

# 尿素改性制备芝麻蛋白胶黏剂的研究

魏晓博<sup>1</sup>,汪学德<sup>1</sup>,陈锡建<sup>2</sup>

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 郑州佰沃生物质材料有限公司, 郑州 450000)

**摘要:**以芝麻蛋白为原料,用尿素改性制备芝麻蛋白胶黏剂。以尿素浓度、料液比、反应时间、反应温度进行单因素试验,研究其对芝麻蛋白胶黏剂表观黏度、胶合强度的影响。通过正交试验进行优化,得出最佳制备工艺条件为:尿素浓度 3 mol/L,料液比 1:8,反应时间 4 h,反应温度 25℃。在最佳条件下,芝麻蛋白胶黏剂的湿胶合强度为 0.78 MPa,满足国家标准 II 类( $\geq 0.70$  MPa)胶合板的要求。

**关键词:**芝麻蛋白;胶黏剂;尿素改性

中图分类号:TQ432;TS229

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)01-0043-05

## Preparation of sesame protein adhesive by urea modification

WEI Xiaobo<sup>1</sup>, WANG Xuede<sup>1</sup>, CHEN Xijian<sup>2</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;  
2. Zhengzhou Bio Biologic Materials Company, Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** With sesame protein as raw material, sesame protein adhesive was prepared by urea modification. The effects of urea concentration, material-liquid ratio, reaction time and reaction temperature on apparent viscosity and adhesion strength of sesame protein adhesive were studied through single factor experiment. And the optimal preparation conditions were determined through orthogonal experiment as follows: urea concentration 3 mol/L, material-liquid ratio 1:8, reaction time 4 h and reaction temperature 25℃. Under the optimal conditions, the wet adhesion strength was 0.78 MPa, achieving the requirement of type II plywood ( $\geq 0.70$  MPa) of national standard.

**Key words:** sesame protein; adhesive; urea modification

随着木材工业的快速发展,人们对胶黏剂的需求越来越大。据国家林业局统计,2015年我国人造板产量达到 2.87 亿 m<sup>3</sup>,占世界人造板产量的 60%以上<sup>[1]</sup>,人造板工业消耗胶黏剂约占木材工业用胶黏剂总量的 90%<sup>[2]</sup>。目前市场上的木材胶黏剂主要以三醛类(脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂)为主,在使用过程中不仅会污染环境,而且会释放出甲醛危害人体健康。随着合成树脂胶黏剂价格的提高和人们环保意识的增强,将大宗农产品等可再生资源转化为高附加值的环境友好型化工产

品替代品具有长远战略意义<sup>[3]</sup>。

在我国芝麻饼粕一般用于饲料和肥料,而大多数芝麻蛋白的利用多集中于食品工业领域,植物蛋白胶黏剂作为一种环保、可再生的胶黏剂受到了越来越多的关注,目前对大豆蛋白<sup>[4-7]</sup>、花生蛋白<sup>[8]</sup>、棉籽蛋白<sup>[9]</sup>都进行了研究。本文以芝麻蛋白为原料,用尿素改性制备芝麻蛋白胶黏剂,为芝麻饼粕中蛋白质的利用提供了一个新的思路。通过单因素试验研究了尿素浓度、料液比、反应温度、反应时间对芝麻蛋白胶黏剂性能的影响,通过正交试验分析得出制备芝麻蛋白胶黏剂的最佳工艺,以期对芝麻蛋白胶黏剂的应用提供理论依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料

##### 1.1.1 原料与试剂

脱皮芝麻:驻马店平舆康博汇鑫油脂公司。脱皮芝麻用实验室液压榨油机榨油(压力 40~60

收稿日期:2017-05-22;修回日期:2017-10-24

基金项目:现代农业产业技术体系建设项目(CARS15-1-10);公益(农业)行业专项(201303072-2)

作者简介:魏晓博(1992),男,硕士研究生,研究方向为粮食、油脂与植物蛋白(E-mail) weixiaobo1992@qq.com。

通信作者:汪学德,教授,博士(E-mail) 13903865584@126.com。

MPa, 时间 40 min), 饼粉碎后再通过索氏抽提去除油脂, 得到脱脂芝麻粉。杨木单板 (400 mm × 400 mm × 2.1 mm): 郑州佰沃生物质材料有限公司, 含水率 6% ~ 8%。

石油醚、氢氧化钠、盐酸、尿素均为分析纯。

### 1.1.2 仪器与设备

6YZ-180 型全自动液压榨油机, FW 型高速万能粉碎机, LGJ-18 型冷冻干燥机, CMT6203 型微机控制电子万能试验机, RS6000 哈克流变仪 (德国 Thermo Fisher Haake 公司), 72558E 型台锯, 热压机。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 芝麻蛋白的制备

芝麻蛋白的制备采用李园等<sup>[10]</sup>的方法并加以改进。脱脂芝麻粉和蒸馏水以 1:20 的比例, 在 50℃ 下用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 为 10, 搅拌反应 3 h, 离心, 取上清液, 再在 50℃ 下用 1 mol/L 的盐酸溶液调节 pH 为 4.2, 搅拌 5 min, 冷藏, 离心, 沉淀用蒸馏水洗涤两次, 离心, 再用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节至中性, 冷冻干燥得芝麻蛋白, 最后用球磨机粉碎, 过 100 目筛。

### 1.2.2 芝麻蛋白基本成分的测定

水分及挥发物含量参照 GB/T 5528—2008; 灰分含量参照 GB/T 5505—2008; 粗蛋白质含量参照 GB/T 14489.2—2008; 粗纤维含量参照 GB/T 14489.2—2008; 粗脂肪含量参照 GB/T 5512—2008; 总糖含量的测定采用硫酸-苯酚法<sup>[11]</sup>; 草酸含量的测定采用高锰酸钾法<sup>[12]</sup>。

### 1.2.3 芝麻蛋白胶黏剂的制备

将制备的芝麻蛋白与一定浓度的尿素溶液按照一定的料液比加入到三口烧瓶 (冷凝管、温度计、磁力转子) 中, 在一定的温度下搅拌一定的时间, 制得芝麻蛋白胶黏剂。

### 1.2.4 芝麻蛋白胶黏剂表观黏度的测定

将 1 mL 制备的芝麻蛋白胶黏剂置于流变仪中测定表观黏度。测定条件: 采用 PP35Ti 转子, 间隙为 1 mm, 温度为 25℃, 剪切速率 0.1 ~ 100 s<sup>-1</sup>。在平板周围均匀地涂抹硅油, 防止测试过程中芝麻蛋白胶黏剂水分损失。

### 1.2.5 芝麻蛋白胶黏剂胶合强度的测定

胶合板的制备: 将芝麻蛋白胶黏剂均匀涂抹制备三层胶合板。胶合工艺参数为: 单面涂胶, 涂胶量 240 g/m<sup>2</sup>, 开放陈化 15 min, 热压温度 130℃, 单位压力 1.3 MPa, 热压时间 10 min。

参照 GB/T 9846.7—2004《胶合板》中 A 型试

件尺寸的要求 (长 × 宽为 100 mm × 25 mm) 对三层胶合板进行锯制, 用于测试胶合板的胶合强度。干胶合强度测试: 将试件直接用万能力学试验机测试其干态强度, 每组 12 个平行, 取平均值。湿胶合强度测试: 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 类胶合板的要求进行测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 芝麻蛋白基本组分分析 (见表 1)

	%					
水分	灰分	粗脂肪	粗蛋白质	总糖	粗纤维	草酸
3.46	3.25	0.65	84.10	2.76	0.11	0.08

由表 1 可知, 芝麻蛋白中粗蛋白质含量为 84.10%。

### 2.2 单因素试验

#### 2.2.1 尿素浓度对芝麻蛋白胶黏剂性能的影响

在料液比为 1:8、反应温度为 25℃、反应时间为 3 h 的条件下, 选取尿素浓度为 0.5、1、3、5、7 mol/L 制备芝麻蛋白胶黏剂, 考察其对芝麻蛋白胶黏剂表观黏度和胶合强度的影响, 结果见图 1、图 2。

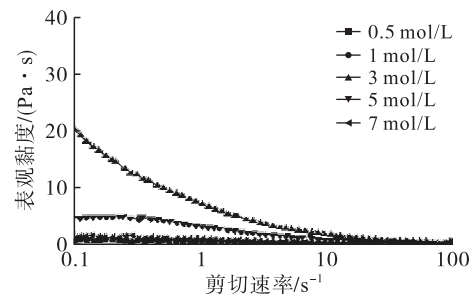


图 1 尿素浓度对表观黏度的影响

由图 1 可知, 随着尿素浓度的增加, 在 3 mol/L 时芝麻蛋白胶黏剂的表观黏度达到最大, 随后尿素浓度继续增加芝麻蛋白胶黏剂的表观黏度降低, 且可以看出随着剪切速率的升高, 表观黏度不断降低, 因此所制备的芝麻蛋白胶黏剂属于剪切稀化流体; 但在尿素浓度为 0.5、1、7 mol/L 时, 芝麻蛋白胶黏剂的表观黏度随着剪切速率的增加几乎没有发生变化。这是因为尿素浓度较低时, 尿素改性芝麻蛋白的程度较低, 芝麻蛋白分子结构受到破坏的程度较小, 因芝麻蛋白溶解性差所以表观黏度较低。但高浓度的尿素溶液可使蛋白质分子结构发生很大的变化, 存在的形式以松散的链状为主, 相对分子质量较小, 所以改性芝麻蛋白溶液的表观黏度对剪切速率的依赖性减小, 因此表观黏度随剪切速率的增加变化不明显<sup>[13]</sup>。

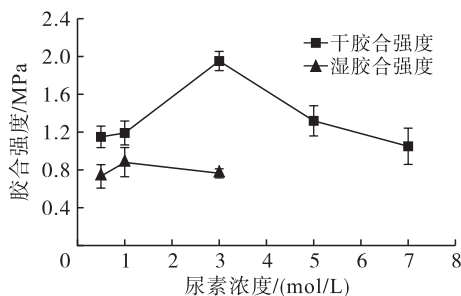


图2 尿素浓度对胶合强度的影响

由图2可知,随着尿素浓度的增加,胶合板的干胶合强度逐渐增大,在尿素浓度为3 mol/L时,干胶合强度达到最大值,为1.95 MPa,之后尿素浓度增加,干胶合强度反而降低。胶合板的湿胶合强度在尿素浓度为1 mol/L时达到最大,但尿素浓度为0.5、1、3 mol/L时,胶合板的耐水性都满足国家标准Ⅱ类(湿胶合强度 $\geq 0.70$  MPa)胶合板的性能要求,尿素浓度为5、7 mol/L时,胶合板出现开裂,表明此浓度下尿素改性的芝麻蛋白胶黏剂耐水性差。这是因为尿素可以破坏蛋白质分子中的氢键,随着尿素浓度的升高蛋白质分子中的疏水性基团暴露出来,胶黏剂的耐水性增加,但随着尿素浓度的继续增大,蛋白质分子被破坏的程度进一步加大(二级结构被破坏),胶黏剂的耐水性降低。综合考虑,选择尿素浓度为3 mol/L作为制备芝麻蛋白胶黏剂的条件。

### 2.2.2 反应时间对芝麻蛋白胶黏剂性能的影响

在尿素浓度为3 mol/L、料液比为1:8、反应温度为25℃的条件下,选取反应时间为2、3、4、5、6 h制备芝麻蛋白胶黏剂,考察其对芝麻蛋白胶黏剂表观黏度和胶合强度的影响,结果见图3、图4。

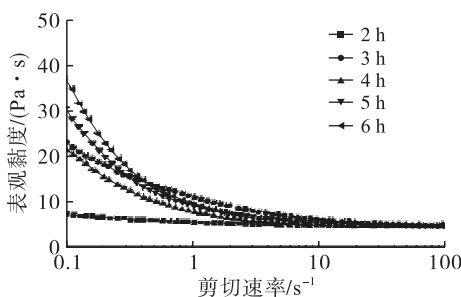


图3 反应时间对表观黏度的影响

由图3可知,随着反应时间的延长,芝麻蛋白胶黏剂的表观黏度不断增加,但反应时间为3、4 h时,随着剪切速率的增加表观黏度变化不明显。这主要是由于在反应初期,芝麻蛋白分子的空间结构受到破坏的程度较小。随着反应时间的继续延长,表观黏度显著增加,这表明芝麻蛋白分子结构已经充分被破坏,越来越多的小分子链状蛋白存在于胶黏剂中,因此表观黏度增大。但研究表明,高黏度的蛋白

胶黏剂不利于施胶<sup>[14]</sup>。

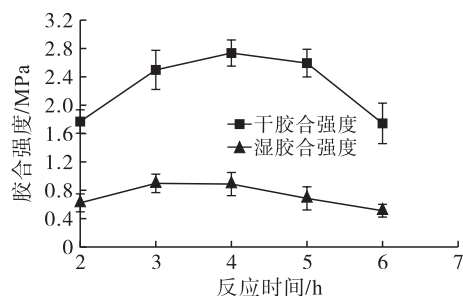


图4 反应时间对胶合强度的影响

由图4可知,随着反应时间的延长,胶合板的干胶合强度逐渐增大,在2~4 h内,干胶合强度从1.77 MPa增加到2.74 MPa,达到最大值,之后随着反应时间继续延长,干胶合强度逐渐降低。胶合板的湿胶合强度在反应时间为3 h时达到最大,为0.90 MPa,之后逐渐降低。但在反应时间3、4、5 h时,胶合板的耐水性都能达到国家标准Ⅱ类胶合板的性能要求。这是因为随着反应时间延长,蛋白质分子内部的疏水基团暴露出来,但继续延长反应时间蛋白质分子结构的过度展开反而使耐水性降低。综合考虑选择反应时间为3 h作为制备芝麻蛋白胶黏剂的条件。

### 2.2.3 料液比对芝麻蛋白胶黏剂性能的影响

在尿素浓度为3 mol/L、反应温度为25℃、反应时间为3 h的条件下,选取料液比为1:7、1:8、1:9、1:10、1:11制备芝麻蛋白胶黏剂,考察其对芝麻蛋白胶黏剂表观黏度和胶合强度的影响,结果见图5、图6。

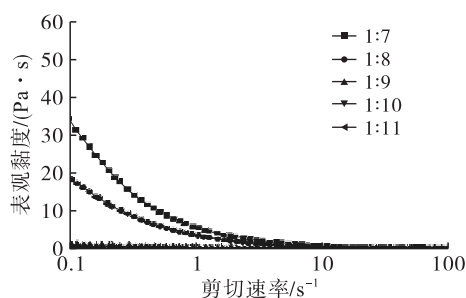


图5 料液比对表观黏度的影响

由图5可知,随着料液比的增加,表观黏度逐渐降低,但料液比为1:9、1:10、1:11时,表观黏度随着剪切速率的变化几乎没有发生改变。这是因为料液比的增加使得芝麻蛋白胶黏剂被稀化,导致此条件下芝麻蛋白胶黏剂的表观黏度普遍较低,且随着剪切速率增加变化不大。料液比为1:7时,表观黏度最大,但不利于施胶。

由图6可知,随着料液比的增大,胶合板的干胶合强度呈现先增加后整体减小的趋势,在料液比为

1:9 时,干胶合强度达到最大值,为 1.66 MPa。胶合板的湿胶合强度随着料液比的增大也呈现先增加后整体降低的趋势,在料液比为 1:8 时,湿胶合强度达到最大,为 0.74 MPa,耐水性达到国家标准 II 类胶合板的性能要求。这是因为料液比增大,蛋白质浓度减小,蛋白质分子之间的相互作用减小,尿素与蛋白质分子接触的机会降低,蛋白质分子基团中的疏水性二级结构不能很好地暴露出来,从而导致胶黏剂耐水性降低<sup>[15]</sup>。综合考虑,选择料液比 1:8 作为制备芝麻蛋白胶黏剂的条件。

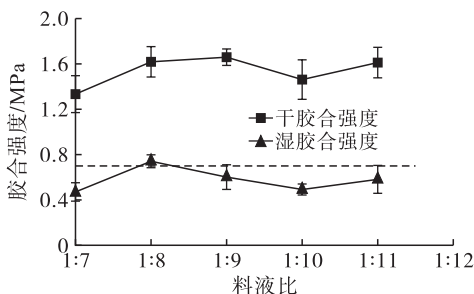


图6 料液比对胶合强度的影响

#### 2.2.4 反应温度对芝麻蛋白胶黏剂性能的影响

在尿素浓度为 3 mol/L、料液比为 1:8、反应时间为 3 h 的条件下,选取反应温度为 25、40、55、70、85 °C 制备芝麻蛋白胶黏剂,考察其对芝麻蛋白胶黏剂表观黏度和胶合强度的影响,结果见图 7、图 8。

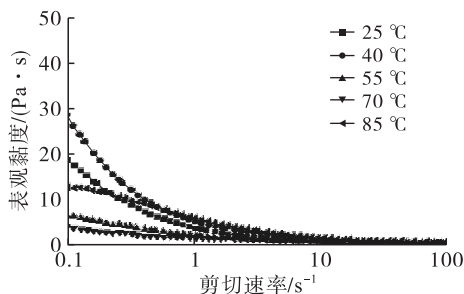


图7 反应温度对表观黏度的影响

由图 7 可知,随着反应温度的上升,表观黏度呈现先增加后整体降低的趋势,但在反应温度为 85 °C 时,表观黏度有所上升。这是因为蛋白质在尿素浓度一定的时候,反应温度超过 80 °C 时蛋白质发生严重的变性,小分子蛋白质增多造成表观黏度的上升。

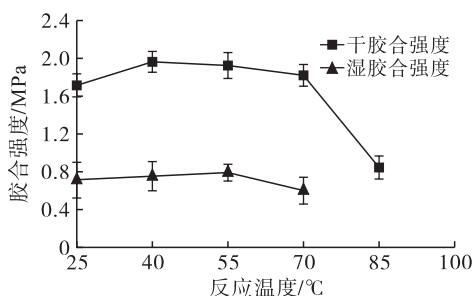


图8 反应温度对胶合强度的影响

由图 8 可知,随着反应温度的上升,胶合板的干胶合强度呈现先增加后减小的趋势,在反应温度为 40 °C 时,干胶合强度达到最大,为 1.96 MPa。胶合板的湿胶合强度随着反应温度上升也呈现先增加后减小的趋势,在反应温度为 55 °C 时,湿胶合强度达到最大,为 0.79 MPa,且反应温度为 25、40、55 °C 时,胶合板的耐水性都能达到国家标准 II 类胶合板的性能要求。但反应温度为 85 °C 时,胶合板开裂。这表明较高温度不适合芝麻蛋白的改性,这是因为高温度的改性更彻底,使芝麻蛋白分子分解为小分子的链状蛋白,不利于形成蛋白胶黏剂与木材表面的粘合所需的大分子网状结构,因此耐水性差。综合考虑,选择反应温度为 40 °C 作为制备芝麻蛋白胶黏剂的条件。

#### 2.3 正交试验优化

##### 2.3.1 正交试验结果分析

通过单因素试验结果分析,选取  $L_9(3^4)$  正交试验优化制备芝麻蛋白胶黏剂的最优工艺。为了给胶黏剂的实际生产提供依据,正交试验选取湿胶合强度作为考察指标。正交试验因素与水平见表 2,正交试验结果及分析见表 3,方差分析见表 4。

表2 正交试验因素与水平

水平	A 尿素浓度/(mol/L)	B 反应温度/°C	C 料液比	D 反应时间/h
1	1	25	1:7	2
2	3	40	1:8	3
3	5	55	1:9	4

表3 正交试验结果及分析

试验号	A	B	C	D	湿胶合强度/MPa
1	1	1	1	1	0.92
2	1	2	2	2	0.61
3	1	3	3	3	0.43
4	2	1	2	3	0.75
5	2	2	3	1	0.80
6	2	3	1	2	0.72
7	3	1	3	2	0.46
8	3	2	1	3	0.56
9	3	3	2	1	0.27
$k_1$	0.65	0.71	0.73	0.66	
$k_2$	0.76	0.66	0.54	0.60	
$k_3$	0.43	0.47	0.56	0.58	
R	0.33	0.24	0.19	0.08	

表4 方差分析

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F	显著性
A	0.893	2	0.446	17.608	极显著
B	0.546	2	0.273	10.761	极显著
C	0.369	2	0.184	7.273	显著
D	0.064	2	0.032	1.253	
误差	1.166	99	0.012		

由表3、表4可以看出,影响胶合板湿胶合强度的因素大小顺序为A>B>C>D,即尿素浓度>反应温度>料液比>反应时间,得出最佳工艺为A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>,即尿素浓度为1 mol/L、反应温度为25℃、料液比为1:7、反应时间为2 h,湿胶合强度达到0.92 MPa,满足国家标准Ⅱ类胶合板的性能要求。考虑到芝麻蛋白胶黏剂表观黏度过大导致施胶难度大,以及芝麻蛋白胶黏剂的经济性问题,选择最佳工艺为A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>,即尿素浓度为3 mol/L、反应温度为25℃、料液比为1:8、反应时间为4 h,湿胶合强度为0.75 MPa,也满足国家标准Ⅱ类胶合板的性能要求。

### 2.3.2 验证试验

为了检验制胶工艺的稳定性,按A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>的最佳条件进行验证,即尿素浓度为3 mol/L、反应温度为25℃、料液比为1:8、反应时间为4 h,重复12次,湿胶合强度为0.78 MPa,满足国家标准Ⅱ类胶合板的要求。

## 3 结论

芝麻蛋白胶黏剂的研究正处于起步阶段,本文通过单因素试验和正交试验,得出最佳制备工艺为:尿素浓度3 mol/L,反应温度25℃,料液比1:8,反应时间4 h。在最佳条件下,测得湿胶合强度为0.78 MPa。芝麻蛋白胶黏剂制备的胶合板可以满足国家标准Ⅱ类胶合板的性能要求,可应用于实际生产。

### 参考文献:

[1] 国家林业局. 中国林业统计年鉴2015 [M]. 北京:中国林业出版社, 2016.

- [2] 张伟, 高强, 秦志勇, 等. 我国木材工业用胶黏剂研究与应用现状及发展趋势 [J]. 中国人造板, 2014(3): 8-12.
- [3] PIAAI A. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues [J]. J Adhes Sci Technol, 2006, 20(8):829-846.
- [4] 胡丽娜, 陈晓义, 田雨, 等. 纸浆板用大豆分离蛋白胶黏剂的制备及其性能研究 [J]. 中国油脂, 2012, 37(6):20-23.
- [5] 张军涛, 杨晓泉, 黄立新. 大豆蛋白胶黏剂制备过程中的黏度变化及其黏合性研究 [J]. 中国油脂, 2005, 30(7):68-70.
- [6] HUANG W, SUN X. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride [J]. J Am Oil Chem Soc, 2000, 77(1):101-104.
- [7] LIU H, LI C, SUN X S. Improved water resistance in undecylenic acid (UA)-modified soy protein isolate (SPI)-based adhesives [J]. Ind Crop, 2015, 74:577-584.
- [8] LI J J, LI X N, LI J Z. Investigating the use of peanut meal: a potential new resource for wood adhesives [J]. RSC Adv, 2015, 98(5):80136-80141.
- [9] CHENG H N, FORD C, DOWD M K, et al. Use of additives to enhance the properties of cottonseed protein as wood adhesives [J]. Int J Adhes Adhes, 2016, 68:156-160.
- [10] 李园, 汪学德, 刘日斌. 不同制油工艺提取芝麻蛋白的功能特性研究 [J]. 粮油食品科技, 2013, 21(3): 32-34.
- [11] 苏玉顺, 李艳君, 赵方振, 等. 紫外-可见分光光度法在植物多糖含量测定中的应用 [J]. 光谱实验室, 2011, 28(3):1101-1107.
- [12] 冉启才, 周祥德, 谢远长. 芝麻中草酸含量及测定方法 [J]. 四川粮油科技, 1992, 13(3):34-36.
- [13] 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.
- [14] 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理论 [M]. 北京:煤炭工业出版社, 2014.
- [15] 李海旺, 储强, 魏安池, 等. 淀粉改性大豆蛋白标签胶制备 [J]. 粮食与油脂, 2014, 27(4):34-38.