

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2020184

小球藻蛋白基胶黏剂的制备及其胶合性能研究

CHEN KATE BOYI¹, 百明阳¹, 顾继友², 甘卫星³, 陆美莲⁴, 高振忠¹

(1. 华南农业大学材料与能源学院, 广东广州 510642; 2. 东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江哈尔滨 150040;

3. 广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004; 4. 广西三威林产工业有限公司, 广西梧州 543001)



摘要: 小球藻蛋白具有可再生、价格低廉等优点, 可用于制备蛋白基胶黏剂。采用氢氧化钠(NaOH)、十二烷基硫酸钠(SDS)和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TTE)改性处理小球藻蛋白后制备胶黏剂。多种方式表征结果显示, 改性处理破坏了小球藻蛋白的球形结构, 提供了更多的交联位点, 从而提高了胶黏剂的胶合强度及耐水性能。在优化工艺参数: 双面涂胶量 400 g/m², 热压压力 1.5 MPa、热压温度 150 °C、热压时间 8 min 的条件下, 制备的三层桉木胶合板的干、湿胶合强度分别为 1.78、1.11 MPa, 满足 GB/T 9846—2015《普通胶合板》中 II 类胶合板的要求。

关键词: 小球藻蛋白; 蛋白基胶黏剂; 胶合强度

中图分类号: TS653.3; S792.39

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694 (2021) 05-0024-07

Manufacturing Process and Properties of Chlorella Protein-Based Adhesive

CHEN KATE BOYI¹, BAI Ming-yang¹, GU Ji-you², GAN Wei-xing³, LU Mei-lian⁴, GAO Zhen-zhong¹

(1. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, Guangdong, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China;

3. College of Resources Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;

4. Guangxi Sanwei Forest Products Industry Co. LTD, Wuzhou 543001, Guangxi, China)

Abstract: With the advantages of sustainability and low cost, chlorella protein was considered a suitable material to manufacture protein-based adhesives. In this paper, chlorella protein was modified by sodium hydroxide (NaOH), sodium dodecyl sulfate (SDS), and trimethylpropane triglycidyl ether (TTE), then made into adhesives. The testing results of the chlorella protein-based adhesives with various characterization methods showed that the modification destroyed the spherical structure of chlorella protein, and provided multiple cross-linking sites, thereby improving the bonding strength and the water resistance of the adhesive. Plywood samples were made with double-sided chlorella protein-based adhesive coating with a volume of 400 g/m², under the conditions of hot-pressing process parameters, which were the pressure of 1.5 MPa, the temperature of 150 °C, and the hot-pressing time of 8 min, The dry and wet bonding strengths of the plywood samples were 1.78 MPa and 1.11 MPa, which met the requirements of class II plywood in GB/T 9846—2015 "Plywood for general use".

Key words: chlorella protein; protein-based adhesives; bonding strength

收稿日期: 2020-12-21; 修改日期: 2021-01-25

基金项目: 国家重点研发计划“高韧性增速固化胶黏剂”(2018YFD0600305); 广州市科技计划项目“利用城市废弃木质家具制造功能性再生人造板技术攻关”(201803030031)。

作者简介: CHEN KATE BOYI (1993—), 女, 硕士研究生。Email: chenkate93@hotmail.com

通讯作者: 高振忠, 男, 教授。Email: zzgao@scau.edu.cn

随着人造板产量的持续增长，胶黏剂在人造板产业中发挥着越来越重要的作用。据统计，全球木材用胶黏剂的量约占胶黏剂总产量的75%^[1-2]。其中醛类胶黏剂占80%以上^[3]，这主要是因为醛类胶黏剂具有胶合强度高、耐水性和耐久性良好，价格低廉等优点^[4-5]。然而，醛类胶黏剂及其制品在生产使用过程中会释放甲醛等挥发性有害物质，造成环境污染，同时危害人体健康^[6-8]。因此，开发新型绿色环保类木材胶黏剂成为研究热点，如淀粉基胶黏剂、木质素基胶黏剂和蛋白基胶黏剂等^[9-10]。目前，以动植物蛋白质为原料的蛋白基胶黏剂中，大豆蛋白胶为典型的代表。

小球藻的主要成分是蛋白质，占细胞干重的55%~70%。小球藻蛋白作为一种单细胞蛋白，富含18种氨基酸，且亮氨酸、苏氨酸、色氨酸和缬氨酸的含量均高于大豆蛋白^[11]，可为生物基胶黏剂提供氨基、羧基和羟基等活性基团，从而使胶黏剂获得较好的胶接性能。另外，小球藻蛋白非食物来源，可以避免与食品产业发生竞争关系。利用小球藻蛋白制备胶黏剂具有广阔的发展前景。

天然的蛋白质分子由于疏水基团和活性基团被包裹在结构内部，以其制备的胶黏剂耐水性差和胶合强度低，应用受限^[12]。因此，本研究利用氢氧化钠、十二烷基硫酸钠和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚改性小球藻蛋白粉后制备胶黏剂，并测试改性胶黏剂的性能，分析改性处理对小球藻蛋白质结构的影响及其提高胶合强度的机理，为小球藻蛋白基胶黏剂的后续研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

天然破壁小球藻蛋白粉，组分含量为：蛋白质55%~67%，粗纤维1%~4%，脂质8%~13%，灰分5%~8%，糖类10%~20%，水分3%~5%。外购。

桉木（*Eucalyptus* spp.）单板：幅面600 mm×600 mm，厚度1.8 mm，含水率13%~15%，外购。

其他化学试剂：氢氧化钠（NaOH）、十二烷基硫酸钠（sodium dodecyl sulfate, SDS）、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚（trimethylpropane triglycidyl ether, TTE）等，均为分析纯，外购。

1.2 设备仪器

电热鼓风干燥箱、恒温水浴锅、平板硫化机、万能力学试验机、旋转黏度计、傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射分析仪、扫描电镜等。

1.3 试验方法

1.3.1 小球藻蛋白基胶黏剂的制备

称取30 g小球藻蛋白粉加入到120 g蒸馏水中混合均匀，置于70 ℃水浴锅中匀速搅拌30 min后，降温至65 ℃，按照表1中的配方（根据查询的资料^[13-14]和前期单因素试验结果确定），添加NaOH溶液和SDS，继续搅拌20 min，然后加入TTE，搅拌20 min后冷却放料。共制备对照未改性胶（CP-0）和3种改性胶（CP-1、2、3）。

表1 小球藻蛋白基胶黏剂的配方

Tab.1 Formula of chlorella protein-based adhesives

组别	25%NaOH/mL	SDS/g	TTE/mL
CP-0	0	0	0
CP-1	1.2	0	0
CP-2	1.2	0.3	0
CP-3	1.2	0.3	6

1.3.2 三层胶合板的制备

根据前期试验结果，采用单因素试验，考察涂胶量、热压温度与时间（水平见表2）对小球藻蛋白基胶合板胶合强度的影响。将制备的胶黏剂均匀涂布在桉木单板上，预压20 min，然后在不同制备工艺下压制三层胶合板，固定热压压力为1.5 MPa。将制备的胶合板在室温下放置24 h后测试胶合强度。每个条件制备3块板材。

表2 胶合板制备工艺因素水平

Tab.2 Factor levels of manufacturing technology for plywood

因素	水平				
	1	2	3	4	5
双面涂胶量/(g·m ⁻²)	300	350	400	450	500
热压温度/℃	100	120	140	150	160
热压时间/min	3	5	7	8	9

加粗字体表示其他因素水平变化时，某一因素选取的水平。

1.4 性能测试

1.4.1 胶黏剂性能

1) 胶黏剂基本性能

① 固体含量和黏度（25 ℃）：参照 GB/T 14074—2017《木材工业用胶粘剂及其树脂检验方

法》测定，测试3次结果取平均值。

② 凝胶含量：反映胶黏剂的交联密度^[15]。在一定范围内，交联密度越大，蛋白胶的耐水性越好。将固化（120℃）后的小球藻蛋白基胶黏剂粉末分别在丙酮溶液和63℃的水中溶解3 h、冷水中溶解24 h，将未溶解的凝胶取出后干燥至恒重，称质量^[16]。按下式计算，结果取3次测试平均值。

$$\text{凝胶含量} = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： m_1 、 m_2 —固化后、溶解并干燥后小球藻蛋白基胶黏剂的质量，g。

2) 胶黏剂化学结构

① 凝胶电泳：测试蛋白质分子链的长短，从而观察蛋白质结构的破坏程度，间接评价胶黏剂的干湿胶合强度^[17]。

将待测小球藻蛋白及小球藻蛋白质胶黏剂分别与含有质量分数为2%SDS、25%甘油和0.01%溴酚蓝的缓冲溶液混合，在100℃沸水中处理5 min，室温下冷却后装入样品孔。电泳在40 mA和150 V条件下进行120 min。凝胶用0.25%考马斯亮蓝R-250染色15 min，然后将其置于10%醋酸溶液中脱色，直至获得清晰的电泳图像。

② X射线衍射分析（XRD）：评价蛋白质的结构。将小球藻蛋白基胶黏剂及对照组在120℃烘箱中固化后，研磨成粉末备用。采用XRD-6100型X射线衍射仪扫描固化后样品。

③ 傅里叶变换红外光谱（FTIR）：评价改性处理对胶黏剂蛋白质官能团的影响。将小球藻蛋白基胶黏剂及对照组在120℃烘箱中固化后，研磨成粉末备用。样品与溴化钾粉末按照质量比1：100的比例混合均匀，在压片机下压成薄片。傅里叶红外变换光谱仪扫描范围4 000~400 cm⁻¹，分辨率为4 cm⁻¹。

3) 胶黏剂微观结构

将小球藻蛋白基胶黏剂及对照组在120℃烘箱中固化后，研磨成粉末备用。利用导电胶将固化后样品粘在底座上，进行喷金处理。采用扫描电镜观察样品的微观结构特征。

1.4.2 胶合强度

胶合板胶合强度按照GB/T 17657—2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》和GB/T

9846—2015《普通胶合板》中II类胶合板的方法检测干胶合强度。将试件在63±3℃的水中浸泡3 h，在室温下冷却10 min后测定湿胶合强度。测试3次取平均值。

2 结果与分析

2.1 改性处理对小球藻蛋白胶基本性能的影响

1) 胶黏剂黏度、固体含量和胶合强度

小球藻蛋白基胶黏剂的性能测试结果，见表3。其中胶合强度测试用胶合板的制备工艺条件为双面涂胶量400 g/m²，热压压力1.5 MPa，热压温度150℃，热压时间8 min。

表3 小球藻蛋白基胶黏剂性能
Tab.3 Properties of chlorella protein-based adhesives

组别	黏度/mPa·s	固体含量/%	干胶合强度/MPa	湿胶合强度/MPa
CP-0	69 700	19.27	0.55	0
CP-1	15 100	19.43	0.76	0
CP-2	8 520	19.86	1.04	0
CP-3	28 500	23.98	1.78	1.11

表3显示，与未经处理的小球藻蛋白制备的胶黏剂（CP-0）相比，NaOH改性胶黏剂（CP-1）的黏度下降78.3%，干胶合强度达到0.76 MPa，提升了38.2%。这主要是因为NaOH可以引起小球藻蛋白质分子之间的静电排斥，破坏分子之间的范德华力和氢键，导致蛋白质分子结构膨胀，分子链得到舒展，释放内部的极性基团和疏水基团，使胶黏剂黏度下降，胶合强度提高^[18]。

加入SDS的改性胶黏剂（CP-2），黏度下降约87.8%，干胶合强度提高约89.1%。这可能是因为NaOH的共同作用下，SDS破坏了部分蛋白质分子的二级结构，增大了该部分蛋白质分子与板材的接触面积和粘附力^[19]，有利于胶黏剂与板材之间形成牢固的胶接，从而提高了干胶合强度。这说明SDS能够促进NaOH的改性处理效果，进一步提高了胶合强度。

但经NaOH和NaOH-SDS改性处理的小球藻蛋白基胶黏剂的湿胶合强度仍为0。这可能是因为NaOH和NaOH-SDS改性处理的胶黏剂仍以氢键为主要连接方式，容易受到水分的影响。因此，需要添加适量的交联剂来提高其耐水性能。

添加TTE的胶黏剂（CP-3），固体含量提高到

23.98%, 干、湿胶合强度较对照未改性胶分别提高了223.6%、111%, 达到国家标准GB/T 9846—2015中II类胶合板的要求(0.7 MPa)。这可能是因为在NaOH和SDS共同作用下, 蛋白质分子链得到一定的舒展, 暴露出的活性基团与TTE的环氧基团发生开环反应^[20], 形成一定的交联结构, 提高了胶黏剂的湿胶合强度。本研究制备的小球藻蛋白基胶黏剂的干湿胶合强度较好, 表明小球藻蛋白基胶黏剂具有潜在的应用价值。

2) 小球藻蛋白胶的凝胶含量

试验制备的小球藻蛋白基胶黏剂的凝胶含量测试结果, 列于表4。

表4 小球藻蛋白基胶黏剂的凝胶含量

Tab.4 Gel contents of chlorella protein-based adhesives %

组别	丙酮溶液	冷水	63 °C水
CP-0	81.7	62.1	52.3
CP-1	82.0	52.1	26.6
CP-2	84.0	58.0	35.1
CP-3	88.9	77.0	74.4

由表4可知, 经NaOH-SDS-TTE复合改性的小球藻蛋白基胶黏剂(CP-3)的凝胶含量最大, 表明改性处理后胶黏剂的交联密度增大^[16], 有利于增强小球藻蛋白基胶黏剂的耐水性, 因此CP-3的湿胶合强度提高。

2.2 改性处理对小球藻蛋白胶化学结构的影响

1) 小球藻蛋白基胶黏剂的凝胶谱图分析

NaOH改性处理前后小球藻蛋白的凝胶谱图, 见图1。

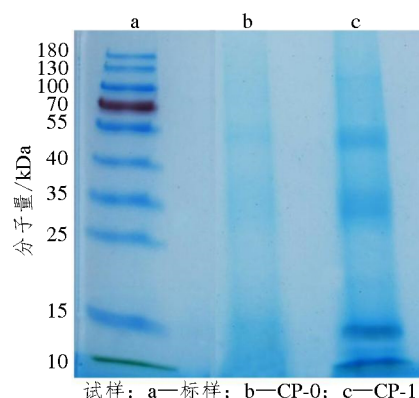


图1 未改性和NaOH改性处理小球藻蛋白的凝胶谱图

Fig.1 SDS-PAGE images of NaOH modified and unmodified chlorella protein

图1b为对照胶CP-0的凝胶谱图, 可以看出仅在55 kDa处有一条模糊的蛋白条带, 这是因为未

处理的小球藻蛋白质分子长链相互缠绕形成复杂球形结构(四级结构), 球形结构之间相互团聚, 使蛋白质分子聚集而无法通过浓缩胶的气孔进入到分离胶^[15]。而经过碱处理后小球藻蛋白在100~130 kDa之间、35 kDa和15 kDa处出现新的条带, 在55 kDa处的蛋白条带更为明显(图1c)。这是因为NaOH将蛋白质分子链中的肽键和酰胺键水解^[21], 蛋白质结构展开或被切成片段, 使蛋白质分子更容易透过浓缩胶进入到分离胶被分离。说明碱处理后小球藻蛋白质分子结构被破坏, 产生了小分子链段, 从而增大了小球藻蛋白的溶解度, 降低了黏度。这也进一步解释了改性处理后, 胶黏剂黏度下降的原因。

2) 小球藻蛋白基胶黏剂的XRD分析

为探究改性处理对小球藻蛋白基分子结构的影响, 通过X射线衍射仪分析4种小球藻蛋白基胶黏剂的分子结构, 结果如图2所示。

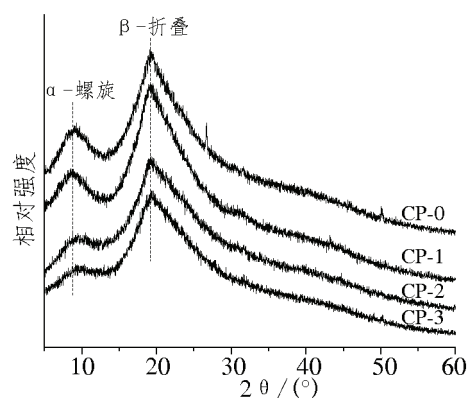


图2 小球藻蛋白胶黏剂的X射线衍射图

Fig.2 XRD of chlorella protein-based adhesives

图2显示, 蛋白质二级结构中的 α -螺旋和 β -折叠分别对应于 $2\theta=9.6^\circ$ 和 $2\theta=19.5^\circ$ 的两个特征峰。经NaOH改性处理后, α -螺旋的特征峰左移至 $2\theta=9.2^\circ$, 说明蛋白质分子的二级结构发生变化。经NaOH-SDS处理后, 该处峰形变宽, 说明蛋白质分子的二级结构进一步被破坏, 有助于暴露出蛋白质结构内部的反应位点, 从而为交联剂提供更多的反应位点^[18], 以达到提高小球藻蛋白基胶黏剂耐水性的目的。

3) 小球藻蛋白基胶黏剂的FTIR分析

小球藻蛋白质胶黏剂的红外光谱谱图, 见图3。

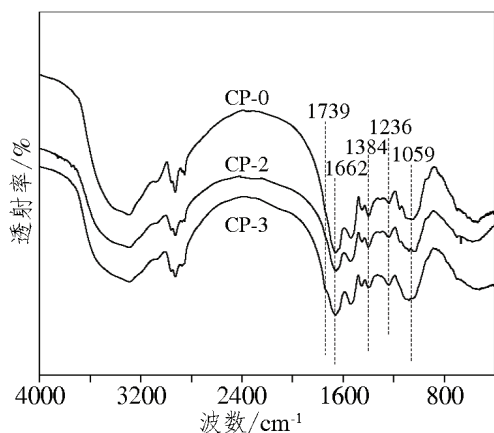


图3 小球藻蛋白基胶黏剂的FTIR
Fig.3 FTIR of chlorella protein-based adhesives

由图3可知,蛋白质分子中三个典型的酰胺带, C=O 拉伸振动(酰胺 I 带)、N-H 弯曲振动(酰胺 II 带)、N-H 平面振动和 C-N 的拉伸振动(酰胺 II 带)分别对应波数 1662 cm^{-1} 、 1536 cm^{-1} 和 1236 cm^{-1} 。CP-2 中的酰胺 I 带和酰胺 III 带强度较 CP-0 低,说明经过 NaOH-SDS 处理的蛋白质分子中肽键被破坏^[22]。因 CP-1 和 CP-2 的红外图谱相似,未在图3中表征 CP-1。观察 CP-3 的曲线发现,波数在 1739 cm^{-1} 处出现了新的羧基特征峰,而代

表 C-O 弯曲的吸收峰在 1059 cm^{-1} 处强度增大,代表 COO^- 的特征峰在 1384 cm^{-1} 处强度降低,说明有新的酯基产生^[20]。这可能是由于 TTE 与蛋白质分子之间发生了反应,形成了交联结构,有利于提高胶合板的干湿胶合强度(与表3结果一致)。

2.3 小球藻蛋白基胶黏剂的微观结构分析

图4为小球藻蛋白基胶黏剂的 SEM 图。

未改性的 CP-0 呈球形结构(图4a),而经 NaOH-SDS 处理的 CP-2,蛋白质分子之间明显地缠绕在一起(图4b)。这主要是因为经过处理后,蛋白质分子内部结构发生变化,分子间次级键强度被削弱,分子链舒展,增大了蛋白质分子与木材的接触,在固化过程中形成一定的胶合强度。但 NaOH-SDS 处理的胶黏剂固化后表面形成大量的孔洞和裂纹(图4b),在湿润的条件下极易受到水分子的破坏^[23],耐水性不佳(与表3结果一致)。

随着 TTE 的加入,胶黏剂表面变得较为平整致密(图4c)。结合小球藻蛋白基胶黏剂凝胶含量和 FTIR 分析可知,TTE 和蛋白质分子之间发生交联反应从而形成紧凑的结构,更好地抵抗水分的入侵,改善了胶黏剂的耐水性能。

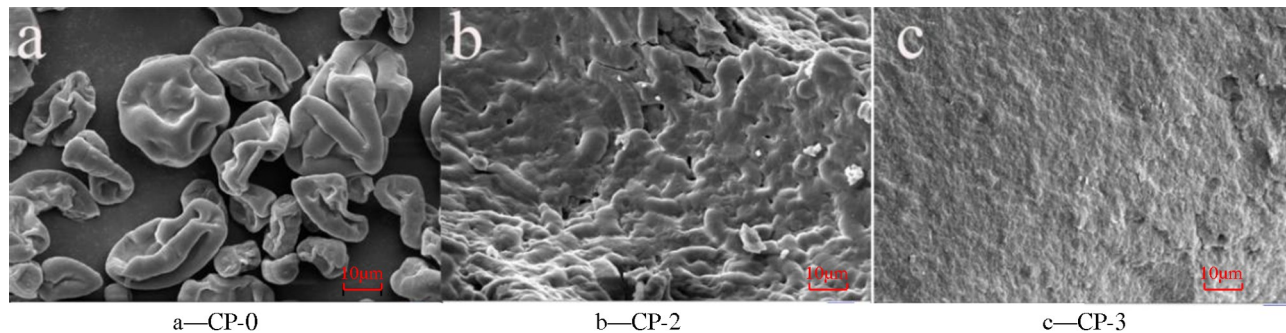


图4 小球藻蛋白基胶黏剂的SEM图
Fig.4 SEM of chlorella protein-based adhesives

2.4 胶合板制备工艺的探究

采用改性小球藻蛋白基胶黏剂(CP-3)在不同热压工艺条件下制备三层胶合板,其干、湿胶合强度测试结果如图5所示。

由图5可知,胶合板的干、湿胶合强度随着涂胶量的增加呈先增后减的趋势,在涂胶量为 400 g/m^2 时达到最大值。随着涂胶量的增加,胶黏剂更加均匀地平铺在板面上,避免了板面缺胶的现象,使得胶合强度增大。但随着涂胶量进一步增加,

胶层厚度增加,胶层固化后产生的内应力增大,从而降低了胶合强度。

胶合板的干、湿胶合强度随着热压温度的升高而增大。主要是因为随着热压温度升高,木材和胶黏剂之间形成较好的胶接。此外,板材在高温条件下被压得密实,水分不易侵蚀固化后的胶黏剂,从而提高胶合板的干湿胶合强度。但随着热压温度的不断升高,能量损耗和成本也随之增大。因此,选择热压温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

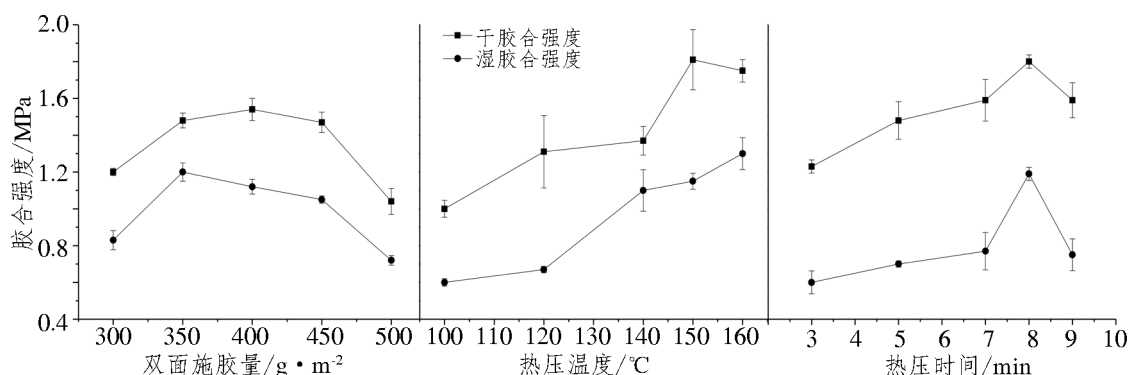


图5 不同工艺条件下胶合板的干、湿胶合强度

Fig.5 Dry and wet bonding strength of plywood samples under different hot-pressing conditions

胶合板的干、湿胶合强度随着热压时间的延长呈先增后减的趋势。当热压时间为8 min时,干、湿胶合强度均达到最大值。热压时间不足,热量不能完全从木材表面传递至中间胶层,造成胶黏剂固化不完全,不能形成很好的胶接。但热压时间过长,胶层变脆,同时胶黏剂中更多的水分受热转变为水蒸气从而产生内应力,引起鼓泡现象,从而降低胶合强度。

综合考虑胶合强度和成本等因素,得出优化工艺参数为:双面涂胶量400 g/m²,热压压力1.5 MPa,热压温度150 °C,热压时间8 min,在此条件下制备的胶合板干、湿胶合强度分别为1.78 MPa和1.11 MPa,均满足GB/T 9846—2015中室内II类胶合板的使用要求。

3 结论

1) 采用氢氧化钠(NaOH)、十二烷基硫酸钠(SDS)和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TTE)改性处理小球藻蛋白,可降低胶黏剂的黏度同时提高固体含量。在本试验条件下,制备改性胶的黏度为28 500 mPa·s,固体含量为23.98%。

2) 凝胶电泳和XRD表征结果表明碱处理后蛋白质的结构被破坏,产生分子片段;凝胶含量变化、FTIR和SEM的结果表明,TTE与小球藻蛋白之间发生了交联反应,增大了胶黏剂的交联密度,从而提高其耐水性能和胶合强度。

3) 采用本试验制备的NaOH-SDS-TTE改性小球藻蛋白基胶黏剂,在优化工艺条件:双面涂胶量400 g/m²,热压压力1.5 MPa,热压温度150 °C,热压时间8 min下,制备三层胶合板的干、湿胶合

强度分别为1.78 MPa和1.11 MPa,满足GB/T 9846—2015《普通胶合板》室内II类胶合板的要求。

参考文献:

- [1] 吴蓁, 项瑜, 张立亭, 等. 水性木材胶黏剂的制备与性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(12): 45-48.
WU Z, XIANG Y, ZHANG L T, et al. Study on preparation and properties of aqueous wood adhesive[J]. China Adhesives, 2012, 21(12): 45-48.
- [2] 张伟, 高强, 秦志勇, 等. 我国木材工业用胶黏剂研究与应用现状及发展趋势[J]. 中国人造板, 2014, 21(3): 8-12.
ZHANG W, GAO Q, QIN Z Y, et al. Research and development of wood adhesive in China[J]. China Wood-Based Panels, 2014, 21(3): 8-12.
- [3] 高强, 刘峥, 李建章. 人造板用大豆蛋白胶黏剂研究进展[J]. 林业工程学报, 2020, 5(2): 1-11.
GAO Q, LIU Z, LI J Z. Research progress of soy protein adhesive for wood-based composites[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(2): 1-11.
- [4] 李锦. 耐水性豆粕胶黏剂的优化制备及表征研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2019.
- [5] WANG Y, DENG L Y, FAN Y H. Preparation of soy-based adhesive enhanced by waterborne polyurethane: optimization by response surface methodology[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2018: 1-8.
- [6] Pradyawong S, Qi G Y, Li N B, et al. Adhesion properties of soy protein adhesives enhanced by biomass lignin[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 75: 66-73.
- [7] 时君友, 温明宇, 李翔宇, 等. 生物质基无甲醛胶黏剂的研究进展[J]. 林业工程学报, 2018, 3(2): 1-10.
SHI J Y, WEN M Y, LI X Y, et al. Research progress of biomass-based formaldehyde-free adhesives[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(2): 1-10.
- [8] 左迎峰, 屠茹茹, 吴义强, 等. 尿素-双醛淀粉-甲醛共缩聚树脂胶黏剂的制备与性能表征[J]. 材料导报, 2020, 34(8): 8172-8178.
ZUO Y F, TU R R, WU Y Q, et al. Preparation and characterization of urea-dialdehyde starch-formaldehyde copolycondensation resin adhesive[J]. Materials Reports, 2020, 34(8): 8172-8178.
- [9] 雷洪, 杜官本. 生物质木材胶黏剂的研究进展[J]. 林业科技开发, 2012, 26(3): 7-11.
- [10] 李舒野, 高振华, 王明媚, 等. 淀粉胶黏剂的化学改性与应用研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(8): 48-51, 59.
LI S Y, GAO Z H, WANG M M, et al. Research progress of starch

- adhesives in chemical modification and application[J]. China Adhesives, 2017, 26(8): 48-51, 59.
- [11] 李国平. 蛋白核小球藻粉中氨基酸含量及饲用价值分析[J]. 中国野生植物资源, 2003, 22(2): 23-25.
- LI G P. Content of amino acids in *Chlorella pyrenoidosa* and evaluation of its feeding value[J]. Chinese Wild Plant Resources, 2003, 22(2): 23-25.
- [12] Xu Y C, Xu Y T, Zhu W J, et al. Improve the performance of soy protein-based adhesives by a polyurethane elastomer[J]. Polymers, 2018, 10(9): 1016.
- [13] 王海杰, 李萌萌, 关二旗, 等. 大豆蛋白基人造板胶黏剂改性技术研究进展[J]. 木材工业, 2019, 33(2): 25-29.
- WANG H J, LI M M, GUAN E Q, et al. Review on R & D of modification technologies of soybean protein adhesives for wood-based panels[J]. China Wood Industry, 2019, 33(2): 25-29.
- [14] 张泽宇, 林羽彤, 王堡, 等. 改性大豆蛋白基胶黏剂的研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(5): 100-110.
- ZHANG Z Y, LIN Y T, WANG B, et al. Research progress of graft modified soy protein based adhesives[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(5): 100-110.
- [15] Bandara N, Chen L Y, Wu J P. Adhesive properties of modified Triticale distillers grain proteins[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013, 44: 122-129.
- [16] 梅雪峰, 杨玉昆. 丙烯酸酯压敏胶黏剂的紫外光交联技术研究[J]. 粘接, 2000, 21(4): 4-6, 24.
- MEI X F, YANG Y K. Study on UV-crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesive[J]. Technology on Adhesion & Sealing, 2000, 21(4): 4-6, 24.
- [17] 沈蓓英. SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳法测定大豆蛋白发泡粉分子量[J]. 中国油脂, 1987, 12(6): 22-27.
- [18] 朱娴, 刘芹, 高小超, 等. 大豆蛋白胶黏剂的改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(6): 49-53.
- ZHU X, LIU Q, GAO X C, et al. Modification research progress of soybean protein adhesives[J]. China Adhesives, 2015, 24(6): 49-53.
- [19] 庞艳芳, 徐伟涛, 李琪, 等. 生物基木材胶黏剂研究进展[J]. 林产工业, 2018, 45(4): 3-7.
- PANG Y F, XU W T, LI Q, et al. Research progress of bio-based wood adhesives[J]. China Forest Products Industry, 2018, 45(4): 3-7.
- [20] Li X N, Chen M S, Zhang J Z, et al. Physico-chemical properties of soybean meal-based adhesives reinforced by ethylene glycol diglycidyl ether and modified nanocrystalline cellulose[J]. Polymers, 2017, 9(12): 463.
- [21] SU J F, YUAN X Y, HUANG Z, et al. Physicochemical properties of soy protein isolate/carboxymethyl cellulose blend films crosslinked by Maillard reactions: Color, transparency and heat-sealing ability[J]. Materials Science and Engineering: C, 2012, 32(1): 40-46.
- MEI X F, YANG Y K. Study on UV-crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesive[J]. Technology on Adhesion & Sealing, 2000, 21(4): 4-6, 24.
- [22] Chen N, Lin Q, Rao J, et al. Water resistances and bonding strengths of soy-based adhesives containing different carbohydrates[J]. Industrial Crops & Products, 2013, 50: 44-49.
- [23] Laemmli U K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4[J]. Nature, 1970, 227(5259): 680-685.
- (本文编校 孟凡丹、向 琴)

.....

(上接第17页)

- [15] WANG Y R, JIA R, SUN H Y, et al. Wood mechanical properties and their correlation with microstructure in Chinese fir clones[J]. IAWA Journal, 2021, DOI 10.1163/22941932-bja10047.
- [16] Richter H G, Grosser D, Heinz I, et al. IAWA list of microscopic features for softwood identification[J]. IAWA Journal, 2004, 25(1): 1-70.
- [17] 胡拉, 徐慧兰, 冯源恒, 等. 高产脂马尾松间伐材的材性分析[J]. 森林与环境学报, 2018, 38(3): 290-296.
- HU L, XU H L, FENG Y H, et al. Analysis on basic properties of *Pinus massoniana* thinning wood with high-yield rosin[J]. Journal of Forest and Environment, 2018, 38(3): 290-296.
- [18] El-Hosseiny F, Page D H. The mechanical properties of single wood pulp fibres: Theories of strength[J]. Fibre Science and Technology, 1975, 8(1): 21-31.
- [19] WANG D, LIN L Y, FU F. Deformation mechanisms of wood cell walls under tensile loading: a comparative study of compression wood (CW) and normal wood (NW)[J]. Cellulose, 2020(27): 4161-4172.
- [20] LI Z, ZHAN T Y, Eder M, et al. Comparative studies on wood structure and microtensile properties between compression and opposite wood fibers of Chinese fir plantation[J]. Journal of Wood Science, 2021, 67(1): 1-6.
- [21] 任海青, 中井孝. 人工林杉木和杨树木材物理力学性质的株内变异研究[J]. 林业科学, 2006, 42(3): 13-20.
- REN H Q, Takashi Nakai. Intratree variability of wood density and main wood mechanical properties in Chinese fir and poplar plantation[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2006, 42(3): 13-20.
- [22] 孙海燕, 苏明垒, 吕建雄, 等. 细胞壁微纤丝角和结晶区对木材物理力学性能影响研究进展[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2019, 47(5): 50-58.
- SUN H Y, SU M L, LÜ J X, et al. Research progress on effect of microfibril angle and crystalline area in cell wall on wood physical and mechanical properties[J]. Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition), 2019, 47(5): 50-58.
- (本文编校 孟凡丹、向 琴)