

大豆蛋白胶黏剂及其胶合板防霉研究进展

林玥彤, 晏玉婷, 付靖轩, 庞久寅*

(北华大学 材料科学与工程学院, 吉林 吉林 132013)

摘要: **目的** 改进大豆蛋白胶易霉变、储存时间短, 将其作为胶黏剂使用制备的板材性能低等缺点, 提高胶合板的使用寿命, 使板材的适用范围和领域得以拓宽。**方法** 通过综述大豆蛋白胶和胶合板易发霉原因, 以及近年来国内外在针对大豆蛋白胶和胶合板防霉性能方面的研究进展, 分析其改性原理以及仍存在的问题, 介绍原子转移自由基聚合 (ATRP) 法目前在豆胶改性中的应用。**结论** 采用 ATRP 法对大豆蛋白胶黏剂进行防霉接枝改性, 可在保证胶合强度的同时延长胶合板使用时间, 为今后制备具有优良防霉性能的大豆蛋白胶合板以及工业化推广提供新思路。

关键词: 原子转移自由基聚合法; 大豆蛋白; 胶黏剂; 防霉; 胶合板

中图分类号: TQ432 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)17-0122-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.17.015

Research Progress of Soybean Protein Adhesive and Mildew Resistance of Its Plywood

LIN Yue-tong, YAN Yu-ting, FU Jing-xuan, PANG Jiu-yin*

(School of Material Science and Engineering, Beihua University, Jilin Jilin 132013, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the shortcomings of soybean protein glue, such as easy mildew, short storage time and low performance of the board prepared with soybean protein adhesive, so as to extend the service life of plywood and broaden the application scope and field of the board. The reason why soybean protein glue and plywood were easy to mildew and the research progress in recent years in China and abroad on the mildew resistance of soybean protein glue and plywood were summarized, the modification principle and existing problems were analyzed, and the current application of atom transfer radical polymerization (ATRP) in the modification of soybean glue was introduced. The anti-mildew grafting modification of soybean protein adhesive by ATRP method can prolong the service life of plywood while ensuring the bonding strength, which provides a new idea for the preparation of soybean protein plywood with excellent mildew resistance and industrial popularization in the future.

KEY WORDS: atom transfer radical polymerization; soybean protein; adhesive; mildew resistance; plywood

如今民众大约会在室内度过 80% 的时间, 故针对人居环境是否安全、是否健康的讨论逐渐增多^[1]。在此情况下, 人们在不断提高对于家居环境的环保意识的同时也在不断提高对人造板材料环保等级的要求。零甲醛添加胶合板和定制无醛家居行业正蓬勃发展, 使得生物质基绿色环保胶黏剂的需求量以及消费量均迅速增长^[2]。此前在工业生产胶合板的过程中主要

以甲醛基胶黏剂为主, 虽然此类胶黏剂胶接性能、质量、成本均优于其他胶黏剂, 但在生产、运输、使用及热压过程中会释放酚和甲醛等有害物质, 给人体与环境造成极大危害。部分生产“三醛”胶的原料来自石油化工产品, 资源有限, 价格昂贵, 使胶合板的成本不断增加。同时由于合成石油资源的原料的不可再生性使得环境保护问题受到极大关注, 故来自可再生

收稿日期: 2023-04-24

基金项目: 吉林省科技厅重大专项课题 (YDZJ202203CGZH033); 北华大学创新训练项目 (202210201231); 北华大学研究生创新计划项目 (研创合字【2023】062)

生物质资源的环境友好型木材胶黏剂成为了人们关注的焦点^[3-4]。

大豆蛋白具有生长速度快、生物相容性好、可生物降解等优点,这些特性引起了开发环境友好型胶黏剂材料研究者的兴趣,是当前木质复合材料行业的研究热点^[5],且使用此胶黏剂压制胶合板,满足了市场对环保型人造板生产技术的极大需求。科研人员为了克服大豆蛋白基胶黏剂耐水性差、胶合强度低的缺点,进行了一系列改性工作,如交联、水解、酶改性等,使大豆蛋白胶性能大幅提升。但由于大豆蛋白含有丰富的营养物质,在潮湿环境中易受微生物侵袭,导致大豆蛋白胶黏剂保质期短,胶合板黏接失效,传播霉菌孢子,危害人体健康^[6],进而阻碍着工业化生产的大范围推广。大豆分离蛋白(SPI)是一种全价蛋白类,蛋白质含量高、成膜能力好,通过涂膜和薄膜 2 种形式制备的包装材料可对气体和油脂起到优良的阻隔作用,可代替聚乙烯、聚丙烯等石油基聚合物,高效缓解合成类塑料包装膜对环境造成的污染问题,推动了食品包装产业的绿色发展。但由于 SPI 中大量的极性基团以及在大豆蛋白基食品包装膜的制备过程中所添加的增塑剂使 SPI 具有极强的吸水性能,极易吸附环境中的水分,诱使微生物滋生,导致其力学性能随环境湿度变化而改变^[7-8]。

因大豆蛋白具有生物可循环性,且原子转移自由基聚合(ATRP)法已在大豆蛋白胶的改性中有了一定的研究与应用,所以将 ATRP 法利用到大豆蛋白胶黏剂的防霉改性中是十分必要并切实可行的,同时也可作为长效大豆分离蛋白食品包装材料的制备提供一定的思路。

1 大豆蛋白基胶合板霉变因素

1.1 豆胶内部因素

大豆蛋白基胶黏剂主要分为以大豆分离蛋白作为原材料和以豆粕作为原材料 2 种类型,大豆分离蛋白应用更加广泛。豆粕是一种经过压榨得到豆油后的大豆残留物,因其廉价、产量高而被广泛用于胶黏剂生产中。豆粕中粗蛋白含量约占 42%,除了赖氨酸、亮氨酸等多种生物必需氨基酸外,还含有多糖,如水苏糖、棉子糖等,营养物质极其丰富^[9]。大豆分离蛋白是通过碱提酸沉的传统工艺去除豆粕中杂质后得到的含有 90% 纯蛋白质的大豆蛋白副产物。豆粕和大豆分离蛋白充分保存了大豆蛋白中的氨基酸成分,因此,用此 2 种原料制备的大豆蛋白基胶黏剂中所含营养成分丰富,为微生物的生长和繁殖创造了良好的环境,相较而言豆粕更易霉变^[10-11]。

1.2 环境因素

大豆蛋白胶的日常使用是在室温状态下,而 25 ~ 40 °C 是最适合霉菌生长和繁殖的温度。在 10 °C 以下

或 45 °C 以上,霉菌的生长和繁殖都会被抑制,25 ~ 37 °C 是曲霉的生长温度环境,而毛霉是在 20 ~ 25 °C 生长,当温度为 20 ~ 30 °C 的有利水平时,丝状真菌生长速率加快^[12-13]。在此室温正常状态下,大豆蛋白胶也会接触到空气中的氧气和水。对于青霉菌、酵母菌和担子菌等,空气中相对湿度越高其浓度便越高,且生长过程中仅需较低的氧气含量^[14-15]。

1.3 树种、板材因素

木材是一种生物质材料,主要成分是木质素、纤维素和半纤维素,其中也含蛋白质、淀粉等成分,而霉菌主要以糖类、淀粉等细胞所含的内容物作为能源,进行生长和繁殖。当木材处于潮湿、高温的环境中时极易受霉菌和真菌的侵染,霉菌会在木材表面产生大量各种颜色的孢子,致使木材变色(图 1),同时也会对木材表面的粗糙度产生很大的影响,增加木材的渗透性^[16-17]。由于不同树种所含有的各种成分的量不同,所以原料使用不同树种的胶合板在抗霉变方面也存在差异。结果表明,使用速生杨木板材作为原料制成的胶合板较易发霉^[18]。

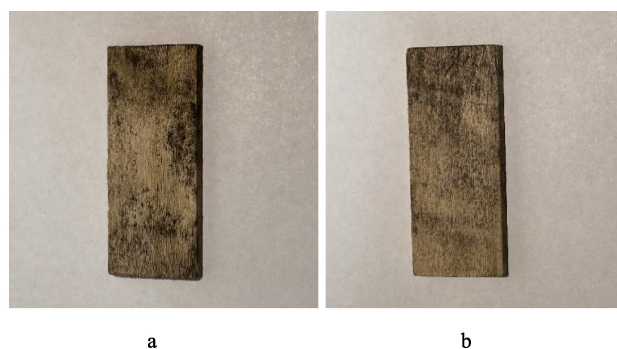


图 1 木材霉变
Fig.1 Wood mildew

2 防霉剂种类及应用现状

2.1 无机类防霉剂

2.1.1 光催化金属氧化物型防霉抗菌剂

光催化金属氧化物型防霉抗菌剂通常都是半导体氧化物,主要分为金属氧化物(MOs)光催化抗菌剂、金属硫化物基光催化抗菌剂以及石墨氮化碳($g-C_3N_4$)等 3 种^[19]。此光催化型抗菌剂(例如 ZnO, 机理见图 2)具有相对较宽的光学带隙,在光存在条件下会进行光催化反应,生成大批量可与细胞内的有机物质直接反应并将细菌灭活的自由基(如 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 等)^[20]。

Wu 等^[21]采用原位聚合法制备了共轭微孔聚合物(CMP)/TiO₂ 光催化抗菌纳米复合材料,使 TiO₂ 均匀地分散在 CMP 的表面和内部,其在可见光照射下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率可达 98.14% 和 100%,可有效抑制病毒繁殖、有效灭活细菌。

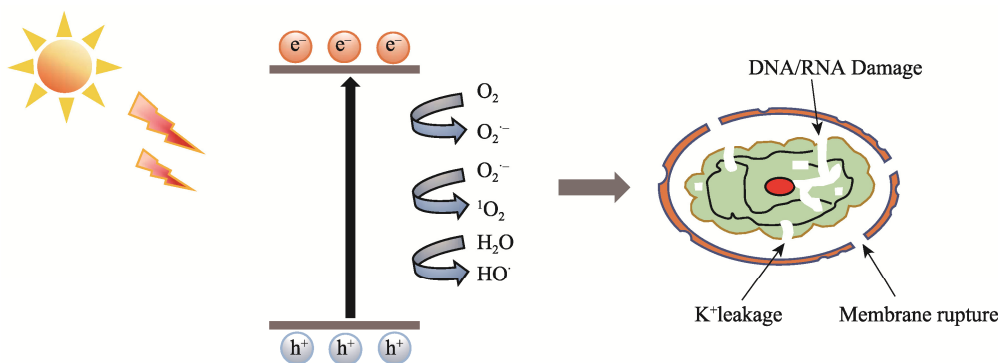


图 2 ZnO 的光催化抗菌活性机理

Fig.2 Mechanism of photocatalytic antibacterial activity of ZnO

2.1.2 金属离子型防霉抗菌剂

金属离子型防霉抗菌剂指在材料上负载一些具备抗菌性能的金属离子,进而使材料可以释放出防霉抗菌离子,进而达到抗菌目的。金属离子杀死和压制细菌的能力按从强到弱排列为 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{4+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} ,在防霉抗菌领域的实际应用中主要用到的是 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等 3 种^[22]。这三者可协同抗菌,且效果最好,单一离子抗菌率 < 两两协同抗菌率 < 三者协同抗菌率^[23]。例如载银纳米二氧化钛 (Nano-Ag/TiO_2) 广泛应用于豆胶及其他材料抗菌。

Aghajanyan 等^[24]以黄花蒿为原料制备出了银纳米粒子,此生物银纳米颗粒在质量浓度为 $100 \mu\text{g/mL}$ 时,对革兰氏阳性海氏肠球菌和革兰氏阴性大肠杆菌表现出了较好的抗菌活性。Zhang 等^[25]将单宁酸(TA)和亚铁离子的组合运用到丝绸织物的抗菌上,经质量分数为 20% 的 TA 和质量浓度为 2 g/L 硫酸亚铁处理后,真丝织物的极限氧指数由 23.6% 提高到了 27.5%,抗菌率由 22% 提高到了 95%,且经 20 次洗涤后织物的抗菌率仍在 90% 以上。

2.2 有机类防霉剂

有机防霉抗菌剂的种类繁多,主要包括季铵盐类、季磷盐类、氮-卤代胺类、酚类、吡啶类、腈类、含砷类、咪唑类等,抗菌机理各不相同^[26]。总结来看,有机抗菌剂的作用机理主要有 5 个方面:一是阻碍微生物的新陈代谢,使其代谢酶失活,不能正常进行新陈代谢;二是抗菌剂可与细胞内的蛋白酶进行反应,打破细胞的生理机能;三是通过打破 DNA 合成来制止微生物繁殖;四是通过推动氧化还原反应,阻挠细胞生长;五是滞碍氨基酸转脂^[27]。在目前的研究中,使用较多的有机抗菌剂为季铵盐类抗菌剂(图 3),但其若是长期使用会使细菌出现一定的抗药性^[28]。虽然季磷盐(图 4)比季铵盐抗菌性能更加优异,但是由于其合成条件苛刻以及成本较高,导致目前的研究相对较少^[29]。在大豆蛋白胶领域就

有以十二烷基二甲基苄基溴化铵季铵盐分子为胶束结构单元,调节季铵盐溶液浓度以获得稳定胶束结构,将其作为物理交联位点,通过物理-化学双交联策略与抗菌性柔性交联剂协同构建长效防霉的大豆蛋白胶黏剂的研究^[30]。

Liu 等^[31]通过合成用于真丝织物改性的不同烷基链长的季铵盐 Quats-C8、Quats-C12 和 Quats-C18,并采用红外光谱对改性织物进行了表征。实验表明,改性真丝织物对革兰氏阴性大肠杆菌和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌均具有较强的抗菌活性,且单体中的烷基链越长,抗菌效果越好。郑玉霞等^[32]成功在棉织物上接枝了二氯三嗪类卤胺抗菌前驱体 2,4-二氯-6-(乙酰氨基-胺基)三甲基氯化铵-1,3,5-三嗪(DTCT),在氯化后获得新型抗菌棉织物(Cotton/DTCT-Cl)。结果表明,Cotton/DTCT-Cl 在 5 min 内对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的杀菌率分别为 65.43% 和 50.20%,且其可在 60 min 内将所接种的细菌全部灭活,抗菌效果良好。

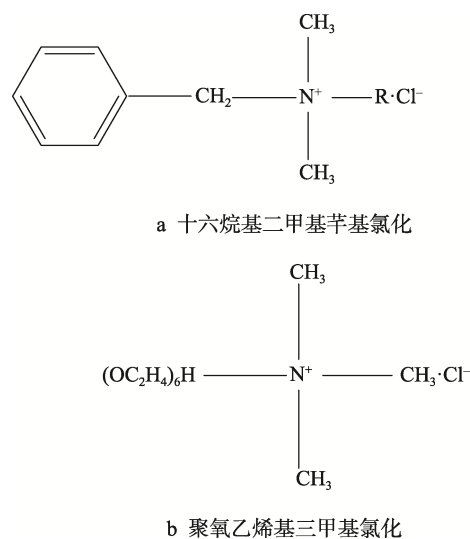


图 3 常见季铵盐类有机抗菌剂

Fig.3 Common quaternary ammonium salt organic antibacterial agents

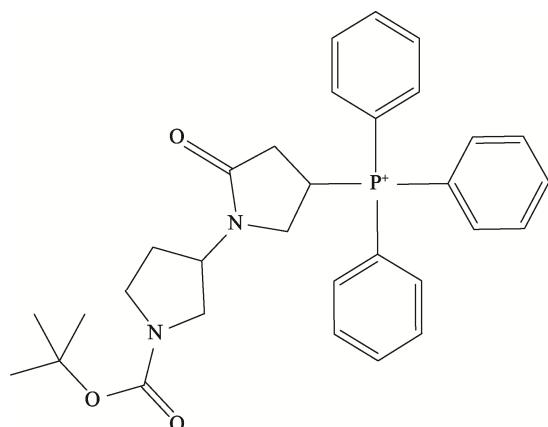


图 4 季磷盐结构

Fig.4 Quaternary phosphate structure

2.3 天然类防霉剂

天然防霉抗菌剂主要来源于矿物和动、植物所提炼成的提取物。常见的有植物萃取精油、柠檬叶、山萘、艾蒿、薄荷、孟宗、从蟹、虾、牡蛎壳中提炼出的壳聚糖及其衍生物以及如胆矾、铅丹、砒霜等天然的矿物^[33]。天然防霉抗菌剂主要分为 3 种作用机制: 破坏细胞壁和细胞膜体系; 影响生理活动与代谢作用, 使细菌正常的生长繁殖受阻; 抑制蛋白质和遗传物质合成^[34]。目前, 大豆蛋白胶黏剂领域较新的天然防霉剂应用为使用水溶性双醛壳聚糖与大豆蛋白的活性氨基发生席夫碱反应, 形成大量亚胺键, 构建致密的交联网络, 或采用碳点功能化二氧化硅作为无机成分, 与双醛壳聚糖制备高强度、防霉、长期耐水的大豆蛋白胶黏剂, 显著提高豆胶的防霉特性^[35]。

Zhao 等^[36]通过在油茶壳中提取纯化, 得到了高浓度的茶皂素, 进而测定其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的体外抗菌活性。结果表明, 茶皂素对 2 种供试菌均有较好的抑菌作用, 其最低抑菌浓度分别为 0.5、1 mg/mL。最低杀菌浓度为 4 mg/mL。此研究为茶皂素在天然抗菌剂开发中的应用提供了基础指导。

3 大豆蛋白胶的防霉改性研究进展

3.1 共混改性

致使大豆蛋白胶发霉的霉菌主要有枯草芽孢杆菌、酵母菌、青霉菌、黑曲霉等, 大豆蛋白胶黏剂是一种天然的高分子木质黏合剂, 添加防霉剂是防止其受霉菌污染的重要措施之一^[37-38]。已有的研究中主要是通过干扰或破坏微生物的生理、生化反应和代谢活动, 从而抑制微生物的生长和增殖, 即用防霉助剂破坏菌体的结构、代谢机制以及生理活动, 使霉菌无法生存与繁衍, 常用防霉剂主要是环烷铜、正苯基酚、8-羟基喹啉铜、氯代酚类等^[39-40]。

目前, 大部分研究人员都是通过对大豆蛋白胶体

的自然霉变或将菌种接种到大豆蛋白胶中, 通过定期观察、记录试验样品的感染情况和发霉时间, 来评价其对特定霉菌品种的防霉特性。翟艳等^[41]对大豆蛋白胶中的霉菌种类进行了研究, 并将 5 种不同的防霉剂和不同剂量的大豆蛋白胶作为对照。研究发现, 双乙酸钠、四硼酸钠、亚硝酸钠、山梨酸钾、丙酸钠对霉菌有明显的抑制作用, 双乙酸钠、四硼酸钠对霉菌的抑制作用最为明显, 适合的添加量均为 0.7%, 在 15 d 观察期内均未观察到霉菌菌落出现。张越等^[42]利用不同的防霉剂对大豆蛋白胶黏剂进行了改性, 通过单因子实验, 讨论了不同的抗菌剂种类、用量对胶合板的贮存时间、胶接性能、防霉变性能的影响。结果表明, 含有苯并咪唑、山梨酸钾和苯甲酸钠复配而成的防霉剂的胶液在质量分数为 1% 时防霉耐久性最好, 且相应胶合板经温度为 28 °C、相对湿度为 92% 霉变处理 42 d 后, 其胶接强度分别为 0.85 MPa 和 0.88 MPa, 符合国家 II 类胶合板的指标要求。

李伟^[43]通过直接对大豆蛋白胶实施霉菌感染实验对 BIT、硼酸锌、苯甲酸钠、硫酸铜 4 种防霉剂进行了分析, 实验表明 BIT 和硼酸锌对霉菌的抑效果较好, 不过使用时需注意添加量, 硼酸锌添加量大于 0.8% 时胶合强度不符合国家 II 类标准。李文萍^[44]经过对枯基苯酚、羟基吡啶硫酮锌、载银纳米二氧化钛 3 种不同防霉剂处理后的大豆蛋白胶进行性能和微观结构表征。研究表明, 在室温环境下载银纳米二氧化钛和羟基吡啶硫酮锌按照质量比 1:1 配制而成的防霉抗菌剂在大豆胶黏剂中的质量分数为 0.8% 时, 具有较好的防霉性能, 而单独使用时对枯基苯酚的效果虽不如上述复配液, 但也可较好改善豆胶的抗菌能力。在温度为 25 °C、相对湿度为 85% 的条件下存放 28 d 后, 胶合板防霉效力可达 100%, 且此时的胶合强度仍能达到 0.90 MPa。

3.2 其他方法改性

除简单共混外, 现也有较多通过交联剂改性以及接枝改性对大豆蛋白胶进行防霉性能优化的研究。交联剂改性以及接枝改性均属于化学改性, 即通过添加各种化学助剂以打破大豆蛋白原有的结构, 并完成使其更稳定和复杂的交联网络结构重构的过程。普遍认为交联改性相较于接枝改性更加有效^[45]。

Xu 等^[46]在大豆蛋白胶黏剂中构建了离子键、共价键和氢键的三重网络结构, 在菠萝蛋白酶、柔性环氧交联剂 1, 2, 3-丙三醇-二缩水甘油醚 (PTGE)、儿茶酚基单宁酸和金属离子的作用下, 有效降低了大豆蛋白胶黏剂的黏度, 提高了其韧性、防霉性能和黏接强度。胶黏剂的防霉性由 1 d 提高到 15 d 以上, 黏度降低了 94.3%, 干、湿剪切强度分别提高了 33.9% (2.57 MPa) 和 116% (1.36 MPa)。Li 等^[47]通过酚醛型 GA@HAP 与富胺基 PL 和 SP 链的协同作用使杂化

胶黏剂的内聚力和黏接强度同时提高,在蛋白质基质中构建了一个增强的无机-有机骨架,共价交联网络、分子间氢键、静电相互作用和 Ca^{2+} 酚配位键协同作用提高了 SP/PL/GA@HAP 胶黏剂的力学性能,湿剪切强度显著提高,达到 1.09 MPa,比未改性 SP 胶黏剂提高了 127%。由于 PL 阳离子聚合物和 GA 酚醛分子的结合,蛋白质胶黏剂具有较好的防霉性和抗菌活性,在观察 72 h 后,胶黏剂的外观没有变化,没有出现任何霉菌。Chen 等^[48]以豆粕粉为主要原料,采用自制三缩水甘油胺(TGA)和落叶松单宁(LT)构建高效交联耐水结构,研制了新型大豆蛋白胶黏剂(SPA)。形成的这种交联结构还可起到使固化黏合剂产生平滑断裂表面和提高热稳定性的作用。单宁特殊的化学结构和活性酚羟基赋予了胶黏剂良好的防霉性能,与市售防霉剂相比,LT 固化胶的防霉性能优于四硼酸钠(St)和山梨酸钾(Ps)的,但低于 BIT 固化胶的。添加质量分数为 4% LT 的液体胶黏剂贮存 60 h 无霉变,制得的胶合板湿剪切强度仍达 0.72 MPa,表明 LT 不仅对 SPA 有增强作用,而且能延长胶黏剂的适用期。与市售防霉剂相比,固化前后的防霉性从大到小为 1, 2-苯并异噻唑-3-酮、LT、四硼酸钠、山梨酸钾。Liu 等^[49]设计了 2 种超支化功能高分子,用 3-羟基苯基膦基丙酸(PPA)接枝超支化聚酰胺(HP)得到 PPA@HP,并与自制的环氧单宁(ETA)复合改性大豆蛋白胶黏剂。PPA@HP 和 ETA 作为超支化聚合物,通过在胶黏剂体系中形成超支化交联结构和氢键网络,提高了胶黏剂的综合性能,使防霉时间由 24 h 增加到 120 h。

4 胶合板的防霉研究现状

致使胶合板发霉的霉菌主要有大肠杆菌、黑曲霉、金黄色葡萄球菌、啤酒酵母、蓝变菌等。防霉作用的机理一般分为以下 4 种:使特定的酶与体内的某些代谢物相结合,致使有害微生物的相关酶无法正常参与新陈代谢活动;抑制霉菌细胞壁的重要组成部分——肽聚糖和几丁质的合成;抑制蛋白质的合成,进而破坏霉菌的完整细胞质;调整霉菌细胞的表面张力,进而破坏细胞膜的正常渗透压^[50]。目前,采取的主要防霉处理除在压板所用胶黏剂中添加防霉剂外还有使用防霉剂处理成品,以及压板前对单板进行防霉预处理 2 种方法,使用的防霉剂主要分为油基和水溶性防霉剂以及硼类化合物防霉剂 2 种^[51]。现最常用的方法就是利用低毒性的无机纳米材料和金属氧化物来改善胶合板的抗菌性能。

Chen 等^[52]使用了 4 种不同的载银水平,3 种不同的真菌物种(黑曲霉、刺孢青霉和葡萄穗霉),以确定不同条件下的纳米银颗粒对杨木的抗真菌影响。结果显示,热还原银对细菌的抑制效果非常好,将纳

米银与二氧化钛复合后,可以在木质材料的防护上显示出优良的抗菌性。Nosal 等^[53]将氧化锌纳米颗粒与三聚氰胺树脂共混,制作成防霉型刨花板,再进行细菌试验。通过研究发现,将氧化锌纳米颗粒加入用于压制刨花板表面的三聚氰胺树脂中,对降低的细菌活性具有积极的作用,对金黄色葡萄球菌的抑制作用较小,但对大肠杆菌的抑制作用较大。

宋伟等^[54]将新型防霉防变色制剂产品与三聚氰胺改性脲醛树脂进行共混、复配,再对复配体系进行筛选,发现 CMIT/MIT 乳液与三聚氰胺改性脲醛树脂复配所得到的复配液载药量大于 0.247 kg/m^3 时,制备的胶合板可达到强防霉级别,具有长期的稳定性。徐国锋等^[55]选择木聚糖作抗菌剂,把杨木单板在质量分数为 8% 的溶液浓度下浸泡,一段时间后测定其抗菌性能。研究发现,用木聚糖处理后的地板,其对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的抗菌率分别为 90.09%、73.58%,达到较高的防霉等级,可用于生产安全、环保、高效的抗菌地板。

5 大豆蛋白改性方法

5.1 物理改性

物理改性指通过温度变化、声波及电磁力干扰以及机械处理等方式,打开蛋白质高级结构,并改变蛋白质肽链间的结合方式,达到改进溶解性和疏水性等目的。常见的方法有热处理法、超声波处理法、高压均质处理法等。物理改性时间短、成本低,且不引入有害化学物质^[56]。

王欢等^[57]通过超声辅助磷酸化手段改性大豆分离蛋白,发现在 500 W 时超声辅助三聚磷酸钠的改性效果较好,大豆蛋白分子内和分子间二硫键增加,大豆分离蛋白的凝胶特性和结构稳定性显著提升。

5.2 化学改性

化学改性主要是通过化学试剂与蛋白质侧链上的活性基团发生特定的反应或修饰蛋白质结构而改变其乳化性、乳化稳定性、溶解性、分散性等,拓宽大豆蛋白的应用范围。化学改性方法作用明显、反应简单,但反应副产物多、化学试剂残留隐患等制约其发展^[58]。

Zeng 等^[59]通过一锅法策略,引入具有多个环氧基团和柔性长链的定制交联剂对大豆蛋白进行改性,在没有任何溶剂或催化剂的情况下制备了一种新型的黏合剂。结果表明,所制备胶黏剂的干黏合强度和湿黏合强度分别增加了 151% 和 409%,达到 2.79 MPa 和 1.12 MPa,胶合强度超过 II 型胶合板标准。大豆蛋白分子上的亲水基团可与多个环氧基团反应,形成有利于提高胶黏剂的黏接强度和耐水性的致密交联网络。

5.3 酶改性

酶改性指通过蛋白酶的水解作用,使用生物学方法去除或添加氨基酸或多肽链的基团,改变蛋白质肽链分子结构,以改变其物理或化学性质,是如今发展最为快速的一种绿色加工方法。酶改性法反应易控制、条件较温和、改性效果显著^[60]。

Xu等^[61]使用菠萝蛋白酶将大豆蛋白分子酶促水解成多肽链,并加入三缩水甘油胺(TGA)制备生物胶黏剂。结果表明,在维持大豆分离蛋白黏度不变的情况下,添加质量分数为0.1%的菠萝蛋白酶可使大豆分离蛋白质量分数从12%提高到18%。加入质量分数为9%的TGA后,SPI/菠萝蛋白酶/TGA胶黏剂的残留率提高了13.7%,合成胶合板的湿剪切强度比SPI/菠萝蛋白酶胶黏剂的湿剪切强度提高了681.3%,比SPI/TGA胶黏剂的湿剪切强度高30.2%。这是由于固化过程中蛋白质分子断裂成多肽链,使胶黏剂与木材表面形成更多的互锁。此外,更多的亲水基团暴露并与TGA反应,在胶黏剂中形成更致密的交联网络。

5.4 ATRP法改性大豆蛋白

原子转移自由基聚合法(ATRP)是用于在温和条件下控制单体聚合的公知技术,具有较多显著优点,例如:相对分子质量分布窄、相对分子质量可控、链长均匀、聚合物端基易修饰等^[62-64]。ATRP法受繁殖自由基和休眠物种之间的平衡控制,且ATRP的动力学普遍遵循持续的自由基效应,主要以引发烷基卤化物/大分子物种(PnX)的形式控制^[65]。室温下,在硼酸盐缓冲液中进行蛋白质官能化,所得蛋白质大分子引发剂可不经纯化直接使用,且在传统ATRP条件与溴化铜催化剂和联吡啶配体同时存在下,多种烯烃取代单体和两性离子单体可从蛋白质表面发生聚合^[66]。周华等^[67]通过酰胺化反应手段将溴原子引入到大豆分离蛋白(SPI)表面以合成SPI-Br大分子引发剂,并采用原子转移自由基聚合法(ATRP)制备合成了大豆分离蛋白-g-聚甲基丙烯酸2-羟乙酯(SPI-g-PHEMA),成功改变了SPI的溶液性质以及聚集形态,在天然大分子的可控改性方面提供了一条新颖且高效的途径。张泽宇等^[68]在离子液体环境下通过原子转移自由基聚合法(ATRP)将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与大豆蛋白分子主链接枝到一起,制备出了胶合性能更加优异的大豆蛋白基胶黏剂。以上2项研究证明了ATRP法接枝与改性大豆蛋白胶黏剂的研究思路是可行的,为进一步采用ATRP方法对大豆蛋白胶进行防霉接枝改性奠定了基础。

6 结语

普通在大豆蛋白胶中通过物理共混方式添加防霉剂的防霉方法只是扬汤止沸,只起到了简单阻断大

豆蛋白中的营养物质与细菌接触的作用,并不能釜底抽薪,解决最根本的问题,且此方法存在作用率低的弊端,不能达到理想的防霉效果。交联改性虽可在一定程度改进大豆蛋白胶黏剂的性能,但并没有改变其内部结构,且反应后得到的是大豆蛋白与固化剂混合而成的二元胶,整体无法形成均一的体系。ATRP法属于共聚,共价键的结合较为严密,与上述方法相比,ATRP法可将不同具有防霉作用的基团牢固接枝到大豆蛋白分子表面,使大豆蛋白通过共价键和氢键与防霉基团形成网状结构,紧密连接起来,使得大豆蛋白胶具备更好的防霉特性,这对豆胶的持续防霉具有一定的参考价值。综上所述,ATRP技术在对大豆蛋白胶进行防霉接枝改性方面具有较大的研究前景。

参考文献:

- [1] 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 Qiang, LIU Zheng, LI Jian-zhang. Research Progress of Soy Protein Adhesive for Wood? based Composites[J]. China Forestry Science and Technology, 2020, 5(2): 1-11.
- [2] 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 Yan-fang, XU Wei-tao, LI Qi, et al. Research Progress of Bio-Based Wood Adhesives[J]. China Forest Products Industry, 2018, 45(4): 3-7.
- [3] ZHANG Q Y, PIZZI A, LEI H, et al. MALDI ToF Investigation of the Reaction of Soy Protein Isolate with Glutaraldehyde for Wood Adhesives[J]. Journal of Renewable Materials, 2023, 11(3): 1439-1450.
- [4] 朱伍权.大豆蛋白的化学交联改性及其对大豆木材胶黏剂性能的影响[D].哈尔滨:东北林业大学,2015.
ZHU Wu-quan. Chemical Crosslinking Modification of Soybean Protein and Its Effect On Properties of Soybean Wood Adhesive[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2015.
- [5] LAMAMING S Z, LAMAMING J, RAWI N F M, et al. Improvements and Limitation of Soy Protein-based Adhesive: A Review[J]. Society of Plastics Engineers, 2021, 61: 2393-2405.
- [6] CHEN S Q, SHI S Q, ZHOU W R, et al. Developments in Bio-Based Soy Protein Adhesives: A Review[J]. Macromol. Mater. Eng, 2022, 307: 2200277.
- [7] 黄震,汪纪婷,王思宁.大豆分离蛋白材料性能修饰及其在食品包装应用的研究进展[J].数字印刷,

- 2021(6): 1-19.
- HUANG Zhen, WANG Ji-ting, WANG Si-ning. Recent Advances on Performance Modifications and Food Packaging Applications of Soy Protein Isolate Materials[J]. Digital Printing, 2021(6): 1-19.
- [8] 毕会敏, 徐柠檬, 范方宇. 花青素/大豆分离蛋白智能包装膜特性及鱼肉新鲜度监测[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(7): 232-240.
- BI Hui-min, XU Ning-meng, FAN Fang-yu. Characteristics of Smart Packaging Films of Anthocyanin/Soy Protein Isolate and Monitoring of Fish Meat Freshness[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(7): 232-240.
- [9] 李莹, 韩云胜, 赵青余, 等. 豆粕与发酵豆粕中主要营养成分、抗营养因子及体外消化率的比较分析[J]. 中国饲料, 2019(23): 76-81.
- LI Ying, HAN Yun-sheng, ZHAO Qing-yu, et al. Comparative Analysis of Main Nutrients, Anti-Nutritional Factors and in Vitro Digestibility between Soybean Meal and Fermented Soybean Meal[J]. China Feed, 2019(23): 76-81.
- [10] GAUTAM S, SHARMA B, JAIN P. Green Natural Protein Isolate Based Composites and Nanocomposites: A Review[J]. Polymer Testing, 2020, 99(11): 106626.
- [11] LI Q Y, ZHENG J B, GE G, et al. Impact of Heating Treatments on Physical Stability and Lipid-Protein Co-Oxidation in Oil-in-Water Emulsion Prepared with Soy Protein Isolates[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 100: 105167.
- [12] 李毕忠. 抗菌产业及其发展[J]. 城乡建设, 2020(1): 58-60.
- LI Bi-zhong. Antibacterial Industry and Its Development[J]. Urban and Rural Development, 2020(1): 58-60.
- [13] DU Chen-qiu, LI Bai-zhan, YU Wei. Indoor Mould Exposure: Characteristics, Influences and Corresponding Associations with Built Environment—A Review[J]. Journal of Building Engineering, 2020, 35(5): 101983.
- [14] CRAWFORD J A, ROSENBAUM P F, ANAGNOST S E, et al. Indicators of Airborne Fungal Concentrations in Urban Homes: Understanding the Conditions that Affect Indoor Fungal Exposures[J]. The Science of the Total Environment, 2015, 517: 113-124.
- [15] SINGH R K. Abatement of Environmental Pollutants[M]. Egypt: Elsevier, 2020: 177-191.
- [16] LAKS P E, RICHTER D L, LARKIN G. Fungal Susceptibility of Interior Commercial Building Panels[J]. Forest Products Journal, 2002, 52(5): 41-44.
- [17] 孙芳利, 吴华平, 钱佳佳, 等. 木竹材防腐技术研究概述[J]. 林业工程学报, 2017, 2(5): 1-8.
- SUN Fang-li, WU Hua-ping, QIAN Jia-jia, et al. Overview of Research on Wood and Bamboo Anti-corrosion Technology[J]. Journal of Forestry Engineering, 2017, 2(5): 1-8.
- [18] 吕建雄, 徐康, 刘元, 等. 速生人工林杨木增强改性的研究进展[J]. 中南林业科技大学学报, 2014, 34(3): 99-103.
- LYU Jian-xiong, XU Kang, LIU Yuan, et al. Research Progresses on Reinforced Modification of Poplar Wood from Fastgrowing Plantation[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2014, 34(3): 99-103.
- [19] ZHOU Zi-ling, LI Bo, LIU Xiang-mei, et al. Recent Progress in Photocatalytic Antibacterial[J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4(5): 3909-3936.
- [20] 姚希燕, 唐晓宁, 王晓楠, 等. 无机抗菌材料抗菌机理研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(1): 105-111.
- YAO Xi-yan, TANG Xiao-ning, WANG Xiao-nan, et al. Research Progress on Antibacterial Mechanisms of Inorganic Antibacterial Materials[J]. Materials Review, 2021, 35(1): 105-111.
- [21] WU Yun-feng, ZANG Yu, XU Liang, et al. Synthesis of High-Performance Conjugated Microporous Polymer/TiO₂ Photocatalytic Antibacterial Nanocomposites[J]. Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications, 2021, 126: 112121.
- [22] 常丽. 季磷盐改性聚丙烯腈纤维及其抗菌性能与机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- CHANG Li. Study on Quaternary Phosphonium Salt Modified Polyacrylonitrile Fiber and Its Antibacterial Properties and Mechanism[D]. Changsha: Hunan University, 2016.
- [23] 王晓岚. 金属离子的抗菌性能及其抗菌机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- WANG Xiao-lan. Study on Antibacterial Properties and Antibacterial Mechanism of Metal Ions[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [24] AGHAJANYAN A, GABRIELIAN L, SCHUBERT R, et al. Silver Ion Bioreduction in Nanoparticles Using

- Artemisia Annu L. Extract: Characterization and Application as Antibacterial Agents[J]. *AMB Express*, 2020, 10(1): 66.
- [25] ZHANG Wen, YANG Zhi-yi, TANG Ren-cheng, et al. Application of Tannic Acid and Ferrous Ion Complex as Eco-Friendly Flame Retardant and Antibacterial Agents for Silk[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 250: 119545.
- [26] 常建国. 新型有机抗菌剂及抗菌高分子材料的合成、制备及表征[D]. 长春: 长春理工大学, 2016.
- CHANG Jian-guo. Synthesis, Preparation and Characterization of Novel Organic Antibacterial Agents and Antibacterial Polymer Materials[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2016.
- [27] 张静, 臧莉静. 有机抗菌剂应用于纺织品的研究进展[J]. *印染助剂*, 2019, 36(3): 11-14.
- ZHANG Jing, ZANG Li-jing. Research Progress of Organic Antimicrobial Agents Used in Textiles[J]. *Textile Auxiliaries*, 2019, 36(3): 11-14.
- [28] BUFFET-BATAILLON S, TATTEVIN P, BONNAURE-MALLET M, et al. Emergence of Resistance to Antibacterial Agents: The Role of Quaternary Ammonium Compounds—a Critical Review[J]. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2012, 39(5): 381-389.
- [29] 李淳, 孙蓉, 曾秋苑, 等. 有机高分子抗菌剂的制备及抗菌机理[J]. *高分子通报*, 2011(3): 79-85.
- LI Chun, SUN Rong, ZENG Qiu-yuan, et al. Preparation and Antimicrobial Mechanism of Organic Polymeric Biocides[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2011(3): 79-85.
- [30] BAI M Y, ZHANG Y, BIAN Y Y, et al. A Novel Universal Strategy for fabricating Soybean Protein Adhesive with Excellent Adhesion and Anti-Mildew Performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452(3): 139359.
- [31] LIU Ying, XIAO Cheng, LI Xiao-lin, et al. Antibacterial Efficacy of Functionalized Silk Fabrics by Radical Copolymerization with Quaternary Ammonium Salts[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(21): 43450.
- [32] 郑玉霞, 李霞, 刘颖, 等. 卤胺抗菌棉织物的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(10): 165-169.
- ZHENG Yu-xia, LI Xia, LIU Ying, et al. Research on Preparation and Property of N-Halamine Treated Antibacterial Cotton Fabric[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(10): 165-169.
- [33] 朱伟, 濮厚庆, 俞娟. 抗菌剂及其在包装材料中的应用[J]. *造纸装备及材料*, 2022, 51(9): 55-57.
- ZHU Wei, PU Hou-qing, YU Juan. Antimicrobial Agent and Its Application in Packaging Materials[J]. *Hunan Papermaking*, 2022, 51(9): 55-57.
- [34] 赵冬雪, 杨晓溪, 郎玉苗. 天然抗菌剂在食品抑菌保鲜中的研究进展[J]. *食品工业*, 2021, 42(7): 204-207.
- ZHAO Dong-xue, YANG Xiao-xi, LANG Yu-miao. Research Progress of Natural Antibacterial Agents in Food Preservation[J]. *The Food Industry*, 2021, 42(7): 204-207.
- [35] CHEN S, ALADEJANA J T, LI X Y, et al. A Strong, Antimildew, and Fully Bio-Based Adhesive Fabricated by Soybean Meal and Dialdehyde Chitosan[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 194: 116277.
- [36] ZHAO Ying, SU Rui-qi, ZHANG Wen-ting, et al. Antibacterial Activity of Tea Saponin from *Camellia Oleifera* Shell by Novel Extraction Method[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 153: 112604.
- [37] XU C J, XU Y C, CHEN M S, et al. Soy Protein Adhesive with Bio-Based Epoxidized Daidzein for High Strength and Mildew Resistance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124622.
- [38] ZHANG Yi-mo, ZHANG Meng, CHEN Ming-song, et al. Preparation and Characterization of a Soy Protein-Based High-Performance Adhesive with a Hyperbranched Cross-Linked Structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 1032-1041.
- [39] 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, 2006.
- JIANG Qi-hai. Study on Anticorrosion and Water Resistance of Soybean-Based Wood Adhesives[D]. Nanchang: Nanchang University, 2006.
- [40] LI X M, LI Z Y, WANG Y D, et al. Quercetin Inhibits the Proliferation and Aflatoxins Biosynthesis of *Aspergillus Flavus*[J]. *Toxins*, 2019, 11:154.
- [41] 翟艳, 杨光, 杨波, 等. 大豆蛋白胶防霉剂的优选[J]. *应用化工*, 2012, 41(1): 61-65.
- ZHAI Yan, YANG Guang, YANG Bo, et al. The Optimization of Mildew Preventives of Soy-Based Adhesive[J]. *Applied Chemical Industry*, 2012, 41(1): 61-65.
- [42] 张越, 李城, 邱盈盈, 等. 改性大豆蛋白基胶粘剂耐霉变性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2013, 22(1): 5-8.

- ZHANG Yue, LI Cheng, QIU Ying-ying, et al. Study on Mildew Resistance of Modified Soybean Protein Adhesive[J]. *China Adhesives*, 2013, 22(1): 5-8.
- [43] 李伟. 防霉无醛胶合板制造工艺研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2013.
- LI Wei. Study on Manufacturing Technology of Mildew-proof Formaldehyde-free Plywood[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2013.
- [44] 李文萍. 防霉环保型豆胶胶合板的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- Ll Wen-ping. Preparation and Properties of Mildew-proof and Environment-friendly Bean Gum Plywood[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.
- [45] 雷正辉. 抗菌交联剂改性大豆蛋白胶粘剂的制备及性能研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2006.
- LEI Zheng-hui. Preparation and Properties of Soybean Protein Adhesive Modified by Antibacterial Crosslinking Agent[D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2006.
- [46] XU Yan-tao, HAN Yu-fei, CHEN Ming-song, et al. Constructing a Triple Network Structure to Prepare Strong, Tough, and Mildew Resistant Soy Protein Adhesive[J]. *Composites Part B Engineering*, 2021, 211(13): 108677.
- [47] LI K, JIN S C, ZENG G D, et al. Biomimetic Development of a Strong, Mildew-Resistant Soy Protein Adhesive Via Mineral-Organic System and Phenol-Amine Synergy[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 187: 115412.
- [48] CHEN Y Q, CHEN M S, LUO J, et al. Effect of Tannin on the Bonding Performance and Mildew Resistance of Soybean Meal-Based Adhesive[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 189: 115740.
- [49] LIU Z, LIU T, ZHANG J Y, et al. Preparation of a Strong, High Prepressing Intensity, and Multifunction Soybean Protein Adhesive by Using Hyperbranched Functional Polymer[J]. *Polymer Testing*, 2023, 119: 107931.
- [50] 方森苗. 肉桂醛壳聚糖乳液木材真菌抑制剂制备及抑菌机理研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2021.
- FANG Sen-miao. Preparation of Cinnamaldehyde-chitosan Emulsion Wood Fungal Inhibitor and Study on Its Antibacterial Mechanism[D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2021.
- [51] 吉建. 无甲醛大豆蛋白基防腐木材胶黏剂的制备与应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.
- Ji Jian. Preparation and Application of Formaldehyde-Free Soybean Protein-Based Anticorrosive Wood Adhesive[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019.
- [52] CHEN Y C, YU K P, SHAO W C, et al. Novel Mold-Resistant Building Materials Impregnated with Thermally Reduced Nano-Silver[J]. *Indoor Air*, 2018, 28(2): 276-286.
- [53] NOSAL E, REINPRECHT L. Anti-Bacterial and Anti-Mold Efficiency of Silver Nanoparticles Present in Melamine-Laminated Particleboard Surfaces[J]. *Bio-Resources*, 2019, 14(2): 3914.
- [54] 宋伟, 屈伟, 马星霞, 等. 结构胶合板防霉及抗流失性能研究[J]. *建筑技术*, 2020, 51(3): 295-298.
- SONG Wei, QU Wei, MA Xing-xia, et al. Study on Mildew Proof and anti-Leak Performance of Structural Plywood[J]. *Architecture Technology*, 2020, 51(3): 295-298.
- [55] 徐国锋, 卞大伟, 陈岩, 等. 以木聚糖为抗菌剂的木质地板抗菌性能[J]. *北华大学学报(自然科学版)*, 2018, 19(1): 114-117.
- XU Guo-feng, BIAN Da-wei, CHEN Yan, et al. Antibacterial Properties of Wood Flooring Taking Xylan as an Antibacterial Agent[J]. *Journal of Beihua University (Natural Science)*, 2018, 19(1): 114-117.
- [56] 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 Hai-jie, LI Meng-meng, GUAN Er-qi, 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.
- [57] 王欢, 贾强, 江津津, 等. 超声辅助磷酸化对大豆分离蛋白分子及凝胶特性的影响[J]. *中国食品添加剂*, 2023, 34(1): 233-238.
- WANG Huan, JIA Qiang, JIANG Jin-jin, et al. Effects of Ultrasound-Assisted Phosphorylation on Molecular and Gel Properties of Soy Protein Isolate[J]. *China Food Additives*, 2023, 34(1): 233-238.
- [58] 张娟, 于志杰, 杜枚. 大豆蛋白改性研究的进展[J]. *粮食与饲料工业*, 2022(5): 29-31.
- ZHANG Juan, YU Zhi-jie, DU Mei. Research Progress

- of Soybean Protein Modification[J]. *Cereal & Feed Industry*, 2022(5): 29-31.
- [59] ZENG Yun-chuan, XU P, YANG Wei-jun, et al. Soy Protein-Based Adhesive with Superior Bonding Strength and Water Resistance by Designing Densely Crosslinking Networks[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 142(35): 110128.
- [60] 程雪娇, 李敏, 王笛, 等. 大豆蛋白改性技术研究[J]. *安徽农学通报*, 2022, 28(9): 20-22.
- CHENG Xue-jiao, LI Min, WANG Di, et al. Research on Modification Technology of Soy Protein[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2022, 28(9): 20-22.
- [61] XU Y T, XU Y C, HAN Y F, et al. The Effect of Enzymolysis on Performance of Soy Protein-Based Adhesive[J]. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2018, 23(11): 2752.
- [62] 张泽宇, 林玥彤, 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 Ze-yu, LIN Yue-tong, WANG Bao, et al. Research Progress of Graft Modified Soy Protein Based Adhesives[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(5): 100-110.
- [63] SZCZEPANIAK G, FU Li-ye, JAFARI H, et al. Making ATRP more Practical: Oxygen Tolerance[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(7): 1779-1790.
- [64] MATYJASZEWSKI K. Advanced Materials by Atom Transfer Radical Polymerization[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1706441.
- [65] MATYJASZEWSKI K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(10): 4015-4039.
- [66] MESSINA M S, MESSINA K M M, BHATTACHARYA A, et al. Preparation of Biomolecule-Polymer Conjugates by Grafting-from Using ATRP, RAFT, or ROMP[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 100: 101186.
- [67] 周华. 大豆分离蛋白—纳米银复合物和大豆分离蛋白原子转移自由基聚合的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- ZHOU Hua. Study on Atom Transfer Radical Polymerization of Soybean Protein Isolate-Nano-Silver Complex And Soybean Protein Isolate[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [68] 张泽宇, 王堡, 林玥彤, 等. 离子液体中通过 ATRP 法制备大豆蛋白胶黏剂[J]. *林产工业*, 2022, 59(4): 5-8.
- ZHANG Ze-yu, WANG Bao, LIN Yue-tong, et al. Preparation of Soy Protein Adhesive by ATRP Method in Ionic Liquid[J]. *China Forest Products Industry*, 2022, 59(4): 5-8.

责任编辑: 曾钰婵