

利用大豆分离蛋白制备胶粘剂

雷文,杨涛,景露,丁小燕

(南京林业大学理学院,江苏南京210037)

摘要:为了改善大豆胶黏剂的耐水胶合强度,采用表面活性剂 θ 改性大豆分离蛋白(SPI)制备胶粘剂,研究了配方及热压温度对大豆胶的胶合性能的影响,利用示差扫描量热仪(DSC)和傅里叶红外光谱(FTIR)技术分别分析了大豆胶的热学性能和结构变化。结果表明:当SPI/水(质量比)为1/10、 θ 的添加量为SPI的0.5wt%、热压温度为160℃时,胶粘剂表现出最佳的胶合强度;大豆胶胶合过程中主要的热反应在160℃以下完成;经表面活性剂 θ 处理后,胶粘剂结构中的O-H和N-H键减少,大豆基胶黏剂的耐水胶合强度得到明显改善。

关键词:大豆基胶粘剂;胶合强度;热性能;结构

中图分类号:TQ432 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-9841(2009)04-0715-04

Preparation of Adhesives from Soy Protein Isolate

LEI Wen, YANG Tao, JING Lu, DING Xiao-yan

(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the bonding strength of soybean adhesive in the polar plywoods immersed in water, a kind of adhesive was prepared by modifying the soy protein isolate with anion detergent θ . The effects of the ingredients as well as hot-pressing temperature on the bonding strength of the adhesive in the polar plywoods were investigated. Thermal transition properties and alternation in chemical groups of soybean adhesive were evaluated by DSC and FTIR technologies respectively. The results showed that, the soybean adhesive exhibited the greatest bonding strength when the hot-pressing temperature was 160℃, the mass ratio of θ to SPI was 2.5wt%, and SPI to water was 1 to 10. The thermal reaction of the adhesive during the bonding process mainly completed below 160℃; the concentrations of O-H and N-H bonds in the structure of the adhesive decreased when anion detergent θ was applied. After modifying with anion detergent θ , the bonding strength of soybean adhesive in the polar plywoods immersed in water was improved remarkably.

Key words: Soybean adhesive; Bonding strength; Thermal properties; Structure

近年来,随着人们环保意识的增强,利用对环境无害而又可再生的植物蛋白制作胶粘剂日益受到人们的重视和青睐。其中,大豆产品,如大豆粉、低温豆粕、大豆分离蛋白等具有来源广、可再生性强等特点,因而用其做原料制作胶粘剂更是引起了人们的高度关注^[1-2]。

选用表面活性剂处理大豆分离蛋白(SPI),制备可用于胶合板领域的大豆基胶粘剂,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验表,研究SPI、表面活性剂 θ 及水的用量以及热压温度对胶粘剂胶合杨木单板性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料及试剂

大豆分离蛋白,执行标准:Q/EDW01-2004,德

州大王集团蛋白食品有限公司;表面活性剂 θ ,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;杨木单板,产地江苏泗阳,单板厚度:(1.2 ± 0.04) mm,含水率:8~9wt%。

1.2 主要仪器及设备

GS12-II型电子恒速搅拌器,上海医械专机厂;XLB-D350×350×2型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂;CMT4204型电子万能试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司;DSC 204F1型差示扫描量热仪,德国NETZSCH公司;VERTEX 70型红外光谱仪,德国布鲁克公司。

1.3 试样制备

1.3.1 试验设计 采用正交方法设计,探讨SPI用量、水用量、表面活性剂 θ 用量以及热压温度对胶粘

收稿日期:2009-03-21

基金项目:南京林业大学大学生科技创新项目(200872)。

作者简介:雷文(1967-),副教授,博士,研究方向为胶粘剂,树脂基复合材料。E-mail:leiwen67@163.com。

剂胶合杨木单板性能的影响。采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行,变化因子水平见表 1。

表 1 正交试验的变化因子水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

	A 因素 Factor A	B 因素 Factor B	C 因素 Factor C	D 因素 Factor D
水平 Level	SPI 用量 Dosage of SPI/g	水用量 Dosage of water/mL	表面活性剂 θ/SPI(质量比) Mass proportion of anion detergent θ to SPI/%	热压温度 Pressing temperature/℃
I	10	100	0.50	80
II	15	150	2.50	120
III	20	200	4.50	160

1.3.2 胶液配制 根据设计的配比分别称取 SPI、水及 θ,在一定转速下搅拌 3 h,配成胶液。

1.3.3 杨木单板样品的制备及胶合板的压制 杨木单板样品的制备参照文献方法^[3-4],将杨木单板切割成长度为 10 cm、宽 6 cm、厚 1.2 mm(宽度方向与木材顺纹方向平行)。将配制好的胶液均匀涂布在杨木单板的一端,涂胶面积为 2 cm×10 cm,该区域的双面涂胶量为 1 g±50 mg。先用手将涂胶的木材压粘在一起,然后利用平板硫化机压制胶合板,压力为 1 MPa、热压时间为 9 min。

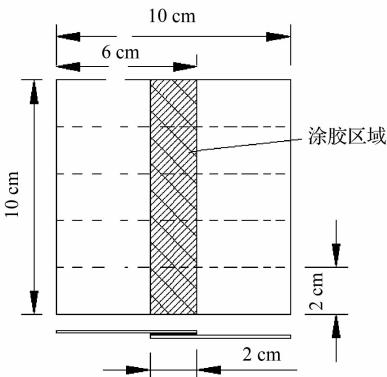


图 1 测试胶合强度时杨木单板样品的尺寸

Fig. 1 The dimension of poplar test specimen for bonding strength

1.4 性能测试

1.4.1 耐水胶合强度测试 参照文献[5]的方法进行胶粘剂耐水胶合强度测试,即将待测样品在室温下养护 24 h 后,将试件沿着图 1 中虚线切割(切割方向与为木材顺纹的方向平行),然后按国标 GB9846.12《胶合板胶合强度的测定》中关于Ⅱ类胶合板的测定方法进行试验,每组试件取样品 10 个,取平均值作为该组配方胶合强度的结果。

1.4.2 热学性能测试 使用差示扫描量热仪(DSC)测试大豆基木材胶粘剂的热性能。

1.4.3 红外光谱分析 利用液滴法制备胶粘剂样品,采用 ATR 技术对制备的样品进行红外光谱分析。

2 结果与分析

2.1 各因素对大豆胶耐水胶合强度的影响

按正交试验方案制备的大豆基胶粘剂的胶合强度的测试结果如表 2 所示,对耐水胶合强度进行极差分析。由表 2 可知,各因素对胶合强度的影响次序为:热压温度>表面活性剂 θ 用量>SPI 用量>水用量。

2.1.1 SPI 用量和水用量对大豆胶胶合强度的影响 从表 2 可以看出,当 SPI 用量增加,胶粘剂对杨木单板的胶合强度先上升而后下降;水用量增加,胶合强度逐渐降低。原因可能是由于大豆蛋白具有非牛顿流体的力学行为:当蛋白浓度较低时,体系粘度很小,但在临界浓度之上,粘度将随浓度增加迅速增大^[6],粘度影响胶粘剂的流动性,而胶的流动性又关系到胶液对木材的渗透效果,只有当粘度适宜时,方能表现出最好的粘接强度。另外,若 SPI 用量过

表 2 大豆基胶粘剂的耐水胶合强度测试结果

Table 2 Bonding strength of the adhesive

	A 因素 Factor A	B 因素 Factor B	C 因素 Factor C	D 因素 Factor D	胶合强度 /MPa Bonding strength of the adhesive
编号 No.	SPI 用量 Dosage of SPI/g	水用量 Dosage of water/mL	表面活性剂 θ/SPI (质量比) Mass proportion of detergen θto SPI	热压温度 Pressing temperature /℃	
1	10	100	0.5	80	0.319
2	10	150	2.5	120	1.067
3	10	200	4.5	160	1.041
4	15	100	2.5	160	1.628
5	15	150	4.5	80	0.167
6	15	200	0.5	120	1.13
7	20	100	4.5	120	0.835
8	20	150	0.5	160	1.555
9	20	200	2.5	80	0.274
K1	0.809	0.927	1.001	0.235	
K2	0.975	0.93	0.99	1.011	
K3	0.888	0.815	0.681	1.408	
极差 Range	0.166	0.115	0.32	1.155	

多,可能导致搅拌不充分,胶粘剂不容易同杨木单板充分接触,反应效率反而降低^[7]。

2.1.2 表面活性剂 θ 用量和热压温度对大豆胶胶合强度的影响 使用表面活性剂 θ 处理,可使蛋白质分子在溶液中伸展开来,使埋藏在大豆球蛋白内部的疏水性的链段暴露出来,与表面活性剂疏水性的一端形成胶束从而增加胶粘剂的耐水性能^[8]。同时形成带有一定数量二级结构的蛋白质分子,而带有一定数量二级结构的部分展开的蛋白质分子结构是满足大豆蛋白胶粘剂胶粘性能所必需的^[9]。当其粘接杨木单板时,其与板材间的接触面积和粘接力均将随之增加,胶合强度随之提高。但表2的结果表明,0.5wt% θ 处理 SPI 制备的胶粘剂粘接效果最好,4.5wt% θ 处理时胶合强度反而下降较多,可能是由于过量的 θ 反而会对蛋白质的二级结构产生破坏作用。

从表2可以看出,随着热压温度由80℃升高到160℃,胶粘剂胶合强度也随之升高。当温度为160℃时,胶合强度达到最大值1.408MPa。温度在热压时所起的作用主要是促使胶粘剂固化,较高的

热压温度有助于热量由板坯表层向芯层迅速传导,促使板坯表、芯层的胶粘剂同时固化,有利于胶层和单板界面结构的改善,提高胶接强度^[7]。

但是,热压温度过高,会使板内水蒸汽压力过高,从而易产生鼓泡等工艺缺陷。当温度太高时,也会使部分纤维素发生热解从而影响板材性能^[10],同时也会造成板内热量在板堆放过程中难以释放,造成胶层热分解。温度升得越高,制胶成本也将越高^[11]。因此,在满足胶合强度的前提下,热压温度不宜过高。

2.1.3 验证试验 综合正交试验结果和各因素对胶合强度的影响分析,对于选定的影响因素,制胶配方的最佳水平组合可确定为 A2B2C1D3,即 SPI 的用量为15 g、水用量为150 mL、 θ 的添加量为 SPI 的0.5wt% (质量比)、热压温度为160℃。按此配方及工艺条件制胶和压制胶合板,在其他工艺条件相同的条件下,制得的胶粘剂的胶合强度为1.755 MPa,数值上远远超过国标 GB9846.12 中Ⅱ类胶合板胶合强度需大于0.7 MPa 的要求,说明该配方及工艺体系制备的胶合板耐水性能优异。

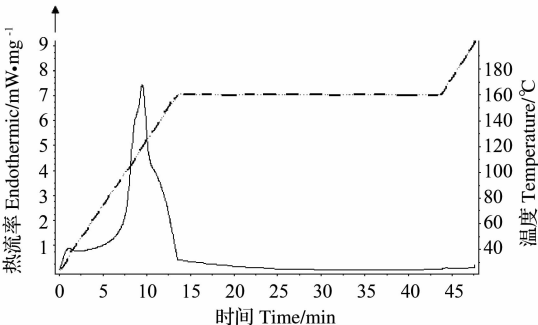
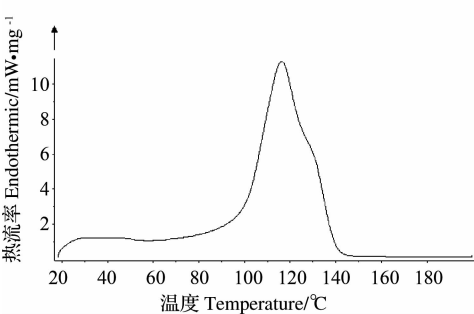


图2 大豆基胶粘剂的热反应特征

Fig.2 Thermal reaction character of soy adhesive

大豆基胶粘剂的热反应特征如图2(a)所示,从图2(a)可知:在80℃到140℃温度范围内,有一个明显的吸热峰,吸热反应比较剧烈。在30℃到200℃的升温区间内,主要的热反应是在160℃以下完成的。

图2(b)中虚线表示升温曲线,实线表示大豆基木材胶粘剂的热反应曲线。从图中可见:当快速升温到160℃后,胶粘剂的固化反应大部分都完成了,在160℃恒温区间的前10 min,胶粘剂还有一部分固化反应在发生。由此可见,为了达到良好的固化效果,热压温度选择为160℃,热压时间选择为9 min时,可以使得胶粘剂的固化反应发生完全。同时,与2.1.3验证的胶粘剂表现出较好的耐水胶合

强度相印证,热压温度选择为160℃是适宜的。

2.3 胶粘剂红外光谱分析

图3(a)中的曲线分别为未添加 θ 、使用0.5wt% θ 及4.5wt% θ 处理 SPI 所得胶粘剂的红外光谱,几种胶粘剂在3 278 cm^{-1} 附近均出现对应于O-H和N-H键的吸收峰。但由图3(b)的局部放大图可以看出,随着表面活性剂 θ 用量的增加,3 278 cm^{-1} 附近的宽峰逐渐缩小,说明O-H和N-H键等极性键随之减少,导致胶粘剂的亲水性减弱^[7],耐水性能增强,其原因可能是由于表面活性剂 θ 的作用,使大豆蛋白质中大量的非极性基团外露所致。

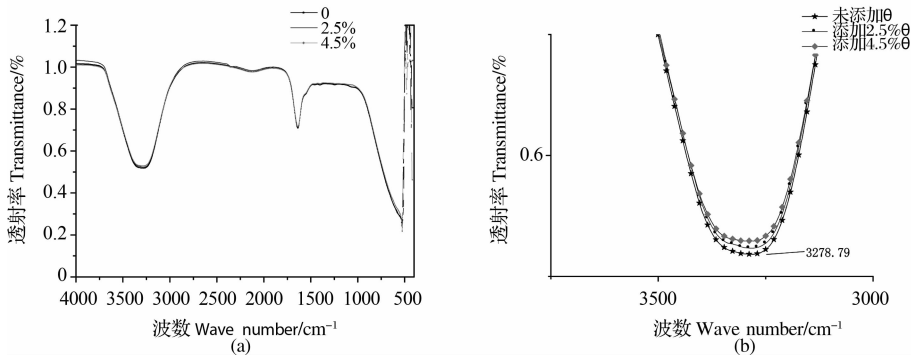


图3 大豆基胶粘剂的红外光谱
Fig.3 FTIR spectra of soy adhesive

3 结论

采用来源广泛、可再生的大豆分离蛋白,通过表面活性剂处理,可制备具有良好的胶合强度和耐水性能的大豆基胶粘剂。当SPI/水(质量比)为1/10、 θ 的添加量为SPI的0.5wt%、热压温度为160℃时,大豆基胶粘剂胶合强度最佳:1.755MPa。作为一种绿色胶粘剂,大豆胶粘剂将有望在胶合板、人造板等领域等到广泛应用。

参考文献

[1] 杨涛,雷文,任超.大豆基胶粘剂的研究进展[J].中国胶粘剂,2008,17(5):38-43. (Yang T,Lei W, Ren C. Development of soy-bean adhesives[J]. China Adhesives,2008,17(5):38-43.)
[2] Rakesh K,Veena C,Saroj M,et al. Adhesives and plastics based on soy protein products [J]. Industrial Crops and Products,2002,16: 155-172.
[3] Liu Y,Li K C. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives,2007,27:59-67.
[4] Zhong Z K,Sun X S,Fang X H,et al. Adhesive strength of guanidine hydrochloride-modified soy protein for fiberboard application [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2002, 22: 267-272.

[5] 刘玉环.生物质转化新型无甲醛木材胶粘剂研究[D].南昌:南昌大学,2006:45-46. (Liu Y H. Research and development of novel formaldehyde free wood adhesives from biomass[D]. Nanchang, Nanchang University,2006:45-46.)
[6] 华欲飞,顾玉兴.大豆蛋白的吸水和持水性能[J].中国油脂,1999,24(4):64-67. (Hua Y F, Gu Y X. Water absorption and holding of soy protein [J]. China Oils and Fats, 1999, 24 (4) : 64-67.)
[7] 童玲.复合改性大豆基木材胶粘剂的研究[D].福州:福建农林大学,2007:41-47. (Tong L. Research on the soy-based wood adhesives by composite modification[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University,2007:41-47.)
[8] Huang W N,Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene Sulfonate [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society,2000,77 (7) :705-708.
[9] Huang W N,Sun X Z. Adhesive properties of soy protein modified by urea and guanidine hydrochloride [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society,2000,77(1):101-104.
[10] 张亚慧,于文吉.改性豆基蛋白胶粘剂的胶合工艺初探[J].林产工业,2008,35(1):48-50. (Zhang Y H,Yu W J. Probe on the bonding process of modified soy based protein adhesive[J]. China Forest Products Industry,2008,35(1):48-50.)
[11] 张洋,周定国,杨波,等.豆胶制造杨木Ⅱ类胶合板的工艺研究[J].中国人造板,2007,5:7-9. (Zhang Y,Zhou D G,Yang B, et al. Studying on manufacturing process of type II polar plywood with soybean adhesive[J]. China Wood-based Panels,2007,5:7-9.)

《中国种业》征订启事

《中国种业》是由农业部主管,中国农业科学院作物科学研究所和中国种子协会共同主办的全国性、专业性、技术性种业科技期刊。该刊系全国中文核心期刊、全国优秀农业期刊。

刊物目标定位:以行业导刊的面目出现,并做到权威性、真实性和及时性。覆盖行业范围:大田作物、蔬菜、花卉、林木、果树、草坪、牧草、特种种植、种子机械等,信息量大,技术实用。

读者对象:各级种子管理、经营企业的领导和技术人员,各级农业科研、推广部门人员,大中专农业院校师生,农村专业户和广大农业生产经营者。

月刊,大16开本,每期5.80元,全年69.60元。国内统一刊号:CN 11-4413/S,国际标准刊号:ISSN 1671-895X,全国各地邮局均可订阅,亦可直接汇款至编辑部订阅,挂号需每期另加3元。邮发代号:82-132

地址:(100081)北京市中关村南大街12号中国农业科学院 电话:010-82105796(编辑部) 010-82105795(广告发行部)
传真:010-82105796 E-mail:chinaseedqks@sina.com;chinaseedqks@163.com