北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

低温脱脂豆粕增强棉籽粕胶黏剂制备与性能

雷咏睿 林熙翔 牛文希 李祝其 陈惠 李建章

Preparation and property of cottonseed meal adhesive reinforced by low-temperature defatted soybean meal

Lei Yongrui, Lin Xixiang, Niu Wenxi, Li Zhuqi, Chen Hui, Li Jianzhang

引用本文:
雷咏睿, 林熙翔, 牛文希, 李祝其, 陈惠, 李建章. 低温脱脂豆粕增强棉籽粕胶黏剂制备与性能[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(6):137–144. doi: 10.12171/j.1000–1522.20240082
Lei Yongrui, Lin Xixiang, Niu Wenxi, Li Zhuqi, Chen Hui, Li Jianzhang. Preparation and property of cottonseed meal adhesive reinforced by low–temperature defatted soybean meal[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(6):137–144. doi: 10.12171/j.1000–1522.20240082

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240082

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

苯丙乳液掺杂对地质聚合物木材胶黏剂性能的影响

Effects of styrene–acrylic emulsion doping on the properties of geopolymer wood adhesives

北京林业大学学报, 2020, 42(7): 131–139. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200019

MDI低密度纤维板制备工艺和性能研究

Preparation process and properties of MDI low density fiberboard

北京林业大学学报, 2019, 41(2): 134–139. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180297

国产日本落叶松正交胶合木的销槽承压强度

Embedment strength of domestic Japanese larch cross–laminated timber

北京林业大学学报, 2021, 43(12): 116–126. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20210326

园林废弃物生态覆盖垫的制备及其水分特性

Manufacturing process and hydrological characteristics of ecological mulching mats made from green waste

北京林业大学学报, 2018, 40(10): 77–85. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20170465

木质素基聚电解质薄膜的制备及其力学性能

Preparation of lignin–based polyelectrolyte film and its mechanical properties

北京林业大学学报, 2019, 41(2): 125–133. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180281

黄土高原植物根系增强土体抗剪强度的模型与试验研究

Research on model and test of reinforcing shear strength by vegetation roots in the Loess Plateau of northern China

北京林业大学学报, 2017, 39(12): 79–87. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20170234

DOI:10.12171/j.1000−1522.20240082

低温脱脂豆粕增强棉籽粕胶黏剂制备与性能

雷咏睿　林熙翔　牛文希　李祝其　陈　惠　李建章
（北京林业大学材料科学与技术学院，木质材料科学与应用教育部重点实验室，北京 100083）

摘要:【目的】阐明不同豆粕添加量对改性棉籽粕胶黏剂耐水胶合强度和黏度的影响机理，为蛋白基胶黏剂的工业化生产与应用提供依据。**【方法】**以高温脱酚棉籽粕、低温脱脂豆粕和交联剂三缩水甘油胺为原料，在控制豆粕添加量与原料配比的基础上，合成豆粕改性棉籽粕胶黏剂，并制备杨木胶合板。采用旋转流变仪测试胶黏剂黏度；采用傅里叶变换红外光谱仪、X 射线晶体衍射仪和扫描电子显微镜表征胶黏剂的结构和形貌；采用热重分析仪和万能力学拉伸实验机分析胶黏剂的热稳定性和胶接力学性能；最后，综合解析改性胶黏剂的胶接增强机理。**【结果】**随着豆粕添加量的提高，体系中赖氨酸数量增多，提供了更多的交联反应活性位点，形成多重交联网络结构的机械互锁作用，提高了胶黏剂的耐水胶接性能和黏度。当豆粕添加量为 10% 时，胶黏剂 TCM/SM10 的干状和耐水胶合强度分别为 1.24 和 0.79 MPa。提高豆粕添加量至 30% 时，胶黏剂的干状和耐水胶合强度相比 TCM 分别提高了 60.4% 和 27.8%，达 1.54 和 0.92 MPa，胶黏剂黏度提高至 20.689 Pa·s，且热稳定性、韧性均有所改善。**【结论】**采用低温豆粕部分替代棉籽粕交联改性制备棉籽粕胶黏剂，有效提高了胶黏剂的涂布性能和耐水胶接性能。为生产低成本高性能的改性棉籽粕胶黏剂提供新的思路，有助于推动蛋白基胶黏剂的规模化工业应用。

关键词：胶黏剂；胶合强度；胶合板；豆粕；棉籽粕
中图分类号：TQ432；S816.43　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000−1522(2024)06−0137−08
引文格式：雷咏睿，林熙翔，牛文希，等. 低温脱脂豆粕增强棉籽粕胶黏剂制备与性能［J］. 北京林业大学学报，2024，46(6)：137−144. Lei Yongrui, Lin Xixiang, Niu Wenxi, et al. Preparation and property of cottonseed meal adhesive reinforced by low-temperature defatted soybean meal［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(6): 137−144.

Preparation and property of cottonseed meal adhesive reinforced by low-temperature defatted soybean meal

Lei Yongrui　Lin Xixiang　Niu Wenxi　Li Zhuqi　Chen Hui　Li Jianzhang
(School of Materials Science and Technology, Key Laboratory of Wooden Material Science and Application of Ministry of Education, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract:［**Objective**］The influence mechanism of different soybean meal additions on the water-resistant bond strength and viscosity of modified cottonseed meal-based adhesive was clarified, which provided basis for industrial production and application of protein-based adhesive.［**Method**］High-temperature dephenolized cottonseed meal, low-temperature defatted soybean meal and triglycidylamine were raw materials. The cottonseed meal adhesive modified by soybean meal was synthesized by controlling the addition amount of soybean meal and the ratio of raw materials. Then, poplar plywoods were prepared. The viscosity of the adhesive was measured by rotary rheometer. The structure and morphology of the adhesive were characterized by Fourier transform infrared spectrometer, X-ray crystal diffractometer and scanning electron microscope. Thermogravimetric analyzer and universal mechanical tensile tester were used to

收稿日期: 2024−03−20　**修回日期:** 2024−04−22
基金项目: 北京市大学生创新创业训练计划资助项目（S202210022108），北京林业大学大学生创新创业训练计划资助项目（X202310022233），北京林业大学“5•5 工程”科研创新团队项目（BLRC2023A02）。
第一作者: 雷咏睿。主要研究方向：木材胶接与改性。Email: lyr031112@163.com　地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
责任作者: 陈惠，博士，副教授。主要研究方向：木材胶黏剂与涂料。Email: chenhui@bjfu.edu.cn　地址：同上。李建章，博士，教授。主要研究方向：木材胶黏剂与生物质基新材料。Email: lijzh@bjfu.edu.cn　地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

analyze the thermal stability and bond mechanical properties of the adhesive. Finally, the mechanism of bond enhancement of the modified adhesive was comprehensively analyzed. [**Result**] With the increase of soybean meal content, the amount of lysine in the system increased, providing more active sites for cross-linking reaction, forming a mechanical interlocking effect of multiple crosslinking network structure, and improving the water-resistant bond performance and viscosity of the adhesive. When the addition of soybean meal was 10%, the dry strength and water-resistant bond strength of adhesive TCM/SM10 were 1.24 and 0.79 MPa, respectively. Compared with TCM, when the addition of soybean meal increased to 30%, the dry bond strength and water-resistant bond strength of the adhesive increased by 60.4% and 27.8%, reaching 1.54 and 0.92 MPa, respectively, and the viscosity of the adhesive increased to 20.689 Pa·s. The thermal stability and toughness were improved. [**Conclusion**] The use of low-temperature soybean meal as a partial substitute for cottonseed meal crosslinking modification to prepare cottonseed meal adhesive effectively improves the coating performance and water resistance of the adhesive, providing new ideas for the production of low-cost and high-performance protein based adhesives. It provides a new idea for producing modified cottonseed meal adhesive with low cost and high performance, and is helpful to promote the large-scale industrial application of protein-based adhesive.

Key words: adhesion; bond strength; plywood; soybean meal; cottonseed meal

胶黏剂被称作人造板的灵魂，是提升木制品质量、节约木材原材料、提高木材综合利用率的重要因素。人造板用胶黏剂主要是依赖化石资源衍生的热固性合成树脂。“醛类”树脂(脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂)及其改性产品因高性价比和性能等优势占据主导地位，成为人居环境甲醛污染的最主要来源。植物蛋白胶黏剂具有绿色环保、干状胶合强度高以及原料可再生等优势，成为替代“醛类”树脂胶黏剂的最有潜力的生物质基无醛木材胶黏剂。

目前常用的植物蛋白胶黏剂原料主要是大豆分离蛋白、低温水溶性豆粕，其生产过程复杂、成本高。棉籽粕是棉籽通过浸渍或压榨提取棉籽油后的加工剩余物，棉籽粕中的蛋白质含量仅次于豆粕。除赖氨酸含量(约 3.2%)比大豆蛋白含量(约 6.6%)偏低之外[1]，棉籽粕中其他重要的氨基酸含量均高于大豆蛋白，且棉籽粕市场价格要明显低于豆粕，是制备低成本蛋白胶黏剂的潜在绿色原料。

由于蛋白分子富含亲水性基团，棉籽粕胶黏剂与大豆蛋白胶黏剂相似，均存在耐水胶接性能差、固化胶层硬脆、易霉变等问题。此外，热变性棉籽粕经高温榨油过程中挤压膨化和高温脱溶处理会引起原料蛋白分子结构的改变，使蛋白的—NH_2、—COOH、—OH、—SH 等活性基团数量显著减少，活性下降，从而导致人造板生产工艺性变差和胶合强度下降。针对上述问题，现有研究多集中于对棉籽粕蛋白进行各种物理和化学方法改性，以此增强胶黏剂的力学性能、耐水性能、热稳定性能等。彭志翔[2]利用尿素、十二烷基硫酸钠、NaOH 和季铵盐改性处理棉籽粕蛋白，十二烷基硫酸钠能够打开棉籽粕球蛋白结构，尿素的引入会破坏蛋白分子链间的氢键，增加体系内疏水基团，提高胶黏剂的耐水性能。Li 等[3]研究发现磷酸和氯化钙有很好的协同作用，复合改性棉籽粕蛋白可以增强胶黏剂的黏附性能。Lin 等[4]通过交联反应，使用脱酚棉籽粕蛋白、蔗糖和磷酸二氢铵制备出一种新型耐水棉籽粕胶黏剂。Cheng 等[5]仿生贻贝黏附，采用带酚羟基结构的没食子酸和咖啡酸改性棉籽粕蛋白，实现胶黏剂胶接性能和耐水性能的提高。棉籽粕胶黏剂改性增强的机理主要是通过破坏蛋白质的二级结构，展开分子链，使更多的疏水氨基酸暴露在分子表面，从而提高蛋白质的疏水性，降低其在溶液中的溶解度；蛋白分子链舒展开后，蛋白内部的活性官能团暴露，通过接枝、交联等方式，与其他分子发生化学反应，转变为更加稳定的化学键，进而提高胶黏剂的耐水胶接性能。

本研究针对热变性棉籽粕胶黏剂胶接性能弱、黏度低、胶层不易成型等问题，使用分子量大、黏度高的低温脱脂豆粕代替部分棉籽粕，以增加蛋白反应活性基团和提高胶黏剂黏度，并采用化学改性的方法构建交联网络结构，合成低成本、高性能的改性棉籽粕胶黏剂。用改性棉籽粕胶黏剂制备杨木胶合板，对胶合板的胶合强度、胶层韧性进行表征，并阐明胶接增强机理，以期为蛋白基胶黏剂的工业化生产与应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

高温脱酚棉籽粕(CM，工业级，蛋白含量约 50%)，购自北京鸿润顺科技有限公司，利用磨粉机粉碎，过 100 目筛网备用；低温脱脂豆粕(SM，工业级，蛋白含量约 50%)，购自山东禹王食品有限公司；杨木

单板，规格为 400 mm × 400 mm × 1.5 mm，含水率约 8%，购于河北文安县。

1.2　三缩水甘油胺交联剂的制备

参考 Connolly 的合成方法[6]，将环氧氯丙烷与氨水（摩尔比为 5∶1）混合后，在三氟甲烷硫酸铵的催化作用下，连续搅拌 48 h，搅拌速率为 800 r/min，反应温度为 23 ℃，并利用真空蒸馏除去未反应的残留物质（氢氧化铵和环氧氯丙烷），得到无色糖浆（3-氯-2-羟丙基胺）。当反应温度为 20 ℃ 时加入过量的 50% NaOH 溶液，反应时间为 2 h，反应过程温度较高，需要水冷循环来保证体系处于合适的反应温度。过滤沉淀，真空蒸馏后制得纯黏性三缩水甘油胺（triglycidylamine，TGA）。

1.3　低温脱脂豆粕改性棉籽粕胶黏剂制备

首先称取 30.0 g 棉籽粕添加到 70.0 g 水中，室温下搅拌 30 min，混合均匀制备棉籽粕胶黏剂。再将 2.0 g TGA 添加到 68.0 g 水中，混合均匀，加入 30.0 g 棉籽粕，室温下搅拌 30 min 制备 TGA 交联改性棉籽粕（TCM）胶黏剂。使用豆粕改性 TCM 胶黏剂，制备 TGA 交联改性棉籽粕/豆粕（TCM/SM）胶黏剂，控制 100.0 g 反应原料中粕类总质量为 30.0 g，设计豆粕在粕类原料（棉籽粕和豆粕）中的质量分数分别为 10%、20%、30% 和 40% 的改性棉籽粕胶黏剂，标记为 TCM/SM10、TCM/SM20、TCM/SM30 和 TCM/SM40。按照表 1 所示的改性棉籽粕胶黏剂配方称取，将 2.0 g TGA 添加到 68.0 g 水中，混合均匀，加入不同质量的豆粕，继续搅拌均匀，再加入不同质量的棉籽粕，室温下搅拌 30 min，制得 TCM/SM 胶黏剂。

表 1　改性棉籽粕胶黏剂的各组分含量

Tab. 1　Contents of each component of modified cottonseed meal adhesives　　g

样品 Sample	CM	SM	TGA	水 Water
CM	30	0	0	70
TCM	30	0	2	68
TCM-SM10	27	3（10%）	2	68
TCM-SM20	24	6（20%）	2	68
TCM-SM30	21	9（30%）	2	68
TCM-SM40	18	12（40%）	2	68

注：CM、SM、TGA分别为棉籽粕、豆粕和三缩水甘油胺。下同。括号内10%、20%、30%和40%分别代表豆粕在总粕类原料中的质量分数。
Notes: CM, SM and TGA represent cottonseed meal, soybean meal and triglycidylamine, respectively. The same below. The 10%, 20%, 30% and 40% in brackets respectively represent the mass fraction of soybean meal in the total of meal raw materials.

1.4　杨木胶合板制备

准备 3 张规格为 200 mm × 200 mm × 1.5 mm 的杨木单板，将前期预处理好的胶黏剂按照 180 ~ 200 g/m^2 的施胶比例均匀涂抹在第一张与第三张单板的单侧。涂布完成后将单板纵横交错组成三层板坯用于制备三层胶合板，并调整热压机（青岛亚东 50T，中国）参数为温度 120 ℃、压力 1.0 MPa、热压时间 6 min，进行热压成型。将热压制得的胶合板置于通风干燥的环境 24 h，以保证胶合板完全干燥。根据标准试件的测试方法，对试件进行锯切，并进行胶合强度测试。

1.5　胶黏剂黏度测试

胶黏剂的表观黏度使用旋转流变仪（HAAKE RS6000，德国）测定，测试条件：在室温密闭环境，转子剪切速率范围为 0.1 ~ 60.0 s^{-1}，递增速率为 10.0 s^{-1}。重复测试 5 次，取平均值。

1.6　胶黏剂晶体结构测试

胶黏剂结晶特性使用 X 射线衍射仪（Rigaku Miniflex 600，日本）在室温条件下进行测试。衍射角扫描区间为 5° ~ 60°，扫描速率为 2 (°)/min，电压为 45 kV，电流为 30 mA。根据仪器测定的结晶区面积和非结晶区面积获得结晶度。

1.7　胶黏剂化学结构测试

将待测样品烘至绝干并充分研磨成粒度均匀（200 目）的粉末。采用红外光谱仪（Nicolet 6700，美国）对样品扫描测试。扫描波长范围为 650 ~ 4 000 cm^{-1}，扫描次数为 32，分辨率为 4 cm^{-1}。

1.8　热稳定性能测试

称取约 7 ~ 10 mg 棉籽粕胶黏剂粉末样品，采用热重分析仪（NETZSCH STA 449 F5，德国）进行热稳定性能测试，记录样品的质量变化，计算质量损失率，判断其热稳定性。条件为氮气气氛，加热温度范围为 50 ~ 600 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

1.9　胶黏剂断面形貌表征

将制备好的胶黏剂样品放入 120 ℃ 恒温干燥箱中烘至绝干，待胶层完全固化，将其折断，挑选相对平整的断面，进行喷金处理。采用发射扫描电子显微镜（Hitachi S-3400N，日本）选择适当的放大倍数，拍照记录其断面形貌。

1.10　胶合强度测试

胶合板热压成型 24 h 后，按照国家标准，使用精密裁板锯将三层胶合板切成 6 个试样，采用万能力学拉伸实验机（INSTRON3365，美国）测试干状胶合强度。试件规格 25 mm × 100 mm，胶接面积 25 mm × 25 mm。将切割好的试件浸泡在 63 ℃ 恒温水浴中 3 h，室温下冷却后测试耐水胶合强度。

2　结果与讨论

2.1　不同低温脱脂豆粕添加量改性棉籽粕胶黏剂的黏度

黏度反映了胶黏剂的涂布性能、流动性和渗透

性。在胶合板的生产中，胶黏剂黏度过低易产生透胶、缺胶的现象，在木材表面难以形成完整的胶层；胶黏剂黏度过高时，会造成施胶困难，导致涂布不均，胶体不易润湿木材，难以渗入木材孔隙，导致胶接性能下降。木材冷压或热压需要的胶黏剂的适宜黏度范围为 5 ~ 25 Pa·s[7]。图 1 显示未改性的棉籽粕胶黏剂黏度为 6.823 Pa·s。添加三缩水甘油胺后，棉籽粕胶黏剂黏度增加至 9.444 Pa·s。当添加 20% 豆粕，改性棉籽粕胶黏剂（TCM/SM20）黏度增加为 18.707 Pa·s，相较于 TCM 提高了 98.1%。当添加 30%SM，改性棉籽粕胶黏剂（TCM/SM30）黏度为 20.689 Pa·s；当添加 40% SM，改性棉籽粕胶黏剂（TCM/SM40）黏度为 22.043 Pa·s，分别相较于 TCM 黏度提高了 119.1% 和 133.4%。未改性棉籽粕胶黏剂的初黏性不高，随着 SM 添加量的提高，赖氨酸含量增多，体系中—COOH、—NH_2、—OH 等活性基团增加，活性位点增多，增加了蛋白质分子间作用力，从而提高胶黏剂黏度。随着 SM 添加量增至 30% 和 40%，体系中活性基团增多，蛋白分子中的—OH 基团之间易形成氢键作用，使分子运动难度增大，改性棉籽粕胶黏剂的黏度增加趋势逐渐变小。

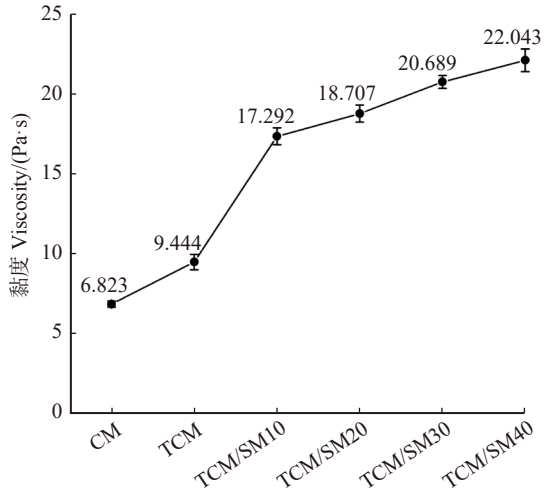


图 1 低温豆粕添加量对改性棉籽粕胶黏剂黏度的影响

Fig. 1 Effects of addition of low temperature soybean meal on viscosity of modified cottonseed meal adhesives

2.2 低温脱脂豆粕改性棉籽粕胶黏剂的晶体结构特征

通过晶体结构的变化可以研究胶黏剂体系内在的相互作用。固化后胶黏剂样品的 X 射线衍射峰如图 2 所示，2θ 为 9.9°和 19.4°附近出现两个峰。分别归属于大豆蛋白质 α-螺旋和 β-折叠的二级构象[8−9]。体系内棉籽蛋白和大豆蛋白均具有结晶区域，二者与 TGA 混合后发生了反应，结晶区部分转化为非结晶区，导致体系内结晶度降低，空间结构发生转变[10]。加入 TGA 后，2θ 为 9.9°的衍射峰减弱，随着 SM 含量的增加，α-螺旋的衍射峰消失，位于 19.4°处 β-折叠的衍射峰略有偏移，TCM/SM40 偏移至 19.94°，峰宽变宽，峰形变缓。CM 的结晶度为 10.0%，引入 TGA 环氧交联剂后降至 9.2%，加入 30% 豆粕后结晶度降至 8.6%。结晶度的降低说明胶黏剂体系内各组分间发生交联反应，改变了体系的晶体结构，交联密度提高，胶层的内聚强度增加，有助于胶层耐水性能的提升。

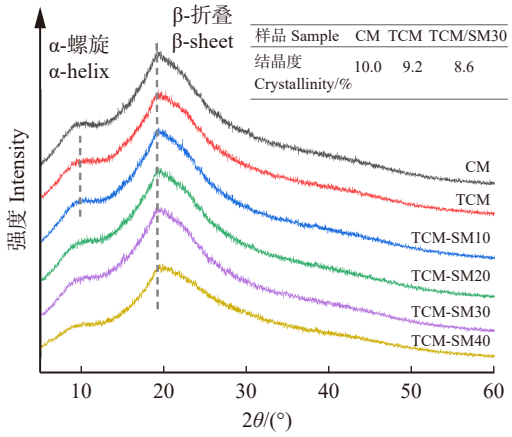


图 2 低温脱脂豆粕改性棉籽粕胶黏剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of the cottonseed meal adhesives modified by low temperature defatted soybean meal

2.3 低温脱脂豆粕改性棉籽粕胶黏剂的化学结构分析

改性后棉籽粕胶黏剂的 FTIR 光谱如图 3 所示。交联体系内，棉籽蛋白/大豆蛋白分子上—OH、—COOH、—NH_2 等活性官能团发生相互作用，形成氢键。位于 3 273 cm^{-1} 处的吸收锋，归属为 O—H 和 N—H 基团的伸缩振动，位于 2 927 cm^{-1} 附近的吸收峰为—CH_2 基团的拉伸振动峰（对称及非对称），3 个典型的特征吸收峰为酰胺 Ⅰ（1 633 cm^{-1}）、酰胺 Ⅱ（1 515 cm^{-1}）和酰胺Ⅲ（1 238 cm^{-1}）的振动吸收，分别归属于棉籽/大豆蛋白分子链上的 C═O 伸缩振动、N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动[11−13]。

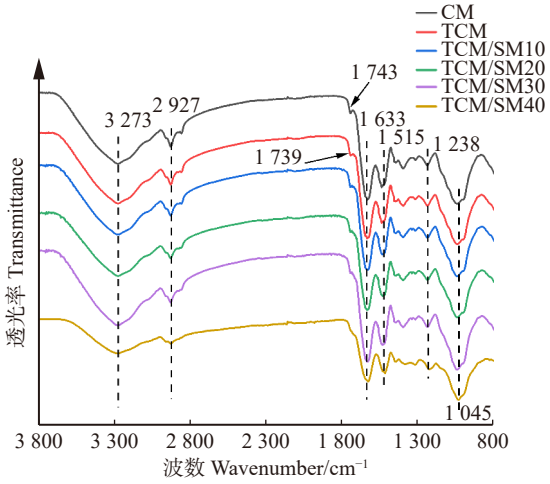


图 3 低温脱脂豆粕改性棉籽粕胶黏剂的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of the cottonseed meal adhesives modified by low temperature defatted soybean meal

1 045 cm^{-1} 处吸收峰归属于—NH_2 伸缩振动。同 CM 和 TCM 相比，添加低温脱脂豆粕后的棉籽粕胶黏剂在 1 743 cm^{-1} 处吸收峰蓝移至 1 739 cm^{-1} 处，这可能是由于环氧交联剂 TGA 上的环氧基，分别与棉籽/大豆蛋白分子上的—NH_2、—COOH、—OH 发生开环反应。随着 SM 占比的提高，1 739 cm^{-1} 处的吸收峰消失，此外，位于 3 273 cm^{-1} 处的吸收峰明显变宽，这可能是由于低温大豆粕相较于高温棉籽粕，含有更多的赖氨酸，保留了更多的活性基团，与 TGA 的环氧基团更易产生交联结构，从而提高胶黏剂的耐水性能和胶合强度。

2.4　低温脱脂豆粕改性棉籽粕胶黏剂热重分析

棉籽粕胶黏剂的热稳定性测试 TG 曲线如图 4a 所示，改性棉籽粕胶黏剂热分解过程出现 3 个质量损失阶段。表 2 列出了不同胶黏剂在 3 个阶段的质量损失速率、最大质量损失速率温度以及 600℃ 时样品质量残留率。第一阶段 50 ~ 150 ℃，各胶粘剂的质量损失率均不超过 5%，相对较低，该阶段主要为胶黏剂固化后从空气中吸收的残留水分的挥发，蛋白质自身并未降解[14]。第二阶段 150 ~ 250 ℃，这一阶段为蛋白质小分子分解和不稳定非共价键的断裂，包括分子内/间氢键引起的快速质量损失[15]。第三阶段 250 ~ 380 ℃，这一阶段蛋白质骨架结构开始降解，C—O、S—S、N—O化学键断裂，蛋白质主链肽键被破坏，从而造成大量的质量损失，质量损失率最低为 67.34%。380 ~ 600 ℃ 阶段，胶黏剂完全分解，剩余灰分。此外，DTG 结果（图 4b）表明：CM 的最大质量损失速率温度低于 TCM/SM，T_{max} 从 323.72 ℃（CM）上升至 327.51 ℃（TCM/SM40）。改性后棉籽粕胶黏剂 T_{max} 均高于未改性的蛋白胶，改性后质量残留率可以从 22.83% 提高至 24.82%。原因为改性后的胶黏剂交联密度变大，体系内的交联结构有利于形成热稳定的蛋白质体系，进而赋予棉籽粕胶黏剂更好的热稳定性。

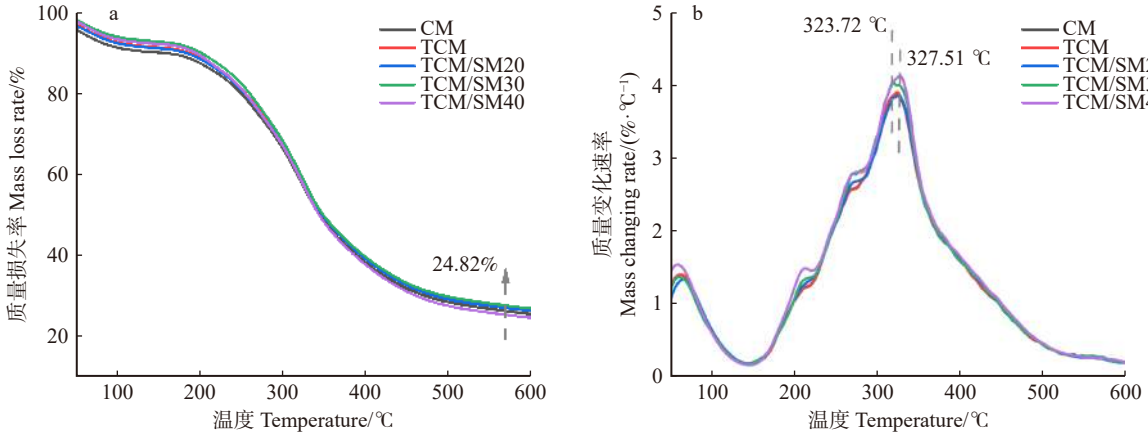


图 4　低温脱脂豆粕改性棉籽粕胶黏剂的 TG（a）和 DTG（b）曲线

Fig. 4　TG (a) and DTG (b) curves of the cottonseed meal adhesives modified by low temperature defatted soybean meal

表 2　棉籽粕胶黏剂的热分解数据

Tab. 2　Thermal degradation data of cottonseed meal adhesives

样品 Sample	$M_{S\,I}$/%	$M_{S\,II}$/%	M_{SIII}/%	T_{max}/℃	M_r/%
CM	2.53	6.15	67.42	323.72	22.83
TCM	2.56	6.17	67.34	324.13	23.94
TCM/SM20	1.82	6.24	67.36	325.83	24.58
TCM/SM30	2.10	5.86	68.59	326.13	24.82
TCM/SM40	4.83	4.17	70.25	327.51	22.02

注：$M_{S\,I}$、$M_{S\,II}$、M_{SIII}、T_{max}和M_r分别指热分解第一阶段、第二阶段、第三阶段质量损失率、最大质量损失速率温度和600℃时样品质量残留率。Notes: $M_{S\,I}$, $M_{S\,II}$, M_{SIII}, T_{max} and M_r refer to the mass loss ratios in the first, second and third stage of thermal decomposition, temperature of maximum mass loss ratio and sample residual mass ratio at 600 ℃, respectively.

2.5　低温脱脂豆粕改性棉籽粕胶黏剂的微观形貌

扫描电子显微镜图展示了胶黏剂断口表面的形貌（图 5）。在 CM 断裂面上可见黏结破裂的孔洞，这是由热压过程中的水分蒸发和溶胀导致的。CM 胶层的内部结构松散且不均匀，水分易透过孔隙渗透，胶层遭到水分侵蚀导致胶合板的耐水性差，耐水胶合强度低。由于 TGA 与体系内各组分间的交联反应，提高了胶层的交联密度，TCM、TCM/SM 胶层断面的表面形貌较为致密，只有少量的孔洞。添加 20% 豆粕，TCM/SM20 胶黏剂断面比 TCM 更加致密，只有细小的孔洞和裂缝；添加 30% 豆粕改性，TCM/SM30 胶黏剂不仅断面变得更加致密，平整，而且几乎无孔洞和裂缝。这说明豆粕在固化过程中与 TGA 形成了良好的界面相互作用。这是因为大豆蛋白中含有更多的赖氨酸，活性基团增多能够提高体系反应活性，有助于在胶层与木材之间形成互锁的牢固“铆钉”，从而提高界面结合力。

2.6　低温脱脂豆粕改性棉籽粕胶黏剂的胶层表面形貌

取适量不同棉籽粕胶黏剂样品，均匀涂布在载玻片上，并放置恒温通风干燥箱中 120 ℃ 干燥至胶

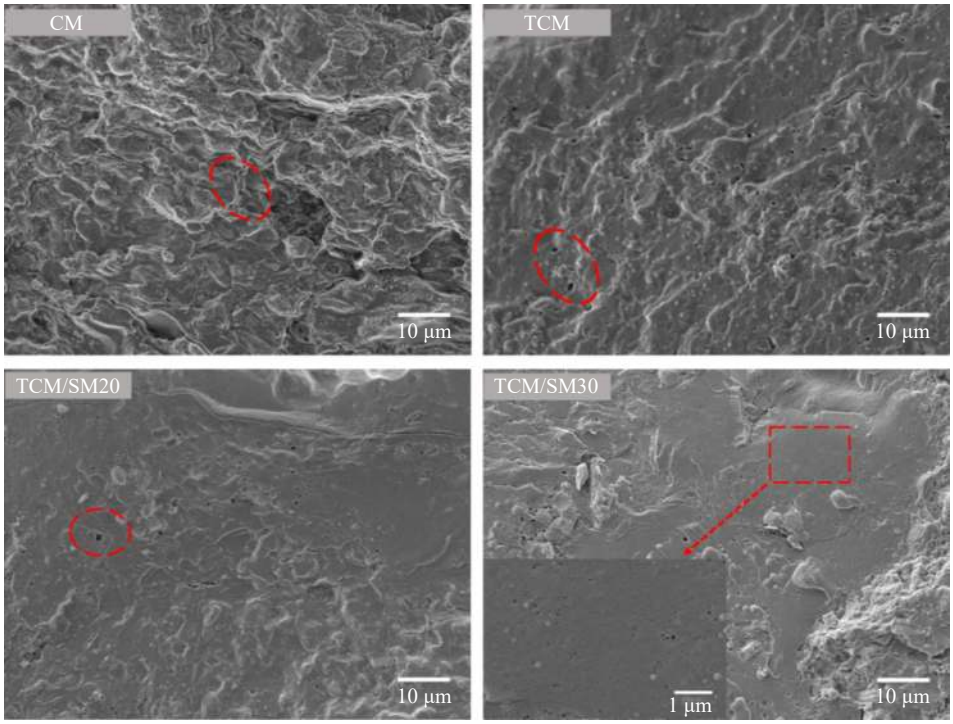


图 5 不同棉籽粕胶黏剂固化后的断面形貌扫描电子显微镜图

Fig. 5 SEM images of sections of different cottonseed meal adhesives after curing

层完全固化。取出待胶层冷却后，拍照记录改性后棉籽粕胶黏剂固化胶层的表面裂纹形态。图 6 显示 CM 和 TCM 胶层表面的裂纹十分明显。当体系内豆粕添加量为 10% 时，TCM/SM10 的胶层裂纹宽度开始变窄，添加 20% 低温豆粕，TCM/SM20 的胶层表面的裂纹数量减少，豆粕质量分数提高至 30% 时，胶层表面的裂纹变得更细小，数量显著减少，整体更加致密均匀。这与胶层断面扫描电子显微镜结果显示的孔洞趋势一致（图 5），结果表明豆粕降低了 CM 胶黏剂的固有脆性，有助于提高胶黏剂的韧性。

2.7 低温脱脂豆粕改性棉籽粕胶黏剂的胶合强度

对不同胶黏剂制备的杨木胶合试件进行了力学性能测试。图 7a 显示：胶黏剂 CM 制备胶合板的干状胶合强度为 0.52 MPa，耐水性差，随着 TGA 的加入，TCM 胶黏剂的干状胶合强度提升 84%，达到 0.96 MPa，耐水胶合强度达到 0.72 MPa，符合Ⅱ类胶合板标准要求（≥ 0.7 MPa）。

当豆粕质量分数为 10% 时，TCM/SM10 的干状和耐水胶合强度分别为 1.24 和 0.79 MPa，提高豆粕质量分数至 30% 时，TCM/SM30 胶黏剂的干状胶合强度和耐水胶合强度相比 TCM 分别提高了 60.4% 和 27.8%，达 1.54 和 0.92 MPa。这是由于高温棉籽粕的变性，使它的空间结构变得松散，而低温豆粕相较于高温棉籽粕保留了更多的活性基团。与棉籽蛋白相比，大豆蛋白中含有更多的赖氨酸，随着 SM 添加量的提高，赖氨酸含量增多，体系中—COOH、—NH_2、—OH 等活性基团增加，活性位点增多，蛋白质分子链更易与 TGA 形成交联结构，耐水性及胶合强度均得以提高。随豆粕质量分数的进一步提高，干状胶合强度不断提高，最高可达 1.68 MPa。而文献报导的采用十二烷基硫酸钠、尿素、NaOH 和聚季铵盐-6 作为增强改性剂制备的棉籽粕胶黏剂，干状

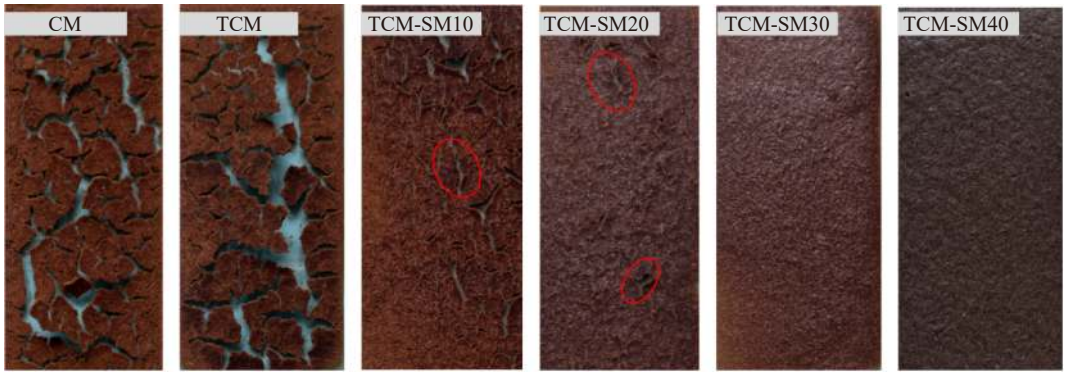


图 6 不同棉籽粕胶黏剂固化胶层形貌

Fig. 6 Morphology of adhesive layer cured by different cottonseed meal adhesives

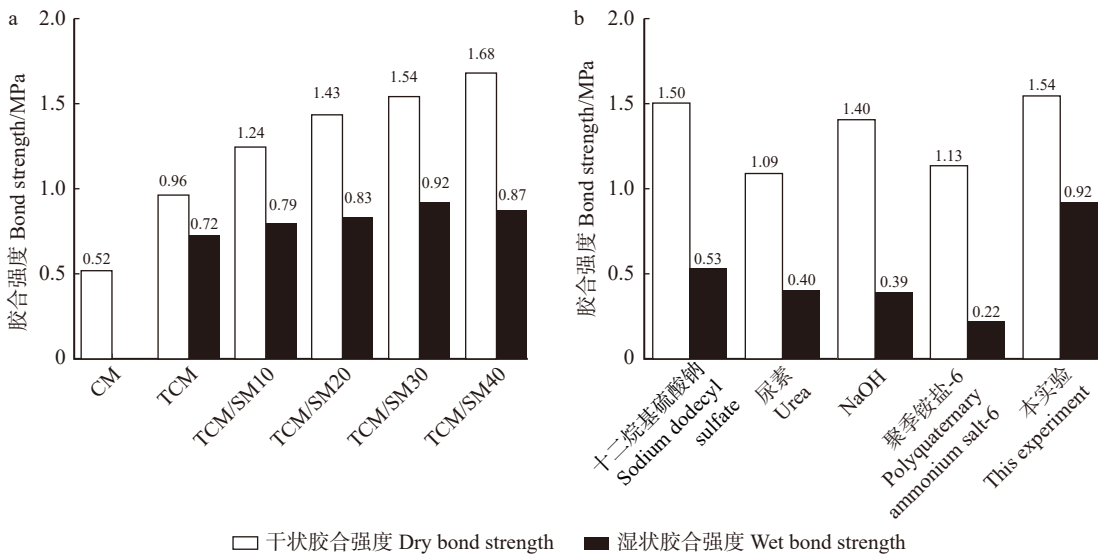


图 7　不同低温脱脂豆粕添加量改性棉籽粕胶黏剂的胶合强度(a)，以及不同改性剂制备棉籽粕胶黏剂的胶合强度(b)

Fig. 7　Bond strength of cottonseed meal adhesives modified by different low-temperature defatted soybean meal additions (a), and bond strength of cottonseed meal adhesives modified by different modifiers (b)

胶合强度最高可达 1.50 MPa，最高耐水胶合强度仅为 0.53 MPa[1](图 7b)，未达到国家标准室内用 II 类胶合板标准要求(≥ 0.7 MPa)。因此低温豆粕改性棉籽粕胶黏剂具有应用潜力，且操作简便，易实施。

2.8　低温脱脂豆粕改性棉籽粕胶黏剂胶接增强机理

改性棉籽粕胶黏剂的胶接性能取决于胶黏剂与木材之间的界面结合力，以及胶黏剂的内聚力。水分子容易破坏蛋白质分子间的氢键和分子间作用力，导致胶黏剂内聚失效。同时，大豆蛋白分子量大、黏度高、流动性差，难以充分渗入木材的孔隙，不易形成较好的胶接界面。而使用豆粕部分替代棉籽粕，一方面能够改善棉籽粕胶黏剂黏度低、不易成型的缺点，有利于涂饰形成较好的界面胶层；另一方面，大豆蛋白含有更多的赖氨酸，活性基团增多能够提高胶黏剂与木材表面氢键作用，从而提高界面结合力。此外，随改性豆粕质量分数增加，胶黏剂体系内赖氨酸含量增多，与 TGA 的交联反应活性位点增多，在豆粕和棉籽粕胶黏剂体系内形成了多重交联网络结构。豆粕和棉籽粕之间形成氢键作用网络，豆粕和棉籽粕又与 TGA 之间形成化学交联网络，多重网络之间形成机械互锁的铆钉结构增加了体系的交联密度和内聚作用力，从而提高胶黏剂的胶合强度。图 8 是改性棉籽粕胶黏剂的增强机理示意图。体系内所形成的氢键与多重交联

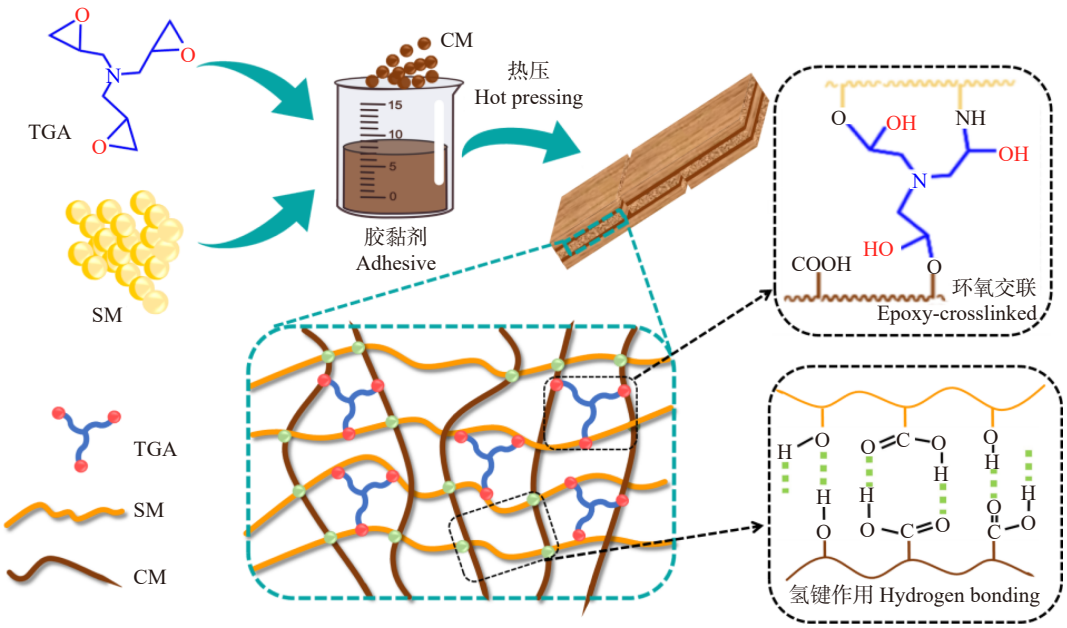


图 8　改性棉籽粕胶黏剂的增强机理示意图

Fig. 8　Schematic diagram of bond enhancement mechanism of modified cottonseed meal adhesive

网络作用有效促进了应力传递和断裂能量的耗散，从而提高胶黏剂的韧性。

3 结　　论

本研究采用低温豆粕部分替代棉籽粕合成改性棉籽粕胶黏剂，探究不同豆粕添加量对改性棉籽粕胶黏剂黏度和胶合强度的影响，主要研究结论有以下 3 点。

（1）添加豆粕后，改性棉籽粕胶黏剂的黏度增加。当添加 20% 豆粕，改性棉籽粕胶黏剂黏度增加为 18.707 Pa·s，提高了 98.1%。当添加 30% 豆粕和 40% 豆粕时，胶黏剂的黏度分别为 20.689 和 22.043 Pa·s，提高了 119.1% 和 133.4%。30% 豆粕改性的棉籽粕胶黏剂具有适宜的黏度和较好的涂布性能。

（2）添加豆粕后，改性棉籽粕胶黏剂的胶合强度提高。干状胶合强度从 0.52 MPa 提高至 1.68 MPa，提升了 223%；耐水胶合强度提高至 0.92 MPa。豆粕增强了棉籽粕胶黏剂的界面结合力和内聚力，这归因于体系内增加的氨基酸反应活性位点及其形成的多重交联网络结构的机械互锁作用。

（3）添加豆粕后，改性棉籽粕胶黏剂的热稳定性和韧性有所改善。改性棉籽粕胶黏剂的最大质量损失速率温度均高于未添加豆粕的胶黏剂，从 323.72 ℃上升至 327.51 ℃。豆粕添加提高至 30% 后，胶层表面的裂纹减少，整体更加致密均匀，韧性提高。

本研究成功使用低温脱脂豆粕替代部分棉籽粕，有效改善了棉籽粕胶黏剂的各项性能，为植物蛋白基胶黏剂的增强改性提供了理论与技术支持。将所改性的棉籽粕胶黏剂应用于杨木胶合板的制备，湿胶合强度能够满足室内用 II 类胶合板标准，具有较好的工业化应用前景。

参 考 文 献

[1] 苏慧东. 棉籽蛋白胶黏剂改性研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2021.
Su H D. Study on modification of cottonseed protein adhesive[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2021.

[2] 彭志翔. 脱脂棉籽粉木材胶黏剂的制备及其应用研究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2019.
Peng Z X. Preparation and application of defatted cottonseed meal wood adhesives[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2019.

[3] Li J, Pradyawong S, Sun X S, et al. Improving adhesion performance of cottonseed protein by the synergy of phosphoric acid and water soluble calcium salts[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2021, 108: 102867.

[4] Lin Q, Zhang X, Cai W, et al. Improvement of the bonding performance of sucrose and ammonium dihydrogen phosphate adhesive by addition of dephenolized cottonseed protein[J]. Journal of Adhesion, 2023, 99(8): 1380−1401.

[5] Cheng H N, Kilgore K, Ford C, et al. Adhesive performance of cottonseed protein modified by catechol-containing compounds [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2022, 36(16): 1781−1793.

[6] Connolly J M, Alferiev I, Clark-Gruel J N, et al. Triglycidylamine crosslinking of porcine aortic valve cusps or bovine pericardium results in improved biocompatibility, biomechanics, and calcification resistance[J]. American Journal of Pathology, 2005, 166(1): 1−13.

[7] Kumar R, Choudhary V, Mishra S, et al. Adhesives and plastics based on soy protein products[J]. Industrial Crops and Products, 2002, 16(3): 155−172.

[8] He Z, Cheng H N, Olanya O M, et al. Surface characterization of cottonseed meal products by SEM, SEM-EDS, XRD and XPS analysis[J]. Journal of Materials Science Research, 2017, 7(1): 28.

[9] Jin S, Li K, Li J. Nature-inspired green procedure for improving performance of protein-based nanocomposites via introduction of nanofibrillated cellulose-stablized graphene/carbon nanotubes hybrid[J]. Polymers, 2018, 10(3): 270.

[10] Zhang J, Zhang M, Zhang Y, et al. Improving bond performance and reducing cross-linker dosage for soy flour adhesives inspired by spider silk[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 9(1): 168−179.

[11] Cheng H N, Kilgore K, Ford C, et al. Cottonseed protein-based wood adhesive reinforced with nanocellulose[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2019, 33(12): 1357−1368.

[12] Mi Y, Sun Z, Gao D, et al. Positive impact of carbohydrate on the crosslinking, performance, and potential applications of defatted soybean flour-based adhesive[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2021, 106: 102811.

[13] Bai Y, Zhao F, Shen J, et al. Improvement of water resistance of wheat flour-based adhesives by thermal-chemical treatment and chemical crosslinking[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(20): 50458.

[14] Wang Y, Deng Q, Song D, et al. Effects of fermented cottonseed meal on growth performance, serum biochemical parameters, immune functions, antioxidative abilities, and cecal microflora in broilers[J]. Food and Agricultural Immunology, 2017, 28(4): 725−738.

[15] Kang H, Wang Z, Wang Y, et al. Development of mainly plant protein-derived plywood bioadhesives via soy protein isolate fiber self-reinforced soybean meal composites[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 133: 10−17.

（责任编辑　吴　娟
责任编委　于志明）