

胶合材料学

东北林学院、广东农林学院
南京林产工业学院 合编

一九七四年十二月

毛主席语录

路线是个纲，纲举目张。

教材要彻底改革。

实践的观点是辩证唯物论之第一的和基本的观点。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

前 言

遵照毛主席关于“教育要革命，教材必须彻底改革”的伟大教导，目前林业院校的教育革命，正在不断地深入发展。教材改革是教育革命的重要一环，因此东北林学院、广东农林学院、南京林产工业学院三校教师组成《胶合材料学》教材联合编写组在上海造纸木材公司党委领导下，于1972年底，深入生产第一线，开门编教材。在编写过程中，我们学习了毛主席有关教育革命的一系列教导及全国教育工作会议纪要等有关文件，对旧教材进行了初步分析批判，并吸取了兄弟院校的经验，进一步明确了教材编写的指导思想，我们认识到编写教材，必须深入实际，走与广大工人、工程技术人员三结合的道路，坚持辩证唯物主义观点和理论与实践统一的观点，坚持少而精的原则及便于工农兵学员自学等。在编写期间，我们曾到南方和北方有关生产和科研单位参观学习，收集了工人同志的宝贵经验，充实了教材内容。

本教材的内容系根据人造板专业对胶合板能合理选择与应用的要求确定的。全部教材共分三章，概括地介绍了我国木材胶合剂的发展历史及趋向，对酚醛树脂胶和脲醛树脂胶等作了较详细的阐述，简要地叙述了蛋白质类胶合剂及人造板二次加工所需的胶合剂。

编写新教材是无产阶级教育革命的一项艰巨而长期的任务，需要不断实践、不断更新。这份教材的初稿，虽经工人师傅、技术人员及有关同志审阅，提出了许多宝贵意见，并经初步修改，但是由于我们的水平所限，肯定还存在不少的缺点和错误，因此，衷心希望同志们给予批评指正，使教材更加完善。

在编写过程中，我们受到了上海胜利木材厂、上海木材公司技术研究设计室及有关单位的领导、广大工人师傅及技术人员的热情关怀与大力支持，使编写工作得以顺利进行，在此致以衷心的感谢。

《胶合材料学》教材编写组

一九七四年六月

目 录

第一章 胶合材料概说

第一节 木材胶合剂的基本概念.....	(1)
一、胶合剂的意义.....	(1)
二、木材胶合剂的分类.....	(1)
三、木材胶合剂的必备条件.....	(2)
四、选用的基本原则.....	(2)
第二节 木材胶合剂的发展历史及趋向.....	(5)

第二章 蛋白质胶合剂

第一节 蛋白质及其成胶原理.....	(7)
一、蛋白质的概念.....	(7)
二、蛋白质与制胶有关的性质.....	(8)
三、蛋白质胶合剂的成胶原理.....	(9)
四、各种组分在制造蛋白质胶合剂中的作用.....	(10)
第二节 豆胶.....	(11)
一、原料的准备及质量要求.....	(11)
二、豆胶的调制工艺与设备.....	(12)
三、豆胶的性质与应用.....	(13)
第三节 血胶.....	(13)
一、原料的准备及质量要求.....	(13)
二、血胶的配制.....	(14)
三、血胶的性质及应用.....	(16)
第四节 其它蛋白质胶简介.....	(16)
一、动物胶(皮骨胶).....	(17)
二、混合蛋白胶.....	(18)
三、其它蛋白质胶合剂.....	(18)

第三章 合成树脂胶

第一节 合成树脂简介.....	(20)
一、合成树脂.....	(20)
二、合成树脂形成反应.....	(20)
三、树脂的分子结构和树脂的性质.....	(22)
第二节 酚醛类树脂胶合剂.....	(23)

一、酚醛类树脂胶简介	(23)
二、制造酚醛类树脂胶原料	(24)
三、酚醛树脂形成机理	(27)
四、影响树脂形成和性能的因素	(29)
五、酚醛树脂胶制造工艺	(37)
六、酚醛树脂胶改性	(41)
七、胶膜制造工艺	(43)
第三节 氨基类合成树脂胶	(47)
一、脲醛树脂胶	(47)
(一)脲醛树脂的生成反应机理	(47)
(二)树脂生成反应的影响因素	(51)
(三)脲醛树脂的制造	(53)
(四)脲醛树脂胶的调制	(60)
(五)脲醛树脂胶的性质、应用及改进	(65)
二、三聚氰胺树脂胶	
(一)树脂生成反应	(68)
(二)影响树脂生成反应的因素	(72)
(三)三聚氰胺树脂的制造	(73)
(四)三聚氰胺甲醛树脂的性质、应用及改进	(74)
第四节 聚醋酸乙烯酯胶合剂	(75)
一、概说	(75)
二、聚醋酸乙烯酯的制造	(76)
三、聚醋酸乙烯酯胶的性质	(77)
四、聚醋酸乙烯酯胶的应用	(77)
第五节 其它胶合剂简介	(79)
一、环氧树脂胶	(79)
二、乙烯—醋酸乙烯共聚树脂胶合剂	(82)
三、聚酯树脂	(84)
四、聚邻苯二甲酸二丙烯酸酯树脂	(85)
五、鸟粪胺树脂	(87)
六、橡胶类胶合剂	(88)
第六节 合成树脂制造设备	(90)
一、反应锅	(90)
二、冷凝器	(91)
三、真空泵	(91)
四、输送泵	(91)

附 录

一、测定血液中蛋白质含量的标准硫酸铜液的配制	(93)
------------------------	------

二、酚醛树脂成品分析..... (93)

1. 树脂聚合速度测定(本项测定主要对醇溶性树脂)..... (93)
2. 树脂粘度的测定..... (94)
3. 树脂含量的测定..... (96)
4. 游离酚含量测定..... (97)
5. 可被溴化物含量测定..... (98)
6. 碱度测定..... (98)
7. 比重测定..... (100)

三、脲醛树脂和三聚氰胺树脂

1. 外观测定..... (101)
 2. PH值测定..... (101)
 3. 粘度的测定..... (101)
 4. 脲醛树脂固化时间的测定..... (101)
 5. 树脂含量测定..... (101)
 6. 游离甲醛含量测定..... (102)
- 主要参考资料..... (104)

第一章 胶合材料概说

第一节 木材胶合剂的基本概念

一、胶合剂的意义

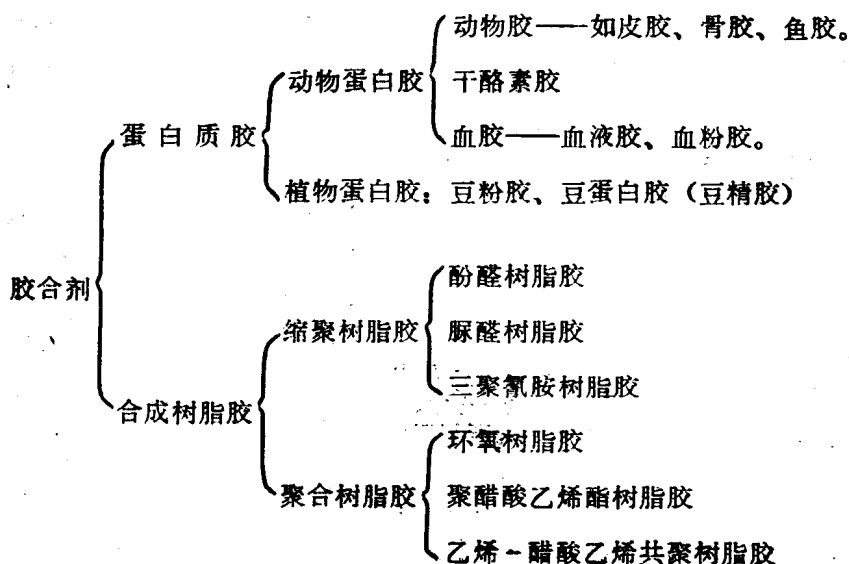
能在一定条件下将两个物体粘合起来的物质，称为胶合剂，亦简称为胶。

在人造板生产中，胶合剂是组成人造板的必不可少的材料，它对于人造板的产量和质量都起着极关键的作用。

二、木材胶合剂的分类

木材胶合剂的分类方法很多，现就生产上常用的分类方法列举于后：

1. 按主要胶着物质分：



2. 按耐水性分

(1) 高度耐水性胶：经沸水作用一定时间，强度不显著降低者。如酚醛树脂胶。

(2) 耐水性胶：经室温水作用一定时间，强度不显著降低者。如脲醛树脂胶、血胶。

(3) 非耐水性胶：经水的作用，强度显著降低者。如豆粉胶。

三、木材胶合剂的必备条件

胶合剂的共性是能把两个物体粘合起来，而胶合某一类材料的胶合剂又有其特殊的个性，因此不同的材料对胶合剂的要求也有所不同，作为木材的胶合剂则要求其木材有一定的胶着力，而要达到此要求，胶合剂必须具备下述条件：

具有极性基团：因胶合强度主要决定于胶合剂与被胶合物体表面间的附着力和胶合剂本身的内聚力。由于木材是极性物质，它由极性基结合而成。它内部的异性极性基团互相吸引，正负电荷抵消而呈饱和状态，而表面则有部分极性基未发挥其吸引力量，这样胶和木材接触时，它们的表面极性基才会进行定向排列而相互吸引，形成一个分子层，使胶和木材间有了牢固结合的条件。

除了上述必备条件外，木材胶合剂也和其它胶合剂一样尚需有一定的粘度（即有一定的内聚力）及在常温下保持固态。此外，对木材胶合剂来说，酸碱度也是一个重要的条件。胶合剂的酸碱度对胶合强度有直接的影响，过强的酸性和过强的碱性都将减弱胶层的强度或破坏木材的组织。二者中又以强酸性为甚。酸对木材纤维有水解作用，严重地影响木材的抗拉、抗弯、抗击等强度，当胶液的PH值在3.5以下时，胶合板的抗拉强度就开始下降，因此不希望胶合剂的PH值低于3.5。

四、选用的基本原则

由于人造板制品的使用场合不同及各地区、各单位的原料来源、设备条件等等的情况不同，因而使用的胶种也有所不同。一般要根据人造板的使用要求和胶合剂本身的使用特性来进行选用。

1. 根据人造板的使用要求选用：

人造板的使用要求主要是胶合强度、耐水性及耐久性，其次如耐腐蚀性、耐热性、污染性及加工性等等也尚需加以必要的考虑。

(1) 胶合强度及耐水性

胶合剂的强度一般要求应大于被胶合木材的强度。同一种胶，用于不同树种木材的胶合，其强度不一，而胶合强度及耐水性在不同的使用场合有不同的要求。例如用于室外的人造板则要求用高度耐水的、具有较高强度的胶合剂，而用于室内的人造板，则耐水或非耐水性的胶均可使用。

现将各种胶的胶合强度及耐水性列于下表，可供选择胶种时参考。

（表中空白处为强度低于10公斤/平方厘米，无实用价值，故从略）。

表 1—1

以桦木胶合板做试材所得各种胶的胶合强度

胶 的 种 类	抗 剪 强 度 (公斤/平方厘米)			
	干 状	常温水浸24小时	63℃水浸 3 小时	煮沸 3 小时
动 物 胶	20~30			
豆 粉 胶	12~20			
豆 蛋 白 胶	13~20			
干 酪 素 胶	17~25			
血 液 胶	20~30	10~20		
血 粉 胶	25~30	15~20		
脲 醛 树 脂 胶	20~25		12~18	
酚 醛 树 脂 胶	20~45			14~30
酚 醛 树 脂 胶 膜	20~45			14~30
三 聚 氰 胺 树 脂 胶	20~25	20~23		20~23

(2) 耐久性

胶合剂的耐久性直接影响到人造板制品的使用寿命，特别是在当前木材还比较缺乏的情况下，提高木材制品的使用寿命是具有极大意义的。由于各种胶合剂的耐久性不一，同一种胶合剂在不同的条件下耐久性也不一，因此在选用胶合剂时必须根据使用的条件进行合理的选择。

豆粉胶或豆蛋白胶（豆精胶）：在干燥条件下有一定的耐久性。

血型：在一定的空气湿度下，有较好的耐久性。

干酪素胶：在高湿度或直接润湿以外的条件下使用时，具有良好的耐久性。

脲醛树脂胶：不宜在高温高湿的条件下使用，即使在一般条件下，由于胶层老化，也会使胶层性能逐渐恶化，故不宜做半永久性的制品。它热压固化的胶层耐久性比室温固化的好。

酚醛树脂胶：在一切条件下都有相当的耐久性，在高温高湿反复的情况更显出它的优越性。

三聚氰胺树脂胶：在较不利的条件下，仍有相当的耐久性，但在高温高湿反复的情况下则耐久性又不如酚醛树脂胶。它采用高温胶合可得到良好的耐久性。

聚醋酸乙烯酯树脂胶：对室内所保持的湿热条件具有相当的耐久性。

此外，各种胶的耐腐性（耐菌类及酸碱腐蚀的性质），耐热性，污染性（由于胶合剂本身的颜色或与木材作用产生颜色而使胶合制品表面产生斑点或特殊颜色），加工性等也各不相同，需根据使用要求进行选择。

2. 根据胶合剂使用时的特性选用：

各种胶合剂（包括不同胶种、不同工艺）使用时的特性不一样，在使用时应根据本厂的工艺和设备条件进行选择，胶合剂的使用特性主要是粘度、浓度、胶液的活性期，胶液的固化条件及固化速度等。

(1)粘度和浓度：不但影响涂胶的方法、设备、涂胶量、涂胶的均匀性等，而且还影响胶合工艺及产品的胶合质量。

一般的说，用于冷压的或要求生产周期短些的，则选择胶的粘度和浓度高些的。对强度要求低些的产品或材质致密的木材则可选用粘度和浓度较低的胶。

(2)胶液的活性期：胶液的活性期是指从胶液调好开始到胶液变质失去胶合作用的这段时间。胶液调好后，如果保存的时间超过了胶液的活性期、则胶液变质报废而造成胶的浪费。因此每次调胶量需在胶液的活性期内使用完。

胶液活性期的长短决定了胶液使用时间的长短，同时也是影响上胶、排芯等工艺的重要因素。如果胶液的活性期过短，将给生产上带来许多困难，因此在使用某一胶种时，除了需知这一胶种的活性期外，尚需知道影响胶液活性期的因素，如使用场所的温湿度等，以便进行适当的控制。

一般说，生产周期短的可选用活性期较短的胶，生产周期长的则要选用活性期较长的胶。

(3)固化条件及固化速度

胶液的固化条件及固化速度随胶种不同而异。故胶压条件需根据选定胶种的固化条件及固化速度确定，以保证胶合的质量。

胶液的固化条件主要有：温度、压力、被胶合木材的含水率等。

绝大多数的胶合剂在胶合时需施加一定的压力，唯要求的压力大小不一而已。但对温度的要求却不一样。有的胶可以在室温固化，此类胶称为冷固性胶。有的胶必须加热至一定温度才固化，这类胶称为热固性胶，如豆胶、血胶均需加热固化，才能得到满意的强度。合成树脂胶只要加入适量的硬化剂，则可冷固也可热固，唯加入硬化剂的种类或量不同而已。聚醋酸乙烯酯乳液一般都是室温固化的。

对含水率的要求，各种胶也不一样。如蛋白质类胶对木材含水率要求不太严格，若含水率偏高，对胶液固化影响不大。而合成树脂胶则不同，它要求被胶合的木材的含水率很低，如酚醛树脂胶要求木材含水率接近于绝干，否则会影响胶的固化质量，使人造板的胶合强度降低。

胶液的固化速度即指在一定的条件下，液态的胶变成固态所需的时间，胶液的固化速度不但影响压机的生产率、设备的周转率，生产的成本、而且还影响车间面积的利用率和工厂的生产率。一般说，合成树脂胶的固化速度比蛋白质类胶快。

在选用时，除了考虑上述特性外，尚需考虑到胶的调制难易、保存、运输、安全卫生、原料来源及成本等问题，以真正做到既符合节约的原则，又满足使用的要求。

第二节 木材胶合剂的发展历史及趋向

木材胶合剂在现代科学技术领域还属于一门比较年轻的科学，但其应用的历史却较长。

早在我国古代，就已在木器家具及其它工艺品方面使用皮胶、骨胶、鱼胶及干酪素胶等胶合剂，至今已有四、五千年的历史了。但在解放前，由于帝国主义的侵略掠夺以及国民党反动派统治的腐败，木材加工工业特别是人造板工业的发展受到了限制，成为我国民族工业中薄弱的一环，因此古代劳动人民的丰富经验没有得到进一步的发展，使我国在胶合剂的研究及生产使用方面，长期处于非常落后的状态。

解放后，在毛主席无产阶级革命路线的指引下，认真贯彻执行了毛主席指出的“要自力更生、要艰苦奋斗”、“打破洋框框，走自己工业发展道路”的重要方针，使木材加工工业，特别是人造板工业得到了飞速的发展，因而胶合剂的生产也相应地有了极大的发展，从使用动物胶到大量使用豆胶和血胶，进而又发展到使用相当数量的合成树脂胶，使人造板的产量和质量得到大幅度的增长，特别是在五八年前后大部分的木材厂都自设合成树脂制造车间，这给合成树脂胶的发展打下了一个良好的基础。六二年以来，我国合成树脂胶的应用更得到了迅速的推广。目前，脲醛树脂胶胶合板的产量已占胶合板总产量的40%，酚醛树脂胶胶合板占20%，其它还用部分豆胶和血胶。

文化大革命以来，遵照毛主席关于“备战、备荒、为人民”和“必须把粮食抓紧”的指示，各地木材厂大搞“三废”利用，积极寻找粮食原料的代用品，有的从粉丝厂的下脚料中提取豆蛋白来制胶，为国家节约了大量粮食——豆粉。特别是在“深挖洞，广积粮”的号召下，我国上海地区就开始试用泡沫脲醛胶及低浓度脲醛树脂胶（加填料）来代替豆粉胶，现在除少量食品包装用的胶合板尚不能代用外，其它用途的胶合板已基本不用豆粉胶。原来用豆粉作合成树脂胶的填料，现也正在寻找其它非粮食原料来代用。总之，无论从节约粮食或提高人造板的使用寿命看，蛋白质类胶合剂并不是今后发展的方向，必将逐步被合成树脂胶所代替。

随着人造板生产逐步向连续化、机械化、自动化的方向发展，合成树脂胶的优越性也就更体现出来了，它不仅胶合强度好，而且固化速度快，能适应高效率生产的要求。目前国内生产合成树脂胶的工艺也较成熟，因此大力发展合成树脂胶还是有基础的，但由于原料来源受一定限制，故广泛使用也受些影响。为了广开原料来源，以生产更多更好的胶合剂，现在正探索新的胶种。但随着化学工业的发展，原料生产也不断增加，因而酚醛树脂胶和脲醛树脂胶仍属有发展前途的胶种。

此外，在木材加工工业中，还用一些皮骨胶和聚醋酸乙烯酯树脂胶（乳白胶），特别是后者，用量正在不断增加，有逐步代替皮骨胶的趋势。

在国外，合成树脂胶的应用也日趋广泛，其中以脲醛树脂胶使用最广，约占合成树脂的50%以上。日本多采用这种胶，占其木材用胶合剂总量的70%以上，苏联使用三聚氰胺树脂胶较多，这种胶固化速度快，耐水性强，是一种很有发展前途的胶种。在国外，酚醛树脂胶也是木材工业的主要胶合剂，应用十分广泛，具有六十多年的使用历史，由于酚醛树脂胶性能较理想，因此无论从节约木材或提高人造板的使用价值看，它都将是一种可能大力发展的

胶种。而环氧树脂胶却使用有限，仅美、日、西德等国采用。此外，蛋白质类胶的应用也尚具有一定的市场。

六十年代，国外三板（胶合板、纤维板、刨花板）增长的速度以刨花板增长最快，而刨花板的耗胶量是最大的，现普遍采用脲醛树脂胶，但从发展来看，刨花板用胶一方面是向改性脲醛树脂胶方向去努力，另一方面也正在考虑采用一些新胶种，如热固性聚醋酸乙烯酯树脂胶，异氰酸酯树脂胶、聚氨酯胶及亚硫酸黑液制胶等等。

国外为提高人造板的表面质量，以提高其使用价值，已大量采用二次加工，（国内现也正在逐渐增加二次加工人造板的品种和数量），因而也就要使用多种胶合剂。现较多的是使用合成橡胶类胶合剂和热熔性树脂胶等。特别是热熔性树脂胶在胶合板制造上也已有一定数量的应用。

目前，木材加工工业上所用的胶合剂存在的问题是：

1. 大多数是乳液型或溶剂型的胶液状物质，达到胶合的目的需要一定的干燥时间，运输、保管也不便，有的还有中毒和发生火灾的危险。

2. 胶合条件的变动范围较狭小。有的是两液型的（树脂和硬化剂），使用不便。

3. 主要胶种都是以甲醛作原料的，尽管现在游离醛的含量正在逐步减少，但仍存在甲醛污染空气的问题。

由于存在上述问题，目前木材胶合剂正向以下几方面发展：

1. 搞粉状、膜状、热熔性微薄膜等等的固体型胶合剂；

2. 向一液型（不用硬化剂）的方向发展，如聚醋酸乙烯酯树脂胶；

3. 搞无溶剂型胶合剂，如环氧树脂，不饱和聚酯树脂；

4. 搞无甲醛类胶合剂；（如近年来国外研究的用 α 烯烃和含羧基的单体的共聚物作木材胶合剂是一个新的发展方向）。

第二章 蛋白质胶合剂

蛋白质胶合剂的主要原料为蛋白质物质，在制作胶合剂使用时，一般都需要在蛋白质原料中加入成胶剂（碱性溶液），如血胶、干酪素胶、植物蛋白胶等都是如此；但也有的可直接使用蛋白质的水溶液，如动物胶。

蛋白质胶合剂的性质随胶种不同而各有区别，一般来讲，这类胶的耐水性及耐菌、虫腐蚀性能较差，但干强度能达到一般要求，这类胶可热压也可冷压（冷压质量差），同时原料价格较低，调胶设备简单，调制和使用也方便，因此适用于中小型木材加工厂胶合普通木制品及人造板。这类胶中以血胶的质量较好。

本章所述的胶合剂都是以蛋白质作主要原料，因此必须对蛋白质的基本化学组成、结构及其性质有个概略的了解，以便对胶合剂进行更好的使用和研究。

第一节 蛋白质及其成胶原理

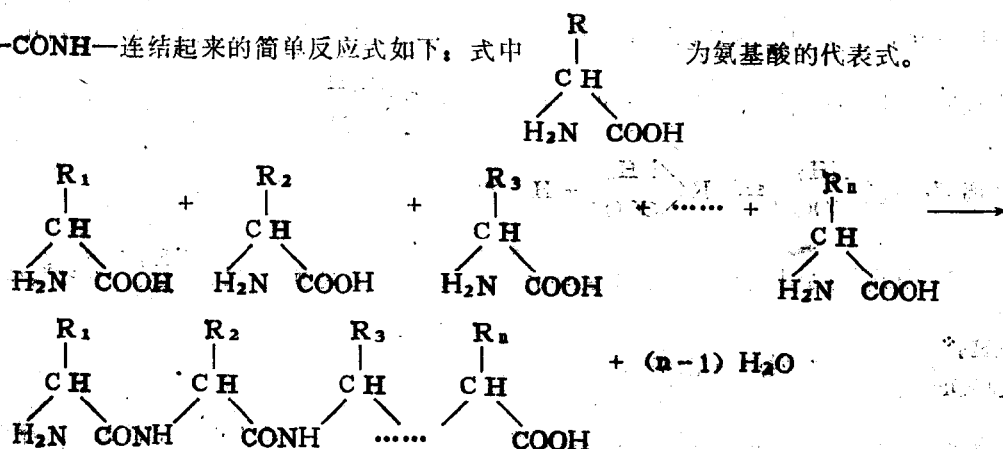
一、蛋白质的概念

蛋白质为生物体的组成部分，它广泛地存在于生物界。在动物的皮、骨、毛发、卵、角、蹄、血、乳、鳞、鳔等以及植物的种子中都富含蛋白质，蛋白质的种类很多，但除了一些毛发、角、蹄等蛋白质呈特殊形态外，一般都为典型亲水胶体。

蛋白质为高分子有机化合物，分子量都在1000以上。其元素组成通常为碳、氮、氢、氧、硫，有时尚含有磷、铁、铜、碘等。在上述元素组成中，氮的含量约为16%，因此如已测得某一蛋白质物质中氮的含量之后，再乘以6.25（即除以16%），即为该物质的粗蛋白含量。

蛋白质分子主要由各种氨基酸所形成的多肽链结合而成的。氨基酸以肽键（肽键）

—CONH—连结起来的简单反应式如下：式中 $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{COOH} \end{array}$ 为氨基酸的代表式。



式中n的数目很大，有时可达几万。

根据蛋白质的分子形式可分为球状和纤维状两种，如动物的毛发、角、蹄、血纤维蛋白等属于纤维状蛋白质，而动植物体的蛋白质，绝大多数属于球蛋白。

球蛋白与纤维蛋白区别在于：纤维蛋白是成纤维状的长链分子。而球蛋白的分子则成紧密的球状或椭圆体状。球蛋白中多数小键，在蛋白球体内呈螺旋状分布，蛋白质分子上的嫌水性的基和原子团被包在螺旋体的内部，而亲水性基和氨基酸残基如 $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{COOH}$ 等位于螺旋体外部，即球体表面。因此球蛋白能溶于水或酸、碱的水溶液中，由于它表面吸附了一层很厚的水分子膜，就增强了蛋白质溶液的稳定性，并且可以阻止蛋白质沉淀。而纤维状蛋白质都不溶于水。

二、蛋白质与制胶有关的性质

1. 变性作用：

蛋白质在一系列外界因子（如加热、干燥、加压、紫外线、X射线、超声波、酸、碱、有机溶剂、中性盐，重金属盐）的影响下便会发生物理、化学性质的改变，这就叫做蛋白质的变性作用。

蛋白质变性时，最有代表性的变化是蛋白质丧失在水中的溶解性，即在外界条件影响下，使蛋白质球体脱水或使球体展成线状。在蛋白质变性程度不大时为可逆变性，即展开的线状蛋白质仍可变为球体；如蛋白质的变性成为不可逆时，则蛋白质分子不能再成为球体，不能再溶于水，此种不可逆变性的蛋白质则不能用作制胶原料。

蛋白质在加热时变性的速度和程度，依加热的时间和温度而定，温度越高，受热时间越长，则变性程度越强。另外蛋白质变性的程度和速度也依其含水量而定。例如在同样条件下，蛋白质水溶液的变性要比干燥状态或凝胶状态的蛋白质的变性快得多。

利用蛋白质来制胶，主要就是利用蛋白质的变性作用，使蛋白质盐类在加热、加压的条件下凝固变性，将木材胶合起来。

2. 等电点：

蛋白质分子为两性化合物，它是许多个氨基酸的缩合产物，为说明起方便起见，特借用氨基酸来说明蛋白质的性质。它的分子式可以下式表示： $\text{R} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ 。因为分子上有羧基，能

作酸性离解： $\text{R} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix} \rightleftharpoons \text{R} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{COO}^- \end{matrix} + \text{H}^+$ 此时蛋白质分子成为负离子。

又因为蛋白质分子上有氨基，能和氢离子结合而作碱性离解： $\text{R} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R} \begin{matrix} \text{NH}_3^+ \\ \text{COOH} \end{matrix}$ ，此时蛋白质成为正离子。

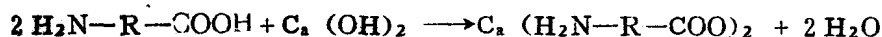
一般的蛋白质分子在水中时酸性离解占优势，因此蛋白质在水中大多数呈负离子。如在水溶液中加入酸，则蛋白质的碱性离解逐渐增强，待分子上羧基和氨基的电离相等，即溶液中

之蛋白质结合的 H^+ 和放出来的 H^+ 数目相等时,此时蛋白质分子所带的正电量 和 负 电 量 相 等,蛋白质分子不会在电场中移动,分子即处于等电状态。这时蛋白质溶液的PH值,即为该蛋白质的等电点。蛋白质的等电点因种类不同而异。如酪蛋白为4.6,动物胶为4.7,血红蛋白为6.7,豆蛋白为4.6等。

当蛋白质处于等电状态时,它的溶解度最小,溶液的浓度也最小,同时很易从溶液中沉淀析出。蛋白质的这种性质,在蛋白质的定性工作上以及在分离和精制工作上极为重要。干酪素和植物蛋白的提制就是利用蛋白质在等电点沉淀的性质。

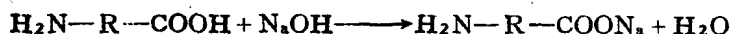
3. 有关的化学反应:

(1)与氢氧化钙(消石灰、熟石灰)的作用:



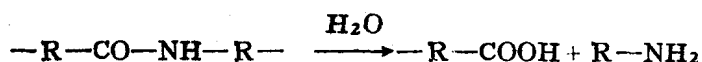
蛋白质溶液在氢氧化钙的作用下溶解,变为粘液,继而因为反应所生成的蛋白质钙盐不溶于水而使蛋白质粘液很快凝固,氢氧化钙量越多,凝胶越快。

(2)与氢氧化钠(烧碱、火碱、苛性钠)的作用:



蛋白质在氢氧化钠稀溶液的作用下溶解,变为粘液,同时反应生成蛋白质钠盐。因为蛋白质钠盐溶解于水,故这种粘液不会凝固,只有在水分蒸发后才能硬化。

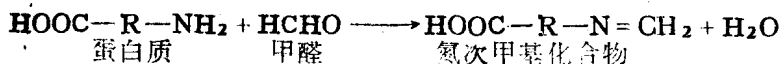
如果碱液(无论是氢氧化钠或氢氧化钙及其它碱类)的浓度很大,则蛋白质在碱液中不仅溶解,而且还会很快水解。蛋白质的水解是按肽键分解的方式进行:



蛋白质不仅与氢氧化钠作用有上述性质,而且与不少弱酸的钠盐也有相似的性质,例如碳酸钠(纯碱)、氟化钠、硅酸钠(水玻璃、泡花碱)等。

(3)与甲醛作用:

蛋白质与甲醛反应生成氮次甲基化合物,则蛋白质变为不溶于水的状态。



蛋白质的这些化学反应的性质即被利用来制胶,在调制蛋白质胶合剂时必须掌握蛋白质的这些性质,以合理地调配各种药剂的用量,制得符合使用要求的胶液。

三、蛋白质胶合剂的成胶原理

蛋白质溶解于碱液中先形成稀薄溶液,然后逐渐变浓形成浓稠的胶液,再继续发展,可形成坚固的凝胶体。

蛋白质的整个成胶过程就是一个分子逐渐交联增大的过程,蛋白质溶解于碱液中形成稀薄溶液之后,即开始逐渐凝结,其树枝状的大分子逐渐和钙离子、钠离子结合,形成更大的长链。又由于分子和分子之间出现了缔合作用,枝链和枝链之间互相吸引、逐渐形成网状结

构,随着网状结构的发生和发展,使其所牵引着的溶媒流动发生困难,于是溶液的粘度增加,从而形成浓稠的胶液。由于网状结构继续发展,形成网络和网架,使网络之间的液体无法流动,最后整个体系形成凝胶。在这凝胶体系中的溶媒被蒸发或被吸收,最后使整个体系逐渐变为干燥的、坚固的凝胶体。

四、各种组分在制造蛋白质胶合剂中的作用

下表中所列组分(药品)并非每一种都必需,可酌情选择使用。

组 分	所起作用及应注意的问题
(1) 水份	主要是溶解蛋白质,获得一定稠度的胶液。加水过多,会产生:(1)凝胶缓慢;(2)胶的活性期延长;(3)粘度降低,使强度降低;(4)干燥时产生极大收缩性,因此容易开胶;(5)由于胶液稀薄,在胶压时,胶液常被挤出或透过单板而产生缺胶和透胶状态,影响胶着质量。 加水量过少,则胶液粘度增加,从而增加耗胶量,并且胶层过厚,胶层强度难以保证。
(2) 氢氧化钠(NaOH 、烧碱)(一般用30%的水溶液)	(1)溶解蛋白质,生成溶于水的蛋白质钠盐,使蛋白质溶液成为粘液;(2)延长胶的活性期。 用量过多则:(1)降低胶的粘度;(2)降低胶的耐水性。
(3) 氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、消石灰、熟石灰、石灰乳)一般用氢氧化钙:水=1:4	(1)溶解蛋白质,生成不溶于水的蛋白质钙盐,使蛋白质溶液成为粘液;(2)提高胶的耐水性;(3)提高胶着力;(4)成胶速度快;(5)凝胶速度快。 用量过多则:胶液过快变稠,使活性期缩短。
(4) 水玻璃(硅酸钠、泡花碱、 Na_2SiO_3)常用40°波美的溶液	(1)增加胶液粘度;(2)延长胶的活性期;(3)稍提高耐水性;(4)使胶液内杂质不易沉淀,便于涂胶。
(5) 碳酸钠(Na_2CO_3 、纯碱、苏打)	作用与氢氧化钠相仿,唯作用比氢氧化钠慢些。
(6) 氟化钠(NaF)	(1)延长胶的活性期;(2)具有防腐能力。
(7) 铜盐: ① 硫酸铜(CuSO_4) ② 氯化铜(CuCl_2)	(1)提高耐水性;(2)具有防腐性。
(8) 硫化物(如二硫化碳 CS_2)	同 上
(9) 甲醛、三聚甲醛、糠醛、六次甲基四胺	(1)提高胶液粘度;(2)可增加用水量;(3)提高胶层耐水性及耐腐蚀性。 过多,会引起部分或全部胶液很快凝胶。
(10) 氨水(氢氧化铵、 NH_4OH)	调制干酪素胶时,为了防止单板发生污染现象而加入。
(11) 硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	作用同上,唯加入时要求调胶温度在50—55℃。

第二节 豆 胶

豆胶是利用大豆蛋白质所制得的胶合剂，它按照所用的原料不同又可分为豆粉胶和豆蛋白胶（豆精胶）两种。豆粉胶是利用冷榨法的豆饼加以粉碎而得的豆粉作原料的，而豆蛋白胶（豆精胶）是从含豆蛋白的物质中抽提出豆蛋白来作为原料的。因此，相对的讲，豆蛋白胶的蛋白含量要比豆粉胶高，其胶着力也要比豆粉胶略高些，而抽提蛋白质却要增加很多工序，使成本提高，故一般很少采用在豆粉中抽提蛋白质来制胶。但如果在某些生产中有含蛋白质的下脚料，为了充分发挥原料物质的作用，把蛋白质抽提出来制胶，这是具有一定的经济价值和实用意义的。

一、原料的准备及质量要求

1. 豆粉：

豆粉的制造一般经过下列工序：选豆（除去泥沙杂质）、去皮、榨油（一般出油率7—8%）、磨粉、过筛。

一般要求豆粉达到下列质量指标：

（1）蛋白质含量：应在40%以上。

（2）细度：最好是100目（孔/厘米²），这样强度较稳定，目前一般木材厂所用豆粉都没有达到100目，如上海地区使用的豆粉仅要求90%以上通过70目筛孔即可，对胶合质量尚无很大影响。

（3）含水率：不大于7%。

（4）色泽：黄色。

豆粉宜保存在干燥通风处，以防止受潮发霉变质。

2. 豆蛋白的提制：

（1）原料的粉碎：将含一定蛋白质的原料粉碎至细度为20—100目。

（2）蛋白质的浸出：用0.2—0.3%的烧碱（NaOH）溶液浸提，（碱液与原料之比为8：1—16：1），时间为0.5—1小时。

（3）浸出液的澄清：将溶有蛋白质的浸出液静置澄清2—3小时，然后过滤，将浸出液和残渣分离。

（4）蛋白质的沉淀：向滤出液中加入5%硫酸或盐酸溶液，同时加热至40—60℃，加酸至滤出液的PH值=4.6（即豆蛋白的等电点），使蛋白质沉淀。

（5）蛋白质的过滤：将蛋白质滤液倒入布袋压滤。在夏季可加滤液的0.5—1%的酚或甲酚，也可以加氯化钠作防腐剂。蛋白质滤液滤去液体后留下的则为湿蛋白，约含80%水分。

湿蛋白应存放于冷藏库备用。为保存方便，可将湿蛋白在50℃干燥而得干蛋白粉。