

蛋白质改性小桐子基胶黏剂的研究

吴志刚^{1,2}, 席雪冬², 雷 洪^{2*}, 曹 明^{2,3}, 梁坚坤^{1,2}, 郭秀华², 杜官本^{1,2}

(1. 北京林业大学 材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 西南林业大学 云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室, 云南 昆明 650224;
3. 南京林业大学, 江苏 南京 210037)

摘 要:为了改善小桐子基胶黏剂的初黏性及贮存稳定性,本研究将小桐子饼粕粉分别与脱脂大豆粉、分离大豆蛋白、酪蛋白混合,并通过碱处理改性和尿素改性方法制备小桐子基胶黏剂。研究表明,脱脂大豆粉、分离大豆蛋白、酪蛋白分别与小桐子饼粕粉混合,小桐子基胶黏剂的干、湿强度都有明显提高,但适用期缩短。其中,分离大豆蛋白改性小桐子基胶黏剂的强度性能最好,但是适用期不长。脱脂大豆粉改性小桐子基胶黏剂在强度和适用期方面都比较理想。红外光谱和差式扫描量热分析表明,当共混脱脂大豆粉、分离大豆蛋白、酪蛋白后,小桐子基胶黏剂酰胺Ⅰ、Ⅱ的特征峰增强,小桐子基胶黏剂出现明显的固化放热峰,脱脂大豆粉较分离大豆蛋白改性的小桐子基胶黏剂固化温度高。

关键词:蛋白质;小桐子;胶黏剂;胶合板

中图分类号:S781.65 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2016)02-0259-05

Modification of *Jatropha curcas* Based Adhesives by Protein

WU Zhi-gang^{1,2}, XI Xue-dong², LEI Hong^{2*}, CAO Ming^{2,3}, LIANG Jian-kun^{1,2},
GUO Xiu-hua², DU Guan-ben^{1,2}

(1. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2. Wood Adhesives and Glued Products Key Laboratory of Yunnan Province, Kunming, Yunnan 650224, China;
3. Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037, China)

Abstract: To improve the adhesion and storage stability of *Jatropha curcas* protein-based adhesives, soy flour, soy protein isolation and casein protein were used to be mixed with *Jatropha curcas* seed cake flour. With alkali treatment and urea modification, *J. curcas* protein-based adhesive was prepared. The results indicated that *J. curcas* protein-based adhesive demonstrated more satisfied properties when mixed with soy flour, soy protein isolation and casein protein. *J. curcas* protein-based adhesive mixed with soy protein isolation showed the best bonding performance except poor storage stability. *J. curcas* protein-based adhesive mixed with soy flour showed better performance on the adhesion and storage stability. The FT-IR and DSC results indicated that the disruption of *J. curcas* protein would be promoted when mixed with soy flour, soy protein isolation and casein protein, which also promoted its reaction with crosslinker. The curing temperature of *J. curcas* protein-based adhesives mixed with soy flour was higher than soy protein isolation.

Key words: protein; *Jatropha curcas*; adhesive; plywood

以大豆蛋白基胶黏剂为代表的生物质胶黏剂, 具有良好的环境兼容性和友好性,是当前木材胶黏

收稿日期:2015-05-07 修回日期:2015-06-01
基金项目:云南省应用基础研究重点项目(2013FA038);云南省中青年学术带头人后备人才项目(2011HB024);林业公益性行业科研专项(201304505);“十二五”国家科技支撑计划(2012BAD24B03)项目。
作者简介:吴志刚,男,博士研究生,研究方向:木材胶黏剂与木质复合材料。E-mail: 1002469654@qq.com
*通信作者:雷 洪,女,副教授,博士,研究方向:木质复合材料与木材胶黏剂。

剂研究领域的重要发展趋势,此类胶黏剂越来越受到关注^[1-5]。据报道,已有部分改性大豆蛋白胶黏剂实现了工业化应用^[6]。

小桐子(*Jatropha curcas*),又叫麻疯树,是当今世界公认的、最有潜力成为未来替代化石能源的能源树种,并被誉为“柴油树”,利用小桐子提取小桐子油是当前小桐子利用的主要形式。一种典型小桐子种子含量为:水,6.20%;蛋白质,18.0%;油脂,38.0%,碳水化合物,17.00%;纤维,15.50%;灰分,5.30%^[7],因此,在小桐子的生物柴油提炼过程中,将不可避免地产生大量以蛋白质、纤维等为主要组成成分的小桐子饼粕副产物,随着生物柴油产业的不断发展,如何有效利用或处理小桐子饼粕问题亟待解决。利用富含蛋白质的小桐子饼粕制备木材胶黏剂有望成为解决这一问题的的重要途径,A. I. Hamarneh、张世锋及项目组^[8-10]等的前期研究也证实了制备小桐子蛋白基胶黏剂的可行性。但相关研究总体较少。

本研究中,小桐子饼粕粉直接取自相关的能源公司,粒径较大,成胶后的胶黏剂初黏性较差,且胶黏剂中的小桐子蛋白黏料易与水分层,由此导致小桐子基胶黏剂的操作性和贮存稳定性不佳。鉴于小桐子蛋白成分与大豆蛋白成分的相似性,结合前期项目组有关大豆蛋白胶黏剂的研究工作,本研究将小桐子饼粕粉与蛋白粉混合使用,以期通过具有良好初黏性和贮存稳定性的大豆蛋白粉的添加,达到改性小桐子基胶黏剂的目的。前期研究已证明小桐子饼粕粉与大豆蛋白粉混合使用时能有效改善小桐子基胶黏剂的贮存稳定性,本研究是在前期研究的基础上,判定不同蛋白形式对小桐子基胶黏剂性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

小桐子饼粕粉(蛋白质含量46%,油脂含量9.2%,100目),云南神宇新能源有限公司;脱脂大豆粉(简称SF,蛋白质含量53.4%,200目),购自山东御馨豆业蛋白有限公司;分离大豆蛋白(简称SPI,蛋白质含量90%),山东谷神生物科技集团有限公司;酪蛋白(简称CP,蛋白质含量92%),甘南州科瑞乳品开发有限公司;交联剂:实验室自制,固体含量为38%,黏度50 mPa·s;杨木(*Populus* spp.)单板:幅面300 mm×220 mm,厚度1.5 mm,含水率8%~10%,购自江苏。其他化学试剂如NaOH、尿素等均的分析纯。

1.2 小桐子基胶黏剂的制备及性能测试

小桐子基胶黏剂制备:向配有机械搅拌棒、温度计和冷凝管的圆底三口烧瓶中加入320 g水,启动机械搅拌棒搅拌,加入72 g小桐子饼粕粉和8 g蛋白粉,升温至65℃后,加入16 g氢氧化钠30%溶液,反应90 min后,加入20 g尿素40%水溶液,搅拌20 min,冷却放料,得到小桐子基胶黏剂。改变蛋白粉的种类或不添加蛋白粉,分别得到了SF改性小桐子基胶黏剂、SPI改性小桐子基胶黏剂、CP改性小桐子基胶黏剂和纯小桐子基胶黏剂。

胶黏剂的黏度测试方法参照国标GB/T 14074—2006中的规定进行测定,使用NDJ-1型旋转变黏度计,4号转子,转速60转/min。本研究中的适用期以向小桐子基胶黏剂添加交联剂后至胶层变硬的时间为准,考虑到在小桐子基胶黏剂中,几种蛋白添加剂的降解程度可能存在差异,研究中交联剂选用了10%和16%(交联剂固体含量占豆胶固体含量)2种交联剂添加比例。

1.3 胶合板制备及性能测试

在实验室中制备三层杨木胶合板。在制备胶合板之前,将小桐子基胶黏剂和交联剂共混均匀,控制双面施胶量为380 g/m²对单板进行施胶,流平后开式陈放25~30 min后热压。热压工艺为:时间:5 min;温度:180℃;压力:1.5 MPa。

胶合板的性能测试主要涉及干状胶合强度及湿状胶合强度。干状胶合强度的测试方法参照GB/T 9846.7—2004。湿状胶合强度的测量参照国标GB/T 17657—1999中4.15的I、II类胶合板的快速检验方法。其中,温水胶合强度测量方法为:将试件放在(63±3)℃温水中浸渍1 h后,取出后于室温冷却10 min,以测量的结果乘以0.82作为温水胶合强度值;沸水胶合强度测量方法为:将试件放在沸水中煮3 h,后于室温下放置10 min,以测量的结果乘以系数0.9作为沸水胶合强度值。

1.4 红外光谱(FT-IR)分析

为了探讨各改性处理对小桐子基胶黏剂结构的影响,本研究对各种改性处理的小桐子基胶黏剂固化产物做了FT-IR分析。将试样在160℃固化后,研磨成粉,将1 mg样品与1 gKBr混合,压片,在室温下阴干,使用Varian 1000(美国)仪器进行红外光谱分析。

1.5 差示扫描量热(DSC)分析

测定仪器:Perkin Elmer DSC,德国NETZSCH;
分析软件:PYRISTM Version 4.0;
测试条件:氮气保护,测试温度范围30~

230℃,升温速率 10 K/min。

2 结果与分析

2.1 不同蛋白质改性对小桐子基胶黏剂性能的影响

表 1 和表 2 是小桐子饼粕粉与不同蛋白质(SF、SPI、CP)在一定比例混合下,制备小桐子基胶黏剂,压制胶合板之前添加 10%和 16%交联剂及胶合板的性能测试结果。

由表 1 和表 2 可知,改性剂的添加与否对小桐子基胶黏剂性能影响较大。较之纯的小桐子基胶黏剂,所有添加改性剂的小桐子基胶黏剂黏度更小,强度更大,适用期更短。从表 1 可以看出,当交联剂加量为 10%时,所有小桐子基胶黏剂的干状强度满足国家标准要求(GB/T 9846.3—2004 ≥0.70 MPa),而温沸水胶合强度仅 SF 改性和 SPI 改性的小桐子基胶黏剂达标,纯的小桐子基胶黏剂及酪蛋白改性小桐子基胶黏剂温沸水胶合强度不足,总体强度性能上,SPI 改性小桐子基胶黏剂最好,但与 SF 改性小桐子基胶黏剂差别不大。从表 2 可以看出,纯的小桐子基胶黏剂性能基本达标,其他蛋白质改性小桐子基胶黏剂性能远远超过标准。对比表 1 和表 2 可以发现,提高交联剂加量,胶黏剂的强度提高,但

改进幅度不一样。当交联剂加量从 10%增至 16%时,纯的小桐子基胶黏剂的温沸水胶合强度增幅约 0.1 MPa,SF 改性小桐子基胶黏剂温沸水胶合强度增幅约 0.15 MPa,SPI 改性的>0.2 MPa,酪蛋白改性的>0.5 MPa,增幅的不一样反映出交联剂与几种蛋白分子反应性的差别。在热压条件下,交联剂与小桐子蛋白、大豆蛋白、酪蛋白的反应性依次增加。这一结果也与表 1、表 2 中添加交联剂后胶黏剂的适用期变化一致。表 1、表 2 中,适用期顺次缩短。SF 改性及 SPI 改性小桐子蛋白性能上的差别主要由于 SF、SPI 中蛋白比例的不同所致。同时,需要指出的是,添加 10%或 16%交联剂时,纯的小桐子基胶黏剂的适用期没有变化,说明常温下小桐子蛋白与交联剂的反应不佳。

交联剂添加量 10%时纯的小桐子基胶黏剂及交联剂添加量 16%时酪蛋白改性小桐子基胶黏剂的温沸水胶合强度标准差偏高,可能与体系较高的黏度有关。由于较高的反应性,添加交联剂后酪蛋白改性小桐子基胶黏剂的黏度改变较大,也不利于均匀性施胶,从而影响测试结果的均匀性。考虑到各种蛋白质改性剂的成本,利用豆粉改性小桐子基胶黏剂较为理想。

表 1 小桐子基胶黏剂加入 10%交联剂的胶合板胶合性能

Table 1 The bonding performance of plywoods of *Jatropha curcas* protein-based adhesives with 10% crosslinker

改性剂	黏度 /(Pa·s)	干状胶合强度 /MPa	温水胶合强度 /MPa	沸水胶合强度 /MPa	适用期 /d
无	1.96	0.99(0.18)	0.55(0.22)	0.65(0.16)	7
SF	1.25	1.26(0.09)	0.83(0.01)	0.88(0.01)	6
SPI	1.04	1.90(0.38)	0.80(0.03)	0.95(0.09)	3
CP	0.98	1.35(0.21)	0.44(0.02)	0.56(0.02)	2

表 2 小桐子基胶黏剂加入 16%交联剂的胶合板胶合性能

Table 2 The bonding performance of plywoods of *J. curcas* protein-based adhesives with 16% crosslinker

改性剂	黏度 /(Pa·s)	干状胶合强度 /MPa	温水胶合强度 /MPa	沸水胶合强度 /MPa	适用期 /d
无	1.81	1.57(0.13)	0.67(0.08)	0.76(0.07)	7
SF	1.08	1.98(0.17)	0.95(0.02)	1.08(0.14)	5
SPI	0.91	1.50(0.05)	1.09(0.13)	1.28(0.07)	1.5
CP	0.96	2.13(0.06)	0.99(0.20)	1.07(0.19)	1.5

2.2 FT-IR 分析

为了探究小桐子饼粕粉与不同蛋白质共混碱降解对小桐子基胶黏剂结构的影响,本研究分别对小桐子饼粕粉碱降解液、小桐子饼粕粉与豆粉共混碱降解液、小桐子饼粕粉与分离大豆蛋白共混碱降解液、小桐子饼粕粉与酪蛋白共混碱降解液进行红外光谱分析。

大豆蛋白中主要含有一NH₂、—OH、—COOH

等活性基团。波长在 1 250~1 700 cm⁻¹为大豆蛋白红外光谱特征吸收峰谱带。大豆蛋白具有明显的特征吸收峰,1 600~1 700 cm⁻¹是酰胺Ⅰ区,属于酰胺键上的 C=O 伸缩峰,1 500~1 600 cm⁻¹是酰胺Ⅱ区,为酰胺键上 N—H 弯曲振动峰或 C—N 伸缩振动峰,1 390 cm⁻¹是 COO— 的特征峰,1 055 cm⁻¹为伯醇吸收带^[11-12]。

由图 1 可知,小桐子饼粕粉与不同蛋白质共混,

所有红外谱图变化趋势一致,只是在峰的强弱上存在差异。单纯的小桐子饼粕粉碱降解液酰胺 I、II 区的特征峰都比较弱,当共混蛋白质粉后酰胺 I、II 的特征峰增强,说明单纯的小桐子在碱的作用下降

解不是很明显,可能因为加入蛋白粉与小桐子混合,蛋白粉在碱作用下水解会促进小桐子蛋白的水解,暴露出更多的活性官能团与后序的交联剂反应。

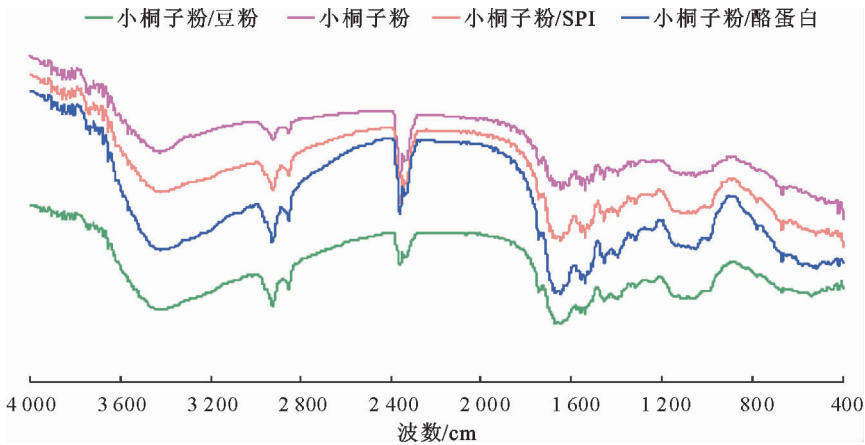


图 1 小桐子基胶黏剂红外光谱

Fig. 1 FT-IR results of *J. curcas* protein-based adhesives

2.3 DSC 分析

为了探究小桐子饼粕粉与不同蛋白质共混碱降解对小桐子基胶黏剂固化性能的影响,本研究分别对添加交联剂后的小桐子饼粕粉碱降解液、小桐子饼粕粉与豆粉共混碱降解液、小桐子饼粕粉与分离大豆蛋白共混碱降解液和小桐子饼粕粉与酪蛋白共混碱降解液进行 DSC 分析,以便更好地了解改性小桐子基胶黏剂的固化特性^[13-14]。

由图 2 可以看出,纯的小桐子基胶黏剂在低温区 60~90℃内,出现一个很小的放热峰,在低温区均未出现变性熔融峰,但 SF、SPI 及 CP 改性的小桐子基胶黏剂在低温区均未出现变性熔融峰,说明纯的小桐子蛋白降解不如 SF、SPI 及 CP 改性小桐子蛋白, SF、SPI 及 CP 的添加有助于小桐子蛋白的降解。对于这种促进,可能是因为小桐子蛋白水解是一个化学平衡,小桐子饼粕中含有大量纤维素影响了其蛋白的溶解性和接触碱的可及度,所以单纯的碱改性小桐子蛋白的效果不好。加入含有蛋白质的 SF、SPI、CP,可以促进小桐子蛋白水解正向进行。SPI 更易促进小桐子蛋白降解,这与 SPI 蛋白质含量有关,相同质量的蛋白粉 SPI 蛋白质含量高,小桐子蛋白水解正向反应更容易。纯的小桐子基胶黏剂在高温区没有很明显的放热峰,说明纯的小桐子基胶黏剂与交联剂的反应不太理想。SF、SPI、CP 改性的小桐子基胶黏剂在高温区都出现很明显的固化放热峰,表明 SF、SPI 或者 CP 改性的小桐子基胶黏剂与交联剂的交联反应比较理想,在温度 150~190℃发生反应,固化放热。

固化峰值温度, SPI 改性(158.6℃)<CP 改性(168℃)<SF 改性(174.5℃),固化温度与交联固化时的活化能、活性点有关系。SPI 改性小桐子基胶黏剂的固化温度低,说明 SPI 改性的小桐子基胶黏剂活化能低,可能是因为 SPI 碱降解更易促进小桐子蛋白降解,暴露出更多的活性官能团,增加同交联剂反应的活性点,故固化温度也相应降低。3 种蛋白质改性,对应的固化温度不一样,与 3 种蛋白质的种类和含量有关,在促进小桐子蛋白降解上也存在差异,同时也表明本试验采取热压温度 180℃是合理的。

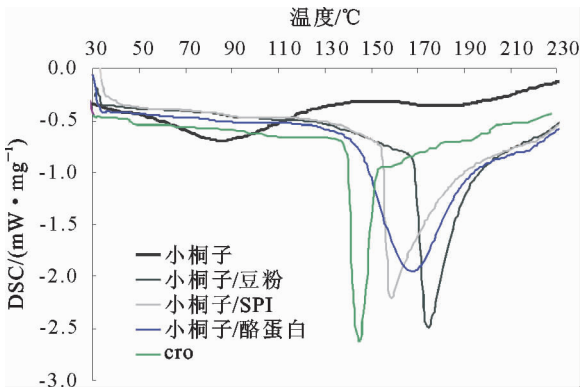


图 2 小桐子蛋白基胶黏剂 DSC

Fig. 2 DSC curves of *J. curcas* protein-based adhesives

3 结论与讨论

为了改善小桐子基胶黏剂的初黏性及贮存稳定性,本研究将小桐子饼粕粉分别与大豆粉(SF)、分离大豆蛋白(SPI)、酪蛋白(CP)混合,并通过碱处理

改性和尿素改性方法制备小桐子基胶黏剂。

SF、SPI、CP 分别与小桐子饼粕粉混合,小桐子基胶黏剂的干、湿强度都有明显提高,但适用期缩短。其中,SPI 改性小桐子基胶黏剂的强度性能最好,但是适用期不长。SF 改性的小桐子基胶黏剂在强度和适用期方面都是比较理想。

小桐子饼粕粉与不同蛋白质共混,所有红外谱图变化趋势一致,只是在峰的强弱上存在差异。单纯的小桐子饼粕粉碱降解液酰胺 I、II 区的特征峰都比较弱,当共混蛋白质粉后酰胺 I、II 的特征峰增强,说明单纯的小桐子在碱的作用下降解不是很明显蛋白粉在碱作用下水解会促进小桐子蛋白的水解,暴露出更多的活性官能团与后序的交联剂反应。

纯的小桐子基胶黏剂在低温区 60~90℃ 内,出现一个很小的放热峰,在低温区均未出现变性熔融峰,该谱峰可能是由小桐子蛋白二硫键的断裂所致^[15],纯的小桐子基胶黏剂在高温区没有很明显的放热峰,说明纯的小桐子基胶黏剂与交联剂的反应不太理想。SF、SPI、CP 改性的小桐子基胶黏剂在高温区都出现很明显的固化放热峰,表明 SF、SPI 或者 CP 改性的小桐子基胶黏剂与交联剂的共聚反应比较理想。

参考文献：

[1] 雷洪,杜官本,吴志刚. 交联改性大豆蛋白胶合板的工艺及湿剪切强度研究[J]. 木材工业,2013,27(2):8-11.
LEI H,DU G B,WU Z G. Application of soy protein based adhesives modified by cross-linker[J]. China Wood Industry,2013,27(2):8-11. (in Chinese)

[2] LEI H,DU G,WU Z,*et al.* Cross-linked soy-based wood adhesives for plywood[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives,2014,50:199-203.

[3] 张亚慧,祝荣先,于文吉. 改性豆基蛋白胶杨木刨花板的制造工艺[J]. 木材工业,2010,24(3):4-6.
ZHANG Y H,ZHU R X,YU W J. Manufacturing technology of poplar particleboard with a modified soy-based protein adhesive[J]. China Wood Industry,2010,24(3):4-6. (in Chinese)

[4] 陈奶荣,林巧佳,卞丽萍. 改性豆胶胶合板热压工艺优化及固化机理分析[J]. 农业工程学报. 2012,28(11):248-253.
CHEN N R,LIN Q J,BIAN L P. Curing mechanism of midified soy-based adhesive and optimized plywood hot-pressing thchnology[J]. Transactions of the Chinese society of agricultural engineering,2012,28(11):248-253. (in Chinese)

[5] 朱劲,单人为,李琴,等. 几种常规改性方法对大豆蛋白化学结

构的影响[J]. 浙江林业科技,2014,34(2):5-8.
ZHU J,SHAN R W,LI Q,*et al.* Effect of conventional modification methods on chemical structure of soybean protein[J]. Jour. of Zhejiang For. Sci. & Tech. ,2014,34(2):5-8. (in Chinese)

[6] 桂成胜,刘小青,吴顿,等. 大豆基本材胶黏剂及其产业化应用. 木材工业,2014,28(2):31-35.
GUI C S,LIU X Q,WU D,*et al.* Development and application of soy-based wood adhesives[J]. China Wood Industry,2014,28(2):31-35. (in Chinese)

[7] 阎书一,梁渠,和丽丽,等. 麻疯树种子中毒蛋白的提取分离研究[J]. 四川化工,2004,2004,7(6):4-6.
YAN S Y,LIANG Q,HE L L,*et al.* Jatropha seeds poisoning protein extraction and separation[J]. Sichuan Chemical Industry,2004,7(6):4-6. (in Chinese)

[8] HAMARNEH A I,HEERES H J,BROEKHUIS A A,*et al.* Extraction of Jatropha curcas proteins and application in polyketone-based wood adhesives[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives,2010,30(7):615-625.

[9] 张世锋,李建章,高强,等. 一种改性麻枫树粕胶黏剂及其制备方法[P]. 201110225793. 3.

[10] 唐棣,雷洪,吴志刚,等. 小桐子蛋白的 NaOH 降解改性研究[J]. 中国胶粘剂,2014,23(5):27-29,37.
TANG D,LEI H,WU Z G,*et al.* Study of NaOH-treated *Jatropha curcas* L. protein[J]. China Adhesive,2014,23(5):27-29,37. (in Chinese)

[11] 熊磊. 纺织纤维显微红外光谱技术的应用研究[D]. 上海:东华大学,2004.

[12] LIU Y,LI K. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood[J]. Int. J. Adhes. Adhes. 2007,27:59-67.

[13] 贾翀,张洋,吴逸雨,等. 多层杨木豆胶胶合板工艺及性能[J]. 西北林学院学报,2013,28(3):190-193.
JIA C,ZHANG Y,WU Y,*et al.* Processing and properties of poplar multi-plywood with soybean adhesive[J]. Journal of Northwest Forestry University,2013,28(3):190-193. (in Chinese)

[14] 王辉,杜官本,梁坚坤. 三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂固化过程分析[J]. 西北林学院学报,2013,28(4):166-169.
WANG H,DU G B,LIANG J K. Curing process of MUF copolymer resin[J]. Journal of Northwest Forestry University,2013,28(4):166-169. (in Chinese)

[15] 汪立君,李里特,张晓峰,等. 利用 DSC 对大豆蛋白质热变性的研究[J]. 中国农业大学学报,2001,6(6):93-96.
WANG L J,LI L T,ZHANG X F,*et al.* Study on soybean protein heating denaturation by DSC[J]. Journal of China Agricultural University,2001,6(6):93-96. (in Chinese)