

# 化学改性制备豆粕基木材胶黏剂

李萌萌<sup>1</sup>,王海杰<sup>1</sup>,曹新华<sup>2</sup>,成宇<sup>2</sup>,关二旗<sup>1</sup>,卞科<sup>1</sup>

(1. 河南工业大学粮油食品学院,河南工业大学谷物资源转化与利用省级重点实验室,郑州 450001;

2. 郑州佰沃生物质材料有限公司,郑州 450000)

**摘要:**采用化学改性剂聚乙二醇(PEG)、聚乙烯亚胺(PEI)、马来酸酐(MAH)、环氧树脂(EP)和尿素对豆粕进行改性,制备豆粕基木材胶黏剂。研究单一改性剂和复合改性剂对胶黏剂胶合强度的影响,以胶黏剂黏度值、胶合强度和固形物含量为指标,通过单因素实验和正交实验优化得到最佳改性条件。同时,采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和X-射线衍射(XRD)分析了改性机理。结果表明:化学改性制备豆粕基木材胶黏剂的最佳工艺条件为PEG与PEI质量比7:8、反应时间70 min、反应温度15℃、豆粕质量分数25%,此条件下制得的胶合板干、湿胶合强度分别为1.93 MPa和0.86 MPa,符合国标对Ⅱ类胶合板胶合强度(湿胶合强度 $\geq 0.70$  MPa)的要求。化学改性剂可以破坏大豆蛋白分子结构,暴露出分子内部的极性与非极性基团,从而通过氢键、静电相互作用等与化学改性剂交联,增加了胶黏剂的黏结特性和耐水性。

**关键词:**豆粕;化学改性;木材胶黏剂;改性机理

中图分类号:TQ432;TS229

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2021)07-0057-08

## Preparation of soybean meal based wood adhesive by chemical modification

LI Mengmeng<sup>1</sup>, WANG Haijie<sup>1</sup>, CAO Xinhua<sup>2</sup>, CHENG Yu<sup>2</sup>,  
GUAN Erqi<sup>1</sup>, BIAN Ke<sup>1</sup>

(1. Provincial Key Laboratory for Transformation and Utilization of Cereal Resource, College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhengzhou Bio Biologic Materials Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** Chemical modifiers including polyethylene glycol (PEG), polyethyleneimine (PEI), maleic anhydride (MAH), epoxy resin (EP) and urea were used to modify the soybean meal to prepare soybean meal based wood adhesive. The influence of single and composite modifier on the bonding strength of the adhesive was analyzed. With viscosity, bonding strength and solid content of the adhesive as indexes, the modification conditions were optimized by single factor experiment and orthogonal experiment. At the same time, Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM), and X-ray diffraction (XRD) were used to analyze the modification mechanism. The results indicated that the optimal modification conditions were obtained as follows: mass ratio of PEG to PEI 7:8, reaction time 70 min, reaction temperature 15℃ and soybean meal mass fraction 25%. Under these conditions, the dry and wet bonding strength reached 1.93 MPa and 0.86 MPa respectively, which met the national standard for type II plywood (wet bonding strength  $\geq 0.70$  MPa). The molecular structure of soybean protein could

be destroyed by chemical modifier, exposing the polar and non-polar groups inside the molecule, and it was cross-linked with chemical modifier through hydrogen bond and electrostatic interaction, which increased the bonding properties and water resistance of the adhesive.

**Key words:** soybean meal; chemical modification; wood adhesive; modification mechanism

收稿日期:2020-11-18;修回日期:2021-03-23

基金项目:河南省谷物资源转化与利用重点实验室开放课题(PL2017007);河南工业大学青年骨干教师培育计划;河南省重大科技专项(181100310200)

作者简介:李萌萌(1987),女,讲师,博士,研究方向为谷物加工及谷物资源转化与利用(E-mail)limeng112578@126.com。

通信作者:卞科,教授(E-mail)kebian@haut.edu.cn。

目前,市场上所售的木材胶黏剂主要是以石化产品为原料生产的甲醛、脲醛、酚醛树脂胶黏剂,其中脲醛树脂胶黏剂具有低成本、高耐水性和低黏度等优点,而酚醛树脂胶黏剂具有优异的黏结特性,且化学稳定性好,二者均受到广泛关注<sup>[1]</sup>。但是“三醛胶”在生产和使用过程中持续释放甲醛,污染环境,危害人体健康<sup>[2]</sup>,同时石油资源的匮乏和环保意识的增强也使得“三醛胶”的应用受到限制。因此,研究开发和使用环境友好型胶黏剂成为木材行业发展所面临的重要课题。

豆粕作为油脂加工的副产物,具有产量大、价格低廉的优点,且蛋白质含量较高,以豆粕为原料制备的木材胶黏剂在生产、使用、环保等方面显示出了巨大的发展潜力<sup>[3]</sup>。木材胶黏剂的胶合特性主要由蛋白质在水中的分散性能以及蛋白质分子中极性、非极性基团与木材纤维之间的相互作用决定<sup>[4]</sup>。蛋白质分子中的极性或非极性基团主要由疏水相互作用、氢键、范德华力等包裹在内部,使其不易与其他物质发生相互反应。因此,未改性的豆粕水溶液制备的胶黏剂耐水性差、固形物含量低、黏结特性较差,在实际应用中受到一定限制,需要对其进行改性以提高其功能特性。

目前,改性豆粕基木材胶黏剂的主要改性方法是化学改性,如仿生改性、交联剂改性、共聚共混改性、表面活性剂改性等<sup>[5]</sup>。大豆蛋白经过碱降解处理后,—COOH、—NH<sub>2</sub>、—SH等活性基团暴露,加入具有活性基团的交联剂如环氧树脂(EP),与其发生交联反应,可形成紧密的三维网络结构,增强豆粕基胶黏剂内部的协同作用力,从而改善胶合性能。本研究采用聚乙二醇(PEG)、聚乙烯亚胺(PEI)、马来酸酐(MAH)、环氧树脂(EP)和尿素对豆粕进行改性,以豆粕基胶黏剂的黏结性能为主要评价依据,优化改性剂的选择和改性条件,同时解析改性机理,为化学改性制备豆粕基胶黏剂提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

低温豆粕(蛋白质含量49.21%,碳水化合物含量31.2%,水分含量8.64%,灰分含量6.17%),购于郑州佰沃生物质材料有限公司;杨木单板(300 mm×300 mm×2 mm),购于河南省郑州荥阳;PEG、PEI、MAH、EP、尿素,购于洛阳试剂公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

XLB-350.350.2 平板硫化机,上海齐才液压机械有限公司;MWD-10 液晶数显式人造板试验机,

济南斯达特有限公司;N103802 快速黏度分析仪(RVA),瑞士波通仪器公司;Nicolet6700 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Nicolet 公司;FEG250 扫描电子显微镜,美国 FEI 公司;Pert PRO X 射线衍射仪,荷兰 Panalytical 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 化学改性制备豆粕基木材胶黏剂

按比例称取一定质量的低温豆粕和蒸馏水,常温下使用电动磁力搅拌器搅拌 20 min,使之达到浅黄泛白的均匀胶状液;之后分别添加单一或复合改性剂,通过冰浴和水浴控制反应温度,在一定温度下搅拌一定时间,使其充分反应,获得改性豆粕基胶黏剂,放置备用。

PEG、PEI 和 EP 添加方法:以胶状液质量为基准,分别添加一定比例的 PEG、PEI 和 EP。

MAH、尿素添加方法:将 MAH、尿素分别配制成不同浓度梯度的溶液,按照豆粕胶状液与 MAH/尿素溶液体积比 1:3 添加。

#### 1.2.2 黏度值测定

准确称取 25 g 改性后的豆粕基胶黏剂置于快速黏度分析仪样品盒中,设置测定程序如下:启动转速 960 r/min,测定过程中转速维持在 160 r/min,测定温度 25 ℃,测定时间 5 min。测定完成后读取黏度值。

#### 1.2.3 固形物含量测定

称取 3 g(A)左右的胶黏剂于铝盒中,105 ℃烘箱烘干至恒重(B),按式(1)计算固形物含量(w)。

$$w = B/A \times 100\% \quad (1)$$

#### 1.2.4 胶合强度测定

参照 GB/T 17657—2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中 II 类胶合板的测定方法。

胶合板样品的制备及割锯:用胶辊将改性后的胶黏剂按照木材纹理纵横交错的方式均匀涂覆在尺寸为 300 mm×300 mm×2 mm 的杨木单板上,陈化 30 min 后采用平板硫化机压制,热压参数为时间 6 min、温度 118 ℃、施胶量 200 g/m<sup>2</sup>、热压压力 1.0 MPa。热压后室温放置 24 h。将胶合板割锯为长 100 mm、宽 25 mm 的测试样块(见图 1),对其进行胶合强度的测试。

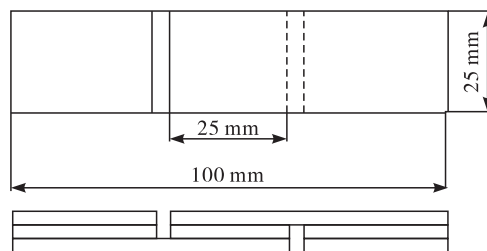


图 1 胶合强度测试样块割锯尺寸示意图

干胶合强度测定:取上述制备的胶合板试样10个,利用液晶数显式人造板试验机以10 mm/min的速度进行干胶合强度的测定。

湿胶合强度(耐水性)测定:取上述制备的10个试样全部放入(63.0 ± 3.0)℃的恒温水浴锅中,浸泡3.0 h,取出后冷却至室温,采用液晶数显式人造板试验机进行湿胶合强度测定。

### 1.2.5 红外光谱分析(FT-IR)

将豆粕基胶黏剂倒入平皿中,置于-20℃冰箱预冻12 h后冷冻干燥48 h,室温放置30 min后使用研钵将其研磨成粉末状。将粉末状样品使用KBr压片法压制成透明薄片,在500~4 000 cm<sup>-1</sup>波数范围内扫描进行红外光谱分析测试,测定条件为分辨率8 cm<sup>-1</sup>、扫描次数32次。

### 1.2.6 扫描电子显微镜分析(SEM)

按照1.2.5方法对豆粕基胶黏剂进行冷冻干燥,将冷冻干燥后的豆粕基胶黏剂处理为1 cm<sup>3</sup>的胶块,采用双面胶将其固定在工作台后表面喷金,使用扫描电子显微镜观察豆粕基胶黏剂的表面形态。

### 1.2.7 X射线衍射分析(XRD)

按照1.2.5方法对豆粕基胶黏剂进行冷冻干燥,将冷冻干燥后的豆粕基胶黏剂研磨成粉末状,采用X射线衍射仪进行测定,测定条件:2θ角扫描范围5°~60°,步宽0.02°,扫描速率2(°)/min。

### 1.2.8 数据处理

本实验中干、湿胶合强度的测定均采用10个样块数据取均值,其他测定均采用3个平行实验,数据使用Excel 2010和SPSS 2.0软件进行统计学方差分析,显著性检验水平为0.05,采用Origin 8.5进行作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性剂的选择

#### 2.1.1 单一改性剂对豆粕基木材胶黏剂性能的影响

在豆粕质量分数20%、反应温度25℃、反应时间30 min的条件下,分别添加PEG、PEI、MAH、EP和尿素5种改性剂,研究单一改性剂对胶黏剂胶合强度的影响,结果见图2。

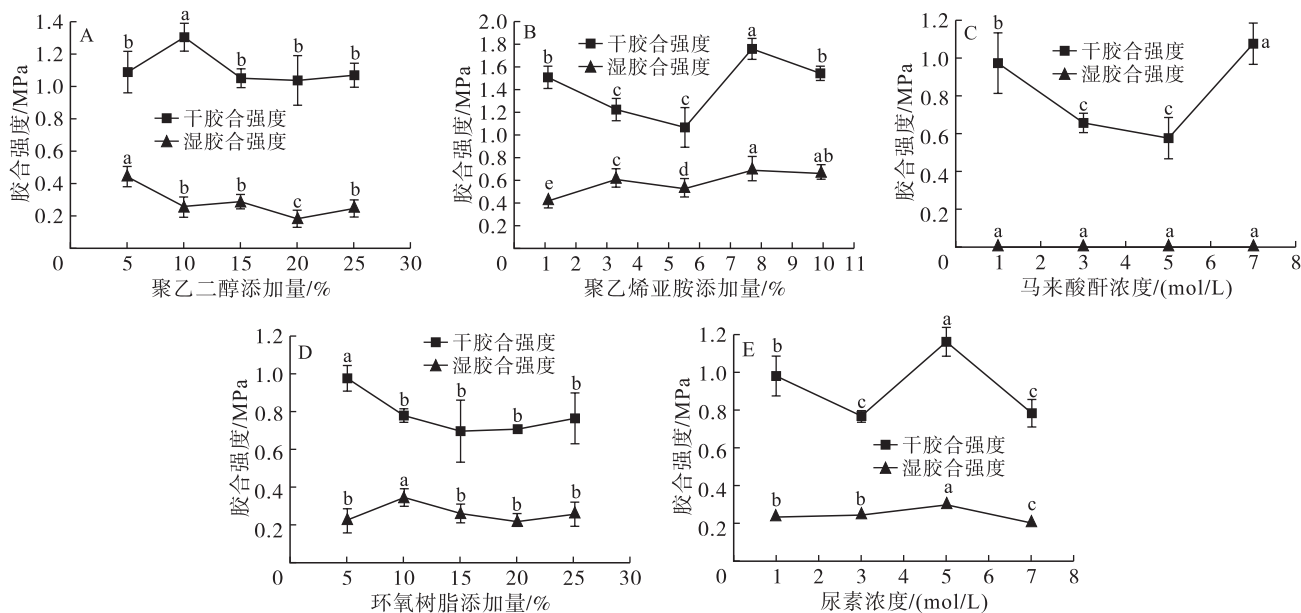


图2 单一改性剂对胶黏剂胶合强度的影响

由图2A可知:随着PEG添加量的增加,胶黏剂的干胶合强度呈现先升高后下降的趋势,在PEG添加量达到10%时,干胶合强度值达到最大(1.25 MPa);随PEG添加量的增加,湿胶合强度整体呈下降趋势,在PEG添加量为5%时,湿胶合强度达最大(0.45 MPa)。PEG主要通过其末端的羟基与蛋白质的氨基酸残基反应实现蛋白质改性<sup>[6]</sup>。本研究中PEG的聚合度为400,低相对分子质量的PEG一般含有15%左右的双羟基聚乙二醇,使反应后的产物可能形成交联大分子,因此在添加量为10%时,

胶黏剂的干胶合强度显著提高。随着聚乙二醇添加量的增加,由于其具有一定的亲水性<sup>[7]</sup>,所以湿胶合强度呈现下降的趋势。

由图2B可知,胶黏剂的干、湿胶合强度均在PEI添加量为8%时达最大值,分别为1.765 MPa和0.695 MPa。出现此变化趋势的原因为PEI中含有大量的氨基基团<sup>[8]</sup>和不饱和键,这些基团可能与大豆蛋白中的氢键、疏水性基团等发生相互作用,形成网络结构,提高了胶黏剂的胶合强度。但PEI添加量过多会造成胶黏剂的黏度过大,流动性较差,不利

于在木材单板上的涂覆。

由图 2C 可知,当 MAH 浓度为 7 mol/L 时,胶黏剂的干胶合强度达最大值(1.1 MPa),但由于浸泡过程中试样块开裂,湿胶合强度均为零。MAH 作为一种接枝共聚物,含有的羧基可与蛋白质中的氨基发生交联反应形成酰胺键<sup>[9]</sup>,从而提高其干胶合强度。

EP 可与蛋白质分子上的活性基团反应,形成交联网络,降低固化后的结晶度,提高耐水性<sup>[10]</sup>。由图 2D 可知,干、湿胶合强度分别在 EP 添加量为 5% 和 10% 时达到最大值,分别为 0.978 MPa 和 0.374 MPa。

由图 2E 可知:随着尿素浓度的增加,胶黏剂干胶合强度呈现先减小后增大再减小的趋势,在尿素浓度为 5 mol/L 时,干胶合强度达到最大值(1.15 MPa),而此时湿胶合强度较低,表明尿素改性的豆粕基胶黏剂耐水性较差。造成这种现象的原因是尿素会破坏蛋白质分子的氢键,随着尿素浓度的逐渐升高,蛋白质分子中的疏水性基团暴露出来<sup>[11]</sup>,胶黏剂的耐水性有所增加,随着尿素浓度的继续增大,蛋白质结构被破坏的较为彻底,均变成小分子物质,与木材之间的结合不紧密,导致胶黏剂的湿胶合强度降低。

### 2.1.2 复合改性剂对豆粕基木材胶黏剂性能的影响

根据 2.1 中单一改性剂实验结果,确定了 4 组复合改性剂,分别为 5% PEG + 10% EP、5% PEG + 1 mol/L 尿素、1 mol/L 尿素 + 10% EP、5% PEG + 8% PEI,在豆粕质量分数 20%、反应温度 25 °C、反应时间 30 min 的条件下进行复合改性实验,考察复合改性剂对胶黏剂胶合强度的影响,结果见表 1。

表 1 复合改性剂对胶黏剂胶合强度的影响

| 改性剂                 | 干胶合强度/MPa | 湿胶合强度/MPa |
|---------------------|-----------|-----------|
| 5% PEG + 10% EP     | 1.36      | 0.45      |
| 5% PEG + 1 mol/L 尿素 | 1.39      | 0         |
| 1 mol/L 尿素 + 10% EP | 0.95      | 0.38      |
| 5% PEG + 8% PEI     | 1.70      | 0.62      |

从表 1 可以看出,5% 的 PEG 和 8% 的 PEI 复合对豆粕进行改性制得的胶黏剂的干、湿胶合强度均达到最大值,分别为 1.70 MPa 和 0.62 MPa。PEG 是一种直链大分子聚合物,可以通过破坏水化层使蛋白质分子脱水,不易造成蛋白质的结构变化<sup>[12]</sup>,但是其自身可以通过链长缠绕蛋白质分子<sup>[7]</sup>,使其形成结构复杂的网络结构,增强胶黏剂的胶合强度。

PEI 是一种高分子的工业化原料,具有价格较低、主链支化程度较高的优点,且含有大量的活性基团<sup>[13]</sup>,这些活性基团可以进行多种化学反应,如胺甲基化反应、加成反应、酰化反应、缩合反应等<sup>[14]</sup>,通过这些化学反应,PEI 的侧链可以引入多种功能性基团,从而对蛋白质分子进行改性和修饰。根据本实验结果选择 PEG 与 PEI 对胶黏剂进行复合改性。

## 2.2 复合改性单因素实验

### 2.2.1 PEG 与 PEI 质量比对豆粕基木材胶黏剂性能的影响

在豆粕质量分数 20%、复合改性剂总添加量 15%、反应温度 25 °C、反应时间 30 min 的条件下,考察改性剂 PEG 与 PEI 质量比对胶黏剂性能的影响,结果见图 3。

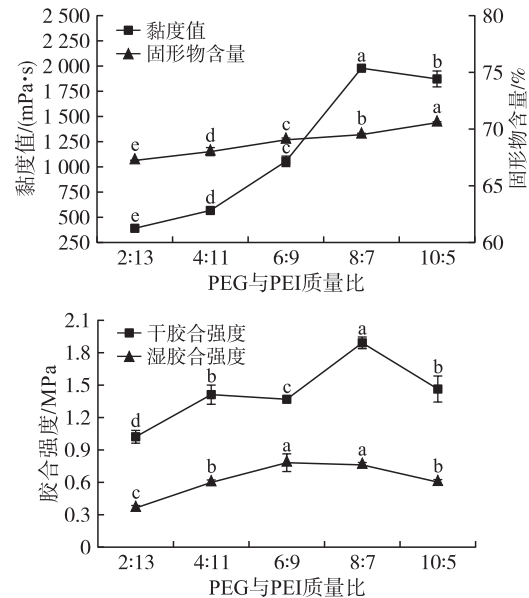


图 3 PEG 与 PEI 质量比对胶黏剂性能的影响

由图 3 可知:随改性剂 PEG 与 PEI 质量比的增加,胶黏剂的黏度值呈现先增加后下降的趋势,在 PEG 与 PEI 质量比为 8:7 时黏度值达到最大值(1 979.33 mPa·s);胶黏剂固形物含量随 PEG 与 PEI 质量比的增加呈逐渐增加的趋势,在 PEG 与 PEI 质量比为 10:5 时达到最大值(70.56%)。这可能是因为 PEG、PEI 与大豆蛋白之间发生复杂的交联反应,形成了结构稳定的网络结构,提高了豆粕基胶黏剂的热稳定性。随 PEG 与 PEI 质量比的增加,胶黏剂的干、湿胶合强度均呈现先升高后降低的趋势,在 PEG 与 PEI 的质量比为 8:7 时干胶合强度达最大值(1.89 MPa);而湿胶合强度在 PEG 与 PEI 质量比为 6:9 时达到最大值,但与 8:7 时无显著差异。因此,选择 PEG 与 PEI 质量比为 8:7。

2.2.2 反应时间对豆粕基木材胶黏剂性能的影响

在豆粕质量分数 20%、复合改性剂总添加量 15%、PEG 与 PEI 质量比 8:7、反应温度 25℃ 的条件下,考察反应时间对胶黏剂性能的影响,结果见图 4。

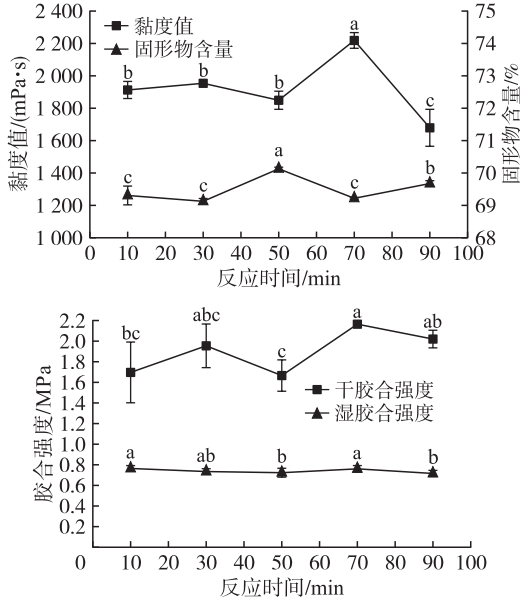


图 4 反应时间对胶黏剂性能的影响

由图 4 可知:随反应时间的延长,胶黏剂的黏度值和固形物含量均呈现先增高后降低的趋势;干胶合强度波动较大,在反应时间为 70 min 时干、湿胶合强度均达到最大值,分别为 2.17 MPa 和 0.79 MPa。因此,选择反应时间为 70 min。

2.2.3 反应温度对豆粕基木材胶黏剂性能的影响

在豆粕质量分数 20%、复合改性剂总添加量 15%、PEG 与 PEI 质量比 8:7、反应时间 70 min 的条件下,研究反应温度对胶黏剂性能的影响,结果见图 5。

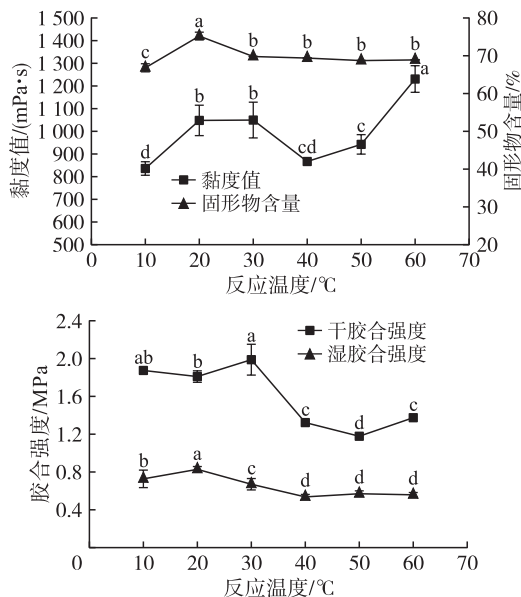


图 5 反应温度对胶黏剂性能的影响

由图 5 可知:随反应温度的升高,黏度值波动较大,在 60℃ 时其黏度值达到最大值(1 228.67 mPa·s);固形物含量随反应温度升高先增加后趋于平缓,在反应温度为 20℃ 时固形物含量达最大值(75.23%);干胶合强度呈现先增加后降低又升高的波浪趋势,在反应温度为 30℃ 时达最大值(1.99 MPa),而湿胶合强度则呈现先升高后降低又趋于平稳的趋势,在反应温度为 20℃ 时达到最大值(0.83 MPa)。产生这种现象的原因可能是随反应温度的升高,蛋白质的溶解性增加,部分蛋白质受热变性,使胶黏剂黏度值增加;反应温度为 20℃ 时改性剂的反应活性增强,同时加热也会使大豆蛋白分子展开,暴露出更多的结合位点,更好地与改性剂发生交联,形成结构稳定的网络结构,因此胶黏剂的胶合强度有所上升;随着反应温度的继续升高,大豆蛋白可能发生了不可逆的改性,致使其分子链断裂较为严重,导致胶合强度降低。因此,选择反应温度为 20℃。

2.2.4 豆粕质量分数对豆粕基木材胶黏剂性能的影响

在复合改性剂总添加量 15%、PEG 与 PEI 质量比 8:7、反应时间 70 min、反应温度 20℃ 的条件下,考察豆粕质量分数对胶黏剂性能的影响,结果见图 6。

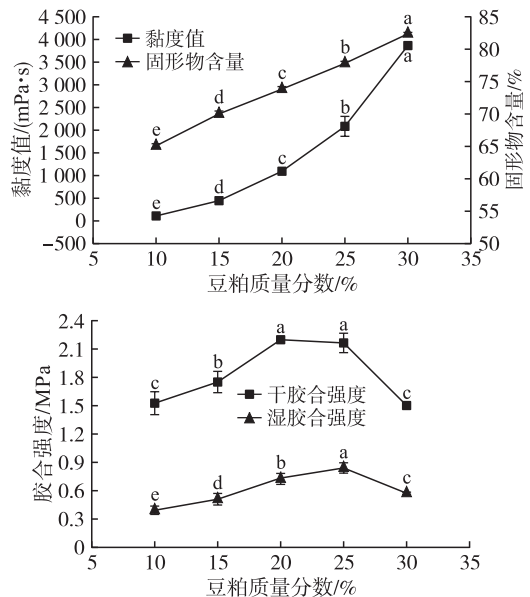


图 6 豆粕质量分数对胶黏剂性能的影响

由图 6 可知:随豆粕质量分数的增加,胶黏剂黏度值、固形物含量均显著性增加;随豆粕质量分数的增加,胶黏剂的干、湿胶合强度呈现先升高后降低的趋势。在豆粕质量分数为 20% 时干胶合强度达到最大值(2.20 MPa),与豆粕质量分数为 25% 时无显著差异;在豆粕质量分数为 25% 时湿胶合强度达到

最大值(0.84 MPa)。这是因为随着豆粕质量分数的增加,大豆蛋白分子相互碰撞、摩擦的机会逐渐增大,同时改性剂也对其产生作用,暴露出越来越多的极性基团和疏水基团,疏水相互作用增大,形成了致密的网络结构,同时暴露的极性基团在热压过程中可以和木材表面发生更多作用,提高了胶合强度;接着由于豆粕质量分数过高,致使胶黏剂在涂抹过程中流动性较差、对木材的渗透能力较弱,导致胶合强度下降。因此,选择豆粕质量分数为 25%。

### 2.3 复合改性正交实验

根据单因素实验结果,设计了四因素三水平的正交实验,以得到化学改性豆粕制备木材胶黏剂的最佳工艺条件,正交实验因素水平见表 2,正交实验设计与结果见表 3。

表 2 正交实验因素水平

| 水平 | A PEG 与 PEI 质量比 | B 反应时间/min | C 反应温度/℃ | D 豆粕质量分数/% |
|----|-----------------|------------|----------|------------|
| 1  | 9:6             | 65         | 15       | 22         |
| 2  | 8:7             | 70         | 20       | 25         |
| 3  | 7:8             | 75         | 25       | 28         |

表 3 正交实验设计与结果

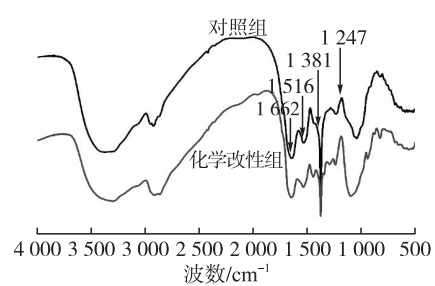
| 实验号   | A     | B     | C     | D     | 湿胶合强度/MPa |
|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 0.552 3   |
| 2     | 1     | 2     | 2     | 2     | 0.604 2   |
| 3     | 1     | 3     | 3     | 3     | 0.568 9   |
| 4     | 2     | 1     | 2     | 3     | 0.582 6   |
| 5     | 2     | 2     | 3     | 1     | 0.693 2   |
| 6     | 2     | 3     | 1     | 2     | 0.813 7   |
| 7     | 3     | 1     | 3     | 2     | 0.722 7   |
| 8     | 3     | 2     | 1     | 3     | 0.821 5   |
| 9     | 3     | 3     | 2     | 1     | 0.610 6   |
| $k_1$ | 0.575 | 0.619 | 0.729 | 0.619 |           |
| $k_2$ | 0.697 | 0.706 | 0.599 | 0.714 |           |
| $k_3$ | 0.718 | 0.664 | 0.662 | 0.658 |           |
| R     | 0.143 | 0.087 | 0.130 | 0.095 |           |

由表 3 可知:4 个因素对化学改性豆粕基木材胶黏剂湿胶合强度的影响大小依次为 PEG 与 PEI 质量比 > 反应温度 > 豆粕质量分数 > 反应时间;确定  $A_3B_2C_1D_2$  为最佳改性工艺条件,即 PEG 与 PEI 质量比 7:8、反应时间 70 min、反应温度 15℃、豆粕质量分数 25%。在最佳改性工艺条件下进行验证实验,胶黏剂干、湿胶合强度分别为 1.93 MPa 和 0.86 MPa,符合国标中对于 II 类胶合板胶合强度(湿胶合强度  $\geq 0.7$  MPa)的要求。

## 2.4 改性机理

### 2.4.1 红外光谱分析

FT-IR 能显示出物质特征性的化学键、官能团,因此可以用来探究改性对豆粕基胶黏剂中氨基酸基团的影响。本研究分析了未改性样品(对照组)与化学改性剂改性后胶黏剂的 FT-IR 光谱,结果见图 7。



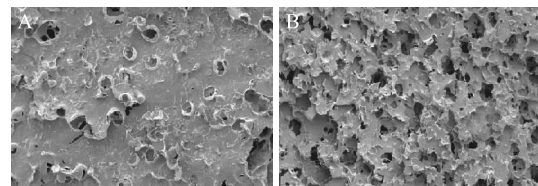
注:对照组样品的制备方法见 1.2.1,即低温豆粕与蒸馏水混匀后制得的均匀胶状液。下同

图 7 化学改性豆粕基胶黏剂的 FT-IR 光谱

在 3 500 ~ 3 000  $\text{cm}^{-1}$  范围内为游离的 O—H 和 N—H 基团,这些游离的基团之间可以形成氢键并与蛋白质中的羰基键合<sup>[15]</sup>,大豆蛋白的典型光谱图中有 3 种主峰,分别为在 1 662  $\text{cm}^{-1}$  处酰胺 I 带的 C=O 键伸缩振动吸收峰,在 1 516  $\text{cm}^{-1}$  处酰胺 II 带的 N—H 弯曲振动吸收峰,在 1 247  $\text{cm}^{-1}$  处酰胺 III 带的 N—H 伸缩振动和 C—N 伸缩振动吸收峰<sup>[16]</sup>。由图 7 可知,经化学改性后的胶黏剂与对照组相比,在 1 247  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰的强度有所提高,说明酰胺 III 带的 N—H 伸缩振动和 C—N 伸缩振动有一定程度的加强;在 1 381  $\text{cm}^{-1}$  处为大豆蛋白的—COO—键<sup>[17]</sup>,随着改性剂的进一步处理,豆粕基胶黏剂的 1 381  $\text{cm}^{-1}$  处峰强度逐渐加强。因此,研究认为大豆蛋白的—COO—可能起到活性基团的作用,与化学试剂或者木材纤维之间发生反应。

### 2.4.2 扫描电镜分析(SEM)

未改性样品(对照组)与化学改性胶黏剂样品经过固化后的扫描电镜图如图 8 所示。



注:A. 对照组;B. 化学改性组。

图 8 化学改性豆粕基胶黏剂的 SEM 图

由图 8 可知,对照组样品上有许多球状大分子物质,即大豆球蛋白。样品表面有气孔,容易被水侵入,降低了胶黏剂的耐水性,且胶黏剂表面有大量空

洞和缝隙,不利于和木材黏合。随着 PEG 和 PEI 的添加,改性剂和大豆蛋白分子之间形成紧密的网络交联,从图 8B 中可以看出,改性剂的添加使大分子的蛋白质变性成小分子颗粒,使包含在内部的极性基团暴露出来,从而使胶黏剂之间、胶黏剂和木材之间更容易发生交联反应,结合得更加紧密,因此提高了其胶合强度。

### 2.4.3 X-射线衍射分析

大豆蛋白的二级结构由  $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -折叠组成,二者具有一定的结晶区<sup>[18]</sup>,因此使用 XRD 研究豆粕基胶黏剂的结晶度,未改性样品与化学改性胶黏剂样品的 XRD 光谱见图 9。

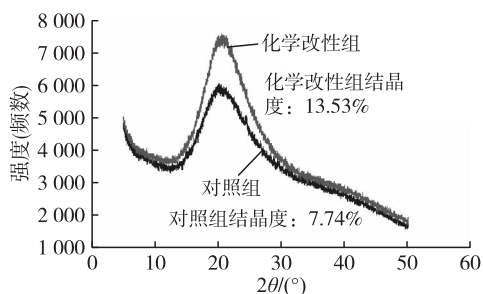


图9 化学改性豆粕基胶黏剂的 XRD 光谱

$2\theta$  为  $20^\circ$  对应大豆蛋白的  $\beta$ -折叠结晶区<sup>[19]</sup>。由图 9 可知,未经改性处理的豆粕基胶黏剂在  $\beta$ -折叠处显示较为宽泛的衍射峰,这表明大豆蛋白具有一定的结晶度。随着 PEG-PEI 的添加,胶黏剂的结晶度从 7.74% 增加到 13.53%,这可能是由于大豆蛋白和 PEG、PEI 之间发生了复杂的化学反应,使蛋白质分子二级结构展开,形成紧密的网络结构,同时也增加了胶黏剂固化的有序区域<sup>[20]</sup>,胶黏剂可以最大限度地减少水分侵入,增强胶合板的机械性能。

## 3 结论

采用化学改性剂对豆粕进行改性制得豆粕基木材胶黏剂,并分析了改性效果和改性机理,主要结论如下:

(1) 经过实验筛选,PEG 与 PEI 复合改性剂具备较好的改性效果;

(2) PEG 与 PEI 质量比、反应时间、反应温度和豆粕质量分数对胶黏剂的性能均有显著影响,正交实验结果显示,化学改性豆粕基胶黏剂的最佳制备工艺条件为 PEG 与 PEI 质量比 7:8、反应时间 70 min、反应温度  $15^\circ\text{C}$ 、豆粕质量分数 25%。在最佳条件下制得的胶黏剂干、湿胶合强度分别为 1.93 MPa 和 0.86 MPa,符合国标中对于 II 类胶合板胶合强度(湿胶合强度  $\geq 0.7$  MPa)的要求;

(3) 化学改性剂通过破坏大豆蛋白分子结构,暴露出分子内部的极性与非极性基团,从而通过氢键、静电相互作用等与化学改性剂交联,增加了胶黏剂的黏结特性和耐水性。

### 参考文献:

- [1] WEN J, ANUJ K, STERGIOS A. Liquefaction of lignocellulosic materials and its applications in wood adhesives: a review [J]. *Ind Crops Prod*, 2018, 124: 325-342.
- [2] FAVI P M, YI S, LENAGHAN S C, et al. Inspiration from the natural world: from bio-adhesives to bio-inspired adhesives [J]. *J Adhes Sci Technol*, 2014, 28 (3/4): 290-319.
- [3] FRIHART C R, BIRKELAND M J. Soy properties and soy wood adhesives [J]. *ACS Symp*, 2014, 1178:167-192.
- [4] STOECKEL F, KONNERTH J, GINDL - ALTMUTTER W. Mechanical properties of adhesives for bonding wood: a review [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2013, 45:32-41.
- [5] CHEN M S, ZHANG Y, LI Y, et al. Soybean meal-based wood adhesive enhanced by phenol hydroxymethylated tannin oligomer for exterior use [J]. *Polymers*, 2020, 758 (12): 1-12.
- [6] 秦海娜, 修志龙. 聚乙二醇修饰蛋白质的活化与检测方法 [J/OL]. *化学通报(网络版)*, 2003, 66[2020-11-18]. <https://www.docin.com/p-58905185.html>.
- [7] 闻崇炜, 赵焯清, 石莉, 等. 聚乙二醇沉淀蛋清蛋白质的规律及在卵白蛋白分离中的应用 [J]. *食品科学*, 2018, 39(1):29-35.
- [8] 邸明伟, 王森, 姚子巍. 木质素基非甲醛木材胶黏剂的研究进展 [J]. *林业工程学报*, 2017, 2(1):8-14.
- [9] STUCHELL Y M, KROCHTA J M. Enzymatic treatments and thermal effects on edible soy protein films [J]. *J Food Sci*, 2010, 59(6):1332-1337.
- [10] LUO J, LI X N, ZHANG H X, et al. Properties of a soybean meal-based plywood adhesive modified by a commercial epoxy resin [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2016, 71:99-104.
- [11] 郭兴凤, 谭凤艳, 闫秋丽. 尿素改性大豆分离蛋白流变学特性研究 [J]. *中国油脂*, 2007, 32(5):30-32.
- [12] KUMAR V, SHARMA V K, KALONIA D S. Effect of polyols on polyethylene glycol (PEG)-induced precipitation of proteins: impact on solubility, stability and conformation [J]. *Int J Pharm*, 2009, 366 (1): 38-43.
- [13] 武泽林, 李亮, 穆有炳, 等. 基于聚乙烯亚胺主链的仿贻贝蛋白胶黏剂的制备及应用研究 [J]. *中国胶粘剂*, 2018, 27(2): 26-30.

(下转第 74 页)

- [3] 彭惠惠, 李吕木, 钱坤, 等. 发酵芝麻粕中芝麻小肽的分离纯化及其体外抗氧化活性[J]. 食品科学, 2013, 34(9):66-69.
- [4] 钱森和, 王洲, 魏明, 等. 美拉德反应对芝麻多肽抗氧化活性的影响[J]. 食品与机械, 2018, 34(8):24-28,88.
- [5] 邵元龙, 董英. 芝麻蛋白水解工艺优化及芝麻多肽组分抗氧化活性的研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(1):69-73.
- [6] ZHAO M M, ZHANG J N, WU C P, et al. Preparation of soybean peptides and characteristic study of their Maillard reaction products[J]. Modern Food Sci Technol, 2015, 31(2):138-144, 279.
- [7] 兰小红. 大豆肽美拉德反应特性研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2009.
- [8] JAEGER H, JANOSITZ A, KNORR D. The Maillard reaction and its control during food processing. The potential of emerging technologies[J]. Pathol Biol, 2010, 58(3):207-213.
- [9] 龚平, 阚建全. 美拉德反应产物性质的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(4):141-146.
- [10] 陈哲, 何东平, 胡传荣, 等. 用美拉德反应方法制备浓香茶籽油新工艺的研究[J]. 食品工业, 2014, 35(6):94-97.
- [11] 宋高翔, 何东平, 胡传荣, 等. 美拉德生香源反应制备浓香芝麻油的研究[J]. 食品工业, 2014, 35(11):12-15.
- [12] LU C Y, HAO Z, PAYNE R, et al. Effects of water content on volatile generation and peptide degradation in the Maillard reaction of glycine, diglycine, and triglycine[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(16):6443-6447.
- [13] OGASAWARA M, KATSUMATA T, EGI M. Taste properties of Maillard - reaction products prepared from 1 000 to 5 000 Da peptide[J]. Food Chem, 2006, 99(3):600-604.
- [14] OGASAWARA M, YAMADA Y, EGI M. Taste enhancer from the long - term ripening of miso (soybean paste) [J]. Food Chem, 2006, 99(4):736-741.
- [15] 陶然. 芝麻蛋白及多肽的研制[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2014.
- [16] 叶展, 周力, 胡传荣, 等. 浓香茶叶籽油的制备及其条件优化[J]. 粮食与油脂, 2015, 28(4):22-25.
- [17] 吕娟, 周刚, 李振莲, 等. 凝胶过滤色谱法测定蛋白胨中多肽的相对分子量分布[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15):5131-5136.
- [18] 韩昊天, 李晓彤, 吴澎, 等. 花生多肽研究进展[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(10):140-146.
- [19] 张会翠. 花生 (*Arachis hypogaea*) 蛋白多肽提取、分离及纯化[D]. 济南: 山东师范大学, 2012.
- [20] 丁丹华, 彭光华, 何东平. HPLC 法测定油茶籽多肽相对分子量分布及氨基酸组成[J]. 中国油脂, 2010, 35(11):68-71.
- [21] 田少君, 焦宝利, 毛小平, 等. 大豆肽的超滤分离及其清除自由基活性研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(4):18-21.

(上接第 63 页)

- [14] CHENG W, WU D, LIU Y. Michael addition polymerization of trifunctional amine and acrylic monomer: a versatile platform for development of biomaterials[J]. Biomacromolecules, 2016, 17(10):3115-3126.
- [15] GAO Q, SHI S Q, ZHANG S, et al. Soybean meal - based adhesive enhanced by MUF resin[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 125(5):1-6.
- [16] 王建华, 卫亚丽, 文宗河, 等. 蛋白质结构的 FT - IR 研究进展[J]. 化学通报, 2004, 7(3):482-486.
- [17] PRADYAWONG S, QI G, LI N, et al. Adhesion properties of soy protein adhesives enhanced by biomass lignin[J]. Int J Adhes Adhes, 2017, 75:66-73.
- [18] CHEN J, CHEN X, ZHU Q, et al. Determination of the domain structure of the 7S and 11S globulins from soy proteins by XRD and FTIR[J]. J Sci Food Agric, 2013, 93(7):1687-1691.
- [19] 郝秀, 范东斌. 环氧单体交联改性大豆蛋白胶黏剂的研究[J]. 木材加工机械, 2018(5):1-6.
- [20] LUO J, LI X, ZHANG H, et al. Properties of a soybean meal - based plywood adhesive modified by a commercial epoxy resin[J]. Int J Adhes Adhes, 2016, 71:99-104.