

大豆基胶黏剂改性的研究进展

韩彦雪, 张求慧, 赵广杰, 张天昊

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要:大豆蛋白的凝胶性能够使大豆分离蛋白具有较高的粘度、可塑性和弹性,由大豆分离蛋白形成的胶黏剂不会释放甲醛等有害气体,是高环保型胶黏剂。但是普通大豆胶黏剂耐水性差、胶合强度低,而且耐腐蚀性差、易于生物降解,所以需要进行改性处理以期提高耐水性以及胶合强度。常用改性方法包括:物理改性、化学改性、仿生改性、酶改性等,通过对大豆蛋白改性处理方法的归纳,介绍了大豆胶的最新研究动态,以及国内外大豆胶改性的先进技术,从而总结出适宜的改性方法,为实际的生产与应用提供依据。

关键词:大豆分离蛋白;豆胶;改性处理

中图分类号:TQ432.7

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2009)01-0164-03

Progress on Soybean-based Adhesive Modification

HAN Yan-xue, ZHANG Qiu-hui, ZHAO Guang-jie, ZHANG Tian-hao

(College of Materials Science and Technology in Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The gel of soy protein gives it high viscosity, elasticity and plasticity, the adhesive makes with the formation of soy protein will not release formaldehyde or other harmful gases, it is a high-environment-protection adhesive. But ordinary adhesive soybean is poor in water resistance, low in adhesive strength, poor in corrosion resistance, and easy to be biodegradation, so it should be modified with the view to improving water resistance and the adhesive strength. Modification methods commonly used include physical modification, chemical modification and bionic modification, et al. This article summarized the latest research development on soybean glue, then summed up the appropriate modification methods suitable for the actual production and application of practical basis.

Key words: Soy protein isolate; Modification; Soybean plastic

天然高分子胶黏剂是由天然产物(动、植物等)提取的原料加工而成的,植物蛋白质胶黏剂以大豆分离蛋白(SPI)制成的大豆基胶黏剂为代表,具有价廉、量广、可再生等特点,可用于热压和冷压,但是存在粘接强度低、耐水性差、抗微生物降解能力低等问题,尤其是耐水胶合强度差的缺陷使其达不到工业应用的要求,阻碍了豆胶的推广^[1]。为了克服这些问题,有关人员大豆蛋白改性进行了相关的研究。

1 大豆蛋白的改性研究

大豆蛋白改性就是通过改变蛋白质的一个或几个理化性能,达到加强或改善蛋白质功能性的目的,同时抑制酶的活性或除去有害物质,达到除去异味和提高营养利用率的目的。其实质就是改变大豆蛋

白的分子结构,进而改变其理化性质,达到功能性质改变的结果^[2]。

1.1 热改性

热改性属于物理改性,热处理是大豆发生胶凝的必要前提。适当的热烘处理能提高大豆蛋白的表面活性和乳化性,有利于凝胶作用,同时加工过程中的热处理能钝化大豆中对人体不利的酶或蛋白^[3-4]。

1.2 碱改性

碱处理有助于大豆球蛋白解聚,暴露出极性和非极性基团,再与木材反应,使胶的强度和耐水性都能得到改善,但也缩短了胶的使用期限。Hettiarachchy等^[5]用碱改性大豆蛋白,发现其粘接强度和耐水性比未改性的大豆蛋白胶有了明显的提高。但是通常NaOH改性蛋白质溶液因为其不断水解而不稳

收稿日期:2008-07-28

基金项目:国家十一五科技支撑计划资助项目(2006BAD18B 0905)。

作者简介:韩彦雪(1985-),女,硕士,研究方向为生物质能源利用。E-mail:hyx.m.s@163.com。

定,加入甲醛可以稳定变性的蛋白溶液,使其具有良好的储存稳定性^[6]。

1.3 磷酸改性

大豆蛋白与粘胶的共混性不好会导致大豆蛋白大量流失,造成资源的浪费,磷酸根基团的引进可以增加蛋白质的电负性,提高蛋白质分子之间的静电斥力,使之更易分散,从而提高溶解度、改善起泡性。利用尿素引入磷酸根对 SPI 进行改性,可以有效地改善 SPI 与粘胶机制的共混性能。Sun 等^[7]发现用尿素对大豆蛋白改性制作胶黏剂比用碱改性的胶黏剂具有更强的耐水性。Huang 等^[8]通过用不同浓度的尿素和盐酸胍对大豆蛋白改性制作木材胶黏剂,结果表明尿素和盐酸胍的浓度对胶黏剂的性质和功能有明显的影响,溶解性、乳化能力和持水性有明显提高。

1.4 酶改性

酶改性是通过酶部分降解蛋白质,改变蛋白质的功能性质。其过程所需条件温和,有害副产物少,并且通过对酶解条件的控制可以有效地控制蛋白质的水解度,甚至可以有目的地选择肽链断开的位置^[9]。

1.5 酰化改性

蛋白质的酰化改性是指蛋白质分子的亲核基团(如氨基或羟基)与酰化试剂相互反应,从而导入新功能基团的过程,其优点是反应条件温和、酰化试剂容易制得、反应可逆^[10]。酰化后的蛋白质分子表面

负电荷增多,多肽链伸展,空间结构也发生了较大的改变,导致分子柔韧性提高,从而增强了蛋白质的溶解性、持水性以及持油性,同时也改善了其乳化性以及起泡性。

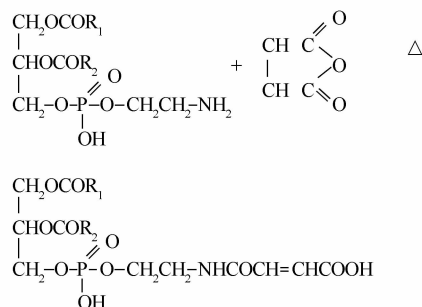


图1 酰化改性反应原理^[11]

Fig. 1 The reaction principle of acylase modified

1.6 仿生改性

贻贝是一种海洋软体动物,它可以分泌出胶液与任何表面坚硬的潮湿表面牢固的粘接,而且耐盐耐腐蚀^[12-13]。贻贝胶能粘附与不经过特殊处理的潮湿、不规则表面,并且具有很高的抗生物降解性,但是它的生产困难且昂贵,如果赋予豆蛋白一些海洋生物蛋白具有的官能团,便可以将豆胶改性成具有胶合强度高、耐水性好的木材胶黏剂^[14]。

将多巴胺通过氨基接枝到 SPI 上,赋予 SPI 类似海洋生物蛋白胶具有的酚羟基官能团,用这种改性 SPI 胶合的木质复合材料便具有了较高的胶合强度和耐水性。

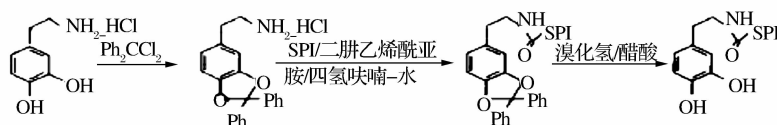


图2 反应式:将多巴胺接枝到分离豆蛋白上^[15]

Fig. 2 Scheme preparation of dopamine-grafted soy protein isolate (SPI-DA)

1.7 其他方法改性

1.7.1 烷基改性 大豆蛋白硅烷化用 3-(2-氨基乙基)-氨基丙基三甲基硅烷作偶联剂,以增强大豆膜和玻璃纤维之间的界面粘附力,制成用于纸张涂布的胶黏剂^[16]。

1.7.2 氮气改性 由于加热处理和氮气处理共同作用,氮气改性能够大大地提高 SPI 的凝胶性。在充氮情况下经 60℃ 以上温度处理 SPI 的凝胶性变化不大;60℃ 时,凝胶性比 50℃ 时提高 14%,因此,适宜的氮气改性温度为 60℃。在充氮 60℃ 条件下,经不同时间处理 SPI 凝胶性变化不大,在其他条件不变时,

随着充氮量的增大凝胶性逐渐增加,充氮量为 9 L · min⁻¹ 时凝胶最大,适宜的充氮量为 9 L · min⁻¹。

2 大豆基胶黏剂存在的问题

首先,就大豆胶本身来说,其中的大豆球蛋白要在碱性环境下才能把蛋白分子中和分子间的连接键松解,发挥其胶黏性,而碱液又会使肽键发生水解,碱性太高还会使薄单板的表层变色,因此胶合表层单板不易薄于 2 mm。变稀的豆胶不能使用,一般的豆胶储存期都比较短,调好后只能存放一天^[16]。到

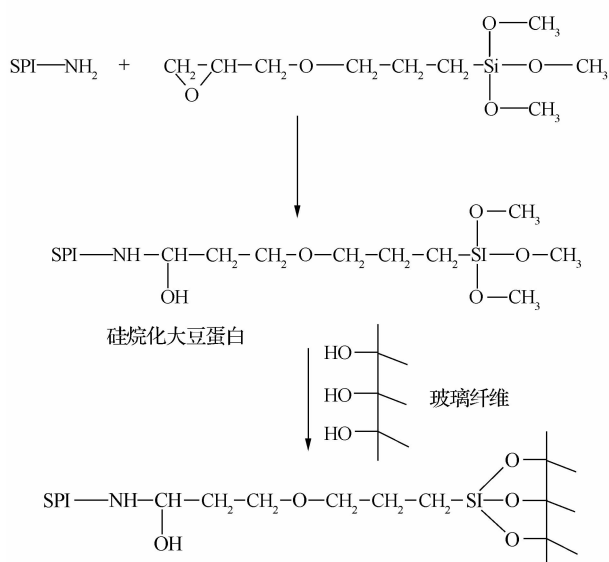


图3 大豆蛋白硅烷化

Fig. 3 The silane of soy protein

目前为止,大豆基胶黏剂仍然存在胶合强度低、耐水性差以及抗微生物降解能力低等缺点仍然没有得到很好地解决。虽然通过改性处理时豆胶的性能有所提高,但是同时也增加了生产成本,且改性过程中使用的苯酚、甲醛等有机溶剂会对环境造成一定的危害。另外,豆胶的应用范围比较狭窄,目前仅用于单板粘接而不能用于建筑等其他行业,这些都是无法通过简单的改性处理解决的。

其次,从改性方面来讲,国内对大豆蛋白的改性研究起步较晚,且多数研究仅限于对 SPI(蛋白质纯度在 90% 以上)的改性。尽管通过实验已经证实 SPI 在耐水胶合强度指标上已取得一定的突破,但是成本相对昂贵,难以广泛应用。

通过对用经过苯酚改性的豆渣液化物制得的胶黏剂胶合强度的研究,考察改性对大豆基胶黏剂胶合强度的影响。以热压温度、热压时间、热压压力和涂胶量作为考察因素,设计三水平四因素正交试验,结果证明经过改性的大豆胶无论是耐沸水胶合强度,还是耐冷水胶合强度,其平均水平都在 0.8 以上,满足国标中对胶黏剂胶合强度的要求。但是通过酚醛改性虽然能跨越式的提高大豆基胶黏剂的耐水胶合强度,然而酚醛类产品毒性比较大,应尽量减少其使用。

3 研究前景

出于保护资源和环境的目的,木材胶黏剂急需找到新的原料来替代目前普遍应用的“三醛胶”,大豆生产周期短,来源丰富,生产、加工过程以及废弃

物均无毒,只要找到合理的改性方法改善大豆胶的性质就可以广泛应用于日常生活以及工业化生产之中。所以各国学者对大豆蛋白的改性技术和制造胶黏剂方法已做了大量的研究工作,充分利用各种先进的分析仪器,了解大豆蛋白的组成和空间结构,掌握导致大豆蛋白胶黏剂性能缺陷的成因及其影响因素,对进一步改性大豆蛋白具有重要的指导作用。

考虑到安全问题,当前的化学改性多采用基础理论研究的分析手段;仿生改性虽然潜力巨大,但转基因产品的安全程度令人怀疑;物理改性成本相对较低、安全性高,但改性效果并不十分明显。大量实践证明酶法改性的作用效果显著且安全可靠,微生物酶原料来源低廉、效果显著、安全性高,相信会在未来取得主导地位,如果与物理改性方法复合使用一定会取得更好的效果。相信随着科学技术的深入发展,改性技术会进一步改善,廉价高质的大豆胶黏剂最终可以广泛应用在各个领域的生产与实践之中。

参考文献

- [1] 王伟宏,张显权,李爽. 豆基胶黏剂的改性与应用研究[J]. 木材工业,2005,19(5):1-4. (Wang W H,Zhang X Q,Li S. The research of adhesive-modified beans and applied [J]. Wood Industry,2005,19(5):1-4.)
- [2] 刘景顺,黄纪念,崔继科,等. 大豆分离蛋白改性的研究(二)[J]. 郑州粮食学院学报,1998,19:11-14. (Liu J S,Huang J N,Cui J K,et al. The research of soy protein isolate modification (Two)[J]. Zhengzhou Grain Institute Journal,1998,19:11-14.)
- [3] 陈莉,钟芳,王璋. 凝固剂及凝固条件对大豆蛋白胶凝性质的影响[J]. 中国乳品工业,2004,32(9):23-27. (Chen L,Zhong F,Wang Z. The impact of coagulants and solidification conditions on the nature of soy protein cementing[J]. China's Dairy Industry,2004,32(9):23-27.)
- [4] 漆定坤,唐传核,曹劲松. 大豆蛋白凝固机理[J]. 食品研究与开发,2006,27(11):186-189. (Qi D K,Tang C H,Cao J S. The solidification of soy protein[J]. Food Research and Development,2006,27(11):186-189.)
- [5] Hettiarachchy N S,Kalapathy U,Myers D J. Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties [J]. Journal of the American Oil Chemists Society,1995,72(12):1461-1464.
- [6] 张亚慧,于文吉,祝荣先. 苯酚改性豆基蛋白胶黏剂的制备及胶接强度的研究[J]. 化学与粘合,2008,30(1):13-16. (Zhang Y H,Yu W J,Zhu R X. The research of Phenol-modified soybean protein adhesive glue and the preparation of strength[J]. Chemistry and Bonding,2008,30(1):13-16.)

(下转第 171 页)

- japonica rice varieties II. A change of the relationship in different condition[J]. Journal of Jilin Agricultural Sciences, 1991(2): 8-14.)
- [21] 杨守仁. 水稻源与库的辩证关系[M]. 北京: 农业出版社, 1980:176-185. (Yang S R. Dialectic relations of rice source and sink[M]. Beijing: Agriculture Press, 1980:176-185.)
- [22] 董钻, 那桂秋. 大豆叶一粒关系的研究[J]. 大豆科学, 1993, 12(1):1-7. (Dong Z, Na G Q. Correlative performance between leaf and seed in soybeans[J]. Soybean Science, 1993, 12(1):1-7.)
- [23] Thorne John H, Ronald Koller H. Influence of assimilate demand on photosynthesis, diffusive resistance, translation and carbohydrate levels of soybean leaves[J]. Plant Physiology, 1974, 52: 201-207.
- [24] 张跃进, 王永锋. 不同生育期大豆去叶对生长发育的影响[J]. 大豆科学, 1993, 12(1):1-7. (Zhang Y J, Wang Y F. The effect of soybean losing leaves to growth and development in different growth duration[J]. Soybean Science, 1993, 12(1):1-7.)
- [25] Borkovec V, Prochazka S. Pre anthesis interaction of cytokinins and ABA in the transports of ^{14}C - sucrose to the ear of winter wheat [J]. Journal of Agronomy and Crops Science, 1992, 169(4): 229-235.
- [26] 王永锐. 作物高产群体生理[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1991:131-135. (Wang Y R. Crop high yield population physiology [M]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1991:131-135.)
- [27] 王振林. 麦类作物产量形成与激素的关系[J]. 国外农学—麦类作物, 1989(6):36-38. (Wang Z L. The relation of triticeae crops yield formation and phytohormones[J]. Abroad Agriculture Triticeae Crops, 1989(6):36-38.)
- [28] Ackerson R C. Invertase activity and abscisic acid in relation to carbohydrate states in developing soybean reproductive structures[J]. Crop Science, 1985, 25:615-618.
- [29] 刘晓冰, Stephen J. Herbert. 增加光照及其与改变源库互作对大豆产量构成因素的影响[J]. 大豆科学, 2006, 25(1):6-10. (Liu X B, Stephen J Herbert. Light enrichment and its interactions with source- sink alteration on yield components in soybean[J]. Soybean Science, 2006, 25(1):6-10.)
- [30] 李绍清, 李阳生, 李达模. 乳熟期淹水对两系杂交水稻源库特性的影响[J]. 杂交水稻, 2000, 15(2):38-40. (Li S Q, Li Y S, Li D M. Effect of complete submergence at milk stage on source and sink of two-line hybrid rice[J]. Hybrid Rice, 2000, 15(2):38-40.)
- [31] 王余龙, 蔡建中. 水稻籽粒受容活性及其控制—籽粒含水率与 ^{14}C 光合产物分配及其转化的关系[J]. 江苏农学院学报, 1990, 11(4):27-31. (Wang Y L, Cai J Z. Activity of grain acceptance capacity and its regulation of grain water content with the distribution and Utilization of ^{14}C - photosynthate [J]. Journal of Jiangsu Agricultural College, 1990, 11(4):27-31.)
- [32] 金之庆. 水稻源、库关系的模拟. 作物产量形成的生理学基础[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001:253-259. (Wang Z Q. Simulation of rice source- sink relationship. The physiological base of crops yield Form [M]. Beijing: Chinese Agricultural Press, 2001:253-259.)

(上接第 166 页)

- [7] Sun X Z, Bian K. Shear strength and water resistance of modified soy protein adhesives [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1999, 76(8):977 - 980.
- [8] Huang W N, Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2000, 77:101-104.
- [9] 黄浩, 黄宏伟, 赖勤. 用蛋白酶组合对大豆分离蛋白改性的研究[J]. 大豆科学, 2007, 26(2):245 - 249. (Huang H, Huang H W, Lai L. The research of the soy protein isolate modification with protease combination [J]. Soybean Science, 2007, 26(2):245-249.)
- [10] 陈伟斌. 大豆分离蛋白改性研究进展[J]. 粮食与油脂, 2006(4):7-9. (Chen W B. Modification of soy protein isolate progress [J]. Food and Grease, 2006(4):7-9.)
- [11] 卢行方, 陈彩选. 大豆磷脂的酰化改性[J]. 西部皮革, 2007, 29(4):19-21. (Lu X F, Chen C X. The modified soybean lecithin [J]. Western Leather, 2007, 29(4):19-21.)
- [12] 朱秀清, 姚磊, 许慧, 等. 大豆乳清蛋白的胰蛋白酶改性研究[J]. 中国油脂, 2007, 32(5):26-29. (Zhu X Q, Yao L, Xu H, et al. Soybean whey protein trypsin modified[J]. China Oil, 2007, 32(5):26-29.)
- [13] 黄萍萍, 汪勇, 唐书泽, 等. 大豆水化油脚酶法改性研究[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(4):101-104. (Huang P P, Wang Y, Tang S Z, et al. Soybean oil feet hydration modification of enzymatic[J]. Food Research and Development, 2007, 28(4):101-104.)
- [14] 任一萍, 王正, 王志玲. 生物质材料木材胶黏剂的研究发展[J]. 粘接, 2007, 28(5):28-30. (Ren Y P, Wang Z, Wang Z L. Biomass wood adhesive materials research and development [J]. Bonding, 2007, 28(5):28-30.)
- [15] 孙焕, 张春红, 陈海英, 等. 大豆分离蛋白的双酶改性改善功能性的试验[J]. 食品科技, 2005, 12:11-14. (Sun H, Zhang C H, Chen H Y, et al. Soy protein isolate the double-modified to improve the functional test [J]. Food Science and Technology, 2005, 12:11-14.)
- [16] 杨铃. 蛋白质磷酸化改性研究进展[J]. 粮食加工, 2007, 32(3):66-68. (Yang L. The progress on modification of protein phosphorylation [J]. Food Processing, 2007, 32(3):66-68.)