

文章编号: 1000-5013(2008)03-0415-04

一种新型液态骨胶黏合剂的合成及性能

李仲谨¹, 宋凉¹, 胡亚楠², 余丽丽¹, 朱雷¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

摘要: 以表氯醇为交联剂, 采用酸解、共聚交联的方法, 对传统骨胶进行改性, 制备一种在常温下为液态的新型黏合剂, 并利用红外光谱对产物结构进行表征. 考察不同因素对产物性能的影响, 得到黏合剂合成的最佳工艺条件: 酸解温度为 60 °C, 共聚交联温度为 50 °C, 表氯醇用量为骨胶量 10%, 接枝共聚时间为 90 min, 所得产物凝固点达到 -5 °C.

关键词: 表氯醇; 骨胶; 黏合剂; 凝固点

中图分类号: TQ 316.343; TQ 431.5

文献标识码: A

骨胶作为一种传统的黏合剂, 以其优异的性能, 被广泛应用于木材加工、造纸、印刷、家具、电镀、建筑、浮选矿石、金属提取等领域. 然而, 由于在常温下骨胶呈凝胶状态, 使用前需加热熔融, 而且稳定性差、不利贮存等优点使得它的应用受到了很大限制. 随着人类环保意识的提高, 合成胶对人体的伤害也日渐引起人们的关注. 因此, 对传统骨胶进行改性, 制备无毒、无害, 且自然、环保的黏合剂具有重要的实际应用价值^[1-2]. 利用化学交联法改性骨胶国内外未见相关报道. 本文以表氯醇为交联剂, 采用酸解、接枝共聚的方法, 对传统骨胶进行改性, 制备一种新型的骨胶黏合剂.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

骨胶(工业级, 河北沧州学洋明胶有限公司), 盐酸(化学纯), 表氯醇(分析纯), 引发剂. NDF1 旋转粘度计, NOCOLET 60SXB FT-IR 傅里叶红外光谱仪(日本), 常规有机合成仪器.

1.2 实验步骤

将 25 g 骨胶颗粒加入 250 mL 三口烧瓶中, 加 25 mL 水, 恒温水浴加热, 再加入 25 mL 的 5 mol · L⁻¹ HCl, 中速搅拌, 酸解 0.5 h; 降温, 慢速搅拌下缓慢滴加表氯醇及适量引发剂, 继续反应 1.5~2.0 h, 得到黄褐色粘稠状液体产品. 在制备好的产物中添加香料或松节油, 测定粘度, 并与未添加任何填料的产物进行对比^[3].

1.3 测试方法

(1) 表观粘度的测试^[4]. 采用 NDF1 旋转粘度计, 在 (25 ± 0.5) °C 下测量得改性前后骨胶的表观粘度值. (2) 适用期的测定. 胶粘剂的适用期(使用寿命)是使用中检验胶液质量的重要工艺指标. 适用期是指胶粘剂从各组分混合均匀开始, 到能维持其可用性能的时间, 如胶液粘度增大到不宜涂敷到被粘物表面(不宜施工)时为止的时间. 骨胶黏合剂适用期为 60 d. (3) 凝固点测试. 将制备好的改性骨胶黏合剂配成一定浓度的溶液盛于磨口瓶中, 然后将此溶液放入冰箱, 观测溶液的凝固点. (4) 热稳定性测试. 采用热分析仪进行实验, 程序升温速率为 10 °C · min⁻¹, 高纯氮气流量为 50 mL · min⁻¹, 测量的温度范围为 50~500 °C, 试样质量约为 5 g.

收稿日期: 2007-07-17

作者简介: 李仲谨(1946-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事天然高分子材料改性的研究. E-mail: songliangnn@yahoo.com.cn.

基金项目: 陕西省星火计划(2004KX3-10)

1.4 产物结构表征

将经过干燥处理的产品与 KBr(光谱纯)混合均匀,研磨,压片,进行红外光谱测试.

2 结果与讨论

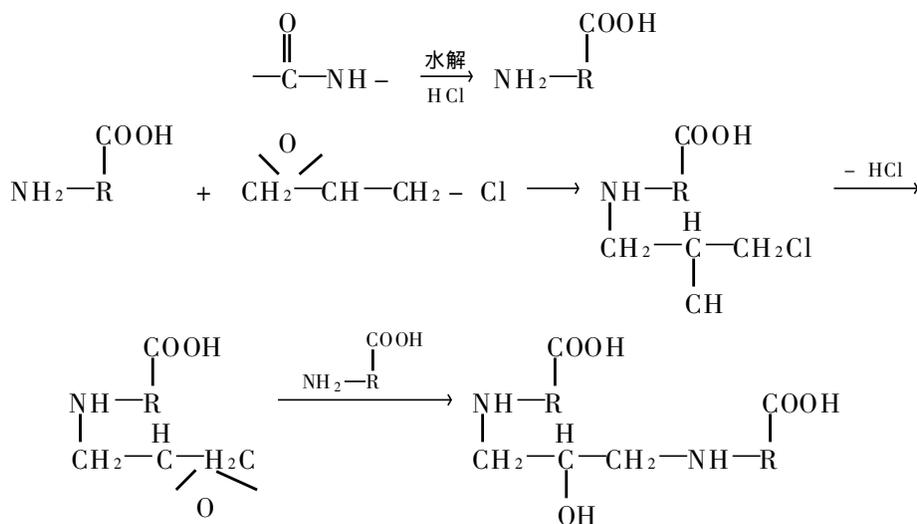
2.1 产品指标

经过试验,表氯醇改性骨胶黏合剂达到以下指标:外观为琥珀色半透明粘稠液体,表观粘度为 1.2 GPa·s,适用期为 60 d,凝固点为-5℃,固化速度为 5 h,常温.

2.2 反应机理

骨胶是胶原经简单的水解而得到的蛋白质衍生物(C₁₀₂H₁₅₁O₃₉N₃₁).大多数骨胶的分子由一端为氨基,另一端为羧基的简单多肽链组成.由于-NH₂和-COOH为活性基团,在水溶液中相互缔合,构成一个网状的不溶性固体点阵,形成凝胶,要打破其在常温下的凝胶状态,就要破坏分子链间的缔合^[6].将骨胶在酸性条件下分解,通过断开肽键,释放出适当大小的骨胶分子,再与表氯醇接枝共聚,使

CH₂-CH-CH₂-Cl 接枝到骨胶分子上,形成线性结构.一方面,使骨胶分子链增长,粘结性增强;另一方面使骨胶溶液中活性基团减少,降低了骨胶分子链间相互缔合而形成凝胶的趋势,反应式如下^[4,5]:



2.3 单因素试验

2.3.1 温度对表观粘度的影响 酸解温度若低于 50℃,骨胶的酸解进行不完全,产物易于形成凝胶.酸解温度(θ_1)和接枝共聚温度(θ_2)对黏合剂表观粘度(η)的影响,如图 1 所示.图 1 表明,酸解温度高于 50℃时,随着温度的升高,骨胶分子酸解反应加剧,分子链断裂后形成的分子越来越小,产物表观粘度随之逐渐降低,胶的初粘性逐渐变差.酸解温度高于 65℃时,骨胶变质.实验表明,酸解温度以 60℃为佳.从图 1 可看出,粘度随接枝共聚温度的升高而增大,达到一定值后减小,接枝共聚温度在 50℃时,黏合剂表观粘度最大.

这是由于在低于 50℃时,接枝共聚的链增长是主体反应,温度过低,聚合反应无法完成,表氯醇无法接枝到骨胶分子上,达不到改性的效果;而升高温度,共聚物的分子质量增大,粘度增加.当聚合温度超过 50℃时,未反应的 HCl 继续降解骨胶分子,此时解聚反应加剧,其速率比链增长速率增加更快,解聚反应起主导作用.随温度升高,共聚物分子量减小,粘度进一步下降.

2.3.2 表氯醇用量对表观粘度的影响 表氯醇用量(m)对黏合剂表观粘度的影响,如图 2 所示.图 2 表明,黏合剂表观粘度随着表氯醇用量的增加而增加,到达某个量时又急剧下降.当表氯醇的加入量为 4.0 g 时,反应体系凝胶.究其原因当表氯醇加入量过小时,被酸解的骨胶小分子依然较多,接枝共聚反应无法完成,所以粘度较低;而当表氯醇加入量过大时,接枝共聚反应过于剧烈,并产生暴聚,体系形成凝胶.实验表明,表氯醇用量为 2.5 g 即为胶量的 10% 为最佳.在此用量下,酸解的小分子骨胶大与表氯醇接枝共聚反应较完全,产品有最大表观粘度,共聚反应也能温和进行,不至于形成凝胶.

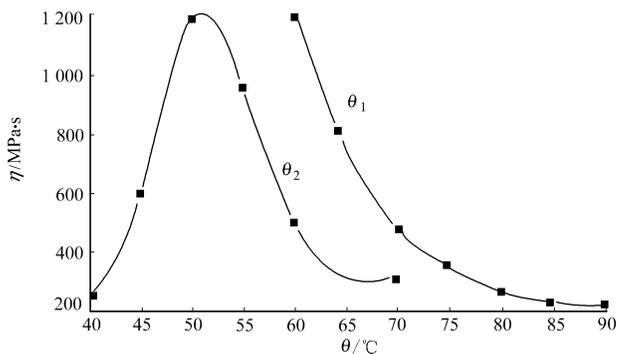


图 1 温度对黏合剂表观粘度的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on gelatin conglutination

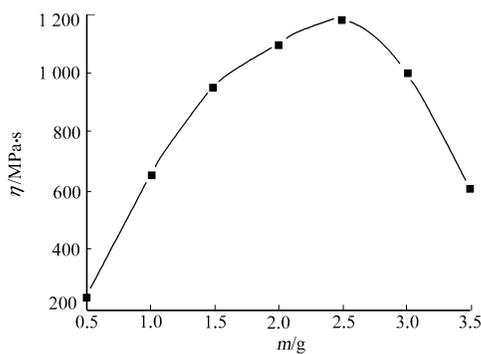


图 2 表氯醇用量对黏合剂表观粘度的影响

Fig. 2 Effect of the quantity of epoxy-chloropropane on gelatin conglutination

2.3.3 接枝共聚时间对表观粘度的影响 接枝共聚时间 (t) 对黏合剂表观粘度的影响, 如图 3 所示. 图 3 表明, 黏合剂表观粘度随接枝共聚时间的增加而增加, 60 min 之前变化幅度较小, 60 min 到 90 min 之间粘度急剧上升, 但粘度不是随接枝共聚时间的延长而无限增大, 当接枝共聚 120 min 时, 反应凝胶. 究其原因因为接枝共聚时间较短时, 表氯醇接枝到骨胶分子上的数量较少, 还不能形成线型的大分子, 因此粘度也较低; 随着接枝共聚时间的延长, 接枝到骨胶分子上的支链不断延长, 导致表观粘度不断增加; 若接枝共聚时间过长, 接枝到骨胶分子上的柔性的线型大分子链互相缠结甚至发生链间的交联, 最终导致凝胶. 所以综合考虑产品性能与效率, 接枝共聚时间采用 90 min 为最佳.

2.4 添加香精或松节油对产品的影响

由于用无机酸或有机酸水解骨胶制成的黏合剂均有一股刺鼻的恶臭, 如不进行脱臭处理根本无法使用. 在制备好的骨胶液中加入香料或松节油进行除臭处理, 经过对比实验证明, 加入填料后对产品表观粘度无任何影响.

2.5 性能测试

(1) 凝固点测试. 经测试, 改性前骨胶的凝固点最高为 25 °C; 新工艺所制得的改性骨胶黏合剂凝固点达到 -5 °C, 在常温下呈流动态, 不需再加热熔融, 使用方便. (2) 热稳定性测试. 骨胶改性前、后热质量分析 (TGA) 谱图, 如图 4 所示. 图 4 表明, 骨胶改性前、后的热分解温度 (θ_d) 没有发生大的变化. 说

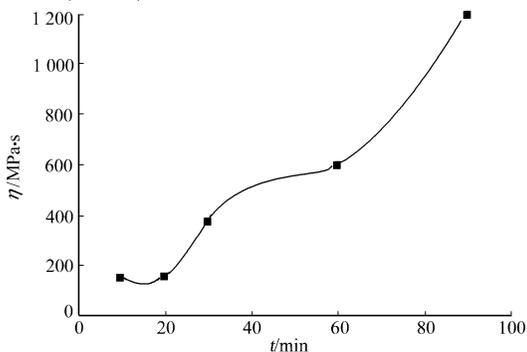


图 3 接枝共聚时间对黏合剂表观粘度的影响

Fig. 3 Effect of the time of epoxy-chloropropane on gelatin conglutination

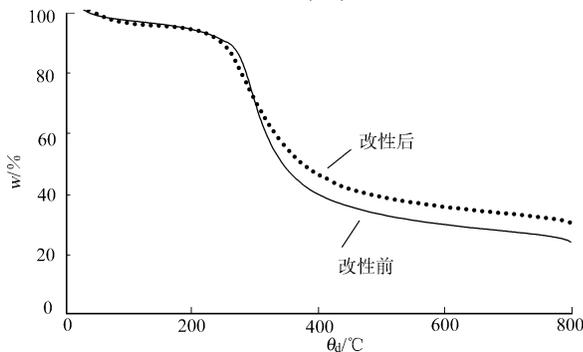


图 4 骨胶改性前后 TGA 谱图

Fig. 4 TGA spectrum of original bone glue and modification production

明改性并没有使骨胶黏合剂的热稳定性降低, 表氯醇改性骨胶黏合剂的热分解温度仍在 250 °C 左右.

2.6 产物红外光谱表征

改性前、后骨胶的红外光谱图, 如图 5 所示. 图 5(a) 表明, 改性前骨胶的红外光谱主要呈现具有蛋白质特征的酰胺带吸收及其侧链基团吸收. 可以在 1700~1500 cm^{-1} 观察到两个强的吸收峰, 它们分别对应于骨胶结构中的酰胺 I 带 (反对称羧基或 C=O 基团的伸缩振动) 和酰胺 II 带 (C≡N 伸缩振动或 NH 弯曲振动), 对称羧基基团的伸缩振动吸收峰为 1407 cm^{-1} . 酰胺 III 带及酰胺 V 带分别位于 1280 cm^{-1} , 1243 cm^{-1} 处. 图 5(b) 表明, 表氯醇改性后的接枝共聚产物除在 1641 cm^{-1} 和 1530 cm^{-1} 处保留

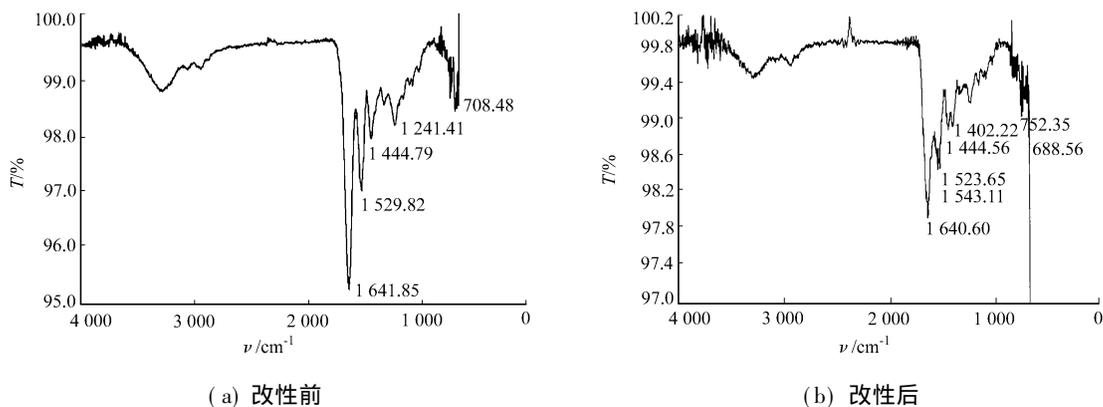


图5 骨胶的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of original bone glue

骨胶骨架上肽键的特征吸收峰及其他相应的吸收峰外,在 1402 cm^{-1} 处出现了明显的 C-O-C 伸缩振动,证明产物分子中有醚键存在,表明表氯醇与骨胶分子发生了聚合反应,已经接枝到骨胶分子上^[6]。

3 结束语

(1) 产物的红外光谱图表明骨胶与表氯醇发生了接枝共聚反应. 实验证明,在酸解温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 共聚交联温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表氯醇用量为骨胶量 10% , 接枝共聚时间为 90 min 时,所得黏合剂性能较佳. (2) 经上述方法改性后的骨胶与传统的骨胶黏合剂相比,凝固点显著降低,达到 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在常温下能保持液态,克服了骨胶常温下为固态,使用时加热熔融的缺点^[7]。

参考文献:

- [1] SIAK J S G. Develop a break through "green binder" for core sand [J]. Modern Casting, 1996(10): 24-26.
- [2] 顾继友. 我国木材工业用胶黏剂与胶接技术现状和展望[J]. 木材工业, 2006, 20(2): 66-68.
- [3] 李仲谨, 李华锋, 郭义. 助剂在骨胶粘合剂中的应用研究[J]. 包装工程, 2006, 27(4): 112-115.
- [4] SIAK J S. Sand mold member and method: USA, 5582231[P]. 1996.
- [5] 蒋挺大. 胶原与胶原蛋白[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [6] 李仲谨, 李晓钊, 朱敏, 等. 骨胶与表氯醇接枝共聚物的合成及应用性能[J]. 包装工程, 2006, 27(1): 18-20.
- [7] 李仲谨, 李志建, 沈一丁, 等. 一种环保骨胶黏合剂的制备方法: 中国, ZL2005 1 0041728. X[P]. 2006 10 26.

Studies on Synthesis and Capability of a Novel Fluid Bone Glue

LI Zhong-jin¹, SONG Liang¹, HU Yanan²,
YU Lili¹, ZHU Lei¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University of Science & Technology, Shanxi Xi'an 710021, China;

2. Xi'an Aerospace Engine Factory, Shanxi Xi'an 710100, China)

Abstract: The technology of bone glue modification was studied which was grafted by epoxychloropropane. The structure of modified bone glue was characterized by IR. The influence factors on the process such as acid decomposes temperature, acid decomposes time, copolymerization temperature, cross linking agent dosage and grafting copolymerization time were discussed and optimized. The new environment friendly adhesive can be applied conveniently due to its lower freezing point ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) and innocuity.

Keywords: epoxychloropropane; bone glue; adhesive; freezing point

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)