

耐水性大豆基木材胶粘剂两步法工艺研究^{*}

刘玉环¹ 蒋启海¹ 阮榕生² 罗爱香¹ 刘成梅¹ 涂宗财¹ 林向阳¹

(1. 南昌大学中德食品工程中心, 江西南昌 330047; 2. 食品科学教育部重点实验室, 江西南昌 330047)

摘要 利用天然高分子聚合物开发无甲醛木材胶粘剂是人类社会发展的必然选择。在国际上, 利用低温豆粕制备生物质基木材胶粘剂具有相当长的历史。但是在传统豆胶制备方法中, 碱等变性剂用量高达豆粕干重的 6%~7% 或更高, 外加 4% 左右的石灰乳。豆胶中残碱对大豆蛋白的水解破坏难以得到控制, 因此传统豆胶都不属于耐水胶粘剂。在本研究中, 采用低碱量低液比高强度变性和均质处理两段进行的工艺技术解决了这一矛盾。得到了制备符合国标 II 类(耐热水)的大豆基木材胶粘剂的主要工艺参数并通过验证试验加以确定。最后把新法豆胶优化工艺与两个典型的传统豆胶制作配方做了比较。这种豆胶制备新工艺具有国际先进水平。

关键词 液比; 尿素; 烧碱; 邻苯二酚; 豆胶黏度; 胶合强度

中图分类号 TS214.2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-9841(2006)03-0259-06

利用低温豆粕制备生物质基木材胶粘剂具有相当长的历史^[1, 2]。1990 年代以来在世界范围内石油供求关系紧张化, 以及合成树脂胶粘剂中存在大量有毒挥发性成分甲醛等对消费者的健康造成严重危害, 又使人们对蛋白胶的改性和应用研究产生新的兴趣^[3]。

在大豆球蛋白分子中, 很多憎水区被包围在亲水区中, 结构致密, 以至很多极性区是无效的。只有当 $\text{pH} > 12$ 时, 大豆蛋白分子的肽链才能充分展开, 其反应性基团和极性基团充分暴露, 表现为黏性显著提高。而大豆蛋白胶粘剂黏度 $> 50\,000\text{ mPa} \cdot \text{s}$, 是一般木材层压操作需要^[4]。传统大豆蛋白胶配方中, 由于采用高达 3 倍的大液比变性剂, NaOH 用量一般要达到豆粉重量的 6%~7%, 外加相当于豆粉重量 4% 的熟石灰, 才能达到足够的碱变性强度。过高的碱量可以造成蛋白质碱性水解, 使胶结强度和耐水性大幅下降, 并不可避免地使木材变色或“烧伤”^[1, 4, 5, 6, 7, 8]。

用脲、胍对大豆蛋白改性制作的胶粘剂比用碱改性的胶粘剂具有更强的耐水性。按传统的豆胶生产工艺, 一般脲浓度要达到 1.5~1.8 M/L, 或添加的脲相当于豆粉重量的 27% 左右, 才能得到一定的变性效果^[9]。但太高的脲添加量会使胶粘剂的抗剪

强度下降^[1, 10]。

在本研究中, 为了实现既能满足豆胶变性需要的高碱强度, 又能有效控制残碱对大豆蛋白的碱性水解破坏, 使用了豆粕变性与均质处理两步进行的新工艺。用二次回归正交试验设计法^[11]研究了液比、尿素、烧碱、邻苯二酚等四个关键因素对低温豆粕中大豆球蛋白解聚作用以及对豆胶耐水性胶合强度^[12]的影响。试图获得变性充分(黏度高)、蛋白水解得到有效控制的大豆蛋白胶制备工艺。

邻苯二酚在天然树脂中常被用做抗氧化剂和阻聚剂^[13]。为了延缓豆胶的凝胶化倾向, 向豆胶添加了少量的邻苯二酚。

1 材料与方法

1.1 供试原料

采用江苏省张家港金港镇东海粮油工业(张家港)有限公司生产的四海牌(符合 GB/T 19541)转基因大豆去皮豆粕, 其主要成分如表 1。

1.2 化学试剂

烧碱(AR) 尿素(AR) 邻苯二酚(AR) 氧化钙(CP)。

^{*} 收稿日期: 2005-12-21

基金项目: 科技部农业科技成果转化项目(03EFN217200343); 黄化陈米、稻秆麦秆等生物质转化无甲醛木材胶粘剂中试。

作者简介: 刘玉环(1963-), 男, 副研究员, 在职博士。研究方向: 食品(含生物质)资源开发利用研究。Tel: 0791-8317701, E-mail:

nhgsyvspzdmj@yahoo.com.cn

表 1 供试低温豆粕化学组成

Table 1 The chemical compositions of low temperature soy flour

成分 Components	含量/% Content
水分 Water	6.44
灰分 Ash	5.88
粗蛋白 Crude	46
油脂 Lipids	1.6
碳水化合物 Carbohydrate	35.6

1.3 豆胶的制备工艺

两步法豆胶制备工艺的特点是首先以相当于传统工艺用碱的半量与部分脲，配合相当于豆粕(40目)1.25~1.5 倍的低液比得到高变性剂强度的变性效果，随即在均质处理阶段用余量的水稀释残碱，抑制大豆蛋白的碱性降解。用胶体磨将混合物研磨完成整个加工过程。

1.4 胶合板的制备工艺

将厚度为 1.2mm 的杨木单板裁割为 26.5×26.5cm，按每平方厘米上大豆蛋白 2.5mg 的量手工上胶(单面)。在平板硫化机热板温度 120±3℃，柱塞压强 0.25MPa 下，按每 mm 目标厚度热压 1min 的热压条件压制杨木三合板，在室温下养护 48h 后供胶合强度测定。

1.5 黏度测定

测定前 12h 将样品置于室温被控制在 25℃条件的实验室中，再将供试胶样装满直径 5CM、高度 17.5CM 的特制高脚烧杯中，置于旋涡混匀器上震荡除气 5min 后，采用 NDJ-8S 数字显示黏度计直接测试胶样的黏度，每个样品测定 5 次，取平均值。

1.6 胶合强度测定

按国标测定 GB 9846.12 胶合板 胶合强度的测定中关于 II 类板的测定方法进行：将试件按要求裁割后，浸泡在 63±3℃的水中 3h，浸泡试件时应将全部试件浸入水中并加盖，取出后在室温下放置 10min，用万能力学测定仪测定胶合强度。

1.7 试验设计

1.7.1 四因素二次回归正交试验设计

试验采用二次回归正交试验设计，试验因素包括变性剂中蒸馏水与豆粕干物的重量比(以下简称液比，liquor ratio)、尿素与豆粕干物的重量比(以下简称脲，urea)、NaOH 与豆粕干物的重量比(以下简称碱，alkali)、和成品豆胶中所含邻苯二酚与水的重量比(以下简称邻苯二酚，catechol)。

1.7.2 验证试验设计

为了验证从四因素二次回归正交试验的回归方程预测的耐水性豆胶制备工艺参数优化方案的可行性，变换液比、碱量、脲的用量但固定邻苯二酚的水平。设计了一个四处理 10 重复的试验。

1.7.3 两步法制胶与传统制胶方法的对比试验设计

传统制胶方案 1：过 120 目的豆粕细粉 100g，分多次加入 300ml 的含有 7gNaOH 的变性剂中，在 50±5℃下搅拌分散 40min。2：过 120 目的豆粕细粉 100g，分多次加入 300ml 的含有 7gNaOH 和 6gCa(OH)₂ 的变性剂中，在 50±5℃下搅拌分散 40min。

新法制胶方案：往过 40 目的豆粕粉 100g 中，加入含有 2.7gNaOH 和 10g 尿素的变性溶液 125g，充分混合，室温静置扩散 12h 后，补充水分 175g，再过胶体磨和均质机。

1.8 数据分析

采用统计软件 SAS9.0 Matlab 6.5.1 和 Origin 5.0 对试验结果进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

试验结果如表 2 所示。

2.2 数据分析

2.2.1 对豆胶黏度回归分析

借助 SAS9.0 数据处理软件对豆胶黏度试验结果进行统计分析，剔除 t 值小于 t0.05 的回归参数后，得到豆胶黏度与各大豆蛋白变性剂之间的如下四元二次回归方程：

$$Y = -22.521310 - 111.196X_1 + 32.2198X_2 + 599.8533X_3 + 37.9116X_4 + 108.862461X_1 \times X_1 - 60.4645775X_2 \times X_1 + 112.6474X_2 \times X_2 - 130.6720035X_3 \times X_1 + 26.295508X_3 \times X_2 + 523.6867095X_3 \times X_3 + 27.907094X_4 \times X_1 + 24.472894X_4 \times X_2 + 34.4132695X_4 \times X_3 + 63.1995595X_4 \times X_4 \dots\dots\dots (1)$$

回归方程(1) 方差 F_回 = 40.85 > F_{0.001}，决定系数为 R² = 0.9828，表明此二次回归方程的拟合度较高。其中线性回归方差 = 104.00 > F_{0.001}；二次项回归方差 = 33.65 > F_{0.001}；交互项回归方差 = 3.54 > F_{0.05}；各大豆蛋白变性剂对豆胶黏度影响大小的趋势是：x₃ >> x₁ > x₂ > x₄，见表 4，对豆胶黏度

表 2 大豆蛋白变性剂等对豆胶黏度及耐水胶合强度的影响试验结果

Table 2 The experimental results of denaturants effect on the viscosity and shear strength of soy adhesive

试验处理 Treatment	液比 LR	脲 Urea	碱 Alkli	邻苯二酚 Catrchol	黏度 Pa·S Viscosity Pa·s	耐水胶合强度 MPa Shear strength /MPa
1	1.78	0.105	0.0271	2.43×10^{-3}	1228	1.409
2	1.78	0.105	0.0271	8.72×10^{-4}	902	1.148
3	1.78	0.105	0.0129	2.43×10^{-3}	212	1.248
4	1.78	0.105	0.0129	8.72×10^{-4}	202	0.812
5	1.78	0.03475	0.0271	2.43×10^{-3}	1288	1.139
6	1.78	0.03475	0.0271	8.72×10^{-4}	1112	1.033
7	1.78	0.03475	0.0129	2.43×10^{-3}	184	1.176
8	1.78	0.03475	0.0129	8.72×10^{-4}	121	0.452
9	0.72	0.105	0.0271	2.43×10^{-3}	1973	1.309
10	0.72	0.105	0.0271	8.72×10^{-4}	1763	1.173
11	0.72	0.105	0.0129	2.43×10^{-3}	191	1.224
12	0.72	0.105	0.0129	8.72×10^{-4}	191	0.648
13	0.72	0.03475	0.0271	2.43×10^{-3}	1426	0.927
14	0.72	0.03475	0.0271	8.72×10^{-4}	1510	1.221
15	0.72	0.03475	0.0129	2.43×10^{-3}	191	1.624
16	0.72	0.03475	0.0129	8.72×10^{-4}	190	1.191
17	2	0.07	0.02	1.65×10^{-3}	168	1.218
18	0.5	0.07	0.02	1.65×10^{-3}	191	0.836
19	1.25	0.12	0.02	1.65×10^{-3}	184	0.970
20	1.25	0.02	0.02	1.65×10^{-3}	191	0.945
21	1.25	0.07	0.03	1.65×10^{-3}	1827	1.054
22	1.25	0.07	0.01	1.65×10^{-3}	191	0.973
23	1.25	0.07	0.02	2.75×10^{-3}	109	1.024
24	1.25	0.07	0.02	5.50×10^{-4}	67	0.370
25	1.25	0.07	0.02	1.65×10^{-3}	40	0.739

注: 每个处理重复 3 次, 每个样品测定 5 次, 表中数值系平均值。
Annotation: every treatment repeated three times and every sample was determined five times, the numerical values were the averages.

影响最大的是碱的用量(x_3), 其次是液比(x_1)。后 苯二酚(x_4)独立的作用相对较小。但两者在复合变
者通改变变性剂等的强度发挥作用。尿素(x_2)和邻 性剂中可以和和其它因素发生一定的交互作用, 见表 4。

表 3 大豆蛋白变性剂等因素对豆胶黏度影响的趋势

Table 3 The consequence of denaturants' effectiveness on the viscosity of soy adhesive

因素 Factor	自由度 DF	平方和 Squares	均方 Mean square	方差 F value	显著性分析 Pr> F	代号 Label
X_1	5	686014	137203	7.57	0.0035	液比
X_2	5	198347	39669	2.19	0.1365	尿素
X_3	5	9754575	1950915	107.71	< .0001	碱
X_4	5	102308	20462	1.13	0.4050	邻苯二酚

在试验条件下, 回归分析结果还给出了豆胶黏度的最高预测值 1912.4Pa·S, 此点的因素组合为 $X_1:X_2:X_3:X_4=-0.2302:0.0660:1.3869:0.0586$ (编码值)或 $1.13:0.072:0.0298:1.70\times 10^{-3}$ (实际值), 其与组合为 $X_1:X_2:X_3:X_4=0:0:1.414:0$ (编码值)或 $1.25:0.07:0.03:1.65\times 10^{-3}$ (实际值)的试

验处理的黏度值 1827Pa·S 接近, 方程预测效果良好, 见表 3。

2.2.2 对豆胶黏度的响应面分析

如图 1 所示, 为了客观观察复合大豆球蛋白变性剂中, 液比及碱量对豆胶变性效果的影响及二者的相互作用, 固定脲为 0 水平, 邻苯二酚为 0 水平,

则回归方程(1)可整理为: $Y = -22.521310 - 111.196X_1 + 599.8533X_3 + 108.862461X_1 \times X_1 - 130.6720035X_3 \times X_1 + 523.6867095X_3 \times X_3 - \dots$ (2)

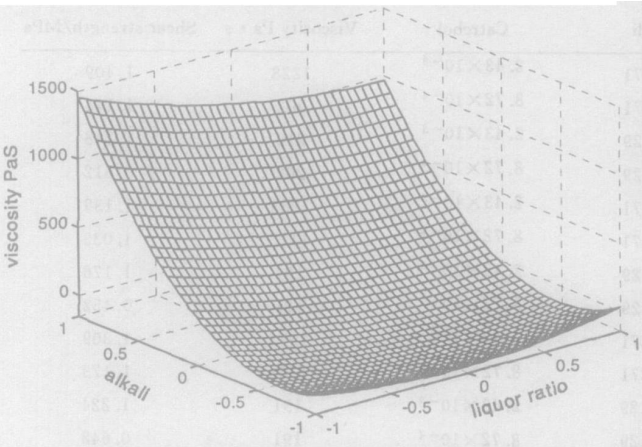
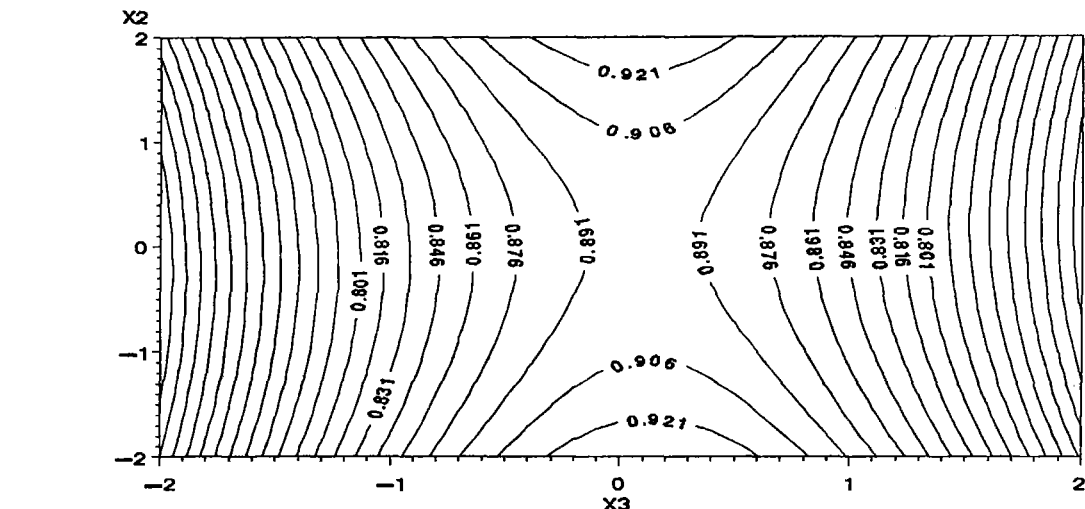


图1 液比及碱量对豆胶变性效果的影响
Fig 1 The effect of alkali and liquor ratio on the viscosity of soy adhesive

通过用 Matlab 6.5.1 软件所做的响应面分析粗略说明, 当液比编码值为 0 时, 要获得有足够的黏度 ($>1000\text{Pa} \cdot \text{S}$) 的豆胶, 碱的编码值应在 1 以上, 即碱的用量与豆粕干重的比值为 0.0271 以上。

表4 变性剂组分对豆胶耐水性胶合强度的影响

Table 4 The effect of denaturants on the hot water resistant shearing strength						
因素 Factor	自由度 DF	平方和 Squares	均方 Mean square	方差 F value	显著性分析 Pr> F	代号 Label
X_1	5	0.062328	0.012466	7.31	0.0040	液比
X_2	5	0.078949	0.015790	26	0.0016	尿素
X_3	5	0.245125	0.049025	28.75	<0.0001	碱
X_4	5	0.023469	0.004694	2.75	0.0812	邻苯二酚



在因素编码值为(0~1)的范围内, 回归方程给出了一个的最大耐水性胶合强度为 1.002, 低于试验实际测到的数据。其对应的液比为 1.42; 脲用量为豆粕干重的 0.115261 倍; 碱用量为豆粕干重的 0.0225倍; 邻苯二酚为豆胶所含水分的 1.95×10^{-3} 倍。从实际试验中知道, 当碱用量为 0.02 时, 豆胶黏度偏低, 与板材表面的亲和力偏弱, 因此有必要通过等值线法在更大的范围内进行工艺参数筛选。

2.2.4 制备耐水性豆胶的工艺参数分析

比较可行的工艺参数是液比(X_1)编码值为 0, 而邻苯二酚(X_4)的作用较小因此将其固定为中间值, 编码值取 0。所以, 回归方程(3)整理为 $Y=0.894379+0.01236X_3+0.009778X_2\times X_2-0.002826X_3\times X_2-0.06153X_3\times X_3$ (4)

用 SAS9.0 软件求出方程(4)胶合强度的等值线图, 以便对碱(X_3)和脲(X_2)的配比进行分析和

优化。

从等值线图(图 2)可以发现, 在变性剂液比为 1.25; 邻苯二酚取中间值时, 满足大豆胶粘剂耐水性胶合强度(0.7MPa)要求的碱的用量范围较宽。为了确保所生产的豆胶具有足够的黏度, 碱的用量可取编码值为 1.0, 即碱(NaOH 与豆粕的干重比)为 0.027。在复合变性剂中, 脲的作用比较复杂, 但是当碱的用量确定为编码值 1.0 时, 脲的适宜用量也出现在编码值为 0, 即脲与豆粕的重量比为 0.07 的水平。因此初步得到的耐水性豆胶制备优化工艺参数为液比 1.25, 脲与豆粕的重量比为 0.07, NaOH 与豆粕的干重比为 0.027, 成品豆胶中所含邻苯二酚与水分的重量比为 1.65×10^{-3} 。

2.2.5 制备耐水性豆胶的工艺参数验证试验

为了验证上述得到耐水性豆胶制备的优化工艺参数, 设计了四个不同的处理, 见表 5。

表 5 不同豆胶制备工艺参数对豆胶胶合板耐水性胶合强度的影响

Table 5 Shifting of processing parameter influence on the hot water resistant shearing strength

处理 Treatment	1	2	3	4
液比 LR	1.25	1.25	3.0	1.25
脲 Urea	0.1153	0.07	0.07	0.07
碱 Alkali	0.0225	0.054	0.027	0.027
邻苯二酚 Catrehol	1.65×10^{-3}	1.65×10^{-3}	1.65×10^{-3}	1.65×10^{-3}
豆胶黏度/Pa·S Viscosity /Pas	213	1995	151	1716
平均胶合强度*/MPa(N=10)				
Mean of shear-strength*	1.0679aA	0.4310cB	0.5153cB	0.9074bA
胶合强度标准误 Se of shearstrength	0.20761	0.11871	0.12067	0.13047

注: *1. $F=42.2252$; $p=7.03904E-12$; 0.05%LSD=0.1402; 0.01%LSD=0.1921
2. 胶合强度带有不同小写字母表示差异显著; 胶合强度带有不同大写字母表示差异极显著

验证试验结果表明, 从接近回归方程预测的配方(处理 1)向适当提高用碱量以确保足够的黏度的配方(处理 4)变换, 豆胶的耐水性胶合强度随有显著下降, 但仍达到国标的要求, 最主要的是该处理豆胶粘性好, 与木材面的亲和力强, 便于施胶作业。

进一步提高用碱量(处理 2)或提高变性剂的液比(处理 3)都不利于稳定豆胶的耐水性胶合强度。

2.2.6 新法制胶与传统制胶方法的对比试验

传统制胶方案 1: 豆胶在强碱中, 变性充分, 呈现凝胶状, 黏度超出旋转黏度仪的量程。有明显的氨气挥发; 常态胶合强度尚可, 耐水性弱。

传统制胶方案 2: 豆胶在强碱中, 变性充分, 呈现较稀薄浆状, 氨气味浓烈, 大豆蛋白碱性水解严重。常态胶合强度下降, 在热水中开胶, 完全失去耐水性。

新法制胶方案 3: 豆胶在复合变性剂中, 变性充分, 呈现稠厚浆状, 黏度高。有微弱的氨气挥发; 常

表 6 新法制胶与传统制胶方法豆胶理化特点对比

Table 6 The physical and chemical properties of soy adhesive of different processing art

处理 Treatment	变性剂组成 Formula denaturant	豆胶 pH pH value of soy adhesive	黏度 Pa·S Viscosity /Pa.s	气味 Odor
传统制胶方案 1 Conventional art1	7%NaOH	13.54	> 2000 超量程	氨味明显
传统制胶方案 2 Conventional art2	7%NaOH+6%Ca(OH) ₂	13.74	356.5	刺鼻氨味
新法制胶方案 3 Conventional art3	2.7%NaOH+10%尿素	10.26	1875	微弱氨味

态胶合强度高,耐水性达到国标 II 类板的胶合强度要求。见表 6。

3 结论

3.1 豆胶黏度

研究结果表明,对豆胶黏度影响最大的是碱的用量(x_3),其次是液比(x_1)。后者通过改变变性剂的强度发挥作用。尿素对大豆球蛋白的变性作用比碱要弱得多。

3.2 耐水性胶合强度

在因素编码值为(0~1)的范围内,回归方程给出了一个的最大耐水性胶合强度为 1.002。通过等值线法在更大的范围内进行工艺参数选择,向适当提高用碱量以确保足够的黏度、以便于生产操作的方向发展,得到新的优化工艺参数(液比 1.25,脲与豆粕的重量比为 0.07,NaOH 与豆粕的干重比为 0.027,成品豆胶中所含邻苯二酚与水分的重量比为 1.65×10^{-3}),并通过了验证试验。

3.3 豆胶新法制胶与传统制胶法的对比

采用两个典型的传统制胶配方所制的豆胶耐水性胶合强度极低或完全没有,而新法制胶的耐水性超过国标要求。这将为大豆产品增值利用提供新的途径。

参 考 文 献:

1 王业东,卞科.一种新兴的绿色胶粘剂—浅谈改性植物蛋白基木

材胶粘剂[J].化学与粘合,2003(4):179-181.

- 2 Kuo Monlin, Myers Deland, J. Heemstra, et al Soybean based adhesive resins and composite products utilizing such adhesives [P]. United States Patent 6,306,997, 2002
- 3 张军涛,杨晓泉,黄立新.改性大豆蛋白胶粘剂的研究进展[J].粘接,2004,25(4):31-37.
- 4 M.C. van der Leeden, A. A. C. M. Rutten, G. Frens How to develop globular proteins into adhesives[J]. Journal of Biotechnology 2000, 79: 211-221.
- 5 赵科,郝许峰,刘大壮,等.大豆分离蛋白复合胶粘剂研制[J].郑州工业大学学报,2000(1):15-19
- 6 Rakesh Kumar, Veena Choudhary, Saroj Mishra, et al. Adhesives and plastics based on soy protein products[J]. Industrial Crops and Products, 2002, 16: 155-172
- 7 北京粘接学会编译.胶粘剂技术与应用手册[M].北京:宇航出版社,1991:115-147.
- 8 叶楚平,李陵岚,王念贵.天然胶粘剂[M].北京:化学工业出版社,2004:346-408
- 9 Enzhi Cheng, Xiuzhi Sun, Gregory S. Karr. Adhesive properties of modified soy bean flour in wheat straw particleboard[J]. Composites, Part A 2004, 35: 297-302
- 10 Huang WN, Sun XZ. Adhesive properties of soy protein modified by urea and guanidine hydrochloride[J]. Journal of American Oil Chemistry Society 2000, 77(1):101-104
- 11 栾军著.现代试验设计优化方法[M].上海:上海交通大学出版社,1995:191-216
- 12 中国林业标准汇编,人造板卷[S].北京:中国标准出版社,1998年版:137-139
- 13 孙炜,曹贵平,张明华,等.邻苯二酚生产技术进展[J].化学工业与工程技术,2003(2):23-28

DEVELOPMENT OF A TWO STEPWISE PROCESSING ART OF WATER TOLERABLE SOY BASED WOOD ADHESIVE

Liu Yuhuan¹ Luo Aixian¹ Jiang Qihai¹ Ruan Rongsheng² Liu Chengmei¹
Tu Zongcai¹ Lin Xiangyang¹

(1. Sino German Food Engineering Center, Nanchang, Jiangxi 330047 China;

2. Key Lab. of Food Science, Ministry of Education, Nanchang, Jiangxi 330047 China)

Abstract In conventional process of preparing soy based wood adhesive, the dosage of alkali is often higher than 6%~7%(w/w) of the dry soy flour mass, adding on about 4% of lime milk. The alkalinity hydrolysis of soy protein caused by the residual alkali is always loss control and it is considered as the main reason of low water tolerance of soy based wood adhesive. In present investigation, a novel two stepwise process was adapted. Firstly half dosage of denaturants combined with low liquor ratio was used to create a high concentration circumstance that was necessary for soy globulin unfolding; and in the second step, the lion share of water was mixed with the denatured soy flour that quickly dilute the alkali to keep the stability of unfolded soy protein. Water tolerable soy based wood adhesive was successfully manufactured by this novel processing art.

Key words Liquor ratio; Urea; Sodium hydrate; Catechol; Viscosity; Shear strength