

漆酶活化木素制备胶粘剂的工艺研究

李振坤¹, 郭康权^{1*}, 李家宁¹, 段新芳²

(1. 西北农林科技大学 机械与电子工程学院, 陕西 杨陵 712100; 2. 中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091)

摘要:为了研究漆酶活化木素制备胶粘剂的工艺,以胶粘剂的粘度和胶合板的胶合强度为指标,采用单因素试验,对加酶量、pH值、温度、时间、浓度进行研究。结果表明:最佳工艺参数为漆酶用量 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 木素、pH3.0~4.0、溶液浓度 70%,反应时间 7 h。

关键词:漆酶;木素;胶粘剂;工艺

中图分类号:S781.43

文献标识码:A

文章编号:1001-7461(2007)03-0182-03

A Study on the Preparing Process for Laccase-Treated Lignin Adhesive

LI Zhen-kun¹, GUO Kang-quan¹, LI Jia-ning¹, DUAN Xin-fang²

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2. Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: To optimize the preparing process for laccase treated lignin adhesive, viscosity and the shearing strength of plywood as two indicators were investigated. Five main influencing factors including dosages of laccase, PH value, temperature, time and chroma were studied by single factor experiment in this paper. Under single factor experiment, the best parameters and scopes were ensured. The result showed that the dosage of laccase $1.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ lignin, pH3.0~4.0, solution chroma 70%, activation time 7 h.

Key words: laccase; lignin; adhesive; process

木质素作为一种天然胶粘剂,在造纸废液中大量存在。若直接燃烧或排放,不但浪费资源而且还会造成环境的严重污染。利用酶处理木质素,不仅可实现造纸污水的综合利用,而且制得的木材胶粘剂无甲醛释放。

漆酶作为一种氧化还原酶,在氧气存在的条件下,能催化酚羟基,进行单电子氧化反应,产物为酚氧自由基和水。通过自由基反应,漆酶能使木素合成和降解,在自然界的木素合成及降解过程中起着重要的作用^[1]。研究表明,漆酶处理促使木纤维表面的木素发生化学变化,使大部分管胞外壁(即胞间层)结壳状木质素减少,增加了管胞间自身胶合作用,提高了管胞间的胶合强度,使纤维板的内结合强度显著提高^[2]。用漆酶处理思茅松纤维并压制纤维板,板材的内结合强度(或板坯间结合强度)可达 110 MPa 以上,显著高于水或失活后的酶液处理纤

维压制的板材强度,说明对木材自身胶合起作用的主要是漆酶本身^[3]。木材中的木素含有酚羟基,而漆酶能催化酚羟基的单电子氧化反应, O_2 或 H_2O 还原,形成酚氧游离基和水。所生成的中间游离基发生耦合,迅速产生高分子量、无定型的脱氢聚合物。根据这一原理,国内外研究人员对漆酶处理木素及其磺酸盐进行了研究,利用漆酶活化工业木素后的产物与木材纤维反应,证明这种方法可以使板材的物理力学性能指标得到不同程度的提高^[4-5]。采用漆酶(EC 1.10.3.2)处理木素磺酸盐后,可作为胶粘剂胶接实木木块、制备刨花板和木材集成材,所得的刨花板的内结合强度可达到 0.64 MPa ^[6]。可见,漆酶活化木素磺酸盐后的混合体系对纤维板及刨花板的胶合起到一定作用。另外,一些研究者也对漆酶活化木素的条件及效果进行了研究,如用褐腐木素与漆酶、过氧化物酶和过氧化氢制备褐腐

收稿日期:2007-10-16 修回日期:2007-12-05

基金项目: 国家林业局木材科学与技术重点实验室开放基金项目“漆酶活化木素及其衍生物制备木材胶粘剂研究”(200501)

作者简介:李振坤(1982),女,河南孟州人,硕士研究生,主要研究方向是生物材料新技术。

* 通讯作者:郭康权(1955-),男,教授,博士生导师,主要从事生物材料研究。

木素的胶粘剂,研究不同树种、不同漆酶及褐腐木素的配比对胶接效果的影响^[7];探讨漆酶处理条件与纤维板及胶合板物理性能间的相关性^[8],其结果均显示,漆酶处理有助于干剪切强度的提高。

研究漆酶活化木素制备胶粘剂的工艺,以粘度和胶合强度为指标,通过单因素实验,对漆酶用量、pH、溶液浓度、反应温度、反应时间等因素进行了研究,为漆酶活化木素制备胶粘剂工艺的进一步优化提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

杨木(*Populus* spp.)单板采用实验室旋切加工,单板平均厚度为1.5 mm。

成品漆酶(酶活 $280 \text{ u} \cdot \text{mL}^{-1}$)购于丹麦诺维信公司;工业碱木素(从亚硫酸盐废液中制备)购于武汉华东化工有限公司;吐温80(聚氧乙烯山梨醇酐单油酸酯 T 80);醋酸、醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH 3.0、4.0、5.0、6.0)。

仪器有电热恒温水浴锅、精密定时电动搅拌器、数字式粘度计、试验热压机、万能力学试验机。

1.2 方法

1.2.1 漆酶活化木素制备胶粘剂的工艺 木素用量为每份20 g,分别加入醋酸、醋酸-醋酸钠缓冲液,调整溶液浓度、pH,加入一定量的漆酶,再分别加吐温1.5 g,恒温反应一段时间,期间鼓入空气,并连续搅拌。

1.2.2 胶合板制备及其强度检测 (1)试件制备。将准备好的规格单板处理至含水率8%左右,涂胶(将反应完毕的木素胶粘剂均匀涂在杨木单板表面,表板和背板均只涂一面,芯板两面均涂,涂胶量为 $0.05 \sim 0.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$)后组成三层胶合板板坯,放置10 min后,热压。参考一般胶合板的生产工艺^[9],考虑到本研究方法不同于以往的胶合板生产工艺,根据预试验的效果,设定热压工艺参数为:热压温度为 160°C ,单位压力为1.5 MPa,热压时间共15 min,其中升压、保压阶段为12 min;降压时采用三段降压法,第一段降压至3 MPa,保压2 min,第二段降至1 MPa,保压1 min,然后卸压。每组工艺对应的胶压制6块 $110 \text{ mm} \times 110 \text{ mm}$ 板子。

(2)试件处理及强度检测 将制备好的胶合板于室内放置48 h后,依据国家标准^[10]制取试件,每组试件不少于12个。

胶合强度参照国标“人造板及饰面人造板理化性能试验方法”^[11]进行测定。

2 结果与分析

2.1 漆酶用量对胶合强度和粘度的影响

实验条件:浓度40%,温度 25°C , pH4,反应时间2 h。

由图1可以看出,随着漆酶用量的增加,胶液的粘度逐渐增大,胶合板的胶合强度先增大后减小,当漆酶用量达到 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 木素时,胶合强度达到最大,此后随着漆酶用量的增加,胶合强度降低。

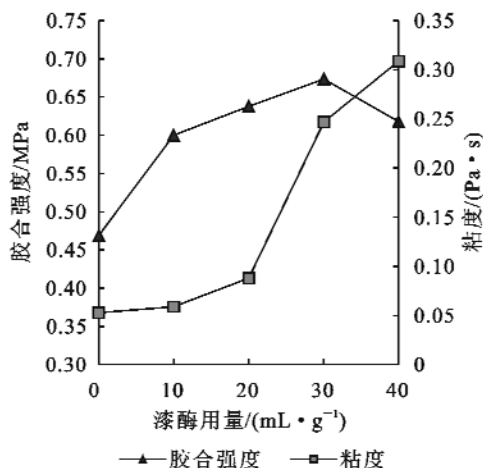


图1 漆酶用量对胶合强度和粘度的影响

Fig. 1 Influencing of dosages of laccase on shearing strength and viscosity

2.2 pH对胶合强度和粘度的影响

实验条件:漆酶用量 $1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 木素,浓度40%,温度 25°C ,反应时间2 h。

由图2可以看出,随着pH的增大,胶合板的胶合强度和粘度逐渐降低,当pH为3~4时,胶合强度较大。

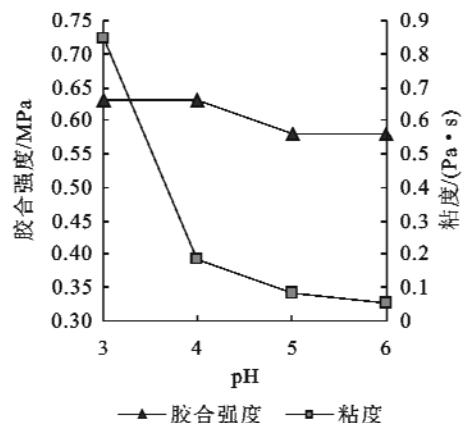


图2 pH值对胶合强度和粘度的影响

Fig. 2 Influencing of pH value on shearing strength and viscosity

2.3 反应温度对胶合强度和粘度的影响

实验条件:漆酶用量 $1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 木素, pH值4,浓度40%,反应时间2 h。

随着反应温度的增大,胶液的粘度逐渐增大,当

温度达到 60℃ 时,有一个较大的增幅(图 3),胶合板的胶合强度虽也逐渐增大,但增幅较小。

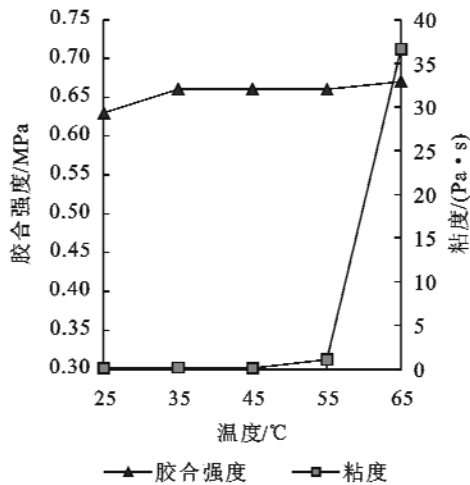


图 3 反应温度对胶合强度和粘度的影响

Fig. 3 Influencing of temperature on shearing strength and viscosity

2.4 浓度对胶合强度和粘度的影响

实验条件:漆酶用量 $1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 木素, pH 值 4, 温度 35℃, 反应时间 2 h。

由图 4 可以看出,随着溶液浓度的增大,胶液的粘度逐渐增大,胶合板的胶合强度先增大后减小,浓度为 10% 时,胶合强度最低,当浓度达到 70% 时,胶合强度达到最大,此后随着溶液浓度的增大,胶的粘度增大,但胶合强度却逐渐下降。

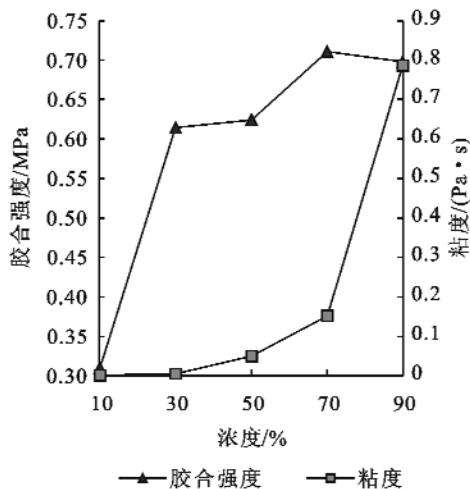


图 4 溶液浓度对胶合强度和粘度的影响

Fig. 4 Influencing of chroma on shearing strength and viscosity

2.5 反应时间对胶合强度和粘度的影响

实验条件:漆酶用量 $1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 木素, pH 值 4, 浓度 70%, 温度 35℃。

研究表明,随着反应时间的延长,胶液的粘度逐渐增大,胶合板的胶合强度先增大后减小(图 5),粘度与胶合强度呈正相关。当反应时间达到 7 h 时,胶合强度达到最大值。此后,随着时间增长,胶合强度随粘度增大而降低。因此,当粘度增大到一定值时,反而不利于胶合强度的增加。

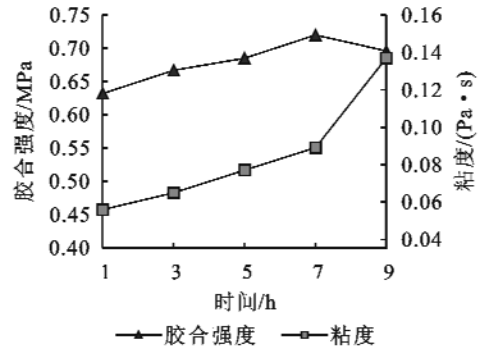


图 5 反应时间对胶合强度和粘度的影响

Fig. 5 Influencing of time on shearing strength and viscosity

3 结论

胶合板的胶合强度随着漆酶用量、浓度和反应时间的增加先增大后减小,随着 pH 的增大而减小,随着反应温度的升高而增大。

胶液的粘度随着漆酶用量、温度、浓度和反应时间的增大而增大,随着 pH 值的增大而减小。

胶液粘度和胶合板强度间有近似正相关关系,但当胶液粘度增大到一定值时,不利于胶合强度的增加。

参考文献:

- [1] 周冠武,段新芳,李家宁,等. 漆酶活化木材产生活性氧类自由基的处理条件研究[J]. 木材工业,2006,20(5):17-20.
- [2] 姜笑梅,刘晓丽,朱家琪,等. 漆酶处理对木质纤维和纤维板微细结构的影响[J]. 电子显微学报,2005,24(5):484-488.
- [3] 朱家琪,史广兴. 酶活化处理条件及其对松木纤维胶合性能的影响初探[J]. 木材科学,2004,40(4):153-156.
- [4] ANNEGRET H, ALOYS H. Process for producing a binder for wood materials[P]. United States Patent, 1984. 443291.
- [5] FELBY C, OLESEN P O. Enzymatic bonding systems [A]. In: PARAS N P. Proceedings of the 4th international conference on frontiers in polymers and advanced materials[C]. New York, Plenum Press, 1998:709-715.
- [6] HAARS A, KHARAZIPOUR A, ZANKER H, et al. Room-temperature curing adhesives based in lignin and phenoloxides [A]. In: HEMING R W, CONNER A H, BRANHAM S J. Adhesives from renewable resources[C]. Washington D C: American Chemical Society, 1989:126-134.
- [7] JIN L, NICHIOLAS D D, SCHULTZ T P. Wood laminates glued by enzymatic oxidation of brown-rotted lignin[J]. Holzforchung, 1991(45):467-468.
- [8] 曹永建. 漆酶活化木材生产人造板及其胶合机理研究[D]. 北京:北京林业大学,2005:17-20.
- [9] 陆仁书. 胶合板制造学[M]. 北京:中国林业出版社,1997:95-116.
- [10] 曹忠荣,张莺红,冯桐昌,等. GB/T 9846.1~9846.8—2004. 胶合板[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [11] 陈士英,曹志强,李亚兰,等. GB/T 17657—1999. 人造板及饰面人造板理化性能试验方法[S]. 北京:中国标准出版社,1999.