

# 植物油料蛋白木材胶黏剂改性的研究进展

刘欣锐, 陈惠, 高强, 李建章

(北京林业大学材料科学与技术学院, 木质材料科学与应用教育部重点实验室,  
木材科学与工程北京市重点实验室, 北京 100083)

**摘要:**植物油料蛋白胶黏剂具有来源广泛、无毒、可再生及制备简单等优点, 但胶接强度低、耐水性能差、易霉变等问题限制了其发展和应用。综述了近年来几种主要植物油料蛋白胶黏剂如大豆蛋白胶黏剂、花生蛋白胶黏剂、棉籽蛋白胶黏剂等木材行业的研究和应用现状, 重点阐述了提高植物油料蛋白胶黏剂耐水性能的改性方法, 包括物理改性、变性剂改性、接枝改性、交联改性、仿生改性、酶改性、纳米材料改性、复合改性等, 指出了植物油料蛋白胶黏剂存在的问题, 并对未来发展方向和应用前景进行了展望。

**关键词:**油料; 大豆蛋白; 花生蛋白; 棉籽蛋白; 胶黏剂

中图分类号: TS229; TQ414 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)09-0075-08

## Research progress on modification of plant protein – based wood adhesives from oilseeds

LIU Xinrui, CHEN Hui, GAO Qiang, LI Jianzhang

(Beijing Key Laboratory of Wood Science and Engineering, Key Laboratory of Wood Material Science and Application of Ministry of Education, College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Plant protein – based adhesives from oilseeds have the advantages of extensive sources, non – toxic, renewable and simple preparation. However, the development and application of this kind of adhesives are limited by the problems of low bonding strength, poor water resistance and easy mildew. The research and application progresses of several plant protein – based adhesives from oilseeds in the wood industry in recent years were reviewed, such as soy protein adhesive, peanut protein adhesive and cottonseed protein adhesive. The modification methods to improve the water resistance of protein adhesive were summarized, including physical modification, denaturant modification, grafting modification, crosslinking modification, biomimetic modification, enzyme modification, nanomaterial modification, composite modification and so on, and the problems of plant protein – based adhesives were pointed out. The future development direction and application prospects were put forward.

**Key words:** oilseed; soy protein; peanut protein; cottonseed protein; adhesive

植物油料蛋白是一种天然高分子物质, 以其为原料制备胶黏剂的历史可以追溯到 20 世纪 20 年

代, Johnson 等申请了将大豆蛋白应用于胶黏剂体系的专利, 大豆蛋白胶黏剂开始应用于木材领域<sup>[1]</sup>。20 世纪 50 年代初, Hogan 等<sup>[2]</sup>尝试将棉籽粕粉与花生粕粉共混制备胶黏剂, 发现共混蛋白胶黏剂的胶接效果更好。植物油料蛋白胶黏剂具有环保、可再生、不依赖于石化资源、成本低等优点。但是普通的植物油料蛋白胶黏剂存在相对分子质量大、黏度大、耐水胶接强度差、固化胶层硬脆、易霉变等问题, 制约其规模化工业应用。近些年来, 众多学者也不断

收稿日期: 2022-06-08; 修回日期: 2023-06-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(32071702)

作者简介: 刘欣锐(1999), 男, 硕士研究生, 研究方向为环保型胶黏剂和涂料(E-mail) liuxinrui371402@163.com。

通信作者: 陈惠, 副教授, 硕士生导师, 博士(E-mail) chenhui@bjfu.edu.cn。

尝试利用各种植物油料蛋白生产木材胶黏剂,并对其进行改性处理,以适应行业生产需求。Hettiarachchy 等<sup>[3]</sup>使用 NaOH 对大豆蛋白胶黏剂进行处理,开启了植物油料蛋白胶黏剂改性的先河。本文综述了近年来提升常用植物油料蛋白胶黏剂耐水胶接性能的改性方法,以期推广植物油料蛋白胶黏剂的应用,提高油料饼粕的利用价值提供参考。

## 1 植物油料蛋白木材胶黏剂的种类

大豆作为全世界重要的农作物,分布广泛。大豆中含约 45% 的蛋白质,由 18 种氨基酸组成,是人类重要的蛋白质来源。大豆蛋白胶黏剂是以豆粕或豆粉等作为主要原料的生物质胶黏剂,近年来受到了越来越广泛的关注。

花生是一种重要的油料作物,榨油后的花生饼粕常作为动物饲料。花生饼粕中含有大量的优质蛋白质,花生蛋白主要由贮藏蛋白、白蛋白和球蛋白组成,其中球蛋白约占 75%<sup>[4]</sup>,含有 20 种氨基酸<sup>[5]</sup>。花生饼粕是一种优良的豆粕替代品,可应用于生物质胶黏剂的制备。

棉花是一种非粮食作物,脱去皮棉后的棉籽是一种很好的油源,也是一种亟待开发利用的重要蛋白质资源。棉籽蛋白主要由球蛋白组成,含量占到 90% 以上<sup>[6]</sup>,含有 17 种氨基酸<sup>[7]</sup>。棉籽经提油脱酚后得到的棉籽粕蛋白质含量为 40% 左右,仅次于豆粕。我国棉籽蛋白资源丰富,可为环保胶黏剂的工业化生产提供支撑。棉籽蛋白胶黏剂产品主要包括棉籽粕胶黏剂、水洗棉籽粕胶黏剂和棉籽分离蛋白胶黏剂。

除此之外,小桐子蛋白<sup>[8]</sup>、菜籽蛋白<sup>[9]</sup>、玉米醇溶蛋白<sup>[10]</sup>、豌豆蛋白<sup>[11]</sup>等用于制备木材胶黏剂均已有关研究。

## 2 植物油料蛋白胶黏剂改性方法

### 2.1 物理改性

由于植物油料蛋白复杂的结构,大量的极性与非极性基团被包裹在蛋白质分子内部。物理改性是使用物理的方法改变蛋白质的结构,将一部分疏水基团与疏水活性位点暴露于水溶体系中,从而提高植物油料蛋白胶黏剂的耐水性能。高国祥<sup>[12]</sup>考察了不同粒度分布的超微粉碎脱脂豆粉制备的木材胶黏剂性能,结果发现,随脱脂豆粉粒度的减小,大豆蛋白胶黏剂的黏度呈显著的降低趋势,固形物含量则先增大后减小,并且较小粒度脱脂豆粉制备的胶黏剂具有较强的耐水性能。张冰寒<sup>[13]</sup>发现热处理(温度 120 °C,时间 30 min)能够使大豆蛋白的亚基解离,空间结构展开,暴露疏水基团,进而促进大豆

蛋白分子的重排与再聚集,提高胶黏剂耐水性能的同时也提高交联活性。

将不同的植物油料蛋白混合,一方面可以通过将成本低的植物油料蛋白加入成本高的植物油料蛋白胶黏剂中,在保持其胶接强度的同时,达到降低成本的作用;另一方面,在某种植物油料蛋白胶黏剂中加入蛋白质含量低的植物油料粕,引入伯胺、羟基、羧基等官能团,可促进胶黏剂与基材表面极性基团的相互作用,并且引入的纤维也可以起到增强增韧的效果。陈应健<sup>[14]</sup>将菜籽粕加入大豆蛋白胶黏剂体系中,发现菜籽粕添加量为 15% 时,胶黏剂的湿胶接强度和干胶接强度分别达到 1.44 MPa 和 2.42 MPa,并且其韧性也有所增加。Pradyawong 等<sup>[15]</sup>研究了水洗棉籽粕、棉籽分离蛋白和蛋白质提取后残留物混合制备棉籽蛋白胶黏剂,发现混合后蛋白质含量分别为 64.9%、70.6% 和 82.7% 时,胶黏剂的湿胶接强度约为 2 MPa,等同或略大于纯棉籽分离蛋白产品的,大大降低了生产成本。Li 等<sup>[16]</sup>将高粱和低芥酸菜籽蛋白混合到大豆蛋白中,发现当高粱、低芥酸菜籽蛋白和大豆蛋白的质量比为 3:2:5 时,该混合蛋白胶黏剂能够获得最好的黏附性能,制备的胶合板干、湿胶接强度分别提升 63% 和 61%。

### 2.2 化学改性

#### 2.2.1 变性剂改性

变性剂可以使蛋白质分子内的非极性基团暴露,同时许多亲水基团也会在变性过程中暴露,增加活性位点,有利于自身或添加交联剂后进一步交联,从而提高胶黏剂的耐水胶接强度。酸、碱、表面活性剂和尿素是常用的变性剂。

##### 2.2.1.1 酸碱改性

酸或者过量的碱能够改变蛋白质的二、三、四级结构,暴露蛋白质分子内部的疏水基团,从而提升油料蛋白胶黏剂耐水性能。Li 等<sup>[17]</sup>用磷酸对棉籽蛋白胶黏剂进行改性处理,当加入 4 mmol/L 的  $H_3PO_4$  时,胶黏剂的湿胶接强度能够达到 3.06 MPa,提升了 88%。Averina 等<sup>[18]</sup>在 60 °C 下用 NaOH 对大豆蛋白粉进行碱改性,随着 NaOH 浓度的增加,大豆蛋白的水解程度增强,分子粒径变小,胶接强度提升。邓雪等<sup>[19]</sup>用 NaOH 降解油茶籽蛋白,添加 7% NaOH 时油茶籽蛋白胶黏剂反应活性最高,干、湿胶接强度分别提高到 1.15 MPa 和 0.81 MPa。

##### 2.2.1.2 表面活性剂改性

加入含有亲水和疏水基团的表面活性剂,使疏水基团与蛋白质分子内部非极性基团结合,在水溶

体系中形成稳定结构,可提高胶黏剂的耐水胶接强度。Yue等<sup>[20]</sup>使用十二烷基硫酸钠(SDS)改性大豆蛋白胶黏剂,蛋白质分子暴露出更多的疏水基团,制备的胶合板湿胶接强度达到0.72 MPa。Liu等<sup>[21]</sup>用尿素、SDS和丙三醇对大豆蛋白胶黏剂改性,制备胶合板的干胶接强度能够达到2.45 MPa,湿胶接强度能够达到1.32 MPa。Chen等<sup>[22]</sup>用SDS改性花生蛋白胶黏剂,在60℃、SDS加入量为3.2%时,胶接性能最好,胶接强度能够达到(1.05 ± 0.07) MPa。

### 2.2.1.3 尿素改性

尿素是一种极性非电解质,可以破坏植物油料蛋白分子之间的非共价键,并与蛋白质内部基团结合形成氢键。Chen等<sup>[23]</sup>研究了尿素和环氧氯丙烷改性对花生蛋白胶黏剂胶接性能的影响,结果表明,当尿素浓度为2 mol/L时,花生蛋白胶黏剂的耐水性能最好,湿胶接强度为1.24 MPa,并且此时蛋白骨架的分解温度达到314℃,表现出最高的热稳定性。魏晓博<sup>[24]</sup>用尿素对芝麻蛋白胶黏剂进行改性,确定当尿素浓度为3 mol/L,25℃反应4 h时湿胶接强度最高,达到0.75 MPa。

### 2.2.2 接枝改性

油料蛋白分子含有大量氨基等活性位点,在制备胶黏剂前对油料蛋白进行接枝改性处理,这些活性位点可与其他功能性基团通过接枝共聚反应引入新的基团,产生新的支链或者活性位点,从而在固化过程中形成更加致密的网络结构,进一步阻碍水分侵入。石红锦等<sup>[25]</sup>采用丙烯酰胺和马来酸酐接枝改性大豆蛋白,当丙烯酰胺、马来酸酐、过硫酸铵(引发剂)质量比为12:50:3时,所制备的改性大豆蛋白胶黏剂湿胶接强度达到0.93 MPa。张泽宇等<sup>[26]</sup>用丙烯酸酯接枝改性大豆蛋白,在pH为8.0~8.5,大豆蛋白、水、马来酸酐、引发剂质量比为80:150:3:10时,湿胶接强度达到0.70 MPa以上。

### 2.2.3 交联改性

在制备胶黏剂过程中,引入具有多官能团的交联剂与植物油料蛋白分子链上的活性基团如羟基、氨基、羧基等反应,一方面可以消耗氢键,形成稳定的共价交联网络,防止水分侵入;另一方面,消耗亲水性基团,提高胶黏剂耐水性能。使用环氧化合物、硅烷偶联剂、异氰酸酯、聚合物乳液、合成树脂等交联剂,或者构建多重交联网络结构是目前常用的植物油料蛋白胶黏剂的交联改性方法。

#### 2.2.3.1 环氧化合物

环氧化合物中的环氧基团可实现与蛋白质中氨

基的开环反应,从而构建交联网络,提高胶黏剂的胶接强度。Chen等<sup>[27]</sup>用盐酸处理脱脂豆粉(DSF),以展开蛋白质的三级和四级结构并暴露其官能团,之后使用环氧氯丙烷(ECH)对其改性,并进行糖基化处理,发现当ECH的添加量大于DSF质量的10%时,改性大豆蛋白胶黏剂的湿胶接强度大于0.93 MPa。陈欢等<sup>[28]</sup>用脱甲基化木质素环氧氯化枝物改性大豆蛋白,当添加量为7%时,改性大豆蛋白胶黏剂的湿胶接强度提升28%,达到1.14 MPa。许超杰<sup>[29]</sup>利用木糖醇和大豆苷元以及环氧氯丙烷反应制备环氧化木糖醇和大豆苷元二缩水甘油醚(DDE),发现加入8% DDE改性大豆蛋白胶黏剂的干胶接强度和湿胶接强度分别达到2.23 MPa和1.63 MPa。

#### 2.2.3.2 硅烷偶联剂

硅烷偶联剂具有独特的双功能团结构。一端为硅氧烷基团,可增强与木材之间的结合力,另一端基团与底物发生交联,如KH-570硅烷偶联剂中的乙烯基与大豆蛋白发生反应,形成交联网络,从而增强其耐水性能。Li等<sup>[30]</sup>采用KH-560和KH-602硅烷偶联剂对长链有机海泡石(OSEP)进行复合改性,硅烷偶联剂与OSEP基体形成缠结,黏结力增强,可改善无机颗粒与基体的界面相容性,同时还合成了含有大量有效环氧官能团的绿色交联剂三缩水甘油胺(TGA),使用TGA和改性OSEP对豆粕(SM)胶黏剂进行改性处理,SM、改性OSEP和TGA发生交联反应,建立了弹性交联网络,当加入1%改性OSEP时制备胶合板的湿胶接强度提高60%,达到1.25 MPa。

#### 2.2.3.3 异氰酸酯

异氰酸酯中含有-NCO基团,具有较高的反应活性,容易与植物油料蛋白中的活泼氢反应,形成交联网络,从而提高植物油料蛋白胶黏剂的胶接强度,并且异氰酸酯也容易与基材表面的羟基反应,提高胶黏剂与界面之间的结合力。Barzegar等<sup>[31]</sup>使用二苯基甲烷二异氰酸酯(*p*-MDI)对菜籽蛋白进行交联改性,当控制热压温度为170℃,*p*-MDI加入量为30%时,改性菜籽蛋白胶黏剂的湿胶接强度可达2.34 MPa。

#### 2.2.3.4 聚合物乳液

聚合物乳液可与植物油料蛋白胶黏剂均匀混合,利用自身的耐水性提高胶黏剂的耐水性能,并且聚合物乳液可与木材表面紧密结合,形成更多胶钉,提高植物油料蛋白胶黏剂胶接性能。Zhao等<sup>[32]</sup>将皮克林乳液和纤维素纳米晶体引入大豆蛋白中,皮

克林乳液作为矿化模板有效地诱导了无机颗粒的均匀分散,而掺入的纤维素纳米晶体能够调节矿化过程,受调节的矿化骨架与大豆蛋白基质原位相互作用,构建了多个共价和离子交联网络,引入矿化骨架后,木质复合材料湿胶接强度增加了 163%,达到 1.21 MPa。Pang 等<sup>[33]</sup>将亲水基团接枝到环氧树脂 E44 上,制备水性环氧乳液(WEU),WEU 改性大豆蛋白胶黏剂的湿胶接强度能够提高 20%,达到 1.14 MPa。

#### 2.2.3.5 合成树脂

合成树脂改性是指通过化学合成反应制备不同的树脂交联剂。合成树脂具有丰富的基团可以与大豆蛋白的羟基结合,形成网状交联结构,提高大豆蛋白胶黏剂的耐水性能。合成树脂能够降低蛋白质分子间的作用力,调节胶黏剂的黏度,从而提高胶接性能。Kan 等<sup>[34]</sup>将三聚氰胺和乙二醛加入尿素实现共聚,合成可交联大豆蛋白的端醛 MUG 树脂,当添加 10% 三聚氰胺参与共聚时,MUG-10% 树脂改性的大豆蛋白胶黏剂胶接性能提高,干胶接强度达到 2.01 MPa,湿胶接强度达到 0.92 MPa。赵艳等<sup>[35]</sup>将烯丙基缩水甘油醚与马来酸酐进行反应制备环氧树脂,当大豆蛋白、环氧树脂和顺丁烯二酸酐质量分别为 20、20 g 和 4 g 时,所制备的大豆蛋白胶黏剂湿胶接强度为 1.60 MPa。聚酰胺多胺环氧氯丙烷树脂(PAE)具有很多可以与含氢基团反应的活性位点,可进行自交联与共交联。程佳慧等<sup>[36]</sup>将木质素接枝 PAE 后改性大豆蛋白胶黏剂,当木质素与 PAE 质量比为 1:4、大豆蛋白添加量为 50% 时,湿胶接强度能够提升到 1.03 MPa。

#### 2.2.3.6 生物基交联剂

利用生物质资源作为交联剂增加蛋白质交联程度,进而增强植物油料蛋白胶黏剂强度,能够发挥植物油料蛋白清洁、环保、可循环的优势。

木质素主要以芳香族官能团为主,其结构复杂,相对分子质量大,利用木质素改性植物油料蛋白胶黏剂需要提高木质素的反应活性。江扈国<sup>[37]</sup>利用脱甲氧基木质素改性大豆蛋白胶黏剂,脱甲氧基木质素加入量为 2% 时,胶黏剂的湿胶接强度可达 0.89 MPa,较纯大豆蛋白胶黏剂的湿胶接强度提高了 67.9%,干胶接强度提高了 70.0%。Zhu 等<sup>[38]</sup>利用碱木质素和氧化石墨烯改性棉籽蛋白,制备的改性棉籽蛋白胶黏剂湿胶接强度能够达到 1.08 MPa。

植物纤维是一种天然的高分子聚合物,包含木质素、纤维素、半纤维素三大组分以及果胶、蜡质等

少量组分,由于反应活性基团多,可以用来增强植物油料蛋白胶黏剂的胶接强度和力学性能。但是植物纤维与基体之间的界面结合能力较差,纤维通常需要改性处理。刘晓蓉<sup>[39]</sup>通过制备具有粗糙表面结构的洋麻纤维,协同单宁酸改性大豆蛋白胶黏剂,湿胶接强度能够由 0.41 MPa 提升至 1.52 MPa。Pang 等<sup>[40]</sup>制备了具有多个反应位点的分散羧甲基化木材纤维,将其作为交联中心改性大豆蛋白胶黏剂,能够使湿胶接强度提高到 1.69 MPa。

单宁是一种天然多酚类聚合物,含有儿茶酚结构反应活性基团,在酸碱条件下都能够与大豆蛋白形成交联结构,增强植物油料蛋白胶黏剂的耐水性能。同时单宁能够有效降低植物油料蛋白胶黏剂的黏度,成本低,制备简单,十分具有工业应用前景。Ghahri 等<sup>[41]</sup>研究了 3 种天然单宁(白雀单宁、含羞草单宁和板栗单宁)交联改性大豆蛋白胶黏剂,发现氨基酸与单宁之间的连接键主要是离子键和共价键,在高温状态下,共价键占据主导地位。Zhu 等<sup>[42]</sup>使用单宁改性大豆蛋白胶黏剂,并加入 ZnO 纳米颗粒诱导交联网络间氢键的形成,使优化后胶黏剂干、湿胶接强度分别达到 2.02 MPa 和 1.40 MPa。

#### 2.2.3.7 构建多重交联网络

利用多种改性方法在改性剂与植物油料蛋白之间构建多重交联网络,可赋予或提高植物油料蛋白胶黏剂多种性能。多重网络也可以通过建立牺牲键的方式,促进能量耗散,提高胶黏剂的耐水性能和力学性能。Zhao 等<sup>[43]</sup>使用多巴胺、亚硫酸氢钠以及水性聚氨酯构建一个由强刚性化学键合网络和软柔性物理键合网络组成的双交联网络结构,用于植物油料蛋白制备胶黏剂,结果表明胶黏剂的耐水性、干胶接强度、湿胶接强度和黏接韧性分别显著提高了 124.1%、50.8%、171.9% 和 166.4%。Xu 等<sup>[44]</sup>受珍珠层结构的启发,采用 TGA 和环氧橡胶(ER)构建双重交联网络改性大豆蛋白,TGA 交联蛋白作为硬相提供强大的内聚力,ER 作为软相交联蛋白增强了硬相与软相之间的界面结合力,以耗散断裂时的能量,从而提高了胶黏剂的韧性,与未改性大豆蛋白胶黏剂相比,制备的胶合板干、湿胶接强度分别提高了 58.9% 和 160.4%,达到 1.86 MPa 和 1.38 MPa,同时其断裂伸长率提高了 55.2%,断裂能提高了 233%,达到 2.96 MJ/m<sup>2</sup>,耐水性能与韧性均明显提升。Xu 等<sup>[45]</sup>在大豆蛋白胶黏剂中引入柔性环氧交联剂 1,2,3-丙三醇-二缩水甘油醚(PTGE)、邻苯二酚基单宁酸(TA)以及金属离子 Zn<sup>2+</sup> 分别构建共价键交联、氢键交联以及离子键交联的三重网络,

使胶黏剂黏度降低,韧性提高,耐水性能也得到增强,干、湿胶接强度分别达到 2.57 MPa 和 1.36 MPa,提高了 33.9% 和 116.0%。

#### 2.2.4 仿生改性

仿照自然界中的高黏附性能结构构建的仿生改性大豆蛋白胶黏剂性能得到显著提高,但仿生改性工艺复杂,使用材料成本较高。Zhang 等<sup>[46]</sup>受微相分离结构赋予蜘蛛丝高韧性启发,将 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物(TEMPO)氧化纤维素纳米纤维作为硬相,接枝到作为增强界面的羟甲基三聚氰胺预聚体(HMP)上形成 HTs,然后与作为软相的大豆蛋白形成交联结构,发现仅添加 0.7% HTs 合成的胶黏剂其干、湿胶接强度分别提高 117% 和 322%,达到 2.86 MPa 和 0.76 MPa。Pang 等<sup>[47]</sup>受贻贝黏蛋白的“分泌-硬化”过程和牡蛎有机-无机杂化黏附系统的启发,将硫酸铝钙(CSA)引入由大豆蛋白、丙烯酸与 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺制备的胶黏剂中,过硫酸铵(APS)诱导丙烯酸原位聚合,实现胶黏剂凝胶化,改性胶黏剂的湿胶接强度为 1.21 MPa,比未改性前提高了 236.1%,同时由于无机晶体的存在,胶黏剂还具有优异的抗菌性能。Wang 等<sup>[48]</sup>模拟贻贝蛋白,制备了由儿茶酚接枝的纳米纤维素交联改性剂,并用于新型双重网络结构大豆蛋白胶黏剂的制备,对其胶接性能进行考察发现,该双网络胶黏剂具有较高的胶接性能,胶合板干、湿胶接强度分别达到 4.21 MPa 和 1.35 MPa。

#### 2.2.5 酶改性

酶改性是通过加入蛋白酶破坏植物油料蛋白中的酰胺键,对植物油料蛋白进行修饰和降解,从而使活性官能团数量增加。酶改性方法安全、速率快、针对性强,配合交联剂能有效提高植物油料蛋白胶黏剂胶接性能,降低黏度,提高固形物含量。Pradyawong 等<sup>[49]</sup>在 TEMPO 存在下,用漆酶酶解聚硫酸盐木质素,增强木质素和蛋白质相互作用,制备的改性大豆蛋白胶黏剂的湿胶接强度提高了 106%,达到 1.429 MPa,同时改性胶黏剂还表现出了更高的热稳定性和弹性模量。Chen 等<sup>[50]</sup>使用戊聚糖复合酶水解脱脂豆粉,并调至极低 pH 使大豆蛋白的三、四级结构展开,再加入环氧氯丙烷改性,所得大豆蛋白胶黏剂湿胶接强度提升至 1.07 MPa。Xu 等<sup>[51]</sup>通过菠萝蛋白酶与 TGA 对大豆蛋白胶黏剂进行改性发现,加入 3% 的 TGA 和 0.1% 的菠萝蛋白酶,能够使胶黏剂的黏度降低 95%,湿胶接强度提高 76.2%,达到 1.11 MPa。

#### 2.2.6 纳米材料改性

纳米材料改性是通过使用纳米颗粒在胶黏剂中形成片状/层状结构、核壳结构、结晶纳米粒子互穿缠结结构等稳定形态<sup>[52]</sup>,增强胶黏剂的机械性能。Yang 等<sup>[53]</sup>使用 SDS、纳米二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)和聚酰胺聚胺环氧氯丙烷树脂(PAE)改性花生粕制备热压花生粕分离蛋白胶黏剂(HPMPI),形成由氢键、酯键和醚键连接的互穿网络结构,将胶黏剂湿胶接强度提高至 0.85 MPa。纳米 SiO<sub>2</sub>还与蛋白质表面结合,使改性花生蛋白胶黏剂的表面孔洞减少,团簇形状更加明显,进一步提高耐水性能。Cheng 等<sup>[54]</sup>利用纳米纤维素(CNF)改性棉籽粕蛋白胶黏剂,发现当 CNF 添加量为 2% 时,制备的胶合板干胶接强度能够达到 3.02 MPa,提升了 22%,湿胶接强度也有一定程度提升。

#### 2.2.7 复合改性

使用多种改性方法对植物油料蛋白胶黏剂进行改性处理,能够促进胶黏剂的多种性能的改善。Li 等<sup>[55]</sup>受贻贝和牡蛎的启发,使用 1,2-环氧-9-癸烯和含有邻苯二酚基团的生物漆酚改性大豆分离蛋白,并与氧化钙混合,所制备的改性大豆蛋白胶黏剂具有水下胶接性能。在 25℃ 的蒸馏水、自来水、海水中浸泡 48 h,对木材的胶接强度分别为 721、759、786 kPa,展示强大的适应性与水下黏附性能,此外还具有良好的抗菌、防霉和耐火性能。Pang 等<sup>[56]</sup>将大豆蛋白与丙烯酰胺、过硫酸铵、单宁酸-Fe<sup>3+</sup>络合物共混,合成了具有良好流动性的胶黏剂凝胶前体,通过单宁酸和 Fe<sup>3+</sup>之间的氧化还原引发聚合反应实现原位凝胶化,制备的大豆蛋白胶黏剂具有优异的冷压胶接性能,其冷压胶接强度能够达到 650 kPa,兼具很好的内聚力和防霉性能,优良的冷压性能使其可用于木质玩具、文具行业,为改性大豆蛋白胶黏剂的应用提供了新途径。

### 3 植物油料蛋白胶黏剂存在的问题

#### 3.1 耐水性能差、胶接强度低、易霉变

由于植物油料蛋白分子中大多数功能性基团是极性基团<sup>[57]</sup>,同时植物油料蛋白四级结构的形成主要是靠分子间范德华力和氢键等非共价键作用<sup>[58]</sup>,在水的侵蚀下易被破坏,导致植物油料蛋白胶黏剂的耐水性能较差,这是制约植物油料蛋白胶黏剂广泛应用的主要原因。另外,蛋白质分子上的亲水基团使水分附着在胶黏剂上,也会导致植物油料蛋白胶黏剂的内应力增大,胶接性能降低。除此之外,植物油料蛋白胶黏剂还存在固化胶层脆性大以及固形

物含量低、易霉变等缺陷<sup>[14]</sup>。

### 3.2 黏度大

改性后的植物油料蛋白胶黏剂在胶接性能上有一定程度的提升,但是黏度过大问题依然没有得到很好的解决,导致其无法满足刨花板、纤维板生产过程中的喷胶和淋胶要求。同时在胶合板生产过程中,黏度太大的胶黏剂也难以被涂布辊均匀地涂布到板材上,满足强度要求却无法成为工艺需求成为植物油料蛋白胶黏剂的突出问题。

### 3.3 植物油料分离蛋白成本高

许多以植物油料分离蛋白为原料通过改性所制备的胶黏剂已经应用于胶合板,并可以达到 GB/T 17657—2013 中 I 类胶合板的胶接强度要求。但是植物油料分离蛋白的成本较高,而将植物油料饼粕作为原料制造木材用胶黏剂时,大部分只能达到国标 II 类胶合板胶接强度的要求,不能完全适应工业化的需求。

### 3.4 缺少纯绿色、可再生、有效的改性剂

化工类树脂交联剂仍是目前使用最为广泛的植物油料蛋白胶黏剂的改性剂,但是不可再生材料的使用以及有毒气体的排放,降低了植物油料蛋白胶黏剂绿色环保、循环可再生的优势。寻找绿色、可再生并且可以提升植物油料蛋白胶黏剂性能的改性剂也是当前研究的一大难题。

## 4 展望

未来植物油料蛋白胶黏剂研究需要深入探索新的原料与机制。当前植物油料蛋白胶黏剂大多是关于大豆蛋白胶黏剂的研究,对于棉籽蛋白、玉米醇溶蛋白以及其他植物油料蛋白研究较少,未来应该进一步细化不同植物油料蛋白成分,并且通过对比改性前后植物油料蛋白内部结构变化、胶黏剂整体结构改变、胶黏剂状态和性能的改变,揭示不同植物油料蛋白胶黏剂结构与性能之间的关系,从而进一步明确改性机制,并探索其应用于木材行业的最佳制造工艺。目前植物油料蛋白胶黏剂的性能研究大都集中于湿胶接强度的提升,未来应开展更多性能方面的研究,如增韧、保湿保水、高初黏性(高预压性)、低成本、快速固化、热变性蛋白水溶性复活、交联剂的仿生/功能化/柔性化等。植物油料蛋白木材胶黏剂未来还需要拓宽应用范围,探寻植物油料蛋白胶黏剂在人造板行业之外的应用,例如用于木质玩具、木材装饰以及木结构连接件等领域。此外,现阶段植物油料蛋白胶黏剂的研究与工业化生产还存在一定程度的脱节,未来的研究应更贴近于生产和生活,从而创造更大的应用价值。

## 参考文献:

- [1] 高强, 李建章, 张世锋. 木材工业用大豆蛋白胶黏剂研究与应用现状[J]. 大豆科学, 2008, 27(4): 679-683.
- [2] HOGAN J T, ARTHUR J C. Cottonseed and peanut meal glues. Resistance of plywood bonds to chemical reagents [J]. J Am Oil Chem Soc, 1952, 29(1): 16-18.
- [3] HETTIARACHCHY N S, KALAPATHY U, MYERS D J. Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties [J]. J Am Oil Chem Soc, 1995, 72(12): 1461-1464.
- [4] 王晨曦, 安丽平, 高敏. 乙二醛-尿素树脂改性花生蛋白胶黏剂的制备[J]. 中国油脂, 2022, 47(3): 54-59.
- [5] BOUKID F. Peanut protein—an underutilised by-product with great potential: a review [J/OL]. Int J Food Sci Tech, 2021[2022-06-08]. <https://doi.org/10.1111/ijfs.15495>.
- [6] 马梦婷. 棉籽蛋白结构功能特性与多肽抗氧化活性研究[D]. 陕西 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
- [7] 赵冬冬, 刘晓宇. 棉籽蛋白的研究进展[J]. 农产品加工, 2009(5): 27-30.
- [8] 郝海霞, 吴志刚, 雷洪, 等. 3种处理方式对小桐子蛋白基胶黏剂的影响[J]. 西南林业大学学报, 2016, 36(1): 136-139.
- [9] 周小泉, 王卫国, 谢石力, 等. 干热处理对油菜籽蛋白功能特性的影响[J]. 饲料工业, 2013, 34(3): 21-26.
- [10] WEI Y, YAO J, SHAO Z, et al. Water-resistant zein-based adhesives [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2020, 8(20): 7668-7679.
- [11] CHEN Y, SHI A, WANG Q. Peanut meal as plywood adhesives: preparation and characterization [J]. J Adhes Sci Technol, 2018, 32(22): 2450-2463.
- [12] 高国祥. 超微粉碎大豆蛋白制作木材胶黏剂的性能研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2018.
- [13] 张冰寒. 大豆胶用脱脂豆粉的改性、应用与作用机制 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2019.
- [14] 陈应健. 大豆分离蛋白残渣和菜粕改性大豆蛋白胶黏剂的制备与性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- [15] PRADYAWONG S, LI J, HE Z, et al. Blending cottonseed meal products with different protein contents for cost-effective wood adhesive performances [J]. Ind Crop Prod, 2018, 126: 31-37.
- [16] LI J, LIN H, BEAN S R, et al. Evaluation of adhesive performance of a mixture of soy, sorghum and canola proteins [J/OL]. Ind Crop Prod, 2020, 157: 112898 [2022-06-08]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112898>.
- [17] LI J, PRADYAWONG S, HE Z, et al. Assessment and application of phosphorus/calcium-cottonseed protein adhesive for plywood production [J]. J Clean Prod,

- 2019, 229: 454 – 462.
- [18] AVERINA E, KONNERTH J, DAMICO S, et al. Protein adhesives; alkaline hydrolysis of different crop proteins as modification for improved wood bonding performance [J/OL]. *Ind Crop Prod*, 2021, 161: 113187 [2022 – 06 – 08]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113187>.
- [19] 邓雪, 张本刚, 陈思成, 等. 碱处理对油茶籽蛋白降解及其胶黏剂性能的影响 [J]. *中国油脂*, 2021, 46 (12): 21 – 25.
- [20] YUE L, MENG Z, YI Z, et al. Effects of different denaturants on properties and performance of soy protein – based adhesive [J/OL]. *Polymers*, 2019, 11: 12628 [2022 – 06 – 08]. <https://doi.org/10.3390/polym11081262>.
- [21] LIU H, AN L. A new environmentally friendly bioadhesive mainly modified by propanetriol [J]. *J Adhes Sci Technol*, 2018, 32(17): 1876 – 1885.
- [22] CHEN Y, SHI A, WANG Q. Peanut meal as plywood adhesives; preparation and characterization [J]. *J Adhes Sci Technol*, 2018, 32(22): 2450 – 2463.
- [23] CHEN C, DU Y, CHEN F. Effect of urea concentration on properties of peanut protein isolate, arachin and conarachin – based adhesives during urea – epichlorohydrin modification [J/OL]. *R Soc Open Sci*, 2021, 8(3): 202227 [2022 – 06 – 08]. <https://doi.org/10.1098/rsos.202227>.
- [24] 魏晓博. 芝麻饼粕制备植物蛋白胶黏剂的研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2018.
- [25] 石红锦, 王势博, 肖健, 等. 环保型大豆蛋白胶黏剂的制备 [J]. *橡塑技术与装备*, 2021, 47(23): 28 – 32.
- [26] 张泽宇, 朱慧芸, 庞久寅. 丙烯酸酯改性大豆蛋白制备胶黏剂 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2020, 21 (4): 552 – 555.
- [27] CHEN N, LIN Q, ZHENG P, et al. A sustainable bio – based adhesive derived from defatted soy flour and epichlorohydrin [J]. *Wood Sci Technol*, 2019, 53(4): 801 – 817.
- [28] 陈欢, 汪宗涛, 陈仕清, 等. 木质素环氧化接枝物及其制备大豆蛋白胶黏剂研究 [J]. *材料导报*, 2021, 35 (20): 20190 – 20194.
- [29] 许超杰. 生物质环氧化物对大豆蛋白胶黏剂的影响 [D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- [30] LI X, XIA C, LI J, et al. Design and build an elastic crosslinked network to strengthen and toughen soybean – meal based bioadhesive using organo – sepiolite and greener crosslinker triglycidylamine [J/OL]. *Polym Test*, 2020, 89: 106648 [2022 – 06 – 08]. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106648>.
- [31] BARZEGAR M, BEHROOZ R, MANSOURI H R, et al. Comparison of canola and soy flour with added isocyanate as wood adhesives [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2020, 97 (12): 1371 – 1383.
- [32] ZHAO S, WANG Z, KANG H, et al. Construction of bioinspired organic – inorganic hybrid composite by cellulose – induced interfacial gelation assisted with Pickering emulsion template [J]. *Chem Eng J*, 2019, 359: 275 – 284.
- [33] PANG H, ZHAO S, WANG Z, et al. Development of soy protein – based adhesive with high water resistance and bonding strength by waterborne epoxy crosslinking strategy [J/OL]. *Int J Adhes Adhes*, 2020, 100: 102600 [2022 – 06 – 08]. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102600>.
- [34] KAN Y, SUN B, KAN H, et al. Preparation and characterization of a melamine – urea – glyoxal resin and its modified soybean adhesive [J/OL]. *Int J Adhes Adhes*, 2021, 111: 102986 [2022 – 06 – 08]. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102986>.
- [35] 赵艳, 张泽宇, 赵晨程, 等. 环氧树脂改性大豆蛋白胶黏剂的研究 [J]. *包装工程*, 2021, 42(5): 95 – 99.
- [36] 程佳慧, 徐文彪, 时君友, 等. 生物乙醇木质素 – PAE 改性大豆蛋白胶黏剂合成工艺研究 [J]. *林产工业*, 2021, 58(2): 7 – 11.
- [37] 江扈国. 木质素基脱甲氧基处理及增强大豆蛋白胶黏剂的研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- [38] ZHU Z Q, ZHANG E R, ZENG Q Z, et al. Graphene oxide functionalized cottonseed – lignin resin with enhanced wet adhesion for woody composites application [J/OL]. *Polymers*, 2021, 14(1): 1 [2022 – 06 – 08]. <https://doi.org/10.3390/polym14010001>.
- [39] 刘晓蓉. 植物纤维增强增韧大豆蛋白胶黏剂及作用机制研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- [40] PANG H, WANG Y, CHANG Z, et al. Soy meal adhesive with high strength and water resistance via carboxymethylated wood fiber – induced crosslinking [J]. *Cellulose*, 2021, 28(6): 3569 – 3584.
- [41] GHARI S, CHEN X, PIZZI A, et al. Natural tannins as new cross – linking materials for soy – based adhesives [J/OL]. *Polymers*, 2021, 13: 595 [2022 – 06 – 08]. <https://doi.org/10.3390/polym13040595>.
- [42] ZHU X, SONG C, SUN X, et al. Improved water resistance of TA – modified soy adhesive; effect of complexation [J/OL]. *Int J Adhes Adhes*, 2021, 108: 102858 [2022 – 06 – 08]. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102858>.
- [43] ZHAO S, PANG H, LI Z, et al. Polyurethane as high – functionality crosslinker for constructing thermally driven dual – crosslinking plant protein adhesion system with integrated strength and ductility [J/OL]. *Chem Eng J*, 2021, 422: 130152 [2022 – 06 – 08]. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130152>.

- [44] XU Y, HAN Y, LI Y, et al. Nacre - inspired construction of soft - hard double network structure to prepare strong, tough, and water - resistant soy protein adhesive [J/OL]. *J Appl Polym Sci*, 2022, 139(21): 52202 [2022 - 06 - 08]. <https://doi.org/10.1002/app.52202>.
- [45] XU Y, HAN Y, CHEN M, et al. Constructing a triple network structure to prepare strong, tough, and mildew resistant soy protein adhesive [J/OL]. *Compos Part B - Eng*, 2021, 211:108677 [2022 - 06 - 08]. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108677>.
- [46] ZHANG J, ZHANG M, ZHANG Y, et al. Improving bond performance and reducing cross - linker dosage for soy flour adhesives inspired by spider silk [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(1): 168 - 179.
- [47] PANG H, MA C, SHEN Y, et al. Novel bionic soy protein - based adhesive with excellent prepressing adhesion, flame retardancy, and mildew resistance [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2021, 13(32): 38732 - 38744.
- [48] WANG Z, KANG H, LIU H, et al. Dual - network nanocross - linking strategy to improve bulk mechanical and water - resistant adhesion properties of biobased wood adhesives [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(44): 16430 - 16440.
- [49] PRADYAWONG S, QI G, SUN X S, et al. Laccase/TEMPO - modified lignin improved soy - protein - based adhesives: adhesion performance and properties [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2019, 91: 116 - 122.
- [50] CHEN N, LIN Q J, ZHENG P, et al. A sustainable bio - based adhesive derived from defatted soy flour and epichlorohydrin [J]. *Wood Sci Technol*, 2019, 53(4): 801 - 817.
- [51] XU Y, HAN Y, SHI S Q, et al. Preparation of a moderate viscosity, high performance and adequately - stabilized soy protein - based adhesive via recombination of protein molecules [J/OL]. *J Clean Prod*, 2020, 255: 120303 [2022 - 06 - 08]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120303>.
- [52] 陈敏智,周晓燕,陈燕. 纳米改性大豆蛋白基复合材料研究进展[J]. *林业科技开发*, 2015, 29(6): 2 - 6.
- [53] YANG Q, QIN G, TIAN L, et al. A novel environmentally friendly hot - pressed peanut meal protein adhesive [J/OL]. *J Clean Prod*, 2021, 327: 129473 [2022 - 06 - 08]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129473>.
- [54] CHENG H N, KILGORE K, FORD C, et al. Cottonseed protein - based wood adhesive reinforced with nanocellulose [J]. *J Adhes Sci Technol*, 2019, 33(12): 1357 - 1368.
- [55] LI Y, HUANG X, XU Y, et al. A bio - inspired multifunctional soy protein - based material: from strong underwater adhesion to 3D printing [J/OL]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 133017 [2022 - 06 - 08]. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133017>.
- [56] PANG H, YAN Q, MA C, et al. Polyphenol - metal ion redox - induced gelation system for constructing plant protein adhesives with excellent fluidity and cold - pressing adhesion [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2021, 13(49): 59527 - 59537.
- [57] 康海娇. 基于低维填料表面修饰的蛋白基复合材料增强机制研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
- [58] RAYDAN N D V, LEROYER L, CHARRIER B, et al. Recent advances on the development of protein - based adhesives for wood composite materials: a review [J/OL]. *Molecules*, 2021, 26(24): 7617 [2022 - 06 - 08]. <https://doi.org/10.3390/molecules26247617>.

(上接第 50 页)

- [40] INNIS S M. Impact of maternal diet on human milk composition and neurological development of infants [J]. *Am J Clin Nutr*, 2014, 99(3): 734 - 741.
- [41] CHUNG M Y. Factors affecting human milk composition [J]. *Pediatr Neonatol*, 2014, 55(6): 421 - 422.
- [42] KOLETZKO B, BAKER S, CLEGHORN G, et al. Global standard for the composition of infant formula: recommendations of an ESPGHAN coordinated international expert group [J]. *J Pediatr Gastroenterol Nutr*, 2005, 41(5): 584 - 599.
- [43] BLANCHARD E, ZHU P, SCHUCK P. 18 - Infant formula powders [M]//Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, Handbook of Food Powders, 2013: 465 - 483.
- [44] FIDLER N, KOLETZKO B. The fatty acid composition of human colostrum [J]. *Eur J Nutr*, 2000, 39(1): 31 - 37.
- [45] ZOU X, HUANG J, JIN Q, et al. Lipid composition analysis of milk fats from different mammalian species: potential for use as human milk fat substitutes [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(29): 7070 - 7080.
- [46] DAI X, YUAN T, ZHANG X, et al. Short - chain fatty acid (SCFA) and medium - chain fatty acid (MCFA) concentrations in human milk consumed by infants born at different gestational ages and the variations in concentration during lactation stages [J]. *Food Funct*, 2020, 11(2): 1869 - 1880.