

# 基于漆酶的木质素改性及 木质素基酚醛树脂胶黏剂制备的研究

王子帅, 庄军平\*, 武书彬, 刘颖, 黄睿  
(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:**利用漆酶对木质素进行改性,以改性木质素为原料制备高性能木质素酚醛树脂胶黏剂。研究了漆酶改性对木质素官能团及分子质量的影响,进一步优化漆酶改性的工艺参数。结果表明,以漆酶 Lac15 改性的木质素替代苯酚与甲醛反应制备漆酶改性木质素基酚醛树脂胶黏剂(LLPF),苯酚替代率达 70%。经漆酶改性的木质素分子质量降低 18.9%,甲氧基质量分数下降 24.46%,酚羟基质量分数略微下降,整体反应活性提高。在相同工艺条件下制备的 LLPF 胶黏剂干、湿态胶合强度可达 2.11、1.82 MPa,与木质素酚醛树脂(LPF)相比分别提高了 42.5%和 40.0%。

**关键词:**漆酶改性;木质素;酚醛树脂;胶黏剂;胶合强度

中图分类号:TQ430

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)04-0130-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.023

## Laccase-based modification of lignin and preparation of lignin-based phenolic resin adhesive

WANG Zi-shuai, ZHUANG Jun-ping\*, WU Shu-bin, LIU Ying, HUANG Rui  
(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology,  
Guangzhou 510640, China)

**Abstract:**Lignin is modified by laccase, and then used to prepare high-performance lignin-based phenolic resin adhesive. The impact of laccase modification on functional groups and molecular weight of lignin are studied, and the process parameters of laccase modification are further optimized. Results indicate that lignin modified by laccase Lac15 is used to replace phenol to react with formaldehyde to prepare laccase-modified lignin-based phenolic resin adhesive (LLPF), showing a phenol substitution rate of 70%. The molecular weight of laccase-modified lignin is 18.9% lower than that of original lignin, the methoxy group content is 24.46% lower, the phenolic hydroxyl group content is slightly less, and the overall reactivity becomes higher. The dry and wet bonding strength of LLPF adhesive prepared under the same process conditions reach 2.11 MPa and 1.82 MPa, respectively, which are 42.5% and 40.0% respectively than those of lignin-based phenolic resin (LPF).

**Key words:**laccase modification; lignin; phenolic resin; adhesive; bonding strength

酚醛树脂(PF)是由苯酚和甲醛合成的热固性树脂,具有高度交联结构,表现出优异的耐热性、耐腐蚀性、机械强度和稳定性。PF可用于涂料、木材胶黏剂、耐摩擦材料、耐火保温材料 and 储能材料等领域<sup>[1]</sup>。近年来,随着石油资源的过度消耗,苯酚作为合成酚醛树脂的主要原料之一,其质量和价格极易受到石油价格波动的影响,很大程度上限制了PF的应用,所以寻找苯酚的绿色可再生替代品成为亟待解决的问题。

木质素由苯丙烷组成,通过碳-碳键和醚键连接形成的三维网状聚合物。木质素具有类似的酚类结构,可以部分替代苯酚制备LPF,但是由于木质素复杂的结构和较低的反应活性,其在工业生产中仍

然存在很多障碍<sup>[2]</sup>。工业木质素全球年产量近 5 000 万 t,其中只有 2%用于粘合剂和分散剂等增值产品,其余的作为低效燃料燃烧<sup>[3-4]</sup>。在工业木质素中,硫酸盐法木质素具有较低的硫质量分数和相对较高的反应活性,但是与苯酚相比活性较差,需要通过改性才能成为替代化石燃料的生物质产品<sup>[5-6]</sup>。

木质素改性方法包括溶剂分馏、超滤、微波处理、热解、酚化改性、羟甲基化改、去甲基化改性、DES改性和酶解聚等<sup>[7-8]</sup>。其中酶解聚木质素是最可持续和最环保的改性方式,因为反应条件温和、不含刺激性化学物质,从而避免了有毒气体释放到环境中。漆酶(EC1.10.3.2)是多铜氧化酶的成员之

收稿日期:2024-06-26;修回日期:2025-02-04

基金项目:国家重点研发计划(2022YFC2805104)

作者简介:王子帅(2000-),男,硕士生,研究方向为木质素基酚醛树脂胶黏剂,2504719771@qq.com;庄军平(1973-),男,博士,副教授,主要从事生物质化学品催化转化研究,通讯联系人,zhuangjp@scut.edu.cn。

一,主要存在于真菌和植物中。由于漆酶是非特异性酶,其底物范围相当广泛,包括邻、对苯二酚、氨基酚、多酚、木质素等多种有机污染物。市售漆酶大多来自植物和真菌,对卤化物离子敏感,并受到盐类的抑制,很大程度上限制了漆酶的应用<sup>[9]</sup>。漆酶对木质素的改性和解聚包括脱除甲氧基和羧基、增加羟基、化学键 $\beta$ -O-4断裂、 $\beta$ -5、 $\beta$ - $\beta$ 交联、去除G-、S-和H-木质素单元、氧化木质素侧链 $C_{\alpha}$ 上的羟基形成羰基、裂解木质素侧链。所用到的细菌漆酶Lac15能够在较高浓度的卤素离子存在下保持活性,这为漆酶处理大批量的工业木质素提供了可能<sup>[10]</sup>。

笔者以工业木质素为原料,使用漆酶进行改性制备LLPF胶黏剂,探究了酶使用量、处理温度和时间对木质素基团含量和分子质量变化的影响,在此基础上进一步探究了酶处理前、后木质素结构变化对LLPF胶黏剂胶合性能的影响,并对LPF和LLPF的官能团和热稳定性差异进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

针叶木硫酸盐碱木质素(AL),取自于2023年湖南骏泰浆纸有限责任公司的针叶木硫酸盐法制浆黑液经过压榨脱水的木质素块状物;杨木单板购自江苏丰县(厚度1.6~1.7 mm);苯酚、甲醛溶液(37%~40%)、氢氧化钠、盐酸(37%)、三羟甲基氨基甲烷(Tris)、无水乙醇、尿素,均为分析纯;漆酶Lac15,该酶序列在南海海域元基因组文库中筛得到,由安徽大学房伟教授课题组提供(采用ABTS为底物测定酶活为25 U/mL)。DF-101S恒温油浴锅;TG18D离心机;转子黏度计;平板硫化机;TENSOR 37型红外光谱仪;顶空进样器;TG209F3热重分析仪器;THF凝胶色谱仪;BRUKER AVANCE NEO 500M核磁共振谱仪;GC-2014气相色谱仪。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 木质素提纯

取100 g木质素原料于2 L烧杯中,加入1 L蒸馏水搅拌溶解,缓慢滴加稀硫酸(20%)将pH调节至2,持续搅拌至泡沫消失。沉淀12 h,将下层木质素沉淀并以4 000 r/min离心8 min,反复洗涤2~3次,最后50℃真空烘箱干燥48 h得到粗提纯木质素。

#### 1.2.2 木质素漆酶改性

取一定量粗提纯木质素,溶解于Tris-HCL缓冲

溶液中(pH 6.0),加入一定量的酶液,温度范围45~50℃,将其置于转速为140 r/min的摇床中振荡。酶处理结束后立即冷却至10℃以下,将溶液以4 000 r/min离心8 min,并用蒸馏水洗涤3~5次,30℃真空干燥得到酶改性木质素。

### 1.3 漆酶改性木质素酚醛树脂胶黏剂制备

胶黏剂制备过程分为3个阶段:第1阶段先将10.00 g酶改性木质素和9.00 g质量分数30%的NaOH溶液混合,超声处理5 min,再加入9.00 g苯酚、9.06 g甲醛溶液,85℃油浴加热搅拌,保温25 min;第2阶段加入5.50 g木质素、4.50 g碱液和4.53 g甲醛溶液后保温20 min;第3阶段加入5.50 g木质素、4.50 g碱液、4.53 g甲醛溶液以及2.0 g尿素,保温15 min。结束后将LLPF冷却至室温储存。

### 1.4 胶合板制备

参考刘宇旗等<sup>[11]</sup>所述的方法,施胶量为300 g/m<sup>2</sup>;压板工艺分为陈化、热压和冷压三步。

### 1.5 木质素表征

#### 1.5.1 木质素基团含量的测定

取50 mg乙酰化木质素溶解在0.50 mL CDCl<sub>3</sub>中,并添加对硝基苯甲醛(10 mg)作为内标,通过BRUKER AVANCE NEO 500M核磁共振谱仪进行<sup>1</sup>H-NMR光谱分析。

#### 1.5.2 漆酶改性木质素的相对分子量及其分布测定

将5 mg的乙酰化的木质素溶解在2 mL四氢呋喃中,用凝胶色谱仪测量酶改性前后木质素的质均摩尔质量( $M_w$ )、数均分子质量( $M_n$ )和多分散性(PDI)<sup>[12]</sup>。

#### 1.5.3 木质素红外光谱(FT-IR)分析

将干燥的酶改性木质素与KBr混合并压制成片。以4 cm<sup>-1</sup>的分辨率在400~4 000 cm<sup>-1</sup>的波长范围扫描32次。

### 1.6 胶黏剂理化性能检测

#### 1.6.1 游离甲醛含量的测定

参考GB/T 14074—2017中的3.16所述方法进行测定。

#### 1.6.2 游离苯酚含量测定

参考吴昊等<sup>[13]</sup>所述的方法并采用气相色谱仪进行测定。

#### 1.6.3 LLPF红外光谱(FT-IR)分析

将干燥LLPF与KBr混合并压制成片。扫描范围400~4 000 cm<sup>-1</sup>,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。

### 1.6.4 热重(TG)分析

将干燥后粉末状 LLPF 在 40 mL/min 的氮气氛围下,以 10°C/min 的速度将温度从 40°C 升至 800°C,分析 LLPF 胶黏剂的热稳定性。

### 1.7 计算方法

通过使用对硝基苯甲醛作为内标物的 <sup>1</sup>H-NMR 光谱分析来定量木质素原料和酶处理木质素的甲氧基和酚羟基的含量<sup>[14]</sup>。在 <sup>1</sup>H-NMR 谱图中,δ 为 3.50~4.00 ppm 是甲氧基的化学位移,δ 为 2.27~2.50 ppm 是酚羟基的乙酰基的化学位移,δ 为 1.70~2.27 ppm 是脂肪族羟基的化学位移,δ 为 1.70~2.50 ppm 是乙酰基相对于总—OH 的化学位移,δ 为 8.10 ppm 是内标物对硝基苯甲醛(*p*-nitrobenzaldehyde)的化学位移。木质素各基团含量计算公式分别为:

$$F_{-OMe}(\text{mmol/g of lignin}) [(I_{4.0-3.50 \text{ ppm}}/3) \times (2/I_{8.10 \text{ ppm}}) \times (m_{p\text{-nitrobenzaldehyde}}/151) \times 1000] / [m_{\text{lignin}} - (I_{2.50-1.70 \text{ ppm}}/3) \times (2/I_{8.10 \text{ ppm}}) \times (m_{p\text{-nitrobenzaldehyde}}/151) \times 42] \quad (1)$$

$$F_{-PhOH}(\text{mmol/g of lignin}) [(I_{2.50-2.27 \text{ ppm}}/3) \times (2/I_{8.10 \text{ ppm}}) \times (m_{p\text{-nitrobenzaldehyde}}/151) \times 1000] / [m_{\text{lignin}} - (I_{2.50-1.70 \text{ ppm}}/3) \times (2/I_{8.10 \text{ ppm}}) \times (m_{p\text{-nitrobenzaldehyde}}/151) \times 42] \quad (2)$$

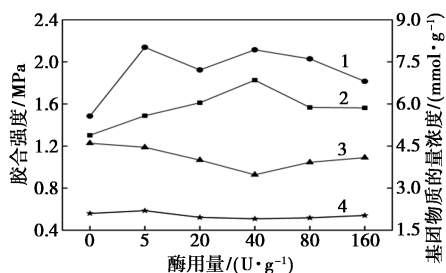
式中: $F$  为木质素基团物质的量浓度,mmol/g; $m$  为质量,mg; $I$  为积分面积;151 为对硝基苯甲醛相对分子质量,42 为乙酰基的相对分子质量减 1。

## 2 结果讨论

### 2.1 酶改性体系对木质素和木质素酚醛树脂胶黏剂的影响

#### 2.1.1 漆酶使用量对 LLPF 胶黏剂胶合强度和木质素基团含量的影响

漆酶用量对 LLPF 胶黏剂的胶合强度和木质素的基团物质的量浓度的影响如图 1 所示。



1—干态胶合强度;2—湿态胶合强度;  
3—甲氧基物质的量浓度;4—酚羟基物质的量浓度

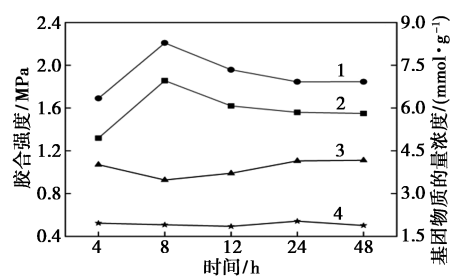
图 1 漆酶用量对 LLPF 胶黏剂的胶合强度和木质素的基团物质的量浓度的影响

由图 1 可知,随着漆酶用量由 0 U/g 的增加到 40 U/g,LLPF 胶黏剂的干、湿态胶合强度分别由 1.48、1.30 MPa 增加到 2.11、1.83 MPa;酶用量继续增加,LLPF 胶黏剂干、湿态胶合强度逐渐下降。木质素甲氧基物质的量的浓度的变化趋势先降后升,木质素酚羟基物质的量的浓度略微降低。在漆酶用量为 40 U/g 时,LLPF 的干态胶合强度和湿态胶合强度最高,分别为 2.11 MPa 和 1.82 MPa;并且木质素甲氧基物质的量最低。说明最佳酶用量为 40 U/g,并且木质素甲氧基物质的量浓度降低有利于增强 LLPF 胶黏剂的胶合强度。

LLPF 胶合强度高于 LPF 的原因在于木质素酚醛树脂合成过程中,木质素与甲醛反应活性位点为酚羟基的邻对位(C<sub>3</sub>、C<sub>5</sub>)<sup>[15]</sup>。通常情况下,这些活性位点被甲氧基所占据,所以降低甲氧基物质的量的浓度能够增加反应活性位点<sup>[16]</sup>。漆酶处理后的木质素,酚羟基物质的量的浓度略微下降了 0.19 mmol/g;甲氧基物质的量的浓度大幅降低了 1.13 mol/g。原本稳定、不参与反应的 C<sub>3</sub>、C<sub>5</sub> 因为甲氧基的脱除能与更多的甲醛反应,使得 LLPF 胶合强度提高。

#### 2.1.2 改性时间对 LLPF 胶黏剂胶合强度和木质素基团物质的量浓度的影响

漆酶改性时间对 LLPF 胶黏剂胶合强度和木质素基团物质的量浓度的影响如图 2 所示。



1—干态胶合强度;2—湿态胶合强度;  
3—甲氧基物质的量浓度;4—酚羟基物质的量浓度

图 2 漆酶改性时间对 LLPF 胶黏剂胶合强度和木质素基团物质的量浓度的影响

由图 2 可知,随着漆酶改性时间的增加,漆酶改性木质素胶黏剂的干态胶合强度和湿态胶合强度先上升后降低。说明延长漆酶处理时间对 LLPF 胶合强度影响不大,漆酶的最佳改性时间为 8 h,此时干态胶合强度为 2.20 MPa;湿态胶合强度为 1.85 MPa。

在适当的处理时间下,漆酶催化氧化能够较好地脱除木质素甲氧基,增加活性位点,提高 LLPF 胶

合强度。延长处理时间后,甲氧基脱除形成酚氧自由基,而后再被氧化,经自由基交联形成醚类结构<sup>[17]</sup>,木质素酚氧自由基物质的量浓度过高,活化的木质素发生聚合进而影响对木质素的处理效果,造成 LLPF 胶合强度的下降。

### 2.1.3 改性体系料液比对 LLPF 胶黏剂胶合强度和木质素基团物质的量浓度的影响

改性体系料液比对 LLPF 胶黏剂胶合强度和木质素基团物质的量浓度的影响如图 3 所示。

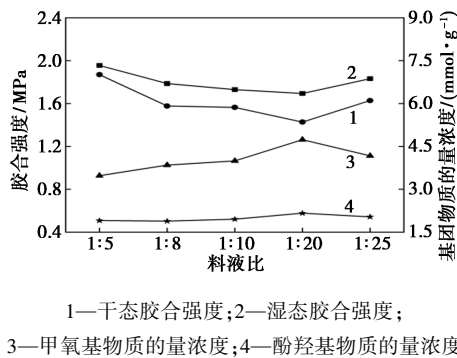


图 3 酶处理体系料液比 LLPF 胶黏剂胶合强度和木质素基团物质的量浓度的影响

由图 3 可知,不同料液比的处理体系对木质素甲氧基物质的量浓度有很大影响,其制备的 LLPF 胶合强度也有着显著的差异,木质素在较大料液比的改性体系下甲氧基物质的量浓度大幅降低,有效改善 LLPF 胶黏剂的胶合特性。在料液比为 1:5 时,制备的 LLPF 胶黏剂干态胶合强度、湿态胶合强度最大分别达到 2.06、1.87 MPa,优于以相同工艺条件所得到的其他 LLPF 胶黏剂。这是由于较大的料液比提高了底物浓度,酶与底物的结合能力增强;较大的料液比增加了酶分子和木质素分子的有效碰撞频率,使得酶能够更高效地作用于木质素。

### 2.2 木质素红外分析

漆酶改性木质素的 FT-IR 谱图如图 4 所示,其吸收峰归属及相对透过率如表 1 所示。

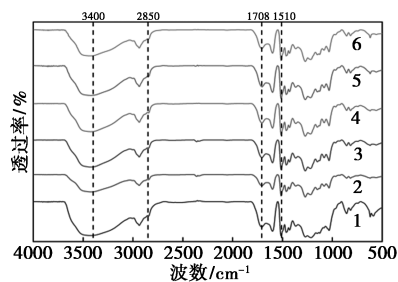


图 4 漆酶改性木质素红外光谱图

表 1 漆酶改性木质素红外光谱中吸收峰归属及相对透过率

波数/ cm <sup>-1</sup>	官能团归属	相对透过率%					
		0 U/g	5 U/g	20 U/g	40 U/g	80 U/g	160 U/g
3400	羟基伸缩振动	1.03	1.19	1.21	1.36	1.39	1.47
2850	甲氧基中的 C—H 对称伸缩振动	4.32	1.83	2.99	3.50	3.96	3.22
1735	非共轭羰基伸缩 振动	2.44	1.51	2.09	2.34	2.56	2.21
1515	苯环骨架振动	1	1	1	1	1	1

根据相关文献<sup>[18]</sup>,明确漆酶改性木质素的红外光谱特征峰归属,以木质素 1 515 cm<sup>-1</sup>处苯环骨架振动峰为基准进行归一化处理,得到其他各官能团对应吸收峰的相对透过率值。从图 4、表 1 中可以看出,3 400 cm<sup>-1</sup>处为木质素中羟基伸缩振动吸收峰,经漆酶处理后,该峰相对透过率增大,表明漆酶处理使其木质素中羟基物质的量浓度减少,这主要是由木质素中酚羟基被漆酶催化氧化成酚氧自由基引起的。2 850 cm<sup>-1</sup>处为木质素中甲氧基 C—H 面内弯曲振动吸收峰,经漆酶处理后,其相对透率先增大后减小,说明漆酶处理过程中木质素发生了脱甲氧基反应。综上,经过漆酶处理木质素甲氧基物质的量浓度下降,酚羟基物质的量浓度略微降低,这与木质素氢谱的分析结果相一致。

### 2.3 木质素分子质量及其分布测定

漆酶改性木质素的相对分子量及其分布如表 2 所示。

表 2 漆酶改性木质素的相对分子量及其分布

木质素样品	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	$PDI(M_w/M_n)$
AL	1989	7355	3.68
5 U/g	1721	6721	3.90
20 U/g	1796	6071	3.38
40 U/g	1818	5965	3.28
80 U/g	1797	6240	3.46
160 U/g	1679	6476	3.85

从表 2 中可以看出,漆酶用量在 0~40 U/g 范围内木质素的分子质量逐渐减小,多分散系数由 3.68 减至 3.28,说明漆酶的解聚作用占主导地位;而当酶载量增加到 80 U/g 时木质素分子质量增加,说明聚合作用占主导地位。这与文献<sup>[19]</sup>中报道

的结果一致,漆酶处理木质素过程中聚合与降解作用同时进行,以聚合作用为主的情况是由于木质素酚羟基在漆酶催化下生成的酚氧自由基反应活性较高,极易转移生成的苯环碳自由基相互交联,使木质素大分子间产生共价连接导致分子质量增加<sup>[20-21]</sup>。这与文献[15]中的研究结果相吻合,具有低多分散性值的木质素比具有高多分散性值的木质素更适用于 LPF 的合成。40 U/g 酶用量改性的木质素多分散性系数最小,制备的木质素酚醛树脂胶黏剂胶合强度最大,这与图 1 展示的结果一致。

### 2.4 酚醛树脂胶黏剂性能

酚醛树脂胶黏剂性能参数如表 3 所示。

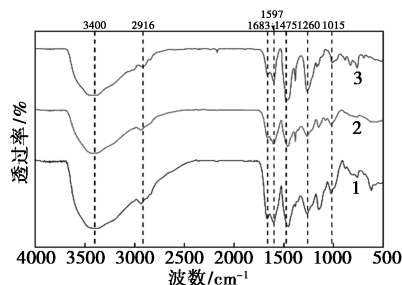
表 3 酚醛树脂胶黏剂性能

酚醛树脂样品	固含量/ %	黏度/ (mPa·s)	pH	w(游离 甲醛)/ %	w(游离 苯酚)/ %	胶合强度/ MPa
PF	51.03	600	11.5	0.21	0.64	2.27±0.07
LPF	50.3	1203	10.9	0.16	0.82	1.30±0.29
LLPF	50.3	1633	11.3	0.17	0.36	1.83±0.16

由表 3 可知,LPF 和 LLPF 的胶合强度相较于 PF 明显下降,黏度大幅增加。这是因为木质素相较于苯酚分子质量更大、结构更复杂,在制备胶黏剂过程中与甲醛发生聚合反应的产物分子质量比 PF 大,使得胶黏剂表现出较高的黏度。LLPF 的游离甲醛和游离苯酚质量分数比 LPF 低,这是因为经过漆酶改性木质素更易酚化,反应活性提高,体系中有更多的甲醛参与反应,使得游离甲醛质量分数下降。

### 2.5 酚醛树脂红外分析

酚醛树脂胶黏剂的 FT-IR 图谱如图 5 所示。



1—未处理;2—酶处理;3—PF

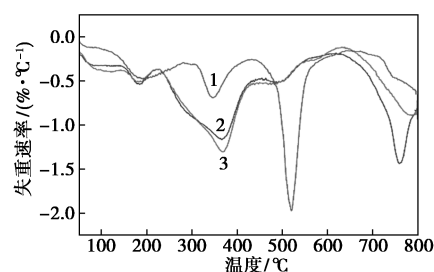
图 5 酚醛树脂胶黏剂的 FT-IR 图谱

由图 5 可知,所有胶黏剂在 3 400 cm<sup>-1</sup>处显示出—OH 的伸缩振动峰。2 916 cm<sup>-1</sup>处的伸缩振动峰对应于亚甲基桥键,1 597 cm<sup>-1</sup>和 1 475 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰属于苯丙烷骨架中芳环的振动。1 260 cm<sup>-1</sup>

处的吸收峰与酚羟基中 C—O 的伸缩振动相关,1 015 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰与脂肪族 C—O、脂肪族 C—OH 中的 C—O 和羟甲基 C—OH 的伸缩振动相关。虽然 3 种胶黏剂在结构上有一定的相似性,但在光谱上有一定的差异:LPF 和 LLPF 在 1 260 cm<sup>-1</sup>处的伸缩振动峰比 PF 弱,说明 LPF 和 LLPF 中酚羟基的质量分数远低于 PF,这是因为 LPF 和 LLPF 中的 70% 酚被木质素取代;在 1 015 cm<sup>-1</sup>处,LPF 和 LLPF 的吸收峰比 PF 强,这是因为木质素的加入为 LPF 和 LLPF 引入了大量醇羟基。

### 2.6 酚醛树脂热稳定性分析

胶黏剂的 DTG 曲线如图 6 所示,树脂胶黏剂不同温度区间质量损失及剩余质量如表 4 所示。



1—PF;2—LPF;3—LLPF

图 6 胶黏剂的 DTG 曲线

表 4 树脂胶黏剂不同温度区间质量损失及剩余质量

树脂	温度区间/°C	质量损失/%	剩余质量/%
PF	35~300	7.55	64.96
	300~650	22.30	
	650~800	5.19	
LPF	35~300	11.82	57.07
	300~650	19.30	
	650~800	11.81	
LLPF	35~300	11.90	59.76
	300~650	19.96	
	650~800	8.38	

由图 6、表 4 可知,PF、LPF、LLPF 最终残碳率分别为 64.96%、57.07% 和 59.76%。PF 残重最高,最大失重温度 502.9°C,显然 PF 热稳定性优于 LPF 和 LLPF。经过漆酶改性的木质素制备的 LLPF 残重大于 LPF,且 LLPF 最大失重峰向高温方向移动,最大失重温度 LLPF>LPF,LLPF 热稳定性略优于 LPF,说明漆酶改性有利于改善酚醛树脂热稳定性。同时较多的木质素引入会影响木质素在体系中的缩聚和

交联,使胶黏剂热稳定性降低<sup>[22]</sup>。

### 3 结论

(1)漆酶改性的最佳条件为:漆酶用量为40 U/g、反应时间为8 h、料液比为1:5,漆酶改性后木质素制备的LLPF胶黏剂干、湿态胶合强度可达2.11、1.82 MPa,相较于未经酶改性得到LPF的1.48、1.30 MPa,分别提高了42.57%和40.00%。

(2)经过漆酶改性木质素分子质量降低18.90%,分散性系数下降,木质素分子更加均一,有利于LLPF的合成。木质素甲氧基质量分数下降24.46%,酚羟基质量分数略微下降,甲氧基质量分数降低能够使原本稳定、不参与反应的C<sub>3</sub>、C<sub>5</sub>与甲醛的反应,增加了木质素反应活性位点,使得LLPF胶合强度提高。

(3)漆酶改性有利于改善酚醛树脂热稳定性,LLPF与LPF相比最大失重峰向高温方向移动,但是较多的木质素引入会影响木质素在体系中的缩聚和交联,使胶黏剂热稳定性降低。

### 参考文献

- [1] Weiler S, Schwartzkopf P, Haffner H, *et al.* Development of a high-pressure infiltration process for phenol-formaldehyde matrix composites[J]. *Polymer International*, 2024, 73(7): 509-515.
- [2] 段瑞华, 翁祥港, 赵鹏, 等. 木质素基酚醛树脂胶黏剂的研究进展及展望[J]. *中国造纸*, 2023, 42(10): 118-124.
- [3] 刘纲勇, 邱学青, 邢德松. 工业木质素在木材胶粘剂中应用的研究进展[J]. *精细化工*, 2007, 24(2): 190-193.
- [4] Zhao W, Simmons B, Singh S, *et al.* From lignin association to nano-/micro-particle preparation: Extracting higher value of lignin[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(21): 5693-700.
- [5] Singhania R R, Patel A K, Raj T, *et al.* Lignin valorisation via enzymes: A sustainable approach[J]. *Fuel*, 2021, 311: 122608.
- [6] Wang T, Li H, Diao X, *et al.* Lignin to dispersants, adsorbents, flocculants and adhesives: A critical review on industrial applications of lignin[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 199: 116715.
- [7] 赵铭月, 惠岚峰, 高洋, 等. 木质素改性化学品及高值化利用[J]. *中国造纸*, 2023, 42(4): 113-122.
- [8] Xian X, Wu S, Wei W, *et al.* Pretreatment of kraft lignin by deep eutectic solvent and its utilization in preparation of lignin-based phenolic formaldehyde adhesive[J]. *Bioresources*, 2021, 16(2): 3103-3120.
- [9] Arrehui L, Ayala M, Gómez-gil X, *et al.* Laccases: Structure, function, and potential application in water bioremediation[J]. *Microbial Cell Factories*, 2019, 18(1): 200.
- [10] Li Z, Jiang S, Xie Y, *et al.* Mechanism of the salt activation of laccase Lac15[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2020, 521(4): 997-1002.
- [11] 刘宇旗, 武书彬, 庄军平, 等. 酶预处理针叶木硫酸盐碱木质素制备酚醛树脂胶黏剂的研究[J]. *应用化工*, 2023, 52(8): 2342-2345, 2352.
- [12] Zhen X, Li H, Xu Z, *et al.* Demethylation, phenolation, and depolymerization of lignin for the synthesis of lignin-based epoxy resin via a one-pot strategy[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 173: 114135.
- [13] 吴昊, 王文杰. 气相色谱法测定酚醛树脂中游离苯酚[J]. *化学分析计量*, 2019, 28(4): 69-71.
- [14] Pan X, Kadla J F, Ehara K, *et al.* Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: Relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(16): 5806-5813.
- [15] Yang S, Wen J L, Yuan T Q, *et al.* Characterization and phenolation of biorefinery technical lignins for lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive synthesis[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(101): 57996-58004.
- [16] 李腾飞, 武书彬, 庄军平, 等. 氧化预处理木质素制备高性能木质素酚醛树脂胶黏剂[J]. *应用化工*, 2022, 51(4): 907-911.
- [17] 董爱学. 提高与树脂界面复合性能的黄麻纤维酶促接枝疏水性改性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- [18] Xu Q, Qin M, Shi S, *et al.* Structural changes in lignin during the deinking of old newsprint with laccase-violic acid system[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, 39(5): 969-975.
- [19] Zhu D, Liang N, Zhang R, *et al.* Insight into depolymerization mechanism of bacterial laccase for lignin[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(34): 12920-12933.
- [20] Mai C, Schormann W, Hüttermann A, *et al.* The influence of laccase on the chemo-enzymatic synthesis of lignin graft-copolymers[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2002, 30(1): 66-72.
- [21] Tobimatsu Y, Schuetz M. Lignin polymerization: How do plants manage the chemistry so well? [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2019, 56: 75-81.
- [22] 吴志刚, 陈思成, 梁坚坤, 等. 木质素-苯酚-甲醛树脂胶黏剂的性能与合成机理[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(21): 308-315. ■