

热塑性动物胶开发和应用进展

周瑛, 卢晗锋

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:介绍了热塑性动物胶的基本特性, 动物胶的共混、物理和化学改性, 讨论了国内外动物胶改性的研究现状, 基本应用领域及其发展趋势。

关键词:动物胶; 热塑性; 改性; 工业应用

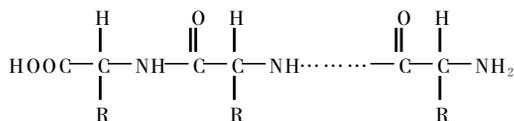
中图分类号: TQ431.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5922(2006)01-0038-03

动物胶可分为皮胶、骨胶、血朊胶、鱼胶和虫胶等, 是由多种 α 氨基酸分子以肽键连接的螺旋结构的高分子, 其平均相对分子质量为 2~45 万。早在 3000 年前我国人民就将动物胶用于造船、兵器等方面。但是 20 世纪以来, 由于天然动物胶粘剂大多数为水溶性, 其粘接性能不佳, 已逐渐为合成胶粘剂所取代。近年来, 由于环保的呼声日益高涨, 动物胶又重新被人们所重视。通过改性, 以克服动物胶粘接强度不高、耐水性差等缺点, 并力图扩大其应用范围。

1 热塑性动物胶的特性

热塑性动物胶是以皮胶和骨胶(明胶)为胶源, 加入甘油等添加剂制成的透明的固体胶, 能在 65℃ 左右熔化为液体, 具有无毒、柔韧、无异味等特性。

动物胶的分子结构式为:



它可以与水发生水合作用形成胶体, 因为明胶分子侧链分布着各种极性基团, 水分子与极性基团以氢键结合。加入甘油等目的是使胶体增塑, 使之具有胶粘剂的性质。小分子质量的明胶适合于胶粘剂制备, 因其分子链能够较好的展开, 充分暴露出极性基团, 从而使其具有很好的粘接性; 而大分子质量的明胶, 由于分子链较长, 链与链之间会形成笼状结构, 从而导致极性基团向内, 熔点升高, 韧性增强, 粘接性变差。

2 动物胶的改性

以明胶作为主剂, 与水形成的凝胶脆性大、吸水性过强、吸湿膨胀系数大、力学强度低。而且胶膜的物理力学性能受环境温度与湿度的影响大, 在低湿含量下胶膜就会发脆, 因

此需要进行改性。

2.1 物理改性

一般的物理改性是在合适的条件下, 通过一定的工艺手段改变明胶的构象和超分子结构, 使大分子构象发生变化, 从而达到改性目的, 但这种方法实施较为困难, 不适合工业化应用, 因此国内外研究也较少。共混改性是明胶与一些不参加反应的化合物混合, 组成多元体系来改变原有的组成和结构来达到改性目的, 也属于物理改性。

针对明胶脆性较大的缺点, 加入多元醇类(如乙二醇、甘油)增塑, 能降低其玻璃化温度和脆性, 提高韧性及抗冲击力。加入氯化石蜡, 会使动物胶更易成型。20 世纪 60 年代, 大量文献报道加入高分子化合物可以提高动物胶的刚性, 如聚乙烯吡咯烷酮、丙烯酸聚合物, 还有多糖(如阿拉伯糖、半乳糖、葡聚糖)等^[1]。聚醚类和正酰化己内酰胺也有同样的功能。

为提高动物胶液化温度以及减小凝胶时间, 国内外许多生产厂家在动物胶中加入固体粉末填料, 可以作为填料的有: 碳酸钙、TiO₂ 和 SiO₂ 等。国外专利报道^[2]为使动物胶在长期时间内能保持韧性, 并且提高粘接强度和干燥速度, 在动物胶中加入液相固化剂和硅酸盐物质, 这些物质可以吸收 100~500 倍自身总量的水, 并且能保持自由流动粉形态。加入硅酸盐后, 由于硅酸盐高比表面积可以促进动物胶薄片的吸附力, 并且胶体可以从水相变为干态, 极大增加了干燥速度和胶块整体柔韧性。英国专利^[3]还报道了利用木粉、软木粉以及小麦粉作为动物胶填料来增加其粘接性。

动物胶属于蛋白质胶, 较为容易受到细菌的侵蚀, 因此在动物胶中必须加入一些防腐剂, 如苯酚、双氧水、链霉素、过氧乙酸等。硫酸锌也可作为动物胶防腐剂使用。在制备动物胶时, 由于胶液的黏度大, 搅拌容易产生气泡, 一般加入亚麻仁油、油酸、鱼油和润滑油作为消泡剂^[4]。

此外, 加入氢氧化钙可以促进蛋白质更快凝胶, 提高粘接强度、耐水性和凝胶速度^[5]; 硅酸钠可增加胶液黏度, 延长胶的适用期; 盐类(如氯化铵、氯化钠、硝酸铵)和尿素等可以

收稿日期: 2005-06-30

作者简介: 周瑛(1977-), 南开大学硕士, 讲师, 已发表论文近十篇, 主要从事天然胶粘剂制备和性能研究。

使动物胶熔点下降,减少胶液溶胀,使胶液在较低温度下即可使用。在书本装订用胶上,一般明胶配合阿拉伯树胶一起作为主剂,再添加增粘树脂(松香等)来提高动物胶的粘接性。

2.2 化学改性

化学改性是利用动物胶分子的各种官能团与其他低分子或高分子化合物进行反应,改善胶层的某些性能。

三氯乙醛也具有交联特性,从位阻效应来说,它羰基的活性比甲醛要低,但从电子效应来说,由于氯基具有很强的吸引电子效应,使羰基亲合加成反应活性增强;其次三氯乙醛与蛋白质交联加成后,分子链表面会暴露更多极性氯基团,从而提高了胶的粘接性。因此在书籍装订胶中,经常使用三氯乙醛作为动物胶添加剂。

为提高热熔性动物胶的防水性,可以在动物胶中添加硫酸盐、对苯磺脲和二硫化碳等物质^[6];在碱性条件下,加入环氧树脂与动物胶交联,也会提高动物胶防水性和强度^[7]。

为了使动物胶适合于一些特殊用途,保持动物胶在室温下液态而不形成凝胶,改性后的动物胶不会失去高黏度和高强度特性,可以加入环氧烷烃物质,如环氧丙烷和环氧丁烷等改性^[8,9]。环氧烷烃与胶的反应程度不同,其液化温度也会发生较大变化。

由于动物胶单体上存在氨基和羧基等活性基团,因此可以把各种乙烯基单体接枝到明胶上,以改善胶的性能^[1]。动物胶接枝后一方面保留了母体原有的许多宝贵性能,如形成凝胶和螺旋结构;另一方面又从接枝组分中获取新的性能,如柔性的聚丙烯酸丁酯和刚性的聚丙烯腈接枝到胶分子链上,前者脆性大大降低,后者则脆性增加。可以用于接枝的单体有:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯腈(AN)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酰胺(AM)、醋酸乙酯(VAc)、乙烯基吡咯烷酮(VP)、苯乙烯(St)。接枝引发体系有:辐射、过硫酸钾、过氧化氢、偶氮类和四价铈盐引发体系,工业上一般用过硫酸钾和过氧化氢引发接枝,除非对特殊单体才用辐射和四价铈盐体系引发。

3 热熔性动物胶的工业应用

3.1 书籍包装等印刷领域

动物胶可以适用于精装书和笔记本等硬封面的封皮贴合和书脊扒圆、贴头等,尤其是高档笔记本上封面底层粘接,适合于自动书壳机全自动施胶。

3.2 纸盒类制作、纸质层压制品

高档礼品盒包装以及食品盒包装,要求胶水具有无毒、无味、粘接强度高。适合于全自动硬盒成型机的胶水必须具备如下特点:(1)低黏度,全自动硬盒机械的涂胶滚筒以每分钟 112 次回转的高速运转下,胶水的推荐黏度为 500~

1 000 mPa·s。(2)粘接力强,根据实际测试,每分钟 30~40 个高速生产作业时,压着停留时间不会很长,因此,本身粘接力强的胶水,即使轻轻的压贴也可以很牢固的将纸与纸板贴在一起。(3)适用期较长,因为大部分动物胶都是快干胶,对全自动硬盒机械影响不大,但对于半自动机械而言,作业时间较长,往往会出现进行最后一道工序时胶水已干的状况,所以尽量选用适用期较长的胶。

我国国产的骨胶基本接近全自动硬盒机械的要求,但由于纯度不够,粘合时间短,使用过程中对环境温度要求很高,效果不太好。完全满足以上条件的胶粘剂是改性的热熔性动物胶,它具有高粘接力、较长的适用期、易使用等特点。

3.3 乐器制作

提琴是用木材制作的,而木材具有不稳定性,易受空气湿度和外部作用力的影响而变形。湿度大造成横向膨胀,湿度小会造成收缩,外力的长期作用会造成弯曲。在提琴产生较严重的结构变形后就需要打开胶缝重新粘合,恢复原位。所以只能把粘接强度设计得小于木材的强度,动物胶的强度能很好的满足这一要求。

3.4 箱包粘接

皮革箱包制造中,箱包内涤纶布料与皮革内层需要粘接,而一般的热熔胶使用温度过高,以及施胶较为困难,难以用于流水作业。而热熔性动物胶熔化温度只有 60~65℃,而且环境友好,在国外已得到广泛应用。

3.5 艺术品包装

动物胶属于可逆胶,加热到 65℃以上可以再熔化,不易对艺术品造成致命的损害,而且动物胶可以在较长时间内防腐,很适合于艺术品包装。

3.6 其他

木质材料的儿童智力拼图,其图象纸与木板的粘接,而动物胶无毒,对儿童无危害,被广泛使用于这一领域;另外动物胶还可以使用在仿真水果模型制作等。

4 结语

随着我国环保法的日趋严格和人们环保意识的不断增强,热熔性动物胶于近年来在国内兴起,并且其使用量增长,目前国内生产高档动物胶的厂家主要为外资企业。

参考文献

- [1]叶楚平,李陵岚,王念贵.天然胶粘剂[M].北京:化学工业出版社,2004.522.
- [2]K. Moses N. J. Tenafly. Dry Flexible Glue Compositions and Method of Making Same[P]. USP4095990(1976).
- [3]S Curt. Animal Glue Composition[P]. UK505868(1939).
- [4]徐润,梁庆华.明胶的生产及应用技术[M].北京:中国食品出版社,1988.9.

(下转第 53 页)

度而定),其中一面用笔画出中心线。

2)先在 Φ21 的模具棒上紧紧地缠绕 2 层牛皮纸,然后将布条(有中心线标识的一面向外)按图 4 要求缠绕在模具棒上,使布间无缝隙,2 端用胶布固定。

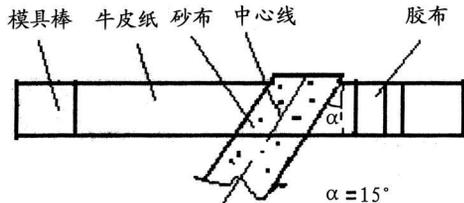


Fig. 4 Schematic diagram of mold wand
图 4 模具棒示意图

FN-309 胶粘剂,晾至不粘手为止。

4)将树脂砂布沿径向切成宽 30 mm 的砂布条,用砂布将其背面打毛除污垢,并用毛刷均匀涂刷一层 FN-309 胶粘剂,晾至不粘手为止。

5)将涂过胶的砂布条使布边沿中心线走,紧紧地缠绕在涂过胶的浆布面上,砂布间不要留缝隙。

6)停放 24 h 后,在装有切割刀的机床上,将模具上的砂布卷按宽 20 mm 切割成段。戴手套取出各段砂套,除去内层牛皮纸,即为成品。

2.3 检验

成品按 JB/T 10042-1999《筒形砂套》标准检验合格。

3)用砂布将布面打毛除污垢,然后用毛刷均匀地涂一层

Bonding process for SC and SD type cylindrical selves

ZHANG You-dao

(Beijing Chaoyangqu Anlilu 58# Beijing 100083, China)

Abstract The technological requirement and bonding process for SC and SD type of cylindrical sleeves were introduced

Key words cylindrical sleeves; FN-309 adhesive; process

(上接第 39 页)

[5] K. Havard L. H. Clarendon Method of preparing an animal glue [P]. US2741576(1956).
 [6] B. John L. Sons An adhesive [P]. UKP216953(1924).
 [7] G. O. Orth J Seattle Protein Adhesives from Animal Glue A Hydrazide and Formaldehyde [P]. USP2668154 (1950).
 [8] S J Thomas An Improved process of manufacturing a water resistant protein adhesive and the product thereof [P]. UKP376748(1982).
 [9] Stauffer Chemical Company Heat Curable Animal Glue [P]. UKP1141873(1966).
 [10] E. D. Cavanaugh Wilmette H. L. Kell et al Modified Animal Glue and Method of Preparation [P]. USP2900267 (1956).
 [11] 李仲谨,郝明德,白国强,等. 骨胶改性粘合剂的制备方法 [P]. CN1544567. 2003.

The progress of hot melt animal glue and its industrial application

ZHOU Ying LU Han-feng

(College of Chemical Engineering and Material Science Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract General properties of the Hot melt Animal Glue were described in this paper The recent domestic and abroad progresses in animal glue modification, including physical cross blend and chemical methods were discussed. The industrial application and developing trends in future were also introduced.

Key word: animal glue; hot melt modification; industrial application

腰果壳液改性胺环氧固化剂投产

卡德莱化工(珠海)有限公司已产出腰果壳液改性胺环氧树脂固化剂,属天然长链取代酚醛胺固化剂,含有脂肪族氨基、弱酸性的酚羟基以及苯环上带的含双键 C15 长链。这种独特的分子结构使其兼具一般的酚醛胺和低分子聚酰胺的性能。与环氧树脂配合适用期长,混合比例不严格,可室温快速固化,也能在低温、潮湿条件下固化。无毒,固化产物韧性、耐水性、耐磨性、耐腐蚀性优良。

(李子东 摘编)