

豆粕粉制备胶合板用生物质胶黏剂的研究

孙丰文<sup>1,2</sup>, 闵德秀<sup>3</sup>, 孙恩惠<sup>4</sup>, 董云丹<sup>1</sup>

(1. 南京林业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210037; 2. 泗阳杨木加工研究院, 江苏 泗阳 210083; 3. 山东新港企业集团, 山东 临沂 276037; 4. 江苏省农业科学院 农业资源与环境研究所/江苏省农业废弃物资源化工程技术研究中心, 江苏 南京 210014)

**摘要:**采用氢氧化钠和乙醇改性剂处理豆粕粉(SBM),用硫脲作交联剂,选用十二烷基硫酸钠(SDS)表面活性剂制备出具有较好耐水性性能的木材用胶黏剂。研究 pH、乙醇、硫脲及 SDS 用量对杨木胶合板耐水胶合强度的影响,并结合浴比(物料质量比)因素,探讨退粘剂(硫酸)对反应体系黏度和胶合强度的作用机理。借助扫描电子显微镜(SEM)分析手段阐明退粘剂对豆粕粉胶黏剂黏度及耐水性增强效应。结果表明:当 pH13、乙醇用量 15%、硫脲用量 7% 及 SDS 为 5%,浴比为 1:3.5(豆粕粉质量为基准)时,耐水胶合强度可达 0.98 MPa,当加入 0.5% 退粘剂后,黏度由 84 520 mPa·s 降低至 1 239 mPa·s,胶接强度增加 18.07%。SEM 结果发现豆粕粉胶黏剂固化断面胶接致密,有效改善了胶液黏度和耐水胶合性能。

**关键词:**豆粕粉(SBM);生物质胶黏剂;耐水胶合强度;黏度  
**中图分类号:**TQ432.7      **文献标识码:**A      **DOI:**10.11861/j.issn.1000-9841.2016.02.0301

Preparation of Bio-Adhesive Based on Soya Bean Meal for Plywood

SUN Feng-wen<sup>1,2</sup>, MIN De-xiu<sup>3</sup>, SUN En-hui<sup>4</sup>, DONG Yun-dan<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Institute of Poplar Processing Technology Research, Nanjing Forestry University, Siyang 223700, China; 3. Shandong Xingang Corporation Group, Linyi 276037, China; 4. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Science/Jiangsu Agricultural Waste Treatment and Recycle Engineering Research Center, Nanjing 210014, China)

**Abstract:** An investigation was conducted to improve the water resistance performance of bio-adhesive based on soya bean meal (SBM) for plywood. Using sodium hydroxide and ethanol, thiourea and sodium dodecyl sulfate (SDS) as modified and crosslinking agent, and the effects of pH, ethanol, thiourea and SDS dosage on water resistance were studied in this paper, as well as the functional mechanism of sulfuric acid for the viscosity and bond strength of the reaction system by virtue of scanning electron microscope (SEM). The results indicated that optimal synthesis parameters were pH13.0, ethanol usage 15%, thiourea 7% and SDS 5% (based on the mass of SBM), the ration of solution 1:3.5, respectively. While added about 0.5% of sulfuric acid into the SBM adhesive, the bonding strength was improved up to 0.98 MPa from 0.83 MPa. So was the viscosity, from 84 520 mPa·s drop to 1 239 mPa·s. It is presumed that the intermolecular hydrogen bonding interaction weaken and the curing fracture surface densification was observed from SEM graph. These may explain why such SBM adhesive existed better resistant to water.

**Keywords:** Soya bean meal (SBM); Biomass glue adhesion agent; Water-resistant bonding strength; Viscosity

无或低醛胶黏剂的制备及其在木材工业中的应用技术是目前国内外研究的重点<sup>[1]</sup>。有关胶合板用无醛胶黏剂的研究主要集中在以下几个方面:醋酸乙烯酯及其改性或共聚乳液胶黏剂<sup>[2]</sup>;丙烯酸酯以及其改性或共聚乳液胶黏剂<sup>[3]</sup>;聚氨酯胶黏剂<sup>[4]</sup>;环氧树脂胶黏剂<sup>[5-7]</sup>;水性或乳液型异氰酸酯胶黏剂<sup>[8]</sup>;淀粉基胶黏剂<sup>[9]</sup>;蛋白基胶黏剂<sup>[10-11]</sup>;单宁等其它活性生物质胶黏剂<sup>[12-13]</sup>。多数胶黏剂由于生产工艺复杂、生产设备条件苛刻、生产成本很高,仅仅应用于木结构、指接集成材等用量较小的场合,很少应用于胶合板生产;或因胶合耐水性较脲醛胶差,一般作为木工胶使用。

蛋白类胶黏剂是目前国际研究开发的热点<sup>[6]</sup>,大豆生长周期短,来源丰富,将蛋白质作为可再生

资源制备生物可降解的、生物相容的环境友好型材料是一个新兴的方向。但迄今尚未有非常成熟的能够应用于Ⅱ类胶合板生产的研究成果,而蛋白改性技术的发展为大豆蛋白胶黏剂耐水性性能的改善提供了技术保证,其改性方法主要有碱性试剂、酶(如谷氨酰胺转氨酶)、酰化试剂(乙酸酐)、尿素、盐酸胍、十二烷基磺酸钠,对大豆蛋白进行变性、水解和酰化改性<sup>[14]</sup>。有关改性大豆蛋白胶黏剂的研究较多,但推广应用现状不理想,主要存在胶合耐水性差、热压温度高、黏度较大、生产可操作性差、成本高等问题。

本研究以大豆蛋白的改性技术为基础,利用大豆采油加工后的剩余物豆粕为原材料,直接粉碎后在无甲醛供体的条件下,研究碱用量联合乙醇预处

收稿日期:2015-10-22  
基金项目:国家林业公益专项(201304507);苏北富民强县项目(BN2012090)。  
第一作者简介:孙丰文(1967-),教授,博导,主要从事胶黏剂及木质纤维复合材料研究。E-mail:sunfengw@aliyun.com。

理,以硫脲作交联剂,选用表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)在一定的合成工艺条件下制备豆粕粉胶黏剂,并探讨分析了退粘剂对豆粕粉胶黏剂黏度及耐水性能的影响,得到一种耐水性优良,且便于施胶工艺的豆粕粉生物质胶黏剂,在木材胶合板材料领域有良好的应用前景。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

1.1.1 试剂 低温豆粕粉,购自金锣集团,粉碎至150目备用;杨木单板,厚度1.8 mm,含水率10%~12%;无水乙醇,硅酸钠,氢氧化钠,三聚磷酸钠,磷酸三丁脂,十二烷基磺酸钠(SDS),邻苯二酚,硫酸等均为化学纯,购自临沂化工原料市场。

1.1.2 仪器及设备 F3HA型真空恒温反应器,上海申生科技有限公司;MZ-3012型平板硫化剂,江苏明珠试验机机械有限公司;CMT4204型电子万能试验机,MTS(中国)公司;QUANTA200环境扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;NDJ-7型旋转式黏度计,上海精密科学仪器有限公司。

### 1.2 方法

1.2.1 豆粕粉无醛生物质胶黏剂的制备 将烧碱、硅酸钠溶于水中、加入乙醇配制成预处理液,常温条件下升至40~50℃、缓慢加入豆粕粉,均匀搅拌25 min,将硫脲、修饰剂及消泡剂配制成溶液、逐步滴加至反应釜,均匀搅拌40 min;然后加入SDS和防霉剂,反应30 min,降温搅拌出料,冷藏备用。豆粕粉胶黏剂的原料配比(以豆粕粉质量为基准)为:水320%、氢氧化钠3%、硅酸钠1%、乙醇20%、硫脲5%、磷酸三丁脂3%、三聚磷酸钠3%、SDS 8%、邻苯二酚0.1%。其主要技术指标如下:外观为棕色稠状液体;固体含量为 $(20 \pm 1)\%$ ;pH12.0~12.5;黏度(25℃)为80 000~100 000 mPa·s。

1.2.2 胶合板样品制备 按试验压机的压板尺寸锯制单板,处理至预定含水率,取奇数层双面涂胶,组成7层板坯,在1.0~1.2 MPa的单位压力下预压40 min,将板坯放入热压机中按热压温度130℃、热压压力1.2 MPa、热压时间为 $80 \text{ s} \cdot \text{mm}^{-1}$ 、双面涂胶量 $400 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 压制成胶合板。

1.2.3 因素影响程度分析 采用单因素平行对照实验法进行测试。

1.2.4 胶合性能测定 按国标GB 9846.12胶合强度中关于Ⅱ类板的测定方法进行,待测样品在室温下养护24 h后,锯制成标准试件,置于 $63 \pm 3^\circ\text{C}$ 的水浴中浸泡3 h,浸泡试件时应将全部试件浸入水中,取出在室温下放置10 min,用万能力学试验机测定胶合强度,拉伸速率为 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。重复3次,取测试试件的算术平均值作为试验结果。

1.2.5 微观形貌(SEM)分析 利用环境扫描电子显微镜观察胶黏剂固化后液氮脆断面微观形貌,样品测试前进行喷金处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 改性剂对豆粕粉胶黏剂耐水胶合强度的影响

根据大豆蛋白的变性机理,结合有关大豆蛋白胶黏剂的研究成果,初步确定以氢氧化钠和硅酸钠溶液为变性剂、硫脲为增强交联剂、三聚磷酸钠为修饰剂、磷酸三丁酯为消泡剂、邻苯二酚为防霉剂进行配方设计和试验<sup>[15]</sup>。

2.1.1 碱量的影响 酸碱溶液均能使蛋白质变性。碱溶液不仅有利于豆粉中的蛋白质溶出,同时也会导致7S、11S和其他球蛋白的四级甚至三级结构破坏,使蜷曲、折叠的蛋白质分子链舒展,充分暴露分子内的极性和非极性基团,并提高蛋白质溶液的黏度<sup>[16-17]</sup>。

试验通过改变氢氧化钠的添加量以调整反应体系的pH,制成胶黏剂的耐水胶合强度性能见图1。可以看出,反应液的pH低于11.5时,胶合强度试件在63℃温水浸泡过程中全部开胶;随反应液pH进一步提高,耐水性增强,胶合强度逐渐增大;当pH在13.0左右时,胶合强度达到最大值,可能是由于豆粕粉中被包裹的极性基团和不同疏水性基团得以释放,胶液产物活性基团增多,有效提高了与木材表面胶接反应面积<sup>[16-17]</sup>;而当反应液的pH继续增大,耐水胶合强度下降,这是由于胶接界面层碱度过高,加速了胶合界面的水解所致;另一方面由于pH过高,胶黏剂中大豆蛋白解聚作用加剧,体系黏度大幅降低,施胶过程中胶黏剂充分流动,致使胶黏剂向木材内腔过度浸透以及胶压挤出,产生缺胶可能性,难于形成均匀的胶接层,导致胶接强度下降。因而,pH选取13.0益于豆粕粉胶黏剂耐水性能的提高及应用性。

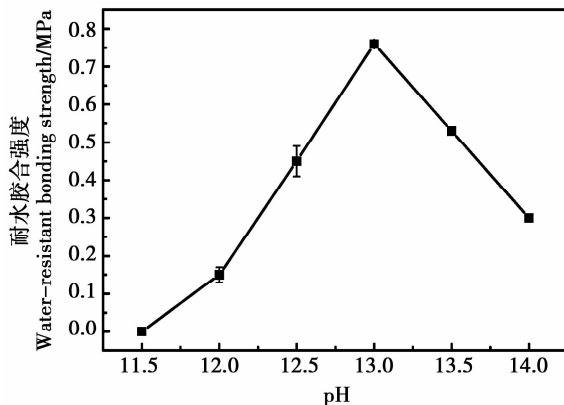


图1 pH对豆粉胶的胶合强度的影响

Fig. 1 Effect of pH values on bonding strength

2.1.2 硫脲的影响 硫脲是豆蛋白胶的交联改性剂,有研究表明硫脲可以提高大豆分离蛋白胶黏剂的耐水性<sup>[18-19]</sup>。试验通过改变硫脲的添加量(与豆粕粉的质量百分比)以探析硫脲对其耐水胶合强度的影响。

由图 2 可知,随硫脲添加量的增加,胶合板耐水胶合强度的变化呈先上升后下降的趋势。硫脲用量为豆粕粉质量的 7% 时,胶黏剂的耐水胶合强度达到最大值 0.81 MPa,与未添加硫脲相比,其胶接强度增幅约 55.77%,表明硫脲的引入可提高豆粕粉胶黏剂的耐水性,硫脲是一种变性化学物质,当其作用在豆蛋白上,可促进 2 级螺旋结构的解聚,且硫脲中含有的氧、硫原子可与蛋白分子中羟基作用,破坏蛋白分子间或内氢键,提高胶接性能及耐水性<sup>[20]</sup>;随硫脲用量的继续增加,其耐水胶合强度下降幅度较大。这与蛋白质的过度解体,2 级结构展开程度较大有关,因而选择合适的硫脲用量对胶黏剂耐水性能的影响较大。

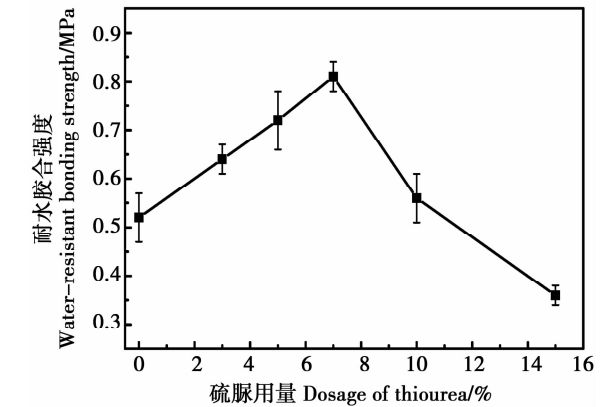


图 2 硫脲用量对豆粉胶的胶合强度的影响  
Fig. 2 Effect of thiourea on bonding strength

2.1.3 乙醇的影响 乙醇用量对豆粕粉胶黏剂的耐水胶合强度影响如图 3 所示,乙醇可以改善豆粕粉胶黏剂的胶合性能,当乙醇添加量低于 15% 时,胶合强度呈近线性增长,用量为 15% 时,耐水性能最佳,强度可达 0.74 MPa,乙醇类等亲水性溶剂的内部同时含有疏水基和亲水基两类基团,因此不仅能够侵入分子外侧,而且能够进入到蛋白分子内部的疏水性区域,破坏其结构,促使其疏水性基团外露,提高大豆蛋白的黏接强度和耐水性<sup>[21]</sup>。乙醇用量继续增加对进一步提高耐水胶合强度的作用不大。

2.1.4 表面活性剂的影响 表面活性剂具有亲水和亲油的双重特性,因而能够侵入大豆蛋白分子内部疏水性区域,从而使蛋白质变性。

从图 4 SDS 用量对豆粕粉胶黏剂耐水胶合强度的影响程度可知,添加一定量的 SDS 利于提高豆粕粉胶黏剂的胶接强度,当其用量达 5% 时,胶合强度

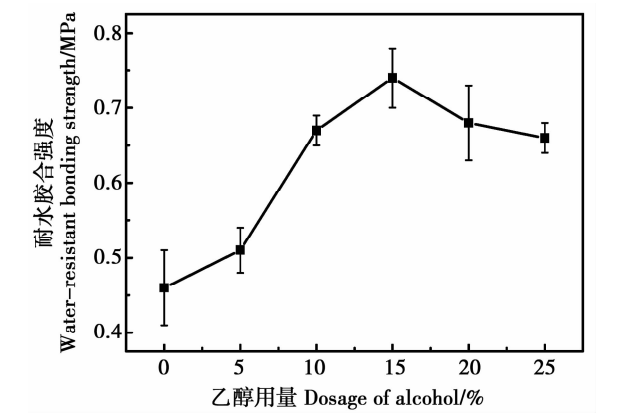


图 3 乙醇用量对豆粉胶耐水胶合强度的影响  
Fig. 3 Effect of alcohol on bonding strength

由 0.51 MPa 提高至 0.88 MPa,增幅高达 72.55%。采用表面活性剂处理豆粕粉胶黏剂时,SDS 能与豆粕粉中大豆蛋白分子结合成一种复合物之间形成强烈的相互作用,且蛋白质分子的三级结构得以伸展,内部疏水性基团转而外露,有效提高耐水强度<sup>[22]</sup>。有研究表明 SDS 的分散作用影响了蛋白的三、四级结构,结构域之间的松散连接被破坏,降低了蛋白分子量,一定范围内的分子量降低,利于粘结强度的提高<sup>[23]</sup>。当进一步提高 SDS 用量时,蛋白质分子量下降程度增加,胶液黏度降低,不利于胶接层面的形成,因而影响其耐水胶合强度。

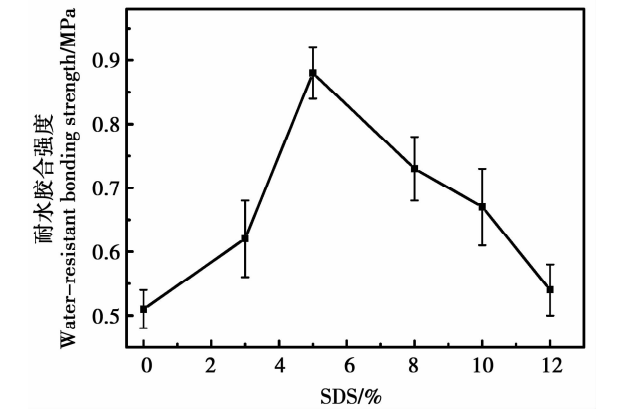


图 4 SDS 用量对豆粉胶耐水胶合强度的影响  
Fig. 4 Effect of SDS on bonding strength

2.2 改性配方工艺对施胶性能的影响 根据上述探索性试验结果,发现在制胶过程中,胶黏剂的黏度一般维持在 80 000 ~ 100 000 mPa·s。胶黏剂黏度较高,对施胶不利。考虑到浴比(豆粕粉与水的质量比)是影响胶黏剂黏度的主要因素,因此固定其它改性剂 pH13,乙醇 15%,硫脲 7%,表面活性剂 5%,研究胶黏剂配方浴比对其黏度和胶合强度的影响。

表 1 列出了浴比对豆粕粉胶黏剂黏度和胶合强度的影响,可以看出,浴比对胶黏剂黏度指标影响较显著,当浴比为 1:3 时,胶黏剂黏度较高,施胶过

程较困难;浴比为 1:3.5 时,胶黏剂的胶接强度达到最大值(变异系数约 7%),但黏度下降有限;当继续增大浴比时,其黏度和胶接强度均有较大幅度的下降。综合分析,合理浴比应选择 1:3.5。

表 1 浴比对豆粕粉胶黏剂黏度和胶合强度的影响

Table 1 Effect of ratio of solution on the bonding strength and viscosity		
浴比 Ratio of solution	黏度 Viscosity /mPa·s	耐水胶合强度 Water-resistant bonding trength/MPa
1:3	> 100 000	0.69 (cv = 23%)
1:3.5	80 000 ~ 90 000	0.83 (cv = 7%)
1:4	35 000 ~ 40 000	0.62 (cv = 13%)

cv 表示变异系数。  
cv indicate coefficient of variation.

2.3 豆粕粉胶黏剂的施胶性能的进一步改进

上述结果分析选择了浴比为 1:3.5,此配方胶接强度可以达到较好的性能。结合企业中试车间第一次应用试验,得到以下结果。

豆粉胶的第一次应用试验显示:板坯预压效果好,胶合强度达到 II 类胶合板的技术性能要求;但是由于豆粉胶的黏稠度较大、流动性差,造成其从反应釜出料及向涂胶机加料等操作困难,两辊涂胶机涂胶不均匀,导致胶合强度变异性较大。

为克服上述问题,改善豆粉胶的应用工艺性能,在实验室进行多次试验,最后择定在豆粉胶中添加特定退黏剂(酸类),使豆粉胶的黏度、流动性增强。结果表明:在豆粉胶中加入一定量的退黏剂后,胶黏剂的黏度即从 84 520 降至 833 mPa·s,添加适宜量时对胶黏剂的耐水胶合性能无不良影响,当用量达 0.5% 时,其黏度不仅有较大幅度的下降(1 239 mPa·s),且胶合强度增加了 18.07%(表 2)。

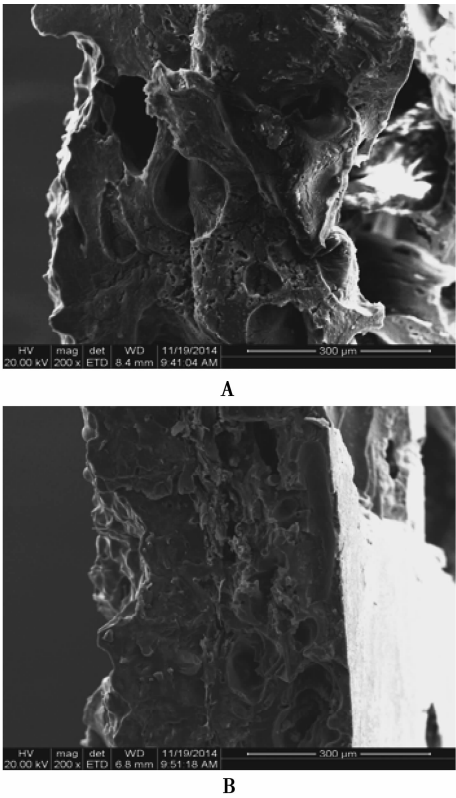
表 2 硫酸对豆粕粉胶黏剂黏度和胶合强度的影响

Table 2 Effect of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> on the viscosity and bonding strength		
硫酸用量 Dosage of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /%	黏度 Viscosity /mPa·s	耐水胶合强度 Water-resistant bonding strength/MPa
0	84520 ± 1050	0.83 ± 0.06
0.3	1440 ± 85	0.91 ± 0.03
0.5	1239 ± 49	0.98 ± 0.04
0.8	1075 ± 72	0.76 ± 0.05
1.0	833 ± 32	0.65 ± 0.04

2.4 豆粕粉胶黏剂耐水机理分析

图 5 为豆粕粉胶黏剂退粘前后固化断面层的扫描电子显微镜图。由图 5 可知,豆粕粉胶黏剂退粘后胶层固化断面较致密,且固化表面光滑,孔泡率

变小。



A:胶黏剂退黏前;B:胶黏剂退黏后。  
A:Before adhesive sticky back; B: After adhesive sticky back.

图 5 退黏前后豆粕粉胶黏剂固化断面的扫描电镜图  
Fig. 5 SEM photo of soybean adhesive's fracture surface before and after viscosity thinning

豆粕粉生物质胶黏剂的黏结力来源于分子间或内羟基产生的氢键作用。与多数合成树脂胶黏剂相比,大豆蛋白胶黏剂的耐水性较弱,主要是由于蛋白质大多是亲水性物质,氢键在湿润状态下易破裂,因此豆蛋白胶黏剂与木材等植物纤维表面形成的氢键结合产生良好的干态强度在湿润状态下胶接层面易被水解离<sup>[24]</sup>。因而提高豆粕粉胶黏剂的耐水性,必须进行改性强化。豆蛋白分子含有羟基、氨基、羧基和酚羟基等活性基团,通过改性将其内部疏水基团外露,提高疏水性。

豆粕粉胶黏剂退黏后,胶液黏度变小,流动性增强,胶液与被胶接材料表面的活性点有效接触面积增加,胶黏剂向内部空隙内浸润,不仅可以形成特效黏附,还可与其结合起胶钉作用,因此降黏后的胶液耐水胶接强度有所改善。

3 结 论

采用碱、乙醇、硫脲、SDS 及其它修饰剂联合变性交联、退黏处理等技术,可以将豆粕粉制备成胶合强度和耐水性能良好的无醛生物质胶黏剂。经过单因子研究固定配方工艺 pH13,乙醇 15%,硫脲

7% ,表面活性剂 5% ,浴比为 1:3.5 ,胶黏剂胶接强度可以达到国家Ⅱ类胶合板用胶。在此基础上添加 0.5% 的退粘剂可得到黏度适中且耐水胶合强度可达 0.98 MPa 的豆粕粉胶黏剂,适合应用于现有木材胶合板工业化生产的涂胶工艺,且具有优良的预压效果。

参考文献

[1] 常亮,郭文静,陈勇平,等. 人造板用无醛胶黏剂的研究进展及应用现状[J]. 林产工业, 2014, 41(1): 3-7. (Chang L, Guo W J, Chen Y P, et al. Review of research and application of non-formaldehyde adhesives for producing wood-based panels[J]. China Forest Products Industry, 2014, 41(1): 3-7. )

[2] 程增会,林永超,刘美红,等. D3 级耐水聚酯酸乙酯乳液胶黏剂的合成[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(3): 40-44. (Cheng Z H, Lin Y C, Liu M H, et al. Synthesis of D3-level polyvinyl acetate emulsion adhesive with water resistance[J]. China Adhesives, 2015, 24(3): 40-44. )

[3] Xu W, An Q F, Hao L F, et al. Synthesis, film morphology, and performance of cationic fluorinated polyacrylate emulsion with core-shell structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(3): 2376-2383.

[4] Vallée T, Correia J R, Keller T. Optimum thickness of joints made of GFPR pultruded adherends and polyurethane adhesive [J]. Composite Structures, 2010, 92(9): 2102-2108.

[5] Wang X, Hu Y, Song L, et al. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DO-PO substituted organophosphorus oligomer[J]. Polymer, 2010, 51(11): 2435-2445.

[6] Kandola B K, Biswas B, Price D, et al. Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(2): 144-152.

[7] Wu C C, Lee W J. Curing behavior and adhesion properties of epoxy resin blended with polyhydric alcohol-liquefied cryptomeria japonica wood[J]. Wood Science and Technology, 2011, 45(3): 559-571.

[8] Gao Z H, Wang W B, Zhao Z Y, et al. Novel whey protein-based aqueous polymer-isocyanate adhesive for glulam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(1): 220-225.

[9] Amini M H M, Hashim R, Hiziroglu S, et al. Properties of particleboard made from rubberwood using modified starch as binder [J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 50: 259-264.

[10] Liu D G, Chen H H, Chang P R, et al. Biomimetic soy protein nanocomposites with calcium carbonate crystalline arrays for use as wood adhesive[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(15): 6235-6241.

[11] Qi G Y, Li N B, Wang D H, et al. Sodium bisulfite modification during acid precipitation[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2012, 89(2): 301-312.

[12] Mansouri H R, Navarrete P, Pizzi A, et al. Synthetic-resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2011, 69(2): 221-229.

[13] Moubarik A, Allal A, Pizzi A. Characterization of a formaldehyde-free cornstarch-tannin wood adhesive for interior plywood[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2010, 68(4): 427-433.

[14] Mekonnen T H, Mussone P G, Choi P, et al. Development of proteinaceous plywood adhesive and optimization of its lap shear strength[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2015, 300(2): 198-209.

[15] 孙丰文. 一种无醛大豆改性木材胶黏剂及其制备方法:中国, 201110117020.3[P]. 2011-05-07. (Sun F W. A preparation method of wood adhesives using soybean without formaldehyde: China, 201110117020.3[P]. 2011-05-07. )

[16] 孙恩惠,黄红英,武国峰,等. 大豆蛋白改性脲醛树脂胶的合成及降解性研究[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2014, 38(1): 97-102. (Sun E H, Huang H Y, Wu G F, et al. Synthesis and biodegradation characteristics of urea-formaldehyde resin modified with soy protein[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2014, 38(1): 97-102. )

[17] Qu P, Huang H Y, Wu G F, et al. Effects of hydrolysis degree of soy protein isolate on the structure and performance of hydrolyzed soy protein isolate/urea/formaldehyde copolymer resin. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(7): 1-8.

[18] Mo X Q, Sun X Z, Wang D H. Thermal properties and adhesion strength of modified soybean storage proteins[J]. Journal of the American Oil Chemist's Society, 2004, 81(4): 395-400.

[19] 鹿岩,罗学刚,林晓艳. 大豆分离蛋白热塑材料的制备及其表征[J]. 林产化学与工业, 2010, 30(4): 15-19. (Lu Y, Luo X G, Lin X Y. Preparation and characterization of thermoplastic soy protein isolate[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2010, 30(4): 15-19. )

[20] 孙恩惠,黄红英,武国峰,等. 大豆蛋白基生物质胶黏剂的合成及热力学性能[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(2): 147-153. (Sun E H, Huang H Y, Wu G F, et al. Synthesis and thermodynamic properties of soy protein-based biomass adhesive[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2015, 35(2): 147-153. )

[21] 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. )

[22] 李娜,谢建军,曾念,等. 胶合板用 SDS 改性大豆分离蛋白胶黏剂的制备及性能[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 88-93. (Li N, Xie J J, Zeng N, et al. Preparation and properties of plywood adhesives with soy protein isolate modified by SDS[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2012, 32(1): 88-93. )

[23] 魏起华,童玲,陈奶容,等. 十二烷基硫酸钠对大豆基木材胶黏剂的改性作用[J]. 浙江林学院学报, 2008, 25(6): 772-776. (Wei Q H, Tong L, Chen N R, et al. Adhesive properties of a soy-based wood adhesive using sodium dodecyl sulfate[J]. Journal of Zhejiang Forestry College, 2008, 25(6): 772-776. )

[24] 李飞,李晓平,翁向丽,等. 戊二醛改性提高大豆胶黏剂耐水性能[J]. 大豆科学, 2009, 28(6): 1062-1070. (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): 1062-1070. )