北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

蔗糖磷酸二氢铵（SADP）构建多重交联网络增强大豆蛋白胶黏剂耐水韧性

赵子萱 牛文希 王五洲 郑韵秋 何雄坤 陈惠 李建章

Enhanced water resistance and toughness of soy protein adhesive via sucrose-ammonium dihydrogenphosphate (SADP) multiple cross-linking network

Zhao Zixuan, Niu Wenxi, Wang Wuzhou, Zheng Yunqiu, He Xiongkun, Chen Hui, Li Jianzhang

引用本文:
赵子萱, 牛文希, 王五洲, 郑韵秋, 何雄坤, 陈惠, 李建章. 蔗糖磷酸二氢铵（SADP）构建多重交联网络增强大豆蛋白胶黏剂耐水韧性[J]. 北京林业大学学报, 2025, 47(12):170–178. doi: 10.12171/j.1000–1522.20250251
Zhao Zixuan, Niu Wenxi, Wang Wuzhou, Zheng Yunqiu, He Xiongkun, Chen Hui, Li Jianzhang. Enhanced water resistance and toughness of soy protein adhesive via sucrose–ammonium dihydrogenphosphate (SADP) multiple cross–linking network[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(12):170–178. doi: 10.12171/j.1000–1522.20250251

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250251

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低温脱脂豆粕增强棉籽粕胶黏剂制备与性能

Preparation and property of cottonseed meal adhesive reinforced by low–temperature defatted soybean meal

北京林业大学学报, 2024, 46(6): 137–144. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240082

环氧树脂掺杂对地质聚合物木材胶黏剂性能的影响

Effects of epoxy resin doping on properties of geopolymer wood adhesive

北京林业大学学报, 2024, 46(8): 15–24. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240079

苯丙乳液掺杂对地质聚合物木材胶黏剂性能的影响

Effects of styrene–acrylic emulsion doping on the properties of geopolymer wood adhesives

北京林业大学学报, 2020, 42(7): 131–139. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200019

超支化聚酰胺功能化石墨烯协同增强增韧酚醛树脂

Phenolic resins synergistically strengthened and toughened by hyperbranched polyamide–modified graphene

北京林业大学学报, 2025, 47(10): 160–170. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250261

季铵化纳米纤维素增强预油漆纸性能

Properties of finish foil enhanced by quaternized nanocellulose

北京林业大学学报, 2024, 46(3): 145–152. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230281

深共晶溶剂（DES）预处理协同聚乙烯醇（PVA）浸渍处理增强增韧竹材

Deep eutectic solvent (DES) pretreatment combined with polyvinyl alcohol (PVA) impregnation to enhance and toughen bamboo

北京林业大学学报, 2025, 47(8): 162–172. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250146

DOI:10.12171/j.1000−1522.20250251

蔗糖−磷酸二氢铵（SADP）构建多重交联网络增强大豆蛋白胶黏剂耐水韧性

赵子萱　牛文希　王五洲　郑韵秋　何雄坤　陈　惠　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，北京 100083）

摘要:【目的】针对大豆蛋白胶黏剂耐水性能差、脆性大、胶合强度低的问题，本研究旨在通过蔗糖−磷酸二氢铵（SADP）在大豆蛋白胶黏剂体系内构建强弱交联多重网络结构，利用共价键和氢键的协同作用提高胶黏剂的交联密度，从而提升内聚强度，改善其韧性与耐水胶接性能。**【方法】**研究以低温脱脂豆粕为基质，采用 SADP 为改性剂、三缩水甘油胺（TGA）为交联剂，通过协同交联反应制备改性胶黏剂，并系统表征其结构、形貌、热稳定性及力学性能以揭示作用机制。**【结果】**改性后胶黏剂的 N−H 基团含量降低，证实 SADP 与氨基酸反应形成了共价键与氢键协同的强弱交联多重网络，使耐水胶合强度、热稳定性和韧性均明显提升。当 SADP 添加量为 2% 时，耐水胶合强度达到 1.44 MPa，较未改性胶黏剂提高了 77.78%。这表明该强弱多重交联网络可以有效优化胶黏剂性能。**【结论】**本研究成功构建了强弱交联多重网络结构，显著提升了豆粕胶黏剂的胶合强度、耐水性能、韧性及热稳定性，为高性能生物质基胶黏剂的开发提供了新思路，未来可进一步优化交联剂配比与反应条件，拓展该多重网络体系在其他生物质胶黏剂中的应用。

关键词：无醛生物质胶黏剂；大豆蛋白胶黏剂；蔗糖−磷酸二氢铵（SADP）；三缩水甘油胺（TGA）；强弱交联多重网络；耐水胶接性能；共价−非共价协同；协同增强

中图分类号：TQ432；S816.42　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000−1522(2025)12−0170−09

引文格式：赵子萱，牛文希，王五洲，等. 蔗糖−磷酸二氢铵（SADP）构建多重交联网络增强大豆蛋白胶黏剂耐水韧性［J］. 北京林业大学学报，2025，47(12)：170−178. Zhao Zixuan, Niu Wenxi, Wang Wuzhou, et al. Enhanced water resistance and toughness of soy protein adhesive via sucrose-ammonium dihydrogenphosphate (SADP) multiple cross-linking network［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(12): 170−178.

Enhanced water resistance and toughness of soy protein adhesive via sucrose-ammonium dihydrogenphosphate (SADP) multiple cross-linking network

Zhao Zixuan　Niu Wenxi　Wang Wuzhou　Zheng Yunqiu　He Xiongkun　Chen Hui　Li Jianzhang
(School of Materials Science and Technology, Key Laboratory of Wooden Material Science and Application of Ministry Education, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: ［**Objective**］ Soy protein adhesives suffer from poor water resistance, brittleness, and low bonding strength. This study constructs a strong-weak multiple cross-linking network within the adhesive system using sucrose-ammonium dihydrogen phosphate (SADP). The synergistic effect of covalent and hydrogen bonds increases cross-linking density, thereby improving cohesive strength, toughness, and water-resistant bonding performance. ［**Method**］ Low-temperature defatted soybean meal served as the matrix.

收稿日期: 2025−07−02　**修回日期:** 2025−12−05

基金项目: 北京林业大学“5·5 工程”科研创新团队项目（BLRC2023A02）。

第一作者: 赵子萱。主要研究方向：木材胶接与改性。Email: 1439076479@qq.com　地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。

责任作者: 陈惠，副教授。主要研究方向：木材胶黏剂与涂料。Email: chenhui@bjfu.edu.cn　地址：同上。李建章，博士，教授。主要研究方向：木材胶黏剂与生物质基新材料。Email: lijzh@bjfu.edu.cn　地址：同上。

本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

Modified adhesive was prepared using SADP as the modifier and triglycidylamine (TGA) as the cross-linking agent via a synergistic cross-linking reaction. The structure, morphology, thermal stability, and mechanical properties were systematically characterized to elucidate the underlying mechanism. [**Result**] The N–H group content decreased after modification, confirming that SADP reacted with amino acids to form a strong-weak multiple cross-linking network with synergistic covalent and hydrogen bonds. This network significantly improved water-resistant bonding strength, thermal stability, and toughness. At an SADP dosage of 2%, water-resistant bonding strength reached 1.44 MPa, representing a 77.78% increase over the unmodified adhesive. This demonstrates that the strong-weak multiple cross-linking network effectively optimizes adhesive performance. [**Conclusion**] This strong-weak multiple cross-linking network significantly enhances the bonding strength, water resistance, toughness, and thermal stability of soybean protein adhesives. This approach provides a new strategy for developing high-performance bio-based adhesives. Future research should optimize cross-linking agent ratios and reaction conditions, and extend this multiple network system to other bio-based adhesives.

Key words: formaldehyde-free bio-based adhesive; soy protein adhesive; sucrose-ammonium dihydrogen phosphate (SADP); triglycidylamine (TGA); strong-weak crosslinking multi-network; water-resistant bonding performance; covalent-noncovalent synergy; synergistic enhancement

胶黏剂在木材加工领域具有广泛应用，其质量直接影响木材利用效率和生产成本。目前我国用量最大的甲醛系胶黏剂在使用过程中会释放游离甲醛，对人体健康造成危害。受石油资源的减少、环境污染形势日益严峻等因素影响，研发环保可再生的生物质基胶黏剂已成为木材应用研究的重要方向。豆粕作为大豆压榨后的残留物，具有来源广泛、可降解、成本较低等优势，符合绿色可持续发展的要求。大豆蛋白中存在较多赖氨酸等活性基团，能够增强胶黏剂与木材表面的氢键作用，从而提高胶合强度[1]，是当前研究较多的一种生物质基胶黏剂。

然而，由于大豆蛋白分子量大、亲水基团多，制备的大豆蛋白胶黏剂存在胶合性能低、耐水性差以及易霉变等问题。研究人员主要通过物理和化学改性方法来提高胶黏剂的胶接性能。Liu 等[2]利用 EDC（1-乙基-3-[3-二甲氨基丙基] 碳二亚胺盐酸盐）作催化剂，采用十一烯酸（undecenoic acid，UA）对大豆蛋白胶黏剂进行改性，使大豆蛋白中的氨基与 UA 上的羧基发生交联，显著提高了样品的耐水胶合强度。当 UA 添加量为 10% 时，试样的耐水胶合强度由 2.0 MPa 升至 3.2 MPa。Zhang 等[3]使用戊二醛作为交联剂，通过氨基酸与醛的加成反应完成交联，制备的戊二醛交联大豆蛋白胶黏剂可以满足胶合板和刨花板在工业生产中的要求。然而，这些采用非可再生物质对生物质基胶黏剂进行改性的方法，难以完全实现可持续发展的目标。因此，研究人员的关注逐渐从部分可再生资源转向完全可再生资源。

蔗糖来源广泛、产量高且绿色环保，在酸性或加热条件下可转化为 5-羟甲基糠醛（5-HMF）等活性物质，展示出在木材胶黏剂领域的应用潜力。Sun 等[4]利用蔗糖和磷酸二氢铵制备了蔗糖–磷酸二氢铵（sucrose-ammonium dihydrogen phosphate，SADP）胶黏剂，当磷酸二氢铵含量在 10% ～ 25% 范围内时，所制备胶合板的耐水胶合强度达到 0.88 MPa，其性能基本符合国家标准要求，但 SADP 胶黏剂在常温下黏度较高，而在高温下黏度降低易导致透胶现象。此外，胶黏剂合成过程中产生的 5-HMF 在蔗糖基胶黏剂的制备和固化中起着核心作用，此类胶黏剂的主要固化行为通常发生在高于 145 ℃ 的固化温度下，往往导致热压温度升高、能源消耗增大，从而提高生产成本[5]。

大豆蛋白作为一种高分子聚合物，能显著提高胶黏剂的黏度，有效减少胶合过程中的透胶现象。在胶黏剂的固化阶段，SADP 溶液内的还原糖转变成呋喃型化合物，并通过美拉德反应与大豆蛋白中的氨基酸相互作用，构建以醚键（C—O—C）为连接单元的复合大分子网络，进一步生成更精细的高分子聚合物，显著增强胶黏剂的胶接性能。因此，应用 SADP 作为交联剂对豆粕进行改性，有望改善其机械性能，获得固含量高、黏度适宜、绿色环保的生物质基胶黏剂。

本研究旨在通过构建强弱交联多重网络结构，改善大豆蛋白胶黏剂耐水胶接性能差、脆性大的问题。首先，制备 SADP 溶液作为改性剂，引入三缩水甘油胺（triglycidylamine，TGA）作为交联剂，随后采用物理共混法制备 SADP 交联改性豆粕胶黏剂。通过在体系中构建强弱交联网络结构，探究共价键与非共价键协同作用对胶黏剂耐水胶接性能的影响，

从而阐明 SADP 改性豆粕胶黏剂性能提升的作用机理。

1 材料与方法

1.1 材 料

低温脱脂豆粕(SM，工业级，蛋白含量约 50%)，购自山东禹王食品有限公司；蔗糖(分析纯)、磷酸二氢铵(ammonium dihydrogen phosphate，ADP，分析纯)和 TGA(分析纯)，购自上海麦克林生化科技有限公司；杨木板，规格为 200 mm × 200 mm × 1.5 mm，含水率约 8%，购于河北文安县。

1.2 样品制备

1.2.1 SADP

参考林秋沐等[6]的制备方法，制备 SADP 溶液，反应过程如图 1 所示。将蔗糖与 ADP(质量比为 90∶10)混合溶于蒸馏水中，调整固含量为 80%。将溶液转移至三颈烧瓶中加热，控制溶液温度在 90 ℃，搅拌速度为 250 r/min，反应时间为 3 h，合成 SADP 溶液。

1.2.2 SADP 交联改性豆粕胶黏剂

改性豆粕胶黏剂的配方如表 1 所示。将 SADP 改性剂充分溶解在一定质量的去离子水中，形成均匀溶液，接着加入 0.5 gTGA 环氧交联剂，混合均匀，之后向混合溶液中添加 14 g 豆粕，设置搅拌速度为 300 r/min，搅拌 30 min 至均匀，制备 SADP 交联改性豆粕胶黏剂。

1.2.3 杨木胶合板

将 SADP 交联改性豆粕胶黏剂均匀地涂布在杨木单板上，单板的规格为 200 mm × 200 mm × 1.5 mm，控制每张单板的施胶量在 180 ~ 200 g/m^2 之间，相邻杨木单板间木纹方向交错组坯成三层胶合板，热压机的热压参数调整为压力 1.0 MPa、温度 120 ℃，热压 6 min 成型。热压工序结束后，在室温条件下静置 24 h，再将板料切割成尺寸为 100 mm × 25 mm 的 6 块试样，进行测试。

1.3 SADP 交联改性豆粕胶黏剂性能表征

1.3.1 黏 度

利用旋转流变仪(HAAK RS6000，德国)测定胶黏剂的表观黏度，在室温密闭的环境下，设置转子剪切速率在 0.1 ~ 60.0 s^{-1}，递增速率在 10.0 s^{-1}。完成测试后，取结果的平均值。

1.3.2 化学结构

利用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Nicolet 6700)分析样品的化学结构。将 SADP 交联改性的豆粕胶黏剂放置于 120 ℃ 的干燥箱中干燥至质量恒定。使用研磨机研磨干燥后的样品，并筛选出 200 目的改性胶黏剂固体粉末，置于压头附件下进行测试。将 SADP 溶液样品置于压头附件下，进行背景矫正，以大气作为参考基准，设置扫描区间为 500 ~ 4 000 cm^{-1}，光谱分辨率为 2 cm^{-1}，对每个样品进行 32 次扫描测试。

1.3.3 晶体结构

将 SADP 交联改性豆粕胶黏剂放置于温度为 120 ℃ 的干燥箱中干燥固化，使用研磨机将改性胶黏剂固体研磨并筛选出 200 目的粉末。采用 X 射线衍射仪(Rigaku SmartLab－SE，日本)对样品进行结构分析，设置管电压为 40 kV，电流 40 mA，扫描速度为 1 (°)/min，扫描范围为 5° ~ 60°，分析样品的晶

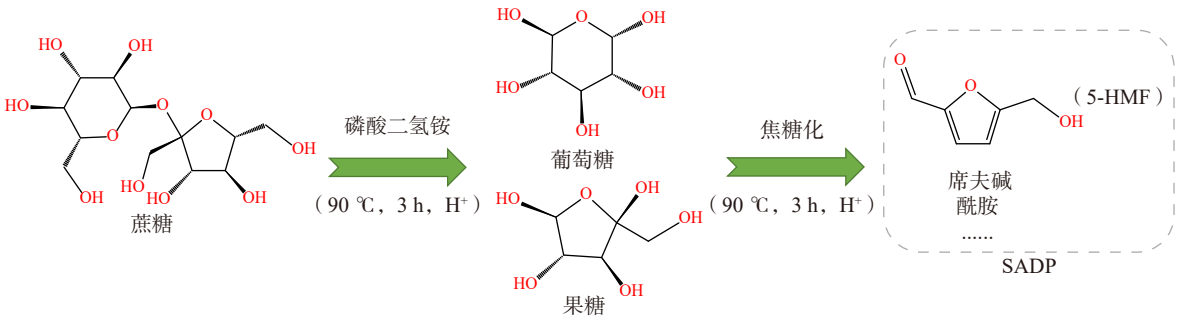


图 1 蔗糖–磷酸二氢铵(SADP)的合成流程

Fig. 1 Synthesis process of sucrose/ammonium dihydrogen phosphate (SADP)

表 1 SADP 交联改性豆粕胶黏剂的各组分含量

Tab. 1 Contents of each component of SADP crosslinking modified soybean meal adhesive g

项目	豆粕(SM)	三缩水甘油胺(TGA)	SADP/SM0		SADP/SM1		SADP/SM2		SADP/SM3		SADP/SM4		SADP/SM5	
			SADP	水	SADP	水	SADP	水	SADP	水	SADP	水	SADP	水
质量	14.0	0.5	0	35.5	0.5	35.0	1.0	34.5	1.5	34.0	2.0	33.5	2.5	33.0

体结构特征。

1.3.4　热稳定性能

称取 3 ~ 5 mg 胶黏剂粉末（200 目）样品，采用热重分析仪（TG 209F3）进行测试。设置氮气流量为 100 mL/min，从 25 ℃ 开始逐步提温至 610 ℃，升温速率为 10 ℃/min。记录样品质量的动态变化，计算剩余质量分数，分析样品的热稳定性能。

1.3.5　微观形貌

将改性豆粕胶黏剂放入 120 ℃ 的干燥箱中干燥至绝干，样品完全固化后进行剪切，选择相对平整的断面试样，用溅射装置对样品进行喷金处理。之后进行扫描电子显微镜（S-3400N，日本）观察，选择适当的放大倍数，观察胶黏剂的微观形貌。

1.3.6　胶合强度

将胶合板热压成型并静置 24 h 后，依据 GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》的规定，测试改性胶黏剂制备的胶合板的胶合性能。将切割好的试件置于 63 ℃ 的恒温水浴锅中浸泡 3 h，室温冷却 10 min 后进行耐水胶合强度测试。对剩余试样进行胶合强度测定。利用万能力学试验机（INSTRON 3365，美国）测试，记录测试结果，取结果的平均值。

1.3.7　表面形态

将经过 SADP 交联改性的豆粕胶黏剂连续均匀涂抹在洁净的载玻片上。之后，将涂覆有胶黏剂的玻片放入 120 ℃ 的干燥箱内烘干。胶黏剂固化完成后，将玻片从干燥箱中取出，冷却至室温后拍照记录胶黏剂的表面裂痕。

2　结果与讨论

2.1　SADP 化学结构

图 2 展示了在 70、90 ℃ 条件下合成的 SADP 红外吸收带。随着温度由 70 ℃ 升高至 90 ℃，位于 986 cm^{-1} 和 921 cm^{-1} 的两个峰的信号强度随着 ADP 催化反应的进行而降低，这些峰属于蔗糖水解产物，具体可归结为羟基（—OH）官能团以及吡喃型糖环结构。这表明温度升高促进了蔗糖羟基化产物在合成过程中的脱水反应，促进了 5-羟甲基糠醛（5-HMF）的生成。5-HMF 作为交联前驱体，其共轭双键结构可以与豆粕蛋白中的氨基酸发生美拉德反应，末端的羟基可与大豆蛋白中的极性基团形成氢键作用，为强弱交联多重网络结构的形成提供基础。在文献[4] 中，与未反应的蔗糖相比，位于 1 020 cm^{-1} 左右的特征峰可能归属于醚键（C—O—R）[4]，这是由于 SADP 在合成过程中形成了寡糖。这些寡糖之间通过醚键连接，可增强交联网络结构的分子间作用力，形成弱交联。

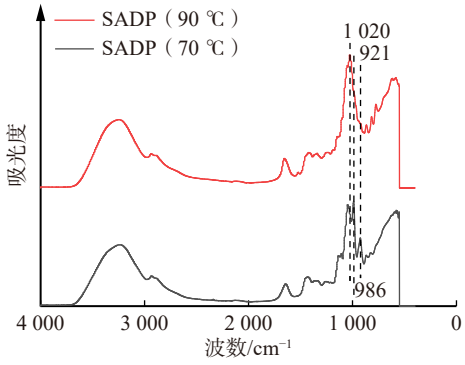


图 2　SADP 溶液的红外光谱

Fig. 2　FTIR spectra of SADP

2.2　SADP 交联改性豆粕胶黏剂黏度

胶黏剂的黏度直接影响其施胶工艺。胶黏剂黏度过低会使其在木材中过度渗透，难以形成完整的胶层，产生透胶、缺胶现象；而胶黏剂黏度过高，则不易施胶，导致胶黏剂涂布不均，胶体难以润湿木材并填充孔隙，从而降低胶合强度。未加入 SADP 的胶黏剂黏度为 123.1 Pa·s，SADP 添加量为 1%、2%、3%、4% 的样品黏度变化较稳定，分别为 128.1、137、136.1 和 139.8 Pa·s。当 SADP 添加量为 5% 时，样品的黏度过高，为 182.8 Pa·s（图 3）。这可能是由于过量的 SADP 未参与反应，通过氢键作用、范德瓦耳斯力等相互聚集。胶黏剂黏度过高会使胶层内聚力减小，产生内部应力，影响胶合强度[7]。因此，当 SADP 添加量在 1% ~ 4% 时能够有效改善胶黏剂的施胶性能。

2.3　SADP 交联改性豆粕胶黏剂的化学结构

通过对比可观察到谱图（图 4）中位于 1 631、1 518 和 1 238 cm^{-1} 的特征吸收峰分别归属于大豆蛋白酰胺 Ⅰ 带、Ⅱ 带和 Ⅲ 带上 C═O 伸缩振动、N—H 弯曲振动以及 C—N 和 N—H 的伸缩振动[8–9]，其中改性胶黏剂样品位于 1 518 和 1 238 cm^{-1} 的峰

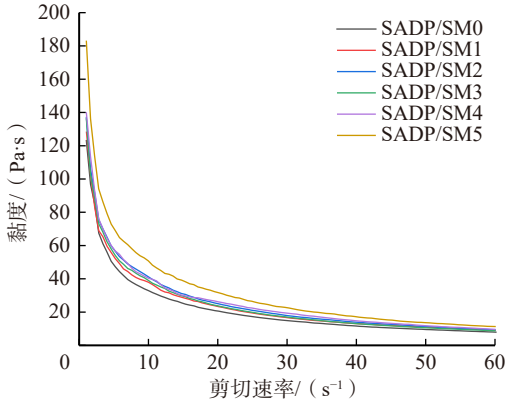


图 3　SADP 交联改性豆粕胶黏剂的黏度

Fig. 3　Viscosity of SADP crosslinking modified soybean meal adhesive

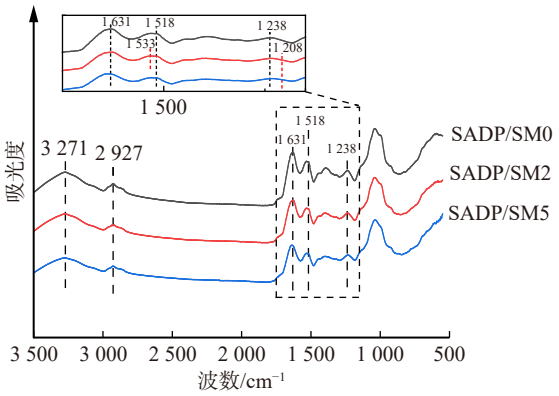


图 4 SADP 交联改性豆粕胶黏剂的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of SADP crosslinking modified soybean meal adhesive

减弱，说明豆粕中蛋白氨基酸参与了反应。在 3 271 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于 O—H 和 N—H 基团的伸缩振动，5-HMF 中的羟基可与大豆蛋白中的氨基、羧基等极性基团通过氢键作用在体系中形成弱交联[10]。而峰值从 1 518 cm^{-1} 移动至 1 533 cm^{-1}，证明改性胶黏剂中形成了共价键和氢键作用，使酰胺 II 键吸收峰位移[11−12]。位于 2 927 cm^{-1} 左右的吸收峰归属于—CH_2 基团对称和非对称的伸缩振动，吸收峰减弱说明强弱多重交联网络结构已形成。另外，经对比发现改性胶黏剂在 1 208 cm^{-1} 处出现新的吸收峰，归属于 C—O—C 伸缩振动，说明固化过程中发生了美拉德反应和焦糖化，使固化后的聚合物中形成以二亚甲基醚桥为主要连接的强交联结构，增强胶黏剂的内聚力。相较于传统石化基胶黏剂，利用 SADP 交联改性豆粕胶黏剂可通过蔗糖转化为 5-HMF 及其他活性小分子作为交联剂与蛋白质实现强弱多重交联作用，提高胶黏剂的胶合强度。

2.4 SADP 交联改性豆粕胶黏剂晶体结构特征

根据胶黏剂晶体结构的变化可探究其内部相互作用。蛋白质二级构象中的 α-螺旋和 β-折叠分别对应图谱中位于 2θ 为 9.1°和 19.4°左右的两个峰[13]。经 SADP 改性后的胶黏剂在 2θ = 9.1°处的衍射峰减弱，α-螺旋的衍射峰逐渐平缓，进一步证明强共价交联网络的形成。图谱中未利用 SADP 改性的胶黏剂样品的 β-折叠衍射峰位于 19.46°，SADP 添加量为 2% 的样品的 β-折叠衍射峰位于 19.20°，表明 β-折叠的衍射峰随 SADP 溶液的添加略有偏移，峰宽变宽（图 5）。这是由于 SADP 溶液和 TGA 环氧交联剂与豆粕中的氨基、羟基等活性基团发生交联反应，构建了稳定的强共价交联网络框架，并在体系内形成氢键作用。所形成的强弱多重网络结构破坏了蛋白分子原有构象，提高了胶黏剂的内聚强度和交联密度，有利于增强胶层的耐水胶合强度。

2.5 SADP 交联改性豆粕胶黏剂的热稳定性

对胶样进行热稳定性测试，分析 SADP 交联改性豆粕胶黏剂的热稳定性。TG 曲线（图 6a）显示改性豆粕胶黏剂的分解过程分为 3 个阶段：第一阶段为 0 ~ 150 ℃，是胶黏剂的后固化阶段，该阶段质量损失速率较小，主要为未参与反应的化合物开始释放，蛋白质结构保持稳定；第二阶段为 150 ~ 250 ℃，小分子蛋白质开始分解，分子间和分子内氢键、不稳定非共价键开始断裂[14]。DTG 曲线（图 6b）显示

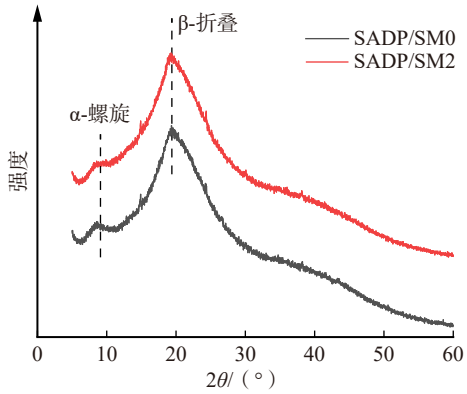


图 5 SADP 交联改性豆粕胶黏剂的 X 射线衍射谱图

Fig. 5 XRD spectra of SADP crosslinking modified soybean meal adhesive

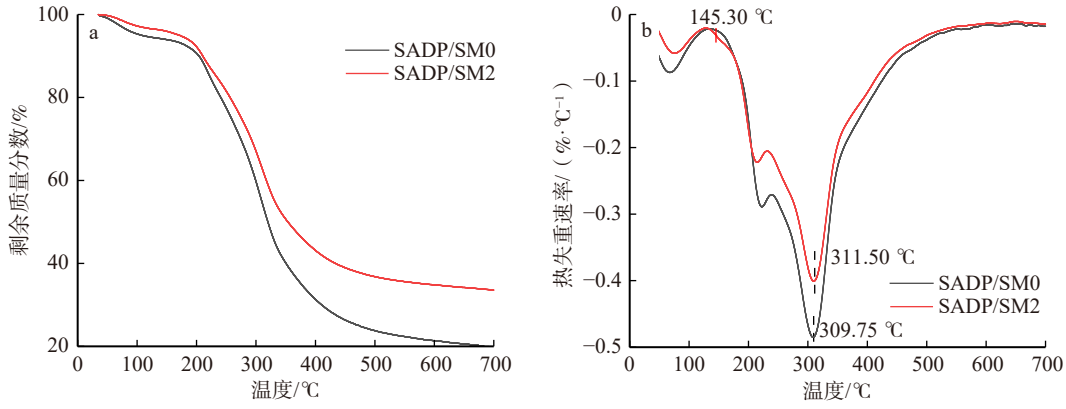


图 6 SADP 交联改性豆粕胶黏剂的 TG(a)和 DTG(b)曲线

Fig. 6 TG (a) and DTG (b) curves of SADP crosslinking modified soybean meal adhesive

SADP 溶液的快速质量损失阶段在 145.3 ℃，这可能由于 SADP 自身发生热降解反应；第三阶段为 250～380 ℃，样品出现明显质量损失，此时豆粕中氨基酸分解，C－N，C－C 键断裂，交联网状结构降解[15]。与未添加 SADP 交联改性的胶黏剂相比，改性后的胶黏剂最大质量损失速率温度从 309.75 ℃ 提升至 311.50 ℃，最终质量残留率从 18.89% 提高至 32.86%，表明体系中存在的 ADP 能催化蔗糖水解并与豆粕蛋白反应，且其本身可与豆粕蛋白的醇羟基发生缩合反应，提高交联密度，从而促进胶黏剂热稳定性的提升[16]。此外，SADP 交联改性后的豆粕胶黏剂中形成了强弱交联多重网络结构，共价键和氢键的相互作用可有效减少豆粕中肽键的断裂，抑制蛋白质完整结构的分解，有助于提高胶黏剂的热稳定性能。

通过热分解数据分析，本研究所制备的 SADP 交联改性豆粕胶黏剂在 600 ℃ 时的质量残留率达到 34.82%，表明该胶黏剂在热稳定性方面具有应用潜力。

2.6　SADP 交联改性豆粕胶黏剂微观形貌

SADP 交联改性豆粕胶黏剂的扫描电镜图像（图 7）直观反映了胶黏剂断口的表面形态。未改性的胶黏剂表面粗糙，裂纹数量较多，可能是由于在胶合板热压过程中水分蒸发，破坏了胶黏剂体系的弱相互作用[17]。胶层内部结构松散，水分易通过孔隙渗透侵蚀胶层，降低胶合强度。随着 SADP 的加入，胶黏剂断面孔洞与裂隙减少，表面更平整光滑，表明 TGA 环氧交联剂与大豆蛋白之间发生交联反应，形成界面相互作用。此外，加入的 SADP 改性剂在合成过程中形成预聚物，经热压后形成共价键和氢键协同作用的强弱多重网络结构，交联密度增加，展现出更致密的微观形貌，耐水性能良好。

2.7　SADP 交联改性豆粕胶黏剂胶合强度

在 TGA 环氧交联剂含量为 1% 的前提下，利用 SADP 作为改性剂制备改性豆粕胶黏剂，之后利用万能力学试验机测试胶黏剂的力学性能。图 8 显示：未使用 SADP 交联改性的豆粕胶黏剂的耐水胶合强度为 0.81 MPa。不断添加 SADP 溶液对胶黏剂进行改性后，试件的耐水胶合强度呈先增加后减小的趋势，且均高于未改性的胶黏剂，满足 GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》的要求。这是由于 SADP 溶液中呋喃化合物上的—CH_2OH 和—CHO 与大豆蛋白上的—NH_2 通过美拉德反应相互作用形成强交联网络。同时 TGA 环氧交联剂上的环氧基团与大豆蛋白中反应性基团发生交联反应，用稳定的化学键取代弱氢键[18]，使亲水基团数量减少，促进紧密交联网状结构和刚性固化体系的形成，提升胶黏剂的耐水性能。此外，SADP 和 TGA 与大豆蛋白分子链形成的氢键作用可形成动态网络结构，在胶黏剂断裂时充当动态键有效耗散能量，防止应力集中，从而提升耐水胶合强度。SADP/SM2 样品（SADP 添加量为 2%）的干状和耐水胶合强度均为最优，其耐水胶合强度达最大值 1.44 MPa，提升了 77.78%，干状胶合强度达 1.86 MPa。加入 SADP 溶液后，反应体系中的—OH 被氧化为更多的－CHO，可增加与蛋白分子的交联，提高胶黏剂的耐水性[19]。过量 SADP 溶液会使试件的胶合性能下降，此时过量的 SADP 中未氧化部分不参与交联反应且本身含有—OH 等亲水性基团，导致 SADP 与豆粕蛋白之

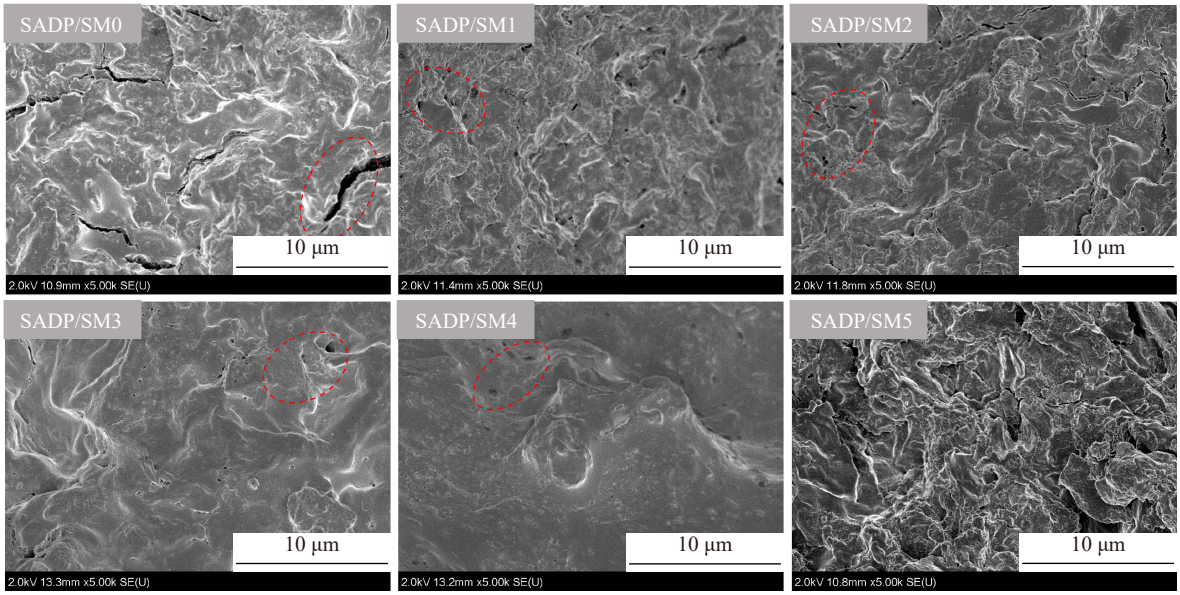


图 7　未改性和添加 SADP 改性剂的改性豆粕胶黏剂固化后的断面形貌

Fig. 7　Cross-sectional morphology of unmodified and modified soybean meal adhesive cured with SADP modifier

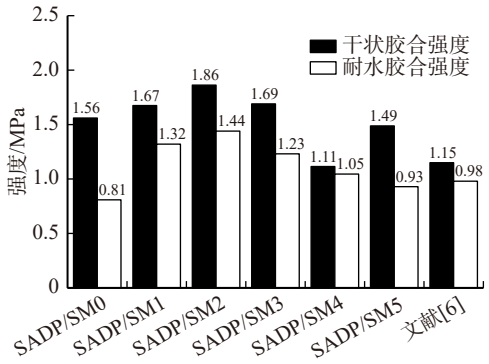


图 8 未改性和添加 SADP 改性剂的改性豆粕胶黏剂的胶合强度

Fig. 8 Bonding strength of unmodified and modified soybean meal adhesive with SADP modifier

间相容性差，改性后胶黏剂耐水胶合强度下降。与文献 [6] 中蔗糖－脱酚棉籽蛋白胶黏剂相比，利用 SADP 改性大豆蛋白相较于棉籽蛋白展现出更好的机械性能(图 8)，表明本研究制备的改性豆粕胶黏剂中 SADP 与豆粕之间存在更有效的交联作用。

2.8 SADP 交联改性豆粕胶黏剂表面形貌

根据胶黏剂固化后的裂纹情况可分析其韧性。胶黏剂干燥后的表面形态(图 9)显示：SADP/SM0 样品为未经 SADP 交联改性的豆粕胶黏剂胶层，其表面裂纹较为明显；当 SADP 添加量为 1% 时，胶层表面裂纹变短，孔隙变小；加入 2% 的 SADP 溶液后，表面裂纹变得细小；加入更多 SADP，胶层裂纹减少，胶层更加致密均匀。这与 2.7 节提及的胶黏剂体系中氢键形成的动态网络结构有关，说明 SADP 溶液的加入可提高胶黏剂的内聚力、回弹性和韧性，使其在保持良好的胶合强度的同时降低固有脆性。

2.9 SADP 交联改性豆粕胶黏剂增强机制

SADP 交联改性豆粕胶黏剂的交联示意图(图 10)

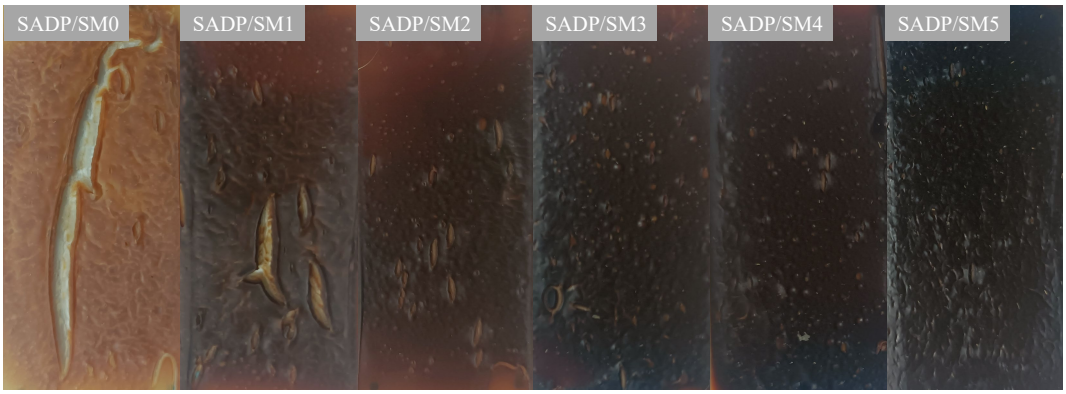


图 9 未改性和添加 SADP 改性剂的改性豆粕胶黏剂的表面形貌

Fig. 9 Surface morphology of unmodified and modified soybean meal adhesive with SADP modifier

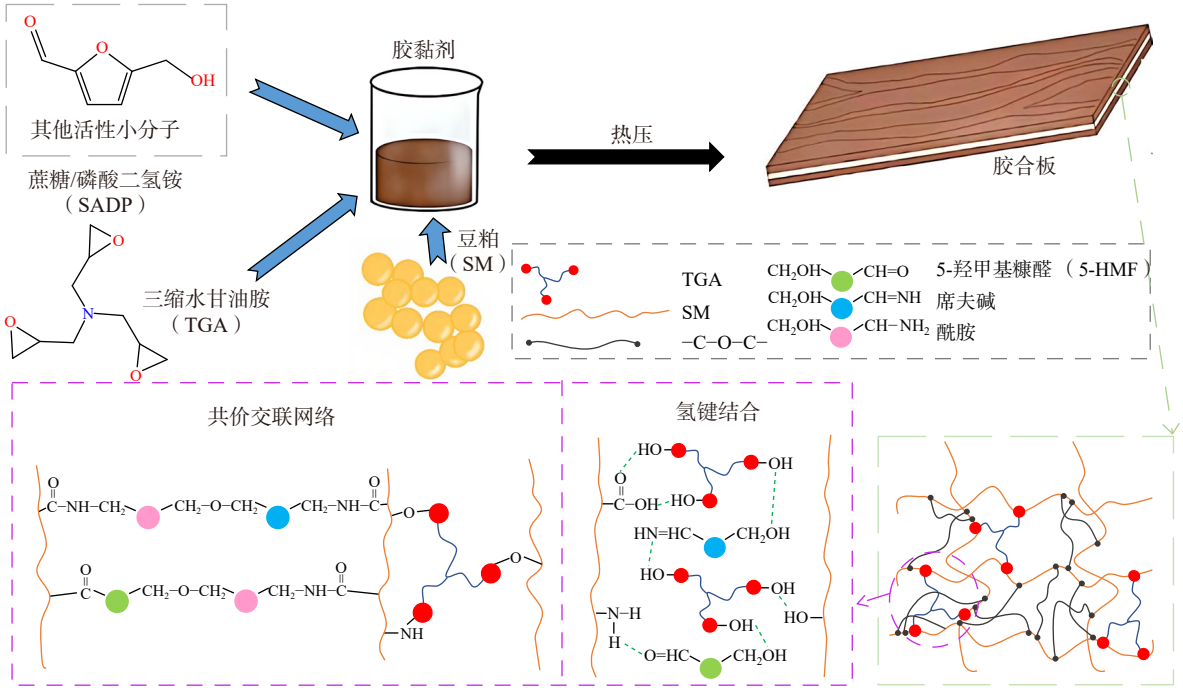


图 10 SADP 交联改性豆粕胶黏剂的交联示意图

Fig. 10 Crosslinking schematic diagram of SADP crosslinking modified soybean meal adhesive

显示：体系内构建的强弱交联多重网络结构是刚性共价键和动态氢键协同作用的结果。在胶黏剂固化过程中，TGA 环氧交联剂开环与大豆蛋白上的—NH_2、—COOH 等活性基团形成共价交联。SADP 中的 5-HMF 和其他小分子上的—CHO、—CH_2OH 与豆粕中的氨基酸发生美拉德反应，产生强相互作用。此外，这些小分子之间也通过缩合反应生成呋喃类聚合物，使体系最终形成以二甲基醚键（C—O—C）为主要连接的强交联结构。SADP 的末端羟基还与大豆蛋白中的极性基团和 TGA 形成氢键作用，为强弱交联多重网络结构的形成提供基础。胶黏剂内部形成的共价键和氢键协同作用的强弱交联多重网络结构有效提高了胶黏剂的内聚力，使改性后的胶黏剂能深入木材孔洞，在固化后形成稳固的“胶钉”，实现交联和锚定的功能，从而提高胶黏剂与木材的界面结合力，因此所制备的胶合板具有较好的胶合强度。

蔗糖和 TGA 与蛋白发生化学交联形成紧密的强共价交联网络，有效阻止水分渗透，保障胶层的耐水胶合性能。弱的分子间氢键形成动态网络结构，能有效耗散能量，提升胶黏剂的韧性。在外力作用下，强交联网络结构限制分子链过度滑移，防止水分渗透进入胶层，弱交联网络通过分子链滑移耗散能量，避免应力集中。具有醛基、羟基等基团的环氧、醛类物质可以与蛋白质之间形成强弱交联多重网络结构，从而提高复合材料的强度和韧性。

3　结　　论

为提高豆粕胶黏剂的耐水胶接性能和韧性，本研究采用蔗糖−磷酸二氢铵（SADP）作为改性剂，三缩水甘油胺（TGA）作为交联剂，对豆粕胶黏剂进行交联改性，构建了共价键和氢键强弱交联多重网络结构，制备了蔗糖改性豆粕胶黏剂。主要研究结论有以下 4 点。

（1）较佳工艺条件下，SADP 交联改性豆粕胶黏剂的耐水胶合强度提升了 77.78%，达到 1.44 MPa，干状胶合强度达到 1.86 MPa，耐水性能显著改善。

（2）改性后的胶黏剂最大降解速率温度均有所上升，且最终残留质量由 18.89% 提高至 34.11%，热稳定性更好。

（3）SADP 交联改性豆粕胶黏剂固化后胶层裂纹减少，交联密度提高，胶层更加致密均匀，韧性提高。

（4）SADP 交联改性豆粕胶黏剂通过构建强弱交联多重网络（共价键 + 氢键），提升胶黏剂内聚力与韧性，并渗入木材孔隙形成“胶钉”，实现胶合强度与耐水性能的协同提升。

综上所述，SADP、TGA 与大豆蛋白之间形成了共价键和氢键作用，构建了强弱交联多重网络结构，有效提高了胶黏剂的耐水胶接性能、热稳定性和韧性。此外，本研究采用全生物质基原料，彰显了绿色与可持续的优势，能在提升胶黏剂性能的同时，满足安全环保的需求。

参　考　文　献

[1] 雷咏睿, 林熙翔, 牛文希, 等. 低温脱脂豆粕增强棉籽粕胶黏剂制备与性能 [J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(6): 137−144.
Lei Y R, Lin X X, Niu W X, et al. Preparation and property of cottonseed meal adhesive reinforced by low-temperature defatted soybean meal [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(6): 137−144.

[2] Liu H, Li C, Sun X S. Improved water resistance in undecylenic acid (UA)-modified soy protein isolate (SPI)-based adhesives [J]. Industrial Crops and Products, 2015, 74(15): 577−584.

[3] Zhang Q, Pizzi A, Hong L, et al. MALDI ToF investigation of the reaction of soy protein isolate with glutaraldehyde for wood adhesives [J]. Journal of Renewable Materials, 2022, 11(3): 1439−1450.

[4] Sun S, Zhang M, Umemura K, et al. Investigation and characterization of synthesis conditions on sucrose-ammonium dihydrogen phosphate (SADP) adhesive: bond performance and chemical transformation [J]. Materials, 2019, 12(24): 4078.

[5] Zhao Z, Sakai S, Wu D, et al. Investigation of synthesis mechanism, optimal hot-pressing conditions, and curing behavior of sucrose and ammonium dihydrogen phosphate adhesive [J]. Polymers, 2020, 12(1): 216.

[6] 林秋沐, 蔡雯倩, 赵中元. 蔗糖−脱酚棉籽蛋白胶黏剂的合成与固化过程分析 [J]. 林业工程学报, 2023, 8(5): 93−100.
Lin Q M, Cai W Q, Zhao Z Y. Investigation of synthesis and curing process of sucrose-dephenolized cottonseed protein adhesive [J]. Journal of Forestry Engineering, 2023, 8(5): 93−100.

[7] 桑子涛, 张世锋, 李建章. 改性大豆蛋白胶黏剂制造胶合板热压工艺研究 [J]. 北京林业大学学报, 2009, 31(增刊 1): 120−122.
Sang Z T, Zhang S F, Li J Z. Hot-pressing techniques of plywood manufacture with modified soybean protein adhesives [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2009, 31(Suppl.1): 120−122.

[8] Pradyawong S, Qi G, Li N, et al. Adhesion properties of soy protein adhesives enhanced by biomass lignin [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 75: 66−73.

[9] Luo J, Luo J L, Yuan C, et al. An eco-friendly wood adhesive from soy protein and lignin: performance properties [J]. RSC Advances, 2015, 5(122): 100849−100855.

[10] Yuan C, Chen M, Luo J, et al. A novel water-based process produces eco-friendly bio-adhesive made from green cross-linked soybean soluble polysaccharide and soy protein [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 169: 417−425.

[11] 孙恩惠, 武国峰, 张彰, 等. 玄武岩纤维改性大豆蛋白胶黏剂性能及胶合机理 [J]. 农业工程学报, 2018, 34(1): 308−314.

Sun E H, Wu G F, Zhang Z, et al. Performance and bonding mechanism of soy protein adhesives modified by basalt fiber [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(1): 308−314.

[12] Luo J, Luo J L, Zhang J, et al. A new flexible soy-based adhesive enhanced with neopentyl glycol diglycidyl ether: properties and application [J]. Polymers, 2016, 8(9): 346.

[13] Jin S, Li K, Li J. Nature-inspired green procedure for improving performance of protein-based nanocomposites via introduction of nanofibrillated cellulose-stablized graphene/carbon nanotubes hybrid [J]. Polymers, 2018, 10(3): 270.

[14] 叶韧, 王楚楚, 王春鹏, 等. pMDI 对豆粕胶黏剂固化行为的影响 [J]. 林产化学与工业, 2025, 45(2): 109−115.
Ye R, Wang C C, Wang C P, et al. Effect of pMDI on curing behavior of soy meal adhesives [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2025, 45(2): 109−115.

[15] 刘晓蓉, 俞振宇, 王开立, 等. 环氧化天然橡胶对豆粕胶黏剂性能的影响 [J]. 林业科学, 2024, 60(6): 128−135.
Liu X R, Yu Z Y, Wang K L, et al. Effect of epoxidized natural rubber on the performance of soybean meal adhesives [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2024, 60(6): 128−135.

[16] Jia Y, Luo B, Lee S H, et al. Facile preparation of high-performance plywood adhesive from gelatinized corn starch crosslinked with ammonium dihydrogen phosphate [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 256: 128548.

[17] Luo J, Zhou Y, Zhang Y, et al. An eco-effective soybean meal-based adhesive enhanced with diglycidyl resorcinol ether [J]. Polymers, 2020, 12(4): 954.

[18] Xu Y, Xu Y, Han Y, et al. The effect of enzymolysis on performance of soy protein-based adhesive [J]. Molecules, 2018, 23(11): 2752.

[19] 张倩玉, 陈艳华, 丛郁锬, 等. 蔗糖改性小桐子蛋白胶黏剂性能研究 [J]. 西南林业大学学报 (自然科学), 2024, 44(5): 176−182.
Zhang Q Y, Chen Y H, Cai Y T, et al. Study on the performance of sucrose modified jatropha curcas protein adhesive [J]. Journal of Southwest Forestry University, 2024, 44(5): 176−182.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 许 凤）