

# 超声波对纸板用大豆蛋白胶黏剂性能的影响

隋 宁 杨 光\* 杨 波

(上海理工大学 医疗器械与食品学院, 上海 200093)

**摘 要:** 研究了超声波辅助尿素改性大豆蛋白胶接单面涂布白板纸的最佳工艺。单因素试验和正交试验结果表明: 处理温度对改性大豆蛋白胶的胶黏强度影响最大, 依次是尿素浓度、蛋白质质量分数和处理时间, 超声处理时间影响最小, 改性后胶黏强度有所提高。最佳工艺条件: 加热起始温度 60 ℃、尿素浓度 5 mol/L、蛋白质质量分数 14%、处理时间 3 h、超声处理时间 20 min, 测得其胶黏强度为 0.78513 MPa。

**关键词:** 大豆; 蛋白质; 胶黏剂; 超声波; 纸板

**中图分类号:** TQ432.7

## 引 言

近年来, 随着人们对环保意识的提高以及木材加工业的持续发展, 蛋白基胶黏剂重新受到重视。大豆蛋白质资源丰富、价格低廉而且含有大量活性基团, 以豆粕为原料制作的大豆蛋白胶具有很大的发展潜力<sup>[1]</sup>。大豆蛋白胶黏剂已在美国应用于胶合板的生产<sup>[2]</sup>, 我国也于 2005 年实现了大豆蛋白胶合板的工业化生产<sup>[3]</sup>, 2006 年南京林业大学申请了技术发明专利“无醛豆胶速生意杨 II 类胶合板的工业化生产制作方法”<sup>[4]</sup>, 2009 年山东省实现了大豆蛋白胶纤维板的工业化生产<sup>[5]</sup>。研究表明<sup>[6-7]</sup>, 脲浓度对大豆蛋白质三级结构的展开有显著影响, 并且使用脲对大豆蛋白改性比用碱改性具有更好的耐水性能。目前, 大豆基胶黏剂主要应用于木材加工业, 较少应用于纸板黏结。

超声处理已得到广泛应用。由于超声波可以加速化学反应<sup>[8]</sup>, 本文利用超声波辅助尿素改性大豆蛋白质, 制取大豆蛋白胶黏剂, 并粘结纸板; 系统研究了蛋白质质量分数、尿素浓度、处理时间、处理温度和超声波处理时间对大豆蛋白胶胶黏强度的影响。本文为大豆基胶黏剂的广泛应用提供了新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

大豆蛋白粉, 蛋白质含量 95%, 上海泓涵化工科技有限公司; 尿素, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 单面高档涂布白板纸, 450 g/m<sup>2</sup>, 浙江万信纸业有限公司。

### 1.2 主要仪器与设备

SK5200LH 超声清洗器, 上海科导超声仪器有限公司; AB2042N 型分析天平, Mettler-Toledo Group; MP500B 电子天平, 上海良平仪器仪表有限公司; S25-2 磁力搅拌器, 上海司乐仪器有限公司; AGS-J 拉力机, 日本岛津; HN-01 凯氏定氮仪, 上海永规分析仪器有限公司。

### 1.3 大豆蛋白粉中水分、蛋白、脂肪含量的测定

按照 GB/T14769—1993《食品中水分的测定方法》中的方法测水分, 凯氏定氮法测蛋白含量, GB/T5512—2008《粮油检验 粮食中粗脂肪含量测定》中的方法测粗脂肪含量。由此测得的大豆蛋白粉的理化指标为: 含水率 9.32%, 蛋白含量 86.41%, 脂肪含量 5% (以上均为质量分数)。

### 1.4 大豆蛋白胶黏剂的制备

将一定量的大豆蛋白粉与一定浓度的尿素溶液混合, 用磁力搅拌器搅拌均匀, 接着在超声功率 200 W 的条件下超声处理一定时间, 之后在一定温度的恒温水浴中, 反应一定时间。保持其他条件不变, 分别改变蛋白质质量分数、尿素浓度、处理时间、处理温度、超声波处理时间等进行上述反应。

### 1.5 胶黏强度的测定

将纸板制成面积约 2 cm × 6 cm, 施胶面约为 2

收稿日期: 2010-01-25

基金项目: 上海市科技攻关重点项目 (08521102000); 上海市自然科学基金 (08ZR1415200)

第一作者: 女, 1985 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: yangguang@usst.edu.cn

cm × 2 cm。用制备的蛋白质胶压制双层纸板样品,涂胶量为 500 g/m<sup>2</sup>,每种样品做 5 个平行试样,用约 100 N 压制 18 h,待测。

采用 AGS-J 拉力机进行测定,拉伸速率为 5 mm/min。记录拉断样品的最大应力(MPa),取 5 个样品的平均值。

## 1.6 正交实验

通过单因素实验确定制备纸板用大豆蛋白胶黏剂适宜的蛋白质质量分数、尿素浓度、处理时间、处理温度和超声处理时间,确定正交试验的范围,找到最佳参数组合。按正交表 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>)设计,以胶黏强度为指标,设计试验方案(见表 1)研究 5 个因素对大豆蛋白胶胶黏强度的影响。

表 1 正交因素水平表

Table 1 The factors and levels of the orthogonal tests

水平	因素				
	A	B	C	D	E
	$w_{\text{蛋白质}}/\%$	尿素浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	处理时间 $t/\text{h}$	处理温度 $T/^\circ\text{C}$	超声时间 $t_s/\text{min}$
1	8	2	3	30	20
2	10	3	4	40	40
3	12	4	5	50	60
4	14	5	6	60	80

## 2 结果与分析

### 2.1 影响大豆蛋白胶胶黏强度的因素

#### 2.1.1 蛋白质质量分数

由图 1 可知,在蛋白质质量分数为 6% ~ 14% 内,随着蛋白质质量分数的升高,胶黏强度也随之增大,在蛋白质质量分数低于 10% 时胶黏强度显著增大,蛋白质质量分数高于 10% 时,胶黏强度增大缓慢。氢键在蛋白质的二级结构中起稳定构象的作用;而尿素分子中有氧原子和氢原子,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,从而使分子内部的复合结构伸展开来,为最终的交联反应提供可结合点<sup>[9]</sup>。当蛋白质的质量分数低于 10% 时,蛋白质质量分数增大,单位体积溶液中可参加反应的蛋白质分子数目增多,反应程度加大。有研究表明,当蛋白质质量分数高于 10% 时,随蛋白质质量分数的升高胶合强度反而降低<sup>[10]</sup>。本实验中,当蛋白质质量分数高于 10% 后,胶黏强度仍然随蛋白质质量分数的增大而增大,但增幅不大,原因

可能是超声波的处理使疏水性基团暴露出来,疏水性增加,提高了胶合强度<sup>[11]</sup>。因此,蛋白质质量分数选择 10% 较为合适。

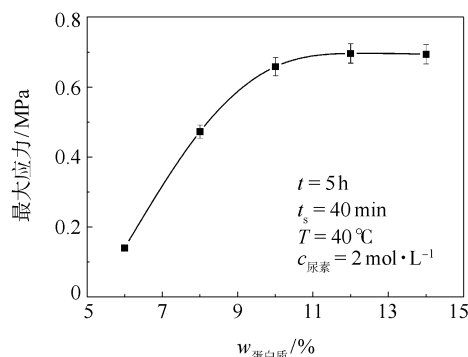


图 1 蛋白质质量分数对大豆蛋白胶胶黏强度的影响

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

#### 2.1.2 尿素浓度

由图 2 可知,尿素浓度为 0 ~ 4 mol/L 时,随着尿素浓度的升高,蛋白质胶的胶黏强度逐渐增大,尿素浓度 4 mol/L 时胶黏强度有最大值,当尿素浓度高于 4 mol/L 时,胶黏强度逐渐减小。主要原因在于尿素改性手段使蛋白分子展开(分散),获得极性和非极性基团,与板材间形成一定的结合,使得胶的强度和耐水性得到改善<sup>[12]</sup>。尿素浓度对蛋白的结构展开有着明显的影响,当尿素浓度过大时,大豆蛋白分子展开程度加大,从而使溶液中分子链的有效尺寸加长,缠结点增加,多肽链残基与相邻的蛋白质分子的残基相互作用也加大使黏度增大,胶黏剂的流动性变差,对黏结强度不利,并且有助于黏结作用的二级结构减少过多,从而使得胶合强度下降。有研究表明,脲浓度增大至 6 mol/L 以后,蛋白质分子都

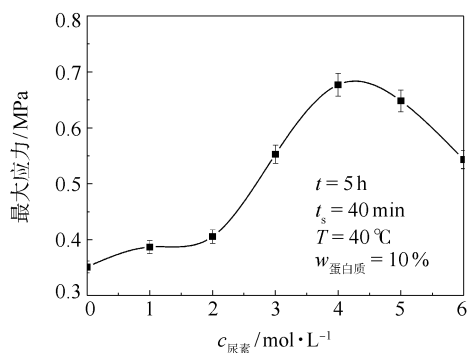


图 2 尿素浓度对大豆蛋白胶胶黏强度的影响

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

是以高度伸展的构象存在于溶液中的,大多数大豆蛋白的二级、三级结构已被破坏,黏度增加减缓,说明脲变性已趋于饱和<sup>[13]</sup>。尿素为小分子化合物且本身没有黏合性能,过多的尿素分子残留于黏合层可能造成黏合强度下降。因此,选择尿素浓度为 4 mol/L 比较合适。

### 2.1.3 处理时间

由图 3 可知,改性大豆蛋白胶的胶黏强度随着处理时间的增长变化不明显。有研究表明,大豆蛋白胶胶黏强度会随处理时间的延长而增大。处理时间较短时,变性不充分,蛋白质的三级结构打开不够充分,改性程度低,使得胶黏强度较低;处理时间延长有助于蛋白质与尿素充分反应,尿素可以破坏肽键之间的二硫键和次级键(如氢键、离子键),导致蛋白质的三级结构崩溃。这可能是超声处理导致了这种结果。超声波具有波动与能量的双重属性,能改变蛋白质分子结构,破坏蛋白质分子内键,造成这一结果的原因可能是,超声波加快了蛋白变性的速度,缩短了处理时间。因此,在蛋白质质量分数 10%,尿素浓度 4 mol/L,处理温度 40 ℃,超声处理 40 min 的条件下,处理时间选择 4 h。

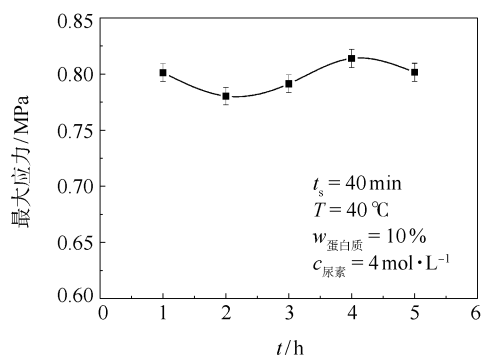


图 3 处理时间对大豆蛋白胶黏剂胶黏强度的影响

Fig. 3 Effect of treatment time on adhesion strength of protein

### 2.1.4 处理温度

由图 4 可知:处理温度在 20 ~ 50 ℃,大豆蛋白胶的胶黏强度随温度的升高而增大;处理温度为 50 ℃时,胶黏强度有最大值;当处理温度高于 50 ℃时,大豆蛋白胶的胶黏强度随温度的升高而下降。蛋白质在加热时,稳定其结构的作用力氢键被破坏,分子发生伸展使得一些疏水键性残基和反应基团暴露,可以导致蛋白质分子间的聚集反应,当温度较低时,蛋白质可以复性,当温度超过蛋白质的变性温度时,蛋白质彻底变性无法恢复原状。对于蛋白的变性,

其温度系数一般超过 100,即温度每升高 10 ℃,反应速度将增加 100 倍<sup>[14]</sup>。因此在处理温度低于 50 ℃时,反应的速度随着温度的升高而加快,尿素改性程度也加大,胶黏强度也随之增大。当温度高于 50 ℃时,随着处理温度的升高,反应的速度基本不再升高甚至会降低,另外温度过高可能导致蛋白彻底变性,从而使胶黏强度下降。因此,选择反应温度为 50 ℃较为合适。

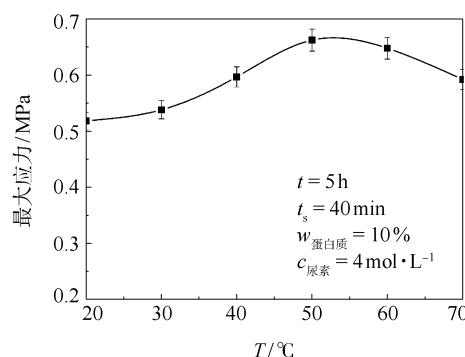


图 4 处理温度对大豆蛋白胶黏剂胶黏强度的影响

Fig. 4 Effect of treatment temperature on adhesion strength of protein

### 2.1.5 超声处理时间

由图 5 可知,在 0 ~ 40 min,大豆蛋白胶胶黏强度随超声处理时间的延长,胶黏强度逐渐增大,在超声处理 40 min 时,胶黏强度达到最大值,超声处理时间大于 40 min 后,胶黏强度随时间的延长反而下降。在超声的起始阶段,空化作用使蛋白分子中的次级键(氢键和二硫键)被打开,表面巯基含量增加,形成部分新的二硫键。同时超声波的机械作用引起的液流宏观湍动和粒子之间的高速碰撞,更多的反应基团暴露出来参与分子内和分子间的相互作用,形成较强的三维空间网络结构。同时,随着处理

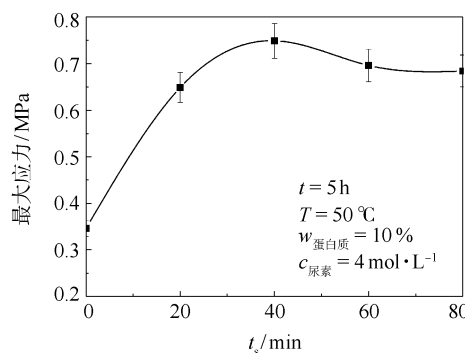


图 5 超声波处理时间对大豆蛋白胶胶黏强度的影响

Fig. 5 Effect of ultrasonication time on adhesion strength of protein

时间的延长,超声波的热机制逐渐占主导地位,样品未经超声波处理前中心温度在 13 ℃ 左右,处理 10 min 后中心温度升高到 20 ℃,处理 40 min 可达到 34 ℃。热作用产生大量的热能,溶液内部中心温度升高很快,并且中心热量不能迅速扩散,使得蛋白分子内部的巯基和疏水性氨基酸侧链等暴露在分子表面,从而增加了蛋白质分子之间的疏水相互作用,因此在 0~40 min 内,胶黏强度随超声处理时间的延长而增大。但是随着超声处理时间的进一步延长,使舒展的大豆蛋白的空间结构发生变化,重新聚集,疏水性下降,导致胶黏强度下降。因此,超声处理时间选择 40 min 较为合适。

## 2.2 工艺参数的优化结果

正交试验的结果如表 2、3 所示,影响大豆蛋白胶黏剂胶黏强度的 5 个因素的强弱顺顺序为: D > B > A > C > E, 即处理温度的影响最大,其次是尿素浓度,然后是蛋白质质量分数、处理时间、超声处理时

表 2 正交试验直观分析表

Table 2 Analysis of the orthogonal test results

编号	因素					胶黏强度/ MPa
	A	B	C	D	E	
1	8	2	3	30	20	0.34806
2	8	3	4	40	40	0.49440
3	8	4	5	50	60	0.69420
4	8	5	6	60	80	0.70520
5	10	2	4	50	80	0.64930
6	10	3	3	60	60	0.69958
7	10	4	6	30	40	0.34373
8	10	5	5	40	20	0.80697
9	12	2	5	60	40	0.70463
10	12	3	6	50	20	0.66575
11	12	4	3	40	80	0.73035
12	12	5	4	30	60	0.36250
13	14	2	6	40	60	0.73110
14	14	3	5	30	80	0.30978
15	14	4	4	60	20	0.76825
16	14	5	3	50	40	0.77412
$K_1$	0.560	0.608	0.638	0.341	0.647	
$K_2$	0.625	0.542	0.569	0.691	0.579	
$K_3$	0.616	0.634	0.629	0.696	0.622	
$K_4$	0.636	0.662	0.611	0.719	0.599	
$R$	0.086	0.120	0.069	0.378	0.068	

表 3 方差分析表

Table 3 Analysis of variance

变异来源	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值
A	0.016	3	0.174	$F_{0.05}(3,3) = 3.29$
B	0.031	3	0.336	
C	0.011	3	0.119	
D	0.393	3	4.262	
E	0.010	3	0.108	
误差	0.460	3		

间。超声处理时间对胶黏强度的影响最小,原因可能是所用仪器的超声波功率过低,导致超声处理的作用相对其他因素来说较弱。由  $R$  值的大小可确定,最佳工艺参数为:  $D_4B_4A_4C_1E_1$ , 即处理温度 60 ℃、尿素浓度 5 mol/L、蛋白质质量分数 14%、处理时间 3 h、超声处理时间 20 min,测得其胶黏强度为 0.78513 MPa(即 314.052 N/cm<sup>2</sup>)明显大于文献<sup>[10]</sup>所得 69.5125 N/cm<sup>2</sup>的结果,说明超声波对纸板用大豆胶黏剂胶黏强度的影响是比较大的。

## 3 结论

通过单因素试验,证明蛋白质质量分数、尿素浓度、处理时间、处理温度和超声处理时间,对纸板用大豆蛋白胶黏剂胶黏强度有较大影响。通过正交试验确定处理温度对胶黏强度影响显著,依次是尿素浓度、蛋白质质量分数、处理时间,超声处理时间的影响最小。最佳参数为:加热起始温度 60 ℃、尿素浓度 5 mol/L、蛋白质质量分数 14%、处理时间 3 h、超声处理时间 20 min,测得其胶黏强度为 0.78513 MPa。大豆蛋白胶黏剂作为纸板用胶黏剂无腐蚀,无刺激性味道,可以作为绿色环保型胶黏剂。

## 参考文献:

- [1] 高强,李建章,张世锋. 木材工业用大豆蛋白胶黏剂研究与应用现状[J]. 大豆科学, 2008, 27(4): 679-682.  
Gao Q, Li J Z, Zhang S F. Progress in study and application of soy protein adhesives for wood industry[J]. Soybean Science, 2008, 27(4): 679-682. (in Chinese)
- [2] Li K, Peshkova S, Geng X L. Investigation of soy protein-kymene adhesive systems for wood composites[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2004, 81(5): 487-491.
- [3] 张洋,周定国,杨波,等. 豆胶制造速生杨木Ⅱ类胶合板的工艺研究[J]. 中国人造板, 2007, 14(5): 7-9.



- Zhang Y, Zhou D G, Yang B, et al. Study on manufacturing process of type II poplar plywood with soybean adhesive[J]. China Wood-Based Panels, 2007, 14(5): 7-9. (in Chinese)
- [4] 张洋, 周定国, 杨光, 等. 无醛豆胶速生杨Ⅱ类胶合板的工业化生产制作方法: 中国, 200610097957.8 [P]. 2007-05-16.
- Zhang Y, Zhou D G, Yang G, et al. Manufacturing method of soybean adhesive-based formaldehyde-free aspen plywood: China, 200610097957.8 [P]. 2007-05-16. (in Chinese)
- [5] 杨光, 杨波, 李广辉, 等. 制板工艺对无甲醛纤维板物理力学性能的影响[J]. 林产工业, 2009, 36(6): 20-23.
- Yang G, Yang B, Li G H, et al. Effects of production technology on physical and mechanical properties of fiberboard free from formaldehyde[J]. China Forest Products Industry, 2009, 36(6): 20-23. (in Chinese)
- [6] 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.
- [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] 彭爱铭, 郑国社. 声化学及其在食品工业中的应用[J]. 安徽农业大学学报, 1996, 23(4): 583-585.
- Peng A M, Zheng G S. Sonochemistry and its application in food industry[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 1996, 23(4): 583-585. (in Chinese)
- [9] Kella N K D, Yang S T, Kinsella J E. Effect of disulfide bond cleavage on structural and interfacial properties of whey proteins[J]. Food Chem, 1989, 37(5): 1203-1210.
- [10] 袁超, 杨光, 杨波, 等. 纸板用大豆蛋白胶黏剂的研究[J]. 大豆科学, 2009, 28(4): 723-726.
- Yuan C, Yang G, Yang B, et al. Processing technology of soybean proteins adhesion for duplex paper[J]. Soybean Science, 2009, 28(4): 723-726. (in Chinese)
- [11] 杨会丽, 马海乐. 超声波对大豆分离蛋白物理改性的研究[J]. 中国酿造, 2009(5): 24-27.
- Yang H L, Ma H L. Physical modification of soy protein isolate by ultrasound[J]. China Brewing, 2009(5): 24-27. (in Chinese)
- [12] 王业东, 卞科. 一种新兴的绿色胶黏剂——浅谈改性植物蛋白基本材胶黏剂[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. (in Chinese)
- [13] 尹翠玉, 张宇峰, 沈新元. 大豆蛋白的脲变性及结构表征[J]. 中国油脂, 2009, 34(8): 25-27.
- Yin C Y, Zhang Y F, Shen X Y. Rheological property and structure of the urea-denatured soybean protein[J]. China Oils and Fats, 2009, 34(8): 25-27. (in Chinese)
- [14] 赵新淮. 食品化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:100.
- Zhao X H. Food Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:100. (in Chinese)

## Effects of ultrasound on the properties of modified soybean protein adhesives for duplex paper

SUI Ning YANG Guang YANG Bo

(School of Medical Instrument and Food Engineering, Shanghai University for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** The effects of ultrasonication on the properties of modified soybean protein adhesives for duplex paper have been investigated since there have been few previous reports of the use of ultrasound in the chemical modification of soybean protein adhesives. It was found that the reaction temperature had the greatest impact on adhesion strength. The following factors were the concentration of urea, the content of protein, the reaction time and ultrasonic time. The adhesive strength had increased after the modification. Optimum conditions were obtained by orthogonal test design and are as follows: temperature 60 °C, concentration of urea 5 mol/L, content of protein 14%, reaction time 3 h, and ultrasonication time 20 min. Under the optimized conditions, the adhesion strength of the soybean protein adhesive was 0.78513 MPa.

**Key words:** soybean; protein; adhesive; ultrasonic; duplex paper