

木材工业用大豆蛋白胶粘剂研究与应用现状

高 强,李建章,张世锋

(北京林业大学材料科学与技术学院,木材科学与工程教育部/北京市重点实验室,北京 100083)

摘 要:随着木材工业持续快速发展和化石资源的日益枯竭,寻找绿色环保、可再生的木材用胶粘剂已经成木材工业面临的重大课题。从大豆蛋白胶粘剂的产生、发展,大豆蛋白的结构、特性、耐水改性机理、改性方法等几个方面,综述了近年来木材用大豆蛋白胶粘剂的研究进展和发展趋势。

关键词:大豆蛋白;木材胶粘剂;研究进展

中图分类号:TS214

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2008)04-0679-05

Progress in Study and Application of Soy Protein Adhesives for Wood Industry

GAO Qiang, LI Jian-zhang, ZHANG Shi-feng

(College of Wood Sciences and Technology, Beijing Forestry University, The Ministry of Education of Wood Science and Engineering/Key Laboratory of Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: With the sustained and rapid developing of the timber industry and the increasing depletion of fossil resources, looking for a green, renewable wood adhesive into the timber industry is attached great importance. The research progress and the development trend of soy protein adhesives, including the nascence and development of soy protein for wood adhesives, the structure and properties, the theory of water resistance and modification methods of soy protein were reviewed and prospected.

Key words: Soy protein; Wood adhesives; Research progress

随着木材加工业的持续快速发展,木材胶粘剂的用量在日益增大,全球木材胶粘剂的产量约占胶粘剂总产量的3/4,木材胶粘剂的生产量已经成为衡量一个国家或地区木材工业技术发展水平高低的重要标志。目前,木材工业用胶粘剂仍然是以“三醛胶”(脲醛树脂胶粘剂、酚醛树脂胶粘剂、三聚氰胺甲醛树脂胶粘剂)为主导。据统计2006年我国人造板产量达7428万 m^3 ^[1],“三醛胶”的消耗量达437万t(以固含量100%计算)。但醛基胶粘剂并非环境友好型产品,醛基胶粘剂及其制品在使用过程中都会释放出甲醛,造成车间与居室空气中的甲醛污染,严重威胁着人们的身心健康。另外,醛基胶粘剂的原料大都来自不可再生资源,因此在资源逐渐枯竭的今天,研究开发具有可再生性的环境友好型木材用胶粘剂是木材工业面临的一个重要课题。大豆蛋白等天然可再生资源胶粘剂的研究开发越来越

越受到重视。

1 大豆蛋白胶粘剂的应用历史

随着世界不可再生资源的日渐枯竭和人类对环境问题的日益关注,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。蛋白胶粘剂是以含蛋白质的物质作为主要原料的一类天然胶粘剂的总称,按所用蛋白可分为动物蛋白胶粘剂(骨胶、明胶、酪蛋白胶、血清蛋白)和植物蛋白胶粘剂(如大豆蛋白胶粘剂等)^[2]。植物蛋白是大宗农产品加工的主要副产品,有丰富的来源和可再生性。其中大豆蛋白,以丰富的来源、便宜的价格和其制成的大豆蛋白胶粘剂在生产、运输、使用上的环保性与生产上的便利性(在单板含水率高达15%~20%时仍可胶合,可降低单板干燥能耗),显示出较大的发展潜力。

收稿日期:2008-04-23

基金项目:国家科技支撑计划资助项目(2006BAD18B09)。

作者简介:高强(1982-),男,在读硕士,主要研究方向为生物质胶粘剂。E-mail: gao200482@163.com。

通讯作者:李建章,副教授,博士。E-mail: lijianzhang126@126.com。

1923年,以大豆粉为基料的胶合板胶粘剂首次出现^[3-4]。同年Johnson申请了大豆蛋白胶粘剂的专利,并且他与Laucks和Davidson提出豆粕制造胶粘剂的基本理论。1930年杜邦公司生产的大豆蛋白改性脲醛树脂胶粘剂由于粘接强度低、生产成本低未能大量使用。此后由于大豆蛋白胶粘剂配方的不断改进,到20世纪40~60年代,美国西海岸几乎每个胶合板厂都采用大豆蛋白胶粘剂,大豆蛋白胶粘剂占美国胶合板用胶量的85%以上。同时,涌现出一大批大豆蛋白胶粘剂的高水平论文、专利^[5]。二战后,随着石油工业的发展,原料充足、价格低廉的以石油衍生物为基料的合成树脂胶粘剂被广泛应用于木材加工行业中,大豆蛋白胶粘剂由于粘接强度低且耐水性差而逐渐被淘汰。资料显示,大豆蛋白胶粘剂市场占有率从1954年的28%,到1970年降至几乎为零^[6]。但是,木材工业普遍采用的“三醛”类合成胶粘剂在生产、运输和使用时会释放甲醛,酚醛树脂还有苯酚释放,带来环境问题。近20年来,由于木材工业市场的快速扩展,全球石油资源的有限性和环境污染问题日益受到关注,使得木材工业重新考虑环境友好型的天然胶粘剂,使得大豆蛋白胶粘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胶粘剂的性能提供了可能。国外诸多文献显示,改性大豆蛋白胶粘剂的粘接强度、粘度、稳定性、耐水性等都比未改性的有所改善,有的甚至可以与商业用酚醛树脂胶粘剂媲美^[7];对国内而言,最早的对大豆蛋白胶的研究报道是1952年薛培元利用豆粕作为原料,用氢氧化钠使部分蛋白质溶解制成蛋白质溶胶,再配合抗水剂和分散剂用于木材胶粘剂^[7]。近年来对大豆蛋白胶粘剂的研究才逐渐增多。

2 大豆蛋白的结构

大豆蛋白主要由11S球蛋白(Glycinin)和7S球蛋白(β -con-glycinin)组成,大约占整个大豆籽粒贮存蛋白的70%^[8],7S球蛋白含有的主要片断是 β -伴球蛋白,它是一个相对分子质量为15~20万的三聚体糖蛋白,而11S蛋白是一个相对分子量为32~36万的异类寡聚蛋白质。从最小组成单元上说,大豆蛋白是由酸性氨基酸(天门冬氨酸和谷氨酸)及相应的氨基化合物(天门冬酰胺和谷氨酰胺),非极

性氨基酸(丙氨酸、缬氨酸和亮氨酸),碱性氨基酸(赖氨酸和精氨酸),无电荷极性氨基酸(氨基乙酸)和约1%的胱氨酸组成^[9]。7S疏水性氨基酸含量高,11S硫氨酸含量高。11S球蛋白的每一个蛋白质分子至少包含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^[5]。这两种球蛋白的组成、结构和构象不同,使大豆蛋白的功能特性也不同,从而影响大豆蛋白胶的胶接性能。

3 大豆蛋白耐水改性机理

与多数合成树脂胶粘剂相比,大豆蛋白胶的耐水性较弱,这是因为蛋白质大多是亲水性物质,氢键在湿润状态下易破裂,因此大豆蛋白质与木材界面间形成的氢键结合只能产生良好的干态强度,而湿态强度则很差。因此,用大豆蛋白来制造耐水性木材胶合剂,必须进行改性强化。蛋白质分子除了羟基(-OH)外,还有氨基(-NH₂),羧基(-COOH)和酚羟基(Ph-OH)等活性官能团,可以通过化学反应生成耐水的化学键,形成结构紧凑的网状骨架,阻止水分子楔入产生润胀而对氢键造成破坏。以均匀分布的少量耐水化学键为骨干核心,与大量的氢键共同形成的合力能成为改性大豆胶粘剂的胶接力来源,既保证了干态胶合强度又提高了耐水性^[10]。

4 大豆蛋白胶粘剂主要改性方法

常用的提高大豆蛋白胶粘剂耐水性的改性方法主要有碱改性、脲改性、表面活性剂改性、交联改性和表面活性剂改性等。

4.1 碱改性

通常用的碱性试剂包括:NaOH、硼砂、Ca(OH)₂,等,也可两种或多种混合使用。Cone和Brown在1934年用碱来改性大豆蛋白获得了较好的胶接效果^[6]。Hettiarachchy等^[11]用碱改性大豆蛋白,发现改性后胶粘剂的胶接强度和耐水性较未改性的有明显的提高。王伟宏等^[12]用石灰乳、氢氧化钠、硅酸钠等对大豆蛋白进行改性,制备蛋白胶,可以满足Ⅲ类胶合板的强度要求。刘玉环等^[13]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技术制备了满足Ⅱ类胶合板要求的蛋白胶。

4.2 脲改性

脲改性原理是:脲具有的氧原子和氢原子与蛋

白的羟基相互作用,使蛋白质分子内氢键断裂,从而破坏蛋白质的二级结构,使蛋白质聚合体展开。脲浓度越高蛋白质的变性程度越高。但脲浓度过高的会减少二级结构导致剪切强度下降。

Sun 等^[14]发现用脲对大豆蛋白改性比用碱改性用作胶粘剂具有更好的耐水性。Huang 等^[4]用不同浓度的脲对大豆蛋白进行改性,制备木材胶粘剂,发现脲的浓度对大豆蛋白的结构展开有着显著的影响,改性后的大豆蛋白的粘接性能明显提高。张忠慧等^[15]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结强度和润湿能力,发现 7S 大豆蛋白脲变性后在硬木上有较好的润湿性,1M 的脲变性赋予 11S 蛋白的胶接强度最高,3M 脲变性后,7S 蛋白在硬木上的粘接强度大于 11S 蛋白。刘玉环等^[16]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 个关键因素对低温豆粕中大豆球蛋白解聚作用的影响;发现碱在复合型大豆球蛋白变性剂中是最有效和最关键的变性剂;脲对大豆球蛋白的变性作用较碱弱;液比通过影响变性剂的浓度显著影响变性剂特别是脲对蛋白的变性效果;邻苯二酚对豆胶黏度的影响很小。结果表明,采用低液比、高强度的大豆球蛋白变性方法,碱和脲的用量可以明显减少,而对大豆球蛋白的解聚能力却明显提高;采用这种复合变性法制备的大豆基木材胶粘剂达到 II 类胶的标准。

低温豆粉具有脲酶活性。脲酶主要催化非肽 C-N 键的水解,对脲改性大豆蛋白胶产生不良影响,须设法克服。Cheng 等^[17]用 1.85% 的 NaOH,3% 的硼酸,1.5M 的脲,0.4% 的硫代磷酸胺(BTPT)脲酶抑制剂及 4% 的 NaH_2PO_2 ,改性豆蛋白胶粘剂用于麦草颗粒碎料板获得了较好的力学强度和耐水性。

4.3 酰化

酰化是通过蛋白质分子中的亲核基团(氨基、羟基)与酰化试剂中的亲电基团(羧基)相互反应而得到的。酰化处理后蛋白质分子间的相互作用力下降,多肽链的伸展更为充分,因而可得到粘度高且不易凝胶化的蛋白胶。酰化处理还使蛋白质分子中疏水基团外翻,耐水性提高。Coco 等^[7]的专利描述了酰化改性大豆蛋白制备纸涂布用胶粘剂的方法。大豆蛋白先用含有自由巯基的硫化物还原,然后再与邻苯二甲酸酐反应得到的产物用于纸张涂布胶

粘剂。

4.4 交联改性

硫化物是大豆蛋白分散液的强交联剂,例如亚硫酸盐、 CS_2 、二(或三)硫代碳酸亚乙酯、硫脲、硫醇和黄原酸钾等。它们主要用于切开蛋白质分子内部和蛋白质分子之间的二硫键,减少分子间相互作用力,从而降低蛋白质的粘度。Wang 等^[18]用戊二醛作交联剂对大豆分离蛋白进行改性,通过使氨基酸剩余的氨基交联来提高大豆蛋白胶粘剂的耐水性,同时对改性后大豆蛋白胶粘剂的热性质和形态性质进行研究,结果表明改性后大豆蛋白胶粘剂的耐水性有较大提高。郭兴凤^[19]研究了脲浓度、SPI 浓度、亚硫酸钠浓度、pH、温度等对大豆蛋白胶粘剂改性效果的影响。

4.5 引入贝类蛋白

贻贝是一种软体动物,生活在浅海岩石上,有很强的附着力,其蛋白具有很强粘结性。经分析,这种软体动物体内含有大量的 3,4-二羟酚基丙氨酸,据此研究者合成了接枝多巴胺(邻苯二酚乙胺)离析大豆蛋白,使大豆蛋白胶粘剂耐水性大大提高^[20]。Liu 等^[21-22]把多巴胺成功地嫁接到 SPI 上,形成类似酚类的官能团,使其胶接制品强度和耐水性有较大提高,并且其强度和耐水性与形成的酚类官能团有很大关系。

4.6 表面活性剂改性

表面活性剂改性主要有十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)等。它们可以降低非极性侧链从疏水内部到水介质转移的自由能。通过改性后的蛋白质将其原藏于内部的疏水端转向外部,和表面活性剂的疏水部位相互作用而形成胶束团,从而增加了胶粘层的疏水性^[23]。Huang 等^[4]采用不同浓度 SDS 和 SDBS 对大豆分离蛋白改性制备木材胶粘剂,结果表明:改性后的蛋白胶粘剂有着较高的抗剪强度和耐水性。热分析结果表明,当 SDS 浓度增大时,总焓减少,改性后的蛋白热能下降,这说明较大的 SDS 浓度下,蛋白展开较多,而维持一定量的二级结构是蛋白粘接作用所必需的;当 SDS 浓度过量时,由于蛋白展开过多而使抗剪强度下降。

4.7 其他化学改性

刘天一等^[24]采用三聚磷酸钠(STP)对大豆分离蛋白(SPI)进行化学改性,结果表明磷酸化大豆分离蛋白溶解度、乳化性及乳化稳定性、持水能力、

起泡稳定性、溶液粘度均比未改性前有显著的改善,但起泡性无明显改善,大豆分离蛋白经磷酸化改性后可成为一种高乳化蛋白。Zhong 等^[25]将盐酸胍改性后的大豆蛋白胶粘剂(SPI)用于纤维板生产,结果表明,加入的盐酸胍在 1.0M 的时候剪切强度最大,SPI 的浓度对剪切强度影响不大。

4.8 大豆蛋白与其它物质复合

赵科等^[26]将大豆分离蛋白分别与聚乙烯醇和白乳胶复合,通过不同混合比例及添加其他助剂得到多种性能的大豆蛋白-聚乙烯醇、大豆蛋白-白乳胶复合胶粘剂,改性后的复合胶粘剂防水性有较大提高。Liu 等^[27]在改性大豆蛋白胶粘剂中加入 20% 的聚乙烯(分子量 750 000)和 80% 的 MSPI(含马来酸酐 10%),能有效地增强大豆蛋白胶粘剂的强度和耐水性。Choi 等^[28]发现添加不同比例的 poly- ϵ -caprolactone(PCL)能有效增强大豆分离蛋白的强度。

4.9 对大豆蛋白本身的研究

Zhong 等^[29]研究了 pH 值、聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PAE)对 SPI 胶接性能的影响规律,发现 PAE 和大豆蛋白质分子在 pH = 4 到 9 的范围和室温条件下是可逆的离子的复合体,这个复合体的相互作用像物理的交联,这使大豆蛋白质结构稳定并且增加使它变性的温度和焓。胶粘剂的粘性来源于 PAE 和 SPI 的络合,并且络合的形成、变性和 pH 值对大豆蛋白有重要的影响,络合相互作用改进 PAE 改性大豆蛋白质的粘着特性,pH 值也在胶接性能中起重要的作用。Mo 等^[30]对大豆球蛋白亚结构的理化性质和黏着性研究,发现大豆蛋白的亚单位对豆胶的抗水性有较大影响。张洋等^[31]研究了热压温度、热压压力、热压时间和涂胶量对豆胶制造速生杨木Ⅱ类胶合板性能的影响,得出了较佳工艺参数。结果表明对于杨木胶合板,双面施胶量为 $360 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,较佳工艺参数为,热压温度:160℃,热压压力:1.4 MPa,热压时间:70 s·mm⁻¹(板厚)。

5 发展趋势

随着化石资源枯竭问题和环境污染问题越来越受到关注,开发环保、低能耗、低成本、高性能、原料可再生的木材胶粘剂变得越来越重要。因此,大豆蛋白胶粘剂以来源丰富、无毒无害、可再生等优点得到了广大研究者的青睐,但其也存在着耐水性差等

缺点。通过化学方法改进大豆蛋白胶粘剂的缺点,使其真正成为满足工业生产需要的木材胶粘剂,是科技工作者今后一个重要的努力方向。

参考文献

- [1] 曹煦. 第六届全国人造板工业科技发展研讨会- 积极探讨从人造板大国转型为人造板强国的发展之路[J]. 建材与装饰, 2007(11):36. (Cao X. The Sixth National seminar on the development of industrial technology of panel- Actively explore the transition from the Panel for the development of the wood-based panels power Road Construction [J]. Materials & Decoration, 2007 (11):36.)
- [2] 顾继友. 胶粘剂与涂料[M]. 北京: 中国林业出版社, 1999: 241. (Gu J Y. Adhesive and coating[M]. Beijing: Forestry Press, 1999: 241.)
- [3] Johnson L A, Myers D J. Industrial uses for soybeans [M]// Erickson D R. Practical handbook of soybean processing and utilization. Champaign, IL, USA: AOCS Press, 1995.
- [4] Huang W N, Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77(7): 705-708.
- [5] 刘玉环, 阮榕生, 林向阳, 等. 大豆基木材胶粘剂的研发[J]. 福建林业科技, 2005, 32(4): 1-5. (Liu Y H, Ruan R S, Lin X Y, et al. Soy based wood adhesive research and development [J]. Journal of Fujian Forestry Science and Technology, 2005, 32(4): 1-5.)
- [6] 王业东, 卞科. 一种新兴的绿色胶粘剂—浅谈改性植物蛋白基木材胶粘剂[J]. 化学与粘合, 2003(4): 179-181. (Wang Y D, Bian K. A new type of environmentally protective adhesives based on modified plant proteins for wood [J]. Chemistry and Adhesion, 2003(4): 179-181.)
- [7] 张军涛, 杨晓泉, 黄立新. 改性大豆蛋白胶粘剂的研究进展[J]. 粘接, 2004, 25(4): 32-34. (Zhang J T, Yang X Q, Huang L X. Progress of studies on modified soy protein adhesives [J]. Adhesion in China, 2004, 25(4): 32-34.)
- [8] 懂怀海. 大豆分离蛋白的提取及其改性方法[J]. 西部粮油科技, 2001, 26(1): 34-35. (Dong H H. The extraction and modification methods of soybean protein isolates [J]. China Western Cereals & Oils Technology, 2001, 26(1): 34-35.)
- [9] 梁向晖, 付时雨, 林荣斌, 等. 大豆蛋白胶粘剂的化学改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(3): 37-40. (Liang X H, Fu S Y, Lin R B, et al. Research progress of adhesives made from chemical modification of soy protein [J]. China Adhesives, 2007, 16(3): 37-40.)
- [10] 罗爱香, 刘玉环. 大豆基木材胶粘剂耐水性的研究[J]. 农产品加工, 2006(6): 15-18. (Luo A X, Liu Y H. Progress on improving water resistance of soy based wood adhesives [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2006(6): 15-18.)

- [11] Hettiarachchy N S, Kalapathy U, Myers D J. Alkali- modified soy proteins with improved adhesive and hydrophobic properties[J]. Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization, 1995, 72 (12): 1461-1464.
- [12] 王伟宏, 徐国利. 蛋白胶/PF 混合应用[J]. 东北林业大学学报, 2007, 35(2): 57-58. (Wang W H, Xu G L. Effects of soy adhesive/PF mixture on shear strength of plywood[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2007, 35(2): 57-58.)
- [13] 刘玉环, 蒋启海, 阮榕生, 等. 耐水性大豆基木材胶粘剂两步法工艺研究[J]. 大豆科学, 2006, 25(3): 259-264. (Liu Y H, Jiang Q H, Ruan R S, et al. Development of a two stepwise processing art of water tolerable soy based wood adhesive[J]. Soybean Science, 2006, 25(3): 259-264.)
- [14] Sun X Z, Bian K. Shear strength and water resistance of modified soy protein adhesives[J]. Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization, 1999, 76(8): 977-980.
- [15] 张忠慧, 华欲飞. 大豆 7S 与 11S 球蛋白尿素变性后的粘接性质研究[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(1): 26-28. (Zhang Z H, Hua Y F. Study on adhesive property of 7S and 11S soy proteins modified with urea[J]. China Adhesives, 2007, 16(1): 26-28.)
- [16] 刘玉环, 蒋启海, 罗爱香, 等. 大豆球蛋白变性剂等对豆胶黏度的影响[J]. 林业科技, 2006, 31(4): 48-51. (Liu Y H, Jiang Q H, Luo A X, et al. Effect of liquor ratio, urea, sodium hydrate and catechol on the viscosity of soy based wood adhesive[J]. Forestry Science & Technology, 2006, 31(4): 48-51.)
- [17] Cheng E Z, Sun X Z, Karr G S. Adhesive properties of modified soybean flour in wheat straw particleboard[J]. Applied Science and Manufacturing, 2004, 35(3): 297-302.
- [18] Wang Y, Mo X, Sun X S, et al. Soy protein adhesion enhanced by glutaraldehyde crosslink[J]. Applied Polymer Science, 2007, 104(1): 130-136.
- [19] 郭兴凤, 谭凤艳, 尹翠玉, 等. 尿素改性大豆分离蛋白与粘胶共混性能的研究[J]. 中国油脂, 2006, 31(10): 24-26. (Guo X F, Tan F Y, Yin C Y, et al. Blended properties of viscose and modified soybean protein isolate by urea[J]. China Oils and Fats, 2006, 31(10): 24-26.)
- [20] 颜镇, 李华. 再识木材胶粘剂[J]. 中国人造板, 2006, 13(5): 5-8. (Yan Z, Li H. Understand wood adhesives again[J]. China Wood-Based Panels, 2006, 13(5): 5-8.)
- [21] Liu Y, Li K C. Chemical modification of soy protein for wood adhesives[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2002, 23(13): 739-742.
- [22] Liu Y, Li K C. Modification of soy protein for wood adhesives using mussel protein as a model; The influence of a mercapto group[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25(21): 1835-1838.
- [23] 张亚慧, 于文吉. 生物质胶粘剂在木材工业中的研究与应用现状分析[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(6): 33-38. (Zhang Y H, Yu W J. Current status on research and development for bio-based adhesives in the wood industry[J]. China Adhesives, 2007, 16(6): 33-38.)
- [24] 刘天一, 迟玉杰. 大豆分离蛋白的磷酸化改性及功能性质的研究[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(6): 118-124. (Liu T Y, Chi Y J. Study on phosphorylated modification of soybean protein isolate and its functional properties[J]. Food and Fermentation Industries, 2004, 30(6): 118-124.)
- [25] Zhong Z K, Sun X Z, Fang X H, et al. Adhesive strength of guanidine hydrochloride-modified soy protein for fiberboard application[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2002, 22(4): 267-272.
- [26] 赵科, 郝许峰, 刘大壮. 大豆分离蛋白复合胶粘剂研制[J]. 郑州工业大学学报, 2000, 21(1): 15-17. (Zhao K, Hao X F, Liu D Z. Study on the composite adhesion of soy protein isolate[J]. Journal of Zhengzhou University of Technology, 2000, 21(1): 15-17.)
- [27] Liu Y, Li K C. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2007, 27(1): 59-67.
- [28] Choi W Y, Lee C M, Park H J. Development of biodegradable hot-melt adhesive based on poly- ϵ -caprolactone and soy protein isolate for food packaging system[J]. Food Science and Technology, 2006, 39(6): 591-597.
- [29] Zhong Z K, Sun X Z, Wang D H. Isoelectric pH of polyamide epichlorohydrin modified soy protein improved water resistance and adhesion properties[J]. Applied Polymer Science, 2006, 103(4): 2261-2270.
- [30] Mo X Q, Zhong Z K, Wang D H, et al. Soybean glycinin subunits: Characterization of physico-chemical and adhesion properties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(20): 7589-7593.
- [31] 张洋, 周定国. 豆胶制造速生杨木 II 类胶合板的工艺研究[J]. 中国人造板, 2007, 14(5): 7-9. (Zhang Y, Zhou D G. Study on manufacturing process of type II poplar plywood with soybean adhesive[J]. China Wood-Based Panels, 2007, 14(5): 7-9.)