

甲醇联合改性大豆蛋白胶黏剂的研究

刘 慧,张 蕾,张晓涛,安丽平

(内蒙古农业大学 理学院,内蒙古 呼和浩特 010018)

摘 要:以甲醇、十二烷基磺酸钠、尿素为原料,研究了它们对大豆分离蛋白改性后胶黏性的改观作用。结果表明:随着甲醇含量的增加胶合强度先增后减,当甲醇含量占总体质量分数 15% 时胶合强度最好。取该条件下的大豆蛋白胶黏剂进行有关反应次序的对比试验。研究表明其部分干态胶合强度略有下降,湿态胶合强度有提升,且反应次序为 SDS、甲醇、尿素所得的胶黏剂胶合强度达到最优。DSC、SEM 图像和 IR 图像分析结果说明经此方法改性后的蛋白质展现出更多的二级结构从而大幅度的提升了其胶粘性,与此同时改性后的大豆蛋白玻璃化转化温度降低,从而降低了热压温度,说明经甲醇联合改性后的大豆蛋白胶黏剂不但能更加适应规模化的工业生产还可以节约资源。
关键词:大豆分离蛋白;胶黏剂;改性剂;甲醇
中图分类号:TQ432. 9 **文献标识码:**A **DOI:**10. 11861/j. issn. 1000-9841. 2017. 03. 0447

The Research of Soybean Adhesives Union Modified by Methanol

LIU Hui¹, ZHANG Lei², ZHANG Xiao-tao³, AN Li-ping⁴

(Science College of Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot 010018, China)

Abstract: This research aims to find out the improvement of SPI adhesive by methanol, SDS and urea. The results showed that with the increase of methanol content, the bonding strength increased firstly and then decreased, when the methanol content accounted for 15% of the total mass fraction, the bonding strength was the best. A contrast test of the reaction order was showed that the strength of the dry bonding was slightly decreased, and the wet bonding strength was improved. The optimal reaction order of bonding strength was SDS, methanol and urea. DSC, SEM image and IR image analysis results showed that more two level structure of protein was improved, and the same was true of bonding strength. The modified soybean protein glass transition temperature decreased, thus reduced the hot pressing temperature. The protein adhesives not only can adapt to large-scale industrial production but also saving resources.
Keywords: Soy protein isolated(SPI); Adhesives; Modifier; Methanol

传统胶黏剂在使用时会排放醛、酚类化学物质,而醛、酚类物质会使 DNA 错误表达导致基因突变成成为诱发癌症的主要因素之一。在对健康尤为重视的 21 世纪此问题变得尤为突出。所以,绿色胶黏剂成为近些年来人们推崇的替代传统胶黏剂的新型胶黏剂。最具有代表性的绿色胶黏剂当属大豆蛋白质胶黏剂。其具有成本低廉、绿色健康、来源广泛、可循环等优良特点。但不可忽视的是大豆蛋白质胶黏剂耐水性差、胶合强度相对弱等缺点。所以,通过加入化学改性剂提升大豆蛋白质胶黏剂的耐水性和胶合强度成为近些年研究大豆蛋白质胶黏剂的重点^[1]。

常用的改性剂有以下几种:(1)表面活性剂,表面活性剂可以破坏蛋白质内疏水基相互作用,使其构象改变,从而可以形成蛋白质-表面活性剂的复合物^[2]。与其他表面活性剂相比阴离子表面活性剂与蛋白质(AS-P)相互作用相对较强,常见的阴离子活性剂有十二烷基磺酸钠等^[3];(2)尿素,尿素为极性分子,少量尿素与水形成氢键从而间接导致蛋白质周围环境发生变化,导致蛋白质分子展开,非极性基团暴露出来,有利于提升大豆分离蛋白胶粘性以及耐水性^[4];(3)乙醇,乙醇中的疏水基团可以渗入大豆分离蛋白内部改善其疏水性,可以有效提高胶合强度和耐水性^[5]。然而单一使用任意一种改性剂对大豆蛋白胶粘性的提升并不理想。所以本试验采用联合改性的方法,使用与乙醇相比体积更小更易进入蛋白质内部结构参与反应的改性剂甲醇、SDS、尿素进行联合改性,解决大豆蛋白质胶黏剂胶粘性、耐水性差的问题,以达到胶黏剂零苯酚、零甲醛、绿色纯天然的目的,减少苯酚、甲醛等有毒物质对人体的伤害,为人类的健康竖起一道绿色的屏障。

收稿日期:2017-01-02
基金项目:内蒙古农业大学基础学科科研启动基金项目(JC2014001);国家自然科学基金(21467021)。
第一作者简介:刘慧(1992-),女,硕士,主要从事生物物质资源开发与利用。E-mail:1172663665@qq.com。
通讯作者:安丽平(1977-),女,博士,副教授,硕导,主要从事生物物质资源开发与利用。E-mail:shuijing_dp@163.com。

1 材料与方法

1.1 原料及药品

大豆分离蛋白,纯度≥90%,谷神生物科技集团有限公司;十二烷基磺酸钠,天津市风船化学试剂科技有限公司;尿素,COOLABER SCIENCE & TECHNOLOGY;甲醇,天津市风船化学试剂科技有限公司;试验原料及药品除大豆分离蛋白为工业纯外皆为分析纯。

1.2 仪器与设备

增力电动搅拌器,JJ-1,金坛市医疗仪器厂;电子天平,JY2001,上海浦春计量仪器有限公司;微机控制万能力学试验机,SFL-50KNAG,SHIMADZU CORPORATION;分析天平,CP224C,上海奥豪斯仪器有限公司;烘箱,101A-3B,北京普析通用仪器有限公司;傅里叶红外变换仪,Spectrum 65,铂金埃尔默股份有限公司;扫描电子显微镜,S-3400,日立牌;平板硫化机,XLB-350 * 350,青岛光越橡胶机械制造有限公司;DSC 测试仪,DSC-4000,Perkin Elmer 公司,美国。

1.3 方法

1.3.1 制备大豆分离蛋白胶黏剂 室温下(30℃

左右),用三口烧瓶将 20 g 大豆分离蛋白溶于 200 mL 蒸馏水并搅拌 5 min,制备大豆分离蛋白预处理液。

向制备的大豆分离蛋白预处理液中先后加入尿素、甲醇、十二烷基磺酸钠。经过长期试验验证其反应时间分别为 2,2,6 h 时效果最佳。并固定尿素、十二烷基磺酸钠的质量分别为 1.2,2 g,提升甲醇含量进行试验(表 1)。并通过胶合强度测试所得胶合强度最好的一组进行反应次序对比试验(表 2)。

表 1 甲醇用量的变化水平表

Table 1 Factors, levels and dosage of methanol contrast test

编号 Number	甲醇用量 Dosage of methanol/mL
1	10.0
2	20.0
3	30.0
4	40.0
5	50.0
6	60.0
7	70.0
8	80.0

表 2 反应次序变化水平表

Table 2 Factors and levels of reaction order

编号 Number	A 因素 Factor A	B 因素 Factor B	C 因素 Factor C
	最先加入的物质及反应时间 The firstly joined material and reaction time/h	第二加入的物质及反应时间 The secondly joined material and reaction time/h	最后加入的物质及反应时间 The last joined material and reaction time/h
1	尿素(2)	SDS(6)	甲醇(2)
2	SDS(6)	尿素(2)	甲醇(2)
3	甲醇(2)	尿素(2)	SDS(6)
4	尿素(2)	甲醇(2)	SDS(6)
5	SDS(6)	甲醇(2)	尿素(2)
6	甲醇(2)	SDS(6)	尿素(2)

1.4 测试项目与方法

1.4.1 胶合强度的测试 取杨木单板幅面为 400 mm × 400 mm × 1.8 mm(长度方向平行于木材顺纹方向),双面施胶,施胶量 5 ~ 10 g,施胶后陈放 10 min,后置于平板硫化机,单位压力 140℃ 条件下热压,单位热压压力为 1.2 ~ 1.5 MPa,热压时间为 70 s·mm⁻¹[6]。热压后将其放置 24 h,后将其锯成 100 mm × 25 mm 规格的试件,进行干态胶合强度测试,每组至少重复 3 次,两组数据相差不超过 0.1 MPa 并取其算数平均值为测试结果[6]。湿态胶合强度按照 GB/T 17657—2013 中《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》II 类胶合板测试方法,

将试件放入(63 ± 3)℃ 的热水中浸泡 3 h,取出,室温冷却 10 min^[7],检测其湿态胶合强度,拉伸速率 10 mm·min⁻¹。每组至少重复 3 次,两组数据相差不超过 0.1 MPa,并取测试结果的算术平均值作为试验结果。

1.4.2 固体物含量的测试 按照 GB/T2793 - 1995 要求,于干燥清洁铝盒中取样(1.0 ± 0.5)g,每种样品取 5 组,在(105 ± 2)℃ 的条件下,在烘箱中烘干(180 ± 5)min 后置于干燥器中冷却至室温称量其质量,计算不挥发物含量求平均值^[8]。计算公式如下:

$$X(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \times 100$$

X ——总固形物含量,%; m_0 ——称量容器的质量,g; m_1 ——加热前试样和称量容器质量,g; m_2 ——加热后试样和称量容器质量,g。

1.4.3 SEM 测试 取制备好的胶黏剂 2 g 于培养皿中,放入烘箱中在 140℃ 的条件下烘干至恒重,冷却,研磨至粉末状进行 SEM 测试。

1.4.4 DSC 测试 称取 5 ~ 10 mg 样品于铝坩埚中加盖测试 DSC 曲线,升温速率为 10℃ · min⁻¹、温度范围 30 ~ 240℃^[9]。

1.4.5 IR 测试 称取 2 g 样品于培养皿中,放入烘箱 140℃ 的条件下烘干至恒重,冷却,研磨至粉末状进行 IR 测试。

1.5 数据分析

将上述测试结果运用 Origin 8、netzsch proteus 4.85 软件进行数据处理和分析。

2 结果与分析

2.1 大豆蛋白胶黏剂性能表征

2.1.1 胶合强度、贮存期和固体物含量 由表 3 可见随着甲醇含量的增加干态胶合强度先增大后减小。在加入甲醇量为 40 mL 时干态胶合强度达到最强的 2.494 MPa,贮存期变化趋势与胶合强度保持一致。固体物含量先减小后增大。由表 4 反应次序为 SDS、甲醇、尿素(可见对比实验 5)处理的干态胶合强度和湿态胶合强度有显著提升,干态胶合强度为 3.306 MPa,湿态胶合强度可达 1.592 MPa。结合上述测试结果与长期试验现象可大致推测:先加 SDS 的反应次序达到最优的根本原因在于 SDS 过量需要更多的时间反应,在后续研究中可以考虑适当减少 SDS 加入量以缩短反应时间,节约能耗。

表 3 胶黏剂的固体物含量、胶合强度和贮存期
Table 3 Solid content, bonding strength and storage period of the adhesive

编号 Number	干态胶合强度 Dry bonding strength /MPa	湿态胶合强度 Wetbonding strength/MPa	贮存期 Storage period/d	固体物含量 Soild content/%
1	1.344	-	18	9.869
2	1.615	-	14	9.485
3	1.506	-	44	8.782
4	2.494	0.470	47	8.622
5	1.710	0.285	12	8.869
6	1.990	-	12	8.455
7	0.730	-	9	6.913
8	0.692	-	18	7.043

表中编号与表 1 编号保持一致;- :未测出胶合强度。
The number in the table is the same with Table 1. - :The bonding strength is not measured.

表 4 胶黏剂的固体物含量、胶合强度和贮存期
Table 4 Solid content, bonding strength and storage period of the adhesive

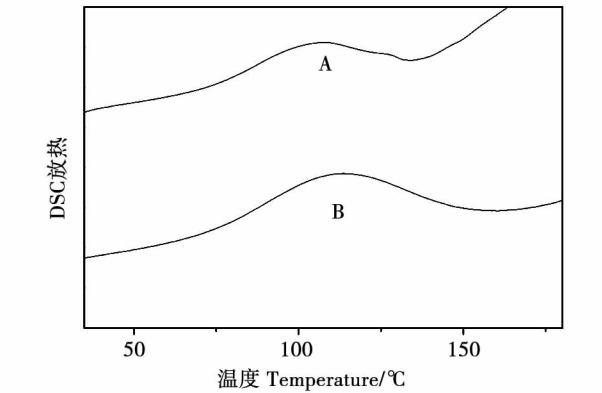
编号 Number	干态胶合强度 Dry bonding strength/MPa	湿态胶合强度 Wet bonding strength/MPa	贮存期 Storage period/d	固体物含量 Soild content/%
1	2.058	0.361	51	8.932
2	0.784	0.538	33	8.506
3	2.494	0.470	50	8.964
4	1.398	0.719	25	9.756
5	3.306	1.592	46	8.730
6	2.610	0.560	32	8.184

表中编号与表 2 编号保持一致。
The number in the table is the same with Table 2.

2.1.2 DSC 曲线分析 如图 1 所示,性能最优胶黏剂的 DSC 曲线和大豆分离蛋白原料的 DSC 曲线形貌大致相同,在相同的温度范围内吸收峰的个数相同。这说明经此方法改性后的胶黏剂在热压工程中没有发生其他的化学变化。

通过使用专业 DSC 分析软件 netzsch proteus 4.85 分析可得大豆分离蛋白的玻璃化转变温度为

84.15℃;性能最优胶黏剂的玻璃化转变温度为 81.15℃。与豆粉原料相比性能最优胶黏剂(如表 4,编号 5)在热压过程中玻璃化转变温度降低,固化温度前移,固化程度提高,因而性能最优胶黏剂与木材界面交接力增强,从而胶合强度得到有效的提升^[10]。玻璃化转化温度降低有利于降低热压温度,从而进一步节约能源。



A:性能最优胶黏剂(如表4,编号5);B:大豆分离蛋白原料。
A: Adhesive of performance optimal (As shown in Table 4, number 5); B: Soybean protein isolate.

图1 DSC 曲线
Fig.1 DSC curve

2.1.3 SEM 图像分析 对比豆粉原料放大20K 倍的SEM 图和性能最优胶黏剂样品放大25K 倍的SEM 图可知(图2,图3),豆粉原料表面褶皱和空隙较多,而经甲醇、尿素、SDS 改性过的性能最好的胶黏剂(如表4,编号5)如图3 所示,放大到更高的25K 倍表面明显变平滑,褶皱明显变平滑。

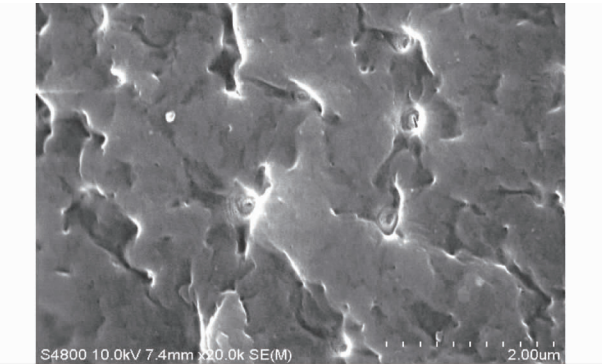


图2 豆粉原料在20K 倍数下的SEM 图
Fig.2 Flour raw material under 20K times SEM figure

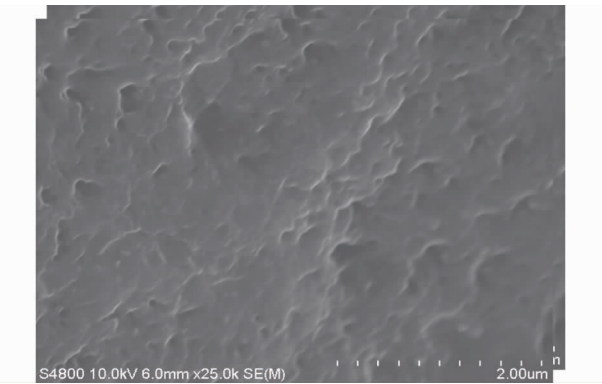
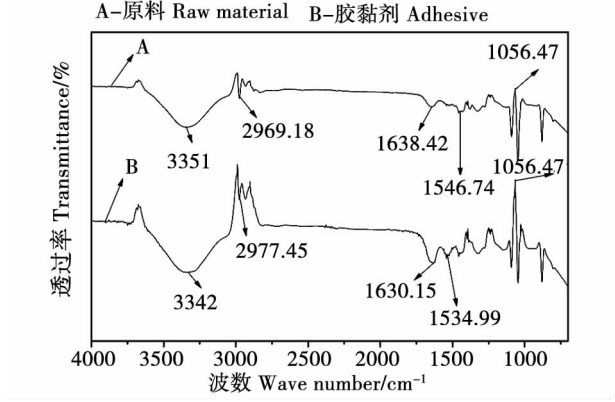


图3 性能最优胶黏剂在25K 倍SEM 图
Fig.3 The optimal adhesive performance in 25K times under SEM figure

豆粉原料表面较多的褶皱导致了其胶合强度不理想,而与褶皱相比有数量相当的空隙使水分子

可以轻易渗入则导致了其耐水性差的特点。与此相比,经过改性处理的性能最优胶黏剂表面需要放大到更高倍数才可以看清表面有细微的褶皱,说明经过改性后胶黏剂的表面更加平整,有助于胶合强度的提升;与之相对应的表面空隙明显变小、变少,与豆粉原料相比较水分子更难渗入改性后的胶黏剂表面,有助于胶黏剂耐水性的提升。

2.1.4 IR 图像分析 由图4 中的A 和B 比较可发现吸收峰的位置没有发生太大的变化,只是吸收强度和峰宽发生了一定的变化。3 300~3 500 cm⁻¹附近的宽峰是由N-H 和O-H 伸缩振动引起的,改性后的胶黏剂在此处吸收峰强度和面积明显高于原料,这是由于加入改性剂甲醇引入-OH、尿素引入-NH₂ 导致的。2 977~2 999 cm⁻¹附近的峰为CH₂和CH₃的C-H 伸缩振动,与原料图相比性能最优胶在此区间内峰面积明显增大,说明改性后的胶黏剂-CH₂-基团增多,此基团可连接击碎后的蛋白质分子链使击碎后蛋白质分子具有支链甚至使其联结成网状,从而提升了其强度,增加了固化体系的交联密度^[11],表现为大豆蛋白质胶黏剂胶合强度和耐水性能的提升。1 600~1 700 cm⁻¹范围内为C=O 的伸缩峰即酰胺I 带,改性后的胶黏剂与原料相比峰面积明显增大,说明改性后的胶黏剂蛋白质的二级结构更多更明显,而大豆蛋白质的二级结构相对较为稳定从而增强大豆蛋白质胶黏剂的胶合强度和耐水性。1 530~1 550 cm⁻¹为N-H 弯曲振动峰即酰胺II 带^[12]。酰胺I 带从1 638.42 cm⁻¹移动到1 630.15 cm⁻¹,酰胺II 带从1 546.74 cm⁻¹移动到1 534.99 cm⁻¹,说明相对于原料来说性能最好的胶黏剂形成了更多的氢键,氢键的形成使参与形成氢键的原有化学键力常数降低,吸收频率向低频移动。形成更多的氢键使胶黏剂内部更加稳定,有利于胶合强度的提升^[13]。



A: 大豆分离蛋白原料;B: 性能最优胶黏剂(如表4,编号5)。
A: Soybean protein isolate; B: Adhesive of performance optimal (As shown in Table 4, number 5).

图4 性能最优胶黏剂及原料红外图
Fig.4 FT-IR of best adhesive and raw materials

3 结论与讨论

本试验采用联合改性的方法,使用的改性剂尿素打开蛋白质折叠结构;十二烷基磺酸钠通过与蛋白质形成复合物使打开的折叠结构进行构型转换而变为线性结构或网状结构;甲醇分子量较小,空间位阻作用较小,不但可以通过其疏水集团渗入大豆分离蛋白内部改善其疏水性,还可以通过脱水作用连接尿素、十二烷基磺酸钠击碎的氨基酸链,使其连接而成更长的链状或更大的网状,从而更加提升了大豆蛋白胶黏剂的胶合强度、耐水性和稳定性。下述试验结果可证实这一方法的科学性以及可行性。

在单一变量试验中,其固体物含量大体随着甲醇含量的增多而下降,干态胶合强度随着甲醇用量的增加呈现先增大后减小的趋势,但是其湿态胶合强度无显著提升,由表 3 可知试验所得物质固体物含量与胶合强度的大小无明显相关关系。且其固体物含量为 8.622% 时其干胶态合强度达到最强的 2.494 MPa;取单一变量试验中胶合强度最强的一组进行有关反应次序的正交试验,出现干、湿态胶合强度都显著提升的试验组。此中有两组正交试验 4 (反应次序为尿素、甲醇、SDS)、5 (反应次序为 SDS、甲醇、尿素) 可达国家标准且正交试验 5 (反应次序为 SDS、甲醇、尿素) 胶合强度指标值远远超过国家对 II 类胶合板胶合强度指标值的最低要求 (国家对 II 类胶合板胶合强度指标值的最低要求为 0.7 MPa^[14])。

由上述试验条件以及试验结果可知甲醇的含量变化和反应次序对胶黏剂的胶合强度起到关键性作用。甲醇含量变化可以看作官能团羟基的变化,可推测羟基在合理范围内增加在此体系内是有助于胶合强度提升的;反应次序的变化可以简化为时间问题,最先加入 SDS 的胶粘性最好。结合长期的试验现象可推测为 SDS 用量过多以致需要更长的时间才可以反应充分以达到最好的效果,在后续研究中可以考虑适当减少 SDS 含量以缩短反应时间,节约能耗。

参考文献

[1] Charles R F, Linda L. Protein modifiers generally provide limited improment in wood bond strength of soy adhesive[J]. Forest Products Journal,2013,63(3/4):138-142.

[2] 何灿忠,谭海生,余晓东,等. 表面活性剂对天然胶乳蛋白质含量影响的研究[J]. 弹性体,2009,19(4):28-32. (He C Z, Tan H S, She X D, et al. Study on of the influencing factors of the proteins content of natural rubber latex incubationed by surfactant

[J]. China Elastomerics, 2009,19(4):28-32.)

[3] 曹洪玉,张莹莹,唐乾,等. 不同类型表面活性剂与蛋白质作用研究进展[J]. 大连大学学报,2014,3(6):62-68. (Cao Ho Y, Zhang Y Y, Tang Q, et al. Research progress of the interaction of different type surfactants with proteins [J]. Journal of Dalian University, 2014,3(6):62-68.)

[4] 张忠慧,华欲飞. 大豆分离蛋白与低浓度尿素相互作用红外光谱分析[J]. 粮食与油脂,2007,20(7):20-21. (Zhang Z H, Hua Y F. Determination of interaction of urea and soybean protein isolate by fourier transform infrared spectroscopy [J]. Cereals and Oils, 2007,20(7):20-21.)

[5] 刘军霞,曾念,谢建军,等. 乙醇/尿素复合改性大豆分离蛋白胶黏剂的研究[J]. 中国胶粘剂,2013,22(12):41-45. (Liu J X, Zeng N, Xie J J, et al. Study on soybean protein isolated adhesive modified by ethanol / urea [J]. China Adhesives, 2013, 22(12):41-45.)

[6] 曾念,谢建军,丁出,等. PVAc 乳胶/改性大豆分离蛋白共混胶黏剂的制备及性能[J]. 化工进展,2014,33(12):3368-3373. (Zeng N, Xie J J, Ding C, et al. Preparation and properties of blending adhesives for PV Ac latex/modified soy protein islate [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(12):3368-3373.)

[7] GB/T 17657—2013,人造板及饰面人造板理化性能试验方法[S]. 2013. (GB/T 17657—2013, Test method for physical and chemical properties of wood-based panels and decorative wood-based panels [S]. 2013.)

[8] GB/T2793—1995,胶粘剂不挥发物含量的测定[S]. 1995. (GB/T2793—1995, Determination of volatile matter content of adhesive [S]. 1995.)

[9] 张亚慧,祝荣先,于文吉. 改性大豆蛋白胶黏剂的酸化效应[J]. 中国人造板,2014,21(3):17-19. (Zhang Y H, Zhu R X, Yu W J. Acidification of modified soybean protein adhesive [J]. Chinese Wood-Based Panels, 2014,21(03):17-19.)

[10] 孙恩惠,黄红英,武国凤,等. 大豆蛋白基生物质胶黏剂的合成及热力学性能[J]. 林产化学与工业,2015,35(2):147-153. (Sun E H, Huang H Y, Wu G F, et al. Synthesis and thermodynamic properties of soy protein-based biomass adhesive [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2015,35(2):147-153.)

[11] 高强,李建章,张世锋,等. 大豆蛋白基木材胶黏剂耐水胶接实践与原理[M]. 北京:煤炭工业出版社,2014:39-40. (Gao Q, Li J Z, Zhang S F, et al. Soybean meal-based wood adhesives water resistance improvement practice and theory[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing Home, 2014:39-40.)

[12] 陈云,王念贵. 大豆蛋白质科学与材料[M]. 北京:化学工业出版社,2014:83-85. (Chen Y, Wang N G. Soybean protein science and materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014:83-85.)

[13] 潘铁英,张玉兰,苏克曼. 波普解析法[M]. 上海:华东理工大学出版社,2009:105-107. (Pan T Y, Zhang Y L, Su K M. Pop analysis method [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2009:105-107.)

[14] GB/T 9846.3—2004,普通胶合板通用技术条件[S]. 2004. (GB/T 9846.3—2004. General specification for plywood [S]. 2004.)