



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109439276 B

(45) 授权公告日 2022.01.28

(21) 申请号 201811422256.6

C09J 11/04 (2006.01)

(22) 申请日 2018.11.23

C09J 11/08 (2006.01)

C09J 11/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109439276 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2019.03.08

CN 107502282 A, 2017.12.22

CN 108624285 A, 2018.10.09

(73) 专利权人 北京林业大学

CN 102746821 A, 2012.10.24

CN 104610909 A, 2015.05.13

地址 100083 北京市海淀区清华东路35号

CN 104629678 A, 2015.05.20

WO 2018/094357 A1, 2018.05.24

(72) 发明人 高强 陈明松 徐超杰 李建章

杨杨芳 陈惠 龚珊珊

宣英男等. 新型环氧端基聚芳醚砜的合成及表征.《高分子材料科学与工程》.2001,第17卷(第1期),

(74) 专利代理机构 烟台炳诚专利代理事务所

(普通合伙) 37258

审查员 蒋瑞

代理人 李慧

(51) Int. Cl.

C09J 189/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种无醛大豆蛋白基胶黏剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种无醛大豆蛋白基胶黏剂及其制备方法,其中胶黏剂包括豆粕粉,菠萝蛋白酶,豆壳多糖酶,分散介质水、高碘酸钠,二乙烯三胺,戊二醛二缩水甘油醚以及固化剂。采用本发明的制备方法,得到的无醛大豆蛋白基胶黏剂,豆粕分子先降解后修饰和重组成为预聚体,使蛋白充分舒展、分子活性基团明显增加,反应活性提高,溶解性与保水性提高、韧性增加,加入弹性体基固化剂后制备胶黏剂韧性高、耐水胶接性能高、稳定性高;能够满足人造板胶黏剂的耐水要求,降低了交联剂用量从而胶黏剂成本,保证了蛋白胶黏剂的实用性能。

1. 一种无醛大豆蛋白基胶黏剂的制备方法,其特征在于,

所述无醛大豆蛋白基胶黏剂由以下重量份的原料组成:豆粕粉35份,菠萝蛋白酶0.1-0.3份,豆壳多糖酶0.1-0.3份,分散介质水70份、高碘酸钠2-5份,二乙烯三胺0.2-0.5份,戊二醛二缩水甘油醚0.3-0.8份以及固化剂0.6-1.0份;所述豆粕粉中的蛋白含量,占质量分数为52%,粒径均180~200目;

所述制备方法包括以下步骤:

(1) 按照上述的无醛大豆蛋白基胶黏剂中的重量比,称量各组分配备原料;

(2) 豆粕粉、水、菠萝蛋白酶和豆壳多糖酶均匀分散于分散介质水中,水浴升温至40°C搅拌30分钟,温度升至80°C保温10分钟灭酶;

(3) 将高碘酸钠加入步骤2所得的混合物,升温至50°C,调节pH值为4.0,反应3小时后加入二乙烯三胺在50°C反应2小时,后升温90°C,反应5小时,反应5小时;

(4) 将步骤3的混合物升温80°C,调节pH=10,将戊二醛二缩水甘油醚加入反应1小时,降温出料,即得到无醛大豆蛋白基胶黏剂预聚体;

(5) 在使用过程时将步骤4得到的预聚体加入固化剂,热压固化,所述固化剂为氨水、聚醚砜、环氧氯丙烷的共聚物,所述固化剂由以下方法制得:将90kg环氧氯丙烷放入反应釜,加热至60°C,加入16kg25%的氨水溶液,反应2小时,后在6小时内滴加45kg25%的氨水,控制反应釜温度60°C,保温1小时,加入聚醚砜15kg和乙醇10kg,在60°C反应1小时,加入水15kg,调节pH值为9.0,降温至30°C出料。

2. 根据权利要求1所述的无醛大豆蛋白基胶黏剂的制备方法,其特征在于,所述无醛大豆蛋白基胶黏剂由以下重量份的原料组成:豆粕粉35份,菠萝蛋白酶0.1份,豆壳多糖酶0.1份,分散介质水70份、高碘酸钠2份,二乙烯三胺0.2份,戊二醛二缩水甘油醚0.3份以及固化剂0.6份。

3. 根据权利要求1所述的无醛大豆蛋白基胶黏剂的制备方法,其特征在于,所述无醛大豆蛋白基胶黏剂由以下重量份的原料组成:豆粕粉35份,菠萝蛋白酶0.1份,豆壳多糖酶0.3份,分散介质水70份、高碘酸钠5份,二乙烯三胺0.5份,戊二醛二缩水甘油醚0.8份以及固化剂1份。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的无醛大豆蛋白基胶黏剂的制备方法,其特征在于,所述分散介质水选择普通自来水或软化水。

一种无醛大豆蛋白基胶黏剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及人造板胶黏剂技术领域,尤其涉及一种无醛大豆蛋白基胶黏剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 我国珍贵木材资源匮乏,但有丰富的人工林资源,利用人工林速生材和农林加工剩余物通过胶黏剂制备的人造板是人居环境中家具地板、室内装饰装修的主要原材料,2016年,我国人造板总产量3.2亿立方米,约占世界总产量的50%。按每吨胶黏剂平均生产9立方米人造板计算,2015年我国木材胶黏剂消耗量约4000万吨(固体含量50%),其中脲醛树脂及其改性产品占胶黏剂总产量的90%以上,占主导地位。脲醛树脂胶黏剂在木材工业中大量使用是由于其具有的优势,如原料充足、价格低廉、水溶性好、胶层颜色浅等。但是脲醛树脂也具有明显地缺点,如耐老化性差、耐水性差、不能用于制备室外用人造板外等,其致命缺点是胶接人造板存在甲醛释放问题,污染人居环境、损害人们身体健康。

[0003] 采用植物蛋白胶黏剂制备人造板能解决人造板游离甲醛释放量问题,但存在耐水胶接性能差、生产不稳定的问题,这是因为用于制备蛋白胶黏剂的原料如豆粕、棉粕、花生粕的蛋白溶解度差、颗粒大、分子量大引起的,通过加入外部交联剂的改性方法不能对基体产生改性作用,导致蛋白胶黏剂交联结构分布不均匀、韧性差,形成大量弱界面层,并且保水能力差,虽然平均强度达到要求,但人造板不同区域胶接质量差别大、胶接强度不稳定、生产效率低下。

发明内容

[0004] 针对上述不足,本发明的目的是提供一种无醛大豆蛋白基胶黏剂及其制备方法,该胶黏剂除分子量小、活性高、固化速度快、保水能力强、耐水胶接性能高、稳定性高之外,还具有韧性高的特点,可有效降低制备人造板内应力,制备板材干强度和耐水胶接性能高,能够满足人造板胶黏剂的耐水要求;并且制备方法成本低,易于实现。

[0005] 为实现上述目的,本发明的技术方案是:

[0006] 一种无醛大豆蛋白基胶黏剂,由以下重量份的原料组成:

[0007] 豆粕粉35份,菠萝蛋白酶0.1-0.3份,豆壳多糖酶0.1-0.3份,分散介质水70份、高碘酸钠2-5份,二乙烯三胺0.2-0.5份,戊二醛二缩水甘油醚0.3-0.8份以及固化剂0.6-1.0份。

[0008] 优选方式为,由以下重量份的原料组成:豆粕粉35份,菠萝蛋白酶0.1份,豆壳多糖酶0.1份,分散介质水70份、高碘酸钠2份,二乙烯三胺0.2份,戊二醛二缩水甘油醚0.3份以及固化剂0.6份。

[0009] 优选方式为,由以下重量份的原料组成:豆粕粉35份,菠萝蛋白酶0.1份,豆壳多糖酶0.3份,分散介质水70份、高碘酸钠5份,二乙烯三胺0.5份,戊二醛二缩水甘油醚0.8份以及固化剂1份。

- [0010] 优选方式为,所述豆粕粉中的蛋白含量,占质量分数为52%,粒径均180~200目。
- [0011] 优选方式为,所述菠萝蛋白酶和所述豆壳多糖酶为分子量降低剂。
- [0012] 优选方式为,所述高碘酸钠和所述二乙烯三胺均为活化剂。
- [0013] 优选方式为,所述戊二醛二缩水甘油醚为蛋白分子重组剂。
- [0014] 优选方式为,所述固化剂为氨水、聚醚砜、环氧氯丙烷的共聚物,所述固化剂由以下方法制得:
- [0015] 将90kg环氧氯丙烷放入反应釜,加热至60℃,加入16kg 25%的氨水溶液,反应2小时,后在6小时内滴加45kg25%的氨水,控制反应釜温度60℃,保温1小时,加入聚醚砜15kg和乙醇10kg,在60℃反应1小时,加入水15kg,调节pH值为9.0降温至30℃出料。
- [0016] 优选方式为,所述分散介质水选择普通自来水或软化水。
- [0017] 一种无醛大豆蛋白基胶黏剂的制备方法,包括以下步骤:
- [0018] (1)按照上述的无醛大豆蛋白基胶黏剂中的重量比,称量各组分配备原料;
- [0019] (2)豆粕粉、水、菠萝蛋白酶和豆壳多糖酶均匀分散于分散介质水中,水浴升温至40℃搅拌30分钟,温度升至80℃保温10分钟灭酶;
- [0020] (3)将高碘酸钠加入步骤2所得的混合物,升温至50℃,调节pH值为4.0,反应3小时后加入二乙烯三胺在50℃反应2小时,后升温90℃,反应5小时,反应5小时;
- [0021] (4)将步骤3的混合物升温80℃,调节pH=10,将戊二醛二缩水甘油醚加入反应1小时,降温出料,即得到无醛大豆蛋白基胶黏剂预聚体;
- [0022] (5)在使用过程时将步骤4得到的预聚体加入固化剂,热压固化。
- [0023] 采用上述技术方案后,本发明的有益效果是:
- [0024] 由于本发明的无醛大豆蛋白基胶黏剂及其制备方法,其中无醛大豆蛋白基胶黏剂由以下重量份的原料组成:豆粕粉,菠萝蛋白酶,豆壳多糖酶,分散介质水、高碘酸钠,二乙烯三胺,戊二醛二缩水甘油醚以及固化剂。本发明的胶黏剂除分子量小、活性高、固化速度快、保水能力强、耐水胶接性能高、稳定性高之外,还具有韧性高的特点,可有效降低制备人造板内应力,制备板材干强度和耐水胶接性能高,能够满足人造板胶黏剂的耐水要求。
- [0025] 此原料中菠萝蛋白酶使蛋白舒展水解为小分子多肽链,充分暴露内部活性基团;高碘酸钠氧化多肽、多糖、纤维上的惰性羟基,提高反应活性,二乙烯三胺可接枝到氧化的多肽、蛋白、纤维上提供大量的氨基。采用上述活化剂可有效使豆粕分子舒展和断裂、增加豆粕分子上的反应性基团数量和种类,提高豆粕分子的反应活性,降低制备胶黏剂粘度。
- [0026] 此原料中戊二醛二缩水甘油醚为蛋白分子重组剂,可以使水解的小分子蛋白重组,形成一定分子量的预聚体,增加胶黏剂分子内聚力。
- [0027] 此原料中固化剂为氨水、聚醚砜、环氧氯丙烷的共聚物,可以有效地和豆粕分子中的羟基、氨基反应形成交联网络结构从而使胶黏剂固化,另外由于固化剂为弹性体结构,可以提高胶黏剂分子的固化后柔韧性。
- [0028] 本发明的优点在于:
- [0029] 1)本发明采用降解剂和活化剂,使豆粕分子充分舒展和断裂,形成豆粕小分子并且分子体系活性基团数量和种类增加,反应活性提高;
- [0030] 2)本发明采用环氧化物使活化的小分子豆粕连接成具有一定分子量的豆粕蛋白胶黏剂预聚体,从而避免豆粕水解成小分子带来的透胶而导致胶接强度低的问题。另外形

成豆粕蛋白胶黏剂预聚体分子量均匀、渗透性好、水溶性好、保水性好,制备胶黏剂解决了普通蛋白胶黏剂胶接干强度不高、胶接稳定性差、保水性差、水溶性不好的问题,并且提高反应活性,使豆粕分子上种类和数量增加,增加了与交联剂的反应能力,降低了固化剂的使用量。

[0031] 3) 本发明采用聚醚砜基的多官能度的固化剂,可与胶黏剂体系均匀混合,固化后形成微相分离结构的韧性交联体系,从而提高胶黏剂的韧性而降低制备人造板的内应力,从而提高胶黏剂的耐水胶接性能。

[0032] 4) 本发明制备豆粕蛋白胶黏剂不添加有毒物质,利用蛋白酶降解豆粕分子,在降解小分子基础上利用活化剂更加有效地提高豆粕反应活性基团种类和数量,同时利用环氧化物使豆粕分子重组,形成豆粕原料预聚体,最终加入韧性固化剂使豆粕蛋白胶黏剂固化,效率高、无有害物质释放物,产物反应活性高、溶解性好、保水性好、韧性好。制备胶黏剂可有效提高胶黏剂性能,推进蛋白胶黏剂的应用;

[0033] 经试验证明:本发明豆粕蛋白胶黏剂保水性好、溶解度高,固化速度快、易形成交联结构,交联密度大,固化后韧性和耐水性好、性能稳定,制备胶合板产品质量稳定提高。

具体实施方式

[0034] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0035] 本发明中涉及到的百分号“%”,若未特别说明,指质量百分比;但溶液的百分比,除另有规定外,是指溶液100ml中含有溶质若干克;液体之间的百分比,是指20℃时容量的比例。

[0036] 总方案:

[0037] 一种无醛大豆蛋白基胶黏剂,由以下重量份的原料组成:

[0038] 豆粕粉35份,菠萝蛋白酶0.1-0.3份,豆壳多糖酶0.1-0.3份,分散介质水70份、高碘酸钠2-5份,二乙烯三胺0.2-0.5份,戊二醛二缩水甘油醚0.3-0.8份以及固化剂0.6-1.0份。

[0039] 上述豆粕粉中的蛋白含量,占质量分数为52%,粒径均180~200目。

[0040] 上述菠萝蛋白酶和豆壳多糖酶为分子量降低剂。

[0041] 上述高碘酸钠和二乙烯三胺均为活化剂。

[0042] 上述戊二醛二缩水甘油醚为蛋白分子重组剂。

[0043] 上述固化剂为氨水、聚醚砜、环氧氯丙烷的共聚物,所述固化剂由以下方法制得:

[0044] 将90kg环氧氯丙烷放入反应釜,加热至60℃,加入16kg 25%的氨水溶液,反应2小时,后在6小时内滴加45kg25%的氨水,控制反应釜温度60℃,保温1小时,加入聚醚砜15kg和乙醇10kg,在60℃反应1小时,加入水15kg,调节pH值为9.0降温至30℃出料。

[0045] 上述分散介质水选择普通自来水或软化水。

[0046] 本发明的无醛大豆蛋白基胶黏剂,豆粕分子先降解后修饰和重组成为预聚体,使蛋白充分舒展、分子活性基团明显增加,反应活性提高,溶解性与保水性提高、韧性增加,加入弹性体基固化剂后制备胶黏剂韧性高、耐水胶接性能高、稳定性高;能够满足人造板胶黏

剂的耐水要求,降低了交联剂用量从而胶黏剂成本,保证了蛋白胶黏剂的实用性能。

[0047] 实施例1

[0048] 一种无醛大豆蛋白基胶黏剂,由以下重量的原料组成:

[0049]	软化水	70 kg;
[0050]	脱脂豆蛋白粉	35 kg;
[0051]	菠萝蛋白酶	0.1kg;
[0052]	豆壳多糖酶	0.1kg;
[0053]	高碘酸钠	2kg;
[0054]	二乙烯三胺	0.2kg;
[0055]	戊二醛二缩水甘油醚	0.3kg;
[0056]	固化剂	0.6kg。

[0057] 本实施例中的豆粕蛋白胶黏剂调制方法:将制备豆粕蛋白胶黏剂预聚体与固化剂在常温下搅拌10分钟,搅拌均匀即可使用。

[0058] 实施例2

[0059] 一种无醛大豆蛋白基胶黏剂,由以下重量的原料组成:

[0060]	软化水	70 kg;
[0061]	脱脂豆蛋白粉	35 kg;
[0062]	菠萝蛋白酶	0.3kg;
[0063]	豆壳多糖酶	0.3kg;
[0064]	高碘酸钠	5kg;
[0065]	二乙烯三胺	0.5kg;
[0066]	戊二醛二缩水甘油醚	0.8kg;
[0067]	固化剂	1kg。

[0068] 实施例3

[0069] 一种无醛大豆蛋白基胶黏剂的制备方法,包括以下步骤:

[0070] (1)按照权利要求1至9任一项所述的无醛大豆蛋白基胶黏剂中的重量比,称量各组分配备原料;

[0071] (2)豆粕粉、水、菠萝蛋白酶和豆壳多糖酶均匀分散于分散介质水中,水浴升温至40℃搅拌30分钟,温度升至80℃保温10分钟灭酶;

[0072] (3)将高碘酸钠加入步骤2所得的混合物,升温至50℃,调节pH值为4.0,反应3小时后加入二乙烯三胺在50℃反应2小时,后升温90℃,反应5小时,反应5小时;

[0073] (4)将步骤3的混合物升温80℃,调节pH=10,将戊二醛二缩水甘油醚加入反应1小时,降温出料,即得到无醛大豆蛋白基胶黏剂预聚体;

[0074] (5)在使用过程时将步骤4得到的预聚体加入固化剂,热压固化。

[0075] 对照例1-3

[0076] 分别与实施例1-2相比,对照组1为普通豆粕粉末与水与固化剂混合;对照组2为豆粕粉没有经过降解和活化水与固化剂混合;对照组3为降解活化后生成预聚体,但没有加入固化剂的豆粕蛋白胶黏剂。

[0077] 试验例

[0078] 分别采用本发明实施例1-2和对照例1-3的胶黏剂制备三层胶合板。

[0079] 杨木单板:含水率干燥到10%;尺寸40cm*40cm*0.15cm。

[0080] 按以下正常制备工艺:

[0081] 施胶:涂胶量为400g/m²。

[0082] 压力、温度、时间:0.8MPa,120℃,6分钟。

[0083] 按GB/T17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能实验方法》检测方法对横拼材产品进行性能检测,检测结果见表1。

[0084] 表1 胶合板胶合强度

试件	干状强度 (MPa)	胶合强度 (II类, MPa)	断裂伸长 (%)	固化速度 (120℃, 分)
实施例 1	1.79±0.05	1.48±0.02	10	4
[0085] 实施例 2	1.95±0.04	1.62±0.02	11	3
对照例 1	0.83±0.22	0.65±0.14	2	13
对照例 2	1.12±0.20	0.84±0.09	4	13
对照例 3	0.74±0.18	0.40±0.05	2	15

[0086] 实验结果表明,本发明豆粕蛋白胶黏剂可有效提高制备胶合板的耐水胶接性能,胶合强度按II胶合板检测在1.48MPa以上、干强度1.79以上,标准偏差计算显示活化豆粕蛋白制备胶黏剂稳定性明显提升,增强效果显著。断裂伸长达10%以上,高温固化速度达到4分钟以内。

[0087] 以上所述本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同一种无醛大豆蛋白基胶黏剂及其制备方法结构的改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。