

环氧大豆油木材胶黏剂的制备及其热压工艺的优化

刘志罡, 安丽平

(内蒙古农业大学理学院, 呼和浩特 010018)

摘要:为开发具有较强耐水性的环保可再生胶黏剂,以环氧大豆油(ESO)为原料,选用顺丁烯二酸酐(MA)为固化剂,乙酰丙酮锌[Zn(acac)₂]为催化剂,制备ESO木材胶黏剂,同时制备了杨木胶合板,考察了MA添加量对胶黏剂性能的影响,通过DSC分析优化了催化剂添加量,对胶黏剂进行了红外光谱和TG/DTG分析,并利用正交实验对热压工艺进行了优化。结果表明:当MA添加量为27%时胶黏剂性能达到最佳;催化剂的最优添加量为3%;通过红外光谱和TG/DTG分析证明ESO与MA发生了交联固化反应;最佳热压工艺为热压温度150℃、热压时间10 min、热压压力2 MPa、涂胶量320 g/m²,在此条件下湿态胶合强度为1.613 MPa,符合国家规定的普通胶合板Ⅱ类板要求(≥0.70 MPa)。该胶黏剂制备方法具有简单、高效、环保等优势,是实现ESO在木材产品生产可持续应用的一种很有前景的策略,具有很大的工业应用潜力。

关键词:环氧大豆油;顺丁烯二酸酐;耐水性;热压工艺;胶合性能

中图分类号:TQ432;TQ645

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2024)07-0105-06

Preparation of epoxy soybean oil wood adhesive and optimization of its hot - pressing process

LIU Zhigang, AN Liping

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

Abstract: In order to develop environmentally friendly and renewable adhesives with excellent water resistance, with epoxy soybean oil (ESO) as raw material, maleic anhydride (MA) as curing agent and zinc acetylacetonate (Zn(acac)₂) as catalyst, ESO wood adhesive and poplar plywood were prepared. The effect of MA dosage on the performance of adhesive was studied. The catalyst dosage was optimized by DSC analysis, and the adhesive was analyzed by infrared spectroscopy and TG/DTG. Then, the hot - pressing process was optimized by orthogonal experiment. The results showed that the best adhesive performance was achieved at 27% of MA dosage. The optimal dosage of catalyst was 3%. Infrared spectroscopy and TG/DTG analysis proved that ESO underwent crosslinking and curing reaction with MA. The optimal hot - pressing process conditions were obtained as follows: hot - pressing temperature 150℃, hot - pressing time 10 min, hot - pressing pressure 2 MPa, and glue spread 320 g/m². Under these conditions, the wet bonding strength was 1.613 MPa, which was in line with the national requirement of Class II ordinary plywood (≥0.70 MPa). The preparation method of adhesive has advantages such as simplicity, efficiency and environmental friendliness, and it is a promising strategy for achieving sustainable application of ESO in wood product production, with great industrial application potential.

Key words: epoxy soybean oil; maleic anhydride; water resistance; hot - pressing process; adhesive performance

收稿日期:2023-09-04;修回日期:2024-03-18

作者简介:刘志罡(1997),男,硕士研究生,研究方向为生物质资源开发与利用(E-mail)liuzg97@163.com。

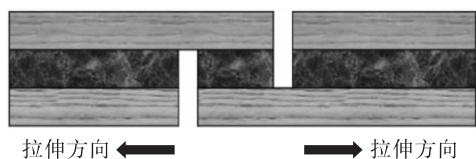
通信作者:安丽平,副教授,硕士生导师,博士(E-mail)shuijing_alp@126.com。

我国每年用于人造板的胶黏剂消耗量超过

1 900 万 t^[1-2],其中不可再生的三醛胶黏剂占整个木材胶黏剂市场的 90% 以上^[3]。三醛胶黏剂会释放出有害气体,影响人体健康^[4],因此可再生环保材料受到大众的关注。其中:木质素、单宁可以部分代替苯酚作为酚醛树脂胶黏剂的部分原料,但仍有少量甲醛挥发^[5-6];大豆蛋白胶黏剂已有部分工业化产品,但其耐水性和耐湿性通常不如传统的合成胶黏剂^[7];淀粉胶黏剂的干态胶合强度较高,但其防水性能和湿态胶合性能较差^[8]。因此,开发具有较强耐水性的环保可再生胶黏剂是当前材料科学研究的热点。大豆油因其丰富的产量得到了广泛的研究和应用,特别是环氧大豆油(ESO)基环氧树脂已经引起了广泛的关注^[9-12],然而其固化过程通常需要较长的时间和较高的温度,不适合作为胶合板的胶黏剂使用。

为了将 ESO 转化为高性能木材胶黏剂,一些研究对其进行了化学改性^[13-14],但复杂的改性过程增加了胶黏剂的制备难度,另一些研究则将 ESO 与三醛胶黏剂掺混使用^[15-16],但仍存在一定的甲醛释放问题。为解决 ESO 环氧基团活性低的问题,Li 等^[17]使用催化剂来加速 ESO 固化,进而制备 ESO 基环氧树脂,但其为了材料的外观性能,减少了催化剂添加量,固化时间仍较长。以 ESO 为原料制备木材胶黏剂时不需要考虑外观,因而可以加入更多的催化剂,以实现其快速固化。

考虑到原料的获取难易度以及成本问题,本文选择了顺丁烯二酸酐(MA)这种常用的固化剂,并使用乙酰丙酮锌作为催化剂,制备 ESO 木材胶黏剂,以期促进 ESO 在木材产品生产中的可持续应用。



注:试件长度(100 ± 1)mm,试件宽度(25 ± 1)mm,剪切长度(25 ± 1)mm,锯路宽度 3 mm

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

环氧大豆油(ESO)、顺丁烯二酸酐(MA),上海麦克林生化科技有限公司;乙酰丙酮锌[Zn(acac)₂],北京迈瑞达科技有限公司;蒸馏水,实验室自制;杨木单板,广州启教公司。

1.1.2 仪器与设备

JY2001 电子天平,上海浦春计量仪器有限公司;MS-H-Pro ALCD 数显加热型磁力搅拌器,大龙兴创实验仪器股份公司;DHG-9070A 鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;SYD-03 型运动黏度测定仪,吉林市东方伟岸科技有限公司;Spectrum65 傅里叶红外变换光谱仪,铂金埃尔默股份有限公司;ZCMW-W5KN 微机控制电子万能试验机,济南中创工业测试系统有限公司;XLB-350 × 350 平板硫化机,青岛光越橡胶机械制造有限公司;DSC-4000 差示扫描量热仪(DSC),美国 PerkinElmer 公司;HCT-4 微机差热天平仪,北京恒久科学仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 ESO 木材胶黏剂的制备

将 MA 按一定比例添加到 ESO 中,加入一定量的催化剂置于 120 °C 加热型磁力搅拌器上搅拌预聚 13 min 后得到 ESO 木材胶黏剂。

1.2.2 胶合板的制备

将一定量的 ESO 木材胶黏剂均匀涂抹在杨木单板上(单面涂胶)后放入平板硫化机,在一定的温度和压力下热压一定时间,室温条件下静置 24 h,按照 GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中 II 类胶合板要求,对试件进行锯制(100 mm × 25 mm)(见图 1)。

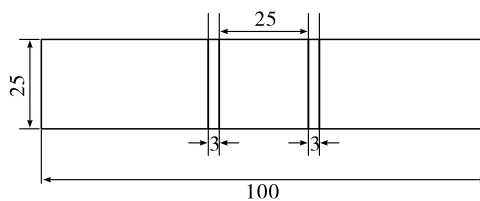


图 1 试件锯制尺寸

1.2.3 胶黏剂黏度和固体含量的测定

胶黏剂的黏度和固体含量按照 GB/T 14074—2017 测定,重复测定 3 次取平均值。

1.2.4 胶合强度测定

干态胶合强度:将试件锯制好后按照 GB/T 17657—2022 进行测试。

湿态胶合强度:将试件锯制好后放入(63 ± 3)°C 的热水中浸泡 3 h 后取出,室温静置 10 min 后按照 GB/T 17657—2022 进行测试。

取 5 个平行样测试的平均值作为实验结果。

1.2.5 DSC 测试

直接取 5 ~ 10 mg ESO 于液体坩埚中进行测试;

将 MA 与 ESO 混合后,加入一定量催化剂,在 120 ℃ 条件下搅拌 10 min 后获得样品,称取上述样品 5 ~ 10 mg 于液体坩埚中进行测试。测试条件:氮气作为保护气,升温速率为 5 ℃/min,程序温度为 -10 ~ 230 ℃^[18]。

1.2.6 红外光谱测试

将 ESO 直接涂抹在 KBr 上进行傅里叶变换红外光谱测量;直接取 MA 和 Zn(acac)₂ 进行傅里叶变换红外光谱测量;将 MA 与 ESO 混合后加入催化剂,在 120 ℃ 下搅拌直至凝固,取 3 g 固化后的样品在 150 ℃ 烘箱中烘干至恒重后进行傅里叶变换红外光谱测量。测量条件:扫描次数 32 次,光谱范围 500 ~ 4 000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹^[18]。

1.2.7 热重/微商热重(TG/DTG)测试

直接取 5 ~ 10 mg ESO 于液体坩埚中进行测试;将 MA 与 ESO 混合,在 120 ℃ 下搅拌至混合均匀后,取 5 ~ 10 mg 混合物于液体坩埚中进行测试;将 MA

与 ESO 混合后加入催化剂,在 120 ℃ 条件下搅拌直至凝固,取 3 g 固化后的样品在 150 ℃ 烘箱中烘干至恒重后,取 5 ~ 10 mg 样品置于坩埚中进行测试。测试条件:氮气作为保护气,流量为 60 mL/min,以 10 ℃/min 升温速率从室温升至 700 ℃^[18]。

1.2.8 数据处理与分析

采用 SPSS24.0 软件对所得数据进行显著性分析;采用 Origin 2021 软件作图。

2 结果及分析

2.1 MA 添加量对 ESO 木材胶黏剂性能的影响

在催化剂添加量 3% (以 ESO 质量计)、反应温度 120 ℃、反应时间 13 min 条件下制备 ESO 木材胶黏剂,并在涂胶量 320 g/m²、热压温度 150 ℃、热压压力 2 MPa、热压时间 10 min 条件下制备胶合板,考察 MA 添加量(以 ESO 质量计,下同)对胶黏剂性能的影响,结果见图 2。

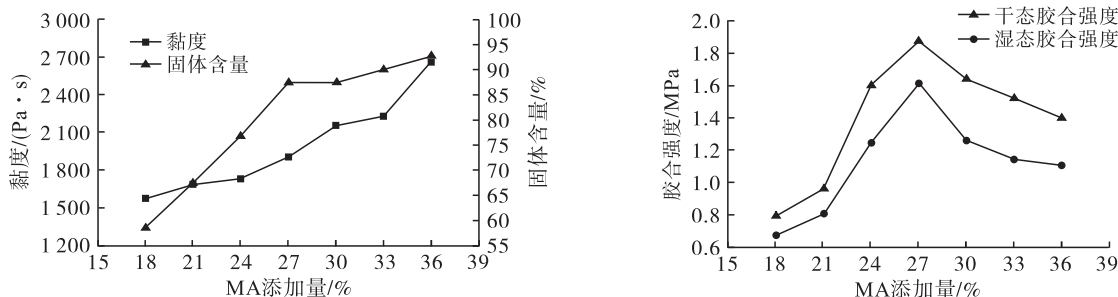


图 2 MA 添加量对胶黏剂性能的影响

从图 2 可看出:随着 MA 添加量的增加,胶黏剂的黏度、固体含量均增加,其主要原因是在一定时间内固化剂添加量越大,发生交联反应的速度越快,导致体系之间的摩擦力增大,固体含量也相对增加;而胶黏剂的干、湿态胶合强度则随 MA 添加量的增加呈先升高后降低的趋势,在 MA 添加量为 27% 时,干态胶合强度为 1.872 MPa,湿态胶合强度为 1.613 MPa,远超 GB/T 9846—2015 中普通胶合板 II 类板的要求(≥ 0.70 MPa),证明用 MA 固化 ESO 制备 ESO 胶黏剂是可行的。MA 添加量较少时胶合强度很低,可能是固化剂含量太低无法使 ESO 形成交联网状结构,固化不完全所致;而 MA 添加量过大时胶合强度也会下降,可能是固化剂太多导致胶黏剂固化不均匀,且胶黏剂韧性变差,固化后很脆所致。因此,选择 MA 添加量为 27%。

2.2 ESO 木材胶黏剂的表征

2.2.1 DSC 分析

催化剂添加量对 ESO 木材胶黏剂的固化温度有一定影响,且可以通过 DSC 的峰值温度来确定最

佳固化温度。在 MA 添加量为 27% 的条件下,胶黏剂原料及预聚后胶黏剂的 DSC 图见图 3。

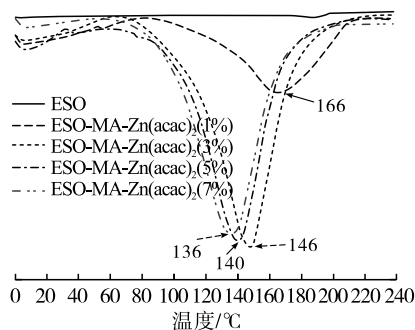


图 3 胶黏剂原料及预聚后胶黏剂的 DSC 图

由图 3 可以看出,ESO 没有表现出任何放热特征,说明其没有发生固化行为。ESO - MA - Zn(acac)₂ 中催化剂添加量为 7%、5%、3%、1% 时胶黏剂固化放热峰值温度分别在 136、140、146、166 ℃ 左右,这些峰值的出现应该是 MA 在催化剂的作用下开环,使 ESO 的环氧基团打开,并与之进行酯化反应,而酯化反应是一种放热反应,所以在 ESO 固化时有一个明显的放热峰^[19]。催化剂添加

量超过3%时,随催化剂添加量的增加胶黏剂固化放热峰值温度的下降程度减小。综合成本因素,选择催化剂添加量为3%,此时催化效果好且热压时所需温度较低。由于此时放热峰值温度在146℃,因而在130~160℃条件下探究热压工艺,可以在较短时间内使ESO发生固化,且保证固化后的胶合强度。

2.2.2 红外光谱分析

在MA添加量27%、催化剂添加量3%的条件下,胶黏剂原料及固化后产物的红外谱图见图4。

由图4可知:固化后的ESO-MA-Zn(acac)₂中,属于Zn(acac)₂中的1588 cm⁻¹处的C=O吸收峰与1520 cm⁻¹处的C=C吸收峰消失,说明Zn(acac)₂参与到了ESO的固化过程中^[20],属于MA中的1775 cm⁻¹处的酸酐特征吸收峰消失,证明了酸酐在Zn(acac)₂的催化下开环并与ESO发生反应^[21-22];与ESO相比,固化后的ESO-MA-Zn(acac)₂在841、822 cm⁻¹处的环氧基团吸收峰消

失,同时3450 cm⁻¹处出现新的羟基峰,1731 cm⁻¹处也出现新的酯基峰,证明了MA在催化剂作用下开环后,使ESO的环氧基团开环,并与之生成了新的酯基和羟基^[23-24]。

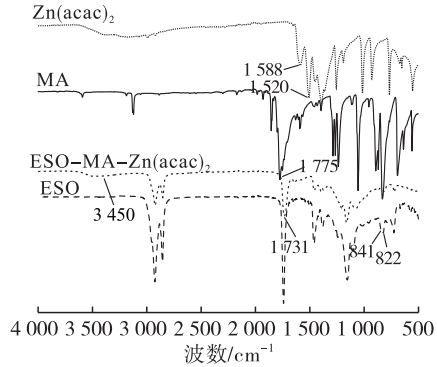


图4 胶黏剂原料及固化后产物的红外光谱图

2.2.3 TG/DTG分析

在MA添加量27%、催化剂添加量3%的条件下,胶黏剂原料及固化后产物的TG/DTG图见图5。

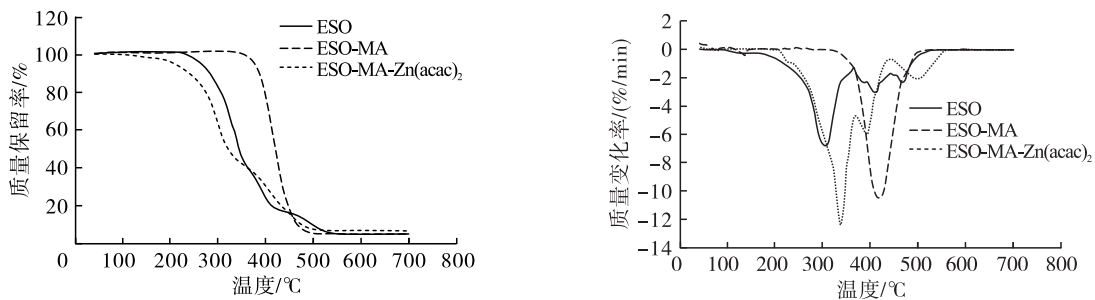


图5 胶黏剂原料及固化后产物的TG/DTG图

由图5可知,ESO在210℃左右呈现初始热失重,在336℃处为最大质量损失率,这个时期主要为酯基的降解^[25]。ESO-MA初始失重温度较ESO升高,结合DSC推测可能是在高温下MA与ESO的部分热分解产物发生了交联反应所致^[26]。ESO-MA-Zn(acac)₂在180℃左右呈现初始失重,在303℃处为最大质量损失率,相较于ESO中的甘油三酯,位于脂肪烃上的酯基更容易发生裂解反应^[27],所以固化后的ESO-MA-Zn(acac)₂的初始失重温度与最大质量损失率温度均比ESO低,证明ESO与MA发生了交联固化反应。

2.3 ESO木材胶黏剂的热压工艺优化

在MA添加量27%、催化剂添加量3%条件下制备ESO木材胶黏剂,并在前期实验基础上,以湿态胶合强度为指标,以热压温度(A)、热压时间(B)、热压压力(C)、涂胶量(D)为因素,采用四因素四水平正交实验优化热压工艺,正交实验因素与水平见表1,正交实验设计及结果见表2,方差分析见表3。

表1 正交实验因素与水平

水平	A 热压温度/℃	B 热压时间/min	C 热压压力/MPa	D 涂胶量/(g/m ²)
1	130	5	1	240
2	140	10	2	280
3	150	15	3	320
4	160	20	4	360

表2 正交实验设计及结果

实验号	A	B	C	D	湿态胶合强度/MPa
1	1	1	1	1	0.912
2	3	3	1	3	1.392
3	4	4	1	4	1.128
4	2	2	1	2	1.160
5	2	4	3	1	1.080
6	4	3	2	1	1.072
7	3	2	4	1	1.285
8	1	4	4	3	1.152
9	4	1	4	2	0.912

续表 2

实验号	A	B	C	D	湿态胶合强度/MPa
10	1	3	3	2	0.960
11	2	3	4	4	1.200
12	2	1	2	3	1.050
13	3	1	3	4	1.168
14	3	4	2	2	1.280
15	4	2	3	3	1.208
16	1	2	2	4	1.200
k_1	1.056	1.011	1.148	1.087	
k_2	1.123	1.213	1.151	1.078	
k_3	1.281	1.156	1.104	1.201	
k_4	1.080	1.160	1.137	1.174	
R	0.225	0.203	0.047	0.123	

表 3 方差分析

来源	偏差平方和	自由度	F	临界点	显著性
A	0.123	3	25.6	9.28	显著
B	0.091	3	18.8	9.28	显著
C	0.006	3	1.1	9.28	不显著
D	0.045	3	9.4	9.28	显著
误差	0.005	3			

由表 2 可知,各因素对湿态胶合强度影响大小依次为热压温度 > 热压时间 > 涂胶量 > 热压压力,最优因素水平组合为 $A_3B_2C_2D_3$,即热压温度 150℃、热压时间 10 min、热压压力 2 MPa、涂胶量 320 g/m²。在最优条件下进行验证实验,胶合板的湿态胶合强度为 1.613 MPa。

由表 3 可以看出,热压温度、热压时间和涂胶量均对胶合板的湿态胶合强度有显著影响 ($p < 0.05$)。由于较高温度有利于 ESO 的环氧基团与固化剂发生反应,使其可以在较短时间内完成固化,且较高温度可以降低 ESO 的黏度,使其更容易渗入木材内部,形成胶钉作用,提高胶合强度。同时,在较高温度下木材的塑性会提高,更有利于胶合板的压制。然而当热压温度过高时,胶合强度下降,可能是因为 ESO 沸点在 150℃ 左右,当超过 150℃ 时 ESO 开始沸腾蒸发,胶层会形成空洞且胶黏剂大量流失,使其胶合强度降低。另外,温度太高时胶合板会发生明显变色并使胶合板变脆,不但影响胶合板外观形貌而且导致其使用性能下降。因此,热压温度不宜过高。热压时间对胶合强度影响较大,热压时间太短,胶黏剂还未形成足够多的交联结构,因而胶合强度较低。随着热压时间延长胶黏剂的胶合强度会显著增加,但热压时间太长时木板中水汽蒸发会使胶层出现空洞和缺陷,使胶黏剂的胶合强度下降,并

且长时间热压会使胶合板发生明显变色,影响胶合板外观形貌。由于 ESO 在适宜热压温度区间时黏度较低,胶黏剂容易渗入木材内部,因而热压压力对胶合强度影响较小。但热压压力过小会导致胶合板粘接面接触不紧密,胶黏剂无法形成完整的胶层,胶合强度较低;热压压力过大会导致木材变形,胶黏剂被大量挤出,造成胶黏剂的浪费且影响胶合板的美观。适当涂胶量可以减少胶黏剂浪费,并且提高胶合强度。在涂胶量过低时,胶黏剂难以完全覆盖木材表面,造成木材粘接不牢固,胶合强度无法保证;但涂胶量过多,会使胶层加厚,固化应力增大,根据胶合理论可知其胶合强度下降^[28]。涂胶过多还会导致胶黏剂在热压过程中从胶合板中溢出,污染胶合板表面且浪费胶黏剂。

3 结论

以 ESO 为原料制备木材胶黏剂,并以此胶黏剂制备了杨木胶合板,确定了 ESO 制备木材胶黏剂的可行性。ESO 胶黏剂制备的最佳固化剂添加量为 27%,催化剂添加量为 3%。通过红外光谱和 TG/DTG 分析证明 ESO 与 MA 发生了交联固化反应。通过正交实验得到最佳热压工艺条件为热压温度 150℃、热压时间 10 min、热压压力 2 MPa、涂胶量 320 g/m²,在此条件下胶合板湿态胶合强度为 1.613 MPa,符合国家标准 GB/T 9846—2015 规定的普通胶合板 II 类板材要求。用 ESO 制备木材胶黏剂解决了其他绿色胶黏剂的耐水性能差和甲醛释放问题,符合可持续发展的要求,并且为绿色胶黏剂发展提供了一种思路。

参考文献:

- [1] 马玉峰, 龚轩昂, 王春鹏. 木材胶黏剂研究进展[J]. 林产化学与工业, 2020, 40(2): 1-15.
- [2] 罗晶, 周莹, 曾国栋, 等. 大豆蛋白胶黏剂改性及其胶合板应用研究进展[J]. 热固性树脂, 2022, 37(6): 48-53.
- [3] PIZZI A. Wood products and green chemistry[J]. Ann For Sci, 2016, 73(1): 185-203.
- [4] 顾继友. 低甲醛释放木材胶黏剂研究进展[J]. 粘接, 2008, 29(2): 36-41.
- [5] 张伟. 木质素胶黏剂化学[M]. 北京: 文化发展出版社, 2018.
- [6] 雷洪, 杜官本, PIZZI A. 单宁基木材胶黏剂的研究进展[J]. 林产工业, 2008, 35(6): 15-19.
- [7] 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.
- [8] 谢义坤, 邓书端. 淀粉基木材胶黏剂的研究与应用进展[J]. 中国胶粘剂, 2022, 31(2): 54-60.

- [9] LI C, CHEN Y, ZENG Y, et al. Strong and recyclable soybean oil – based epoxy adhesives based on dynamic borate[J/OL]. *Eur Polym J*, 2022, 162: 110923[2023 – 09 – 04]. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110923>.
- [10] KUMAR S, SAMAL S K, MOHANTY S, et al. Epoxidized soybean oil – based epoxy blend cured with anhydride – based cross – linker: Thermal and mechanical characterization[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(3): 687 – 698.
- [11] YANG X, GUO L, XU X, et al. A fully bio – based epoxy vitrimer: Self – healing, triple – shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange [J/OL]. *Mater Des*, 2020, 186: 108248 [2023 – 09 – 04]. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108248>.
- [12] LIU X, YANG X, WANG S, et al. Fully bio – based polyhydroxyurethanes with a dynamic network from a terpene derivative and cyclic carbonate functional soybean oil[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(11): 4175 – 4184.
- [13] LIU Z, ERHAN S Z. Ring – opening polymerization of epoxidized soybean oil[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2010, 87(4): 437 – 444.
- [14] WANG Z, YUAN L, GANEWATTA M S, et al. Plant oil – derived epoxy polymers toward sustainable biobased thermosets[J/OL]. *Macromol Rapid Commun*, 2017, 38(11): 201700009 [2023 – 09 – 04]. <https://doi.org/10.1002/marc.201700009>.
- [15] DUAN Z, HU M, JIANG S, et al. Cocuring of epoxidized soybean oil – based wood adhesives and the enhanced bonding performance by plasma treatment of wood surfaces [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10(10): 3363 – 3372.
- [16] DODANGEH F, SEYED DORRAJI M S, RASOULIFARD M H, et al. Synthesis and characterization of alkoxy silane modified polyurethane wood adhesive based on epoxidized soybean oil polyester polyol[J/OL]. *Compos Part B Eng*, 2020, 187: 107857 [2023 – 09 – 04]. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107857>.
- [17] LI C, CHEN Y, ZENG Y, et al. Strong and recyclable soybean oil – based epoxy adhesives based on dynamic borate[J/OL]. *Eur Polym J*, 2022, 162: 110923[2023 – 09 – 04]. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110923>.
- [18] 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.
- [19] 赵彩霞, 李京亚, 李锦春. 基于差示扫描量热分析和流变探究环氧大豆油增韧环氧树脂的固化过程[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(2): 95 – 99.
- [20] 胡程程, 刘浩, 李晓斌, 等. PVC 辅助热稳定剂乙酰丙酮锌的制备及性能研究[J]. *安徽化工*, 2019, 45(1): 23 – 28.
- [21] 陈晨, 卢秀萍, 张兆哲, 等. P(3 HB – co – 4 HB)微波接枝顺丁烯二酸酐的研究[J]. *天津科技大学学报*, 2012, 27(3): 42 – 45.
- [22] 曹强. 顺丁烯二酸聚乙二醇单酯合成影响因素分析[J]. *渭南师范学院学报*, 2013, 28(6): 47 – 51.
- [23] NEPOMUCENO N C, FOOK M V L, RIES A, et al. Bio – based epoxy resins of epoxidized soybean oil cured with salicylic acid loaded with chitosan: Evaluation of physical – chemical properties[J]. *J Polym Environ*, 2023, 31(6): 2566 – 2575.
- [24] 朱金. 环氧大豆油基聚合物的合成及性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2014.
- [25] WANG Z, ZHANG X, WANG R, et al. Synthesis and characterization of novel soybean – oil – based elastomers with favorable processability and tunable properties[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(22): 9010 – 9019.
- [26] 赵春花. 环氧大豆油快速固化及其共聚研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
- [27] PAN X, SENGUPTA P, WEBSTER D C. High biobased content epoxy – anhydride thermosets from epoxidized sucrose esters of fatty acids [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(6): 2416 – 2428.
- [28] 陈燕, 陈敏智, 何美萍, 等. 改性大豆蛋白胶黏剂制造杨木胶合板热压工艺[J]. *林业科技开发*, 2014, 28(4): 102 – 105.