

醇改性动物胶粘结剂及其改性机理

任玉艳¹, 王天舒², 马家兴¹, 刘伟华³, 李英民³

(1. 潍坊科技学院, 山东寿光 262700; 2. 山东交通学院, 山东济南 250023; 3. 沈阳工业大学, 辽宁沈阳 110870)

摘要: 为改善动物胶常温下易凝胶且型砂强度低的问题, 通过醇对动物胶粘结剂的酯化交联对其进行改性处理, 使其成为铸造用粘结剂。试验结果表明, 醇类改性剂改善了动物胶的凝胶状态且显著提高了其型砂抗压强度, 其中无水乙醇和丙三醇改性效果较佳, 丙三醇改性动物胶粘结剂型砂的抗压初强度达到了0.92 MPa, 终强度达到了3.77 MPa。依据强度指标, 确定了改性工艺中最佳改性温度为75 °C, 最佳改性时间为90 min。并通过红外光谱仪和型砂试样的断口断裂方式进一步分析了动物胶粘结剂因醇的改性而改善其性能的粘结机理, 其改性机理主要是由于醇类中的羟基-OH与动物胶侧链的羧基-COOH发生了酯化交联反应, 改善了粘结力。

关键词: 动物骨胶; 铸造粘结剂; 醇类改性剂; 抗压强度; 改性机理

作者简介:

任玉艳(1970-), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向为新型造型材料工艺及制备技术。E-mail: 407579716@qq.com

通讯作者:

王天舒, 女, 博士, 讲师。E-mail: wangtianshu@sdjtu.edu.cn

中图分类号: TG221.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)03-0351-06

基金项目:

国家自然科学基金(51275313); 寿光市科技计划项目(2019JH14); 潍坊市先进动力系统用热端材料及单晶部件制备重点实验室。

收稿日期:

2021-07-29 收到初稿,

2021-09-09 收到修订稿。

动物胶是一种无毒害、可生物降解的水溶性天然胶料, 其原料丰富, 成本低廉, 是一种环保型材料^[1-2], 其主体成分属于氨基酸类高分子化合物, 有较好的强度和韧性等力学性能^[3], 如采用加热型砂或热熔胶状态下施胶造型, 可为一种理想的绿色铸造粘结剂。1996年, 美国的J. S. Siak等人根据环境友好和强度不低于常用粘结剂的原则, 提出了用动物蛋白质作粘结剂, 并称为GMBOND, 申请了专利^[4-5]。该粘结剂应用于汽车的缸盖和缸体的铝铸件中, 取得了较好的效果。该专利产品的特点是将动物胶制成粉末与其他填料一起混砂, 然后利用特制的设备热溶后造型, 工艺较复杂。Krishnanand等^[6]研究在动物胶表面接枝固化丙烯酸聚己内酯提高其生物包容性, 在X射线光电子能谱和接触角分析发现接枝改性后动物胶为亲水性样品, 其表面由粗糙变为光滑, 通过拉伸试验得到接枝改性后明胶表面, 仍保持了力学性能。Bernal A和Balkova R等人用PVA、乳酸和戊二醛共同改性动物胶原制备新型双侧复合材料, 并对其表征。研究结果表明, 在反应体系中乳酸和戊二醛分别作为增塑剂和交联剂, 使得材料的玻璃化温度、熔融温度和结晶度均有降低。该材料具有强的屈服应力和高粘弹性的特性, 可应用于生物医学材料中^[7]。此外, 采用物理加热的脱水、固化方法^[8], 固化速度很慢, 不适用大批量高效制芯的需要。国内, 石晶玉等^[9]直接应用蛋白质基粘结剂作砂芯粘结剂, 并对其铸造粘结机理及工艺性能进行了系统的试验, 成功地浇注了铁铸件, 取得了令人可喜的效果。但其使用的蛋白质胶没有经过改性处理, 混砂操作工艺难以实现工业化生产。吕德志等^[10]也研究了动物胶的改性机理, 但在铸造方面是利用动物胶粘结剂的热溶性进行造型、制芯, 潜在的高粘结强度得不到充分发挥, 且反应活性也很低。苏秀霞等^[11-12]研究了一种新型液态骨胶粘合剂的合成及性能, 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粘合剂, 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, 得到粘合剂合成的最佳工艺条件。刘伟华等人^[13-17]采用焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠三种盐作为改性剂改性动物胶, 结果表明, 改性动物胶粘合剂具有很好的强度和粘接力。

动物胶是自然界方法存在并可再生的资源，且乙醇和丙三醇等醇是常用的化学试剂，成本低，改性后的性能指标可满足铸造实际生产，绿色环保，以动物胶替代目前广泛用于铸造行业的石油基合成高分子粘结剂等，具有一定的实际及理论意义。本研究通过醇改性动物胶粘结剂，确定其最佳工艺，并通过红外光谱对改性动物胶粘结剂进行了改性机理的分析。

1 试验材料与方法

试验用材料主要有标准砂、动物骨胶、氢氧化钠、无水乙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、丙三醇、糠醇、聚乙烯醇、防凝剂等。原始动物骨胶主要成分为明胶肽蛋白质，脆性硬块凝固体，其外观为珠状，为工业级可购的商品。标准砂性能指标如表1。

试验仪器有增力电动搅拌机、三口烧瓶、冷凝管、数显水浴锅、旋转粘度计、水泥砂搅拌机、锤击式制样机、SWY型砂强度测试仪、电热恒温鼓风干燥箱、电子天平、温度计、IRPrestige-21型傅里叶红外光谱等。

1.1 改性动物胶粘结剂的制备过程

将一定量的水和动物骨胶加入到500 mL三口烧瓶中，溶胀30 min，加入催化剂氢氧化钠进行碱解，水浴恒温加热炉加热并使用增力电动搅拌机中速搅拌一段时间，然后控制温度加入适量的醇改性剂，充分搅拌形成稳定流动性较好的液态，最后加入抗凝剂，冷却至室温得到黄褐色粘稠液体。

1.2 改性动物胶粘结剂型砂试样制备

称量1 000 g原砂与30 g粘结剂，依次加入搅拌机中，均匀搅拌120 s后出砂，将样筒中的粘结剂砂在锤击式制样机中冲击三次，制成 $\Phi 50$ mm \times 50 mm标准试样，制好的试样在样桶中，再以 0.8 m³/h的流量吹入CO₂气60 s，然后取出试样。用SWY型砂强度测试仪测试其抗压初强度 σ_0 （即时强度）和抗压终强度 σ_{24} （24 h强度）。

1.3 动物胶红外样品的制备

采用KBr压片法对粘结剂试样进行红外光谱表征。称取2.0 mg烘干后的固态试样置于玛瑙研钵中研细，再加入200 mg磨细干燥的KBr粉末，混合均匀后，制成透明片。然后将此薄片放入IRPrestige-21型傅里叶红外仪中进行测定。

1.4 碱解工艺

碱解动物胶可以使动物胶分子中的肽链结构断裂

表1 砂的化学成分
Table 1 Chemical constituents of sand $w_B/\%$

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO	K ₂ O+Na ₂ O	TiO ₂
92	4	0.5	0.5	1.5	0.1

成小分子基团，具有低粘度和良好的流动性。碱解工艺为：水胶比是1：1（质量比），NaOH为催化剂，其用量是动物胶质量的6%、碱解时间是30 min、碱解温度是50 ℃。

2 试验结果及分析

2.1 动物胶的氨基酸组成及含量

图1是动物胶的氨基酸组成及含量。从氨基酸分析数据可得，动物胶共由20种氨基酸组成。其中，甘氨酸（Gly）和脯氨酸（Pro）的含量最高，分别是2 779.74 nmol/mg和1 052.83 nmol/mg，丙氨酸（Ala）、羟脯氨酸（Hypro）和谷氨酸（Glu）的含量次之，含有极少量的半胱氨酸（Cys）和芳香类氨基酸。

2.2 改性剂的选择

根据图2动物骨胶的组成及含量，选取动物胶碱解工艺，碱解为胶原多肽和氨基酸^[14]，其主要含有羟基、羧基和氨基等活性官能团。选择改性剂时，可针对这些官能团进行化学改性。醇类有机物分子中的-OH基团可以与动物胶的-COOH发生酯化反应，从而增强粘结剂的强度。醇类有机物主要有无水乙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、丙三醇、糠醇、聚乙烯醇等，故选取8种不同醇类的化学试剂对动物胶粘结剂进行改性。

在NaOH碱解后，分别选取添加相同质量分数（占动物胶10%）的有机醇溶剂，以单一溶剂改性动物胶粘结剂。通过改性剂的试验，结合粘结剂的粘度和型砂试样的抗压初强度与抗压终强度，选出性能优异的改

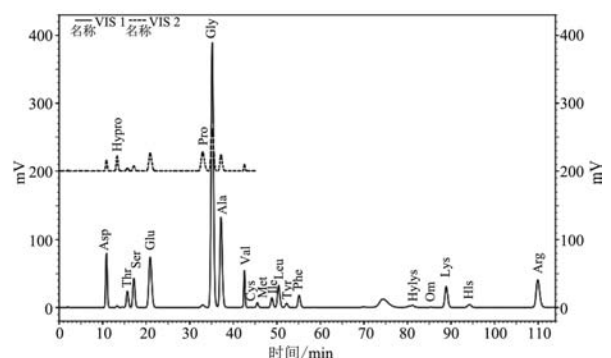


图1 动物胶的氨基酸组成及含量

Fig. 1 Composition and content of amino acids in animal bone glue

性剂，试验的具体结果如图2所示。可以看出，不同的改性剂对于动物胶粘结剂的改性效果也不同，但醇类改性剂都有一定的改性作用，其中以无水乙醇和丙三醇为改性剂的型砂抗压强度较高，改性效果最好。故选择这两种改性剂作为动物胶的醇类改性剂。

2.3 改性温度对改性动物胶粘结剂型砂强度的影响

在动物胶粘结剂的改性工艺中改性温度和改性时间是两个重要的参数指标。下面就分别对这两个参数进行研究。在其他条件不变的情况下，仅改变改性反应温度，研究其对动物胶粘结剂型砂强度的影响，结果如图3和图4所示。可以看出，随着改性温度的升高，型砂的抗压强度逐渐升高，75℃后型砂的抗压强度又开始降低。这是因为随着温度的升高，反应体系的能量增大，动物胶分子与改性剂分子间的有效碰撞几率增多，更多的分子突破活化能而发生交联反应，且反应速度加快，型砂的抗压强度不断升高；但75℃以后，分子会发生聚集使得粘结剂分子量增大，迅速变稠，导致粘结剂型砂抗压强度降低。因此，综合考

虑，选择75℃为交联反应的最佳改性温度。

2.4 改性时间对改性动物胶粘结剂型砂强度的影响

在其他条件不变的情况下，仅改变改性反应时间，动物胶粘结剂的型砂抗压强度如图4所示。可以

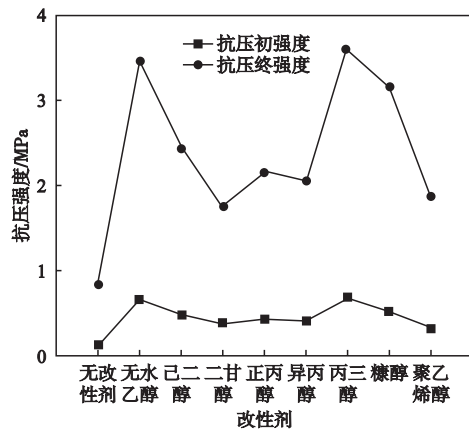
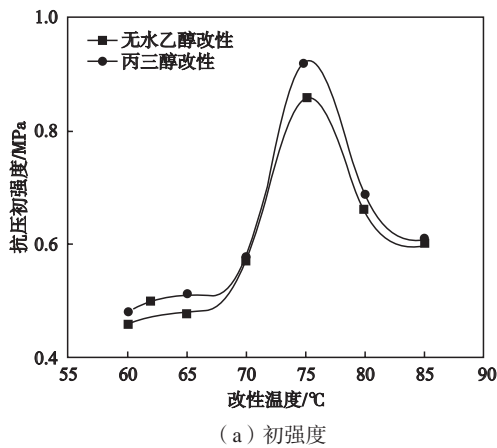
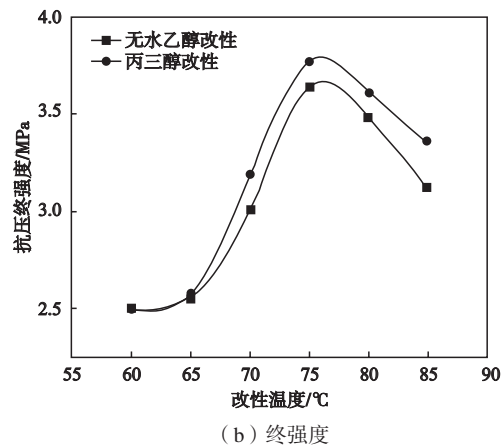


图2 各类改性剂的改性效果

Fig. 2 Modification effects of all kinds of modifiers



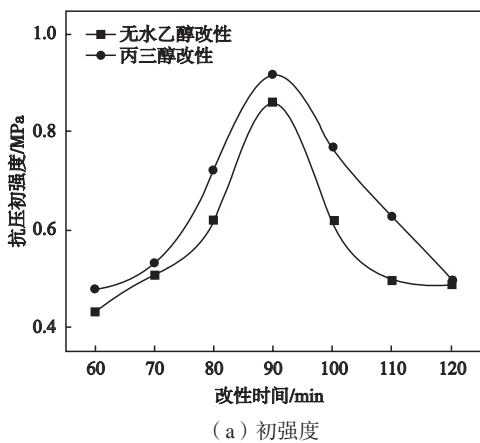
(a) 初强度



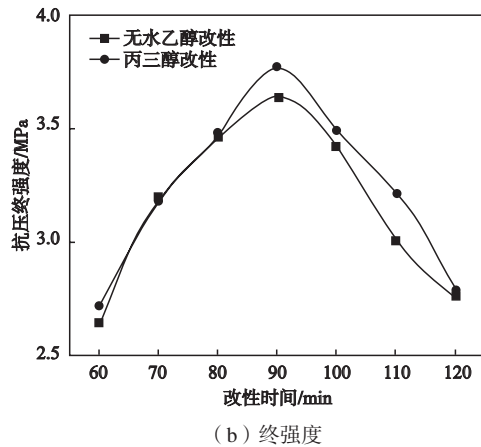
(b) 终强度

图3 改性温度对动物胶粘结剂型砂抗压强度的影响

Fig. 3 Influence of modification temperature on compressive strength of modified animal glue binder sand



(a) 初强度



(b) 终强度

图4 改性时间对动物胶粘结剂型砂抗压强度的影响

Fig. 4 Influence of modification time on compressive strength of modified animal glue binder sand

看出, 改性动物胶型砂的抗压强度随着改性时间的延长呈先增加后减小趋势。分析认为, 这是由于当改性时间较短时, 醇与动物胶的酯化交联反应未能充分进行, 故强度较低; 随着时间的延长, 反应更加充分, 改性效果更好, 所以强度提高; 改性时间过长, 导致粘结剂分子量过大, 粘度增加, 影响了粘结剂的流动性而降低了强度。综上所述, 选取最佳改性时间为90 min。

2.5 分析讨论

动物胶属于氨基酸类高分子化合物, 动物胶实际上是由各种不同的 α -氨基酸组成。动物胶的大分子结构一端为氨基, 另一端为羧基的官能团的多肽链。在水溶液中, 其中的活性基团氨基($-\text{NH}_2$)和羧基($-\text{COOH}$)缔结结合使之形成网状的不溶的凝胶团, 因此, 要保证动物胶在常温下为流动的液态, 就得打破断开分子链间的缔合。将动物胶在碱性条件下分解, 通过断开肽键, 释放出适当大小的动物胶分子, 再与醇类反应^[12]。目前, 使用较多改性方式为加成反应。动物胶加成改性方法分为酯化、酶加成和醛加成等, 但其中酯化改性方法的应用较为普遍。酯化改性过程是指在催化剂的作用下, 在动物胶水溶液中加入一定量的醇, 进而醇中的羟基-OH与动物胶侧链的羧基-COOH发生了酯化交联反应, 一定程度地延长了动物胶分子链, 随着进一步的反应, 可以形成立体网状结构, 动物胶的粘结性能获得了大幅度的提高。

2.5.1 丙三醇对动物胶改性的作用

通过红外光谱研究其改性机理。对未改性动物胶及经丙三醇改性的动物胶粘结剂进行红外光谱结构表征, 得到其红外光谱图, 如图5所示。

由图5可知, 经丙三醇改性后的动物胶红外光谱曲线中的N-H或O-H伸缩振动的吸收峰 $3\ 600\sim 2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 区间变窄且峰谷右移, 这是因为酯化反应导致O-H减少及 $-\text{NH}_3^+$ 的消失而引起的变化, 而在 $2\ 931\ \text{cm}^{-1}$ 处左右的突出峰进一步证明了酯甲基C-H伸缩振动吸收, 而与之相应的 $1\ 451\sim 1\ 335\ \text{cm}^{-1}$ 区间内, 则表明丙三醇和动物胶进行了酯化交联反应。另外, 更能表现酯特征的双键-C=O在 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 左右出现了极强的吸收效应, 以及出现在 $1\ 242\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 035\ \text{cm}^{-1}$ 左右的酯基C-O-C的反对称与对称振动吸收峰, 进一步证明了羧酸酯的存在, 说明动物胶在酯化反应的引导下和丙三醇聚合形成空间网状结构。

把丙三醇加入动物胶水溶液中, 丙三醇为键链式的结构, 丙三醇中的羟基-OH与动物胶侧链的羧基-COOH进行酯化交联反应, 一方面延长了碱解后

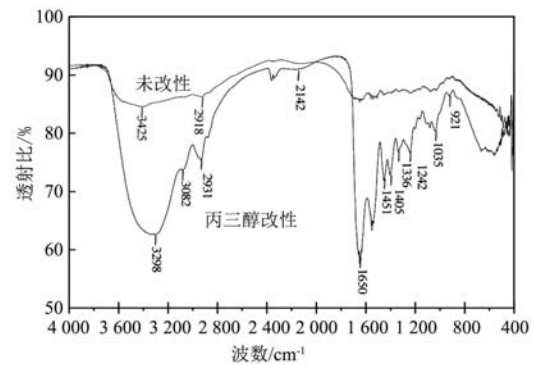
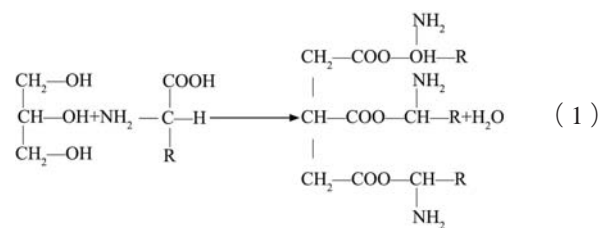


图5 丙三醇改性前后动物胶的FT-IR曲线

Fig. 5 FT-IR curves of unmodified and Glycerol-modified animal glues

的动物胶的分子链长度, 另一方面随着反应的进行形成了一定的立体网状结构, 因此改善了动物胶的粘结性, 提高了改性动物胶粘结剂砂的抗压强度。发生的酯化交联反应如式(1)(R为巨型分子)。



2.5.2 乙醇对动物胶改性的作用

用傅立叶红外光谱仪对经无水乙醇改性后的粘结剂进行结构表征, 图6是动物胶与经无水乙醇改性后产物进行了红外光谱表征, 得到红外光谱图。

由红外曲线图6可知: 分子间的氢键O-H的振动吸收峰在 $3\ 385\ \text{cm}^{-1}$ 附近发生了变化, 从原来的强钝峰转变为了改性后的强尖峰, 波数吸收区域变小, 反映了动物胶大分子与无水乙醇之间产生了酯化交联反应, 而在改性前宽而强的 $-\text{NH}_3^+$ 伸缩振动谱带, 酯化以后, 代之以强而尖锐的 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动, 其尖锐程度也随着碳链的增长而增加; 并且基C-H在 $2\ 937\ \text{cm}^{-1}$ 区域附近吸收率表现了较强的振动吸收峰, 与其相关的 $-\text{CH}_2$

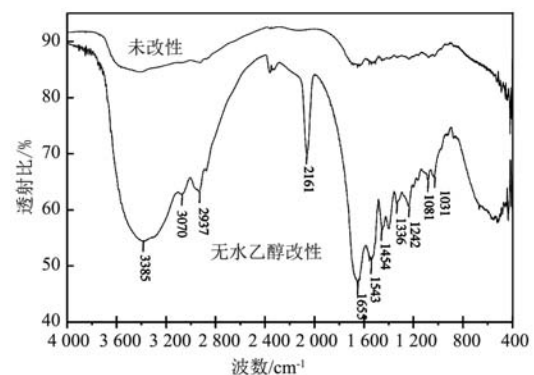
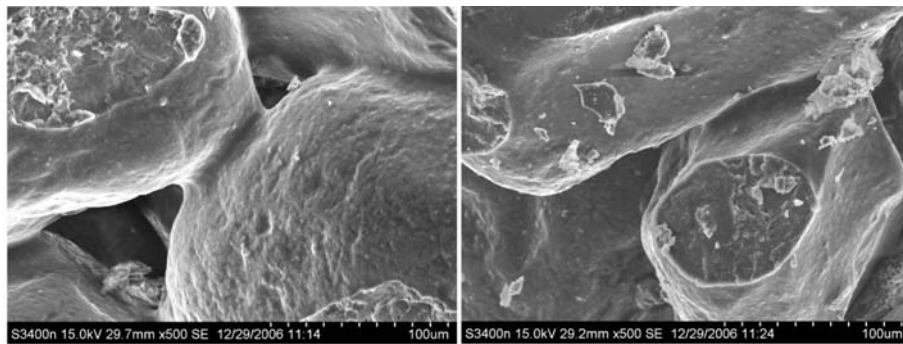
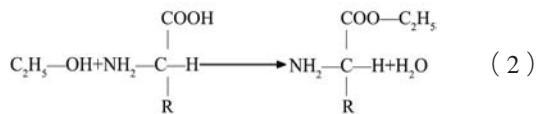


图6 乙醇改性前后动物胶的FT-IR曲线

Fig. 6 FT-IR curves of unmodified and Ethanol-modified animal glues

及 $-\text{CH}_2$ 的不规则振动也在 $1\ 454\sim 1\ 336\ \text{cm}^{-1}$ 区域附近发生了改变;伴随着强大的 $-\text{C}=\text{O}$ 出现在 $2\ 161\ \text{cm}^{-1}$ 区域附近的吸收峰,增强的伯醇酯分子结构中醇的 $\text{O}-\text{H}$ 吸收峰($1\ 081\sim 1\ 031\ \text{cm}^{-1}$)这些官能团基体的红外吸收峰的转变都给验证酯化反应提供了有利的证据。再加上羧酸酯特征官能团 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称($1\ 035\ \text{cm}^{-1}$)及其非对称($1\ 242\ \text{cm}^{-1}$ 附近)吸收峰的显现。 $1\ 655\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰恰恰证明羧酸酯的存在。在 $1\ 543\ \text{cm}^{-1}$ 附近为增强的仲酰胺 $-\text{CONHR}$ 吸收峰,即在碱性条件下,动物胶蛋白质分子中的 $-\text{NH}_2$ 基的 H^+ 和 $-\text{OH}$ 供体中的 $-\text{OH}$ 发生反应,将 (ROH) 分子中的 $\text{RN}-$ ($\text{R}-$)接枝到动物胶蛋白质分子上。由此说明动物胶与无水乙醇发生了酯化反应,增加了动物胶分子链的长度。综合以上因素说明动物胶与无水乙醇发生了酯化反应,增加了动物胶分子链的长度。

乙醇也是通过酯化交联反应对动物胶进行改性处理的。乙醇与动物胶发生酯化交联反应延长了碱解后的动物胶的分子线性链长长度。具体反应如式(2)(R 为巨型分子)。



(a) 未改性

(b) 改性后

图7 粘结剂型砂断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of the molding sands before and after modified

3 结论

(1) 醇类可以改性动物胶粘结剂,通过型砂抗压强度的测试,得出较佳的改性剂为无水乙醇和丙三醇。改性工艺中最佳改性温度为 $75\ ^\circ\text{C}$,最佳改性时间为 $90\ \text{min}$ 。

2.5.3 粘结剂与砂粒之间的粘结模断裂形态的分析

利用改性前后动物胶粘结剂的砂样断口形貌分析,研究改性动物胶粘结剂的粘结机理,粘结剂的界面强度及粘结机理可依据粘结剂的断口形貌来分析。动物胶粘结剂砂改性前后的断口形貌如图7a、b所示。

如图7a所示,这是一种发生在胶层内部的破坏,断口是在砂粒之间的粘结桥上,发生在粘结层的内部,砂粒的表面仍有一层粘粘膜,这就进一步说明了断裂发生在粘结层的内部,断口形貌为内聚破坏,这是因为改性前由于动物胶粘结剂分子中的活性基团较多,粘结剂的粘结强度不高,出现内聚断裂,粘结剂的粘结性不能充分发挥作用;从图7b可以看到断口形貌中,一部分露出了砂粒的表面,而一部分还有粘粘膜的存在,这就说明了这是一种既有内聚破坏,又有附着破坏的混合破坏。表明粘结剂与型砂表面的结合力好,对型砂的附着力强。根据破坏的形式,可以确定提高界面强度的方向或手段。当破坏表现为内聚破坏时,可通过提高粘结剂自身的内聚强度来提高界面强度。

(2) 通过对产物的红外光谱的表征,改性动物胶粘结剂中不仅有酰胺基存在,而且还有明显的羧酸酯基伸缩振动吸收峰,表明改性动物胶已发生了羧基酯化反应。

(3) 通过扫描电镜对型砂粘结桥断口形貌的分析,改性后的粘结剂与型砂表面间粘粘膜断裂为内聚破坏和附着破坏组成的混合断裂。

参考文献:

- [1] 李爱菊, 陈红雨. 环境友好材料的研究进展 [J]. 材料研究与应用, 2010, 4 (4): 372-378.
- [2] FERREIRA A M, GENTILE P, CHIONO V, et al. Collagen for bone tissue regeneration [J]. Acta Biomaterialia, 2012 (8): 3191-3200.
- [3] 李光鹏, 陈惠娟, 史琴海, 等. 动物蛋白胶共混性研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42 (2): 33-35.
- [4] SIAK J S. GM develops a break through “green binder” for core sand [J]. Modern Casting, 1996, 64 (10): 24-26.
- [5] SIAK J S, WHITED W T, DATTE M A, et al. Sand mold member and method: USRE036001E1 [P]. 1998-12-22.
- [6] KRISHNANAND K, DEOPURA B L, MISHRA A, et al. Immobilization of gelatin onto acrylic acid grafted polycaprolactone monofilament [J]. Journal of Biomaterials and Tissue Engineering, 2013, 3 (2): 233-239.
- [7] BERNAL A, BALKOVA R, KURITKA I, et al. Preparation and characterisation of a new double-sided bio-artificial material prepared by casting of poly (vinyl alcohol) on collagen [J]. Polymer Bulletin, 2013, 70 (2): 431-453.
- [8] KOIDE T, DAITO M. Effect of various collagen crosslinking techniques on mechanical properties of collagen film [J]. Dental Materials Journal, 1997, 16 (1): 129-132.
- [9] 石晶玉, 石红玉. 铸造用动物胶与石英砂粘接机理研究 [J]. 粘接, 1999, 20 (6): 12-14.
- [10] 吕德志, 罗昊, 谢华生, 等. 铸造用动物胶粘结剂的接枝共聚工艺研究 [J]. 铸造, 2006, 55 (7): 678-682.
- [11] 苏秀霞, 景洁, 李仲谨, 等. 混合酸水解法合成新型改性骨胶及性能研究 [J]. 中国胶粘剂, 2011, 20 (4): 5-9.
- [12] 苏秀霞, 杨玉娜, 王培霖, 等. 戊二醛交联型骨胶/MMT复合物的性能研究 [J]. 包装工程, 2012, 33 (11): 50-53.
- [13] WANG T S, LIU W H, LI Y M. Research on preparation of phosphates modified animal glue binder for use in foundry [J]. Royal Society Open Science, 2018, 5 (3): 171795.
- [14] LI Y M, WANG T S, LIU W H. Research on regeneration methods of animal glue waste sand for foundry [J]. Royal Society Open Science, 2018, 16 (5): 172270.
- [15] 李英民, 王天舒, 任玉艳, 等. 新型CO₂硬化动物胶粘结剂改性工艺的优化 [J]. 沈阳工业大学学报, 2016, 38 (1): 14-17.
- [16] 刘伟华, 金钰, 李英民. 一种复合改性动物胶粘结剂制备工艺的研究 [J]. 铸造, 2015, 164 (2): 162-165.
- [17] 刘伟华, 张祎林, 李英民, 等. 新型气硬动物胶型芯粘结剂的制备工艺优化 [J]. 铸造, 2012, 61 (7): 718-721.

Alcohol Modified Animal Glue Binder and Its Modification Mechanism

REN Yu-yan¹, WANG Tian-shu², MA Jia-xing¹, LIU Wei-hua³, LI Ying-min³

(1. Weifang University of Science and Technology, Shouguang 262700, Shandong, China; 2. Shandong Jiaotong University, Jinan 250023, Shandong, China; 3. Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China)

Abstract:

In order to solve the problem of animal glue binder of coacervation at room temperature easily and low compression strength, it needs to be modified by the method of esterification crosslinking using alcohol, and it will be foundry binder in application. The experimental results showed that the coacervation of the animal glue was made better by alcohol modifiers and its sand compressive strength was improved obviously. The effect of anhydrous ethanol and glycerol modification was better. The initial compressive strength achieved 0.92 MPa and the final strength reached 3.77 MPa in the glycerol modified animal glue binder molding sand. In addition, the strength of binder and bonding mechanism were analyzed by FT-IR and fracture of molding sand. Its mechanism is that an esterification reaction happens between the carboxyl (-COOH) of animal glue and the Hydroxy (-OH) of alcohol modifiers mainly, thereby improves the adhesion.

Key words:

animal glue; casting binder; alcohol modifiers; compressive strength; modification mechanism