

乙醇改性大豆蛋白制豆胶的研究

班玉凤, 沈国良, 宋菊玲, 徐铁军

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

摘要:研究乙醇改性大豆蛋白对木材用豆胶的胶粘性能的影响。乙醇可使大豆蛋白发生部分变性,使蛋白分子中疏水性基团暴露出来,以提高豆胶的耐水性。通过正交试验优化出最佳条件:乙醇浓度 30%,蛋白与水质量比 1:9、改性时间 45 min、改性温度 75℃。将上述最佳条件下制得的豆胶施在胡桃木样品上,经三个循环的 48 h 水浸泡和 48 h 空气干燥后剪切强度由未浸泡前的 81.6 MPa 降至 73.9 MPa,仅下降了 9.4%。结果表明:乙醇改性后的豆胶的粘接强度和耐水性都有所提高。

关键词:大豆蛋白;乙醇;耐水性;粘接强度;木材

中图分类号:TQ 432.7

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2008)06-1045-04

Adhesive Properties of Ethanol-Modified Soy Proteins

BAN Yu-feng, SHEN Guo-liang, SONG Ju-ling, XU Tie-jun

(Shenyang University of Technology College of Petrochemical Engineering, Liaoyang 111003, Liaoning, China)

Abstract: Adhesive properties of ethanol-modified soy proteins on woods were investigated. Soy proteins can be modified partially with ethanol and then hydrophobic amino acids exposed. The exposure of hydrophobic amino acids may enhance water resistance. Orthogonal test was carried out to further optimize the conditions which were determined as follow: concentration of ethanol 30%, SPI / ethanol aqueous solution mass ratio 1:9, modifying time 45min, and modifying temperature 75℃. Under these conditions the adhesion was made and then applied on walnut specimen. After three 48 hours cycles of water-soaking, followed by 48 hours of air-drying, the shearing strength of the specimen decreased from 81.6 MPa which before three cycles of water-soaking to 73.9 MPa. The ratio of decrease was 9.4%. Results indicate that soy proteins modified with ethanol enhance water resistance as well as adhesive strength.

Key words: Soybean protein; Ethanol; Water resistance; Shearing strength; Wood

木材的大量使用,为胶粘剂提供了非常广泛的市场。大豆蛋白在木材胶粘剂方面的应用可以追溯到 1923 年,世界上出现了以大豆粉为基料的胶合板胶粘剂^[1-2],但这些大豆蛋白胶粘剂胶接强度低,耐水性差。而后发展起来的以石油为原料的胶粘剂虽然没有这些缺点,但是,随着石油资源的紧缺且合成胶粘剂在生产、运输和使用时有可能会释放酚和甲醛,带来环境问题。近几十年来,特别是对于木材胶粘剂,由于胶粘剂市场的扩展,全球石油资源的有限性和环境污染问题日益受到关注,使得胶粘剂工业新考虑新型天然胶粘剂,致使大豆蛋白胶粘剂再次成为研究热点。但其粘接强度和抗水性相对较差及抗微生物降解能力低两大瓶颈问题,阻碍着大豆基木材胶粘剂的推广。提高豆胶的耐水性和粘接强度,

满足木材工业应用的需求,成为当前大豆基木材胶粘剂开发的关键^[3]。国内对蛋白基化工产品的研究与开发才刚刚起步,绝大多数产品仍处于研究阶段。而在国外从 20 世纪 90 年代中期起即成为研究热点。Franzen 等对大豆蛋白进行琥珀酰化和乙酰化改性^[4]。Hettiarachchy 等用碱改性和胰蛋白酶改性大豆蛋白,发现用这两种改性方法,大豆蛋白胶粘剂的粘接强度和抗水性比未改性的蛋白作胶粘剂都有明显的提高,尤其是碱改性蛋白胶粘剂^[5]。Sun 等发现用脲对大豆蛋白改性制作胶粘剂比用碱改性的蛋白胶粘剂盐酸胍的浓度对蛋白的结构展开有明显的影 响^[6],进而影响到胶粘剂的性质和功能。

有机溶剂及表面活性剂可导致蛋白质变性,使内部的疏水性基团暴露出来,可提高其耐水性能。

收稿日期:2008-05-28

基金项目:辽宁省教育厅资助项目(05L283)。

作者简介:班玉凤(1969-),女,副教授,研究方向为生物酶催化。E-mail: banyufeng@yahoo.com.cn。

乙醇作为一种有机溶剂,同时又具有表面活性剂的性能,其疏水性基团可浸入到蛋白分子内部,从而破坏蛋白分子的分子结构,导致蛋白变性,使蛋白分子疏水性氨基酸残基暴露出来,可提高大豆蛋白的粘接强度和耐水性。为此,研究乙醇对豆胶耐水性和胶接强度的影响。

1 材料与方法

1.1 材料及药品

大豆蛋白:食品级(含水量 7.35%,蛋白质含量 91%),市售;工业酒精:市售;胡桃木:市售。

1.2 仪器

超级恒温水浴:501 型,上海市实验仪器厂;水夹套式玻璃反应釜:500 mL,自加工;精密增力电动搅拌器:JJ—1 型,常州国华电器有限公司;微机控制电子万能试验机:CMT3104 型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 方法

1.3.1 乙醇改性的工艺过程 向带有机械搅拌装置的玻璃反应釜中加入自来水和按比例要求的大豆蛋白,启动机械搅拌浆,搅拌 5 min 后,再按照比例加入工业酒精。同时通过水夹套或水蒸汽直接接触将反应浆液温度提到指定温度,维持在规定的时间内进行改性。

1.3.2 粘接强度的测定 以胡桃木为待测材料,采用 Hettiarachchy 等的方法制备待测用的木材样品^[5],每个样品长 50 mm,宽 20 mm,厚 3 mm。将三块木材粘在一起,如图 1 所示,涂布面积为 2 cm×2 cm,蛋白质密度为 1.80 mg·cm⁻²,标准偏差为 ±0.04 mg·cm⁻²。加压粘接木块。



图 1 胶粘木板样品
Fig.1 Glued wood specimen

木材样品的剪切强度(胶粘强度)是由 CMT3104 型微机控制电子万能试验机测定的,测试标准为 ISO4578-1997(E),拉伸速度为 10mm·min⁻¹。每个样测 6 组数据取平均值。

1.3.3 耐水性的测定 根据 Hettiarachchy 等的方法^[5],将胶粘好的木板样品放置在一容器中,室温下在自来水中浸泡 48 h,然后在室温下空气干燥 48 h。每个样制备 6 个样品,在经过三次的浸泡干燥循环后,测量胶粘木板样品的剪切强度。

2 结果与讨论

2.1 单因素制胶条件的考察

2.1.1 乙醇浓度对胶粘性能的影响 改性条件:温度 75℃;时间 30 min;大豆蛋白与乙醇水溶液质量比 1:10 由图 2 可以看出,当乙醇浓度为 30%时胶粘强度最高,超过 30%时,其胶粘强度迅速降低。这是因为蛋白质分子的部分展开有利于提高胶粘强度,但保持高的粘结强度尚需维持部分分子的二级结构^[1]。由图 2 还可以看出随着乙醇浓度增加,耐水性逐渐增强,但浓度超过 30%后胶粘强度下降,因此综合考虑胶粘强度和耐水性,乙醇浓度选为 30%为宜。

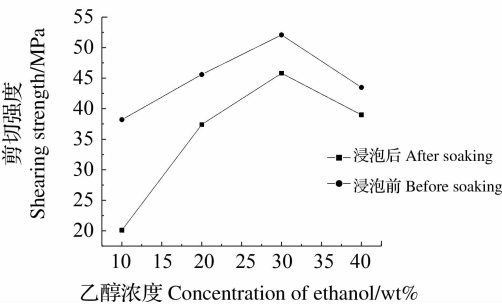


图 2 乙醇浓度对胶粘性能的影响
Fig.2 Effect of concentration of ethanol on adhesive properties of SPI

2.1.2 改性温度对胶粘性能的影响 改性条件为:乙醇浓度 30%;时间 30 min;大豆蛋白与乙醇水溶液质量比 1:10。由图 3 可以看出,随着改性温度升高胶粘强度不断升高,耐水性也增强,但常压下乙醇的沸点为 78.3℃,所以温度不能太高,定为 75℃。

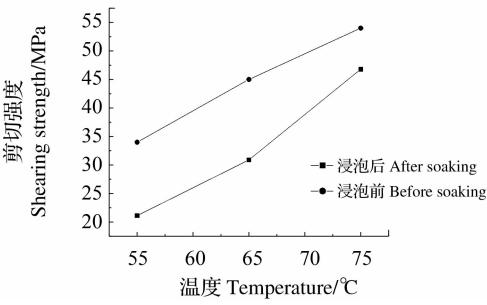


图 3 改性温度对胶粘性能的影响
Fig.3 Effect of modifying temperature on adhesive properties of SPI

2.1.3 SPI 与乙醇水溶液质量比对胶粘性能的影响 改性条件:乙醇浓度 30%;时间 30 min;温度 75℃。由图 4 看出,大豆蛋白与乙醇水溶液质量比

为 1:10 时胶粘强度最高,超过 1:10,胶粘强度迅速降低。这是因为维持一定的固含量是保持胶粘强度的必要条件。由图 4 还可以看出随着大豆蛋白与乙醇水溶液质量比增加,耐水性逐渐增强,但浓度超过 1:10 后胶粘强度下降,因此综合考虑胶粘强度和耐水性,大豆蛋白与乙醇水溶液质量比选为 1:10 为宜。

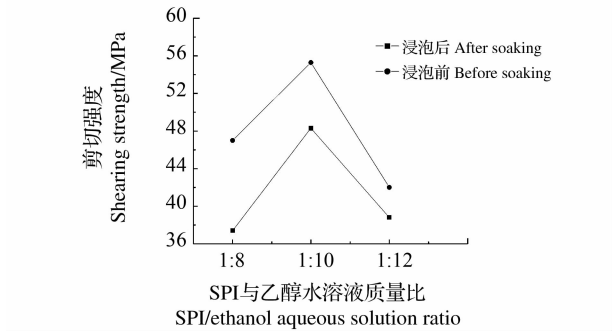


图 4 SPI 与乙醇水溶液质量比对胶粘性能的影响
Fig.4 Effect of SPI/ethanol aqueous solution ratio on adhesive properties of SPI

2.1.4 改性时间对胶粘性能的影响 改性条件:乙醇浓度 30%;大豆蛋白与乙醇水溶液质量比 1:10;温度 75℃。由图 5 可以看出,随着改性时间延长,胶粘强度不断升高,耐水性也增强,但 40 min 后胶粘强度升高和耐水性增加不大,所以改性时间选为 40 min。

2.2 正交试验确定改性大豆蛋白制豆胶的最佳条件

考虑到各因素的相互依赖和相互制约,导致对胶性能的影响,进行正交试验以确定各参数的最佳组合。按正交表 $L_9(3^4)$ 设计试验,以胶粘强度及耐水性,拟定出试验方案(见表 1)来考查 4 个因素对胶性能的影响。

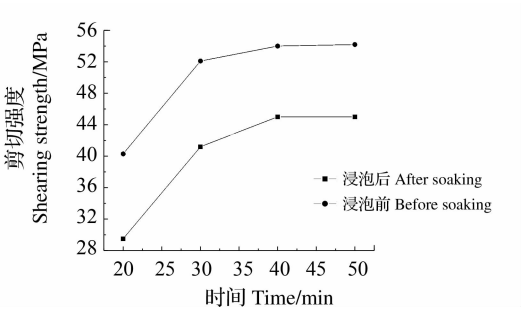


图 5 改性时间对胶粘性能的影响
Fig.5 Effect of modifying time on adhesive properties of SPI

表 1 正交试验因素水平				
Table 1 The factors and levels of orthogonal test				
因素 Factor				
水平 Level	A 乙醇浓度 Concentration of ethanol /wt%	B 改性时间 Modifying time/min	C 大豆蛋白与乙醇水溶液质量比 SPI/Ethanol aqueous solution ratio	D 改性温度 Modifying temperature/℃
1	25	35	1:9	65
2	30	40	1:10	70
3	35	45	1:11	75

表 2 正交试验与结果				
Table 2 The results of the orthogonal test				
No.	试验方案 Test design	浸泡前剪切强度 Strength before soaking/MPa	浸泡后剪切强度 Strength after soaking/MPa	剪切强度降低百分率 Ratio of decrease/%
1	1111 A ₁ B ₁ C ₁ D ₁	70.2	62.9	10.4
2	1222 A ₁ B ₂ C ₂ D ₂	68.0	59.2	12.9
3	1333 A ₁ B ₃ C ₃ D ₃	72.4	65.7	9.3
4	2123 A ₂ B ₁ C ₂ D ₃	58.6	50.4	14.0
5	2231 A ₂ B ₂ C ₃ D ₁	52.1	46.8	15.2
6	2312 A ₂ B ₃ C ₁ D ₂	75.7	69.1	10.0
7	3132 A ₃ B ₁ C ₃ D ₂	50.4	42.6	15.5
8	3213 A ₃ B ₂ C ₁ D ₃	60.2	53.8	10.6
9	3321 A ₃ B ₃ C ₂ D ₁	54.2	46.9	13.5

计算结果如表 3 所示。

表 3 正交试验计算结果表
Table 3 Analysis of the test results

极差来源 Source of range	A 因素 Factor A		B 因素 Factor B		C 因素 Factor C		D 因素 Factor D	
	浸泡前强度 Strength before soaking/MPa	降低百分率 Ratio of decrease/%	浸泡前强度 Strength before soaking/MPa	降低百分率 Ratio of decrease/%	浸泡前强度 Strength before soaking/MPa	降低百分率 Ratio of decrease/%	浸泡前强度 Strength before soaking/MPa	降低百分率 Ratio of decrease/%
K ₁	210.6	32.6	179.2	39.9	206.1	29.7	176.5	39.0
K ₂	186.4	37.9	180.3	38.7	180.8	40.4	194.1	37.1
K ₃	164.8	39.6	181.7	31.4	174.9	39.9	191.2	33.9
k ₁	70.2	10.9	59.7	13.3	68.7	10.4	58.8	13.0
k ₂	62.1	13.1	60.1	12.9	60.3	13.5	64.7	12.8
k ₃	54.9	13.2	60.6	10.9	58.3	13.3	63.7	11.3
R	15.3	2.3	0.8	2.4	10.4	3.1	5.9	1.7
	A ₁	A ₁	B ₃	B ₃	C ₁	C ₁	D ₂	D ₃

由表3看出,除改性温度外,其他各因素水平对胶的剪切强度及耐水性的影响趋势是一致的。考虑到改性温度对剪切强度影响不大,所以选为对提高耐水性有利的第三水平。因此,从正交试验得到最佳复合胶配方为: $A_1B_3C_1D_3$,即乙醇浓度为25%,改性时间为45 min,蛋白与乙醇水溶液质量比为1:9、改性温度为75℃。将上述最佳条件下制得的豆胶施在胡桃木样品上,浸泡前的剪切强度为81.6 MP_a。样品经三个循环的48 h水浸泡和48 h空气干燥后剪切强度为73.9 MPa,仅下降了9.4%。而在相同配方下未改性豆胶在胡桃木样品上的剪切强度为54.3 MPa,样品经三个循环的48 h水浸泡和48 h空气干燥后剪切强度下降了17.2%。

3 结论

经有机溶剂乙醇改性大豆蛋白既能提高豆胶的粘结强度,又能提高豆胶的耐水性。

在乙醇浓度25%,改性时间45 min,蛋白与乙醇水溶液质量比1:9、改性温度为75℃条件下,经乙醇改性,豆胶施在胡桃木上的样品经三个循环的48 h水浸泡和48 h空气干燥后剪切强度由未浸泡前的

80 MPa降至72.8 Mpa,仅下降了9.4%。与未改性豆胶相比,粘结强度和耐水性都有所提高。

参考文献

[1] Huang W N,Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride[J]. Journal of the American Oil Chemist's Society,2000,77:705-708.

[2] Zhong Z K, Sun X S, Fang X H, et al. Adhesion properties of soy protein with fiber cardboard[J]. Journal of the American Oil Chemist's Society,2001,78(1):37-41.

[3] 季佳. 木材胶黏剂生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,2000. (Ji J. Production technology of wood adhesive[M]. Peking:Chemical Industry Press,2000.)

[4] Franzen K L,Kinsella J E. Functional properties of succinylated and acetylated soy protein[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry,1976,24(4):788-795,1976.

[5] Hettitatchy N S, Kalapathy U, Myers D J. Alkali- modified soy proteins with improved adhesive and hydrophobic properties[J]. Journal of the American Oil Chemist's Society,1995,72(12):1461-1464.

[6] Sun X Z, Bian K. Shear strength and water resistance of modified soy protein adhesives[J]. Journal of the American Oil Chemist's Society,1999,76(8):977-980.

(上接第1044页)

[14] GB/T 511-1988. 石油产品和添加剂机械杂质测定法(重量法)[S]. (GB/T 511-1988. Petroleum products and additives--Determination of mechanical impurities--Gravimetric method[S].)

[15] 司利增,边耀璋,张春化. 生物柴油特性分析与应用[J]. 小型内燃机与摩托车,2006,35(2):31-34. (Si L Z, Bian Y Z, Zhang C H. Analysis on the properties of biodiesel and its application [J]. Small Internal Combustion Engine and Motorcycle,2006,35(2):31-34.)

[16] Chiu C W, Schumacher L G, Suppes G L. Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend[J]. Biomass and Bioenergy, 2004,27:485-491.

[17] 张红云,郭和军,马志卿. 豆油乙二醇醚酯生物柴油燃料特性研究[J]. 大豆科学,2007,26(3):391-395. (Zhang H Y, Guo H J, Ma Z Q. Reserarch on the fuel properties of ethylene glycol monoethyl ether soyate biodiesel [J]. Soybean Science,2007,26(3):391-395.)

[18] 陈瑞文,罗钰萌,王运,等. 生物柴油及其调和油理化性能的测定[J]. 化学与生物工程,2007,24(1)74-76. (Chen R W, Luo Y

M, Wang Y, et al. The determination of physicochemical characteristics of biodiesel and its blending oils[J]. Chemistry & Bioengineering,2004,27:485-491.)

[19] 李伟,邬国英,巫淼鑫. 生物柴油及其原料中水分含量的测定[J]. 江苏工业学院学报,2003,15(4):20-21. (Li W, Wu G Y, WU M X. Determination of water content in biodiesel fuels and their raw materials[J]. Journal of Jiangsu Polytechnic University, 2003,15(4):20-21.)

[20] 蔡智鸣,张俊勇,杨科峰,等. 色谱-质谱测定市售0号柴油成分[J]. 同济大学学报,2002,30(1):124-126. (Cai Z M, Zhang Z Y, Yang K F, et al. Determination of composition of 0# diesel being sold at market oil by gas chromatography- mass spectrometry [J]. Journal of Tongji University,2002,30(1):124-126.)

[21] 郎全栋,董元虎. 汽车运行材料[M]. 北京:人民交通出版社,2003. (Lang Q D, Dong Y H. Automotive running materials [M]. Beijing:China Communications Press,2003.)

[22] GB 252- 2000. 轻柴油[S]. (GB252- 2000. Light Diesel fuels [S].)