http://pmse.scu.edu.cn

# 多功能蛋白基胶黏剂研究进展

陈露露，韩文佳，徐春梅，刘 静，王晓乐，张嘉新，柳竹青
(齐鲁工业大学 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室，山东 济南 250300)

**摘要：**随着环境问题的加剧和不可再生石油资源的短缺，绿色环保无醛胶黏剂的开发和应用已经迫在眉睫。蛋白质在自然界中资源丰富，以其为原料开发的蛋白基胶黏剂具有环保、生物相容性好、可生物降解等优点，是传统的醛基胶黏剂的良好替代品。基于其不可忽视的优势，蛋白基胶黏剂受到越来越多的关注。文中综述了近几年蛋白基胶黏剂的研究进展，介绍了蛋白基胶黏剂的分类，详细阐述了蛋白基胶黏剂的合成机理及制备方法，最后对蛋白基胶黏剂面临的挑战以及未来的发展趋势进行了总结和展望。

**关键词：**蛋白质；胶黏剂；多功能性；环保无醛
**中图分类号：**TQ437 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2025)03-0162-10

随着科技的发展和社会的进步，胶黏剂已成为工业中不可或缺的材料，可以黏合各种基材(如塑料、金属、陶瓷、玻璃、木材等)，广泛用于建筑、包装、汽车、电子、生物医药、航空航天及家具装修等领域[1, 2]。传统的胶黏剂主要有溶剂型胶黏剂(如氰基丙烯酸酯胶、聚氯丁二烯)[3, 4]、热熔型胶黏剂 (如聚苯乙烯、聚丙烯酸酯) [5]、合成树脂型胶黏剂(如脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂)[6]等，它们多以石油基材料为原料，加工和使用过程中存在有毒气体释放[7]、可重复性差、生物降解困难等问题，迫切需要开发绿色环保的生物基胶黏剂。

蛋白质在自然界中资源丰富，来源广泛，对其进行大规模开发和利用符合绿色低碳环保理念。相较于传统的石油基胶黏剂，蛋白基胶黏剂具有其独特的优势，如无毒、可再生、生物相容性好、成本低等[8, 9]，被认为是传统胶黏剂最有潜力的替代品之一。蛋白质分子因其富含活性基团(羟基、氨基、羧基等)，可以利用化学、物理或酶等方法对其进行改性，赋予胶黏剂多功能性，满足生产和使用需要。蛋白基胶黏剂的大规模开发和使用是目前研究的热点，阚雨村、高强等[10, 11]对前面的研究已进行了综述。因此，本文主要综述了近4年蛋白基胶黏剂的研究进展，介绍了蛋白基胶黏剂的分类，重点详细阐述了蛋白基胶黏剂的制备原理及方法，并对蛋白基胶黏剂面临的挑战以及未来的发展趋势进行了总结和展望，以期为环保胶黏剂的开发提供借鉴。

## 1 蛋白基胶黏剂的分类

蛋白基胶黏剂属于天然可再生的生物质胶黏剂，具有原料来源广泛、价格低廉、环保无公害等优点。近年来，随着人们生活质量的提高和环保意识的增强，蛋白基胶黏剂的开发和使用受到广泛关注。按来源不同，蛋白基胶黏剂可分为动物蛋白胶和植物蛋白胶。其中，植物蛋白胶中的大豆蛋白胶

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0045
收稿日期：2024-03-04
基金项目：国家自然科学基金青年基金资助项目(22001140)；山东省重点研发计划(2021CXGC011002)；齐鲁工业大学(山东省科学院)2024年科教产融合试点工程重大创新类项目(2024ZDZX01)；济南市“新高校20条”资助项目科研带头人工作室(20228103)；齐鲁工业大学(山东省科学院)人才项目(2023RCKY173, 2023RCKY175, 2023RCKY188)；山东省自然科学基金资助项目(ZR2024MB050)；QUTJBZ项目(2024ZDZX01)
通讯联系人：柳竹青，主要从事生物基多功能材料开发与性能研究，E-mail: liuzhuqing@qlu.edu.cn

研究较多,其它蛋白基胶黏剂研究相对较少。

### 1.1　动物蛋白胶

动物蛋白质主要来源于鱼虾、禽肉、畜肉、蛋类及牛奶,其蛋白质的形式包括乳蛋白、蛋清蛋白、血液蛋白、角蛋白和胶原蛋白[12]。动物蛋白胶的种类很多,主要有皮胶、骨胶、明胶、血朊胶和酪素胶等,具有稳定性好、安全性高、环保的优点,可应用于不同的工业领域。Zhang等[13]以双醛-氧化纳米纤维素(D-TOCNF)、聚甲基丙烯酸(PMAA)和从废皮革提取的明胶为原料,制备了一种双交联水性胶黏剂(GDP)(Fig.1(a))。D-TOCNF通过席夫碱反应与明胶部分交联,引入PMAA与明胶形成氢键。与PMAA形成氢键后,明胶序列上的极性基团被PMAA上的甲基侧基团部分屏蔽,从而提高了胶黏剂的耐水性。

### 1.2　植物蛋白胶

**1.2.1**　大豆蛋白胶:大豆是一种可再生资源,具有含量丰富、易于加工、成本低、可生物降解等特性,是一种可作生物胶黏剂的良好天然材料[14]。尤其是转基因大豆的推广,很好地避免了粮食危机,为蛋白基胶黏剂提供了大量的原材料。它的衍生物,包括大豆蛋白、脱脂大豆粉(DSF)和大豆粉(SF),是生产生物胶黏剂的理想材料。Chen等[15]通过氧化壳聚糖(CS)制备了水溶性二醛壳聚糖(DCS),DCS可以提供足够的反应位点并通过席夫碱反应与豆粕(SM)交联(Fig.1(b)),制备的蛋白基胶黏剂的湿剪切强度达到1.47 MPa,超过了大多数木材胶黏剂。Zhao等[16]通过大豆分离蛋白(SPI)、糠醇(FA)和植酸(PA)之间的简单交联反应,开发出了一种全生物基胶黏剂SPWAs(Fig.1(c))。由于SPI、FA和PA都来源于绿色和可持续的生物质资源,因此所制备的胶黏剂达到了100%的生物质含量,且具有优异的结合强度、耐水性、防霉性和阻燃性。

**1.2.2**　小麦蛋白胶:小麦是一种粮食作物,广泛分布于世界各地。小麦蛋白中存在的小麦谷蛋白[17](面筋)具有弹性,能与水形成网络结构,具有优良的延展性和黏弹性,适用于植物蛋白基胶黏剂的制备。在之前的研究中,小麦蛋白多被用作包装过程中的标签胶,如啤酒标签胶[18],在木材领域的研究相对较少。近年来,Cheng等[19]通过构建共价键和非共价键的多重交联网络,开发了一种新型的环境友好、耐水的小麦面筋蛋白木材胶黏剂(Fig.2(a))。此外,Liu等[20]以乙醇和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为主要化

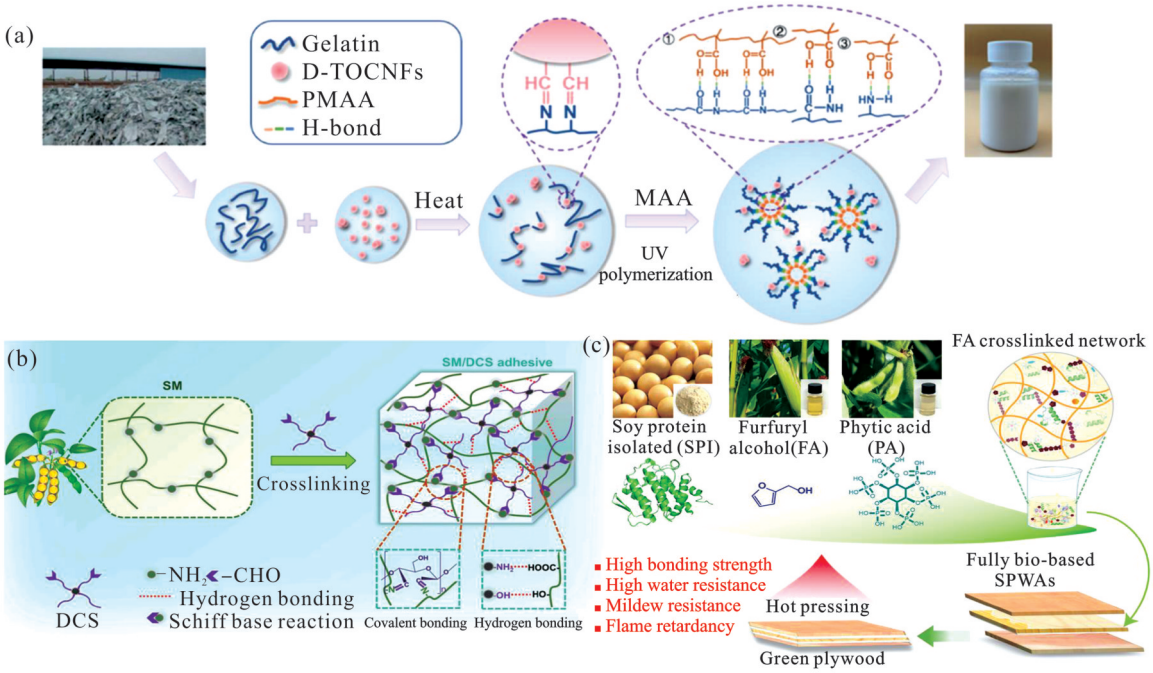



**Fig. 1　(a) Making process and structure of the gelatin-based adhesive(GDP)[13]; (b) synthesis process of dialdehyde chitosan (DCS) and reaction mechanism of soybean meal/dialdehyde chitosan (SM/DCS) adhesives[15]; (c) illustration of the preparation for soy protein-based wood adhesive and the construction for plywood[16]**

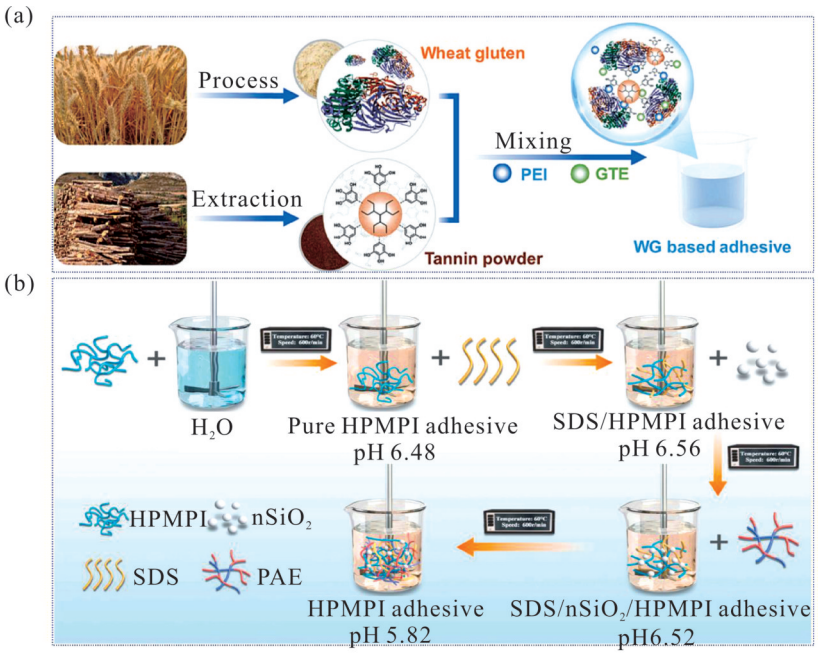



**Fig. 2 (a) Schematic illustration of WG/tannin/ethylene imine polymer (PEI)-glycerol triglycidyl ether (GTE) (WG/CTs/PEI-GTE) adhesive[19]; (b) scheme of the preparation of hot-pressed peanut meal protein isolate (HPMPI) adhesive[21]**

学添加剂，开发了一种制备高性能小麦面筋(WG)基木材胶黏剂的方法。当IPDI质量分数为15%时，胶黏剂的干剪切强度和湿剪切强度分别达到了2.61 MPa和0.97 MPa，具有较好的性能。

**1.2.3** 其它：除了上述2种蛋白外，近年来大家对花生蛋白、芝麻蛋白、棉籽蛋白等植物蛋白制成的胶黏剂也进行了研究。例如，Qu等[21]采用十二烷基硫酸钠(SDS)变性、纳米二氧化硅($nSiO_2$)增强和聚酰胺-多胺-环氧氯丙烷树脂(PAE)交联三步法，成功制备了黏合强度增强的花生粉蛋白(HPMP)胶黏剂(Fig.2(b))。Wei等[22]从脱脂芝麻饼中提取芝麻蛋白，经尿素和乙二醛改性制备的芝麻蛋白基胶黏剂，压制的胶合板的湿剪切强度可达0.97 MPa，与尿素改性的胶黏剂(USP)相比增长了115.5%，达到II型胶合板(≥0.70 MPa)的要求。刘小虎等[23]以棉籽粕粉为原料，用尿素进行改性处理以暴露出更多的活性基团，再用聚乙烯亚胺、环氧交联剂与活性基团反应制备棉籽蛋白胶黏剂，制备的胶合板的胶合强度为1.24 MPa，满足II类胶合板的要求。

## 2 多功能蛋白基胶黏剂

蛋白质由于来源广泛、成本低、易改性、活性官能团丰富，成为石油基胶黏剂的良好替代品。然而，由于蛋白质自身的一些特性，纯蛋白基胶黏剂黏结性能差、不耐水、易燃、易受微生物侵蚀，难以满足实际需要。为了解决上述问题，蛋白质分子改性、仿生结构构建、有机无机杂化体系引入及动态结构搭建等方法已被研究。

### 2.1 蛋白质分子改性体系

蛋白质分子的改性方法包括交联改性、接枝改性、酶改性等。其中，交联改性是蛋白质分子改性常用的一种方法，使用的交联剂包括合成树脂交联剂、环氧交联剂、聚氨酯交联剂、生物基交联剂等。Kan等[24]基于聚酰胺-环氧氯丙烷(PAE)树脂的结构设计和合成，将大豆蛋白的温和伯胺转化为防霉仲胺键，有效且环保地提高了蛋白基胶黏剂的防霉性，无需使用额外的防霉剂，同时增强了黏合性能。Li等[25]通过制备具有不饱和羧基的水性聚氨酯(AWPU-UC)为交联剂，对豆粕(SM)基体进行改性，改性后的胶黏剂的湿剪切强度从0.59 MPa增加到1.46 MPa，并且具有更好的防霉性能(20 d)。此外，Xu等[26]利用酶解和环氧交联剂的双重作用，在大豆蛋白胶黏剂中构建了包括共价键、氢键和离子键的三重网络结构。结果表明，所得胶黏剂的黏度降低了94.3%至9952

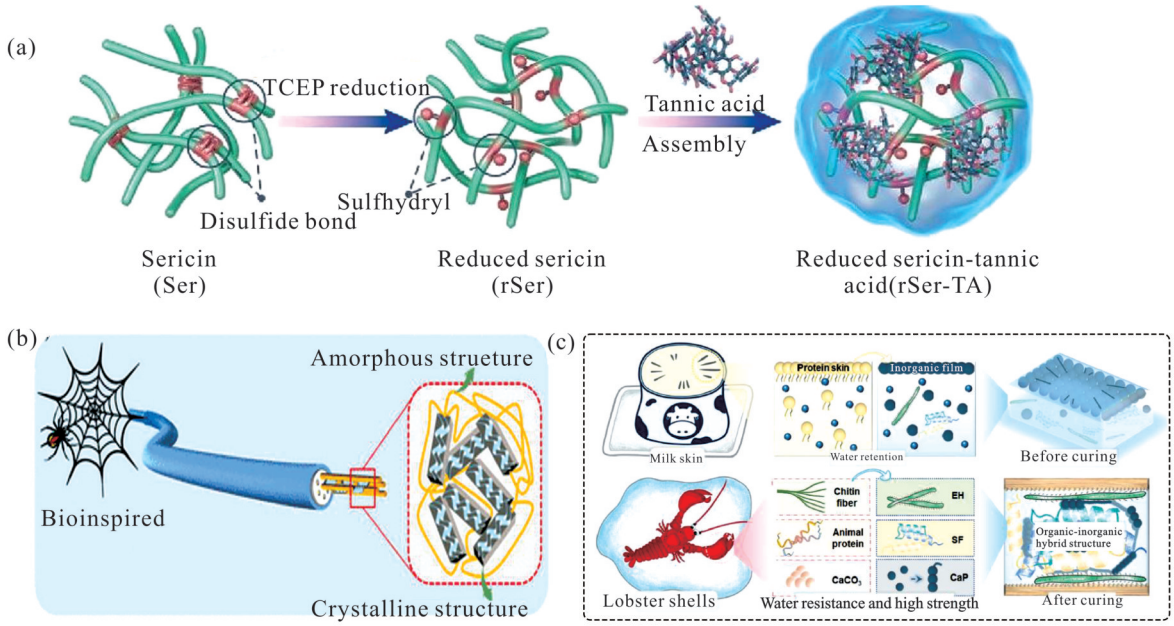



**Fig. 3 (a) Synthesis process of the reduced sericin-tannic acid (rSer-TA) adhesive [32]; (b) structure of spider silk[34]; (c) design of the SF-based adhesive for bionic lobster shell and milk skin[35]**

mPa·s,胶合板的湿剪切强度提高了116%至1.36 MPa。

虽然PAE和WPU等在一定程度上提高了胶黏剂的性能且避免了甲醛气体的释放,但是它们仍来源于石油基材料,无法解决石油资源短缺的问题。因此,研究者们考虑添加生物基交联剂以开发具有可持续性的全生物基蛋白胶黏剂。Hao等[27]以柠檬酸(CA)为改性剂,开发了一种新型的具有强交联网络的豆粕基木材胶黏剂(CSP),在最佳条件下由该胶黏剂制备的胶合板的干剪切强度为1.65 MPa,冷水(20 ℃,24 h)剪切强度为1.99 MPa,热水(63 ℃,3 h)剪切强度为1.58 MPa。Zhang等[28]以环氧氯丙烷和木糖醇为原料合成了100%生物衍生的交联剂——木糖醇环氧化物(EX),把它与大豆分离蛋白混合所制备的生物胶黏剂与未改性的胶黏剂相比,含有质量分数4%EX的胶黏剂黏合的胶合板的湿剪切强度和干剪切强度分别提高了138.6%和55.6%,满足室内所用胶合板的标准。

## 2.2　仿生体系

受自然界的启发,利用仿生手段提高蛋白基胶黏剂的性能是目前研究的热点之一。贻贝在水下的强黏附效果是由于其分泌的黏液拥有邻苯二酚官能团;藤壶分泌的藤壶胶具有极强的黏性、防水性和抗生物降解性,这使得藤壶能够牢固地附着在不同物质的表面上;壁虎脚底的几何形状在黏附和摩擦方面表现出极好的性能[29~31]。模仿以上生物的结构,有助于提高材料的粘接性能。Liu等[32]受天然生物(如贻贝和藤壶)强大的水下黏附性的启发,通过疏水性天然丝胶蛋白(蚕丝纤维的主要成分)和单宁酸的共组装开发了一种自疏水的胶黏剂(Fig.3(a))。一旦暴露在水中,胶黏剂内部的疏水链会自聚集排斥水,并增强界面氢键或静电相互作用,形成坚固和持久的水下黏合。

天然蜘蛛丝是由蜘蛛丝腺分泌的一种蛋白质类生物材料,其韧性超过所有其他天然或合成纤维[33],被认为是自然界中最特殊的功能和结构材料之一。以蜘蛛丝的微相分离结构为灵感,Zhang等[34]将大豆分离蛋白与氮化硼(BN)结合以产生BN@SPI,构建蜘蛛丝状仿生基质,然后将BN@SPI和制备的超支化反应基质(CPA)与环氧交联剂(TGA)结合以开发具有微相分离结构的胶黏剂(Fig.3(b))。改性后的胶黏剂与纯SPI胶黏剂相比,干剪切强度和湿剪切强度分别提高了14.3%和90.5%,达到1.83 MPa和1.05 MPa。并且CPA赋予胶黏剂优异的阻燃性能,BN的存在也使SPI基复合材料具有良好的导热性。

Liu等[35]受龙虾壳的启发,采用大豆粉(SF)、自制

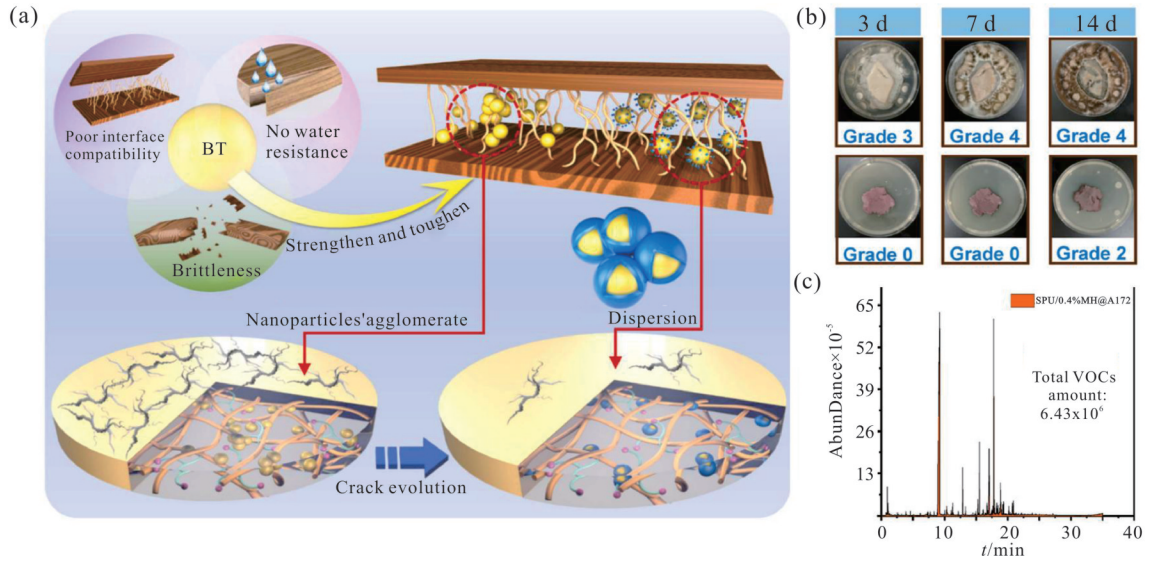



**Fig. 4 (a) Schematic illustration of the molecular interactions in soybean meal-based adhesive[38]; (b) anti-mildew test and anti-mildew grade[40]; (c) volatile organic compound (VOC) release of the soy protein adhesive[40]**

环氧超支化羟乙基纤维素(EH)和磷酸钙(CaP)低聚物，制备了复合胶黏剂(Fig.3(c))。与未改性的胶黏剂相比，所得胶合板的预压强度和湿剪切强度分别提高了168%和396%，达到0.67 MPa和1.39 MPa。Cao等[36]受珍珠层矿物-有机杂化结构的启发，采用羟基磷灰石和单宁酸复合物作为刚性纳米填料和交联剂来改善豆粕胶黏剂的性能。所得胶黏剂的湿剪切强度从0.66 MPa增加到1.70 MPa，韧性也明显提高。

### 2.3 有机无机杂化体系

近年来，构建基于纳米材料多键结合的有机-无机杂化体系来提高复合材料的性能是一种很有前途的策略，引起了研究者的广泛关注。Chen等[37]通过在豆粕基质中引入氨基修饰的碳点功能化二氧化硅纳米颗粒(CD@$SiO_2$)和双醛壳聚糖(DCS)，制备了一种多功能有机-无机杂化豆粕基胶黏剂。改性后的胶黏剂表现出优异的冷压强度(0.74 MPa)、湿剪切强度(1.36 MPa)和长期耐水性(49 d)。Wei等[38]通过嵌入羟基化的钛酸钡纳米颗粒制备了一种具有有机-无机杂化网络的豆粕(SM)基胶黏剂(Fig.4(a))，由于钛酸钡纳米颗粒具有优异的增强效果和导电性，所得胶黏剂具有良好的力学强度和导电性。

有机无机杂化体系的搭建与仿生体系密切相关。Xu等[39]受节肢动物角质层有机-无机杂化增强机制的启发，用大豆分离蛋白、多巴胺功能化废纸纤维(WPF-PDA)、无机氢氧化铜分别代替含胺聚合物基质、多巴胺衍生物、碳酸钙，构建了有机-无机杂化结构。制备的胶黏剂与纯SPI胶黏剂相比，胶合板的干/湿剪切强度分别提高了46%和144%，达到2.0 MPa和1.22 MPa。Li等[40]受贻贝的湿黏附和牡蛎的有机-无机矿化增强的启发，开发了一种在湿态下具有优异涂层和预压性能的多功能大豆蛋白基胶黏剂。经过热固化处理，该胶黏剂制备的胶合板的湿剪切强度和干剪切强度分别达到1.07 MPa和2.03 MPa。此外，该胶黏剂具有优异的刚度(45.21 GPa)和微黏附性(4.62 nN)。重要的是，胶黏剂表现出优异的防霉性和挥发性有机化合物释放量(Fig.4(b)和Fig.4(c))。

### 2.4 动态网络体系

各行业对胶黏剂的需求不断增长，但是由于稳定的交联结构和强的界面相互作用，胶黏剂在使用结束后很难从黏合基材表面去除[41]，这限制了胶黏剂长期使用的稳定性，并且不符合绿色环保的可持续发展理念。因此，亟需开发可回收、重复使用的胶黏剂。

在蛋白质基质中，构建动态黏结网络是开发可重复使用蛋白基胶黏剂的一种新途径。通过界面动态交联可以使蛋白质胶黏剂的强度、韧性和可回收

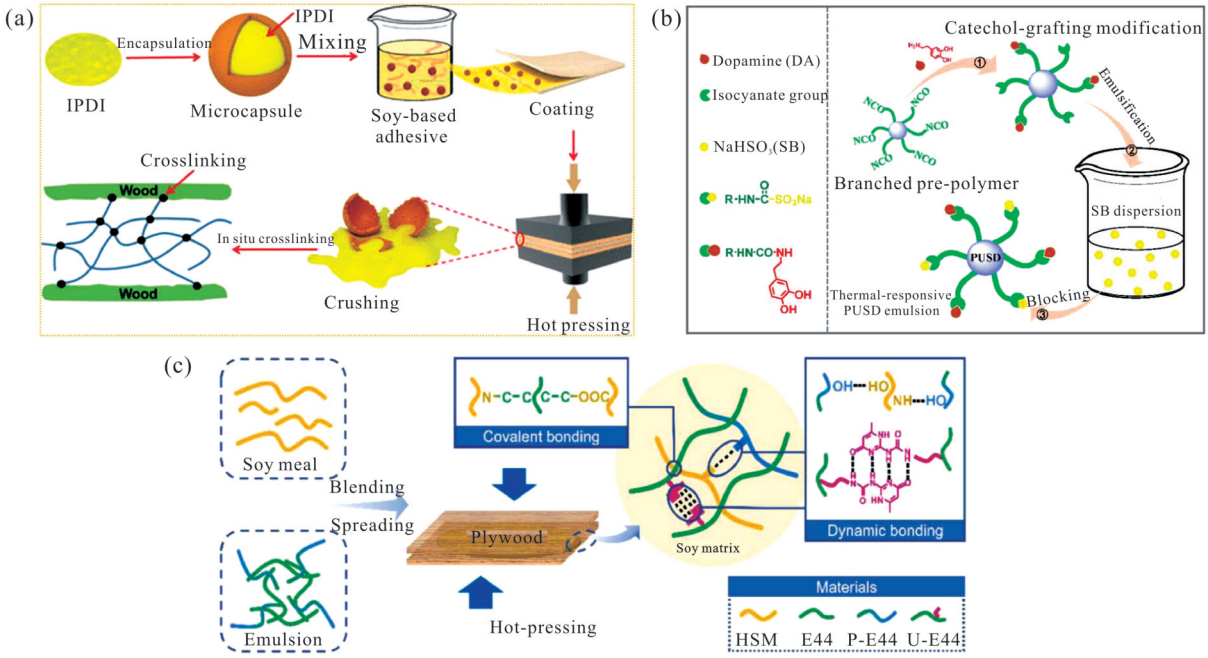



**Fig. 5 (a) Synthesis process of the soybean meal-based adhesive and its application[47]; (b) schematic of the preparation process for the thermally responsive emulsion[49]; (c) schematic of design mechanism and interactions in high-temperature soybean meal (HSM)-based adhesive[50]**

**Tab. 1 Comparison of properties of protein-based adhesives**

| Adhesive | Dry shear strength /MPa | Wet shear strength /MPa | Antibacterial Properties | Flame retardancy | References |
|---|---|---|---|---|---|
| SM/AWPU-UC-3 | 2.71 | 1.46 | 20 d | | [25] |
| SPI/Br/PTA-$Zn^{2+}$ | 2.57 | 1.36 | 15 d | | [26] |
| BN@SPI-CPA-TGA | 1.83 | 1.05 | 50 d | LOI: 36.5% | [34] |
| SM/TTEa/BTb | 1.91 | 0.95 | 72 h | √ | [38] |
| SPI/TGA/WPF-PDA/$Cu(OH)_2$ | 2.0 | 1.22 | 40 d | √ | [39] |
| SPU/MH@A172 | 2.03 | 1.07 | 14 d | √ | [40] |
| SPI-UAL | | 1.37 | 60 h | LOI: 37.7% | [42] |
| SP-AM-TA@$Fe^{3+}$ | 1.60 | 1.28 | 15 d | | [45] |
| SPI/BP@mica | 2.39 | 1.05 | 50 d | LOI: 29.7% | [46] |

性达到平衡。Liu等[42]受蜗牛黏液的黏附和去黏附行为的启发,将针叶木木质素纯化并通过超声预处理以形成邻苯二酚结构(UAL),然后与蛋白质的氨基形成动态共价键C—N以提高耐水性,并形成多个氢键作为牺牲网络以提高胶黏剂的韧性。所得胶黏剂黏合的胶合板的湿剪切强度提高了101.4%至1.37 MPa;由于动态共价/氢杂化网络的重排和UAL的热塑性,所得胶黏剂可重复使用(3个循环)且可降解(60 d)。

不可逆交联是胶黏剂的强度和韧性这组固有矛盾的根源,这限制了胶黏剂长期使用的稳定性,并且与可持续发展理念相悖。在分子结构中引入动态共价键(如二硫键、硼氮键)和动态非共价相互作用(如氢键、金属配位键),对提高胶黏剂的强度和韧性是一个极具吸引力的策略[43, 44]。Pang等[45]基于多酚金属离子氧化还原诱导的凝胶体系,研制了一种具有良好流动性和冷压黏合性的动态交联大豆蛋白基胶黏剂。Zhou等[46]通过动态硼氮(B—N)配位邻苯二酚

衍生的硼酸酯(B—O)界面键合，设计并构建了一种可回收且坚固的大豆分离蛋白基胶黏剂。制备的胶黏剂的最大干剪切强度和湿剪切强度分别达到2.39 MPa和1.05 MPa，比纯大豆蛋白胶黏剂分别提高了82.4%和94.4%。

### 2.5 其它

除了上述几种体系外，研究人员还构建了一些其它体系来制备多功能蛋白基胶黏剂，以满足人们对高性能环保蛋白基胶黏剂的迫切需要。如Yin等[47]构建了一种具有核壳结构、高封装效率和稳定储存的压力响应交联剂体系，用于蛋白基胶黏剂的制备(Fig.5(a))。改性后胶黏剂表现出改善的耐水性，湿剪切强度为1.21 MPa，适用于各种木质工业应用。构建多网络结构和双交联体系也是提高蛋白基胶黏剂各项性能的好方法，Liu等[48]在不添加石油基环氧交联剂的情况下，将木质素、铜离子和大豆分离蛋白混合以制备呈现三重网络结构的生物基胶黏剂，该胶黏剂的湿剪切强度达到1.29 MPa，比原始胶黏剂高92.5%。Zhao等[49]合成了一种新型的双交联剂，用于大豆蛋白胶黏剂的改性(Fig.5(b))。改性后的复合胶黏剂表现出显著提高的耐水性、干/湿剪切强度和黏合韧性，与原始大豆蛋白胶黏剂相比，分别提高了124.1%，50.8%/171.9%和166.4%。此外，Sun等[50]提出了一种水性环氧乳液(WEU)中的双氢键体系，并将WEU作为交联剂制备高温豆粕(HSM)基木材胶黏剂(Fig.5(c))。这种水性环氧乳液中的双氢键体系，将胶黏剂的湿结合强度从0.11 MPa增加到0.90 MPa，提高了HSM木材胶黏剂的力学性能。

## 3 总结和展望

蛋白质由于丰富的原料来源、良好的生物相容性和广阔的应用前景，在取代石油基胶黏剂开发绿色环保的可持续生物基胶黏剂方面显示出巨大的潜力。但是受蛋白质自身特性的影响，纯蛋白基胶黏剂存在黏结性能差、耐水性差、易受微生物侵蚀等缺点，难以满足实际需要。虽然已有许多方法对蛋白质进行改性以提高胶黏剂的性能，但蛋白基胶黏剂的大规模工业化应用仍面临巨大挑战。目前仍需研究和开发高强、耐水、防霉抗菌、阻燃等具有多功能的蛋白基胶黏剂。未来，多功能蛋白基胶黏剂必将取带传统的石油基胶黏剂，向着“碳达峰”、“碳中和”战略目标不断推进。

**参考文献：**


[1] Sanghvi M R, Tambare O H, More A P. Performance of various fillers in adhesives applications: a review[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79: 10491-10553.

[2] Mazzotta M G, Putnam A A, North M A, *et al*. Weak bonds in a biomimetic adhesive enhance toughness and performance[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142: 4762-4768.

[3] Liang L, Qin Z, Dong X, *et al.* Bio-inspired antibacterial hydrogel adhesives with high adhesion strength[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2022, 43: 2200182.

[4] Shybi A A, Varghese S, Varghese N, *et al.* Solvent- based polychloroprene contact adhesives: effect of tackifier[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2022, 36: 21-34.

[5] Manero F, Cruz M A, Uresti M, *et al*. Preparation and properties of styrene- ethylene- buthylene- styrene hot melts[J]. International Journal of Polymeric Materials, 2000, 45: 21-27.

[6] Bacigalupe A, Escobar M M. Soy protein adhesives for particleboard production – a review[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29: 2033-2045.

[7] 桂雪, 高云霞, 陈栓虎. 一种绿色环保型混合糖尿素胶粘剂的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30 (01): 31-35.
Gui X, Gao Y X, Chen S H. Synthesis of environmental friendly mix sugar- urea resin adhesive[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(1): 31-35.

[8] Gu W D, Li F, Liu X R, *et al*. Borate chemistry inspired by cell walls converts soy protein into high-strength, antibacterial, flame-retardant adhesive[J]. Green Chemistry, 2020, 22: 1319-1328.

[9] Yue L, Meng Z, Yi Z, *et al.* Effects of different denaturants on properties and performance of soy protein- based adhesive[J]. Polymers, 2019, 11: 1262.

[10] 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.

[11] 阚雨村, 陈复生, 刘伯业. 蛋白基胶粘剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2020, 29(10): 58-64.
Kan Y C, Chen F S, Liu B Y. Research progress of protein-based adhesive[J]. China Adhesives, 2020, 29(10): 58-64.

[12] Hussin M H, Abd L N H, Hamidon T S, *et al*. Latest advancements in high-performance bio-based wood adhesives: a critical review[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 3909-3946.

[13] Zhang H J, Zha S, Wang X, *et al.* Dual cross-linked gelatin-based adhesive for leather with low curing temperature and improved bonding strength[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 10515-10525.

[14] 高振华, 顾皞. 利用强碱性降解大豆蛋白制备木材胶粘剂及其表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26 (11): 126-129.
Gao Z H, Gu H. Preparation and characterization of wood adhesives with strong alkali- degraded soybean proteins[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26 (11): 126-129.

[15] Chen S, Aladejana J T, Li X, *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.

[16] Zhao X, Liu T, Ou R, *et al.* Fully biobased soy protein adhesives with integrated high-strength, waterproof, mildew-resistant, and flame- retardant properties[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 6675-6686.

[17] Schopf M, Wehrli M C, Becker T, *et al*. Fundamental characterization of wheat gluten[J]. European Food Research and Technology, 2021, 247: 985-997.

[18] 李萌萌, 卞科, 崔贵金. 正十二硫醇改性小麦蛋白制备啤酒标签胶的研究[J]. 农业机械, 2012, 27(18): 79-82.
Li M M, Bian K, Cui G J. Preparation of beer labeling adhesive from n- dodecanethiol- modified wheat protein[J]. Agricultural Machinery, 2012, 27(18): 79-82.

[19] Cheng Z, Ye R, Shi X, *et al.* A multiple cross-linking strategy to develop an environment- friendly and water resistance wheat gluten protein wood adhesive[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 257: 128712.

[20] Liu B, Li Z, Zhang J, *et al.* An environment- friendly wood adhesive using modified wheat gluten by isophorone diisocyanate [J]. Industrial Crops and Products, 2021, 173: 114125.

[21] Qu Y, Guo Q, Li T, *et al.* A novel environmentally friendly hot-pressed peanut meal protein adhesive[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 327: 129473.

[22] Wei X, Ma Y, Wang X. Performance of a formaldehyde- free sesame protein adhesive modified by urea in the presence and absence of glyoxal[J]. BioResources, 2021, 16: 3121-3136.

[23] 刘小虎, 高振忠, 孙瑾, 等. 改性棉籽蛋白胶黏剂的制备及胶合性能[J]. 木材科学与技术, 2023, 37(6): 46-52.
Liu X H, Gao Z Z, Sun J, *et al*. Preparation and bonding performance of modified cottonseed protein adhesive[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2023, 37(6): 46-52.

[24] Kan Y, Kan H, Bai Y, *et al*. Effective and environmentally safe self- antimildew strategy to simultaneously improve the mildew and water resistances of soybean flour- based adhesives[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 392: 136319.

[25] Li Z, Sun Y, Yan Q, *et al.* Amphoteric waterborne polyurethane with unsaturated carboxyl group as crosslinker to improve cohesive strength of soybean protein- based adhesive for excellent cold- pressing adhesion[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 191: 115896.

[26] Xu Y, Han Y, Chen M, *et al*. Constructing a triple network structure to prepare strong, tough, and mildew resistant soy protein adhesive[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 211: 108677.

[27] Hao Z, Xi X, Hou D, *et al.* A fully bio-based soy protein wood adhesive modified by citric acid with high water tolerance[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 127135.

[28] Zhang X, Xu C, Liu Z, *et al*. A water-resistant and mildewproof soy protein adhesive enhanced by epoxidized xylitol[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 180: 114794.

[29] 王桂龙, 崔辛, 陈莹, 等. 基于贻贝启发的水下仿生胶黏剂[J]. 化学进展, 2021, 33(12): 2378-2391.
Wang G L, Cui X, Chen Y, *et al*. Underwater biomimetic adhesive based on mussel inspiration[J]. Progress in Chemistry, 2021, 33(12): 2378-2391.

[30] 陈新, 唐敏, 刘秋妤, 等. 藤壶黏附研究进展[J]. 海洋科学, 2017, 41(7): 150-156.
Chen X, Tang M, Liu Q Y, *et al*. Research progress of barnacle adhesion[J]. Marine Science, 2017, 41(7): 150-156.

[31] Liu Q, Tan D, Meng F, *et al.* Adhesion enhancement of micropillar array by combining the adhesive design from gecko and tree frog[J]. Small, 2021, 17: 2005493.

[32] Liu H, Qin S, Liu J, *et al*. Bio- inspired self- hydrophobized sericin adhesive with tough underwater adhesion enables wound healing and fluid leakage sealing[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32: 2201108.

[33] Heidebrecht A, Eisoldt L, Diehl J, *et al*. Biomimetic fibers made of recombinant spidroins with the same toughness as natural spider silk[J]. Advanced Materials, 2015, 27: 2189-2194.

[34] Zhang X, Long C, Zhu X, *et al*. Preparation of strong and thermally conductive, spider silk-inspired, soybean protein-based adhesive for thermally conductive wood- based composites[J]. ACS Nano, 2023, 17: 18850-18863.

[35] Liu Z, Liu T, Zhang X, *et al.* Preparation of strong, water retention, and multifunctional soybean flour- based adhesive inspired by lobster shells and milk skin[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 266: 110989.

[36] Cao J, Jin S, Li C, *et al.* Bioinspired mineral – organic hybridization strategy to produce a green high performance soybean meal based adhesive[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 299: 126939.

[37] Chen S, Li X, Bai M, *et al*. Oyster- inspired carbon dots-functionalized silica and dialdehyde chitosan to fabricate a soy protein adhesive with high strength, mildew resistance, and long-term water resistance[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 319: 121093.

[38] Wei Y, Jiang S, Li C, *et al.* Organic-inorganic hybrid network to enhance the electrostatic shielding of multifunctional soybean meal- based adhesive[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 189: 115850.

[39] Xu Y, Han Y, Li Y, *et al.* Preparation of a strong, mildew-resistant, and flame- retardant biomimetic multifunctional soy protein adhesive via the construction of an organic- inorganic hybrid multiple- bonding structure[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437: 135437.

[40] Li Y, Cai L, Zhang X, *et al.* Development of a strong and multifunctional soy protein- based adhesive with excellent coating and prepressing in wet state by constructing a radical polymerization and organic- inorganic mineralization bionic structure[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 400: 136730.

[41] Wang Z H, Liu B W, Zeng F R, *et al.* Fully recyclable multifunctional adhesive with high durability, transparency, flame retardancy, and harsh- environment resistance[J]. Science Advances, 2022, 8: eadd8527.

[42] Liu Z, Liu T, Jiang H, *et al.* Biomimetic lignin-protein adhesive with dynamic covalent/hydrogen hybrid networks enables high bonding performance and wood- based panel recycling[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 214: 230-240.

[43] Aladejana J T, Zhang F, Zeng G, *et al*. Dual crosslinked soybean protein adhesives with high strength, mold resistance, and extended shelf- life via dynamic covalent bonds[J]. European Polymer Journal, 2023, 194: 112150.

[44] Yan Q, Sun Y, Li Z, *et al.* Excellent strength and toughness and multifunctional protein- based adhesive produced by polyether block sulfuretted polyamidoamine- epichlorohydrin via a dual-crosslinking strategy[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 203: 117083.

[45] 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 Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 59527-59537.

[46] Zhou Y, Zeng G, Zhang F, *et al*. Design of tough, strong and recyclable plant protein- based adhesive via dynamic covalent crosslinking chemistry[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460: 141774.

[47] Yin H, Zhang E, Zhu Z, *et al.* Soy-based adhesives functionalized with pressure-responsive crosslinker microcapsules for enhanced wet adhesion[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 1032-1041.

[48] Liu Z, Liu T, Li Y, *et al*. Performance of soybean protein adhesive cross- linked by lignin and cuprum[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 366: 132906.

[49] 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]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 130152.

[50] Sun Y, Li Z, Yan Q, *et al*. Dual hydrogen- bonding network strategy enables fabrication of robust soy protein adhesive capable of excellent bonding at ambient temperature[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 205: 117477.

# Progress on Research of Multifunctional Protein-Based Adhesives

Lulu Chen, Wenjia Han, Chunmei Xu, Jing Liu, Xiaole Wang, Jiaxin Zhang, Zhuqing Liu
(*State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology, Jinan 250300, China*)

**ABSTRACT:** With the aggravation of environmental problems and the shortage of non-renewable petroleum resources, the development and application of green and environmentally friendly aldehyde-free adhesives have become imminent. Proteins are abundant in nature, and protein-based adhesives developed from them have the advantages of environmental protection, good biocompatibility and biodegradability, which are good substitutes for traditional aldehyde-based adhesives. Based on their non-negligible advantages, protein-based adhesives have received more and more attention. This paper reviewed the research progress of protein-based adhesives in recent years, introduced the classification of protein-based adhesives, elaborated the synthesis mechanism and preparation method of protein-based adhesives, and finally summarized and looked forward to the challenges faced by protein-based adhesives as well as future development trends.

**Keywords:** protein; adhesive; multifunctionality; environmentally friendly and formaldehyde-free