

技术进展

化学改性大豆蛋白质高分子材料研究进展

吴 溪¹, 陈 国², 阚成友¹

(1. 清华大学化学工程系教育部先进材料重点实验室, 北京 100084;

2. 中国矿业大学化学与环境工程学院, 北京 100084)

摘要: 纯大豆蛋白作为高分子材料有很多不足之处, 如力学性能和耐水性差, 需通过物理或化学法对其进行改性, 才能满足不同应用领域的性能需求, 其中化学改性是制备大豆蛋白基高分子材料的重要手段。从交联、接枝、酰化与酯化、去酰胺化、磷酸化和糖基化等几个方面介绍了近年来化学改性大豆蛋白质材料的研究进展, 并对其发展方向进行了展望。

关键词: 大豆蛋白; 高分子材料; 化学改性; 研究进展

中图分类号: TQ936

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)10-0014-05

Research progress in chemically-modified soy protein-based polymer materialsWU Xi¹, CHEN Guo², KAN Cheng-you¹

(1. Key Laboratory for Advanced Materials of Ministry of Education, Department of Chemical Engineering,

Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering,

China University of Mining & Technology, Beijing 100084, China)

Abstract: Soy protein has some defects such as low strength and poor water-resistance when used as polymer materials, its physical or chemical modification would be needed to meet the demands for the various application fields, and chemical modification is one of the important approaches to produce qualified soy protein-based polymer materials. In this paper, the recent research progress in chemically modified soy protein-based polymer materials are reviewed from aspects of crosslinking, grafting, esterification and acylation, deamidation, phosphorylation and glycosylation, and their development trend is prospected.

Key words: soy protein; polymer material; chemical modification; research progress

传统的合成高分子材料绝大部分不可降解, 已引起严重的环境问题, 且其主要原料为石油, 属于不可再生资源, 储备日益减少, 因而利用可再生、可降解的植物蛋白质制备高分子材料前景广阔。目前植物蛋白主要来源有豆粕、麦麸等农副产品, 据联合国粮食及农业组织 (FAO) 估计, 2000 年全球大豆产量超过 1.6 亿 t, 其中约 80% 的大豆用于榨油; 另外, 生产 1 t 豆油会同时产生 4.5 t 副产品豆粕, 而目前豆粕主要用作廉价的动物饲料, 附加值低。豆粕中约含有 44% 的大豆蛋白, 如何有效利用这些天然高分子资源, 寻找大豆蛋白的工业用途, 在石油资源日益枯竭和环境问题日益严重的今天尤其重要, 前景十分广阔。但从高分子材料的角度审视, 大豆蛋白有许多缺点, 尤其是其力学性能和耐水性差的缺陷极大地限制了它的应用, 必须经物理、化学或生物的方法进行改性后方可得到具有使用价值的材料, 其中化学改性是最重要的方法之一。

1 研究现状

蛋白质是由 20 种氨基酸通过肽键连接而成的生物大分子, 它含有多种活性侧基如氨基、羧基、羟基和巯基, 能和许多物质发生化学反应, 这既是蛋白质进行化学改性的物质基础, 也决定了化学改性在蛋白质改性中的重要地位。蛋白质的化学改性有多种方法, 其中交联、接枝、酯化与酰化、脱酰胺化、磷酸化、糖基化等是常用的方法, 现分别予以介绍。

1.1 交联

大豆蛋白质中的 $-NH_2$ 、 $-OH$ 和 $-SH$ 等都易于和某些双官能或多官能分子发生交联反应。交联可以加强蛋白质分子内或分子间的键合作用, 一般可提高大豆蛋白塑料的拉伸强度、杨氏模量和硬度等力学性能, 改善材料的耐水性, 但同时会降低材料的断裂伸长率和韧性, 有时还会导致材料溶解度的降低、可塑性的下降和加工难度的增加。

收稿日期: 2009-06-30

作者简介: 吴溪 (1983-), 男, 硕士生; 阚成友 (1961-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境友好高分子材料的研究, 通讯联系人, kancy@mail.tsinghua.edu.cn.

甲醛是蛋白质最廉价的交联剂,它可通过甲基撑桥使蛋白质交联,使蛋白质分子质量增加,同时产物的溶解度降低,耐水性提高。Swain等^[1]用甲醛对浓缩大豆蛋白(SPC)进行了交联改性,并对所得蛋白质塑料进行了研究,发现当 $m(\text{甲醛}):m(\text{SPC})=5:100$ 时,交联样品的玻璃化转变温度(T_g)和熔融温度(T_m)分别从未交联前的243.3℃和499.5℃降低到236.4℃和461.4℃。Paetau等^[2]用甲醛交联大豆分离蛋白(SPI)时也得出了同样的结论,推测 T_g 和 T_m 的降低可能是由于蛋白质分子在反应过程中发生了分子重排所致。

他们还对接联样品模压成型,并对所得棒状材料的力学性能进行了研究。当 $m(\text{甲醛}):m(\text{SPC})=7.5:100$ 时,材料的屈服应力从未交联样品的5.2 MPa增加至6.9 MPa,抗张强度从34 MPa显著增加至49 MPa,断裂伸长率从4.4%增加至4.7%,并发现交联后的样品可完全生物降解。

Vaz等^[3]在用双螺杆挤出成型SPI材料时,用活塞泵注入不同浓度的乙二醛水溶液,通过原位交联制得了硬而脆的交联改性SPI塑料。发现当 $m(\text{乙二醛}):m(\text{SPI})=0.6:100$ 时,交联样品的拉伸强度由原未交联样品的22.2 MPa降低到15.5 MPa,刚度也由未交联样品的1436 MPa降低到1229 MPa。他们认为,在挤出过程中,乙二醛与蛋白质分子的交联主要发生在蛋白质分子内部,这种交联会引起分子链活动性的降低,从而导致交联样品拉伸强度和刚度的降低。

Parka等^[4]对以戊二醛为交联剂的大豆蛋白质塑料进行了研究,发现交联后大豆蛋白相对分子质量大于 2×10^5 。他们还用1-苯胺-8-萘磺酸钠粘附法(ANS binding)测定了材料表面的疏水性,发现交联改性大豆蛋白质塑料的表面疏水性由未交联时的11.5降低至4.4,这可能是由于交联改变了大豆蛋白的结构并降低了暴露在水中的疏水性氨基酸残基的数量所致。另外,交联后的大豆蛋白质在不同pH溶液中的溶解度均有所下降,起泡能力和所成泡沫的稳定性均高于未交联的大豆蛋白质。力学性能研究表明,抗张强度与断裂伸长率随戊二醛用量的增加而显著提高,当 $m(\text{戊二醛}):m(\text{SPI})=0.4:100$ 时,所得交联样品的拉伸强度和断裂伸长率分别从未交联时的8.32 MPa和38.71%增加到14.89 MPa和71.25%。

Swain等^[5]还用糠醛对SPC进行了交联改性,并将产物通过模压成型法制成棒状材料。研究表明,

随着糠醛用量的增加,样品吸水性降低;当 $m(\text{糠醛}):m(\text{SPC})=5:100$ 时,所得产物的成型温度由80℃提高至140℃,样品的力学性能得到了显著提高,其拉伸强度、断裂伸长率、屈服强度和杨氏模量分别由未交联样品的26 MPa、2.8%、4.1 MPa和1570 MPa增加至42 MPa、4.4%、5.5 MPa和1678 MPa。

异氰酸酯基(-NCO)和含活泼氢的基团具有很高的反应活性,可作为交联剂对大豆蛋白质进行改性。Chen等^[6]首先以2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)和聚乙二醇(PPG)为原料,按 $m(\text{TDI}):m(\text{PPG})=2:1$ 的投料比于80℃下反应2.5 h,制得聚氨酯预聚物(PUP),然后将此PUP分别与大豆渣滓(SD)和SPI研磨混合、并经单螺杆挤出后模压成片材。研究表明,当 $w(\text{PUP})=50\%$ 时,SD/PUP复合样品和SPI/PUP复合样品的 T_g 分别为-31.5℃与-24.8℃, T_m 分别为152.1℃与146.3℃。随着复合样品中PUP含量的增加,SD/PUP复合样品的拉伸强度增加,但SPI/PUP复合样品的拉伸强度降低,SD/PUP复合样品及SPI/PUP复合样品的断裂伸长率均显著增加,杨氏模量均显著降低。例如当 $w(\text{PUP})=30\%$ 时,SD/PUP复合样品和SPI/PUP复合样品的拉伸强度分别为5.5 MPa和7.0 MPa,二者的杨氏模量分别为190 MPa和308 MPa;而当 $w(\text{PUP})$ 提高到50%时,前者的拉伸强度升高到6.9 MPa,后者的拉伸强度则降低到4.8 MPa;二者的杨氏模量则分别降低至25 MPa和46 MPa,此时二者的断裂伸长率分别达到130%和140%,比 $w(\text{PUP})=30\%$ 时相应复合样品分别增加了5倍和14倍。 $w(\text{PUP})=30\%$ 的SD/PUP和SPI/PUP复合样品均存在屈服点,表现为塑料特性,但当 $w(\text{PUP})=50\%$ 时,二者均无屈服点,说明此时已有橡胶特性。另外还发现,湿态样品比干态样品的拉伸强度大大降低,但断裂伸长率显著增加,复合材料的耐水性随着PUP含量的增加而提高。

1.2 接枝

首先通过一定方式在蛋白质分子上产生初级自由基,然后引发烯类单体进行接枝共聚,使烯类单体以一定的聚合度接枝到蛋白质分子链上,从而赋予大豆蛋白材料新的性能。由于此方法可通过接枝单体的选择、接枝密度及支链长度的设计与控制来调控共聚物的性能,从而达到调控大豆蛋白质材料性能的目的,因而备受人们的重视。

马晓录等^[7]将聚羟基丁酸酯(PHP)经酸解、中

和、丙酮沉淀、氯仿溶解、甲醇再沉淀和烘干等处理后,得到具有端羧基和端羟基的 PHB(PHB-doil),然后将 PHB-doil 与 SPI 共聚得到一种复合材料。他们认为 PHB-doil 的端羧基和端羟基会分别与 SPI 中的氨基、羟基、巯基和羧基共聚,形成复杂的接枝和交联结构。红外(IR)和 X 射线衍射(XRD)表征发现,共聚物中 PHB 链段结晶度大大降低,但是晶型没有改变,并且共聚物中仅有 PHB 晶体。DSC 显示共聚物的起始热降解温度与熔点之差(ΔT_w)明显大于 PHB,可满足成型加工需要,共聚物的热降解峰值温度(T_d)为 302℃,远高于其熔点。降解实验发现,共聚物的生物降解速率稍低于纯 PHB。

贺宏彬等^[8]首先用尿素和亚硫酸钠展开大豆蛋白分子并打开二硫键,然后与醋酸乙烯酯(VAc)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行接枝共聚。发现 VAc 与大豆蛋白进行接枝共聚时,少量 MMA 的加入有利于接枝率的提高,同时使用 MMA 与 VAc 进行接枝共聚可以改善胶膜的柔韧性和耐水性,提高所得乳胶的冻融稳定性,当 m (混合单体): m (大豆蛋白)=2:1 时,所得接枝乳液具有良好的综合性能。接枝改性后大豆蛋白乳液的储存稳定性增强,在不使用任何防腐剂的条件下,乳液存放 6 个月未出现分层与霉变现象。

Yang 等^[9]以尿素和 β -巯基乙醇为变性剂、过硫酸铵(APS)为引发剂,对 SPI 进行了甲基丙烯酸(MAA)的接枝共聚,发现 APS 首先攻击 β -巯基乙醇还原二硫键生成的巯基,产生的初级自由基引发单体进行接枝反应,并考察了不同配方和反应温度对接枝率 GP [$GP = (\text{接枝到大豆蛋白分子链上的单体质量} - \text{大豆蛋白质量}) / \text{大豆蛋白质量}$]和接枝效率 GE [$GE = (\text{接枝到大豆蛋白分子链上的单体质量} - \text{大豆蛋白质量}) / \text{总单体量}$]影响。研究表明,当体系中 $\rho(\text{SPI}) = 20 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{MAA}) = 0.46 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{APS}) = 14 \text{ mmol/L}$,在 60℃ 下反应 120 min,发现随着 $c(\beta\text{-巯基乙醇})$ 从 0.028 mol/L 增加至 0.1 mol/L, GP 和 GE 分别从 75% 和 38% 增加至 120% 和 61%,但 $c(\beta\text{-巯基乙醇})$ 的进一步增加会导致 GP 、 GE 的降低。固定体系中 $\rho(\text{SPI}) = 20 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{MAA}) = 0.46 \text{ mol/L}$ 、在 60℃ 下反应 120 min,发现当 $c(\text{APS})$ 从 6 mmol/L 增加至 16 mmol/L 时, GP 和 GE 分别从 62% 和 30% 增加至 100% 和 49%。当体系中 $\rho(\text{SPI}) = 20 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{MAA}) = 0.46 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{APS}) = 14 \text{ mmol/L}$,固定反应时间为 120 min,发现当反应温度从 40℃ 增加 80℃ 时, GP 和 GE 分别从

44% 和 21% 增加至 148% 和 73%。

奚冬雷等^[10]以硝酸铈铵与过硫酸钾复合引发剂来引发苯乙烯(St)与 SPI 的接枝共聚,然后将接枝改性蛋白配制成不同 pH 的水溶液,干燥成膜后发现所得接枝共聚膜的抗张强度都较原 SPI 膜高,伸长率较原 SPI 膜低;随着膜中增塑剂甘油含量的增加,2 种膜的抗张强度逐渐下降,伸长率逐渐上升;抗张强度随接枝率的增加先增加后减小,当 GP 为 25% 时,抗张强度达到最高值(5.7 MPa),当 GP 继续增大,聚苯乙烯含量的增加使得接枝产物的水溶性变差,不能得到完全均一的溶液,由此制备的膜均匀性变差,从而导致膜抗张强度的下降。

他们^[11]还研究了复合引发剂浓度、单体浓度、反应温度和反应时间对 GP 及 GE 的影响,发现随着引发剂和苯乙烯用量的增加以及反应温度的升高, GP 和 GE 先升高后降低;随着反应时间的延长, GP 和 GE 增加。

1.3 酰化与酯化

酰化与酯化是指蛋白质分子中的氨基和羟基分别通过酰化或酯化反应赋予蛋白分子新的官能团,从而使其性能得到改善的一种方法。

Wang 等^[12]以盐酸为催化剂,使大豆蛋白分子上的羧基与乙醇发生酯化反应,发现盐酸用量越大、反应时间越长,大豆蛋白的水解度就越高、构象也越为松散、酯化度也就越高。但是酯化度过高会导致酯化产物的溶解性降低,对木材的粘接性能下降。研究表明,在无催化剂条件下室温反应 10 h 所得酯化产物的强度达到最大值,此条件下干态和湿态的酯化产物抗张强度比未酯化样品分别提高了 20.4% 和 61.6%,样品的耐水性也有显著提高。

Brauer 等^[13]用棕榈酸酰氯、壬烯琥珀酸酐和十二烯基琥珀酸酐对大豆蛋白进行了化学改性,发现棕榈酸酰氯及长链烯基琥珀酸酐能与大豆蛋白质分子上的氨基、羟基反应形成新的酰胺键及酯键,酯化产物的耐水性明显高于未改性样品的耐水性,而且长链烯基琥珀酸酐改性产物的生物降解速率比同酯化度的棕榈酰氯改性产物的降解速率要低。随着酯化度的提高,改性产物的软化温度降低,可加工性提高,但同时改性样品的抗张强度降低,脆性提高。他们还考察了增塑剂对改性大豆蛋白质材料性能的影响,发现添加 m (甘油): m (改性大豆蛋白)=1:10 时,改性产物的加工性和力学性能可以得到很好的改善。

1.4 去酰胺化

蛋白质的去酰胺化改性是通过脱去蛋白质中的天门冬酰胺和谷氨酰胺侧链酰胺基中的氨基,使其变成高亲水性的羧基而改变蛋白质性能的方法。

Zhang 等^[14]在相对湿度为 0~80% 的环境中,将大豆蛋白在 115℃ 下加热 2 h,发现在低含水量环境下,大豆蛋白只发生轻微的去酰胺化反应,但当相对湿度从 0% 增加 50% 时,去酰胺率从 7% 迅速增加至 16.5%,相对湿度 50% 的环境下大豆蛋白的去酰胺率最高。

他们还对比大豆蛋白与溶菌酶的去酰胺化反应进行了对比研究^[15],发现它们均表现为明显的一级反应动力学特征。当 pH 在 5 以上时,溶菌酶的去酰胺化速度比大豆蛋白的高,这应该这是由于溶菌酶的天冬酰胺(Asn)比谷氨酰胺(Gln)多,而大豆蛋白的 Gln 比 Asn 多所致;而在 pH 为 3 的酸性条件下,二者的去酰胺化速度没有明显差别。由此推断,在中性和碱性条件下,二者的去酰胺化反应是通过琥珀酰亚胺机理;而在酸性条件下,二者的去氨基化、去酰胺化反应都通过直接水解的机理。

吴向明等^[16]研究了 SPI 在磷酸盐缓冲液中的去酰胺化反应,在保持大豆蛋白分子构象基本不变的条件下,将溶液在 90~110℃ 下加热 3 h,考察各种因素对反应的影响,得出当 c (磷酸盐)为 0.262 mol/L、溶液 pH 为 8.14 和反应温度为 102℃ 时,大豆蛋白的去酰胺化程度最高。他们还发现改性大豆蛋白在整个 pH 范围内的溶解度均比原蛋白要高,特别是在 $\text{pH} \leq 3$ 和 $\text{pH} \geq 6$ 的范围内,其溶解度提高的幅度较大。分析结果表明,改性蛋白的各种氨基酸含量大致不变,只有天冬氨酸(Asp)和谷氨酸(Glu)的含量增加较多。

1.5 磷酸化

磷酸化改性是利用蛋白质侧链上的活性基团如丝氨酸(Ser)、苏氨酸(Thr)的—OH 及赖氨酸(Lys)上的 ϵ -NH₂ 与磷酸根基团发生酯化或酰化反应,从而改变蛋白质性能的一种方法。

Zhang 等^[17-18]对三聚磷酸钠(STP)改性 SPI 体系进行了研究,得出当 w (SPI)为 4%、 w (STP)为 9%、体系 pH 为 9.0、20℃ 反应 3 h 所得改性产物性能最好,并发现在实验 pH 范围内,磷酸化对改性产物的溶解性和黏度影响不明显,但对其乳化性影响显著。

田少君等^[19]用三氯氧磷对 SPI 进行了磷酸化改性,向 pH 为 10~11、质量分数为 4% 的 SPI 溶液

中加入一定量的三氯氧磷[m (三氯氧磷): m (SPI) = 1/3 000],常温反应 30 min,所得改性大豆分离蛋白的等电点由原来纯 SPI 的 4.5 漂移到了 3.0 左右,改性产物在酸性条件下具有较好的溶解性能。核磁共振分析证实,三氯氧磷与 SPI 反应发生的主要位置在 Lys、精氨酸(Arg)残基的—NH₂ 上,少量在 Ser 残基的—OH 上,通过此磷酸化反应在大豆蛋白质分子上引入了磷酸根、二聚磷酸根及三聚磷酸根。

栾建美等^[20]将 10 g SPI 分散于 100 mL 浓度为 3 mol/L 的尿素溶液中搅拌 1.5 h,然后加入多聚磷酸钠进行改性,考察了多聚磷酸钠用量对反应体系和改性产品性能的影响。结果表明,多聚磷酸钠用量越多,体系黏度越高。作为木材粘合剂,将改性 SPI 应用于水曲柳和樱桃木的粘接,发现当多聚磷酸钠 m (多聚磷酸钠): m (SPI) = 15:100 时,所得改性产品对水曲柳和樱桃木的胶粘强度达到最大值,分别为 1 027 N/m 和 1 126 N/m,此时样品的耐水性也最好。

1.6 糖基化

在弱碱性条件下,蛋白质分子上的 ϵ -氨基酸可以与多羟基化合物(如单糖或低聚糖)发生美拉德(Maillard)反应,生成糖基化改性蛋白,蛋白糖基化后在功能特性上会比原蛋白发生很大的改变。例如,赵剑飞等^[21]将 SPI 和葡萄糖同时溶于水中,然后喷雾干燥,并将所得固体放入 55℃ 恒温箱中反应,得到改性产物。根据改进的 Pearce 方法测定了糖基化改性 SPI 的乳化性(EA)和乳化稳定性(ES),发现随着干热保存时间的延长,蛋白发生了聚凝,产物在水中的溶解度降低,EA 也随之降低。糖基化大豆分离蛋白在 pH 为 3~9 时 EA 较高,约为纯 SPI 的 2 倍,并且 EA 和 ES 随着体系中蛋白浓度的上升而增大。制备乳化液之前对蛋白溶液在 90℃ 进行加热可以提高 EA 和 ES。

2 国内外生产现状

目前商业化大豆蛋白改性材料的生产主要集中在美国,美国伊利诺伊州 Urethane Soy System 公司生产的大豆蛋白基多元醇产品“SoyOyl”可用于制备刚性与柔性聚氨酯泡沫塑料。Dow Chemical 公司开发出用于地毯衬背的可生物降解材料^[22]。国内尚未报道有成功的商业化大豆蛋白质高分子材料。因此在大豆蛋白质高分子材料生产方面,我国与国外还存在一定差距。

3 问题与展望

目前研制出的大豆蛋白质高分子材料与石油基高分子材料相比使用性能还存在一定的差距,主要体现在耐水性和力学性能上,大豆蛋白质高分子材料一般遇水后力学性能都会大大降低。虽然不少研究报道称能有效提高其使用性能,但由于工艺复杂或所用试剂昂贵等原因导致成本增加而难以商业化。改性后的大豆蛋白材料由于配方、工艺等原因降解速度、降解度一般难以预测,且不易控制。以上几方面是目前国内外大豆蛋白质高分子材料研究中亟待解决的问题,提高使用性能、降低成本及提高降解速度、降解度的可控性是大豆蛋白质高分子材料研究的发展趋势。

作为一种廉价、可再生和可生物降解的天然高分子,大豆蛋白的开发和利用一直是材料研究领域的热点之一。化学改性制备大豆蛋白质材料,一方面为大豆深加工、提高其附加值提供了一条有效的途径,另一方面也符合世界研制绿色工艺产品、追求环境友好的发展趋势,因而有良好的前景。随着社会的进步和人类文明的提高,人们对环境、能源和资源的关注程度会越来越高,研究开发大豆蛋白的化学改性途径和方法,满足不同用途对改性大豆蛋白材料性能的要求,将继续受到人们的重视。

参考文献

- [1] Swain S N, Rao K K, Nayak P L. Biodegradable polymers: IV . Spectral, thermal, and mechanical properties of cross-linked soy protein concentrate[J]. *Polymer International*, 2005, 54: 739 - 743.
- [2] Paetau I, Chen C, Jane J. Biodegradable plastic made from soybean products: II . Effects of cross-linking and cellulose incorporation on mechanical properties and water absorption[J]. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1994, 2(3): 211 - 217.
- [3] Vaz C M, van Doeveren P F N M, Yilmaz G, *et al.* Processing and characterization of biodegradable soy plastics: Effects of crosslinking with glyoxal and thermal treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97: 604 - 610.
- [4] Parka S K, Bae D H, Rhee K C. Soy protein biopolymers cross-linked with glutaraldehyde[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2000, 77(8): 879 - 884.
- [5] Swain S N, Rao K K, Nayak P L. Biodegradable polymers: III . Spectral, thermal, mechanical, and morphological properties of cross-linked furfural-soy protein concentrate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93: 2590 - 2596.
- [6] Chen Y, Zhang L, Du L. Structure and properties of composites compression-molded from polyurethane prepolymer and various soy products[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(26): 6786 - 6794.
- [7] 马晓录, 成国祥, 唐二军. 聚羟基丁酸酯与大豆蛋白质的共聚改性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(5): 36 - 39.
- [8] 贺宏彬, 王晓光, 宋阳, 等. 醋酸乙烯酯-大豆蛋白接枝共聚乳液胶黏剂的研制[J]. *化学与黏合*, 2007, 29(2): 146 - 150.
- [9] Yang C, Song X, Sun C, *et al.* Graft copolymerization of soybean protein isolate and methacrylic acid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102: 4023 - 4029.
- [10] 奚冬雷, 杨成, 刘晓亚, 等. 大豆蛋白接枝苯乙烯的合成及膜性能[J]. *化学研究与应用*, 2005, 17(4): 523 - 524.
- [11] Xi D L, Yang C, Liu X Y, *et al.* Graft polymerization of styrene on soy protein isolate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98: 1457 - 1461.
- [12] Wang Y, Sun X S, Wang D. Performance of soy protein adhesive enhanced by esterification[J]. *Transactions of the ASABE*, 2006, 49(3): 713 - 719.
- [13] Brauer S, Meister F, Gottlob R, *et al.* Preparation and thermoplastic processing of modified plant proteins[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, 292: 176 - 183.
- [14] Zhang J, Lee T C, Ho C. Thermal deamidation of proteins in a restricted water environment [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1993, 41: 1840 - 1843.
- [15] Zhang J, Lee T C, Ho C. Comparative study on kinetics of nonenzymatic deamidation of soy protein and egg white lysozyme[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1993, 41: 2286 - 2290.
- [16] 吴向明, 雕鸿荪, 沈蓓英. 大豆蛋白去酰胺改性研究[J]. *中国油脂*, 1996, 21(5): 13 - 16.
- [17] Zhang K, Li Y, Ren Y. Research on the phosphorylation of soy protein isolate with sodium tripoly phosphate[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 79: 1233 - 1237.
- [18] 张坤生, 李阳阳, 任云霞, 等. 聚磷酸钠对大豆分离蛋白的修饰研究[J]. *中国食品学报*, 2006, 6(1): 133 - 137.
- [19] 田少君, 李小阳, 曾艳菊, 等. 大豆分离蛋白的磷酸化改性[J]. *中国粮油学报*, 2003, 18(2): 46 - 49.
- [20] 栾建美, 黄卫宁, 邹奇波. 基于尿素和 STP 控制修饰的大豆分离蛋白胶黏特性的研究[J]. *中国油脂*, 2006, 31(4): 24 - 28.
- [21] 赵剑飞. 大豆分离蛋白与糖基化分离蛋白乳化性的研究[J]. *食品工业科技*, 2005(12): 76 - 78.
- [22] Flieger M, Kantorova M, Prell A, *et al.* Biodegradable plastics from renewable sources[J]. *Folia Microbiologica*, 2003, 48(1): 27 - 44. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 **中国粉体工业信息网** www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010 - 62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室