差不大，但依然无法满足Ⅰ类胶合板强度要求。EPR 的成本几乎是 MG 的 4 倍，加量如此大的 EPR 显然更是不可取的。

当以 MG 和 EPR(3%MG+6%EPR)同时改性麻风树种子蛋白胶黏剂时，所制备的胶合板干强度显著提高，并且具有较高的耐温水强度和耐沸水强度，且均已达Ⅰ、Ⅱ类胶合板强度要求(≥0.7 MPa)。

表 2 MG 和 EPR 改性的麻风树种子蛋白胶黏剂性能

Table 2 Performance of *J. curcas* seed protein-based adhesive using MG or EPR as crosslinkes

交联剂	胶接强度(标准差)/MPa		
	干强度	温水	沸水
无	1.23(0.02)	0.21(0.03)	0
2% MG	1.66(0.07)	0.55(0.01)	0.32(0.06)
4% MG	1.93(0.22)	0.83(0.06)	0.49(0.06)
6% MG	1.43(0.15)	0.86(0.04)	0.61(0.05)
9% MG	1.80(0.24)	0.89(0.11)	0.61(0.08)
12% MG	1.46(0.32)	0.96(0.07)	0.64(0.01)
15% MG	1.33(0.48)	0.89(0.07)	0.67(0.03)
1% EPR	1.31(0.31)	0.33(0.06)	0.36(0.01)
2% EPR	1.35(0.12)	0.33(0.04)	0.41(0.01)
3% EPR	1.74(0.15)	0.41(0.07)	0.58(0.06)
4% EPR	1.70(0.05)	0.56(0.02)	0.67(0.08)
5% EPR	1.85(0.15)	0.68(0.05)	0.66(0.06)
6% EPR	1.85(0.25)	0.75(0.02)	0.69(0.02)
8% EPR	1.88(0.19)	0.66(0.01)	0.61(0.02)
10% EPR	1.83(0.06)	0.91(0.09)	0.66(0.01)
12% EPR	1.87(0.16)	0.84(0.07)	0.64(0.03)
9%(3EPR+6 MG)	1.17(0.18)	1.12(0.12)	0.92(0.10)

鉴于 MG+EPR 作为交联剂时，所制备的麻风树种子蛋白胶黏剂胶合板性能满足Ⅰ类胶合板强度要求。本试验探讨不同 MG+EPR 添加比例对麻风树种子蛋白胶黏剂耐温水强度和耐沸水强度性能的影响，测试结果如表 3 所示。由表 3 可知，本试验范围内，任何配合比例 MG+EPR 改性的麻风树种子蛋白胶黏剂性能都能满足Ⅰ类胶合板强度要求，说明 MG+EPR 是麻风树种子蛋白胶黏剂比较理想、高效的交联剂。当 EPR 加量相对较少(1%)时，MG 加量在 4%～14%逐渐增加时，胶合板干强度、温水和沸水强度逐渐增加。当 EPR 加量相对较高(3%)时，MG 加量在 2%～6%小范围内逐渐增加时，胶合板干强度、温水和沸水强度呈先增加后减小的趋势。

综观表 3 测试结果可知，添加 1%EPR 系列改性的麻风树种子蛋白胶黏剂温水和沸水强度优于 2%EPR 和 3%EPR 系列的。结合表 2 和表 3 的测试结果可知，MG 可以很好的提高麻风树种子蛋白胶黏剂的耐水性能，可能由于 MG 与麻风树种子蛋白活性官能团交联固化反应后的密度不够，导致加入 15%MG 改性的麻风树种子蛋白胶黏剂都无法满足Ⅰ类胶合板强度要求。结合前面^{13}C-NMR 和 ESI-MS 分析，MG+EPR 作为交联剂时，EPR 可能在 MG 和麻风树种子蛋白之间起着交联固化的作用，一方面提高蛋白胶黏剂内聚强度，一方面增加固化后蛋白胶胶黏剂体系交联密度，使得 MG+EPR

交联改性的麻风树种子蛋白胶黏剂具有较好的耐水性能。此外,EPR 本身价格昂贵,其加量直接决定麻风树种子蛋白胶黏剂的制备成本。

综合麻风树种子蛋白胶黏剂的制备成本和胶黏剂的性能,选择 1%EPR+4% MG 作为麻风树种子蛋白胶黏剂最佳交联剂配比方案。

表 3　MG+EPR 改性的麻风树种子蛋白胶黏剂性能

Table 3　Performance of *J. curcas* seed protein-based adhesive using both MG+EPR as crosslinkes

交联剂	胶接强度(标准差)/MPa	
	温水	沸水
3%EPR+2% MG	0.95(0.05)	0.76(0.04)
3%EPR+4% MG	1.32(0.05)	1.06(0.04)
3%EPR+6% MG	1.12(0.12)	0.92(0.10)
2%EPR+4% MG	1.19(0.06)	0.95(0.05)
2%EPR+6% MG	1.02(0.08)	0.82(0.06)
2%EPR+8% MG	1.09(0.12)	0.87(0.10)
2%EPR+10% MG	1.54(0.04)	1.23(0.03)
2%EPR+12% MG	1.39(0.11)	1.11(0.09)
1%EPR+4% MG	1.21(0.04)	0.97(0.03)
1%EPR+6% MG	1.24(0.06)	0.99(0.05)
1%EPR+8% MG	1.26(0.10)	1.01(0.08)
1%EPR+10% MG	1.27(0.16)	1.02(0.13)
1%EPR+12% MG	1.44(0.27)	1.15(0.21)
1%EPR+14% MG	1.59(0.03)	1.27(0.02)

3　结论

本研究以麻风树种子蛋白为原料,以三聚氰胺乙二醛(MG)树脂和环氧树脂(EPR)为交联剂,旨在为相关人造板产品尤其是胶合板制备另一种新型蛋白胶黏剂。采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振碳谱(^{13}C-NMR)、电喷雾电离质谱(ESI-MS)等分析其制备机理,同时通过检测蛋白胶胶合板性能,分析胶黏剂制备机理与实际应用之间的关系。结果表明,MG 含有大量支链型的-NH-(CH)OH 基团,与蛋白质的氨基等活性基团具有较好亲和性。环氧树脂与蛋白氨基反生反应,主要以 N-1 取代为主。单独以 EPR 或 MG 交联改性的蛋白胶不能同时满足Ⅰ、Ⅱ类胶合板强度要求。MG 和 EPR 两者共同作为交联剂时,可以增加改性后麻风树种子蛋白胶黏剂的内聚强度和交联密度,使改性后蛋白胶同时满足Ⅰ、Ⅱ类胶合板胶接强度和耐水性能要求。综合改性后麻风树种子蛋白胶黏剂的制备成本和使用性能,4%三聚氰胺-乙二醛树脂+1%环氧树脂为最佳交联剂配比方案。

参考文献:

[1] CHEN N R,ZHENG P T,ZENG Q Z,*et al*. Characterization and performance of soy-based adhesives cured with epoxy Resin[J]. Polymers,2017(9):514.

[2] HE Z Q,CHENG H N,K. THOMAS K T. Effects of particle Size on the morphology and water and thermo-resistance of washed cottonseed meal——based wood adhesives[J]. Polymers,2017,9 (12):675.

[3] 王洪艳,李琴,袁少飞,等. 两种大豆蛋白胶的化学结构分析[J]. 林业工程学报,2016,29(1):90-93.
WANG H Y,LI Q,YUAN S F,*et al*. Analysis of chemical structure of two kinds of soy protein adhesive[J]. Journal of Forestry Engineering,2016,29(1):90-93. (in Chinese)

[4] 王璇,吴志刚,董霁莹,等. 羟甲基酚制备单宁基胶黏剂与性能[J]. 西北林学院学报,2017,32(1):234-238.
WANG X,WU Z G,DONG J Y,*et al*. Preparation and performance of tannin-based adhesive crosslinked by hydroxymethyl phenol[J]. Journal of Northwest Forestry University,2017,32(1):234-238. (in Chinese)

[5] 吴义强,李新功,左迎峰,等. 农林剩余物无机人造板研究进展[J]. 林业工程学报,2016,1(1):8-15.
WU Y Q,LI X G,ZUO Y F,*et al*. Research status on the utilization of forest and agricultural biomass in inorganic wood-based panel[J]. Journal of Forestry Engineering,2016,1(1):8-15. (in Chinese)

[6] 张俊,杜官本,周晓剑. 天然黑荆树皮单宁一糠醇木材胶黏剂的研究[J]. 森林与环境学报,2016,36(4):500-505.
ZHANG J,DU G B,ZHOU X J. Characterization of nature tanin-furanic resin as wood adhesives[J]. Journal of Forest and Environment,2016,36(4):500-505. (in Chinese)

[7] WU Z G,XI X D,LEI H,*et al*. Soy-based adhesive cross-linked by phenol formaldehyde glutaraldehyde [J]. Polymers,2017,9 (5):169.

[8] XU F J,DONG Y M,ZHANG WEI,*et al*. Preparation of cross-linked soy protein isolate-based environmentally-friendly films enhanced by PTGE and PAM [J]. Industrial Crops and Products,2015,67:375-40.

[9] XIE J J,LI N,ZENG N. Preparation and its properties of the urea modified soy protein isolate adhesives [J]. Advanced Materials Research,2012,580:481-484.

[10] 吴志刚,席雪冬,雷洪,等. 蛋白质改性小桐子基胶黏剂的研究[J]. 西北林学院学报,2016,36(2):259-263.
WU Z G,XI X D,LEI H,*et al*. Modification of *Jatropha curcas* based adhesives by protein[J]. Journal of Northwest Forestry University,2016,36(2):259-263. (in Chinese)

[11] 龚宽俊,向诚,角仕云,等. 小桐子饼的毒性及脱毒研究进展[J]. 中国油脂,2013,38(6):28-30.
GONG K J,XIANG C,JIAO S Y,*et al*. Progress on toxicity and detoxification methods of *Jatropha curcas* L. seed cake [J]. China Oils and Fats,2013,38(6):28-30. (in Chinese)

[12] 吴志刚,雷洪,唐棣,等. 小桐子蛋白基胶黏剂的改性研究[J]. 西南林业大学学报,2016,36(1):131-135.
WU Z G,LEI H,TANG D,*et al*. Modication research of *Jatropha curcas* protein——based adhesive[J]. Journal of Southwest Forestry University,2016,36 (1):131-135. (in Chinese)

[13] QU P,HUANG H Y,Wu G F,*et al*. The effect of hydrolyzed soy protein isolate on the structure and biodegradability of u-

rea-formaldehyde adhesives[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2015,29 (6):502-517.

[14] QU P,HUANG H Y,WU G F,*et al*. Hydrolyzed soy protein isolates modified urea-formaldehyde resins as adhesives and its biodegradability[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2015,29 (21):2381-2398.

[15] NAN J N,LONG J,ZHENG H Y,*et al*. Phenolic resin modified soybean protein adhesive[J]. Advanced Materials Research,2011,236-238:3-7.

[16] 陈敏智,陈燕,NGUYEN Thiphuong,等. 常压等离子体处理对单板表面特性及豆胶胶合的影响[J]. 林业工程学报,2017,2(5):9-14.
CHEN M Z,CHEN Y,NGUYEN T,*et al*. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on veneer surface characteristics and soy protein adhesive bonding[J]. Journal of Forestry Engineering,2017,2(5):9-14. (in Chinese)

[17] LEI H,WU Z G,DU G B. Cross-linked soy-based wood adhesives for plywood[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives,2014,50:199-203.

[18] 张亮亮,徐曼,胡新宇,等. EGCG-Cu 络合物与牛血清蛋白相互作用研究[J]. 林业工程学报,2017,2(5):46-50.
ZHANG L L,XU M,HU X Y,*et al*. Study on binding of EGCG-Cu complex to bovine serum albumin[J]. Journal of Forestry Engineering,2017,2(5):46-50. (in Chinese)

[19] GAO Q,SHI S Q,ZHANG S F,*et al*. Soybean meal——based adhesive enhanced by MUF resin[J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,125 (5):3676-3681.

[20] WU Z G,LEI H,CAO M,*et al*. Soy-based adhesive crosslinked by melamine-glyoxal and epoxy resin[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2016,30 (19):2120-2129.

[21] LEI H,WU Z G,CAO M,*et al*. Study on the soy protein-based wood adhesive modified by hydroxymethyl phenol[J]. Polymers,2016,8(7):256-265.

[22] 吴志刚,杜官本,雷洪,等. UFC 和大豆蛋白制备环保型脲醛树脂研究[J]. 林业工程学报,2016,1(1):31-36.
WU Z G,DU G B,LEI H,*et al*. Preparation of eco-friendly urea-formaldehyde resin by urea-formaldehyde precondensate and soy protein[J]. Journal of Forestry Engineering,2016,1 (1):31-36. (in Chinese)

[23] 吴志刚,雷洪,杜官本,等. 新型酚醛树脂改性大豆蛋白胶研究(Ⅱ)[J]. 西北林学院学报,2016,36(3):1-5.
WU Z G,LEI H,DU G B,*et al*. Modification of soy protein-based adhesive by new phenol formaldehyde resin(Ⅱ)[J]. Journal of Northwest Forestry University,2016,1(1):31-36. (in Chinese)

[24] 吴志刚,雷洪,席雪冬,等. 环保型酚醛树脂改性大豆蛋白胶黏剂的研究[J]. 粘接,2017(10):19-25.
WU Z G,LEI H,XI X D,*et al*. Soy based adhesive crosslinked with eco-friendly phenol formaldehyde resin[J]. Adhesion,2017(10):19-25. (in Chinese)

[25] 曹明,吴志刚,雷洪,等. 高浓度甲醛和大豆蛋白增强低摩尔脲醛树脂研究[J]. 中南林业科技大学学报:自然科学版,2017,37(1):105-111,117.
CAO M,WU Z G,LEI H,*et al*. Low mole ratio UF resin enhanced by high concentration formaldehyde and soy-protein[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology:Nat. Sci. Edi.,2017,37(1):105-111,117. (in Chinese)

[26] 吴志刚. 蛋白基胶黏剂交联改性及机理研究[D]. 北京:北京林业大学,2016.

[27] 王辉. MUF 共缩聚树脂的合成、结构及性能研究[D]. 南京:南京林业大学,2013.

[28] DENG S D,DU G B,LI X H,*et al*. Performance and reaction mechanism of zero formaldehyde-emission urea-glyoxal (UG) resin[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2014,45 (4):2029-2038.

[29] DENG S D,DU G,LI X H,*et al*. Performance,reaction mechanism,and characterization of glyoxal-monomethylol urea (GMMU) resin[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,2014,53 (13):5421-5431.

[30] LI J J,LUO J,LI X N,*et al*. Soybean meal-based wood adhesive enhanced by ethylene glycol diglycidyl ether and diethylenetriamine[J]. Industrial Crops and Products,2015,74:613-618.

[31] FRIHART C R,LORENZ L. Protein modifiers generally provide limited improvement in wood bond strength of soy flour adhesives[J]. Forest Products Journal,2013,63 (3-4):138-142.

[32] 王敏,薛永强,崔子祥. 环氧氯丙烷碱催化水解反应的研究[J]. 应用化工,2010,39(1):49-51.
WANG M,XUE Y Q,CUI Z X. Study on basic-catalyzed hydrolysis of epichlorohydrin[J]. Applied Chemical Industry,2010,39(1):49-51. (in Chinese)