

酒石酸酐化改性制备低固体含量大豆蛋白胶黏剂的研究

张蕾, 安丽平, 张晓涛, 刘慧

(内蒙古农业大学理学院, 内蒙古呼和浩特, 010018)

摘要:以L-酒石酸和乙酰氯在极少量磷酸做催化剂的条件下制备二乙酰基酒石酸,之后将二乙酰基酒石酸溶于乙醇中制备改性剂,加入到制备好的pH10.50~10.90低浓度大豆分离蛋白预处理液中,制备胶黏剂。测试胶黏剂的固体物含量、DSC、胶合强度以及胶黏剂横切面。结果表明:pH10.7~10.8时,200 mL大豆分离蛋白预处理液中加入0.4 g二乙酰基酒石酸和10 mL无水乙醇制备的改性剂,最终得到的胶黏剂有良好的耐水性,胶合强度>2 MPa,远超过国家对II类胶合板胶合强度的要求(≥ 0.7 MPa)。

关键词:大豆分离蛋白;胶黏剂;改性剂;二乙酰基酒石酸

中图分类号:TQ432.9

文献标识码:A

DOI:10.11861/j.issn.1000-9841.2016.05.0818

Physicochemical Properties of Soy Protein Adhesives Modified by Tartaric Acid Acylating Agent

ZHANG Lei, AN Li-ping, ZHANG Xiao-tao, LIU Hui

(College of Science, Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot 010018, China)

Abstract: Based on the synthetic route of L-tartaric acid, phosphoric acid chloride and a very small amount of phosphoric acid as catalyst, diacetyl tartaric acid was prepared. As being the produce modifier, the ethanol solution of diacetyl tartaric acid was been added into the low concentration soy protein isolate pretreatment solution of pH10.50-10.90 for the preparation of adhesive. The physicochemical properties, solid content, bonding strength, DSC and SEM of adhesives was tested, under the best conditions of pH10.70-10.80 with the ethanol solution of 0.4 g diacetyl tartaric acid per 10 mL, the adhesive had good water resistance and the bonding strength more than 2 MPa. The bonding strength of new adhesive surpassed the national standard II of plywood bond strength (≥ 0.7 MPa).

Keywords: Soy Protein Isolated(SPI); Adhesives; Modifier; Diacetyl tartaric acid

近年来,由于各种不合格胶黏剂导致的纠纷日趋增多,越来越多的消费者把安全作为选购家居装修胶黏剂的首要条件,同时随着全球石油资源的日益减少,越来越多的科研工作者和生产厂商将目光投放到生物质原料上^[1],比如大豆、淀粉作为胶黏剂。早在1923年,美国科学家就将大豆胶黏剂申请专利并应用于生产及生活^[2-3],然而大豆基胶黏剂有耐水性差、黏结强度低、易腐烂变质等缺点,随着石油工业的迅速发展,以石油为原料的“三醛胶”迅速取代了它的位置。直到20世纪90年代,由于全球石油能源危机,才重新成为研究热点。近年来,越来越多的科研工作者将研究新型大豆基生物质胶黏剂作为工作重点,通过添加不同的改性剂来改善大豆蛋白质基胶黏剂的性能,适应更广范围的实际应用。

大豆分离蛋白(soybean protein isolate, SPI)具有来源广、可再生性强等优点^[4-5]。迅速发展起来的SPI改性技术(主要包括物理改性、化学改性等)

为改善SPI基胶黏剂的性能提供了可能。常见的物理改性法(如加热、冷冻、研磨、高压和辐射等)可使SPI基胶黏剂增溶和凝胶,但易导致其胶接性能下降;常见的化学改性法(如酸/碱处理、接枝共聚和交联改性等)均可有效提高SPI基胶黏剂的耐水性和胶接强度^[6-7]。2011年,Jang等^[8]在豆粉中加入固化剂CA,研究了反应时间、温度、NaOH用量,热处理的CA,反应物的加入顺序对改性胶黏剂的影响,得到黏结强度高、耐水性能好的胶黏剂。2013年,Qi等^[9]在大豆蛋白液中加入NaHSO₃,发现改性大豆蛋白胶黏剂相对于传统分离大豆蛋白胶黏剂有更好的粘附性能、高固体含量但具有良好的流动性和较长的保质期。2015年,Ping等^[10]将SPI和改性脲醛树脂胶黏剂共混,以减少对石油的依赖和减少化学品环境污染,通过测试发现胶合强度良好,又易于生物降解。

本研究以大豆分离蛋白为原料,旨在提高胶黏剂耐水性、黏结强度等性能,在胶黏剂添加二乙酰

收稿日期:2016-04-22

基金项目:内蒙古农业大学基础学科科研启动基金(JC2014001);国家自然科学基金(21467021)。

第一作者简介:张蕾(1991-),女,硕士,主要从事生物质资源开发与利用研究。E-mail:18234910590@163.com。

通讯作者:安丽平(1977-),女,博士,副教授,硕导,主要从事生物质资源开发与利用研究。E-mail:shuijing_alp@163.com。

基酒石酸这种食品添加剂中间体物质作为改性剂,不添加其它挥发醛、酚的化学物质,达到零甲醛、零苯酚的环保目的;同时降低胶黏剂中大豆分离蛋白的含量,目的在于降低胶黏剂的生产成本的同时降低胶黏剂的黏度,便于施胶。

1 材料与方法

1.1 材料

大豆分离蛋白,纯度 $\geq 90\%$,谷神生物科技集团有限公司;L-酒石酸,阿拉丁试剂公司;乙酰氯,天津市福晨化学试剂科技有限公司;磷酸,天津市风船化学试剂科技有限公司;氢氧化钠,天津市大茂化学试剂科技有限公司;无水乙醇,天津市风船化学试剂科技有限公司;甲醇,天津市风船化学试剂科技有限公司;四氢呋喃,天津市风船化学试剂科技有限公司。除大豆分离蛋白外所有试剂均为分析纯。

数显即热式磁力搅拌器,DF-II,金坛市科杰仪器有限公司;分析天平,CP224C,上海奥豪斯仪器有限公司;酸度计,PHS-3C,上海佑科仪器仪表有限公司;烘箱,101A-3B,北京普析通用仪器有限公司;傅里叶红外变换仪,Spectrum 65,铂金埃尔默股份有限公司;扫描电子显微镜,S-3400,日立牌;微机控制电子万能试验机 ZCMW-W5KN 济南中创工业测试系统有限公司;平板硫化机,XLB-350 \times 350,青岛光越橡胶机械制造有限公司;DSC 测试仪,DSC-4000,Perkin Elmer 公司,美国。

1.2 试验设计

1.2.1 制备大豆分离蛋白预处理液 室温条件下,用三口烧瓶将一定量大豆分离蛋白溶于一定量蒸馏水中,搅拌均匀后加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节 pH。搅拌 20 min,制备大豆分离蛋白预处理液。

1.2.2 合成改性剂 将 L-酒石酸与乙酰氯分别按照比例 1:2,1:2.5,1:3 混合均匀,再加入极少量的磷酸作为催化剂,在油浴条件下加热回流进行合成反应,制备二乙酰基酒石酸^[11]。首先设定反应温度为 75°C ,待体系内反应物达到 50°C 开始反应;反应结束后在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 条件下保温 30~45 min 后,回收产物。测试红外,综合各方面选择最合适的反应物比例。

将合成的二乙酰基酒石酸取少量分别加入溶于甲醇、乙醇、四氢呋喃的有机溶剂中,观察溶解情况,加入到 1.2.1 步骤制备好的豆胶原液中,进行正交试验后选择最合适的溶剂,制备改性剂^[12-13]。

1.2.3 制备改性大豆蛋白胶黏剂 将制备的大豆分离蛋白预处理液置于冰水浴中,保持温度 $4 \sim$

8°C 。加入改性剂,进行正交及单因素试验,选择最佳的配比,制备大豆蛋白基胶黏剂。

表 1 正交因子的变化水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

水平 Level	A 因素 Factor A	B 因素 Factor B	C 因素 Factor C
	二乙酰基酒石酸质量 Dosage of diacetyl tartaric acid/g	溶剂种类 Category of solvent	溶剂体积 Dosage of solvent/mL
1	0.5	甲醇	10
2	1.0	乙醇	20
3	1.5	四氢呋喃	30

表 2 正交因子的变化水平表

Table 2 Factors and levels of orthogonal test

水平 Level	A 因素 Factor A	B 因素 Factor B
	pH	二乙酰基酒石酸质量 Dosage of diacetyl tartaric acid/g
1	9.0	0.1
2	9.5	0.2
3	10.0	0.3
4	10.5	0.4
5	10.6	0.5
6	10.7	0.6
7	10.8	0.7
8	10.9	0.8
9	11.0	0.9

1.3 测试项目与方法

1.3.1 胶合强度的测试 大豆蛋白胶黏剂均用于压制三层胶合板,涂胶后室温闭合陈放 20 min,再送入平板硫化机,单位压力 $1.2 \sim 1.5 \text{ MPa}$ 下常温预压 20 min, 140°C 条件下热压,单位热压压力 $1.2 \sim 1.5 \text{ MPa}$,热压时间为 $70 \text{ s} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。胶合强度按照 GB/T 17657-2013 中《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》II 类胶合板进行。干状胶合强度是将室温存放 24 h 后的试件直接进行检测;湿状胶合强度是将试件放入 $(63 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的热水中浸泡 3 h,取出,室温冷却 10 min,在万能力学试验机上检测胶合强度,拉伸速率 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。重复 3 次,取测试试件的算术平均值作为试验结果。

1.3.2 固体物含量的测试 胶黏剂的固体物含量按照 GB/T2793-1995《胶粘剂不挥发物含量的测定》,在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的条件下,在烘箱中加热 $(180 \pm 5) \text{ min}$,取样量 1.5 g,重复 5 次,求平均值。

1.3.3 DSC 测试 将制备的胶黏剂放置于冷冻干燥剂中,在 -50°C 的条件下冷冻8 h,之后抽真空24 h,将得到的固体粉碎研磨。称取5~10 mg的固体放入铝坩埚中,以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率、30~200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围进行检测。

1.3.4 胶黏剂截面测试 将制备好的胶黏剂称取10 g于玻璃培养皿中,在 140°C 的条件下在烘箱内反应至恒重,之后用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察胶黏剂表面及断口微观形貌。

2 结果与分析

2.1 大豆分离蛋白预处理液的制备

选择10~30 g大豆分离蛋白溶于200 mL蒸馏水中,当大于20 g时,大豆分离蛋白需要较大的搅拌速度和搅拌时间才能溶解,而且容易产生块状物,不能使蛋白质全部溶于水中,再结合物料使用。最终选择17 g大豆分离蛋白溶于200 mL蒸馏水中,制备豆胶原液。

2.2 合成改性剂

如图1所示,曲线A为酒石酸红外图,曲线B为酒石酸与乙酰氯摩尔比为1:2反应产物的红外曲线,曲线C为酒石酸与乙酰氯摩尔比为1:2.5反应产物的红外曲线,曲线D为酒石酸与乙酰氯摩尔比为1:3反应产物的红外曲线。结合图1红外测试,并综合合成反应过程中的现象,比例1:2.5为最佳反应物比例,并且不会造成乙酰氯的过量挥发而污染环境。将二乙酰基酒石酸溶于甲醇、乙醇以及四氢呋喃中,甲醇最易溶解,乙醇次之,四氢呋喃最差。将制备好的改性剂加入到置于冰水浴的豆胶中,加四氢呋喃的胶黏剂黏度最好,但有刺鼻性气味,且室温放置后黏度急剧下降,稳定性极差;加甲醇的胶黏剂黏度下降,且粘结性差,乙醇的胶黏剂黏度降低,但粘结性良好,同时在豆胶中加入10 mL的无水乙醇对胶黏剂没有明显影响,故采用0.4 g二乙酰基酒石酸溶于10 mL无水乙醇得到的溶液作为改性剂对豆胶进行改性。

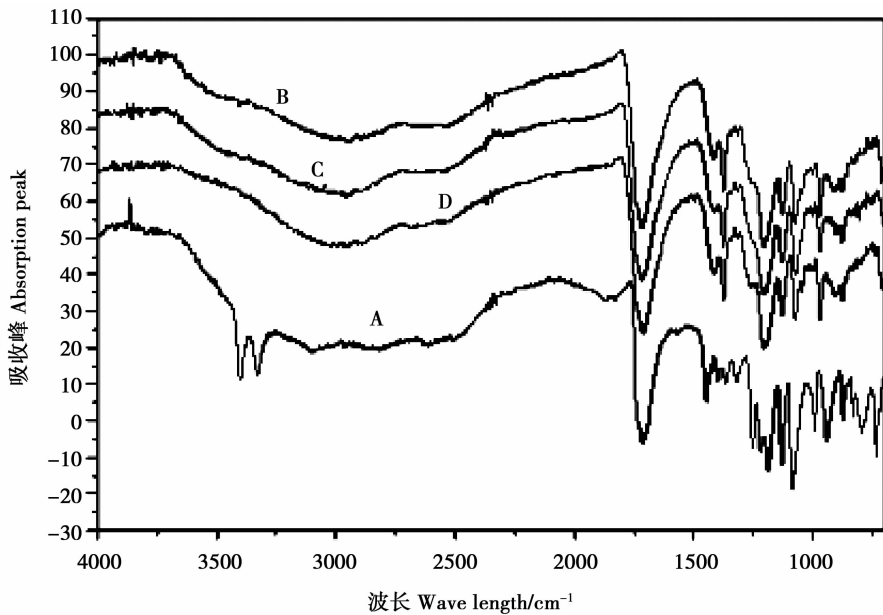


图1 合成酰化剂及L-酒石酸红外图

Fig. 1 FT-IR of synthetic acyl reagent and L-tartaric acid

2.3 制备改性大豆蛋白胶黏剂

大豆分离蛋白液贮存期为3 d,只加NaOH改性的大豆分离蛋白预处理液贮存期为8~21 d,根据表3分析结果,在pH10.5~10.9的条件下,200 mL大豆分离蛋白预处理液中,加入0.4 g二乙酰基酒石酸溶于10 mL无水乙醇得到的改性剂制备的改性胶黏剂具有较好的贮存效果。而在pH11.0条件下加入改性剂制备的胶黏剂虽然贮存期较长,但是颜色过深,在 140°C 的烘箱中加热后,pH11.0的胶黏剂放在锡箔内加热会使锡箔变黑,在 140°C 热压会影响

木材结构,破坏板材性能。因而选择pH10.5~10.9的条件下加入改性剂制备胶黏剂,并进行胶黏剂性能测试。

2.4 大豆蛋白胶黏剂性能表征

2.4.1 胶合强度测试 加了改性剂的胶黏剂胶合强度增大,且经过 65°C 水浸泡后测试的胶合强度仍 >0.7 MPa,同时在测试中发现只加NaOH的大豆分离蛋白预处理液耐水性较差,经过浸泡后,部分样品直接分离,剩余的样品测试的胶合强度也均 <0.7 MPa。加入改性剂的胶黏剂耐水性能优良,经过测

试所得胶合强度远大于国家标准对 II 类胶合板要求的 ≥ 0.7 MPa。同时在热压过程中,胶黏剂不会产生异味,不会破坏板材结构,符合人们对环保型胶黏剂的期望(表 4)。

表 3 正交因子的变化水平表

Table 3 Factors and levels of orthogonal test

水平 Level	A 因素 Factor A	B 因素 Factor B	胶黏剂贮存期 Storage life of the adhesive/d
	二乙酰基酒石酸质量 Dosage of diacetyl tartaric acid/g		
	pH		
1	9.0	0.4	3
2	9.5	0.4	3
3	10.0	0.4	8
4	10.5	0.4	14
5	11.0	0.4	49
6	10.7	0.1	9
7	10.7	0.2	11
8	10.7	0.3	18
9	10.7	0.4	27
10	10.7	0.5	31
11	10.7	0.6	22
12	10.7	0.7	18
13	10.7	0.8	12
14	10.7	0.9	9
15	10.6	0.4	24
16	10.8	0.4	32
17	10.9	0.4	37

表 4 胶黏剂的胶合强度

Table 4 Bonding strength of the adhesive

pH	不加改性剂干状 胶合强度	加改性剂干状 胶合强度	加改性剂湿状 胶合强度
	Dry-like bonding strength without modifier/MPa	Dry-like bonding strength with modifier d/MPa	Wet-like bonding strength with modifier/MPa
10.5	0.58	1.26	0.93
10.6	0.69	1.73	1.43
10.7	0.95	2.11	1.53
10.8	1.18	2.08	1.75
10.9	1.07	1.58	1.11
参比		0.46 MPa	

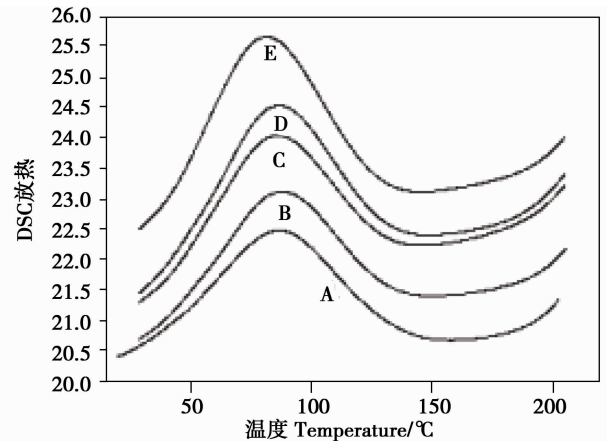
2.4.2 固体物含量的测试 通常大豆蛋白胶黏剂的固体物含量为 15% ~ 40%^[14-15],黏度较大,不利于在木材表面均匀施胶。由表 5 可知,制备的胶黏剂固体物含量都在 7% 左右,胶黏剂黏度较小,便于施胶,同时在施胶过程中较小的固体物含量可以降低成本,便于胶黏剂进入木材的空隙当中,形成更多的胶接力,增大胶合强度。同时,仅用 NaOH 处理的胶黏剂置于铝箔中,在 140℃ 条件下会破坏铝箔表面,因而在热压过程中也会对木材结构造成破坏,加入改性剂后的胶黏剂则不会出现类似情况。

表 5 胶黏剂固体物含量

Table 5 Solid Contents of the Adhesives

项目 Item	不加入改性剂 固体物含量 Solid contents without modifier/%	加入改性剂的 固体物含量 Solid contents with modifier/%
大豆分离蛋白原料	7.3851	—
pH10.5	6.8828	7.2264
pH10.6	7.0816	7.2072
pH10.7	7.1404	6.9960
pH10.8	7.0747	7.4763
pH10.9	7.2094	7.0296

2.4.3 DSC 曲线分析 如图 2 所示,曲线的形貌并没有发生变化,只是曲线的峰值发生了左移或右移的情况,说明胶黏剂在热压过程中并没有发生其它的化学变化。同时曲线的峰值集中在 80 ~ 90℃,因而可以降低胶黏剂热压时的温度,降低能耗。



A:大豆分离蛋白原料; C: pH10.5; E: pH10.6; D: pH10.7; B: pH10.8。

A: Raw material of soy isolate protein; C: pH10.5; E: pH10.6; D: pH10.7; B: pH10.8.

图 2 胶黏剂的 DSC 曲线

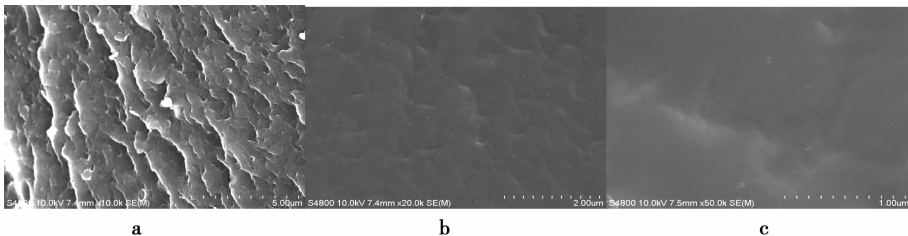
Fig. 2 DSC curve of the adhesive

通过图 2 可以看出曲线 A、B、C、D、E 在 60 ~ 130℃ 出现吸收峰。其中,曲线 A、B、C、D 和 E 的峰值分别为 89, 91, 90, 92 和 88℃;即在相应温度下,各胶黏剂固化速度最快,约 125℃ 时胶黏剂固化完全。因而在 $\geq 125^\circ\text{C}$ 的条件下进行热压工艺,可以更加充分展开蛋白质分子中的二级、三级和四级结构,发生不同程度的热变性,折叠及螺旋结构被破坏,由有序状态变成无序状态,原本包藏在球蛋白内部的亲水基团、疏水基团等暴露出来,多肽链展开,增强胶合强度。低浓度的胶黏剂更容易渗透到木材中,使木材与胶黏剂之间形成更多的胶接力,提高胶合强度。同时由于 DSC 曲线的峰值低于 100℃,因而在热压过程中应保持温度在 100 ~ 140℃,减少高温对板材结构的破坏。

2.4.4 SEM 图像分析 大豆蛋白胶黏剂截面图像对比结果显示:未加任何改性剂的胶黏剂固化后存

在较多空隙,表面凹凸不平,环境中的水分容易侵入这些空隙中,破坏胶接面,因此胶合强度差,耐水性更差;加入氢氧化钠后,截面上空隙明显减少,褶皱减少,胶层变均匀,可以防止部分水分子渗入破坏胶接,提高胶合强度,但由于存在空隙,耐水性依然差;而加入酰化改性剂后,截面上空隙消失,褶皱也几乎消失,胶层变均匀,防止水分子渗入破坏胶层,胶合强度提高,由于几乎没有空隙,耐水性也同时提高(图 3)。

不同 pH 的大豆分离蛋白预处理液中加入酰化改性剂制备的胶黏剂截面如图 4 所示,pH10.5 条件下加入酰化改性剂的效果较差,表面凹凸不平,还有一部分褶皱存在,而胶合强度较低,从 10.6 开始,褶皱大量减少或消失,胶层变均匀,有效防止水分子渗入破坏胶接面,提高胶合强度和胶黏剂的耐水性。



a: 不加任何改性剂; b: 只加 NaOH; c: 加改性剂的胶黏剂。

a: Without modifier; b: Adhesive added with NaOH; c: Adhesive with modifier.

图 3 大豆蛋白胶黏剂截面图像

Fig. 3 The cross section image of soybean protein adhesives

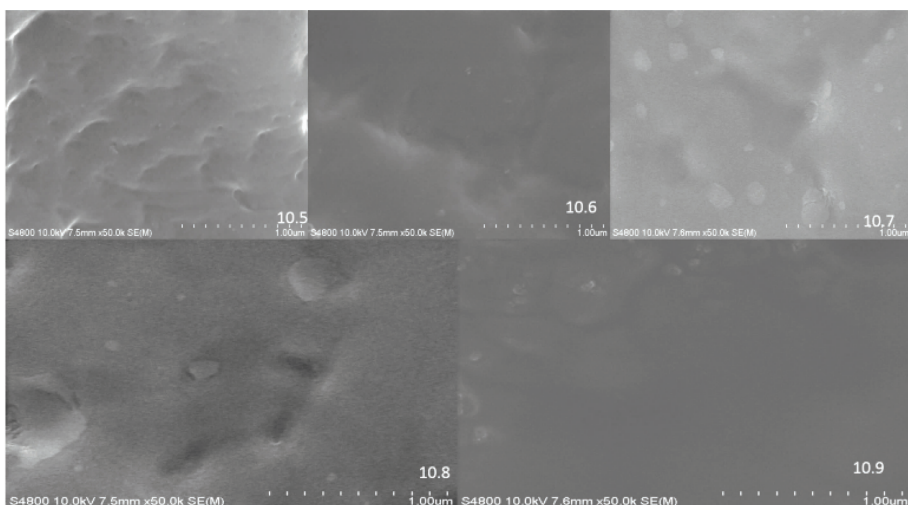


图 4 不同 pH 条件下加入改性剂制备的胶黏剂截面图

Fig. 4 The cross section image of the adhesive in different pH

3 结论

使用来源广泛、可再生的大豆分离蛋白为原料制备胶黏剂,既可以降低对非可再生石油资源的依赖,同时满足了人们对绿色环保胶黏剂“零甲醛、零苯酚”的希望。本研究得出以下结论:

(1) 以大豆分离蛋白为原料,采用正交试验的方法优化大豆蛋白胶黏剂合成工艺。结果显示,200 mL 大豆分离蛋白预处理液,pH10.7 ~ 10.8,加入改性剂二乙酰基酒石酸 0.4 g,无水乙醇 10 mL,改性大豆蛋白胶黏剂的干状胶合强度大于 2.0 MPa,湿状胶合强度大于 1.5 MPa,远大于国家标准 GB/

T9846-2004 中对 II 类胶合板用胶强度的要求 (≥ 0.7 MPa)。同时,由于胶黏剂固体物含量低,在胶黏剂黏度降低的同时,增大胶黏剂的流动性,使胶黏剂进入木材的空隙当中,形成更多的胶接力,增大胶合强度。

(2)通过 DSC 曲线可知,与大豆分离蛋白(曲线 A)相比,改性大豆蛋白胶黏剂的 DSC 曲线线性并没有发生改变,只是曲线的峰值发生左移或者右移,证明在加热过程中胶黏剂并未发生其它化学变化。同时通过 DSC 曲线中的峰值可以适当降低胶黏剂在热压过程中的温度,降低能耗,同时减少由于高温对木材的损害。

(3)通过 SEM 微观形貌观测可以看出改性大豆蛋白胶黏剂的褶皱消失、卷曲大量减少,固化断面胶接紧密且平滑,大大阻碍了水分子进入胶接面,使胶黏剂的胶合强度和耐水性明显提高。

通过上述结论可知通过二乙酰基酒石酸-无水乙醇改性剂制备的改性大豆蛋白胶黏剂固体含量低、流动性良好,便于施胶,能够使胶黏剂和木材之间形成更多的胶接力,提高胶合强度,同时胶黏剂具有良好的耐水性,能够广泛的应用在装修、胶合板生产等方面。

参考文献

- [1] 储强,魏安池,李海旺. 植物蛋白胶黏剂研究进展[J]. 粮食与油脂, 2014, 27(2): 16-19. (Chu Q, Wei A C, Li H W. Research progress of plant protein adhesive[J]. Cereals & Oils, 2014, 27(2): 16-19.)
- [2] Johnson O. Adhesive;US, 1460757[P]. 1923-07-03.
- [3] Laucks I F, Glenn D. Vegetable glue and method of making same;US, 185470[P]. 1932-04-19.
- [4] 陈慧. 大豆分离蛋白的功能特性及开发与应用[J]. 石河子科技, 2007, 1: 28-29. (Chen Hui. The functional characteristics and application of soybean protein isolates and the development and application[J]. Shihezi Science and Technology, 2007, 1: 28-29.)
- [5] 雷文,杨涛,景露,等. 利用大豆分离蛋白制备胶黏剂[J]. 大豆科学, 2009, 28(4): 715-719. (Lei W, Yang T, Jing L, et al. Preparation of adhesives from soy protein isolate[J]. Soybean Science, 2009, 28(4): 715-719.)
- [6] 韩敏,杨光,卢晶晶. 大豆蛋白胶研究进展[J]. 应用化工, 2014, 43(7): 1319-1323. (Han M, Yang G, Lu J J. Progress of studies on soy protein adhesive[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(7): 1319-1323.)
- [7] 雷文. 国内大豆胶黏剂的改性研究进展[J]. 大豆科学, 2011, 30(2): 328-333. (Lei W. Domestic research on soybean adhesives modification[J]. Soybean Science, 2011, 30(2): 328-333.)
- [8] Jiang Y G, Huang J, Li K C. A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2011, 31:754-759.
- [9] Qi G Y, Li N B, Wang D H, et al. Adhesion physicochemical properties of soy protein modified by sodium bisulfite[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2013, 90(12): 1917-1926.
- [10] Ping Q, Hong Y H, Guo F W, et al. The effect of hydrolyzed soy protein isolate on the structure and biodegradability of urea-formaldehyde adhesives[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2015, 29(6): 502-517.
- [11] 马晓军,戴文兵,耿敏. 二乙酰基酒石酸单甘酯合成优化[J]. 食品添加剂, 2008, 29(8): 231-234. (Ma X J, Dai W B, Geng M. Study on optimization of synthesis of DATEM[J]. Science and Technology of Food Industry, 2008, 29(8): 231-234.)
- [12] 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): 1045-1049. (Ban Y F, Shen G L, Song J L, et al. Adhesive properties of ethanol-modified soy proteins[J]. Soybean Science, 2008, 27(6): 1045-1049.)
- [13] 张文君. 没食子酸接枝改性大豆蛋白木材胶黏剂的制备及性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2011. (Zhang W J. Study on preparation and properties of soy protein wood adhesive graft modified by gallic acid[D]. Nanning: Guangxi University, 2011.)
- [14] 李聪聪. 化学交联改性大豆蛋白胶黏剂制备与性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2015. (Li C C. Preparation and application research of chemical crosslinking modification of soybean meal-based adhesive[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2015.)
- [15] 王辉,吴志刚,席雪冬,等. 新型三聚氰胺-尿素-甲醛树脂制备与研究(I)-大豆蛋白水解液改性 MUF[J]. 西北林学院学报, 2016, 31(1): 260-264. (Wang H, Wu Z G, Xi X D, et al. Synthesis and study of a new melamine-urea-formaldehyde resin (i)-muf resin modified by degraded soy-protein[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2016, 31(1): 260-264.)