

http://pmse.scu.edu.cn

## 高强度生物基杜仲胶木材胶黏剂的制备与性能

王新原<sup>1,2</sup>, 黄意棋<sup>1,2</sup>, 欧阳景豪<sup>1,2</sup>, 吴婷婷<sup>1,2</sup>, 方庆红<sup>1,2</sup>, 李龙<sup>1,2</sup>, 杨凤<sup>1,2</sup>

(1. 沈阳化工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 辽宁省橡胶弹性体重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 制备了不同相对分子质量的液体杜仲胶(LEUG), 利用左旋多巴胺(LDOPA)的氨基和LEUG分子链上环氧基团之间的反应, 采用乳液工艺制备了左旋多巴胺接枝液体杜仲胶(LEUG-g-LDOPA)。研究了LEUG和LEUG-g-LDOPA作为木材胶黏剂的黏结强度和耐水性, 并与市售的水性环氧树脂胶黏剂进行了对比。核磁共振氢谱、凝胶渗透色谱仪、差示扫描量热仪和旋转黏度仪分析了LEUG-g-LDOPA的结构和性能。搭接剪切试验对比了LEUG和LEUG-g-LDOPA对木材的黏结性能。结果表明, 随相对分子质量增加, LEUG胶黏剂对木材的搭接剪切强度先增后降, 数均分子量 $\bar{M}_n = 1.51 \times 10^4$ 时搭接剪切强度出现最大值2.91 MPa。LEUG-g-LDOPA搭接剪切强最高可达5.74 MPa, 比LEUG提高了97%, 黏结强度与水性环氧树脂胶黏剂相当。从耐水性上看, 1.99LEUG-g-LDOPA湿态搭接剪切强度为3.14 MPa, 高于LEUG和水性环氧树脂的湿态搭接剪切强度。LEUG-g-LDOPA对木材的强黏附性与LEUG柔性链结构、主链上的极性基团和侧链邻苯二酚结构的LDOPA存在有关; 良好的耐水性主要来源于LEUG的疏水性及LEUG-g-LDOPA的极性基团与木材表面的极性基团间的强相互作用。

**关键词:** 液体杜仲胶; 左旋多巴胺; 接枝; 生物基木材胶黏剂; 耐水性

中图分类号: TQ433

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2025)02-0009-10

木材胶黏剂广泛应用于家具制造、建筑装饰和室内地板, 全球消耗量巨大, 占胶黏剂总产量的65%<sup>[1]</sup>。目前工业用木材胶黏剂主要有合成树脂胶黏剂(甲醛系胶黏剂、异氰酸酯基胶黏剂和环氧树脂胶黏剂等)和生物基胶黏剂(单宁胶黏剂、淀粉胶黏剂、木质素胶黏剂和蛋白质类胶黏剂)。其中, 合成树脂胶黏剂的原料来自于石化资源, 具有原料充足、价格低廉、胶结强度高等优势, 但不可降解、有毒、不可重复使用等问题无法避免。与合成树脂胶黏剂相比, 生物基胶黏剂无毒、可降解、可再生, 但强度不够、原料供应不稳定、成本高以及耐水性差, 限制了其在工程领域的广泛应用。因此高强度和高耐水性的生物基木材胶黏剂成为研究和开发的热点<sup>[2]</sup>。

受海洋贻贝优异的黏附能力和耐水性启发, 酚-胺反应在高强度生物基胶黏剂的研究中备受关注,

生物化学、黏附机制和仿生学都得到了充分的研究<sup>[3,4]</sup>。Westerman, Courtney及Wu等<sup>[1,5,6]</sup>通过引入邻苯二酚或合成具有邻苯二酚结构的聚合物制备生物基木材胶黏剂, 所制备的木材胶黏剂耐水性及黏结强度均有明显增强。邻苯二酚结构的强黏附性来自于双齿氢键和 $\pi$ - $\pi$ 作用以及发生迈克尔式加成和席夫碱反应<sup>[7,8]</sup>。最近, 液体橡胶激发了木材胶黏剂领域强烈的研究兴趣。Chen和Siriwat等<sup>[9,10]</sup>以液体橡胶为原料制备木材胶黏剂, 制备的木材胶黏剂表现出良好的黏结性能。Bajrami和Zhang等<sup>[11,12]</sup>以橡胶胶乳为添加剂, 研究了橡胶胶乳的加入量对木材胶黏剂性能的影响, 结果表明, 橡胶胶乳加入后可以改善胶黏剂的黏度, 使固化后的胶层更加致密均匀, 界面处结块明显减少。

杜仲胶(EUG)是从杜仲树提取的一种天然高分

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0028

收稿日期: 2024-01-31

基金项目: “兴辽英才计划”青年拔尖人才(XLYC 2203101); 辽宁省教育厅基本科研项目(LJKZZ20220055, LJKMZ20220767);

沈阳市自然科学基金专项(23-503-6-06)

通讯联系人: 杨凤, 主要从事烯烃可控聚合、橡胶的高性能化和功能化研究, E-mail: yf18231@163.com

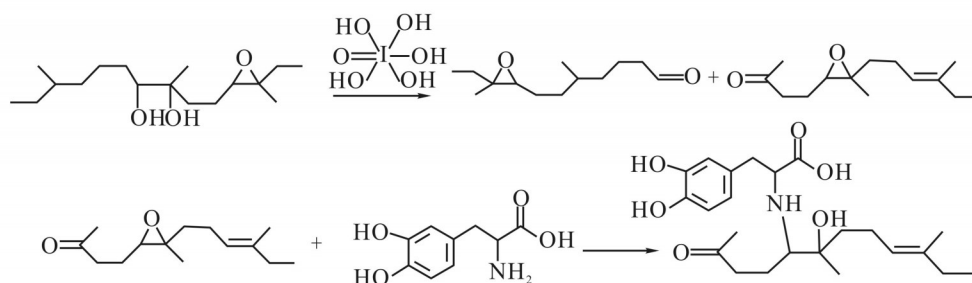


Fig. 1 Schematic representation of the reaction of LDOPA grafted to LEUG

子材料,因其独特的橡-塑二重性得到广泛关注和研究。近年来在对EUG的化学组成-链结构和聚集态结构-力学行为对应关系深入研究的基础上发现,在杜仲胶的结晶结构被完全破坏的前提下,通过向EUG的分子链中引入极性基团,分子链的柔性特性所赋予的链段在室温时的良好运动能力( $T_g = -60 \sim -70^\circ\text{C}$ )结合极性基团所赋予的强分子间作用力,导致杜仲胶呈现出黏性为主的力学行为。本课题组采用二步法成功制备出室温可流动的液体杜仲胶(LEUG),其分子链中含有环氧基团,以羰基或醛基封端;LEUG的相对分子量可调控,结晶结构可调控<sup>[13]</sup>。本文以疏水性的液体杜仲胶接枝左旋多巴胺为原料制备了生物基木材胶黏剂。一方面通过接枝反应进一步破坏分子链的对称有序性,使LEUG处于无定形结构;另一方面向LEUG分子链中引入邻苯二酚结构进一步提升黏结强度和耐水性。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

杜仲胶:工业级,湘西老爹生物技术有限公司提供,  $\bar{M}_n = 1.83 \times 10^5$ , PDI=2.87,采用溶解-沉淀法提纯后使用;水性环氧树脂(EP)(6520-WH-53A)、多胺固化剂(8545-W-52):工业级,美国汉森;石油醚、甲酸(88%)、双氧水(30%)、无水乙醇、高碘酸( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;四氢呋喃(THF):天津市富宇精细化工有限公司;左旋多巴胺:上海阿拉丁生化科技股份有限公司;过氧化二异丙苯(DCP):山东西亚化学股份有限公司。上述试剂均直接使用。

### 1.2 液体杜仲胶的制备

采用氧化法制备液体杜仲胶,以0.62LEUG为

例:向250 mL三口瓶中加入5 g环氧化杜仲胶和90 mL四氢呋喃,50 °C恒温水浴搅拌60 min至环氧化杜仲胶完全溶解,按 $[\text{C}=\text{C}]:[\text{H}_5\text{IO}_6]=1:0.03$ 的比例加入高碘酸,30 °C反应6 h,产物经甲醇沉淀、蒸馏水洗涤3~5次,室温真空干燥。经GPC测试,所得LEUG的数均分子量为 $0.62 \times 10^4$ ,命名为0.62LEUG。

### 1.3 液体杜仲胶接枝左旋多巴胺(LEUG-g-LDOPA)的制备

以正交实验中1号样品为例:实验在氮气氛围中进行,向三口瓶中加入5 g LEUG和一定量石油醚,55 °C恒温水浴搅拌至LEUG完全溶解,然后加入40 mL去离子水搅拌90 min配置稳定乳液,用2 mol/L的NaOH水溶液将乳液pH调至5~7,按摩尔比 $[\text{DOPA}]:[\text{C}-\text{O}-\text{C}]=0.38:1$ 加入LDOPA,80 °C反应6 h,产物经无水乙醇沉淀、洗涤至中性,室温真空干燥至恒量,所得接枝产物的数均分子量为 $1.13 \times 10^4$ ,命名为1.13LEUG-g-LDOPA。接枝反应示意图如图Fig.1所示。

### 1.4 测试与表征

**1.4.1 FT-IR 分析:**将样品溶解在氯仿中,溴化钾片上涂膜后采用美国ThermoFisher公司Nicoletis10型光谱仪进行分析。

**1.4.2  $^1\text{H-NMR}$  分析:**采用美国Varian公司UNITY300型核磁共振波谱仪。以 $\text{CDCl}_3$ 为溶剂,TMS为内标,频率500 MHz。环氧度计算公式如式(1)

$$E = \frac{A_{2.70}}{A_{2.70} + A_{5.12}} \quad (1)$$

式中: $A_{2.70}$ ——环氧基碳上次甲基质子共振峰的峰面积; $A_{5.12}$ ——双键碳上不饱和质子吸收峰的峰面积。

**1.4.3 GPC 分析:**取7 mg样品加入2 mL色谱级

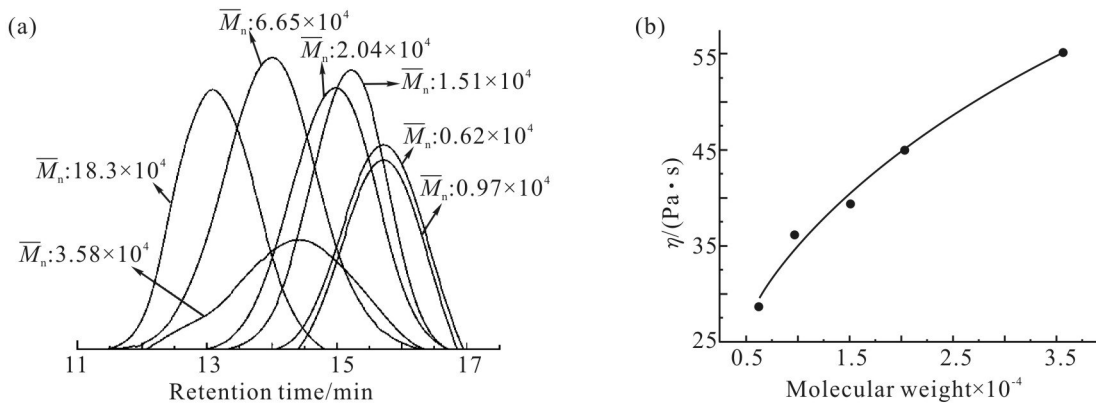


Fig. 2 (a) Molecular weight and molecular weight distribution curves and (b) viscosity-molecular weight relationships curves for LEUG

Tab. 1 Effect of periodate dosage on molecular weight and molecular weight distribution index of LEUG

Sample	$\frac{n_{H_2IO_6}}{n_{C=C}}$	$\bar{M}_n \times 10^4$	$\bar{M}_w \times 10^4$	PDI
EUG		18.3	43.8	2.87
EEUG		6.65	12.00	1.72
LEUG1	0.03	0.62	1.58	2.54
LEUG2	0.025	0.97	2.38	1.92
LEUG3	0.02	1.51	2.82	1.74
LEUG4	0.01	2.04	4.07	1.99
LEUG5	0.05	3.58	12.6	3.40

note: EEUG reaction conditions are solid content of 10%, reaction temperature of 55 °C, reaction time of 2 h. LEUG reaction conditions are solid content of 10%, reaction temperature of 30 °C, reaction time of 6 h

THF 将其完全溶解,采用美国 PL 公司生产的 PL-50 型凝胶渗透色谱仪测定样品的相对分子质量及其分布,GPC 数据用 Empower Pto 处理,测试采用聚苯乙烯作标准样品,测试流速为 1.0 mL/min,测试温度为 40 °C,参数  $k = 14.1$ ,  $\alpha = 0.707$ 。

**1.4.4 滴定分析:**通过滴定羧基含量以测定左旋多巴胺的接枝率:在 40 mL 石油醚中溶解 0.75 g LEUG-g-LDOPA,在充分溶解之后,将 0.1 mL 浓度为 10 g/L 的溴百里香酚兰指示剂滴加到溶液中,搅拌均匀之后,用 0.05 mol/L 的 KOH/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液来滴定,直到溶液变为绿色,为滴定终点。接枝率( $G$ )的计算公式为

$$G = \frac{V \cdot C}{C \cdot V + \frac{m - C \cdot V \cdot M_1}{M_2}} \quad (2)$$

式中: $C$ ——KOH/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 标准滴定溶液的浓度, mol/L;  $V$ ——试样消耗 KOH/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液的体积, L;  $m$ ——测试接枝样品的质量, g;  $M_1$ ——产物中已接枝左旋多巴胺的链节分子量,  $M_1 = 281$ ;  $M_2$ ——产物中未被接枝的链节分子量,计算公式为

$$M_2 = [68(1-E) + 84E] \times (1-G) \quad (3)$$

**1.4.5 DSC 分析:**将试样在氮气氛围中,流速 50 mL/min, 100 °C 恒温处理 5 min 以消除热历史,以 10 °C/min 的降温速率降到 -75 °C,再以同样的变温速率升温到 100 °C。按式(4)计算结晶度( $X_c$ )

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (4)$$

式中: $\Delta H_f$ ——杜仲胶的熔融焓, J/mg;  $\Delta H_f^0$ ——100%结晶的杜仲胶的熔融焓,  $\Delta H_f^0 = 125.9$  J/mg。

**1.4.6 接触角测试:**采用接触角测量仪(SDC-100)进行测定。采用液固测量模式,液体为胶黏剂胶液,

固体为桦木材试片,间隔时间为100 s。

**1.4.7 SEM 表征:**将搭接剪切后的木材结胶处切割为5 mm×5 mm的薄片。采用离子溅射镀膜仪对样品喷金(Au)15 nm(电流10 mA、时间30 s),并用导电胶带固定于样品台上。使用日本HITACHI S-570型扫描电子显微镜,在加速电压10 kV下观察结胶面及侧面的形貌。

**1.4.8 搭接剪切性能测试:**以干桦木木板为基材,按照国标GB/T 17657-2013测试LEUG和LEUG-g-LDOPA的黏结强度。每组准备5个试样。将LEUG-g-LDOPA和DCP交联剂按份数100:1.5均匀混合制备胶液,均匀涂抹在木板基材上,施胶量为0.16 g/cm<sup>3</sup>,在160 °C热压10 min后静置48 h,然后通过万能试验机测试搭接剪切强度和湿搭接剪切强度(将样品浸入63 °C水中3 h)。万能试验机以2 mm/min的速率对剪切强度进行测试,每个样品在30 s内拉断,测试结果取5个试样平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液体杜仲胶的制备及相对分子量调控

采用两步法制备液体杜仲胶。首先对杜仲胶进行环氧化。选择反应温度为55 °C,根据<sup>1</sup>H-NMR谱图计算出环氧化杜仲胶(EEUG)的环氧化度为16.66%(摩尔分数)。然后用高碘酸氧化降解环氧化杜仲胶。利用高碘酸用量调控LEUG的相对分子量。

根据Fig.2和Tab.1,通过改变高碘酸用量,制备了数均分子量范围(0.62~3.58)×10<sup>4</sup>的LEUG。LEUG的黏度较高,随着相对分子质量的增加,黏度依序增大。

### 2.2 液体杜仲胶接枝左旋多巴胺的制备

利用液体杜仲胶分子链中的环氧基团和左旋多巴胺分子上的氨基之间的开环-缩合反应制备了液体杜仲胶接枝左旋多巴胺。采用乳液工艺实施了接枝反应。LDOPA在空气氛围、碱性水溶液中极易自聚。为了抑制LDOPA的自聚,提高接枝率,接枝反应在氮气氛围中进行,同时调节反应液的pH值为5~7。选取数均分子量为0.62×10<sup>4</sup>的LEUG,采用正交实验研究了固含量、反应温度和LDOPA用量对接枝率的影响,结果如Tab.2所示。

从Tab.2中可以看出,反应温度对接枝率的影响

**Tab. 2 Orthogonal experiments for the effect of reaction conditions on grafting rate**

Sample	<i>t</i> /°C	[LDOPA]: [C—O—C]	Solid mass fraction/%	Grafting rate/% <sup>a</sup>
1	80	0.38: 1	3.7	1.82
2	80	0.62: 1	5.0	2.21
2	80	0.86: 1	7.3	1.64
4	70	0.38: 1	5.0	2.01
5	70	0.62: 1	7.3	2.59
6	70	0.86: 1	3.7	1.26
7	60	0.38: 1	7.3	1.45
8	60	0.62: 1	3.7	0.90
9	60	0.86: 1	5.0	1.08
<i>K</i> <sub>1</sub>	5.67	5.28	3.98	
<i>K</i> <sub>2</sub>	5.86	5.70	5.30	
<i>K</i> <sub>3</sub>	3.43	3.98	5.68	
<i>k</i> <sub>1</sub>	1.89	1.76	1.33	
<i>k</i> <sub>2</sub>	1.95	1.90	1.87	
<i>k</i> <sub>3</sub>	1.14	1.33	1.79	
<i>R</i>	0.81	0.57	0.56	

note: <sup>a</sup>molar fraction

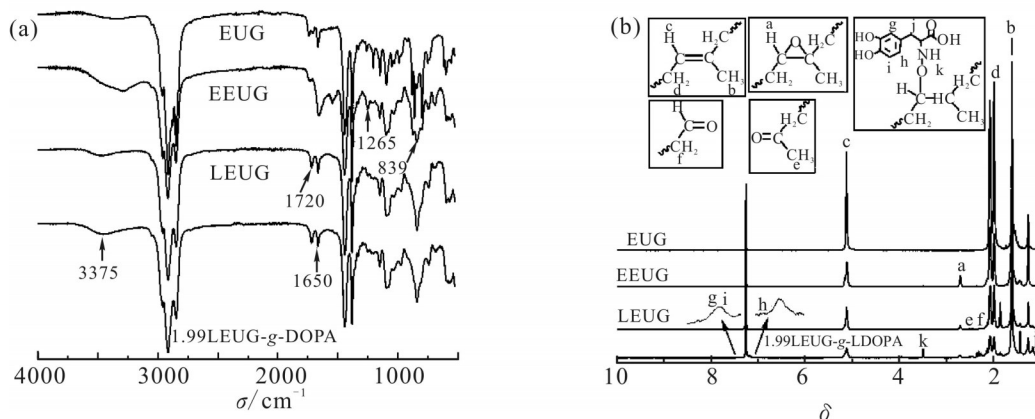


Fig. 3 (a) FT-IR and (b)  $^1\text{H-NMR}$  spectra of EUG, EEUG, LEUG and LEUG-g-LDOPA

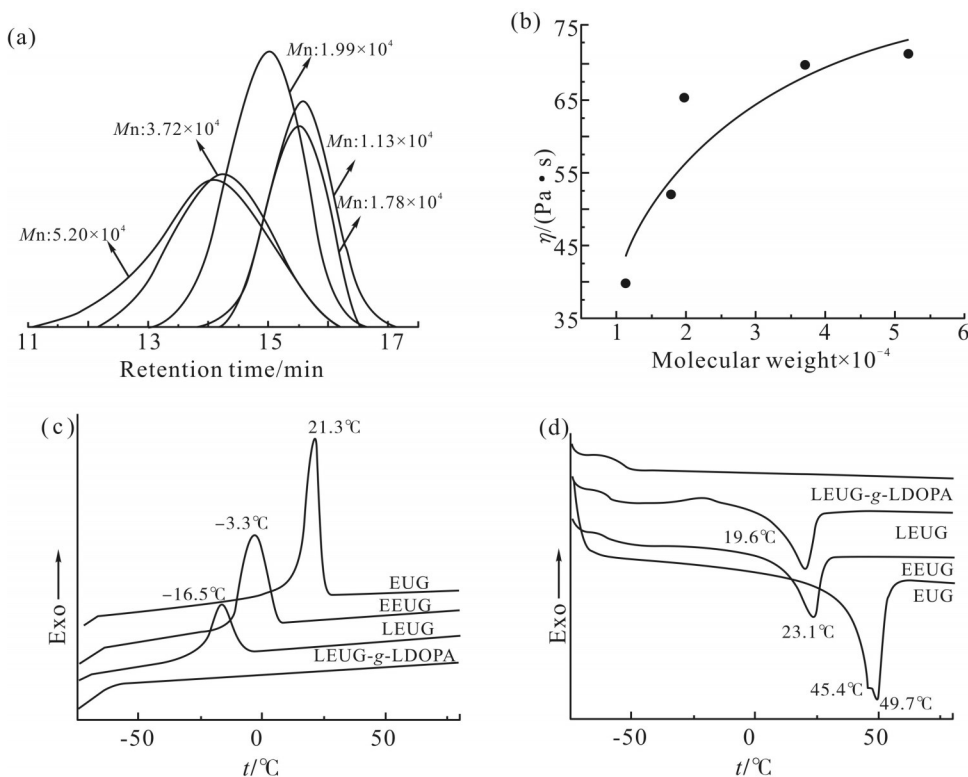


Fig. 4 (a) Molecular weight distribution curves, (b) viscosity-molecular weight relationship and DSC (c) cooling and (d) heating curves for LEUG-g-LDOPA

最为显著,其次分别是接枝单体与环氧基团摩尔比和乳液的固含量。根据 Tab.2 确定最佳接枝反应条件为:温度为  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{LDOPA}]:[\text{C-O-C}] = 0.62:1$ , 乳液固含量为  $5.0\%$  (质量分数)。采用 FT-IR 和  $^1\text{H-NMR}$  对最佳反应条件产物 LEUG-g-LDOPA 进行了分析。

根据 Fig.3(a) FT-IR 谱图,与 EUG 相比,EEUG 在  $839\text{ cm}^{-1}$  和  $1265\text{ cm}^{-1}$  处出现环氧基团 C—O—C 不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰,说明 EUG 分子链

有双键被氧化为环氧基团<sup>[14]</sup>。EUG 在  $1740\text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于  $\text{C=O}$  端基。对于 LEUG, 此峰红移至  $1720\text{ cm}^{-1}$ , 并且峰形更明显, 这应是降解反应生成了酮或醛端基导致的<sup>[13]</sup>。相比于 LEUG, LEUG-g-LDOPA 在  $3100\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  处最大吸收峰位置由  $3460\text{ cm}^{-1}$  移动至  $3430\text{ cm}^{-1}$ , 应是 LEUG 侧链  $\text{N-H}$  的引入导致的, 说明接枝反应成功进行<sup>[15]</sup>。

根据 Fig.3(b), EUG 的  $^1\text{H-NMR}$  中  $\delta 1.63$  和  $2.00$  处的峰分别归属于反式-1,4-聚异戊二烯甲基质子峰

Tab. 3 Crystallisation temperature, melting point and crystallinity of EUG, EEUG and LEUG-g-LDOPA

Sample	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$X_c/\%$
EUG	49.7	45.4	21.5	-67.8	37.5
EEUG	23.1		-3.3	-64.5	25.4
LEUG	19.6		-16.5	-62.7	17.9
LEUG-g-LDOPA				-59.6	

和与双键相邻的亚甲基的质子峰。 $\delta 5.12$  归属于反式-1,4-聚异戊二烯结构单元中双键碳上次甲基的质子峰。在EEUG的谱图中, $\delta 2.70$ 处出现1个新的弱吸收峰,归属于环氧基质子吸收峰<sup>[14]</sup>。在LEUG的谱图中, $\delta 2.25$ 处出现了与酮基相连的亚甲基质子共振峰, $\delta 2.13$ 处出现与酮端基相连的甲基质子共振峰<sup>[13]</sup>。在LEUG-g-LDOPA谱图中, $\delta 3.52$ 处出现了1个新峰,归属于氨基吡啶分子上的氨基; $\delta 7.17$ 和 $7.46$ 处出现了新峰,归属于LEUG-g-LDOPA中苯环上的邻位和对位氢<sup>[16]</sup>,说明液体杜仲胶接枝左旋多巴胺成功制备。按照最佳反应条件实施接枝实验,得到产物接枝率为5.38%(摩尔分数)。

进一步采用GPC、DSC和黏度计对LEUG-g-LDOPA性能进行了分析。

如图4(a)所示,接枝LDOPA后,LEUG-g-LDOPA的相对分子质量比LEUG有所升高,分子量分布曲线变宽,这应该与LDOPA的接枝或发生支化副反应有关<sup>[17]</sup>。随着相对分子质量的增加,LEUG-g-LDOPA的黏度有所增大(Fig.4(b))。对于同种聚合物来说,相对分子质量越高,分子链之间相互作用更大,阻碍流动,从而导致黏度增加。

采用DSC对EUG,EEUG,LEUG和LEUG-g-LDOPA样品进行了熔融-结晶热行为分析。从Fig.4(c)可以看出,在降温过程中,EUG在 $21.5^{\circ}\text{C}$ 出现1个尖锐的结晶峰,EEUG结晶放热峰大幅度向低温方向移动,结晶速率最大温度为 $-3.3^{\circ}\text{C}$ ,且峰型变宽,峰强减弱。表明环氧化反应破坏了EUG分子链的对称性和有序性,导致其结晶能力下降。LEUG结晶放热峰进一步向低温方向移动,结晶速率最大温度 $-16.5^{\circ}\text{C}$ ,且峰型进一步弥散。LEUG-g-LDOPA的结晶峰完全消失,表明接枝反应进一步地破坏了EUG分子链的对称性和规整性,导致其结晶能力完

全消失。在二次升温过程中,EUG出现2个熔融吸热峰, $49.7^{\circ}\text{C}$ 为 $\alpha$ -晶型的熔融峰, $45.4^{\circ}\text{C}$ 为 $\beta$ -晶型的熔融峰,随着环氧化和接枝反应的进行, $\alpha$ -晶型的熔融峰消失, $\beta$ -晶型的熔融峰向低温方向移动<sup>[18]</sup>。EEUG熔融峰为 $23.1^{\circ}\text{C}$ ,LEUG熔融峰为 $19.6^{\circ}\text{C}$ ,LEUG-g-LDOPA未出现熔融峰。DSC曲线说明LEUG-g-LDOPA完全失去结晶能力,为无定形结构。

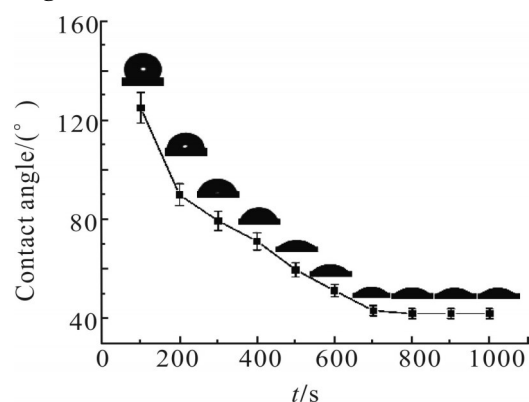


Fig. 5 Curve of adhesive-wood contact angle versus time

### 2.3 LEUG-g-LDOPA对木材表面的润湿性

选择数均分子量为 $1.99 \times 10^4$ 的LEUG-g-LDOPA,测试了1.99LEUG-g-LDOPA对基材桦木的润湿性。Fig.5为胶黏剂与木材接触角随时间变化曲线。随着时间延长,胶黏剂液滴与木材表面的接触角呈现不断下降的趋势,在700 s时基本达到平衡,此时接触角为 $40.4^{\circ}$ 。当液滴接触到木板表面时,液体分子与木板表面和周围空气分子之间会发生相互作用,从而产生表面自由能。初始时,木板-空气之间的表面自由能小于胶液-木板与空气-胶液的表面自由能之和,这就使得接触角不断减小,液滴与固体表面之间的表面自由能也会减小。然而,随着接触角的减小,气液之间的表面自由能的减小速率逐渐降低。当液滴、固体表面和周围气体之间的关系满足杨氏方程时,液滴将达到一个稳定的状态。因为

平衡接触角为 $40.4^\circ$ ,故认为1.99LEUG-g-LDOPA胶液可润湿木材表面。

#### 2.4 LEUG-g-LDOPA对木材的黏结性能

采用搭接剪切试验对比了水性环氧树脂、LEUG和LEUG-g-LDOPA对木材的黏结强度。

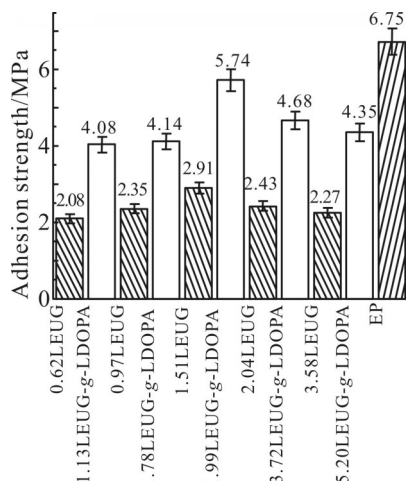


Fig. 6 Lap shear strength for LEUG, LEUG-g-LDOPA and EP

试验中黏结体系的破坏均为胶层破坏。根据Fig.6, LEUG的搭接剪切强度平均值分别为2.08 MPa, 2.35 MPa, 2.91 MPa, 2.43 MPa和2.27 MPa。随着相对分子质量的增加, 搭接剪切强度出现最大值, 1.51LEUG的搭接剪切强度最高, 为2.91 MPa。LEUG的搭接剪切强度与木质素、单宁和纤维素等生物基木材胶黏剂在干基木材上的黏结强度相当<sup>[9]</sup>, 黏结强度满足国标GB/T 17657-2013的要求。随着相对分子质量增加, LEUG的分子链长度增加, 分子间相互作用增强, 导致LEUG内聚强度增加。但当相对分子质量超过一定程度时, LEUG的黏度过大, 对基材的润湿性变差, 导致黏结强度下降。在相对分子质量为 $1.51 \times 10^4$ 时, LEUG的内聚强度和润湿性能达到动态平衡, 因此表现出最高的黏结强度。LEUG-g-LDOPA的搭接剪切强度平均值分别为4.05 MPa, 4.14 MPa, 5.74 MPa, 4.68 MPa和4.35 MPa, 数均分子量在 $1.99 \times 10^4$ 的体系搭接剪切强度达到最大值, 强度为5.74 MPa, 比LEUG搭接剪切强度提高了97%, 搭接剪切强度与市售的水性环氧树脂性能相当。

根据Fig.7, 1.51LEUG的湿搭接剪切强度为1.03 MPa, 市售水性环氧树脂的为2.05 MPa,

1.99LEUG-g-LDOPA的则为3.14 MPa。接枝LDOPA后的湿态搭接剪切强度明显提升, 耐水性能优于市售的水性环氧树脂。LEUG-g-LDOPA良好的耐水性主要来自于LEUG的疏水性, LEUG-g-LDOPA分子中的官能团与木材表面羟基的强化学作用也利于耐水性的提升。

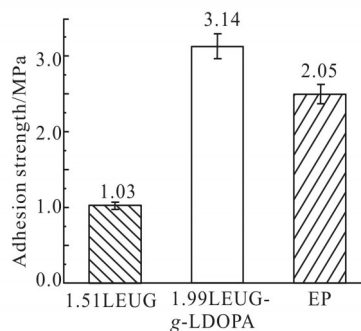


Fig. 7 Wet lap shear strength for 1.51LEUG, 1.99LEUG-g-LDOPA and EP

为了进一步研究黏附机制, 采用SEM观察了1.99LEUG-g-LDOPA搭接剪切试验后样品的表面。天然木材表面粗糙多孔, 由丰富的导管和纤维官腔组成(Fig.8(a, b))。木材侧面可见纤维、导管和空洞结构(Fig.8(c))。搭接剪切试验样品表面照片表明, 尽管木材本身的导管和纤维细胞结构仍然可见, 但木材表面完整覆盖了致密、均匀且连续的胶层(Fig.8(d, e)), 说明LEUG-g-LDOPA胶黏剂对木材基材具有优异的润湿性能和成膜性<sup>[9]</sup>。搭接剪切试验样品侧面照片表明, 导管中的纹孔或孔隙被LEUG-g-LDOPA填充, 胶黏剂渗入木材内部纤维和导管腔中形成胶钉互锁结构, 将2块木材紧密地粘在一起(Fig.8(f))。根据Fig.8(e, f)还可以看出, 搭接剪切试验断裂后基材表面覆盖着胶层, 胶钉互锁结构断裂, 为内聚破坏, 说明界面黏结强度大于LEUG-g-LDOPA本身的内聚强度。

综上, LEUG-g-LDOPA胶黏剂对木材的强黏结机制如图9所示。第一, LEUG的柔性对称链结构导致其玻璃化转变温度低, 室温时LEUG的分子链具有较强运动能力强, 分子链之间易缠结, 因此LEUG的内聚能高。第二, LEUG分子链上含有环氧基团、醛基和羰基等极性基团, 木材表面含有大量的羟基, 二者之间强的相互作用使得LEUG更好地润湿木材表面。第三, 木材表面羟基可与LEUG

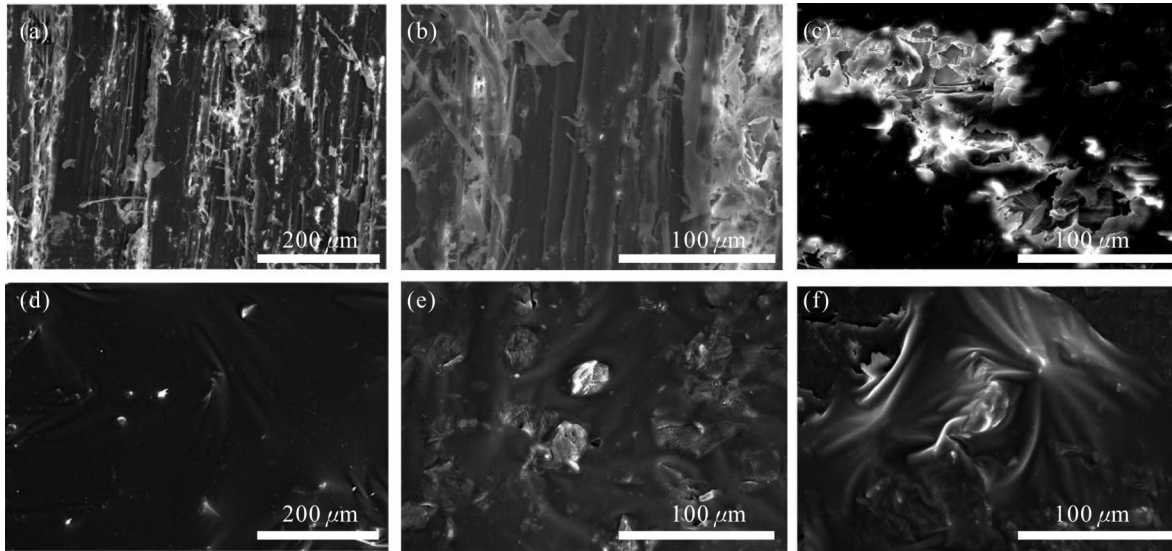


Fig. 8 SEM images of (a) wood surface at 200× magnification, (b) wood surface at 500× magnification, (c) wood side at 500× magnification, (d) wood surface at 200× magnification after lap shear test, (e) wood surface at 500× magnification after lap shear test and (f) wood side at 500× magnification after lap shear test

的环氧、醛基和羰基发生缩合反应,形成共价键;还可以与木材表面的水分子形成氢键或相互作用力,增强 LEUG 的物理吸附能力。第四,LEUG 接枝 LDOPA 侧链含有邻苯二酚基团,可以与木材表面形成双齿氢键,这些键比单齿键具有更强的结合力和更长的寿命,还可以取代木材表面预吸附的水分子形成氢键<sup>[20,21]</sup>。

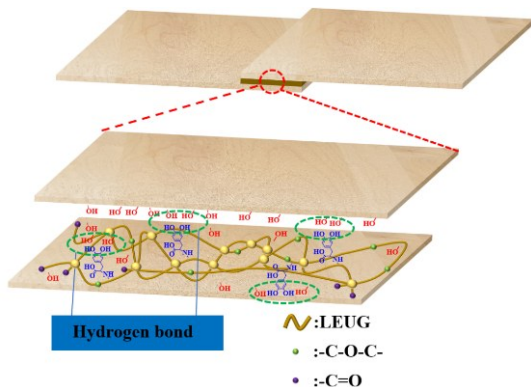


Fig. 9 Schematic diagram of LEUG-g-LDOPA adhesion mechanism

### 3 结论

本文将含有邻苯二酚基团的 LDOPA 引入到 LEUG 分子链侧链制备了 LEUG-g-LDOPA。以 DCP 为交联剂,研究了 LEUG 和 LEUG-g-LDOPA 与木材的黏结强度和耐水性,并与水性环氧树脂胶黏剂进行了对比,提出了 LEUG-g-LDOPA 黏附机理。结论如下。

(1)随相对分子质量增加,LEUG 胶黏剂对木材的搭接剪切强度先增后降,在数均分子量为  $1.51 \times 10^4$  时,搭接剪切强度出现最大值 2.91 MPa。LEUG 与木质素、单宁和纤维素等生物基木材胶黏剂的黏结强度相当,满足国标 GB/T 17657-2013 的要求。

(2)LEUG-g-LDOPA 搭接剪切强最高可达 5.74 MPa,比 LEUG 提高了 97%,黏结强度与市售的水性环氧树脂相当。从耐水性上看,1.99LEUG-g-LDOPA 湿态搭接剪切强度为 3.14 MPa,高于 LEUG 和水性环氧树脂的湿态搭接剪切强度。

(3)LEUG-g-LDOPA 对木材的强黏附性与 LEUG 柔性链结构、主链上的极性基团和侧链邻苯二酚结构的 LDOPA 的存在有关;良好的耐水性主要来源于 LEUG 的疏水性和 LEUG-g-LDOPA 与木材表面的化学作用。

#### 参考文献:

- [1] Westerman C R, McGill B C, Wilker J J. Sustainably sourced components to generate high-strength adhesives[J]. *Nature*, 2023, 621: 307.
- [2] Chandan K, William L. An overview of bio-adhesives for engineered wood products[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2022, 118: 103187.
- [3] Silverman H, Roberto F F. Understanding marine mussel adhesion [J]. *Marine Biotechnology*, 2007, 9: 661-681.



- [4] Sedó J, Saiz-Poseu J, Busqué F, *et al.* Catechol-based biomimetic functional materials[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 653-701.
- [5] Jenkins C L, Siebert H M, Wilker J J. Integrating mussel chemistry into a bio-based polymer to create degradable adhesives [J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 561-568.
- [6] Wu Y, Du G, Yang H, *et al.* An environmentally friendly bio-based wood adhesive prepared via a green and mild method inspired by insect cuticle[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 671: 131722.
- [7] Bandara N, Zeng H B, Wu J P. Marine mussel adhesion: biochemistry, mechanisms, and biomimetics[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2013, 27: 2139-2162.
- [8] Thuraisingam J, Mishra P, Gupta A, *et al.* Novel natural rubber latex/lignin-based bio-adhesive: synthesis and its application on medium density fiber-board[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2019, 28: 1-8.
- [9] Lu X Y, Zhang Y C, Chen Q H, *et al.* Natural cardanol modified liquid polyisoprene rubber and its surface adhesion performance [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 36: 106625.
- [10] Radabutra S, Khemthong P, Saengsuwan S, *et al.* Preparation and characterization of wood-to-wood bonding adhesive by glycidyl methacrylate grafting natural rubber[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2022, 114: 103093.
- [11] Thuraisingam J, Mishra P, Gupta A, *et al.* Novel natural rubber latex/lignin-based bio-adhesive: synthesis and its application on medium density fiber-board[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2019, 20: 283-290.
- [12] Li H Y, Kang H J, Zhang W, *et al.* Physicochemical properties of modified soybean- flour adhesives enhanced by carboxylated styrene- butadiene rubber latex[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2016, 66: 59-64.
- [13] 杨凤, 胡世睿, 魏佳煜, 等. 液体杜仲胶的制备[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(9): 32-39.
- Yang F, Hu S R, Wei J Y, *et al.* Preparation of liquid *Eucommia ulmoides* gum[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(9): 32-39.
- [14] 杨凤, 王芳, 方庆红, 等. 乳液法环氧化改性天然杜仲胶[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(5): 56-61.
- Yang F, Wang F, Fang Q H, *et al.* Epoxidation modification of natural *Eucommia ulmoides* gum via emulsion method[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(5): 56-61.
- [15] Michalicha A, Roguska A, Przekora A, *et al.* Poly(levodopa)-modified  $\beta$ - glucan as a candidate for wound dressings[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 272: 118485.
- [16] He M R, Sun Y L, Tan X L, *et al.* Bioinspired oil- soluble polymers based on catecholamine chemistry for reduced friction [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138: 50472.
- [17] 肖少良. 仿生胶黏剂的研制及在人造板胶结与涂饰的应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2020.
- Xiao S L. Development of bionic adhesive and its application in bonding and coating of artificial boards [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2020.
- [18] 杨凤, 周金琳, 王文远, 等. 基于杜仲胶的自修复弹性体的结构设计及合成[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(12): 113-120.
- Yang F, Zhou J L, Wang W Y, *et al.* Structural design and synthesis of self- healing elastomers based on *Eucommia ulmoides* gum[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(12): 113-120.
- [19] Antov P, Savov V, Neykov N. Sustainable bio-based adhesives for eco-friendly wood composites a review[J]. *Wood Research*, 2020, 65: 51-62.
- [20] Kan Y J, Wei Z Y, Tan Q Y, *et al.* Inter- and intramolecular adhesion mechanisms of mussel foot proteins[J]. *Science China Technological Sciences*, 2020, 63: 1-13.
- [21] Mian S A, Yang L M, Saha L C, *et al.* A fundamental understanding of catechol and water adsorption on a hydrophilic silica surface: exploring the underwater adhesion mechanism of mussels on an atomic scale[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2024, 40: 2567-2578.

## Preparation and Properties of High Strength Bio-Based Eucommia Ulmoides Gum Wood Adhesive

Xinyuan Wang<sup>1,2</sup>, Yiqi Huang<sup>1,2</sup>, Jinghao Ouyang<sup>1,2</sup>, Tingting Wu<sup>1,2</sup>, Qinghong Fang<sup>1,2</sup>, Long Li<sup>1,2</sup>, Feng Yang<sup>1,2</sup>  
(1. College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Key Laboratory for Rubber Elastomer of Liaoning, Shenyang 110142, China)

**ABSTRACT:** Liquid *Eucommia ulmoides* gum (LEUG) with different molecular weight were synthesized, and through the reaction between the amino groups of levodopa (LDOPA) and epoxy groups on the LEUG molecular chains, levodopa-grafted liquid *Eucommia ulmoides* gum (LEUG-g-LDOPA) was prepared by emulsion process. The bond strength and water-resistance of LEUG and LEUG-g-LDOPA as wood adhesive were investigated and compared with commercially water-based epoxy adhesives. The structure and properties of LEUG-g-LDOPA were analyzed by nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy (<sup>1</sup>H-NMR), gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC) and rotational viscosity meter. The adhesive properties of LEUG and LEUG-g-LDOPA to wood were investigated by lap shear test. The results show that with the increase of molecular weight, the lap shear strength of LEUG adhesive on wood increases and then decreases, and the maximum lap shear strength is 2.91 MPa at  $\bar{M}_n = 1.51 \times 10^4$ . The lap shear strength of LEUG-g-LDOPA is up to 5.74 MPa, which is 97% higher than that of LEUG, and the adhesive strength is comparable with that of water-based epoxy resin adhesive. In terms of water resistance, the wet lap shear strength of 1.99LEUG-g-LDOPA is 3.14 MPa, which is higher than that of LEUG and water-based epoxy resin. The strong adhesion of LEUG-g-LDOPA to the wood is related to the presence of the flexible chain structure of LEUG, polar groups on the main chain and catechol-structured LDOPA pendent groups. The good water-resistance mainly comes from the hydrophobicity of LEUG and strong chemical interaction between LEUG-g-LDOPA and wood surface.

**Keywords:** liquid *Eucommia ulmoides* gum; levodopa; grafting; bio-based wood adhesives; water-resistance