

碱处理对油茶籽蛋白降解及其胶黏剂性能的影响

邓雪¹, 张本刚², 陈思成¹, 李德¹, 吴志刚¹, 梁坚坤³, 杨守禄⁴

(1. 贵州大学林学院, 贵阳 550025; 2. 西南林业大学, 昆明 650224; 3. 凯里学院, 贵州黔东南 556011;
4. 贵州省林业科学研究院, 贵阳 550000)

摘要:为了促进油茶产业的发展以及开发新的蛋白胶黏剂,以油茶籽蛋白为原料(蛋白质含量36%,纤维含量15%),采用碱(NaOH)对其进行降解处理,并与交联剂混合作为胶黏剂应用于胶合板的热压中。考察了NaOH加量对油茶籽蛋白水解度和降解液甲醛反应能力、黏度和胶黏剂胶合性能的影响,并对降解前后油茶籽蛋白进行了红外表征。结果表明:NaOH可使油茶籽蛋白有效降解,并产生活性基团和活性点;随着NaOH加量的增加,油茶籽蛋白水解度和降解液甲醛反应能力呈先急剧增加后缓慢增加的趋势,降解液黏度呈先增加后急剧减小再缓慢减小的趋势;所制备的胶合板的湿状胶合强度总体呈先增加后减小的变化趋势。NaOH加量为7%时,油茶籽蛋白降解液具有较高的反应活性、较大的内聚强度、较好的施胶性能和优良的胶合性能。

关键词:油茶籽蛋白;NaOH;水解度;黏度;反应活性;胶合性能

中图分类号: TS229;TQ432 **文献标识码:** A **文章编号:**1003-7969(2021)12-0021-05

Effects of NaOH treatment on degradation of *Camellia oleifera* seed protein and its adhesive properties

DENG Xue¹, ZHANG Bengang², CHEN Sicheng¹, LI De¹,
WU Zhigang¹, LIANG Jiankun³, YANG Shoulu⁴

(1. College of Forestry, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 3. Kaili University, Qiandongnan 556011, Guizhou, China;
4. Guizhou Academy of Forestry, Guiyang 550000, China)

Abstract: In order to promote the development of *Camellia oleifera* industry and develop a new protein based adhesive, *Camellia oleifera* seed protein (protein content 36%, fiber content 15%) was degraded by NaOH, and then mixed with cross-linking agent and applied to hot pressing of plywood as adhesive. The effects of the amount of NaOH on the hydrolysis degree of *Camellia oleifera* seed protein, the viscosity and reaction ability with formaldehyde of the degradation solution and the bonding performance of the adhesive were investigated. The *Camellia oleifera* seed protein before and after degradation was characterized by infrared spectroscopy. The results showed that NaOH could effectively degrade *Camellia oleifera* seed protein and produce active groups and active sites. With the increase of NaOH amount, the

hydrolysis degree and the reaction ability with formaldehyde increased rapidly at first and then increased slowly, and the viscosity increased rapidly at first and then decreased sharply and then decreased slowly, and the wet bonding strength of *Camellia oleifera* seed protein-based adhesive increased first and then decreased. When the amount of NaOH was 7%, the degradation solution of *Camellia oleifera* seed protein had higher reactivity, higher cohesive

收稿日期:2021-01-25;修回日期:2021-09-05

基金项目:贵州省科技厅项目(黔科合支撑[2019]2325,黔科合基础-ZK[2021]一般162);国家自然科学基金项目(32160348);贵州大学培育项目([2019]37);凯里学院“博士教授服务团”专项(BJFWT201906);贵州省油茶工程技术研究中心([2018]5252)

作者简介:邓雪(1998),女,硕士研究生,研究方向为森林资源综合利用(E-mail)xue1208776758@163.com。

通信作者:吴志刚,副教授,博士(E-mail)wzhigang9@163.com。

strength, better operation property, and better bonding performance.

Key words: *Camellia oleifera* seed protein; NaOH; hydrolysis degree; viscosity; reactivity; bonding performance

石油危机出现后,基于原料的短缺和人们环保意识的增强,国内各大科研院所的专家学者对大豆蛋白胶黏剂开展了广泛且深入的研究,涌现出众多的创新性成果^[1-6]。但大豆属于粮食作物,如若大量被用作制备木材胶黏剂的原料将影响人类的粮食安全。所以,寻求一种既能替代大豆蛋白又对人类粮食安全不构成威胁的蛋白资源来制备蛋白胶黏剂显得尤为重要。

油料饼粕是油料提油后的副产品,大部分油料饼粕蛋白质含量丰富,利用其研发胶黏剂是油料饼粕利用的一条新途径^[7]。王凤等^[8]制备的冷榨核桃饼基木材胶黏剂性能达到国家标准 III 类胶合板的使用要求。魏晓博^[9]制备的冷榨芝麻饼粕蛋白胶黏剂性能满足国家标准 II 类胶合板的使用要求。陈焱等^[10]制备的花生粕蛋白胶黏剂性能满足国家标准 I 类胶合板的使用要求。迟光伟^[11]、Zhang^[12]、吴志刚^[13]等的研究表明,小桐子饼蛋白在木材胶黏剂方面具有一定潜能。以上研究证实了以油料饼粕蛋白制备木材胶黏剂的可行性。

目前,我国油茶籽榨油后的油茶籽饼粕,由于其味苦、有毒(含溶血性茶皂素),基本上被废弃^[14-15]。本研究以油茶籽蛋白制备木材胶黏剂,旨在寻求油茶籽饼粕应用新方法,促进油茶产业的发展。降解和交联改性是蛋白胶黏剂研究的常用方法,前者旨在打破蛋白质高分子结构,暴露出反应活性点,后者则是对降解的蛋白质次级结构进行增强和补充^[16-18]。蛋白质降解度的大小,对最终制备的胶黏剂性质(交联度、黏度、润湿性、胶合性和耐水性等)有很大影响。本研究在前期大豆蛋白胶黏剂研发^[19-22]的基础上,采用碱(NaOH)对油茶籽蛋白进行降解处理,主要考察了 NaOH 加量对油茶籽蛋白水解度、降解液黏度和甲醛反应能力以及由降解液制备的胶黏剂胶合性能的影响,以为油茶籽蛋白胶黏剂的制备提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

油茶籽蛋白(过 0.076 mm(200 目)筛,蛋白质含量 36%,纤维含量 15%),由贵州榕江工业园提供的油茶籽饼处理所得;交联剂,自制;磷酸、氢氧化钠

(NaOH)、盐酸羟胺,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;杨木单板(含水率 8%~10%,幅面 400 mm × 400 mm,厚度 1.5 mm),江苏沭阳人造板公司。

HH-2 型数显恒温水浴锅,常州奥华仪器有限公司;NDJ-1 型旋转式黏度计,上海昌吉地质仪器有限公司;Varian 1000 型红外光谱仪,美国瓦里安公司;XLB 型单层平板硫化热压机,上海橡胶机械一厂;CS 50 型高精度推台锯,德国奥斯特有限公司;AG-50 KN 型万能力学试验机,日本岛津公司。

1.2 试验方法

1.2.1 油茶籽蛋白的降解

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质量比为 1:4 的油茶籽蛋白和水,启动机械搅拌棒搅拌均匀,再加入一定量的 NaOH(NaOH 加量以油茶籽蛋白的质量为基准),搅拌 5 min 后,加入消泡剂,升温至 85 °C 并保持 2 h,冷却放料,得油茶籽蛋白降解液。

1.2.2 胶合板的制备

将油茶籽蛋白降解液与占其固含量 14% 的自制交联剂共混均匀作为胶黏剂使用^[23]。采用手工涂胶方式,以施胶量 220 g/m²(双面)对杨木单板(400 mm × 400 mm)进行涂胶,涂胶完成后放置 20 min,将 3 块杨木单板在热压温度 120 °C、热压压力 1.0 MPa 和热压时间 8 min 条件下进行热压处理,制得 3 层杨木胶合板。

1.2.3 性能指标测定及红外光谱表征

油茶籽蛋白水解度,参照文献[24-25]进行测定;甲醛反应能力,参照文献[26-27],先将测试样品稀释 3 倍,再参照 GB/T 14074—2006 中的盐酸羟胺法测定;黏度,参照 GB/T 14074—2006 采用旋转式黏度计进行测定;胶合强度,参照 GB/T 17657—2013 测定干状胶合强度、湿状胶合强度和湿木破率,其中湿状胶合强度参照标准中的 II 类胶合板测试方法进行。

红外光谱表征:油茶籽蛋白降解液先进行冷冻干燥,之后再行红外光谱测试。测试参数设置为波数范围 400~4 000 cm⁻¹、分辨率 4 cm⁻¹、扫描次数 32 次。

2 结果与分析

2.1 NaOH 加量对油茶籽蛋白降解的影响

2.1.1 对油茶籽蛋白水解度的影响(见图1)

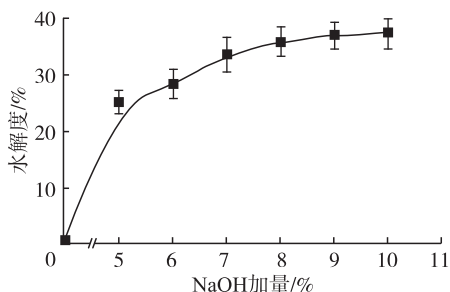


图1 NaOH 加量对油茶籽蛋白水解度的影响

由图1可知:随着NaOH加量的增加,油茶籽蛋白水解度呈先急速增加后缓慢增加的趋势;NaOH加量为5%~8%时,油茶籽蛋白水解度从25.18%提高至36.05%,增幅达10.87个百分点;NaOH加量为8%~10%时,油茶籽蛋白水解度从36.05%提高至37.69%,增幅仅1.64个百分点。这是因为:油茶籽蛋白为球型蛋白^[28],11S碱性亚基与7S酸性亚基是球型蛋白的主要组成成分^[29],温度超过70℃时两者会发生显著的解离,在碱和热的共同作用下,蛋白质水解度增加的同时,11S碱性亚基与7S酸性亚基的累积浓度也逐渐升高^[30-31],当浓度到达一定水平时,两者通过次级键聚合而形成沉淀,进而影响蛋白质的降解,水解度提高较为缓慢;油茶籽蛋白中的纤维等杂质包围在蛋白质周围,导致体系的溶解性低和蛋白质接触碱的可及度小。总之,相比于大豆蛋白的降解^[24],油茶籽蛋白的降解程度总体较低。

2.1.2 对油茶籽蛋白降解液甲醛反应能力的影响(见图2)

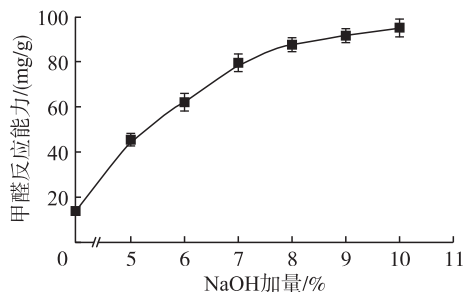


图2 NaOH 加量对油茶籽蛋白降解液甲醛反应能力的影响

甲醛可以与蛋白质降解后的活性基团如—OH、—SH、—NH₂和酰胺等发生反应,蛋白质降解程度越高,上述活性基团形成越多,因此甲醛的消耗量可以间接反映蛋白质的降解程度和活性基团的含量。由图2可知,随着NaOH加量的增加,油茶籽蛋

白降解液甲醛反应能力的变化趋势与其降解程度(水解度)的变化趋势基本一致。没有加入NaOH之前,尽管油茶籽蛋白没有发生降解,但依然有少量的极性官能团暴露在分子外部,可以与一定的甲醛发生反应,此时的甲醛反应能力低,仅为13.1 mg/g;加入5% NaOH后,蛋白质的空间结构被打开,隐藏在里面的活性基团被大量暴露,迅速与甲醛发生反应,这个阶段的甲醛反应能力增加最为显著,达44.2 mg/g;之后,随着NaOH加量的不断增加,展开的蛋白质进一步降解成多肽甚至更小的氨基酸,甲醛反应能力进一步提升,当NaOH加量达8%后,由于展开的蛋白质再次聚合沉淀,导致部分活性基团被包裹,甲醛反应能力增加幅度减缓。

2.1.3 对油茶籽蛋白降解液黏度的影响(见图3)

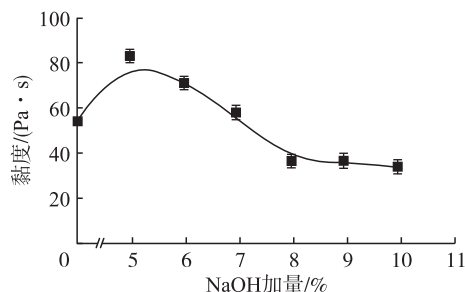


图3 NaOH 加量对油茶籽蛋白降解液黏度的影响

由图3可知,随着NaOH加量的增加,油茶籽蛋白降解液黏度呈先增加后急剧减小再缓慢减小的趋势。油茶籽蛋白降解液黏度变化符合非牛顿型流体力学行为,没有加入NaOH之前,蛋白质分子主要以球型结构存在,球型分子结构之间的接触面相对较小,使得体系之间的相对摩擦力较小,此时的黏度也较低。NaOH加量为5%时,蛋白质降解度急剧增加,体系中降解的蛋白质和多肽的浓度较高,彼此间的间隙变小,加之空间结构展开后的蛋白质之间相互缠绕,导致体系之间的相对摩擦力急增,此时的黏度最大。随着NaOH加量的继续增加,展开的蛋白质相继降解成相对分子量更小的多肽、二肽等,加之部分11S碱性亚基与7S酸性亚基聚合沉淀也会引起黏度的下降。

2.2 红外光谱分析

图4为油茶籽蛋白的红外光谱图。油茶籽蛋白红外光谱的特征峰主要与肽键相关,酰胺I区、II区和III区的波数分别在1655、1513 cm⁻¹和1245 cm⁻¹处,分别代表C=O伸缩振动峰、N—H弯曲振动峰与C—N伸缩振动峰的偶合峰和C—N伸缩振动峰;波数3450 cm⁻¹为—OH和—NH₂特征峰^[16,29,32]。图5为油茶籽蛋白降解液的红外光谱图。对比图4和

图5可见:波数 $1\ 513\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰向 $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处红移,这可能是降解后的蛋白在碱的作用下发生了诱导效应^[29,32],使得降解产生的部分活性基团又参与分子内或者分子间的交联反应,形成了更致密的结构,红外光谱上体现为需要更多的能量来完成振动或伸缩;波数 $1\ 655\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 245\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰渐渐消失, $3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰变宽,说明在NaOH的作用下蛋白质的球型结构被解开,包裹在内部的极性基团暴露出来或肽键等进一步降解产生极性基团。红外光谱分析的结果进一步证明了碱对油茶籽蛋白的有效降解,其产生的活性基团和活性点是后序改性剂通过交联反应制备性能优异胶黏剂的基础。

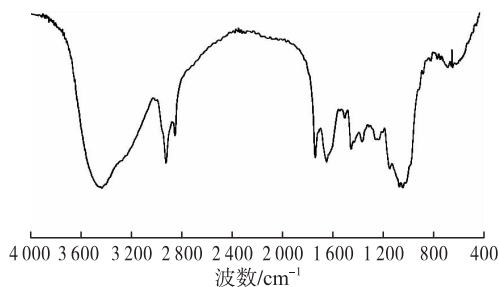


图4 油茶籽蛋白的红外光谱图

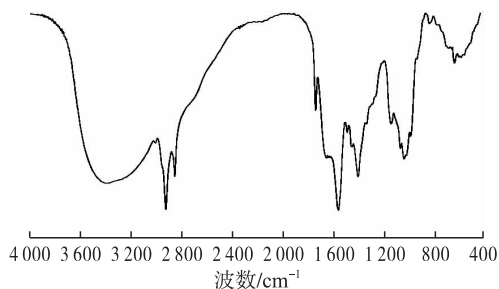


图5 油茶籽蛋白降解液的红外光谱图

2.3 NaOH加量对油茶籽蛋白胶黏剂胶合性能的影响(见表1)

表1 NaOH加量对油茶籽蛋白胶黏剂胶合性能的影响

NaOH加量/%	干状胶合强度/MPa	湿状胶合强度/MPa	湿木破率/%
0	1.36	0.37	<10
5	1.09	0.66	>60
6	1.06	0.73	>60
7	1.15	0.81	>60
8	1.19	0.75	>60
9	1.13	0.75	>60
10	1.13	0.78	>60

由表1可知,未经NaOH降解处理的油茶籽蛋白胶黏剂具有较高的干状胶合强度,但湿状胶合强度和湿木破率最低。这是因为未经NaOH降解的油茶籽蛋白仅有少量的活性基团能与交联剂发生反应,所以显现出一定的湿状胶合强度;而之所以干状

胶合强度最高,主要得益于未降解的蛋白质大分子提供的内聚强度;也恰恰由于相对分子质量过大,与交联剂反应后的黏度增大,导致其流动性和润湿性不佳,在热压工程过程中胶黏剂不能在木材空隙中很好地渗透,所以湿木破率最低。

经NaOH降解制备的油茶籽蛋白胶黏剂,湿木破率都达到60%以上,表明碱降解有助于胶黏剂胶合性能的提高。随着NaOH加量的增加,湿状胶合强度总体呈先增加后减小的趋势,NaOH加量为7%时的湿状胶合强度最大,表明并不是碱降解程度越高越有利于胶合性能的提高。因此,在碱降解油茶籽蛋白的过程中,既要保证活性基团和活性点的有效暴露,让降解后的油茶籽蛋白具有较高的反应活性,又要保证蛋白质的高分子结构特性,让降解后的油茶籽蛋白具有较高的内聚强度,同时还要保证降解后具有较好的流动性和润湿性,使最终的油茶籽蛋白胶黏剂具有较好的施胶性能。因此,结合降解度、黏度、甲醛反应能力和胶合性能的结果,NaOH加量为7%是较为理想的油茶籽蛋白降解条件。

3 结论

本文以NaOH降解油茶籽蛋白,主要考察了NaOH加量对油茶籽蛋白水解度、降解液的黏度和甲醛反应能力,以及由降解液制备的胶黏剂的胶合性能的影响。结果表明:NaOH可使油茶籽蛋白有效降解,并产生活性基团和活性点,是胶黏剂获得优良胶合性能的基础和前提。随着NaOH加量的增加,油茶籽蛋白水解度和降解液甲醛反应能力呈先急剧增加后缓慢增加的趋势,胶黏剂黏度则呈先增加后急剧减小再缓慢减小的趋势,湿状胶合强度总体呈先增加后减小的变化趋势。并不是油茶籽蛋白碱降解程度越高越有利于其胶合性能的提高,要综合考虑降解液的相对分子质量、反应活性以及胶黏剂的流动性和润湿性。当NaOH加量为7%时,油茶籽蛋白降解液具有较高的反应活性、较大的内聚强度,胶黏剂具有较好的施胶性能和优良的胶合性能。

参考文献:

- [1] 程生媛,殷豪,陈麦全,等. 废报纸增强大豆基胶黏剂的制备及耐沸水性能[J]. 林业工程学报, 2020, 5(6): 82-87.
- [2] ZHAO S, WANG Z, LI Z, et al. Core-shell nanohybrid elastomer based on co-deposition strategy to improve performance of soy protein adhesive[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(35): 32414-32422.
- [3] WU Z G, LEI H, DU G B. Disruption of soy-based

- adhesive treated by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and NaOH [J]. *J Adhes Sci Technol*, 2013, 27(20): 2226–2232.
- [4] 吴丹妮, 孙萍, 郑妮华, 等. 胶合板用镁质胶黏剂的制备与性能表征[J]. *林业工程学报*, 2020, 5(2): 54–61.
- [5] ZHANG M, ZHANG Y, CHEN M, et al. A high-performance and low-cost soy flour adhesive with a hydroxymethyl melamine prepolymer [J/OL]. *Polymers*, 2018, 10(8): 909 [2021-01-25]. <https://doi.org/10.3390/polym10080909>.
- [6] HAO X, FAN D B. Preparation and characterization of epoxy-crosslinked soy protein adhesive[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2018, 32(24): 2682–2692.
- [7] 田美芬, 余丽萍, 李利芬, 等. 非常规蛋白基木材胶黏剂研究现状及发展前景[J]. *粮食与油脂*, 2020, 33(5): 10–14.
- [8] 王凤, 张韩军, 王辉, 等. 冷榨核桃饼基木材胶黏剂的制备及性能研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(11): 112–115.
- [9] 魏晓博. 芝麻饼粕制备植物蛋白胶黏剂的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2018.
- [10] 陈焱, 石爱民, 胡晖, 等. 花生蛋白基胶黏剂应用于胶合板热压工艺研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(1): 115–119.
- [11] 迟光伟. 利用麻疯树种子制备生物柴油及胶黏剂的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2011.
- [12] ZHANG S F, LIU X Y, ZHANG J Z, et al. A novel formaldehyde-free adhesive from *Jatropha curcas* press-cake[J]. *Adv Mater Res*, 2011, 236–238: 1549–1553.
- [13] 吴志刚, 张本刚, 张俊, 等. 环保型麻风树种子蛋白胶黏剂的制备及机理研究[J]. *西北林学院学报*, 2018, 33(6): 223–230.
- [14] 陈钦, 郑清芳. 油茶饼综合利用的研究[J]. *福建林学院学报*, 2000, 20(2): 97–100.
- [15] 熊嘉武. 贵州黔东南州油茶产业发展现状与对策探讨[J]. *中南林业调查规划*, 2012, 31(3): 24–26.
- [16] 吴志刚. 蛋白基胶黏剂交联改性及机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
- [17] 阚雨菲, 阚浩峰, 姜也, 等. 尿素-乙二醛树脂的优化合成及其对大豆胶黏剂的改性[J]. *林业工程学报*, 2020, 5(5): 69–75.
- [18] 高强, 刘峥, 李建章. 人造板用大豆蛋白胶黏剂研究进展[J]. *林业工程学报*, 2020, 5(2): 1–11.
- [19] WU Z G, LIANG J K, LEI H, et al. Study on soy protein-based adhesive cross-linked by glyoxal[J]. *J Renew Mater*, 2021, 9(2): 205–218.
- [20] WU Z G, XI X D, PIZZI A, et al. Effects of *Broussonetia papyrifera* leaf cutting modes on bonding performance of its protein-based adhesives[J]. *Eur J Wood Wood Prod*, 2020, 78(3): 461–470.
- [21] WU Z G, XI X D, LEI H, et al. Study on soy-based adhesives enhanced by phenol formaldehyde cross-linker [J/OL]. *Polymers*, 2019, 11(2): 365 [2021-01-25]. <https://doi.org/10.3390/polym11020365>.
- [22] WU Z G, LEI H, CAO M, et al. Soy-based adhesive cross-linked by melamine-glyoxal and epoxy resin[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2016, 30(19): 2120–2129.
- [23] 吴志刚, 席雪冬, 雷洪, 等. 蛋白质改性小桐子基胶黏剂的研究[J]. *西北林学院学报*, 2016, 36(2): 259–263.
- [24] 吴志刚, 雷洪, 杜官本. 大豆蛋白的碱处理研究[J]. *林业科技开发*, 2012, 26(5): 75–78.
- [25] 陶红, 梁歧, 张鸣镝. 热解处理对大豆蛋白水解液分子量的影响[J]. *食品科学*, 2003, 24(11): 37–41.
- [26] 吴志刚, 雷洪, 曹明, 等. 稳定剂对大豆蛋白基胶黏剂性能的影响[J]. *森林与环境学报*, 2016, 36(1): 98–103.
- [27] 孙恩惠, 黄红英, 武国峰, 等. 大豆蛋白改性脲醛树脂胶的合成及降解性研究[J]. *南京林业大学学报*, 2014, 24(1): 97–101.
- [28] 吴志刚, 雷洪, 唐棣, 等. 小桐子蛋白基胶黏剂的改性研究[J]. *西南林业大学学报*, 2016, 36(1): 131–135.
- [29] 吴志刚. 解聚和交联改性大豆蛋白基胶黏剂研究[D]. 昆明: 西南林业大学, 2013.
- [30] 雷洪, 吴志刚, 杜官本, 等. 甲醛和SDBS对碱降解改性大豆蛋白胶的影响[J]. *林业科技开发*, 2013, 27(2): 81–84.
- [31] 张亚慧, 于文吉. 大豆蛋白胶黏剂在木材工业中的研究与应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 59(24): 20–27.
- [32] 罗晶. 大豆蛋白胶黏剂交联结构调控及增强机制研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2018.