

戊二醛改性提高大豆胶粘剂耐水性能

李 飞,李晓平,翁向丽,刘 巍,王伟宏

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要:以脱脂大豆粉(SF)为原料,选用十二烷基硫酸钠(SDS)和戊二醛(GA)作为改性试剂,制备出具有较好耐水性能的木材用胶粘剂,并应用于杨木胶合板,分别研究了 pH 值、戊二醛用量、反应时间以及最终改性胶粘剂贮存时间对耐水胶合性能及表观粘度的影响,并采用十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳(SDS-PAGE)和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)分析手段探讨了改性胶粘剂耐水性能增强机理。结果表明:较佳合成工艺为:pH 值为 12.0,GA 添加量 0.80wt%(基于脱脂豆粉质量),反应时间 1.0 h,反应温度 30.0℃。按照 GB/T 9846-2004 胶合板中Ⅱ类板标准检测,耐水胶合强度可达 0.68MPa。SDS-PAGE 谱图说明蛋白质分子间形成化学键交联,FT-IR 分析表明有环状吡啶结构生成,这些可能是改性胶粘剂耐水性能提高的原因。

关键词:脱脂豆粉;胶粘剂;戊二醛;改性;耐水性能

中图分类号:TQ432.73 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-9841(2009)06-1062-05

Improve the Water Resistance of Soy-based Adhesive by using Glutaraldehyde

LI Fei, LI Xiao-ping, WENG Xiang-li, LIU Wei, WANG Wei-hong

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of the Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: An investigation was conducted to improve the water resistance of soy flour (SF)-based wood adhesive by using sodium dodecyl sulfate (SDS) and glutaraldehyde (GA), and the resulted soy glue was applied to poplar plywood. The effects of pH, GA dosage, reaction time and storage time on water resistance and apparent viscosity were studied in the paper. Sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) and Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) were used to analyze the mechanism of bonding strength reinforcing. Results indicated that optimal synthesis parameters were: pH 12.0, GA usage 0.80wt% (based on the mass of defatted soy flour), reaction time 1.0 h and reaction temperature 30.0℃, respectively. Adhesive strength was improved up to 0.68 MPa after water treatment at 63℃ for 3.0 hours according to GB/T 9846-2004 Plywood. It is presumed that crosslinkage can be formed based on SDS-PAGE analysis and pyridine ring was observed from FT-IR spectra. These may explain why such adhesive existed better resistant to water.

Key words: Defatted soy flour; Adhesive; Glutaraldehyde; Modification; Water resistance

大豆是食品加工业的重要原料,大豆加工剩余物——豆粕在人造板制造业也具有重要的作用。早在 20 世纪 30 年代,美国人 Davidson 和 Laucks 就发明了利用豆粕制备胶粘剂,当时胶合板行业大量使用优质豆粉制备的胶粘剂;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胶粘剂,占美国当时胶合板用胶量 80% 以上;20 世纪 70 年代以后,石油产业迅速发展,石油衍生物基胶粘剂以其耐水性、耐腐蚀性好等优势逐渐取代了大豆胶粘剂;20 世纪 90 年代以来,世界范围内石油等非可再生资源日趋枯竭,合成树脂胶粘剂价格不断上涨以及

产生的环境污染问题越来越引起人们的重视,从天然可再生资源中开发环保型木材用胶粘剂再次成为研究热点^[1-3]。

大豆蛋白属于球形蛋白,把球蛋白转化为性能优良的胶粘剂,首先必须破坏多肽链之间的结构性连接键和相互作用。表面活性剂处理是蛋白质变性的较佳手段,Huang 等^[4]采用不同浓度的十二烷基硫酸钠(SDS)处理大豆分离蛋白(SPI)并应用于胡桃木、樱桃木和松木胶合板上来评价改性 SPI 的胶合性能;Zhong 等^[5]将 SDS 改性大豆蛋白胶应用于纤维板的粘接来研究胶接性能和耐水性,并且还研

收稿日期:2009-06-23

基金项目:哈尔滨市科技创新人才研究专项资金资助项目(2007RFQXN008)。

第一作者简介:李飞(1986-),男,在读硕士,研究方向为大豆胶粘剂。E-mail:lifei21th@163.com。

通讯作者:王伟宏,教授。E-mail:weihongwang2001@yahoo.com.cn。

究了 SDS 改性 SPI 的热性能和胶合性能^[6];Li 等^[7]将 SDS 处理后的 SPI 用于中密度纤维板(MDI)的粘接,对板材热压参数与耐水性能关系进行了系统的研究。戊二醛(GA)能与蛋白质发生不可逆的结合,可与蛋白质分子中的 ϵ -氨基、肽链 N-端氨基等伯胺基、杂环上的亚胺基、巯基以及酰胺基反应,是蛋白质较好的交联剂。Matsuda 等^[8]采用 GA 在明胶中引入交联结构用于改善其在生物质基材上的粘接性能;Park 等^[9]用 SPI 和 GA 制备出了抗拉强度和弹性较高的生物高分子膜,用于生物降解包装材料;Wang 等^[10]将 GA 应用于 SPI 改性制备改性胶粘剂以提高其耐水胶合强度。

已有研究表明,SDS 和 GA 都是 SPI 较好的改性试剂,但大多数研究都是以 SPI 为原料,单独选用其中一种改性剂。该研究同时采用 SDS 和 GA 2 种改性剂,并以价格相对低廉的脱脂豆粉为原料研制耐水性较强的木材胶粘剂,不仅提高了豆粕的利用价值,而且为工业生产提供了环保型胶粘剂。

1 材料与方法

1.1 供试材料

低温脱脂豆粉(SF)购于哈高科大豆食品有限责任公司,蛋白质含量约为 53.0%;十二烷基硫酸钠(SDS)和戊二醛(GA)均为分析纯试剂;耐水性能测试用单板为杨树木种,尺寸规格为 300.0(长)×300.0(宽)×1.7 mm(厚),含水率控制在 9.0%~12.0%。

主要仪器有热压机、圆片锯、电子万能力学试验机(CMT5504)、傅立叶红外变换光谱仪(Magna-IR 560 E. S. P, Nicolet)、旋转粘度计(DNJ-4)、电泳仪(DYY-8B)。

1.2 耐水性能检测

采用木材纹理纵横交错铺装方式压制三层胶合板,热压工艺参数为:热压压力为 0.90~1.10MPa,热压温度为 135.0℃,热压时间为 5.0 min,施胶量为 300.0~350.0 g·m⁻²(胶粘剂固含量约为 18.0%~18.5%),该条件下所制备的胶合板压缩率不高于 9.0%。

胶合试件的锯割、处理方法按照 GB/T 9846.1~9846.8-2004 胶合板中 II 类胶合板要求进行,即将试件放入(63.0±3.0)℃的热水中浸渍 3.0 h,浸渍试件时应将试件全部浸入热水中,取出后在室温下冷却 10.0 min,然后经微机电子万能力学试验机

进行耐水胶合强度测试,每个样测 18 个数据取平均值。胶合试件示意图见图 1,胶合面积为 25.0×25.0 mm²。

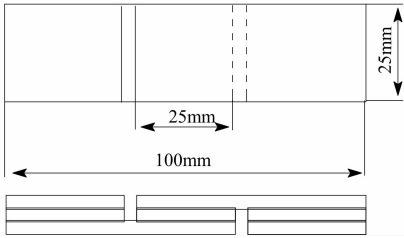


图 1 胶合试件示意图

Fig. 1 Schematic diagram of plywood sample

1.3 粘度检测

将被测胶粘剂置于直径不小于 70 mm 的特制高脚杯中,恒温(25℃)条件下检测胶粘剂表观粘度,平均测量 3 次取平均值。

1.4 方法

1.4.1 豆粉预处理 将 26 份脱脂豆粉溶于 120 份水中,30.0℃下搅拌均匀,调节浆液 pH 值为 5.0,加入 0.50% SDS(wt%,基于脱脂豆粉质量),处理 4.0 h。表面活性剂对豆蛋白有变性作用,SDS 的疏水性基团可与蛋白质分子链上的疏水性基团相结合,使其内部疏水端转而向外,从而增加其疏水性,改性后的蛋白质分子三、四级结构得到充分伸展^[4]。

1.4.2 pH 值对胶粘剂耐水性能及粘度影响 将上述预处理后豆粉浆液的 pH 值分别调节为 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0 和 13.0(用 12.0wt% HCl 或 40.0wt% NaOH 调节),反应温度设定为 30.0℃,戊二醛添加量为 0.80%(wt%,基于脱脂豆粉质量,下同)。市售戊二醛浓度为 50.0%,稀释至 10.0%使用。反应 1.0 h,研究 pH 值对改性胶粘剂耐水性能的影响,同时检测不同酸碱条件改性胶粘剂的表现粘度。

1.4.3 戊二醛(GA)用量对胶粘剂耐水性能及粘度影响 基于 1.4.2 中选定的较好的 pH 值,戊二醛添加量分别为 0、0.20%、0.35%、0.50%、0.65%、0.80%、0.95% 和 1.10%,反应温度和时间分别为 30.0℃和 1.0 h,探索不同戊二醛用量对耐水性能提高和粘度的影响。

1.4.4 反应时间对胶粘剂耐水性能及粘度影响 pH 值为 1.4.2 中确定的较好值,戊二醛添加量选取 1.4.3 中较适用量,反应时间分别设定为 0.5、1.0、

1.5 和 2.0 h,研究不同反应时间对耐水性能提高和粘度的影响。

1.4.5 贮存时间对改性胶粘剂耐水胶合性能及粘度影响 为满足工业生产的需要,将最终改性胶粘剂密封放置 6.0 h,每隔 1.0 h 对胶粘剂粘度进行检测,观察贮存时间对其粘度的影响;然后对其进行机械搅拌,比较搅拌前后粘度的变化;同时制作胶合试件进行耐水胶合性能检测,探讨贮存时间对耐水性能的影响。

1.4.6 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 将不同戊二醛用量改性的胶粘剂经低温冷冻干燥,制成粉末状,采用溴化钾 (KBr) 压片法进行 FT-IR 谱图分析,分辨率设置为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 40 次。

1.4.7 十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺电泳 (SDS-PAGE) 采用 Laemmli^[11] 的方法对不同戊二醛用量改性的胶粘剂做电泳分析,并结合 1.4.6 FT-IR 谱图结果分析改性胶粘剂耐水性能增强机理。

2 结果与分析

2.1 pH 值对胶粘剂耐水性能及粘度的影响

图 2 显示,经 SDS 处理过的 SF 在酸性反应条件下不利于制备耐水性的胶粘剂。随反应环境 pH 值的增加耐水胶合强度呈现递增趋势,并在 pH 大于 9.0 以后有显著增加,当 pH 值为 12.0 时达到最高值。在比较温和的 pH 10.0 ~ 11.0 条件下,耐水胶合强度可以达到 0.50 MPa 以上。尽管不能满足 GB/T 9846-2004 胶合板中对 II 类胶合板强度的要求,但与传统豆胶相比已经有了很大提高。pH 在 12.0 以后继续增加则对胶合强度影响不大,并有下降趋势,但仍高于酸性和弱碱性条件下的强度值。

从 pH 对胶粘剂粘度影响趋势 (图 3) 上看,碱性条件下胶粘剂的表观粘度随 pH 值的提高而增

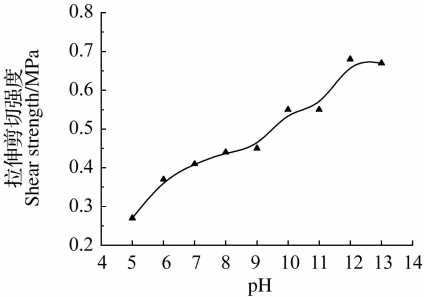


图 2 pH 值对胶粘剂耐水性能影响

Fig. 2 Influence of pH on the water resistance of SF adhesive

大,并在 pH 值大于 11.0 之后粘度迅速上升。当达到胶合强度较好的 pH 值时 (12.0),粘度提高到 $96 \times 10^3\text{ cP}$,但仍可适于工厂辊涂施胶操作;pH 值为 13.0 时粘度增长到 $143 \times 10^3\text{ cP}$,胶粘剂流动性大大减弱。粘度过高会导致施胶不均、润湿性能下降以及机械粘附作用减弱等问题,进而会影响到胶粘剂的胶合强度。这也可能是导致图 2 中 pH 值为 13.0 时胶合强度下降的原因之一。综上所述,pH 值选取 12.0 对耐水性能提高和应用有利。

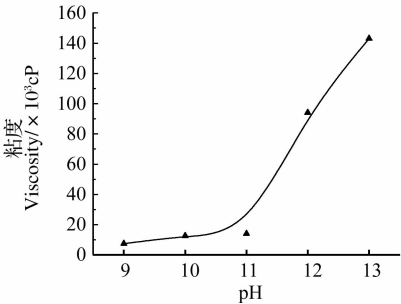


图 3 pH 值对胶粘剂粘度影响

Fig. 3 Influence of pH on the viscosity of SF adhesive

2.2 戊二醛 (GA) 用量对胶粘剂耐水性能及粘度的影响

图 4 可以看出,随着 GA 添加量的增加耐水胶合强度有逐渐上升的趋势。当用量为 0.80wt% 时,耐水性能最佳,强度可达 0.68 MPa,戊二醛用量继续增加则耐水性能有下降趋势。

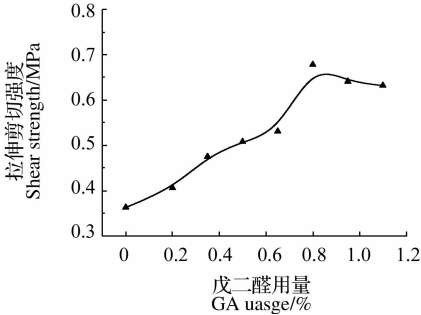


图 4 戊二醛用量对胶粘剂耐水性能影响

Fig. 4 Influence of GA usage on the water resistance of SF adhesive

图 5 显示,粘度随 GA 用量的改变发生明显变化,在用量为 0.65wt% 之前,粘度上升较缓慢;当用量在 0.65 ~ 0.95wt% 之间时,粘度迅速增加;当 GA 添加量为 1.10wt% 时,粘度太大而无法测量。粘度过大会使涂胶困难、施胶不均,因而会减弱胶粘剂耐水胶合性能,如图 4 中用量为 0.95wt% 和 1.10wt%。添加量为 0.80wt% 时耐水性能最佳,此时粘度为 96

$\times 10^3$ cP,该粘度适合胶合板施胶操作。

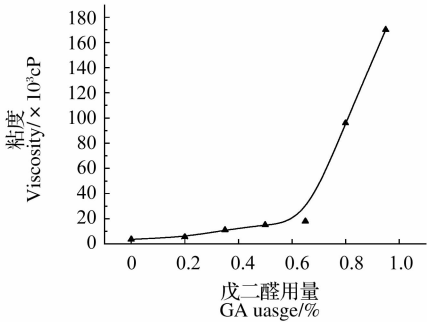


图5 戊二醛用量对胶粘剂粘度影响

Fig.5 Influence of GA usage on the viscosity of SF adhesive

2.3 反应时间对胶粘剂耐水性能及粘度影响分析

耐水胶合强度随反应时间的变化如图6所示,强度最大值出现在反应时间为1.0 h处(0.68 MPa),过短或过长的反应时间对胶粘剂耐水性的提高并未有显著效果,反而会有所下降,但耐水胶合强度都高于0.60 MPa。从反应时间对胶粘剂粘度的影响趋势上看,可能是由于反应时间的延长(大于1.0 h),胶粘剂粘度的迅速增大导致施胶不均等因素而使得胶粘剂耐水胶合性能的下降,如图7所示。

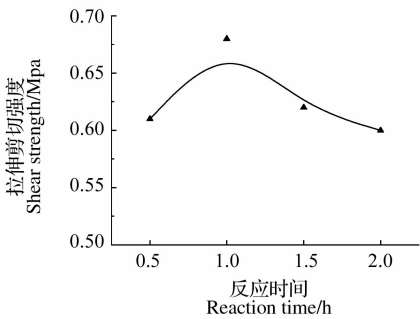


图6 反应时间对胶粘剂耐水性能影响

Fig.6 Influence of reaction time on the water resistance of SF adhesive

2.4 贮存时间对改性胶粘剂粘度及耐水性能影响

为满足工业生产要求,胶粘剂应具有适当的粘度,粘度过低会透胶而导致局部缺胶,而粘度过高则会出现湿性能下降、施胶不均等缺陷,二者都会影响胶粘剂胶合性能的提高。随着改性胶粘剂贮存时间的延长,胶粘剂的粘度有逐渐上升的趋势(图8)。胶粘剂制备完成后放置3 h则粘度几乎增加一倍。对不同贮存时间的胶粘剂进行机械搅拌处理,观察剪切前后其表观粘度的变化(图8)。经过机械搅拌

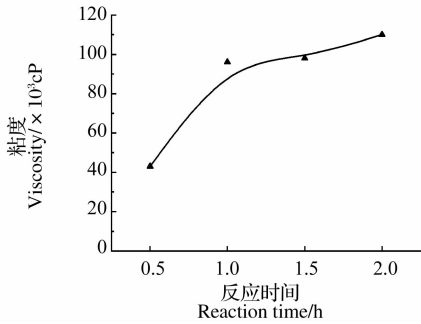


图7 反应时间对胶粘剂粘度影响

Fig.7 Influence of reaction time on the viscosity of SF adhesive

处理后的粘度明显下降,放置3 h后经剪切作用粘度降为 120×10^3 cP(剪切前为 186×10^3 cP),改性大豆胶粘剂呈现出显著的剪切变稀现象。

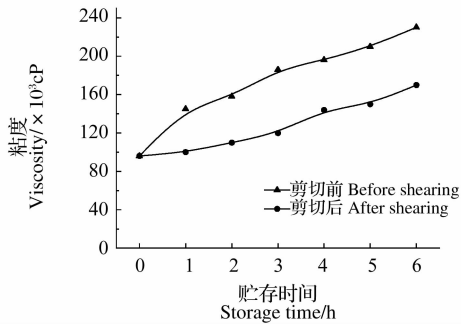


图8 剪切作用在贮存时间内对胶粘剂粘度影响

Fig.8 Influence of shearing process on the viscosity of SF adhesive within storage time

贮存时间对耐水性能胶合强度没有显著影响(图9),随贮存时间延长强度略有下降,但都保持在0.65 MPa以上,这说明该改性胶粘剂对时间具有较好的稳定性。

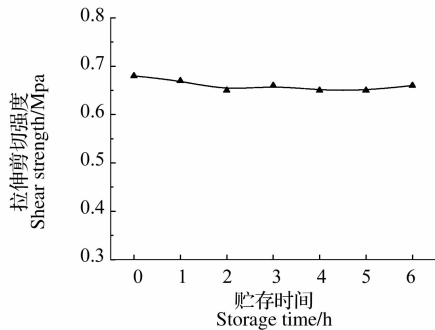


图9 贮存时间对胶粘剂耐水性能影响

Fig.9 Influence of storage time on the water resistance of SF adhesive

2.5 电泳(SDS-PAGE)分析

从图10中的SDS-PAGE电泳图谱可以看出,随

着戊二醛添加量逐渐的增加,GA-SF 的相对分子量有缓慢增加趋势。由于样品缓冲液中含有巯基乙醇和 SDS,表明该聚合物分子量增大并非由二硫键和氢键结合而成,而是分子间形成了共价键。戊二醛是蛋白质较好的交联剂,与对照相比,0.8wt% GA 改性 GA-SF 相对分子量有一定程度的增加,说明该改性条件下已变性的蛋白质分子间产生了部分化学交联。

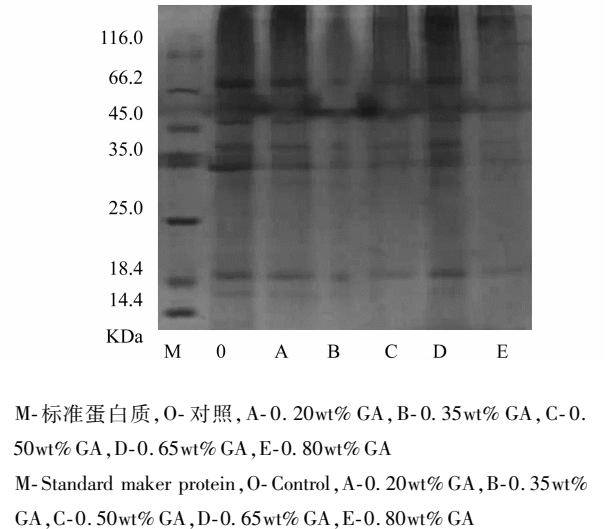


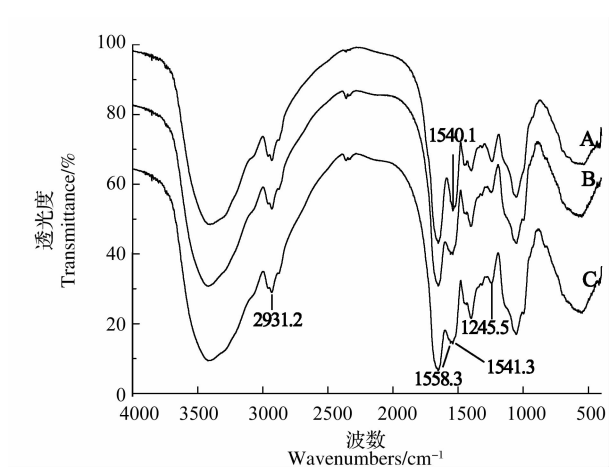
图 10 十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺电泳图谱
Fig. 10 SDS-PAGE analysis for SF-GA samples

2.6 红外谱图 (FT-IR) 分析

图 11 为不同戊二醛添加量改性豆粉胶粘剂 FT-IR 谱图。酰胺 II 带 $[(1\ 540.0 \pm 2)\text{cm}^{-1}]$ 主要是 N-H 弯曲振动^[11],与谱图 A 相比,谱图 B 和 C 中 N-H 特征峰强度有所减少,而在 $(1\ 558.0 \pm 2)\text{cm}^{-1}$ 处出现吡啶环和杂芳环骨架伸缩振动,这是蛋白质中伯胺基与戊二醛发生化学反应生成了环状吡啶结构;酰胺 III 带 $[(1\ 245.0 \pm 2)\text{cm}^{-1}]$ 主要是游离态 C-N 伸缩振动^[11-12],谱图 A、B 和 C 三者相比较,该特征峰强度逐渐降低,这可能由于 C 生成更多环状结构所致。

2.7 耐水性能增强机理分析

根据 SDS-PAGE 和 FT-IR 分析,耐水性能提高的原因可归纳为以下几点:(1)蛋白质经 SDS 变性后,球蛋白分子展开形成松散结构,内部疏水端转而向外,从而增加其疏水性;(2)蛋白质分子间交联形成化学键结合,改性胶粘剂内聚力增加;(3)蛋白质中伯胺基与戊二醛反应生成耐水解环状吡啶结构,亲水性大大减弱;(4)戊二醛在 pH 值大于 10.0 条件下自聚可能性较大^[9]。该阶段 pH 值等



A-对照,B-0.50wt% GA,C-0.80 wt% GA
A- Control,B-0.50wt% GA,C-0.80 wt% GA

图 11 不同戊二醛用量改性豆粉胶粘剂红外光谱
Fig. 11 FT-IR analysis for SF-GA samples
modified by GA dosage

于 12.0,戊二醛部分自聚形成链状聚合产物,与蛋白质和碳水化合物之间形成物理交联,聚合产物上的醛基亦可在热压过程中与木材中极性基团形成氢键及化学结合;(5)碳水化合物分子上大的极性基团与木材上被活化的羟基等基团之间形成牢固的氢键结合。

3 结论

大豆基胶粘剂胶合主要依靠胶粘剂中极性基团,如氨基、羟基等与木材中羟基等极性基团之间以氢键、范德华力等次价键作用力相结合,氢键在有水存在的情况下会被解离而失去强度。通过研究发现,戊二醛对大豆胶粘剂耐水性能提高有显著的效果。较优改性参数为:pH 值 12.0,戊二醛添加量为 0.80wt%,反应时间和反应温度分别为 1.0 h 和 30.0℃,该工艺条件下制备的改性胶粘剂压制的板材经 63℃ 热水浸渍 3.0 h,剪切强度可达到 0.68 MPa。

我国胶合板检测标准 GB/T 9846-2004 胶合板中 II 类板与 III 类板(胶合性能试件检测不经过水浸处理,仅供干燥条件下使用)测试条件相差悬殊,利用脱脂豆粉制备的胶粘剂尽管基本符合 II 类防潮胶合板要求,但是在耐水性能上取得了很大程度的改善,为今后进一步开发高性能大豆胶粘剂奠定了良好基础。

的抗氧化能力和抗活性氧能力,可以抑制血浆脂质过氧化发生,保护红细胞膜系统免受损伤,抑制红细胞溶血。可以认为大豆皂甙抗氧化的机理可能主要是通过清除活性氧自由基,从而抑制活性氧所致脂质过氧化发生,保护血浆脂质成分及红细胞膜膜系统免受损伤。研究结果对开发以大豆皂甙为原料的抗氧化功能食品有一定的参考价值。

参考文献

[1] Konoshima T. Anti-tumor-promoting activities or triterpenoid glycosides;cancer chemoprevention by saponins[J]. Advances in Experimental Medicine and Biology,1996,404:87-100.

[2] Rodrigues H G, Diniz Y S, Faine L A, et al. Antioxidant effect of saponin:potential action of a soybean flavonoid on glucose tolerance and risk factors for atherosclerosis[J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition,2005,56(2):79-85.

[3] Yoshikoshi M, Yoshiki Y, Okubo K, et al. Prevention of hydrogen peroxide damage by soybean saponins to mouse fibroblasts[J]. Planta Medica,1996,62(3):252-255.

(上接第1066页)

参考文献

[1] 张亚慧,于文吉. 大豆蛋白胶粘剂在木材工业中的研究与应用[J]. 高分子材料与工程,2008,24(5):20-27. (Zhang Y H, Yu W J. Soybean adhesives application in the wood industry [J]. Polymer Materials Science and Engineering,2008,24(5):20-27.)

[2] 高强,李建章,张世峰. 木材工业用大豆蛋白胶粘剂研究与应用现状[J]. 大豆科学,2008,27(4):679-683. (Gao Q, Li J Z, Zhang S F. Progress in study and application of soy protein adhesives for wood industry [J]. Soybean Science,2008,27(4):679-683.)

[3] Kumar R, Choudhary V, Mishra S, et al. Adhesives and plastics based on soy protein products [J]. Industrial Crops and Products, 2002,16(3):155-172.

[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 Chemist's Society,2000,77(7):705-708.

[5] Zhong Z K, Sun X S, Fang X H, et al. Adhesive strength of sodium dodecyl sulfate-modified soy protein to fiberboard [J]. Journal of Adhesive Science and Technology,2001,15(12):1417-1427.

[6] Zhong Z K, Sun X S, Wang D H, et al. Wet strength and water resistance of modified soy protein adhesive and effects of dying treat-

[4] Hayashi K, Hayashi H, Hiraoka N, et al. Inhibitory activity of soyasaponin II on virus replication *in vitro* [J]. Planta Medica,1997,63(2):102-105.

[5] Kinjo J, Imagire M, Udayama M, et al. Structure-hepatoprotective relationships study of soyasaponins I-IV having soyasapogenol B as aglycone [J]. Planta Medica,1998,64(3):233-236.

[6] 唐瑛. 藤茶总黄酮的体外抗氧化作用研究[J]. 中国药师,2006,9(8):716-718. (Tang Y. Antioxidative effect of total flavonoids from *Ampelopsis Grossedentata* (AGTF) *in vitro* [J]. China Pharmacist,2006,9(8):716-718.)

[7] 李俊丽,王运强,向长萍. 南瓜水溶性多糖的体外抗氧化作用[J]. 华中农业大学学报,2007,26(2):256-259. (Li J L, Wang Y Q, Xiang C P. The anti-oxidative effect of pumpkin polysaccharide *in vitro* [J]. Journal of Huazhong Agricultural University,2007,26(2):256-259.)

[8] Fernando D, Etelvino J H. Aminoacetone induced iron-mediated oxidative damage to isolated rat liver mitochondria [J]. Archives of Biochemistry and Biophysics,2004,430:284-289.

[9] Nordberg J, Arner E S. Reactive oxygen species, antioxidants, and the mammalian thioredoxin system [J]. Free Radical Biology & Medicine,2001,31:1287-1312.

ment [J]. Journal of Polymers and the Environment,2003,11(4):137-144.

[7] Li X, Li Y H, Zhong Z K, et al. Mechanical and water soaking properties of medium density fiberboard with wood fiber and soybean protein adhesive [J]. Bioresource Technology, 2009,100(14):3556-3562.

[8] Matsuda S, Iwata H, Se N, et al. Bioadhesion of gelatin films crosslinked with glutaraldehyde [J]. Journal of Biomedical Materials Research,1999,45(1):20-27.

[9] Park S K, Bae D H, Rhee C. Soy protein biopolymers cross-linked with glutaraldehyde [J]. Journal of the American Oil Chemist's Society,2000,77(8):879-884.

[10] Wang Y, Mo X Q, Sun X S, et al. Soy Protein adhesive enhanced by glutaraldehyde crosslink [J]. Journal of Applied Polymer Science,2007,104(1):130-136.

[11] Laemmli U K. Cleavage of structural protein during the assembly of the head of bacteriophage T₄ [J]. Nature,1970,227:680-685.

[12] 孟令芝,龚淑玲,何永炳. 有机波谱分析[M]. 武汉:武汉大学出版社,2003. (Meng L Z, Gong S L, He Y B. Organic spectral analysis[M]. Wuhan:Wuhan University Press,2003.)

[13] 李临生,张淑娟. 戊二醛与蛋白质反应的影响因素和反应机理[J]. 中国皮革,1997,26(12):8-12. (Li L S, Zhang S J. Influence factors on reactions of glutaraldehyde with protein and the reaction mechanism[J]. China Leather,1997,26(12):8-12.)