

# 大豆蛋白/谷朊粉复合材料的结构和性能

邹文中<sup>1,2</sup>, 温其标<sup>3</sup>, 杨晓泉<sup>3</sup>, 温静娴<sup>4</sup>, 潘志民<sup>5</sup>, 张小芳<sup>1,2</sup>, 邹艾一<sup>6</sup>

(1. 北海职业学院海洋食品研发中心, 广西北海 536000) (2. 贺州学院化学与生物工程学院, 广西贺州 542800) (3. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (4. 广西大学材料科学与工程学院, 广西南宁 530004) (5. 鹤山市东古调味食品有限公司, 广东鹤山 529738) (6. 暨南大学化学系, 广东广州 510640)

**摘要:** 通过模压成型方法制备了一系列大豆蛋白 (SP)/谷朊粉 (WGP) 复合材料, 并研究了复合材料的动态力学性能、热稳定性、力学性能、吸水性能、微观结构和形态。结果表明: 红外光谱显示复合材料中大豆蛋白与谷朊粉之间发生氢键作用; 扫描电镜和动态力学分析证实, 当谷朊粉含量低于 28% 时, 大豆蛋白/谷朊粉复合材料的组织结构均匀, 未出现新的损耗峰, 表明谷朊粉与大豆蛋白发生共塑化、形成均相体系, 且相容性良好; 当谷朊粉含量为 3.5% 时, 复合材料的热稳定性提高, 并且材料的拉伸强度、断裂伸长率和断裂能分别比非复合材料增大 0.33 MPa、31.21% 和 0.37 kJ/m<sup>2</sup>, 表明复合材料的强度、延伸性、韧性改善; 复合材料的 2 h 吸水率和 24 h 吸水率均减小, 表明谷朊粉的加入显著提高了该材料的抗水性。

**关键词:** 大豆蛋白; 谷朊粉; 复合材料; 模压成型

文章编号: 1673-9078(2014)3-7-12

## Structure and Properties of Soy Protein/Wheat Gluten Power Composites

ZOU Wen-zhong<sup>1,2</sup>, WEN Qi-biao<sup>3</sup>, YANG Xiao-quan<sup>3</sup>, WEN Jing-xian<sup>4</sup>, PAN Zhi-min<sup>5</sup>, ZHANG Xiao-fang<sup>1,2</sup>, ZOU Ai-yi<sup>6</sup>

(1. Marine Food Research and Development Center, Beihai 536000, China) (2. College of Chemical and Biological Engineering, Hezhou University, Hezhou 542800, China) (3. College of Light Industrial and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China) (4. College of Materials Science and Engineering, GuangXi University, Nanning 530004, China) (5. Heshan Donggu Flavoring Food Ltd., Co, Heshan 529738, China) (6. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** Soy protein (SP)/wheat gluten power (WGP) composites were prepared via thermo-press-mixing technology, and dynamic mechanical properties, thermal stability, mechanical properties, water absorption, structure and morphology of the composites were investigated. The results showed that hydrogen bonds were formed between soy protein and wheat gluten in SP/WGP composites. Scanning electron microscopy and dynamic mechanical thermal analysis revealed that SP/WGP composites exhibited homogeneous structure, and no new peak appeared, indicating good compatibility and plasticization occurred between soy protein and wheat gluten. When the content of wheat gluten was 3.5%, thermal stability of SP/WGP composites was improved. The tensile strength, elongation at break, and fracture energy of the composites increased by 0.33 MPa, 31.21% and 0.37 kJ/m<sup>2</sup>, respectively, when compared with non-composite material. Water absorption of SP/WGP composites decreased, which suggested that water resistance of the composites was improved.

**Key words:** soy protein; wheat gluten power; composites; thermo-press-mixing

大豆蛋白是从大豆榨油后所得豆粕中提取出来的各种蛋白质的总称。而大豆蛋白塑料则是以大豆蛋白(大豆分离蛋白、大豆浓缩蛋白或大豆蛋白粉)

收稿日期: 2013-12-30

基金项目: 广西自然科学基金项目(桂科自 0991268)

作者简介: 邹文中(1977-), 男, 博士, 副教授, 食品科学和生物降解高分子

为原料, 通过对该原料进行一系列的改性处理后, 用模压、注塑、挤出或压延<sup>[1]</sup>等方法制备而成的生物降解塑料。大豆蛋白塑料在包装材料、农业缓释系统、文体用品、野外用品等领域中具有潜在的应用前景。

目前关于大豆蛋白塑料的研究一般是为了改善其高脆性<sup>[2]</sup>和抗水性差<sup>[3]</sup>的缺陷。通过多元醇<sup>[4]</sup>、酰

胺<sup>[5]</sup>、甘油<sup>[6]</sup>和酰胺复合物<sup>[7]</sup>对大豆蛋白进行的增塑,以及采用脲<sup>[8]</sup>、硫脲<sup>[9]</sup>和十二烷基硫酸钠(SDS)<sup>[9]</sup>对大豆蛋白进行的变性,可以使大豆蛋白塑料的脆性和抗水性得到改善,然而以上改性方法会使材料的拉伸强度下降。采用改性木质素、聚酯和多聚磷酸盐等高分子与大豆蛋白共混制成复合材料,可以使材料的拉伸强度、韧性和抗水性均得到改善。因此,共混模压加工是用于制备大豆蛋白塑料的一种非常有效的改性方法。

谷朊粉,也称为小麦面筋蛋白,是以小麦面粉为原料经面糊法、马丁法等方法提取或以整粒小麦为原料经湿法研磨而成的一种淡黄色粉状蛋白质,其中麦醇溶蛋白(麦胶蛋白)含量为40~50%,麦谷蛋白含量为30~40%,总蛋白质含量为80%左右。该材料具有较强的疏水性、成膜性、生物降解性,且可再生,产量高,价格低,因此可以将其共混<sup>[10]</sup>制备生物降解高分子复合材料。但目前国内外文献中对大豆蛋白与其他蛋白质共混改性的研究很少,尤其是对大豆蛋白与谷朊粉共混模压改性制备复合材料的深入研究鲜有报道。本文中选用谷朊粉对大豆蛋白进行共混模压改性,制备大豆蛋白/谷朊粉复合材料,并利用红外光谱分析复合材料分子间相互作用,通过扫描电镜分析复合材料的形貌,借助动态力学热分析仪、热重分析仪和万能材料试验机探讨复合材料的热性能、力学性能和吸水性能,为进一步改善该材料的高脆性和抗水性、开发新型蛋白质/蛋白质复合材料打下理论基础。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

大豆分离蛋白(蛋白质含量>90%),安阳市得天力食品公司;甘油(分析纯),广州丹旺贸易有限公司;谷朊粉,南宁市越前食品添加剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

Tensor27型傅里叶变换红外光谱仪,德国LEO公司;KK20V01B0W型冰箱,西门子有限公司;QLB-25D/Q型平板硫化机,无锡第一橡塑机械设备有限公司;FA2204型电子天平,常州天之平仪器设备有限公司;5566型万能材料试验机,英斯特朗公司;HY-12型红外压片机,天津天光光学仪器有限公司;NEXUS670型热重分析仪,德国LEO公司;DGH-101-OBS型电热鼓风干燥箱,上海新诺仪器厂;DMA-242C型动态力学热分析仪,NETZSCH

公司;LEO-1530VP型扫描电镜,德国LEO公司。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 大豆蛋白复合材料的制备

按表1所示比例准确称取一定量的大豆蛋白(SP)、谷朊粉(WGP)和甘油。将大豆蛋白和谷朊粉放入研钵中混合15 min,然后添加一定量的甘油(丙三醇),研磨35 min。所得试样经装袋、密封后在冰箱中(4℃)静置48 h,最后采用模压成型方法(6 min,140℃,20 MPa)将其制备成SP/WGP复合材料。

表1 大豆蛋白/谷朊粉复合材料的组成

Table 1 Composition of SP/WGP composites

样品	SP/%	WGP/%	甘油/%
SP0	70.0	0	30.0
SGP3.5	66.5	3.5	30.0
SGP7	63.0	7.0	30.0
SGP14	56.0	14.0	30.0
SGP21	49.0	21.0	30.0
SGP28	42.0	28.0	30.0
GP0	0	70.0	30.0

### 1.3.2 红外光谱(FT-IR)分析

用不锈钢刀片将SP/WGP复合材料削成碎屑,然后用溴化钾压片处理,并放入红外光谱仪中进行红外光谱分析。

### 1.3.3 扫描电镜(SEM)观察

将SP/WGP复合材料用液氮冻结后脆断、喷金,然后利用扫描电镜观察复合材料的断面形貌。

### 1.3.4 动态力学分析(DMTA)

在动态力学热分析仪上对SP/WGP复合材料进行动态力学分析。选用拉伸模式,升温速率5℃/min,测试温度-100℃~140℃,氮气保护。

### 1.3.5 热失重(TGA)测试

利用热重分析仪对SP/WGP复合材料进行TGA测试。试样从25℃升至600℃,升温速率为10℃/min。

### 1.3.6 力学性能测试

按照ASTM D638-91(1993)对SP/WGP复合材料进行测试。

### 1.3.7 吸水性能测定

按照ASTM D570-1981对SP/WGP复合材料进行吸水性能测定,并计算出复合材料的24 h和2 h吸水率。

### 1.3.8 数据处理分析

试验重复3次,试验结果采用Original 8.0作图

和进行统计分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SP/WGP 复合材料的红外光谱

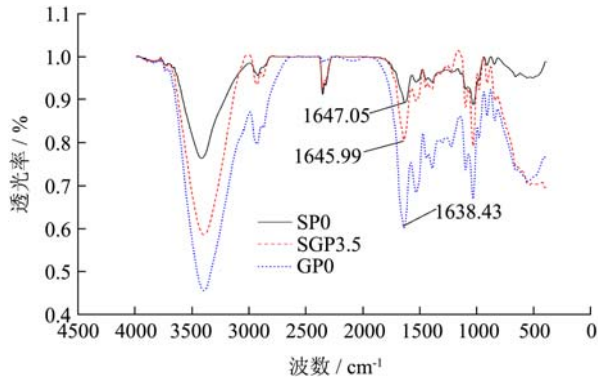


图1 SP0、SGP3.5和GP0的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of SP0、SGP3.5和GP0

图1为SP0、SGP3.5和GP0的红外光谱。由图1可见，1647.05 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为SP0中大豆蛋白的酰胺I峰，1638.43 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为GP0中小麦蛋白的酰胺I峰，1645.99 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为SGP3.5中蛋白质的酰胺I峰。蛋白质的酰胺I峰归因于C=O的伸缩振动，其振动频率取决于C=O和H-N之间的氢键性质。从图1可以看出，共混模压后大豆蛋白的酰胺I峰与SP0的酰胺I峰相比向低波数偏移，表明复合材料中谷朊粉与大豆蛋白发生较强的氢键作用；而与GP0的酰胺I峰相比向高波数偏移，表明谷朊粉分子之间的氢键作用被破坏。谷朊粉富含脯氨酸、谷氨酰胺等疏水性氨基酸，其蛋白质之间形成的氢键主要为分子内氢键。在甘油增塑及热压条件下，SP/WGP复合材料中大豆蛋白和谷朊粉原来的有序结构被破坏，发生共塑化，并且谷朊粉粒子均匀地分散于大豆蛋白基体中，从而一方面使大豆蛋白中的羟基、氨基、羰基等基团与谷朊粉的氨基、羰基等基团之间发生较强的氢键作用，另一方面使谷朊粉之间的分子内氢键被破坏。

### 2.2 SP/WGP 复合材料的 SEM

SP0、SP/WGP复合材料的SEM照片见图2。SP0(图2a)的断面平整，大豆蛋白原有的颗粒状形态消失，组织结构均匀，没有裂纹。与SP0相似，SGP3.5(图2b)、SGP7(图2c)的断面比较平整、均一，没有裂纹，这说明在高温高压条件下，大豆蛋白和谷朊粉颗粒的结构被破坏，发生共塑化，并且通过大豆蛋白与谷朊粉分子之间的氢键作用，复合材料中形成了均匀的组织结构，从而使体系中大

豆蛋白和谷朊粉相容性良好，形成均相体系，未发生相分离。而SGP28(图2d)的断面虽然比较平整、均匀，但是可以观察到有凹点存在，这是谷朊粉蛋白颗粒掉下来后留下的空隙，此结果表明当谷朊粉含量过多时复合材料中大豆蛋白与谷朊粉未能完全塑化、界面结合较差，存在一定程度的相分离。

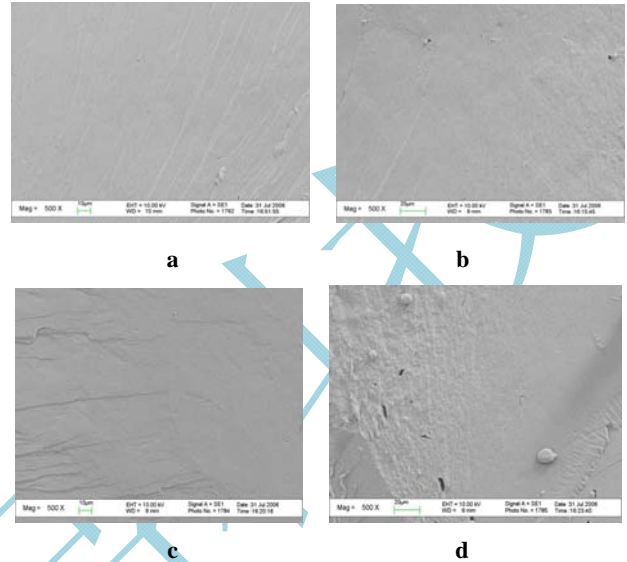


图2 SP/WGP复合材料的SEM照片

Fig. 2 SEM photographs of SP/WGP composites

注：a. SP0、b. SGP3.5、c. SGP7、d. SGP28。

### 2.3 SP/WGP 复合材料的 DMTA

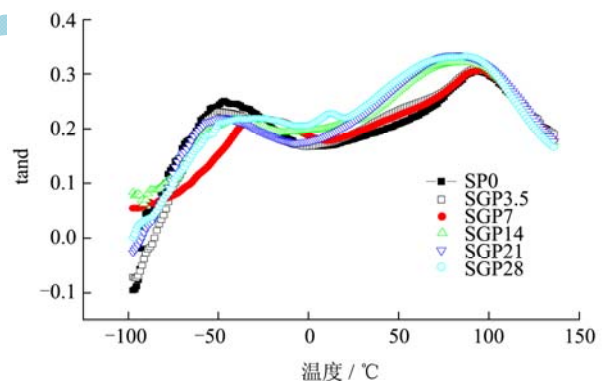


图3 SP/WGP复合材料的DMTA图

Fig.3 DMTA of SP/WGP composites

表2 SP/WGP复合材料的玻璃化温度

Table 2 Tg of SP/WGP composites

样品	Tg <sub>1</sub> /°C	Tg <sub>2</sub> /°C	Tg <sub>3</sub> /°C	(Tg <sub>1</sub> -Tg <sub>2</sub> )/°C
SP0	93.90	-	-47.60	-
SGP3.5	91.81	-	-48.81	-
SGP7	95.32	-	-23.83	-
SGP14	82.11	-	-42.02	-
SGP21	80.81	-	-48.84	-
SGP28	86.40	11.90	-29.40	74.50



注:  $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 、 $T_{g3}$  分别表示 SP 的玻璃化温度, WGP 的玻璃化温度, SP 的次级转变温度。

SP/WGP 复合材料的 DMTA 图和玻璃化温度见图 3 和表 2。SP0 的 DMTA 曲线上存在两个力学损耗峰, 其中高温损耗峰所对应的温度为塑料中大豆蛋白的玻璃化温度 ( $93.90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 低温损耗峰所对应的温度为塑料中大豆蛋白的次级转变温度 ( $-47.60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。SGP3.5~SGP21 复合材料的 DMTA 曲线上也存在两个损耗峰, 没有出现与谷朊粉对应的新损耗峰, 这表明复合材料中谷朊粉与大豆蛋白塑化完全, 具有良好的相容性。此结果与 2.2 节复合材料的断面形貌分析结果相一致。除谷氨酸、脯氨酸、组氨酸、精氨酸、赖氨酸和天冬氨酸外, 谷朊粉和大豆蛋白中其他氨基酸的组成相同且含量差别不大, 说明两种蛋白具有一定的相容性。另一方面, 谷朊粉含有具有弹性的麦谷蛋白和具有延伸性的麦醇溶蛋白, 这两种蛋白使 SP/WGP 复合材料中谷朊粉粒子与大豆蛋白基体间的界面作用力得到改善, 促使谷朊粉粒子均匀地分散在大豆蛋白基体中, 并形成均匀的网络结构, 从而使复合材料中谷朊粉和大豆蛋白之间的相容性增大。同时, 在高温高压下大豆蛋白和谷朊粉发生共塑化。此外, 由表 2 可见, 除 SGP7 外, SGP3.5、SGP14 和 SGP21 的  $T_{g1}$  均低于 SP0, 这表明加入谷朊粉后大豆蛋白链段的柔性增加。这是因为谷朊粉的加入破坏了大豆蛋白之间的氢键作用, 增大了体系的自由体积, 同时由于谷朊粉具有高粘弹性, 谷朊粉的增加也会使大豆蛋白链段的柔性增加。

然而, SGP28 复合材料的 DMTA 谱图中不仅存在一个高温损耗峰和一个低温损耗峰, 还出现一个新的损耗峰, 该损耗峰存在于  $11.90\text{ }^{\circ}\text{C}$  处, 损耗峰对应的温度是谷朊粉的玻璃化温度, 这说明在此复合材料中大豆蛋白与谷朊粉塑化不完全, 发生相分离。此结果与 2.2 节复合材料断面形貌的分析结果相一致。谷朊粉中的麦谷蛋白富含谷氨酰胺和半胱氨酸, 麦醇溶蛋白富含谷氨酰胺和脯氨酸, 因此谷朊粉的疏水性高于大豆蛋白。当谷朊粉含量增加到一定程度后, 由于谷朊粉与大豆蛋白之间的疏水性差别较大, 二者在复合材料中存在一定的相分离, 从而塑化不完全。此外, 由表 2 可知, SGP28 的  $T_{g1}$  低于 SP0, 表明共混后大豆蛋白链段的柔性也增加。

### 2.4 SP/WGP 复合材料的 TGA

SP0 和 SP/WGP 复合材料的 TG 和 DTG 曲线如

图 4 所示。由图 4a 可知, 在室温到  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间, SP0 的 TG 曲线位于 SP/WGP 复合材料曲线的上方, 表明在此阶段 SP0 降解较慢, 其热稳定性高于 SP/WGP 复合材料。这是由于谷朊粉的疏水性高于大豆蛋白, 因此含有羟基的水和甘油更容易从复合材料中挥发。在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间, SP0 的 TG 曲线位于 SP/WGP 复合材料曲线的下方, 表明在此阶段 SP/WGP 复合材料的热稳定性高于 SP0。这是因为在甘油的增塑作用下, 谷朊粉与大豆蛋白、甘油之间发生氢键作用和共塑化而形成的均匀网络结构, 使 SP/WGP 复合材料的热稳定性提高。当温度高于  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, SP0 的热稳定性高于 SP/WGP 复合材料。在温度较高时, 谷朊粉与大豆蛋白分子之间的氢键被破坏, 进而导致复合材料的网络结构被破坏, 从而使复合材料的高温热稳定性下降。

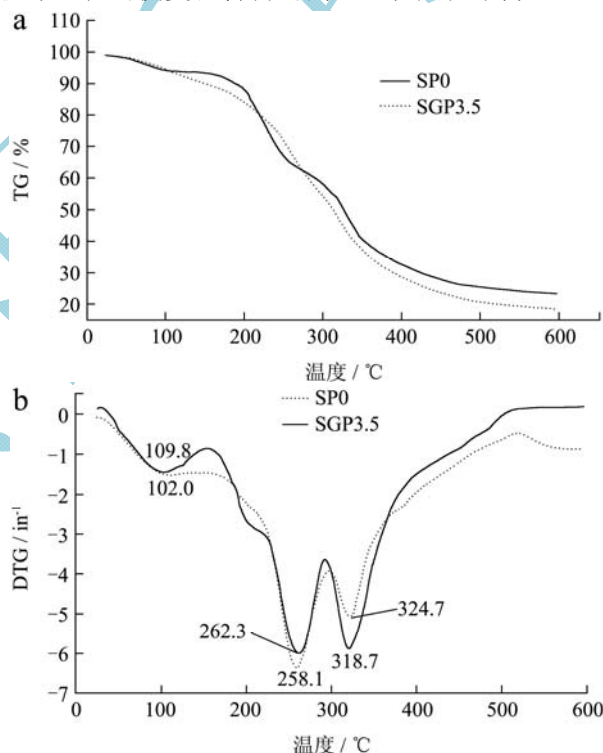


图 4 SP/WGP 复合材料的 TG 和 DTG 图

Fig.4 TG and DTG of SP/WGP composites

注: a: SP0、SGP3.5 的 TG 曲线; b: SP0、SGP3.5 的 DTG 曲线。

从图 4b 可见, SP0 和 SP/WGP 复合材料的热分解过程则分为三个阶段。在第一阶段, SGP3.5 的最大质量损失速率所对应的温度比 SP0 低  $7.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在第三阶段, SGP3.5 的最大质量损失速率所对应的温度比 SP0 低  $16.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而在第二阶段, SGP3.5 的最大质量损失速率所对应的温度比 SP0 高  $4.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 表明复合材料中甘油、谷朊粉和大豆蛋白之间存在较

强的氢键作用,从而使复合材料的热稳定性提高。

## 2.5 SP/WGP 复合材料的力学性能

SP/WGP 复合材料的力学性能见表 3。由表 3 可见 SGP7~SGP28 复合材料的拉伸强度低于 SP0, 但仅比 SP0 低 0.04 MPa~0.75 MPa。这表明谷朊粉的加入会削弱大豆蛋白之间的氢键作用,从而使复合材料拉伸强度有所降低,但由于谷朊粉与大豆蛋白的相容性良好,二者发生共塑化且相互交联,因此复合材料拉伸强度降低程度不大。而 SP/WGP 复合材料的断裂伸长率均高于 SP0,且随谷朊粉含量的增加而减小,这表明复合材料的延伸性得到改善。麦谷蛋白的弹性和麦醇溶蛋白的延伸性使谷朊粉具有高粘弹性,因此谷朊粉的加入使复合材料的延伸性得到改善。但由于复合材料的拉伸强度随谷朊粉含量的增加而降低的幅度高于延伸性增大的幅度,因此其延伸性随谷朊粉含量的增加逐渐减小。

表 3 SP/WGP 复合材料的力学性能

样品	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	弹性模量 /MPa	断裂能 /(kJ/m <sup>2</sup> )
SP0	4.65±0.045	301.75±3.29	5.13±0.11	1.68±0.068
SGP3.5	4.83±0.19	332.96±7.24	4.28±0.16	2.05±0.059
SGP7	4.61±0.17	319.52±12.10	4.17±0.18	1.76±0.031
SGP14	4.46±0.13	318.29±13.59	4.15±0.10	1.82±0.028
SGP21	4.18±0.15	316.09±11.86	3.78±0.091	1.70±0.030
SGP28	3.90±0.091	313.01±10.08	3.34±0.082	1.52±0.017

从表 3 还可见,SGP3.5~SGP21 的断裂能也均高于 SP0,并随谷朊粉含量的增加而降低;而 SGP28 的断裂能低于 SP0。以上结果表明复合材料的韧性得到改善。由于谷朊粉的高粘弹性以及它与大豆蛋白之间的相容性,谷朊粉粒子与大豆蛋白基体所形成的网络结构,会阻止外力的作用并延缓复合材料的断裂,从而使复合材料的韧性得到改善。而当谷朊粉增加至 28%时,由于谷朊粉与大豆蛋白之间共塑化不完全、存在相分离以及复合材料强度下降,复合材料中的网络结构较容易在外力作用下被破坏,因此韧性减小。此外,由于谷朊粉没有大豆蛋白刚硬,复合材料的弹性模量均低于 SP0,并且随谷朊粉含量增加而降低。

值得一提的是,SGP3.5 的拉伸强度、断裂伸长率、断裂能均高于 SP0,且比后者增大 0.33 MPa、31.21%和 0.37 kJ/m<sup>2</sup>,这说明该复合材料的强度、延伸性、韧性均得到改善。这是由于一方面谷朊粉与大豆蛋白一定的相容性,二者在热压时发生塑化,

并通过氢键相互作用和交联,使复合材料具有均匀的网络结构,从而使复合材料强度提高;另一方面由于谷朊粉具有高粘弹性,因此当其添加量较低时该网络结构的形成使复合材料的韧性和延伸性均得到改善。

综上所述,SGP3.5 复合材料的强度、延伸性和韧性均得到改善。SGP3.5~SGP21 复合材料的延伸性和韧性得到改善。

## 2.6 SP/WGP 复合材料的吸水性能

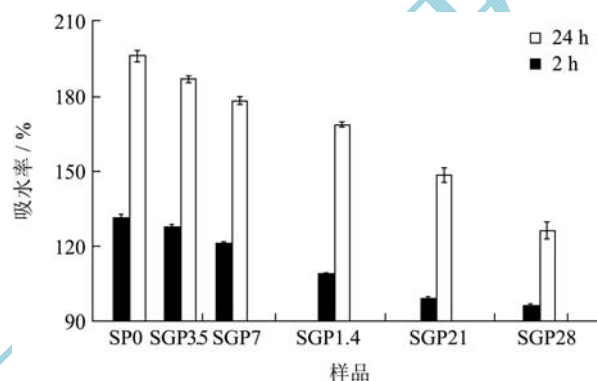


图 5 SP/WGP 复合材料的吸水性能

Fig. 5 Water absorption of SP/WGP composites

SP/WGP 复合材料的吸水性能如图 5 所示。SP/WGP 复合材料的 2 h 吸水率和 24 h 吸水率均低于 SP0,且随谷朊粉含量的增加而减小。其中 2 h 吸水率减小 3.70~35.32%,24 h 吸水率减小 9.14~69.75%。以上结果表明复合材料的抗水性得到改善。谷朊粉中带负电荷和正电荷的氨基酸比大豆蛋白少,并且疏水性氨基酸的含量高于大豆蛋白。在热压条件下,SP/WGP 复合材料中大豆蛋白和谷朊粉原来的有序结构被破坏,发生共塑化,原来裸露的亲水基团被掩埋在塑化结构中,从而使复合材料的吸水率下降、抗水性得到改善。

## 3 结论

3.1 红外光谱显示,大豆蛋白/谷朊粉复合材料中大豆蛋白的酰胺 I 峰向低波数偏移,表明复合材料中谷朊粉与大豆蛋白之间发生较强的氢键作用。

3.2 扫描电镜和动态力学分析结果证实,SGP3.5~SGP21 中形成了均匀的组织结构,且存在两个损耗峰、没有出现与谷朊粉对应的新损耗峰,这说明复合材料中谷朊粉与大豆蛋白发生共塑化、具有良好的相容性;而 SGP28 中存在一定程度的相分离。

3.3 SGP3.5 复合材料在 200 °C 和 280 °C 之间的热稳定性提高;该材料在最大质量损失速率所对应的

温度高于未添加谷朊粉的塑料,表明复合材料中甘油、谷朊粉和大豆蛋白之间存在较强的氢键作用,从而使甘油的分解温度提高。

3.4 SGP3.5~SGP21 的韧性和延伸性得到改善,而 SGP3.5 复合材料的强度、延伸性和韧性均得到改善;谷朊粉的加入,使复合材料的 2 h 吸水率和 24 h 吸水率均降低,从而提高了复合材料的抗水性。

3.5 以上结果说明按一定比例的大豆蛋白和谷朊粉混合物在高温(140 ℃)高压(20 MPa)下发生了共塑化过程,形成了均相结构。

### 参考文献

- [1] Tian H f, Wu W Q, GUO G P, et al. Microstructure and properties of glycerol plasticized soy protein plastics containing castor oil [J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 109(3): 496-500
- [2] George H, Leonard LM. protein plastics from soybean products Influence of phenolic resins or phenolic molding compounds on formaldehyde hardened protein material [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1940, 32(7): 1002-1006
- [3] Swain SN, Biswal S M, Nanda P K, et al. Biodegradable soy-based plastics: Opportunities and challenges [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2004, 12(1): 35-42
- [4] Chen F, Zhang J W. Effects of Plasticization and Shear Stress on Phase Structure Development and Properties of Soy Protein Blends [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2010, 2: 3324-3332
- [5] 邹文中,温其标,杨小泉,等.不同甲酰胺含量下大豆蛋白塑料的性能和结构[J].*华南理工大学学报:自然科学版*, 2007, 35(6):101-105
- [6] Tian H F, Xu G Z. Processing and Characterization of Glycerol-Plasticized Soy Protein Plastics Reinforced with Citric Acid-Modified Starch Nanoparticles [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, 19(3): 582-588
- [7] Liu D G, Tian H F, Zhang L N. Influence of different Amides as plasticizer on the properties of soy protein plastics [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(1): 130-137
- [8] 邹文中,温其标,杨晓泉.脲变性大豆蛋白塑料的性能和结构研究[J].*塑料科技*,2013,41(10):77-82
- [9] Nanda, P K, Rao K K, Kar R K, et al. Biodegradable plastics of soy protein isolate modified with thiourea [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 89(3): 935-940
- [10] Zhang X Q, Iko B, My D D, et al. Intermolecular Interactions and Phase Structures of Plasticized Wheat Proteins Materials [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 1661- 1667