

## 纸板用大豆蛋白胶粘剂的研究

袁超, 杨光, 杨波, 耿玮蔚

(上海理工大学食品研究所, 上海 200093)

**摘要:**研究了尿素改性大豆分离蛋白(SPI)粘接单面涂布白板纸的最佳工艺。用尿素溶液对大豆分离蛋白进行改性,并用白板纸进行粘接,确定了其最佳工艺条件:尿素浓度  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、SPI含量 10%、反应温度  $40^\circ\text{C}$ 、反应时间 5 h,测得粘接强度为  $69.5125 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。单因素试验和正交试验结果表明:尿素浓度对改性 SPI 胶的粘接强度影响最大,其次是 SPI 含量和反应温度,反应时间的影响最小,尿素改性后豆胶的粘接强度有所提高。

**关键词:**单面涂布白板纸;粘接强度;大豆分离蛋白

中图分类号:TQ430.6

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2009)04-0723-04

## Processing Technology of Soybean Proteins Adhesion for Duplex Paper

YUAN Chao, YANG Guang, YANG Bo, GENG Wei-wei

(Institute of Food Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Optimum techniques condition of urea-modified soy proteins isolate(SPI) on duplex papers were investigated. The research took soybean proteins as the raw material, which was modified by urea and then glued with duplex papers. Orthogonal test was carried out to further optimize the conditions as follows: concentration of urea  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , content of SPI 10%, reaction temperature  $40^\circ\text{C}$ , reaction time 5 h, and adhesion strength is  $69.5125 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Mono-factor test and orthogonal test showed that the concentration of urea have greater impact on adhesion strength than the content of SPI and the reaction temperature. Under the optimized conditions, the strength of soybean proteins adhesion greatly enhanced.

**Key words:** Duplex paper; Adhesion strength; Soybean protein

大豆分离蛋白应用于大豆基胶粘剂的研究在国外已经进行了若干年,而国内则起步不久,市场上虽有类似产品,但是研究不精,还没有得到足够的重视。曾有研究表明尿素浓度对蛋白的结构展开有着明显的影响,进而影响到胶粘剂的性质和功能。尿素分子具有的氧原子和氢原子,能与蛋白质分子中的羟基作用,从而破坏了蛋白质分子中的氢键,使其空间结构解体,以致增加了它的粘接强度和抗水性<sup>[1-3]</sup>。

近些年,对大豆基胶粘剂的研究主要局限于木材胶粘剂,很少涉及到纸箱等方面,主要是由于大豆分离蛋白的价格比较昂贵。因此,可以选用廉价的豆粕作为蛋白改性胶的原料。豆粕是大豆榨油后的下脚料,目前豆粕的主要用途是“饲料”,作为“可再生的资源”,1 t 豆粕可以生产 6 t 多胶水,这样的大豆基胶粘剂可以用于瓦楞纸箱、纸盒等纸制品中。

研究尿素变性后的大豆分离蛋白的粘接强度与性能,从而为研制和开发应用于瓦楞纸箱、纸盒等纸制品的胶粘剂提供理论依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与仪器

大豆分离蛋白,山东禹王实业有限公司;尿素,分析纯,江苏永华精细化学品有限公司;单面高档涂布白板纸,  $450 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ,浙江万信纸业公司。

NDJ-1 旋转式粘度计,上海恒平科学仪器有限公司;Ez-test 万能拉力机,日本岛津;电热恒温鼓风干燥箱,上海华连医疗器械有限公司;AB204-N 型分析天平 Mettler-Toledo Group;KF-1B 水分测定仪,上海化工研究院仪表厂;DK-S28 电热恒温水浴锅,上海华连医疗器械有限公司;MP500B 电子天平,上海良平仪器仪表有限公司。

收稿日期:2009-03-16

基金项目:2008年上海市自然科学基金资助项目(08ZR1415200,08521102004)。

作者简介:袁超(1986-),男,硕士研究生,现主要从事大豆蛋白方面研究。E-mail:ycboy\_860505@126.com。

通讯作者:杨光,硕士生导师。E-mail:luke\_yang@126.com。

## 1.2 方法

1.2.1 大豆分离蛋白中蛋白质含量的测定 采用凯氏定氮法测定大豆分离蛋白中的蛋白含量。

1.2.2 大豆分离蛋白水分含量的测定 采用卡尔费休法测定大豆分离蛋白的水分含量。

1.2.3 尿素改性后 SPI 胶粘度的测定 采用 NDJ-1 型旋转式粘度计来测经尿素改性后 SPI 胶的粘度。先估计试样的粘度范围,选用合适的转子(使读数在刻度盘的 20% ~ 80% 范围内)。将待测样品倒入,同时将容器中的试样和转子用恒温水浴恒温至 25℃,打开开关,待指针稳定后读出刻度盘上的读数。最终的粘度 = 刻度盘上的读数 × 转子系数。

1.2.4 粘接强度的测定

1.2.4.1 白板纸样品的制备 先将白板纸裁剪成小长条,每块纸板约 2 cm × 6 cm,施胶面约为 2 cm × 2 cm。依据表 1 中各个因素制得的 SPI 胶用于压制双层纸板,以评价胶粘剂的粘接强度。调节制成的 SPI 胶使其具有适宜的粘度。涂胶量为 500 g · m<sup>-2</sup> (3 组),用约 100N 压 18 h,待测。

1.2.4.2 白板纸样品的粘接强度 采用 Ez-test 电子万能实验机(日本岛津)进行测定,拉伸速率为 10 mm · min<sup>-1</sup>。记录拉断样品所用的最大拉力(N),每个样品的数据是 3 次平行样的测量平均值。

1.2.5 正交因素水平表的确定 考虑到各因素的相互依赖和相互制约,进行正交试验以确定各参数的最佳组合。按正交表 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)设计,以粘接强度为指标,拟定出试验方案(见表 1)来考查 4 个因素对大豆蛋白胶粘接强度的影响。

表 1 正交试验因素水平

Table 1 The factors and levels of orthogonal test

水平 Level	因素 Factor			
	A SPI 含量	B 尿素浓度	C 反应温度	D 反应时间
	Content of SPI/%	Concentration of urea/mol · L <sup>-1</sup>	Reaction temperature/℃	Reaction time/h
1	8	1	30	5
2	10	2	40	6
3	12	3	50	7

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验

2.1.1 SPI 含量对大豆蛋白胶粘接强度的影响 在尿素浓度 2 mol · L<sup>-1</sup>、反应温度 40℃ 和反应时间 6 h 的条件下,研究 SPI 含量对改性大豆蛋白胶粘接强度的影响(图 1)。

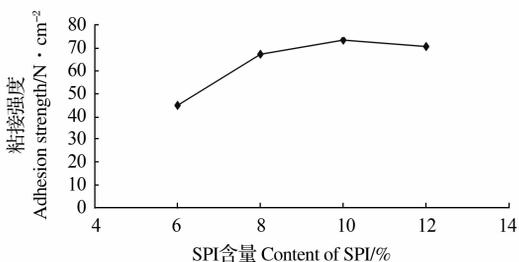


图 1 SPI 含量对大豆蛋白胶粘接强度的影响

Fig. 1 Effect of content of SPI on adhesion strength of SPI

由图 1 可知,所涉及的 SPI 含量范围内,随着 SPI 含量的升高,尿素改性大豆蛋白胶粘合纸板的粘接强度也在增大,并在 SPI 含量为 10% 时有最大值。然后随着 SPI 含量的继续升高,粘接强度开始下降<sup>[4]</sup>。当 SPI 含量较低的时候,尿素除了参加反应外,还有剩余在溶液中,这可能与反应过的 SPI 之间互相排斥使改性蛋白质的性能下降;当 SPI 含量达到 10% 的时候,SPI 和尿素反应的比较完全,二者剩余的量都比较少,所以粘接强度达到最高值;随着 SPI 含量的继续增大,SPI 的量比较多,反应后的蛋白胶过于粘稠,不利于搅拌,而且不利于以后纸板的施胶;反应不完全,还剩下大量的蛋白质没有参与反应而留在溶液中,改性的程度低,故改性的 SPI 胶的性能下降。因此,SPI 含量取 10% 较为合适。

2.1.2 尿素浓度对大豆蛋白胶粘接强度的影响 在 SPI 含量 10%、反应温度 40℃ 和反应时间 6 h 的条件下,研究尿素浓度对改性大豆蛋白胶粘接强度的影响(图 2)。

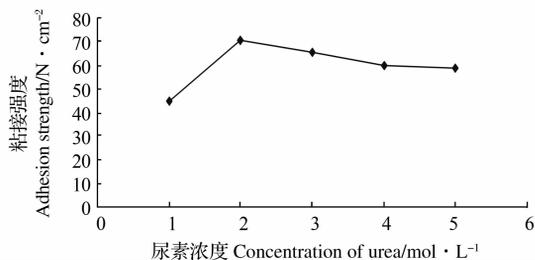


图 2 尿素浓度对大豆蛋白胶粘接强度的影响

Fig. 2 Effect of concentration of urea on adhesion strength of SPI

由图 2 可知,随着尿素浓度的升高,SPI 胶的粘接强度先增大后减小。SPI 起粘接作用主要是由于 SPI 里面含有一些极性基团(如 -OH, -COOH 等)和非极性基团,它们与粘接基材之间通过分子间作用力(取向力、诱导力、色散力和氢键力)相互作用,是粘接力的最主要来源<sup>[5]</sup>。当尿素浓度小于 2 mol

$\cdot L^{-1}$ 时, SPI 胶的粘接强度随着尿素浓度的升高而提高,主要原因在于尿素改性手段使蛋白质分子展开,暴露出极性和非极性基团,与纸板间形成一定的结合,使得胶的强度得到改善。但尿素浓度超过  $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 时,粘接强度则随着浓度的升高而下降。一是由于大豆蛋白质分子展开过多而增加了分子间的作用力,粘度太大,胶粘剂的流动性差,对粘接强度产生不利的影响。二是蛋白质分子的过度展开导致的结果。尿素分子中含有氧原子和氢原子,可以与大豆蛋白分子上的羟基作用,打断蛋白质体系中的氢键,从而有效地打开大豆蛋白分子内部的复合结构;氢键在蛋白质的二级结构中起稳定构象的重要作用,过高浓度的尿素可以将蛋白质的二级结构破坏,从而促使胶粘剂的粘接强度下降<sup>[6]</sup>。因此,尿素浓度为  $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 较为合适。

2.1.3 反应温度对大豆蛋白胶粘接强度的影响  
在 SPI 含量 10%、尿素浓度  $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 和反应时间 6 h 的条件下,研究反应温度对改性大豆蛋白胶粘接强度的影响(图 3)。

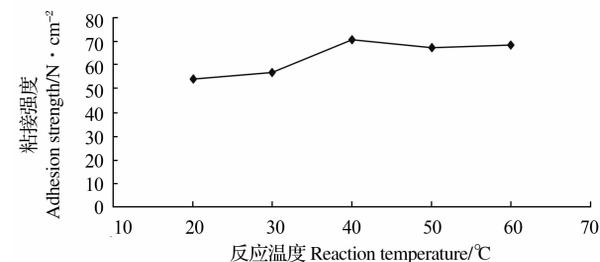


图 3 反应温度对大豆蛋白胶粘接强度的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on adhesion strength of SPI

由图 3 可知, SPI 胶的粘接强度随着反应温度的升高而增大,当温度达到  $40^\circ C$  的时候,粘接强度达到最大值;之后随着温度的进一步升高,粘接强度下降。原因为:较高的温度可影响蛋白质的空间排列。蛋白质由于分子的热振动破坏了束缚力而使得分子展开,在尿素的作用下二硫键断裂。热变性可认为是原来天然结构(四级、三级和二级)的改变,而无氨基酸顺序(一级结构)的变化,并且在一定温度范围内是可逆的。但是,当进一步加热时蛋白质变性达到不可逆状态,而且蛋白质的热变性似乎常常是不可逆的。其原来被包裹有序的结构显露出来,便于尿素进行改性。温度较低时,反应的活性和反应速率都较低,所以  $20^\circ C$  时改性 SPI 胶的性能较低;随着反应温度的升高,反应的活性和反应速率

都不断增加,尿素改性程度也不断提高,性能随之升高;当温度达到  $40^\circ C$  时,尿素和蛋白质侧链活性基团的结合达到最佳状态,此时性能最强;随着温度的进一步升高,一方面反应的活性和速率基本不再升高甚至有所降低,另一方面蛋白质有可能发生变性,从而导致尿素改性 SPI 胶的粘接强度下降。因此,反应温度为  $40^\circ C$  较为合适。

2.1.4 反应时间对大豆蛋白胶粘接强度的影响  
在 SPI 含量 10%、尿素浓度  $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 和反应温度  $40^\circ C$  的条件下,研究反应时间对改性大豆蛋白胶粘接强度的影响(图 4)。

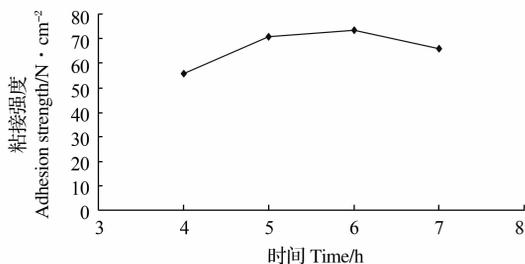


图 4 反应时间对大豆蛋白胶粘接强度的影响

Fig.4 Effect of reaction time on adhesion strength of SPI

由图 4 可知,改性 SPI 胶的粘接强度随着反应时间的延长而增加,当时间为 6 h 时,粘接强度达到最大值,之后随着反应时间的进一步延长而降低。原因为:反应时间较短时, SPI 和尿素溶液还没有来得及反应完全,反应就被人为的中断,改性程度比较低,故 SPI 胶的粘接强度较差;随着时间的延长,反应进行充分,当达到 6 h 时,反应基本上进行完全,改性程度高,所以此时 SPI 胶的粘接强度有最大值;随着反应时间的继续,已经改性的蛋白质可能会发生解聚或其他不利的反应,从而导致 SPI 胶的粘接强度又降低<sup>[7]</sup>。因此,反应时间为 6 h 较为合适。

## 2.2 正交试验

选择  $L_9(3^4)$  正交表,确定正交试验顺序。

由表 2 可知,在 SPI 含量、尿素浓度、反应温度和反应时间这四个试验因素中,尿素浓度对改性 SPI 胶的粘接强度影响最大, SPI 含量的影响次之,然后是反应温度,相对之下反应时间的影响最小;由均值的大小可知,最佳工艺参数为  $A_2B_3C_2D_1$ ,即尿素浓度  $3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , SPI 含量 10%, 反应温度  $40^\circ C$ , 反应时间 5 h, 改性 SPI 胶的粘接强度有最大值为  $69.5125 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

选择误差所在列为尿素浓度 [ $S = 186.781, f = 2$ ],  $F$  表:  $\alpha = 0.05$ , 制得方差分析表。

表2 正交试验直观分析表  
Table 2 Analysis of the test results

试验 Test No.	因素 Factor				粘接强度 Adhesion strength /N ·cm <sup>-2</sup>
	SPI 含量 Content of SPI/%	尿素浓度 Concentration of urea /mol·L <sup>-1</sup>	反应温度 Reaction temperature /°C	反应时间 Reaction time /h	
1	8	1	30	5	44.6438
2	8	2	40	6	58.4312
3	8	3	50	7	60.7396
4	10	1	40	7	56.1969
5	10	2	50	5	64.9312
6	10	3	30	6	60.5469
7	12	1	50	6	52.4854
8	12	2	30	7	55.3958
9	12	3	40	5	63.6083
Mean 1	54.605	51.109	53.529	57.728	
Mean 2	60.558	59.586	59.412	57.155	
Mean 3	57.163	61.632	59.385	57.444	
Range	5.953	10.523	5.883	0.573	

表3 方差分析表  
Table 3 Analysis of variance

因素 Factor	偏差平方和 Sum of square	自由度 Degree of freedom	F 比 Ratio of F	F 临界值 Critical value of F
A SPI 含量 Content of SPI	53.516	2	0.287	19.000
B 尿素浓度 Concentration of urea	186.781	2	1.000	19.000
C 反应温度 Reaction temperature	68.913	2	0.369	19.000
D 反应时间 Reaction time	0.493	2	0.003	19.000
误差 Error	186.78	2		

由表3可知,  $FB > F_{0.01} = 99.00 > FC > FA > F_{0.05} = 19.00$ , 故因素 B(尿素浓度)为高度显著, 因素 A(SPI 含量)和 C(反应时间)影响显著;  $FD < F_{0.05} = 19.00$ , 所以因素 D(反应时间)为不显著因素, 对结果的影响很小。因素 A(SPI 含量)对结果有显著的影响, 当 SPI 含量为 10% 时, 蛋白胶的粘接强度最大, 随着 SPI 含量的升高粘接强度有下降的趋势, 说明随着 SPI 含量的上升导致反应不完全, 改性程度低, 从而影响了蛋白胶的性能。因素 B(尿素浓度)对试验有高度显著的影响, 在所有因素中影响最显著, 说明随着尿素浓度的增加会增大蛋白胶的粘接强度, 但从变化趋势看, 当尿素浓度为  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时继续增大浓度, 会破坏蛋白质的二级结构, 导致胶粘剂的粘接强度下降。因素 C(反应温度)对结果也有显著影响, 随着反应温度的升高, 反应的活性和反应速率都不断增加,

而过高的温度会导致蛋白质的热变性, 因此选取  $40^\circ\text{C}$  较为合适。方差分析认为, 只需要对显著因素进行选择, 不显著因素原则上选在试验范围内的任意一点, 或由其它指标确定, 评价值越高越好, 即最优水平  $A_2B_3C_2D_1$ , 与上述分析结论一致。

### 3 结论

经过正交试验确定改性大豆分离蛋白胶粘接单面涂布白板纸的最佳工艺: 尿素含量  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , SPI 含量 10%, 反应温度  $40^\circ\text{C}$ , 反应时间 5 h, 测得其粘接强度为  $69.5125 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 粘接强度有所提高。结果得出, 尿素浓度对改性 SPI 胶的粘接强度影响最大, 其次是 SPI 含量和反应温度, 反应时间的影响最小。大豆蛋白胶粘剂作为瓦楞纸箱、纸盒等纸制品的胶粘剂, 可使纸箱的主要性能指标提高, 且无腐蚀, 完全符合绿色环保要求。

### 参考文献

- [1] Huang W N, Sun X. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77(1): 101-104.
- [2] Sun S X, 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.
- [3] Zhang Z H, Hua Y F. Urea-modified soy globulin proteins (7S and 11S): Effect of wettability and secondary structure on adhesion[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007, 84(9): 853-857.
- [4] 栾建美. 化学修饰大豆蛋白胶粘特性的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006: 18-19. (Luan J M. Studies on Adhesive Properties of Soybean Proteins with Chemical Modifications [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2006: 18-19.)
- [5] 刘天一, 迟玉杰. 大豆分离蛋白的磷酸化改性及功能性质的研究[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(6): 118-124. (Liu T Y, Chi Y J. Study on phosphorylated modification of soybean protein isolate and its functional properties[J]. Food and Fermentation Industries, 2004, 30(6): 118-124.)
- [6] 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. (Wang Y D, Bian K. A new type of environmentally protective adhesives based on modified plant proteins for wood[J]. Chemistry and Adhesion, 2003(4): 179-181.)
- [7] 杨国浩. 改性小麦面筋蛋白作为木材胶粘剂的粘接性和抗水性研究[D]. 郑州: 郑州工程学院, 2003: 52-53. (Yang G H. Study on adhesive strength and water resistance of wood glue based on modified wheat gluten [D]. Zhengzhou: Zhengzhou Institute of Engineering, 2003: 52-53.)