

国内大豆胶粘剂的改性研究进展

雷文

(南京林业大学 理学院, 江苏 南京 210037)

摘要:大豆胶粘剂是一种绿色环保胶粘剂,在人造板领域具有很大的应用潜力。为改善大豆胶黏剂的耐水胶合性能及防腐性能,人们进行了大量的改性研究,其中耐水胶合性能的改性研究较多,包括物理改性、尿素改性、酸碱盐改性、接枝共聚、共混改性、有机试剂改性、晶须、纳米改性等。该文对目前国内有关大豆胶粘剂的改性研究进展进行了综述。

关键词:大豆分离蛋白;胶粘剂;改性

中图分类号:TQ432.7

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2011)02-0328-05

Domestic Research on Soybean Adhesives Modification

LEI Wen

(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: As a kind of environmental protection biomaterial, the adhesive prepared from soy protein isolate plays an important role in the area of particleboard. In order to improve its water-resistant bonding strength and corrosion-resistance, a variety of methods have been developed, among which, most are concentrated on the modification on the water-resistant bonding strength, including modifications by physical method, by different chemical agents, by co-polymerizing or blending as well as by whisker or nano particles. The recent development of the modification researches on this adhesive in China were summarized.

Key words: Soy protein isolate; Adhesive; Modification

利用大豆蛋白发展环境友好型胶粘剂具有来源丰富,可以降低刨花板行业的产品成本和对石化产业的依赖性^[1-2],且可避免有毒气体的散发等优点^[3]。但大豆胶粘剂也存在着一些不足,如耐水胶合强度较低、自身不防腐等,因而,对大豆胶粘剂进行改性十分必要,国内有关大豆胶粘剂的改性研究正处于方兴未艾阶段。为了更好地促进大豆胶粘剂的改性研究,该文对目前国内有关大豆胶粘剂的改性研究进展进行综述。

1 大豆基胶粘剂耐水胶合性能的改性

1.1 物理改性

利用加热、研磨、冷冻、高压、辐射、高频声波和融化等物理方法,可以对大豆蛋白(SPI)胶粘剂进行改性^[4],物理改性的主要原理是通过各种物理方法改变大豆蛋白的结构,从而影响大豆蛋白胶的耐水胶合性能。但尽管这样,基于大豆基胶粘剂物理改性的研究报道目前并不多。

1.2 表面活性剂改性

采用表面活性剂处理 SPI,能够改变其结构,增加蛋白中多肽链的舒展,使其中疏水基团外露,有利于改善胶粘剂的耐水胶合强度。这种方法操作简单,效果较明显,既可单独使用,也可与其它改性方法结合使用,因此,表面活性剂在大豆胶粘剂改性方面的研究较多。

杨光等^[5]采用不同浓度十二烷基硫酸钠(SDS)改性 SPI,发现 SDS 可提高蛋白胶的粘接性能,降低其反应焓变;各因素对粘接强度的影响依次为:SPI 含量 > SDS 浓度 > 反应时间 > 反应温度;SDS 改性 SPI 的最佳工艺为:SDS 浓度 2.5%,SPI 含量 10%,反应温度 60℃,反应时间 3h,此条件下得到的蛋白胶的胶合强度为 80.51 N·cm⁻²。李永辉等^[6]研究 SDS 溶液对 SPI 胶热性能、流变性能及粘接性能的影响,发现增加 SDS 浓度将使胶粘剂的变性温度及变性焓降低,但表观粘度增大。SDS 改性显著提高了 SPI 胶在木片胶合中的粘接性能、耐候性能和耐水性能,当 SDS 浓度为 1.0% 时,其性能最佳。雷文

收稿日期:2011-01-23

第一作者简介:雷文(1967-),男,博士,副教授,主要从事生物质复合材料和胶粘剂的研究。E-mail:leiwen67@163.com。

等^[7]采用表面活性剂 θ 改性 SPI 制备胶粘剂,研究了配方及热压温度对大豆胶胶合性能的影响,利用示差扫描量热技术和红外光谱技术分别分析了大豆胶的热性能和结构变化。发现当 SPI/水(质量比)为 1/10、 θ 的添加量为 SPI 的 0.5% (wt)、热压温度为 160℃ 时,胶粘剂胶合强度最佳;大豆胶胶合过程中主要的热反应在 160℃ 以下完成;经 θ 处理后,胶粘剂结构中的 O-H 和 N-H 键减少,耐水胶合强度明显改善。

1.3 尿素改性

尿素结构上具有氧原子和氢原子,可以和蛋白质多肽链上的羟基相互作用,使蛋白质分子内氢键断裂,破坏蛋白质的二级结构,使蛋白质聚合体展开,增强大豆蛋白胶的耐水胶合性能,但尿素浓度不宜过高,否则将减少蛋白质的二级结构,导致胶粘剂的剪切强度下降。

张忠慧等^[8]研究了尿素变性对大豆胶粘接强度及蛋白分子结构的影响。结果表明,尿素浓度过度增加,蛋白质分子展开的程度过大,反而对粘接强度有不利的影响。在对榉木进行粘接时,1 mol · L⁻¹ 尿素变性获得的粘接强度最大。袁超等^[9]研究了尿素改性 SPI 粘接单面涂布白板纸的最佳工艺条件:尿素浓度 3 mol · L⁻¹、SPI 含量 10%、反应温度 40℃、反应时间 5 h,测得粘接强度为 69.5125 N · cm⁻²。正交试验结果表明:尿素浓度对 SPI 胶的粘接强度影响最大,其它依次是 SPI 含量、反应温度、反应时间,尿素改性后豆胶的粘接强度有所提高。隋宁等^[10]研究了超声波辅助尿素改性大豆蛋白粘接单面涂布白板纸的最佳工艺。单因素试验和正交试验结果表明:处理温度对改性大豆蛋白胶的胶粘强度影响最大,超声处理时间影响较小。最佳工艺条件:加热起始温度 60℃、尿素浓度 5 mol · L⁻¹、蛋白质质量分数 14%、处理时间 3 h、超声处理时间 20 min,测得其胶粘强度为 0.78513 MPa。

1.4 酸、碱、盐改性

采用酸、碱、盐改性,可以增加蛋白质分子之间的静电斥力,使之更易分散,大豆球蛋白解聚,使其中的极性、非极性基团充分暴露,提高其溶解度、改善起泡性。

邸明伟等^[11]利用 NaOH 改性 SPI 制备胶粘剂,结果表明,NaOH 破坏了蛋白质的空间结构,极性基团的暴露使得胶接强度提高。刘玉环等^[12]采用二次回归正交试验,研究了由碱、脲等组成的复合变性剂对大豆球蛋白变性效果的影响;研究了液比、尿素、烧碱、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。结果表明,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。班玉凤等^[13]对大豆蛋白与氢氧化钙复合制

备的大豆胶进行了研究,通过正交试验优化出最佳配方为:SPI 与水质量比 1:8, SPI 与氢氧化钙质量比 3:1, 粘度改良剂乙醇与 SPI 质量比 1:10。利用此条件制得的大豆胶粘接胡桃木,样品经 3 个浸泡干燥循环后其剪切强度由未浸泡前的 80 MPa 降至 72.8 MPa,仅下降了 9%。张世锋等^[14]发明一种改性大豆蛋白胶及其制备方法,步骤是:先将脱脂豆粉加入水中制备成豆粉粘液,然后加入适量的碱液进行变性,再加入交联剂,搅拌均匀,制得改性豆粉粘液,最后再加入引发剂,搅拌均匀。栾建美等^[15]采用尿素和磷酸化试剂共同对 SPI 进行改性,研究了多聚磷酸钠(STP)浓度对 SPI 胶的粘接强度、耐水性和二级结构的影响。结果表明,STP 浓度越大,体系粘度越高;STP 能够提高胶粘剂的粘接强度和耐水性;经磷酸化试剂改性后, SPI 的二级结构中无规卷曲含量将显著增加。黄卫宁^[16]将尿素分散在水中,混合制成尿素溶液,然后加入 SPI,在常温下搅拌,再加入 STP,继续在常温下搅拌反应制备液态大豆蛋白胶粘剂。采用类似配方,再经喷雾干燥处理,还可以制备以 SPI 为基料的粉末生物胶粘剂^[17]。林巧佳等^[18]将脱脂豆粉与水混合均匀,在一定温度下加入酸,再加入金属氯化物(盐)反应一段时间,最后加入碱,反应一段时间即成胶粘剂。该大豆胶耐水胶合强度与脲醛树脂胶相当,用其压制成的杨木胶合板试件在 63 ± 3℃ 的热水浸渍 3 h,胶合强度 ≥ 0.7 MPa,经沸水煮 12 h 也不开胶,该胶经喷雾干燥或冷冻干燥可制成粉剂。张军涛等^[19]运用 Brabender 粘度仪研究改性大豆胶制备过程中的粘度变化,并研究了它们的粘合性。发现制备过程中, SPI 胶的起始粘度随 NaOH 浓度的增加由 90 BU 增加到 550 BU,而尿素、三聚磷酸钠、Na₃PO₄ 对其影响较小;100 g SPI 中加入 0.7 g NaOH 时,胶粘剂的 T 剥离强度为 140.8 g · cm⁻¹,比未改性 SPI 胶增加了 61.8%。

1.5 接枝共聚、共混改性

大豆蛋白多肽链上含有氨基、羟基等亲核基团,通过接枝,可使这些侧基与有关试剂中亲电基团(羰基)相互反应,使得蛋白质分子间的相互作用力下降,多肽链得以充分伸展,可得到粘度高且不易凝胶化的蛋白胶,同时可使蛋白质分子中疏水基团外翻,耐水性提高。接枝后,若再和其它低聚物或树脂进行共聚或共混,则可进一步增强大豆胶的耐水胶合性能。

孙金枝^[20]将 SPI 和尿素溶液在抽浴中进行预处理,然后加入一定浓度的过硫酸钾和亚硫酸钠溶液,一段时间后再加入甲基丙烯酸甲缩水甘油酯(GMA)进行反应制备胶粘剂。该方法反应时间短,胶粘剂耐水性好,粘接强度也有很大的提高。唐蔚

波等^[21]利用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿素溶液变性 SPI, 以 GMA 为接枝单体, 过硫酸铵-亚硫酸氢钠 (APS- NaHSO_3) 氧化还原体系为引发体系, 通过自由基聚合合成接枝改性大豆蛋白胶, 提高了胶粘剂的耐水性, 最佳的反应条件为: SPI 4 g、GMA 3.39 g、 NaHSO_3 0.2 g、APS 0.44 g, 反应时间 3 h, 反应温度 70°C ; 红外光谱分析证明了接枝成功。贺宏彬等^[22-23]以尿素和亚硫酸钠改性 SPI, 并与醋酸乙烯酯 (VAc) 等复合单体在 APS 引发下进行接枝共聚, 合成了性能较好的 VAc/SPI 接枝共聚乳液胶粘剂, 且原料成本有所降低。贺宏彬等^[24]还在此基础上, 通过金属盐、三聚氰胺树脂 (MF)、异氰酸酯 (PAPI)、偶联剂与乳液共混, 研究了不同改性剂对乳液胶粘剂性能的影响。金属盐、MF 与 PAPI 均可改善大豆蛋白乳液胶粘剂的粘接强度与耐水性, 其中以金属铝盐、锌盐与 PAPI 改性的效果较为显著。张军涛等^[25]采用脲处理脱脂豆粉悬浮液后, 以 APS- NaHSO_3 体系为引发体系, 通过自由基聚合, 采用 BMA 接枝共聚, 研究了反应条件对接枝共聚改性脱脂豆粉胶粘剂的 T 剥离强度和耐水性的影响, 得出较佳工艺条件时的质量比为 $\text{BMA/SPI} = 50\%$, $\text{APS/BMA} = 0.6\%$, $\text{NaHSO}_3/\text{APS} = 1/1.5$, 接枝时间 3 h, 接枝温度 80°C 。此条件下的 T 剥离强度为 $130.6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 约为最小值的 2 倍, 耐水性为 50.55%。雷文等^[26]采用改性剂处理 SPI 后, 用马来酸酐 (MA) 进行接枝改性, 再与苯乙烯 (St) 共聚制备胶粘剂, SPI、改性剂、MA 及 St 的用量均影响胶粘剂的耐水胶合强度, 当 1 mL St 中引发剂的量为 0.05 g 时, 胶粘剂的耐水胶合强度出现最大值 2.79 MPa。雷文等^[27]还采用经表面活性剂处理及 MA 接枝的 SPI 与环氧树脂 (EPR) 共混制备胶粘剂, 胶粘剂的耐水胶合性能也得到了明显改善; 红外光谱和热性能分析表明 SPI 和 EPR 之间发生了化学反应。童玲等^[28]用乙酸酐改性大豆胶, 红外光谱分析可知, 乙酸酐与大豆蛋白的游离氨基发生了交联反应, 提高了胶粘剂的耐水胶合强度, 但耐水胶合强度与酞化程度之间不成正相关。刘季善等^[29]将一定量 NaOH 与水、乙二醇混合, 加热至 70°C , 缓慢加入脱脂豆粕粉, 加热反应一段时间后, 分阶段加入甲醛、苯酚、氢氧化钠等试剂继续反应, 再冷却至 30°C 以下制备出一种成本低、抗水性好的新型木材胶粘剂。高振华等^[30]对在 90°C 和 9% (质量分数) NaOH 存在下降解大豆蛋白及其与乙二醛、脲醛 (UF) 树脂和 MF 树脂共混制得的复合胶粘剂进行表征, 结果表明, 降解使 SPI 的大分子肽链断裂, 高级结构破坏, 得到了分子量在 282~3 404 之间、适于制备木材胶粘剂的低粘度产物; 降解 SPI 能够与乙二醛、UF、MF 树脂等发生交联固化反应; 由降解 SPI 制备的各种复合胶满足

室内普通胶要求。赵科等^[31]对 SPI-聚乙烯醇、SPI-白乳胶复合胶粘剂进行了研究, 采用不同混合比例及添加其它助剂, 得到较好性能和可生物降解的复合胶粘剂, 为制造一次性植物纤维快餐盒打下了基础。王伟宏等^[32]利用石灰乳、NaOH 和硅酸钠等化学药剂按不同配比对豆粉进行改性制备豆胶; 将改性豆胶与酚醛树脂 (PF) 胶按 3:1 的比例混合应用, 在 150°C 、2.5 MPa 压力下压制 5 min, 得到的胶合板可以达到 I 类胶合板的强度要求。童玲等^[33]采用 SDS、脲、乙酸酐改性豆粉后, 与 PAPI 复合制备材胶粘剂的平均耐水胶合强度为 0.94 MPa, 达到 II 类胶水平。

1.6 有机试剂改性

李飞等^[34]以脱脂大豆粉为原料, 选用 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, 得出较佳合成工艺为 pH 值 12.0, GA 添加量 0.80% (wt) (基于脱脂豆粉质量), 反应时间 1.0 h, 反应温度 30.0°C , 耐水胶合强度可达 0.68 MPa。SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳图谱说明蛋白质分子间形成化学键交联, 红外光谱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。班玉凤等^[35]研究乙醇改性 SPI 对木材用豆胶的胶粘性能的影响。通过正交试验优化出最佳条件: 乙醇浓度 30%, 蛋白与水质量比 1:9、改性时间 45 min、改性温度 75°C 。将上述最佳条件下制得的豆胶施在胡桃木样品上, 经 3 个循环的 48 h 水浸泡和 48 h 空气干燥后剪切强度由未浸泡前的 81.6 降至 73.9 MPa, 仅下降了 9.4%, 乙醇改性后的豆胶的粘接强度和耐水性都有所提高。

1.7 晶须、纳米改性

周翠等^[36]研究了 KH560 改性的碳酸钙晶须对大豆胶粘接性和耐水性的影响, 结果表明: 当 KH560 用量为 4% (wt)、碳酸钙晶须用量为 2% (wt)、SPI 含量为 10% (wt) 时, 大豆胶的干剪切强度比未改性胶提高了 28.88%, 浸泡后剪切强度提高了 71.41%, 湿剪切强度提高了 76.68%, 变性温度与未改性 SPI 胶粘剂相比有所下降。黄卫宁等^[37]将 SPI 分散在水中配制成基料, 加入偶联剂和纳米 CaCO_3 , 分散均匀, 经超声波处理得生物胶粘剂, 再经喷雾干燥为粉末状纳米生物胶粘剂。该胶粘剂中, 纳米 CaCO_3 与 SPI 分子能均匀牢固地结合在一起, 大幅度地增强了大豆蛋白胶的胶粘特性, 且不会造成严重的环境污染, 有利于人们身体健康。张学军^[38]采用纳米 SiO_2 和纳米 CaCO_3 修饰 SPI, 明显增加了 SPI 胶粘剂的胶粘强度, 但应用纳米 CaCO_3 的效果不如纳米 SiO_2 , 偶联剂的引入不利于胶粘强度的继续增大, 钛酸酯偶联剂改性纳米

CaCO₃ 的最佳用量为 2.5%,反应时间为 1 h,反应温度约为 70℃;硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂ 的最佳用量为 1%,反应时间为 1 h,反应温度约为 70℃。

2 大豆胶粘剂防腐性能的改性

大豆胶粘剂的防腐性能差,抗微生物降解能力低,易发生霉变,储存周期短,不进行防腐改性,将严重制约其推广使用。

陈奶荣等^[39]通过对不同抗菌剂对大豆胶粘剂防腐性能影响的研究发现:硫酸铜对细菌有较好的抑制效果,但对真菌的抑制作用不理想;亚硝酸钠对细菌和真菌均有抑制效果,但用量较大,成本较高;山梨酸钾和氟化钙抑制真菌效果好,但抑制细菌效果差,且山梨酸钾的成本高于氟化钙;四硼酸钠抗细菌和真菌性能最好,其防腐性能稳定,成本最低,每吨仅增加 3.5 元,是最为理想的豆胶防腐剂;将硫酸铜与氟化钙以 1:1 质量配制成复合防腐剂,防腐效果与四硼酸钠相当,但成本较高。蒋启海^[40]通过优选环境友好型防腐剂、调节豆胶 pH 等手段,提高大豆胶粘剂的防腐性能,认定 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(BIT)是大豆胶粘剂比较理想的防腐剂,最佳加入量为 0.1%,但 BIT 对胶粘剂防腐性能还受其它因素显著影响,其中豆胶 pH 值、豆胶储存的环境温度对胶粘剂防腐能力影响最大。雷文等^[41]在大豆胶中使用 BIT 与均三嗪 2 种杀菌剂按质量比 1:1 复配的杀菌剂,胶粘剂室温储存 60 d 后外观无变化。

3 结束语

近年来,国内有关大豆胶粘剂的研究取得了一些成绩,但还存在着诸多的问题,大豆胶的研究还任重道远,国内相关部门及单位应进一步加大此类胶粘剂的研究与开发力度,尽快、更多地将其投入到实际生产中使用。

参考文献

- [1] Pan Z L, Cathcart A, Wang D H. Thermal and chemical treatments to improve adhesive property of rice bran [J]. *Industrial Crops and Products*, 2005, 22: 233-240.
- [2] Kumar R, Choudhary V, Mishra S, et al. Adhesives and plastics based on soy protein products[J]. *Industrial Crops and Products*, 2002, 16: 155-172.
- [3] Mo X Q, Cheng E Z, Wang D H, et al. Physical properties of medium-density wheat straw particle board using different adhesives [J]. *Industrial Crops and Products*, 2003, 18: 47-53.
- [4] 洪一前, 李永辉, 盛奎川. 基于大豆蛋白改性的环境友好型胶粘剂的研究进展[J]. *粮油加工*, 2007, 3: 83-85. (Hong Y Q, Li Y H, Sheng K C. Research development of environment friendly adhesive based on modified soy protein isolate[J]. *Cereals and Oils Processing*, 2007, 3: 83-85.)
- [5] 杨光, 耿玮蔚, 杨波, 等. 蛋白改性胶用作纸板胶粘剂的性能研究[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(10): 5338-5340, 5362. (Yang G, Geng W W, Sheng K C, et al. Study on adhesive properties of modified soybean protein used as paperboard adhesive[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(10): 5338-5340, 5362.)
- [6] 李永辉, 方坤, 盛奎川. SDS 改性大豆分离蛋白胶粘剂的性能研究[J]. *粮油加工*, 2007(8): 90-93. (Li Y H, Fang K, Sheng K C. Studies on the properties of SDS modified adhesive prepared from soy protein isolate [J]. *Cereals and Oils Processing*, 2007(8): 90-93.)
- [7] 雷文, 杨涛, 景露, 等. 利用大豆分离蛋白制备胶粘剂[J]. *大豆科学*, 2009, 28(4): 715-718. (Lei W, Yang T, Jing L, et al. Preparation of adhesives from soy protein isolate [J]. *Soybean Science*, 2009, 28(4): 715-718.)
- [8] 张忠慧, 孟小波, 孟祥瑞, 等. 尿素变性对大豆分离蛋白粘接强度和分子结构的影响[J]. *中国胶粘剂*, 2007, 16(12): 14-17. (Zhang Z H, Meng X B, Meng X R, et al. Effect of urea modification on adhesion strength and structure of soy protein isolates [J]. *China Adhesives*, 2007, 16(12): 14-17.)
- [9] 袁超, 杨光, 杨波, 等. 纸板用大豆蛋白胶粘剂的研究[J]. *大豆科学*, 2009, 28(4): 723-726. (Yuan C, Yang G, Yang B, et al. Processing technology of soybean proteins adhesion for duplex paper [J]. *Soybean Science*, 2009, 28(4): 723-726.)
- [10] 隋宁, 杨光, 杨波. 超声波对纸板用大豆蛋白胶粘剂性能的影响[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2010, 237(5): 115-119. (Sui N, Yang G, Yang B. Effects of ultrasound on the properties of modified soybean protein adhesives for duplex paper [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural science edition)*, 2010, 237(5): 115-119.)
- [11] 邸明伟, 刘杰, 张彦华, 等. 碱处理大豆蛋白胶粘剂的 2 级结构对胶接性能的影响[J]. *粘接*, 2010, 8: 42-45. (Di M W, Liu J, Zhang Y H, et al. Effect of secondary structure on adhesion properties of soybean protein adhesives modified with alkalis [J]. *Adhesion*, 2010, 8: 42-45.)
- [12] 刘玉环, 蒋启海, 罗爱香, 等. 大豆球蛋白变性剂等对豆胶粘度的影响[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.)
- [13] 班玉凤, 朱海峰, 徐铁军, 等. 大豆蛋白-氢氧化钙复合胶粘剂的研制[J]. *中国油脂*, 2008, 33(11): 54-56. (Ban Y F, Zhu H F, Xu T J, et al. Preparation of composite adhesion with soybean protein and calcium hydroxide [J]. *China Oils and Fats*, 2008, 33(11): 54-56.)
- [14] 张世锋, 李建章, 高强, 等. 一种改性大豆基胶粘剂及其制备方法[P]. CN200910092181.4. (Zhang S F, Li J Z, Gao Q, et al. Modified soybean-based adhesive and preparation method thereof [P]. Chinese patent, CN200910092181.4.)
- [15] 栾建美, 黄卫宁, 邹奇波. 基于尿素和 STP 控制修饰的大豆分离蛋白胶粘特性的研究[J]. *中国油脂*, 2006, 31(4): 24-29. (Luan J M, Huang W N, Zou Q B. Adhesive properties of soy protein isolate prepared by urea modification and phosphorylation [J]. *China Oils and Fats*, 2006, 31(4): 24-29.)
- [16] 黄卫宁. 一种以大豆分离蛋白为基料的液体生物胶粘剂及其生产方法[P]. 申请号 CN200510122795.4. (Huang W N. A liq-

- uid bio-adhesive based on soy protein isolate and its preparation method[P]. Chinese patent, CN200510122795.4.)
- [17] 黄卫宁, 栾建美. 一种以大豆分离蛋白为基料的粉末生物胶粘剂[P]. 申请号 CN200510122796.9. (Huang W N, Luan J M. A powdered bio-adhesive based on soy protein isolate and its preparation method[P]. Chinese patent, CN200510122796.9.)
- [18] 林巧佳, 陈奶荣. 一种用酸碱盐联合改性的大豆胶粘剂及其制备方法[P]. CN200810072142.3 (Lin Q J, Chen N R, A kind of soy-based adhesive unitedly modified by acid, base and salt and its preparation method[P]. Chinese patent, CN200810072142.3.)
- [19] 张军涛, 杨晓泉, 黄立新. 大豆蛋白胶粘剂制备过程中的粘度变化及其粘合性研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(7): 68-70. (Zhang J T, Yang X Q, Huang L X. Changes of viscosity during preparation of soy protein isolate adhesives and their adhesive properties[J]. China Oils and Fats, 2005, 30(7): 68-70.)
- [20] 孙金枝. 大豆蛋白胶粘剂的合成方法[P]. CN200810013093.6. (Sun J Z. Synthesized method of soy protein adhesive[P]. Chinese patent, CN200810013093.6.)
- [21] 唐蔚波, 周华, 周翠, 等. 接枝改性大豆蛋白胶粘剂的合成及性能研究[J]. 大豆科学, 2008, 27(6): 1032-1036. (Tang W B, Zhou H, Zhou C, et al. Synthesize and characterize of grafted soybean protein adhesives[J]. Soybean Science, 2008, 27(6): 1032-1036.)
- [22] 贺宏彬, 柴庆平, 王晓光. 大豆蛋白乳液胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(5): 15-19. (He H B, Chai Q P, Wang X G. Study on soy protein emulsion adhesive[J]. China Adhesives, 2008, 17(5): 15-19.)
- [23] 贺宏彬, 王晓光, 宋阳, 等. 醋酸乙烯酯-大豆蛋白接枝共聚乳液胶粘剂的研制[J]. 化学与粘合, 2007, 29(2): 146-150. (He H B, Wang X G, Song Y, et al. Synthesis of emulsion adhesive by vinyl acetate-soy protein grafting copolymerization[J]. Chemistry and Adhesion, 2007, 29(2): 146-150.)
- [24] 贺宏彬, 柴庆平, 王晓光. 大豆蛋白乳液胶粘剂改性的研究[J]. 大豆科学, 2008, 27(5): 891-894. (He H B, Chai Q P, Wang X G. Modification of soy protein emulsion adhesive[J]. Soybean Science, 2008, 27(5): 891-894.)
- [25] 张军涛, 杨晓泉, 黄立新. 接枝共聚改性脱脂豆粕胶粘剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(6): 18-21. (Zhang J T, Yang X Q, Huang L X. Study on graft copolymerization of defatted soya meal adhesives[J]. China Adhesives, 2005, 14(6): 18-21.)
- [26] 雷文, 杨涛, 徐金保, 等. 共聚改性大豆蛋白制备胶粘剂的研究[J]. 大豆科学, 2010, 29(2): 299-301, 305. (Lei W, Yang T, Xu J B, et al. Preparation of bio-adhesive based on soybean via copolymerization method[J]. Soybean Science, 2010, 29(2): 299-301, 305.)
- [27] 雷文, 杨涛, 王考将, 等. 环氧树脂改性大豆基木材胶粘剂的制备与表征[J]. 大豆科学, 2010, 29(1): 118-120. (Lei W, Yang T, Wang K J, et al. Preparation and characterization of bio-adhesive by modifying soy protein isolate with epoxy resin[J]. Soybean Science, 2010, 29(1): 118-120.)
- [28] 童玲, 林金春, 魏起华, 等. 乙酸酐对大豆基木材胶粘剂的改性研究[J]. 福建林业科技, 2008, 35(4): 37-40. (Tong L, Lin J C, Wei Q H, et al. Modification of acetic anhydride on soy-based wood adhesive properties[J]. Journal of Fujian Forestry Science and Technology, 2008, 35(4): 37-40.)
- [29] 刘季善, 张健, 高建勇, 等. 一种抗水性大豆基木材胶粘剂的制备方法[P]. CN200810238786.5. (Liu J S, Zhang J, Gao J Y, et al. Preparation of water resistance soybean based timber adhesive [P]. Chinese patent, CN200810238786.5.)
- [30] 高振华, 顾峰. 利用强碱性降解大豆蛋白制备木材胶粘剂及其表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(11): 126-129. (Gao Z H, Gu H. Preparation and characterization of wood adhesives with strong alkali-degraded soybean proteins[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(11): 126-129.)
- [31] 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): 15-18. (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): 15-18.)
- [32] 王伟宏, 徐国良. 豆胶/PF的混合应用[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.)
- [33] 童玲, 林巧佳, 翁显英, 等. 用大豆制备环保型木材胶粘剂的研究[J]. 中国生态农业学报, 2008, 16(4): 957-962. (Tong L, Lin Q J, Weng X Y, et al. Environment-friendly wood adhesive preparation from soy[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2008, 16(4): 957-962.)
- [34] 李飞, 李晓平, 翁向丽, 等. 戊二醛改性提高大豆胶粘剂耐水性能[J]. 大豆科学, 2009, 28(6): 1062-1066, 1070. (Li F, Li X P, Weng X L, et al. Improve the water resistance of soy-based adhesive by using glutaraldehyde[J]. Soybean Science, 2009, 28(6): 1062-1066, 1070.)
- [35] 班玉凤, 沈国良, 宋菊玲, 等. 乙醇改性大豆蛋白制豆胶的研究[J]. 大豆科学, 2008, 27(6): 1045-1048. (Ban Y F, Shen G L, Song J L, et al. Adhesive properties of ethanol-modified soy proteins[J]. Soybean Science, 2008, 27(6): 1045-1048.)
- [36] 周翠, 白绘宇, 刘晓亚. 晶须与偶联剂改性大豆蛋白胶粘剂[J]. 大豆科学, 2009, 28(1): 130-135. (Zhou C, Bai H Y, Liu X Y. Modified SPI adhesives with whiskers and silane coupling agent[J]. Soybean Science, 2009, 28(1): 130-135.)
- [37] 黄卫宁, 张学军, 邹奇波, 等. 一种纳米大豆蛋白基粉末生物胶粘剂及其生产方法[P]. CN200610098302.2. (Huang W N, Zhang X J, Zou Q B, et al. Nanometer powdered soybean protein-base biological adhesive and its production process [P]. Chinese patent, CN200610098302.2.)
- [38] 张学军. 纳米材料对大豆蛋白生物胶粘剂的影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008. (Zhang X J. Studies on the effect of nano-materials on adhesive properties of soybean proteins as bioingredients[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.)
- [39] 陈奶荣, 赖玉春, 林巧佳. 不同防腐剂对大豆胶粘剂防腐性能的影响[J]. 福建林学院学报, 2009, 29(1): 53-56. (Chen N R, Lai Y C, Lin Q J. Influence of different preservative on antiseptic property of soy-based adhesives[J]. Journal of Fujian College of Forestry, 2009, 29(1): 53-56.)
- [40] 蒋启海. 大豆基木材胶粘剂防腐与耐水性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2007. (Jiang Q H. Study on the antiseptic capability and water resistance of soy based wood adhesive[D]. Nanchang: Nanchang University, 2007.)
- [41] 雷文, 雷蕾, 景露, 等. 一种防腐大豆蛋白胶粘剂的制作方法[P]. (Lei W, Lei L, Jing L, et al. Preparation method of a kind of corrosion-resistant soy protein adhesive [P]. Chinese patent, 201010550477.9)