

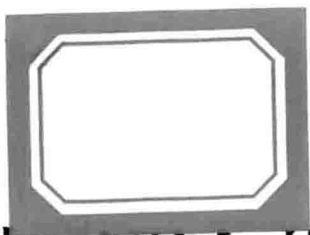
*SOYBEAN MEAL-BASED WOOD ADHESIVES
WATER RESISTANCE IMPROVEMENT
PRACTICE AND THEORY*

大豆蛋白基木材胶黏剂
耐水胶接实践与理论

高 强 李建章
(美) Sheldon Q. Shi
张世锋 李 黎

编 著

 煤炭工业出版社



大豆蛋白基木材胶黏剂耐水胶接 实践与理论

高 强 李建章 (美)Sheldon Q. Shi 张世锋 李 黎 编著

煤炭工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

大豆蛋白基木材胶黏剂耐水胶接实践与理论 / 高强等
编著. --北京: 煤炭工业出版社, 2014

ISBN 978 - 7 - 5020 - 4465 - 7

I. ①大… II. ①高… III. ①植物胶黏剂—耐水胶黏
剂—胶接—研究 IV. ①TQ432. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 055522 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
网址: www.cciph.com.cn
北京市郑庄宏伟印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*
开本 787mm × 1092mm¹/₁₆ 印张 7¹/₄
字数 125 千字

2014 年 6 月第 1 版 2014 年 6 月第 1 次印刷
社内编号 7297 定价 23.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 本社负责调换

内 容 提 要

本书以研究和开发可再生、环保型木材胶黏剂，解决人造板带来的甲醛污染问题为目标，综述了大豆蛋白基胶黏剂的发展过程和研究进展，并结合编者多年来在本课题中的研究实例，探讨了人造板用大豆蛋白基胶黏剂的制备及其胶接与固化特性。

本书可以作为高等院校木材科学与技术专业本科及研究生的专业参考用书，并可供从事木材加工相关研究的技术人员参考。

前 言

随着木材工业的快速发展,木材用胶黏剂消耗量持续增大,其制造水平已成为衡量一个国家或地区木材工业发展水平的重要标志。目前,我国木材工业用胶黏剂仍然以“三醛类”胶黏剂(脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂)为主导。但“三醛类”胶黏剂及其制品在生产和使用过程中会释放出甲醛、苯酚等有害物质,造成车间和居室空气污染,严重威胁人们的身体健康。

利用大宗农产品等可再生资源生产环保型化工产品已经引起了世界各国工业界的重视。其中,大豆蛋白以价格便宜及其制备的大豆蛋白基胶黏剂在生产、运输、使用上的环保性和便利性显示出较大发展潜力。近20年来,由于木材工业快速发展、全球化石资源的有限性和环境污染问题日益受到关注,迫使木材工业重新考虑环境友好型胶黏剂,使得大豆蛋白基胶黏剂再次成为研究热点。

本书编者通过大量的文献查阅并结合编者在本领域中的研究经验和成果,探讨了人造板用大豆蛋白基胶黏剂及其胶接与固化特性。全书分为8章,由北京林业大学材料科学与技术学院高强、李建章、Sheldon Q. Shi (University of North Texas)、张世锋、李黎编著。Jinwu Wang (Washington State University), Kaiwen Liang (University of North Texas), 柴运山、高伟(西南林学院)、毛安(山东农业大学),北京林业大学材料学院胶黏剂课题组张纪芝、秦志勇、董耀辉、党蕊、桑子涛、王笑梅、徐海鑫等研究生提供了帮助。

感谢北京林业大学新教师启动项目“纳米纤维增强大豆蛋白基胶黏剂制备与机理研究”(项目编号为BLX2012026)、林业公益性行业科研专项经费项目“木材产业升级关键技术研究”之“ E_1/E_0 级胶合板制造技术与示范”(项目编号为201004006-2)和“实木家具用低质材提质加工技术与示范”之“改性材专用无醛胶黏剂制备与胶接技术研究”(项目编号为201404501-2)的资助。此外,本书编写过程中借鉴了国内外同行的资料与文献,再次一并致以衷心的感谢。

由于编著者水平有限,书中难免存在错误及疏漏之处,恳请广大读者批评指正。

编著者

2014年2月

<h1>目 次</h1>	
1 大豆蛋白基胶黏剂研究进展	1
1.1 木材胶黏剂应用现状	1
1.2 大豆蛋白基胶黏剂	2
1.3 大豆蛋白质结构	3
1.4 大豆蛋白质改性制备胶黏剂	4
1.5 大豆蛋白基胶黏剂黏度	11
1.6 影响大豆蛋白基胶黏剂胶接因素	12
1.7 大豆蛋白产品	14
1.8 胶接理论	16
1.9 改性大豆蛋白基胶黏剂存在的问题	17
2 豆粕原料及大豆蛋白基胶黏剂合成与性能研究	18
2.1 材料与方法	18
2.2 结果与讨论	20
2.3 小结	28
3 三聚氰胺—尿素—甲醛 (MUF) 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂	29
3.1 材料与方法	29
3.2 结果与讨论	34
3.3 小结	46
4 多元胺改性酚醛 (APF) 树脂增强改性大豆蛋白基胶黏剂	48
4.1 材料与方法	49
4.2 结果与讨论	52
4.3 小结	62

5	改性丙烯酸聚合物增强改性大豆蛋白基胶黏剂	64
5.1	材料与方法	65
5.2	结果与讨论	67
5.3	小结	71
6	纳米纤维增强改性大豆蛋白基胶黏剂	73
6.1	材料与方法	74
6.2	结果与讨论	77
6.3	小结	83
7	大豆蛋白基胶黏剂固化及胶接机理	85
7.1	大豆蛋白基胶黏剂固化与胶接机理	85
7.2	改性大豆蛋白基胶黏剂固化与胶接机理	87
7.3	增强改性大豆蛋白基胶黏剂固化与胶接机理	90
7.4	大豆蛋白基胶黏剂低温固化机理	94
7.5	小结	98
8	结论与建议	99
8.1	主要结论	99
8.2	建议	101
	参考文献	102

1 大豆蛋白基胶黏剂研究进展

1.1 木材胶黏剂应用现状

随着木材工业的快速、稳定发展，木材用胶黏剂消耗量持续增大，木材胶黏剂产量已成为衡量一个国家或地区木材工业发展水平的重要标志。2010年，我国人造板总产量达到1.536亿 m^3 ，与2009年相比增长约20%。人造板工业消耗胶黏剂约占木材工业用胶黏剂总量的90%，据测算，2010年我国木材工业用胶黏剂产量已达到858万t（100%的固体含量），与2009年相比增长约19.02%，如图1-1所示。

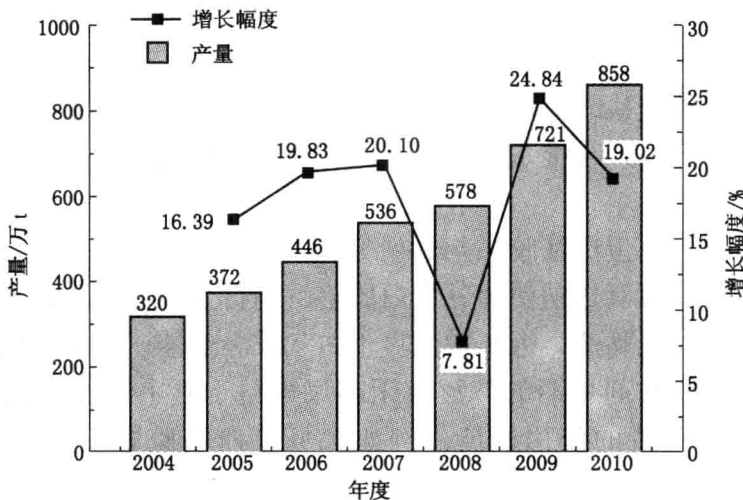


图1-1 2004—2010年木材工业用胶黏剂产量及增长幅度

Fig. 1-1 The wood adhesive production and growth rate from 2004 to 2010

目前，我国木材工业用胶黏剂仍然以三醛类（脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂）胶黏剂为主导。但醛类胶黏剂并非环境友好型产品，“醛类”胶黏剂及其制品在生产使用过程中会释放出甲醛、苯酚等有毒气体，造成车间和居室空气污染，严重威胁人们身体健康。另外，醛类胶黏剂中苯酚等原料来自石油、煤炭、天然气等不可再生资源，随着化石资源的逐渐枯竭和

人们对环境保护、身体健康的日益关注,研究和开发具有可再生性、环境友好型木材胶黏剂是木材工业面临的一个重要课题。

1.2 大豆蛋白基胶黏剂

随着世界不可再生资源日渐枯竭和人们对环境问题日益关注,利用大宗农产品等可再生资源生产环保型化工产品已经引起世界各国工业界的重视。植物蛋白是大宗农产品加工主要副产品,有丰富的来源和可再生性。其中,大豆蛋白以价格便宜及其制备的大豆蛋白基胶黏剂在生产、运输、使用上的环保性与生产上的便利性,显示出较大发展潜力。

大豆蛋白基胶黏剂在木材工业中的应用可以追溯到1923年。1930年杜邦公司生产的大豆蛋白改性脲醛树脂胶黏剂,由于黏接强度低、生产成本低而未能大量使用。此后大豆蛋白基胶黏剂配方不断改进,到20世纪40—60年代,大豆蛋白基胶黏剂被广泛应用于胶合板制造领域,同时,与大豆蛋白基胶黏剂相关的论文和专利大量涌现。1976年, Franze 和 Kinsella 对大豆蛋白质进行乙酰化改性,提高了大豆蛋白基胶黏剂的力学性能。1995年, Hettiarachchy 等用碱和胰蛋白酶对大豆蛋白质改性,取得了较好的效果。2000年, Huang 和 Sun 用不同浓度的尿素和盐酸胍改性大豆蛋白质制备大豆蛋白基胶黏剂,提出了大豆蛋白质分子部分展开与维系部分分子的二级结构有利于提高其胶接作用的理论假设。

国内最早对大豆蛋白基胶黏剂的研究报道为1952年北京农业大学薛培元以豆粕为原料,用氢氧化钠使部分蛋白质溶解制得蛋白质溶胶,再配合抗水剂和分散剂用于木材胶黏剂。近年对大豆蛋白基胶黏剂的研究才逐渐增多。

大豆蛋白基胶黏剂早期的广泛应用不仅得益于其丰富的来源和低廉的价格,还得益于其独特的使用性能,例如大豆蛋白基胶黏剂可胶接含水率为15%~20%的木材单板、其使用过程即可热压也可冷压固化等。但大豆蛋白基胶黏剂也有不足之处,如胶接强度低、耐水性差、黏度高、固体含量低等。二战后期,随着石油工业的发展,原料充足、价格低廉、以石油衍生物为原料的“醛类”胶黏剂被广泛应用于木材加工行业,大豆蛋白基胶黏剂由于黏接强度低、耐水性差而逐渐被淘汰。大豆蛋白基胶黏剂的市场占有率在1954年为28%,到1970年几乎降至0。如今木材工业普遍采用的“醛类”胶黏剂带来环境问题,并且过度依赖化石资源。近20年来,由于木材工业快速发展、全球化石资源的有限性和环境污染问题日益受到关注,迫使木材工业重新考虑环境友好型胶黏剂,使得大豆蛋白基胶黏剂再次成为研究热点。与此同时,蛋白

质改性技术的发展为改善大豆蛋白基胶黏剂性能提供了可能, 国外诸多文献显示, 改性大豆蛋白基胶黏剂的胶接强度、黏度、稳定性、耐水性等都比改性前有所改善。

1.3 大豆蛋白质结构

大豆蛋白质是由常见的 20 种 L- α -氨基酸通过 α -碳原子上取代基间酰胺键连接成多肽链, 并扭曲和折叠成一定空间结构而形成的具有生物功能的大分子物质。组成大豆蛋白质的主要氨基酸是谷氨酸和天门冬氨酸, 分别约占整个蛋白质氨基酸含量的 18% 和 12%; 其次是亮氨酸 (约 7%)、赖氨酸 (6%)、异亮氨酸 (5%)、苯丙氨酸 (5%)、丝氨酸 (5%)、脯氨酸 (5%)。这些氨基酸通过肽键连接呈线性序列称为蛋白质第 1 级结构 (图 1-2), 维系蛋白质第 1 级结构的化学键只有共价键, 即肽键, 第 1 级结构是蛋白质结构层次体系的基础; 具有 1 级结构的多肽链通过 α 螺旋和 β 折叠形成蛋白质的第 2 级结构 (图 1-2), 第 2 级结构主要被其内部主链上形成的氢键所稳定, 因此, 氢键的排布方式是第 2 级结构的重要特征; 多肽侧链相互作用使具有 2 级结构的环肽链在空间中进一步盘曲、折叠, 形成包括主链、侧链在内的专一排布, 为蛋白质第 3 级结构 (图 1-2), 在第 3 级结构中, 非极性基团转向分子内部, 产生憎水作用, 极性基团或者转向分子内部, 相互作用形成氢键或者离子键, 或者转向分子表面与极性水分子相互作用, 稳定其结构的作用力包括离子键、氢键、憎水作用、范德华力及二硫键等; 几个多肽链在第 3 级结构的基础上缔合在一起形成蛋白质第 4 级结构 (图 1-2), 维系第 4 级结构的作用力

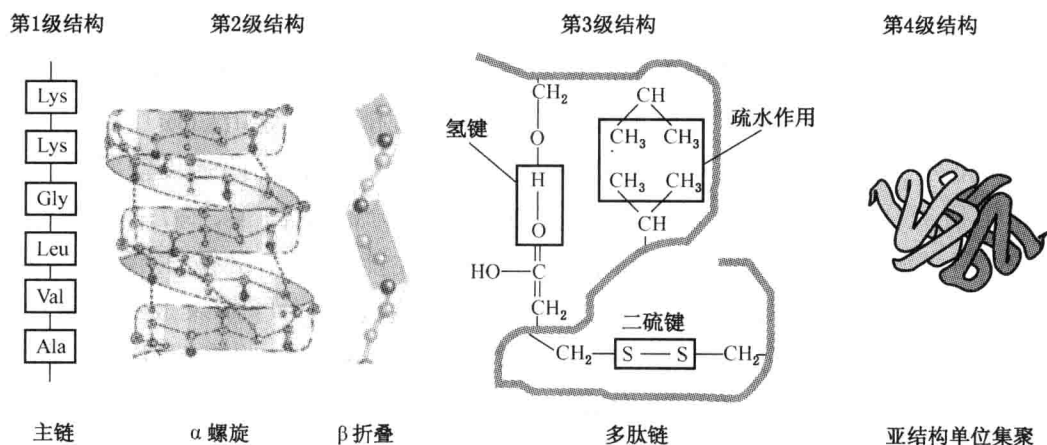


图 1-2 蛋白质分子的 4 级结构

Fig. 1-2 Protein structures at different levels

主要是憎水作用和范德华力。蛋白质高级结构是蛋白质表现生物活性所必需的,即只有当蛋白质具有2级、3级、4级结构时,才具有生物功能和一定对外界环境变化的适应能力。

采用超速离心分离法分离大豆蛋白质时,按照大豆蛋白质在离子强度为0.5的溶液中沉降速度可以分为2S、7S、11S、15S四种球蛋白,比例分别为22%、37%、31%、11%。7S大豆球蛋白有9个具有3级结构的多肽链单元组成,其含有的主要片断是 β -伴球蛋白,为相对分子质量15万~20万的三聚体糖蛋白;11S球蛋白中有12个具有3级结构的多肽链单元组成,为相对分子质量32万~36万的异类寡居蛋白质。另外,7S球蛋白疏水性氨基酸含量高;11S球蛋白硫氨基酸含量高,其每个分子至少含有20个二硫键和2个巯基,在形成凝胶时,二硫键和巯基交换反应形成分子间二硫键。这两种球蛋白的组成、结构和构象不同,大豆蛋白的功能特性不同,从而影响大豆蛋白基胶黏剂的胶接性能。

1.4 大豆蛋白质改性制备胶黏剂

1.4.1 物理改性

物理改性主要有高温、紫外线、X射线、超声波、高压、冷冻法等。汪立君等用DSC对大豆蛋白质热改性进行研究,发现7S球蛋白变性温度为 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$,11S球蛋白变性温度为 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。这与Sorgentini等人在1995年的研究结果相符。张洋等研究了热压温度、热压压力、热压时间和涂胶量对大豆蛋白基胶黏剂制造速生杨木II类胶合板性能影响,得出较佳工艺参数:热压温度为 160°C 、热压压力为1.4 MPa、热压时间为70 s/mm。Damodaran研究发现7S和11S球蛋白的变性温度在2 mol/L的NaCl溶液中比在蒸馏水中分别提高了 33°C 和 30°C 。Ressouany等研究发现紫外线处理能使大豆蛋白质中部分氨基酸重新排列、组合,发生分子交联反应,增强蛋白膜的拉伸强度。莫文敏于2000年研究了0~280 W功率超声波处理大豆分离蛋白膜,结果表明经过200 W超声波处理1 h的大豆分离蛋白膜综合性能最好,机械性能增长近一倍。苏丹等综述了前人研究,表明超高压处理后蛋白质分子解聚成一些更小的亚基单位,暴露球蛋白内部疏水基团,增加大豆分离蛋白的溶解性、乳化性、成膜性。Boyer等用缓慢冷冻法提取大豆蛋白质,然后溶化此蛋白凝乳制备胶黏剂,适用于纺织合成纤维、包装纸和水基涂料。

物理变性方法处理大豆蛋白质主要用于食品工业,在大豆蛋白基胶黏剂制备方面除热变性外其他变性方法几乎没有报道。

1.4.2 化学改性

近年来国内外研究者主要通过化学方法改善大豆蛋白基胶黏剂性能,主要改性方法有碱改性、表面活性剂改性、脲改性、酸改性、酰化改性、硅烷化改性、交联改性、接枝改性、仿生学改性、磷酸化改性、复合改性等。

1. 碱改性

常用的碱改性试剂有氢氧化钠 (NaOH)、硼砂、氢氧化钙 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、磷酸氢钠 (Na_2HPO_4) 等,也可两种或多种混合使用,例如 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 和镁盐。

Hettiarachchy 等用碱改性大豆蛋白质,发现在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 用氢氧化钠 (pH 值为 10) 改性后胶黏剂的胶接强度较改性前有明显提高。刘玉环等采用低碱量低液比高强度变性和均质处理分两段进行的工艺制备大豆蛋白基胶黏剂用于胶合板,满足 II 类板标准要求。王伟宏和徐国利用石灰乳、氢氧化钠、硅酸钠等对大豆蛋白质进行改性并用于制备胶合板,可以满足 III 类胶合板标准要求。Nordqvist 等用碱改性大豆蛋白和小麦蛋白制备胶黏剂,结果表明碱改性大豆蛋白胶黏剂的耐水性比碱改性的小麦蛋白有更好的耐水性,改性后较改性前有显著提高。

2. 表面活性剂改性

常用表面活性剂改性试剂有十二烷基硫酸钠 (SDS) 和十二烷基苯磺酸钠 (SDBS),其可降低非极性侧链从疏水内部到水介质转移的自由能,改性后藏于蛋白质内部的疏水端外翻,与表面活性剂的疏水基团相互作用形成胶束团,增加胶黏剂疏水性。

Huang 和 Sun 用不同浓度 SDS 和 SDBS 对大豆分离蛋白改性制备木材胶黏剂,结果表明:改性后大豆蛋白基胶黏剂有较高的抗剪强度和耐水性。热分析结果表明,当 SDBS 浓度增大时,总焓减少,改性后蛋白热能下降,这表明较高 SDBS 浓度下,蛋白展开较多;当 SDBS 浓度过量时,由于蛋白展开过多而使抗剪强度下降。Zhong 等用 SDS 对大豆分离蛋白改性制备改性大豆蛋白基胶黏剂用于纤维板,发现剪切强度随 SDS 用量增加先增加后降低,在加入量为 3% 时达到最大值。Mo 和 Sun 用不同浓度 SDS 改性大豆分离蛋白制备蛋白薄膜测试其机械性能和热行为,结果表明改性大豆蛋白质的变性温度在低浓度 SDS 中升高,在高浓度 SDS 中降低,制备薄膜的杨氏模量随 SDS 浓度增加而减小,在浓度为 1% 时薄膜抗拉伸强度达到最大。Wang 等用三种阳离子表面活性剂及其不同浓度改性大豆蛋白质制备胶黏剂,研究了 pH 值对阳离子表面活性剂改性效果的影响,结果表明表面活性剂浓度和胶黏剂体系 pH 值对改性后大

豆蛋白基胶黏剂胶接性能有显著影响,用浓度为 2.6 mol 的表面活性剂改性大豆蛋白基胶黏剂能获得较好的干强度和耐水性,并且改性后大豆蛋白基胶黏剂在 pH 值为 7 的体系中胶接效果最好。

3. 脲改性

脲的氧原子和氢原子能够与蛋白质羟基相互作用,使蛋白质分子内氢键断裂,从而破坏蛋白质第 2 级结构,使蛋白质聚合体展开,暴露分子内部疏水基团,提高大豆蛋白的耐水性。脲浓度越高,蛋白质变性程度越高,但脲浓度过高,一方面减少第 2 级结构导致胶接强度下降,另一方面过剩的脲分子和水分子作用形成氢键,水分子很容易渗透到蛋白质内部,进一步降低胶接强度。大豆蛋白质经过脲改性后,蛋白分子通常以无规则卷曲的状态存在,这种变性状态的转变通常是不完全的,未变性的结构通过二硫键稳定。

Sun 和 Bian 分别用脲、碱和热改性大豆分离蛋白用于胶合板,发现制备的改性大豆蛋白基胶黏剂胶接强度顺序为脲改性>碱改性>热改性。Huang 和 Sun 用不同浓度的脲改性大豆分离蛋白制备木材胶黏剂,结果表明脲的浓度对大豆蛋白质结构展开有显著影响,改性后大豆蛋白质的胶接性能明显提高。Zhang 和 Hua 研究了 7S 和 11S 球蛋白经过脲变性后,在松木、樱桃木和胡桃木上的胶接强度和润湿能力,结果表明 7S 球蛋白脲变性后在硬木上有较好润湿性,1 mol 脲变性赋予 11S 球蛋白胶接强度最高,3 mol 脲变性后,7S 球蛋白在硬木上黏接强度大于 11S 球蛋白。刘玉环等采用低液比、高强度变性和均质处理分段进行的工艺技术,研究了液比、脲、NaOH、邻苯二酚等 4 个关键因素对大豆球蛋白解聚作用的影响,结果表明脲对大豆球蛋白的变性作用较弱,液比通过影响变性剂的浓度显著影响变性效果,特别是脲的作用。Mo 和 Sun 用尿素改性大豆分离蛋白制备蛋白薄膜研究其机械性能和热行为,结果表明用 1 M 以上的尿素改性后,蛋白质变性温度和变性热焓随尿素浓度增加而减小。

4. 酸改性

酸改性原理为酸性条件下诱导蛋白质构象改变,从而增强其溶解性和表面疏水性,在酸诱导下,大豆蛋白中 7S 和 11S 球蛋白结构发生明显变化,解离为亚基及多肽链展开,常用酸改性剂有柠檬酸和硼酸。

Cheng 等用柠檬酸和硼酸改性大豆蛋白基胶黏剂用于刨花板制备,结果表明加入 7% 的柠檬酸能有效提高大豆蛋白基胶黏剂耐水性,加入 9% 的柠檬酸能有效降低制备刨花板吸水膨胀率。刨花板抗拉伸强度随硼酸的加入增加而增加,同时耐水性大幅度提高,优化配方中柠檬酸和硼酸的加入量分别为 7% 和

3%。Lodha 等用硬脂酸改性大豆分离蛋白制备大豆蛋白基胶黏剂, 结果表明改性后胶黏剂性能比改性前有较大提高, 加入 25% 硬脂酸时性能最佳。

5. 交联改性

加入具有较高反应活性的交联剂可以提高大豆蛋白基胶黏剂胶接强度, 通过交联剂上活性基团与蛋白质分子上氨基、羧酸基或侧链上的憎水基团交联反应, 增加胶黏剂交联密度, 提高耐水胶合强度。

可溶性铜、铬、锌、胍盐可以作为大豆蛋白交联剂改善大豆蛋白基胶黏剂的耐水性。Zhong 等用盐酸胍改性大豆分离蛋白制备改性大豆蛋白基胶黏剂, 结果表明加入 1.0 mol 的盐酸胍时胶黏剂胶接强度最大, 大豆分离蛋白浓度对胶接强度影响不大。Huang 和 Sun 用不同浓度盐酸胍改性大豆蛋白质制备胶黏剂用于胶接胡桃木、樱桃木和松木单板, 发现 1.0 mol 的盐酸胍改性大豆蛋白质制备胶黏剂耐水性最好。

脂肪族环氧化合物被证明是碱性大豆蛋白基胶黏剂的活性固化剂, 制备产品胶接强度高, 耐久性强, 但是成本较高。Zhong 等研究了 pH 值、聚酰胺环氧氯丙烷树脂 (PAE) 对大豆分离蛋白胶接性能的影响, 结果表明 PAE 和大豆蛋白质分子在 pH 值为 4 ~ 9 的范围和室温条件下形成可逆的离子复合体, 该复合体相互作用像物理交联, 使大豆蛋白质结构稳定并且增加其变性温度和焓; 胶黏剂的黏性来源于 PAE 和大豆分离蛋白络合, 络合的形成、变性和 pH 值对大豆蛋白有重要影响。Li 等用阳离子聚合物聚酰胺环氧氯丙烷交联大豆蛋白质, 有效提高了大豆蛋白基胶黏剂胶接强度和耐水性。

戊二醛等单体交联剂也可增强大豆蛋白基胶黏剂胶接性能, 其作用原理为与蛋白质分子上活性基团氨基产生交联, 增加交联密度, 提高耐水胶接强度, 实验表明改性后制备的胶合板均可达到 II 类板标准要求。Wang 等用不同浓度戊二醛 (4、20、40、80 mol) 改性大豆蛋白基胶黏剂, 结果表明 40 mol 的戊二醛改性效果最好, 较改性前制备胶合板干强度和湿强度分别提高 37.5% 和 115.1%。Chabba 和 Netravali 用戊二醛改性大豆浓缩蛋白并与聚乙烯醇混合制备大豆蛋白薄膜, 结果表明改性后制备的薄膜拉伸强度、热稳定性和耐水性都有较大提高。

6. 接枝改性

Liu 等把马来酸酐接枝到大豆分离蛋白上, 再与聚乙烯亚胺混合制备大豆蛋白基胶黏剂, 红外谱图证明马来酸酐通过形成酰胺键和酯键接枝到大豆蛋白分子上, 结果表明用 20% 的聚乙烯亚胺和 80% 的马来酸酐接枝大豆分离蛋白混合制备胶黏剂耐水性最好。

7. 酰化改性

蛋白质乙酰化反应按亲核加成历程进行，蛋白质亲核基团，如氨基或羟基，与酰化试剂中亲电子基团羰基相互反应，引入新功能基团——乙酰基。乙酰化可以改变蛋白质结构，增加蛋白质解聚成亚单位的倾向，破坏蛋白质聚合，增加蛋白质溶解性。大豆蛋白乙酰化后，制备胶黏剂耐水性明显提高，并且对耐水性的影响取决于两个方面作用，一方面引入的新功能基团使蛋白质部分发生变性，暴露分子内部疏水基团，提高大豆蛋白基胶黏剂耐水性；另一方面引入的乙酰基官能团是极性基团，可与水相容，引入乙酰基团越多，耐水性越差。因此，对耐水性影响取决于它们共同作用结果。Coco 等申请的专利描述了酰化改性大豆蛋白质制备纸张涂布胶黏剂的方法，先用含有自由巯基的硫化物对大豆蛋白质进行还原，再与邻苯二甲酸酐反应，得到的产物可作为纸张涂布胶黏剂。

蛋白质琥珀酰化反应也按亲核加成历程进行，蛋白质的亲核基团，如氨基或羟基，与酰化试剂中的亲电子基团羰基相互反应，引入新功能基团——琥珀酰基。大豆蛋白琥珀酰化过程如图 1-3 所示，琥珀酰化改性大豆蛋白质可增加其胶接强度，但对耐水性不利。因为连接到蛋白质分子上的琥珀酰基亲水性较强，琥珀酰化改性后，水分子更容易入侵到蛋白质分子内部，胶黏剂耐水性降低。1976 年，Franzen 和 Kinsella 对大豆蛋白质进行琥珀酰化和乙酰化改性，制备大豆蛋白基胶黏剂胶接强度有明显提高。

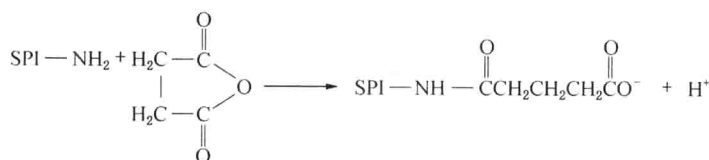


图 1-3 大豆蛋白的琥珀酰化过程

Fig. 1-3 Process of succinylated soy protein

8. 硅烷化改性

硅烷化改性用烷氧基硅烷，如 γ -丙三醇丙氧基三甲基氧硅烷，在 50 ℃，pH 值为 11 的条件下，对大豆蛋白萃取 1 h，然后用硫酸溶液等电点沉淀方法进行蛋白质分离。将硅烷化大豆蛋白质、硝酸铵、黏土、氢氧化铵混合，60 ℃ 下加热可制备纸张涂布胶黏剂。用 3-(2-氨基乙基)-氨基丙基硅烷作为偶联剂对大豆蛋白质进行硅烷化改性，可增强蛋白质和玻璃纤维之间的黏附力，制备胶黏剂可作为纸张涂布胶黏剂，其制备过程如图 1-4 所示。

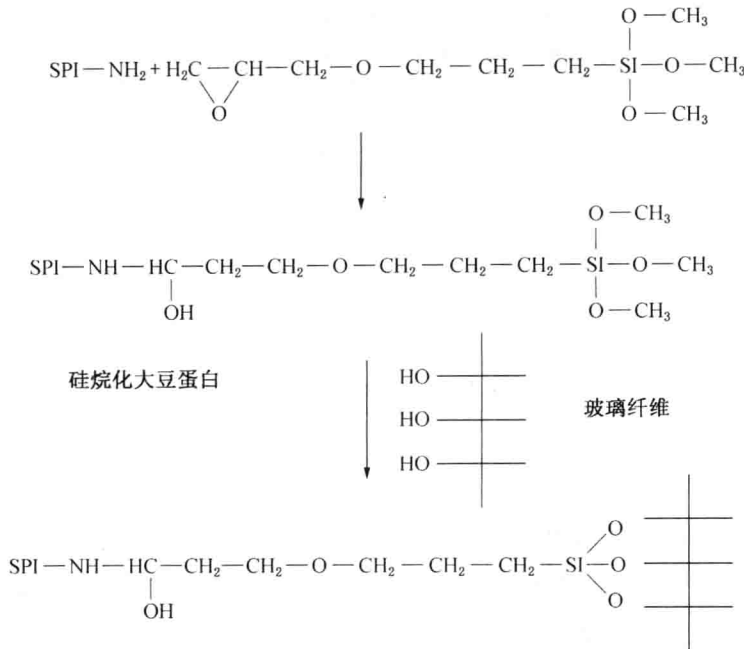


图 1-4 大豆蛋白质硅烷化改性过程

Fig. 1-4 Silanization of soy protein

9. 磷酸化改性

磷酸化改性利用蛋白质侧链活性基团，如丝氨酸、苏氨酸的—OH，赖氨酸的—NH₂，引入磷酸根、二聚磷酸根和三聚磷酸根，引入的磷酸根基团可与水分子形成大量氢键，使整个蛋白质分子负电荷增加，增加蛋白质分子间作用力，提高胶接性能。刘天一等用三聚磷酸钠（STP）改性大豆分离蛋白，结果表明改性后大豆分离蛋白溶解度、乳化性、持水能力、溶液黏度均比改性前有显著改善。另一方面磷酸化使蛋白质变性，部分大豆蛋白质的第 2 级结构发生变化，见表 1-1，未磷酸化的大豆分离蛋白无规则卷曲部分含量为 28.6%，磷酸化后，其无规则卷曲部分含量升高，大豆蛋白质有序的 2 级结构向无序方向转变，暴露蛋白质分子内部的疏水基团，提高胶接性能。

10. 仿生学改性

海洋贝类分泌的黏性蛋白能使其牢固地附着在礁石、船只等物体上，可以抵抗波浪冲刷和海水侵蚀，具有极高的耐水性。仿照贝类黏性蛋白的胶合机理对大豆蛋白质进行改性，可以大幅提高大豆蛋白基胶黏剂的胶接性能。贝类黏性蛋白的两个主要功能部分为 3, 4-二羟苯丙氨酸（DOPA）和赖氨酸。DOPA 中酚羟基能螯合金属离子，与被黏底物形成较强氢键，且易氧化成邻苯醌，

表 1-1 磷酸化试剂用量对大豆分离蛋白二级结构的影响

Table 1-1 The effect of phosphorylation treatment on second structure of soy protein

三磷酸钠浓度/%	二级结构的占比/%			
	α 螺旋	β 折叠	β 转角	无规则卷曲
0	20.7	36.5	14.2	28.6
2	27.5	0	33.2	39.2
4	17.0	31.6	11.6	39.8
6	18.3	38.8	5.7	37.2
8	24.4	14.8	25.6	35.3
10	18.2	30.4	12.2	39.2

进一步蛋白质分子残基氨基反应，最终使胶黏剂转化成坚硬的不溶物。

利用多巴胺 [邻苯二酚乙胺, $C_6H_3(OH)_2(CH_2)_2NH_2$] 的氨基与大豆蛋白质的羧基结合，将类似于二羟基苯丙氨酸的结构引入大豆蛋白质分子中，使大豆蛋白质具有类似贝类黏性蛋白质的特性，可提高大豆蛋白质耐水性、胶接性能，克服大豆蛋白基胶黏剂耐水性差的缺点。这种仿生改性方法原理如图 1-5 所示。Liu 和 Li 把多巴胺成功嫁接到大豆分离蛋白上，形成类似酚类的官能团，使制备胶黏剂胶接强度有较大提高，结果表明其胶接强度与形成的酚类官能团有很大关系。

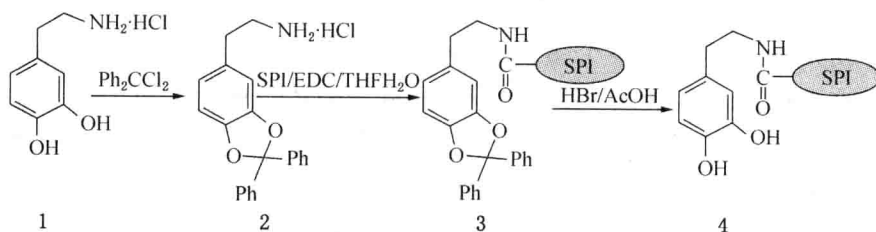


图 1-5 多巴胺改性大豆蛋白

Fig. 1-5 Preparation of dopamine-grafted soy protein isolate

11. 复合改性技术

将多种大豆蛋白变性方法结合应用效果显著。用 NaOH、尿素和邻苯二酚组成复合变性剂改性大豆分离蛋白，制备胶合板可满足 II 类板标准要求。Cheng 等用 1.85% 的 NaOH、3% 的硼酸、1.5 mol 的脲、0.4% 的硫代磷酸胺 (BTPT) 脲酶抑制剂、4% 的 NaH_2PO_2 改性大豆蛋白基胶黏剂用于麦草颗粒碎