

晶须与偶联剂改性大豆蛋白胶黏剂

周 翠, 白绘宇, 刘晓亚

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 选用硅烷偶联剂 KH560 作为改性剂, 对碳酸钙晶须进行表面改性。研究了经 KH560 改性的碳酸钙晶须对大豆分离蛋白(SPI)胶黏剂粘接性能和耐水性的影响, 考察了 KH560 用量和碳酸钙晶须用量对胶黏体系性能的影响。利用万能试验机测试对胶黏剂体系的剪切强度进行了测试, 借助差示扫描量热仪(DSC)对胶黏剂热性能进行了分析。结果表明: 当 KH560 用量为 4% (wt)、碳酸钙晶须用量为 2% (wt)、SPI 含量为 10% (wt) 时体系的粘接性能和耐水性最好, 与未改性 SPI 胶黏剂相比, 干剪切强度提高了 28.88%, 浸泡后剪切强度提高了 71.41%, 湿剪切强度提高了 76.68%; 变性温度与未改性 SPI 胶黏剂相比有所下降。此外, 利用 FTIR 和光学显微镜对体系内部结构进行了表征。

关键词: 大豆分离蛋白 SPI; 硅烷偶联剂 KH560; 碳酸钙晶须; 剪切强度; 耐水性

中图分类号: TQ645.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9841(2009)01-0130-06

Modified SPI Adhesives with Whiskers and Silane Coupling Agent

ZHOU Cui, BAI Hui-yu, Liu Xiao-ya

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: With the shortage of oil resources and worsening environmental pollutions, the development of environment-friendly materials has become the focus of research recently. Soy protein has attracted considerable attention for its adhesive potential, but the disadvantages of soy protein adhesives are relatively low shear strength and water resistance. The objective of this study was to improve on shear strength and water resistance of soy protein by introducing whiskers and silane coupling agent. Soy protein was modified with modifier KH560 and whiskers. Effects of KH560 and whiskers on shear strength and water resistance of SPI adhesives were studied. It was observed that when content of KH560 was 4%, whiskers 2% and SPI 10%, dry shear strength improved by 28.77%, soaked shear strength by 71.41% and wet shear strength by 76.68%, respectively, compared to pure SPI. The thermal properties of pure SPI and SPI/KH560/whisker composites were characterized with differential scanning calorimeter(DSC), and their structures were characterized with FTIR and optical microscope.

Key words: Soy protein isolate; Silane coupling agent KH560; CaCO₃ whiskers; Shear strength; Water resistance

随着全世界不可再生资源的日渐枯竭和人类对环境问题的日益关注, 如何利用大宗农产品等可再生资源生产环保型的绿色化工产品已经引起世界各国工业界的广泛关注。而大豆蛋白来源丰富, 价格低廉, 生物可降解, 而且是可再生资源, 以它为原料制成的大豆蛋白胶黏剂有广阔的市场前景和研究价值, 能够解决合成胶粘剂在生产、运输和使用时会释放苯酚和甲醛而带来的环境问题^[1]。

大豆分离蛋白(Soy Protein Isolate, 简称 SPI)是以大豆为原料经过加工制成的^[2]。用大豆分离蛋

白制成的大豆蛋白胶黏剂有一定的粘接性能, 能够粘接木材, 纸张等。但其粘接强度不高, 耐水性较差, 如何提高大豆蛋白胶黏剂的粘接强度和耐水性是当今研究的重点。Kalapathy 等研究了 NaCl、Na₂SO₄ 和 Na₂SO₃ 改性大豆蛋白的黏度、胶粘强度和耐水性^[3] 以及胰蛋白酶改性的大豆蛋白在木板上的胶粘特性^[4]。Kumar 等研究了含硫化合物 CS₂、硫脲和黄原酸钾等交联改性大豆蛋白的情况^[5]。Het-tiarachchy 等研究了碱改性大豆蛋白胶粘剂^[6]。Zhong 等研究了盐酸胍改性大豆蛋白应用在纤维板

收稿日期: 2008-07-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(NSFC50673038)。

作者简介: 周翠(1985-), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然高分子改性。E-mail: zhoucuidl666@163.com。

通讯作者: 白绘宇, 副教授。Email: bhy.chem@163.com。

上的胶粘性质^[7]。Huang 等研究了采用不同浓度的尿素和盐酸胍对大豆分离蛋白进行改性。还研究了采用十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对大豆蛋白进行改性^[8-9]。Mo 等研究了 NaOH、SDS 和尿素对不同比例 7S 和 11S 混合物的改性,并研究了其在樱桃木上的胶粘强度^[10]。尽管大豆蛋白用作胶黏剂的改性方法很多,但用碳酸钙晶须和硅烷偶联剂改性大豆蛋白胶黏剂的研究还鲜见报道。

碳酸钙晶须是在受控条件下生长而成的针状单晶体,外观为白色粉末,显微镜下观察呈针状单晶体,具有一定的长径比。其直径小,原子结构排列高度有序,因而具有优良的耐高温,耐腐蚀性能,有良好的机械强度,电绝缘性,高强度,高弹性模量,高硬度等特性,可作为塑料、金属、陶瓷等的增强材料^[11]。碳酸钙晶须在很多领域都有广泛的应用,研究在大豆蛋白胶黏剂体系中加入碳酸钙晶须,并与硅烷偶联剂 KH560 共同作用来提高大豆蛋白胶黏剂的粘接强度和耐水性,为大豆蛋白胶黏剂的改性开辟了一条新途径。

用硅烷偶联剂 KH560 对碳酸钙晶须进行表面改性,研究碳酸钙晶须用量和硅烷偶联剂 KH560 用量对 SPI 体系粘接性能和耐水性的影响,探索改性碳酸钙晶须和偶联剂共同改性大豆分离蛋白制备 SPI 胶黏剂的最佳用量。并用万能试验机测试了不同 SPI 胶黏剂体系的干、浸泡后和湿剪切强度。用差示扫描量热仪(DSC)表征了体系的热性能,用 FTIR 表征了碳酸钙晶须的改性效果和胶黏体系的结构变化,并用光学显微镜观察了碳酸钙晶须在体系中的分散情况。

1 材料与方法

1.1 仪器装置

集热式磁力加热搅拌器:DF-101B 型;万能试验机:WDT-10 型;平板硫化机:0.5 型;红外光谱仪(FTIR):2000-104 型;差示扫描量热仪(DSC):DSC822e 型;光学显微镜:DM-BA450;精密数显酸度计;数显电子天平:JA2003;恒温鼓风烘箱:ZK-82A 型。

1.2 原料

硅烷偶联剂 KH560;型号:SCA-403;KH550;型号:SCA-1103;无水乙醇:分析纯 AR;碳酸钙晶须:工业级;大豆分离蛋白:M1600 型;红榉木:市售;水

为去离子水。

1.3 样品制备

1.3.1 碳酸钙晶须的改性 配成 95% 乙醇(EtOH),5% 去离子水(H₂O)的混合溶液,加入冰醋酸(AcOH)调 pH 为 4.5~5.5,边搅拌边加入硅烷偶联剂 KH560 2.0 mL,水解约 5 min 后加入 5.0 g CaCO₃ 晶须继续搅拌一定时间,过滤后干燥待用。

1.3.2 SPI 体系的改性 取 50 mL 去离子水,5.0 g 大豆分离蛋白倒入三口烧瓶中于 50℃ 搅拌 1 h。分别取 2.0 mL 的硅烷偶联剂 KH560 和 KH550 倒入烧瓶中继续搅拌 1 h,放入冰箱中冷藏待用。再取 50 mL 去离子水,5.0 g 大豆分离蛋白倒入三口烧瓶中于 50℃ 搅拌 1 h,分别取 0.5 mL,1.0 mL,2.0 mL,3.0 mL 的硅烷偶联剂 KH560 倒入烧瓶中继续搅拌 1 h,每次都称取同样用量的碳酸钙晶须 0.1 g 加入到胶黏体系中再搅拌约 1 h 得不同偶联剂用量改性的 SPI 胶黏剂;同样方法,固定偶联剂用量为 2.0 mL,改变碳酸钙晶须用量分别为 0.1 g,0.15 g,0.20 g,0.30 g 得不同碳酸钙晶须用量改性的 SPI 胶黏剂。改性后均放冰箱中冷藏待用。

1.4 性能测试与表征

1.4.1 试样制备 红榉木的规格是 50 mm × 20 mm × 3 mm。将木块按如下图 1 进行粘接^[12]。粘接面积是 20 mm × 20 mm,涂胶固含量为 1.0 mg · cm⁻²。将涂好胶的木块于 150℃,1.0MPa 条件下在热压机上热压 10 min。

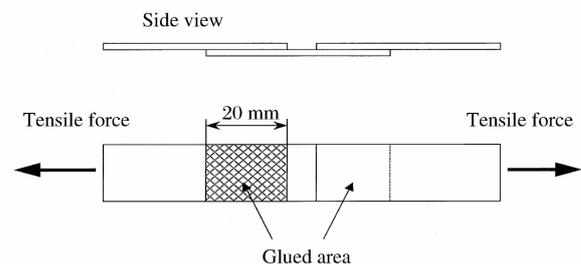


图 1 木块粘接示意图

Fig. 1 Scheme of wood adhesion

1.4.2 剪切强度和耐水性测试 把粘接好的木块于室温条件下平衡 24 h,然后按 Sun 等所用测试方法用万能试验机测试其拉伸剪切强度^[12]。测试木块的干剪切强度,浸泡剪切强度和湿剪切强度,每组做 6 个,取平均值。

1.4.3 红外光谱分析 对硅烷偶联剂,未改性和改性后的碳酸钙晶须以及不同的胶黏剂体系进行 FT-IR 分析。

1.4.4 差示扫描量热分析(DSC 分析) 将不同胶黏体系取少量样品放于表面皿中烘干,然后研磨,对体系进行 DSC 测试,测试体系的热变性温度 T_d 。DSC 温度范围是从 30℃ 到 200℃,加热速率为 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.4.5 光学显微镜观察 对不同的胶黏剂体系进行光学显微镜观察,观察改性碳酸钙晶须的分散情况和胶黏剂体系的内部结构。

2 结果与讨论

2.1 不同用量 KH560 改性的 SPI 胶黏剂体系的力学性能和耐水性

胶黏剂的力学性能用干剪切强度来反映,胶黏剂的耐水性用浸泡后和湿剪切强度来反映。经过测试,由 KH560 改性的 SPI 胶黏剂力学性能和耐水性均比由 KH550 改性的好,所以选用 KH560 作为改性剂。图 2 是碳酸钙晶须含量为 0.1 g 时,硅烷偶联剂 KH560 用量对大豆蛋白胶黏体系的干、浸泡后

和湿剪切强度的影响。由图 2 中可以看出,当 KH560 用量为 2.0 mL 时,胶黏体系的力学性能和耐水性最好,其与纯 SPI 胶黏剂的性能对比见表 1。

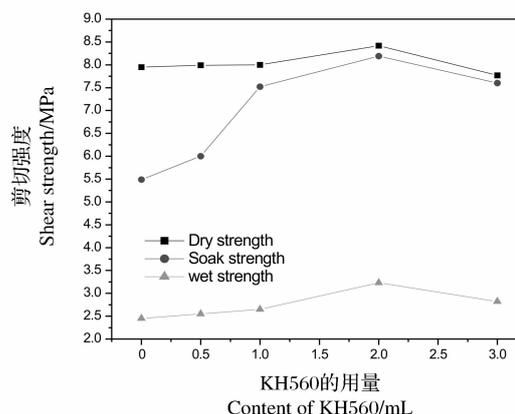


图 2 KH560 用量对大豆蛋白胶黏剂干、浸泡和湿粘接强度的影响

Fig. 2 Effect of content of KH560 on the dry, soak, and wet shear strengths of SPI adhesives

表 1 2.0 mL KH560/0.1 g 碳酸钙晶须/SPI 体系与纯 SPI 体系性能对比

Table 1 Comparison on properties between 2.0mL KH560/0.1 g CaCO_3 Whiskers /SPI adhesives and pure SPI adhesive

试样 Sample	干剪切强度 Dry cut intension /MPa	提高率 Increase rate /%	浸泡剪切强度 Marinate cut intension /MPa	提高率 Increase rate /%	湿剪切强度 Wet cut intension /MPa	提高率 Increase rate /%
2.0 mL KH560/0.1 g CaCO_3 晶须/SPI 体系 Whiskers/SPI adhesives	8.42	28.77	8.19	71.41	3.23	76.68
纯 SPI 体系 Pure SPI adhesive	6.54		4.78		1.83	

从表 1 可以看出纯 SPI 胶黏剂的力学性能和耐水性都不好。从图 2 可知随着体系中加入的 KH560 用量的增加,胶黏剂体系的力学性能和耐水性呈现先增加后降低的趋势。当体系中只添加 0.1 g 碳酸钙晶须时,干剪切强度、浸泡后剪切强度和湿剪切强度与未改性 SPI 胶黏剂相比,分别提高了 21.57%, 14.89%, 33.97%;这可能是因为添加的碳酸钙晶须是一种长径比为 20 左右的长棒状结构,而且经 KH560 处理后加入到 SPI 体系中起到一定的增强作用,偶联剂把无机物质碳酸钙晶须和有机物质大豆蛋白体系通过硅氧键连接起来形成一种交联网络结构,从而使 SPI 各方面性能有所提高。当 KH560 用量达到 2.0 mL 时,体系的力学性能和耐水性均达到最好,干剪切强度、浸泡后剪切强度和湿剪切强度与未改性 SPI 胶黏剂相比,分别提高了 28.77%, 71.41%, 76.68%,原因可能是 KH560 的加入增加了

体系的交联程度,使 SPI 和碳酸钙晶须结合得更加紧密,从而使体系的力学性能和耐水性提高;但是继续增加 KH560 的用量,体系的性能会有所降低,这可能是由于当 KH560 用量过多时,由于 KH560 是一种小分子物质,在 SPI 体系中起到一定的增塑作用,反而使体系的力学性能和耐水性降低。碳酸钙晶须和 KH560 与大豆蛋白体系的作用机理如图 3。

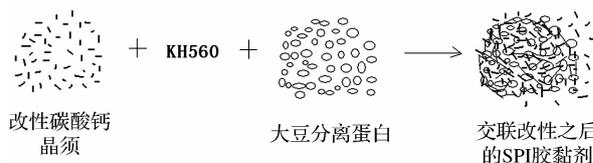


图 3 改性碳酸钙晶须和 KH560 改性大豆蛋白胶黏剂作用示意图

Fig. 3 Work scheme of CaCO_3 Whiskers modified and KH560 on SPI adhesives

2.2 不同用量碳酸钙晶须改性的 SPI 胶黏剂体系的力学性能和耐水性

经以上分析可知 SPI 胶黏体系中 KH560 用量为 2.0 mL 时体系的力学性能和耐水性最好。图 4 是 KH560 用量为 2.0 mL, 碳酸钙晶须用量对大豆蛋白胶黏剂的干、浸泡和湿剪切强度的影响。随着碳酸钙晶须用量的增加, 胶黏体系的力学性能和耐水性呈现一个先增加后下降的趋势。当 KH560 用量固定为 2.0 mL, 碳酸钙晶须加入量为 0.1 g 时 SPI 胶黏体系的力学性能和耐水性最好。随着碳酸钙晶须加入量的增加, 体系的各方面性能反而降低。这可能是因为当碳酸钙晶须含量适量时 KH560 把碳酸钙晶须和 SPI 由硅氧键连接起来, 通过钙桥连接成网络结构, 提高了胶黏体系的力学性能和耐水性。但当碳酸钙晶须用量过多时, 过量的碳酸钙晶须游离于体系中, 对体系的结构起到破坏作用, 从而影响了 SPI 胶黏体系的性能。

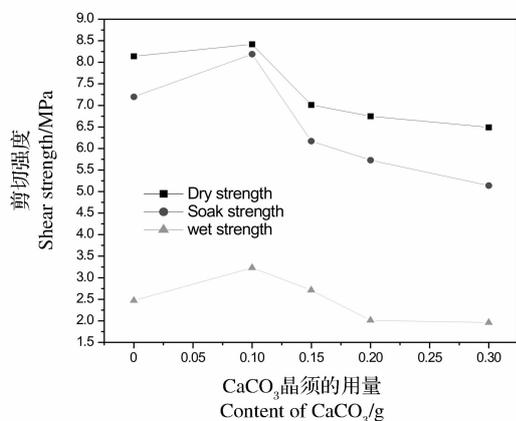


图 4 碳酸钙晶须用量对大豆蛋白胶黏剂的干、浸泡和湿粘接强度的影响

Fig. 4 Effect of content of CaCO₃ whiskers on dry, soak, and wet shear strengths of SPI adhesive

2.3 表面改性的碳酸钙晶须的红外光谱分析

从图 5 看出, 800 ~ 750 cm⁻¹ 处是 Si-C 的伸缩振动吸收带, Si-O-烷基在 1 200 ~ 1 000 cm⁻¹ 之间出现强吸收带, 在 1 088.0 cm⁻¹ 出现强吸收, 在 1 194.7 cm⁻¹ 出现弱吸收, 大约从 1 500 ~ 1 250 cm⁻¹ 为乙基的各种振动吸收, 其中 2 943.0 cm⁻¹ 和 2 841.4 cm⁻¹ 处较强的吸收是亚甲基的伸缩振动吸收峰。从图 6 看出, 碳酸钙晶须在波长 2 921 cm⁻¹ 左右也有吸收峰(α), 在 1 500 cm⁻¹ 左右有很强的 C=O 双键吸收峰(β), 经红外光谱分析仪自带的分析软件对这两处的吸收峰积分而得吸收峰的面积

(这样做是为了消除仪器和样品用量对测定结果的影响), 计算这两处吸收峰面积的比值(A_α/A_β), 计算发现比值 A_α/A_β 增大。这可能是因为一方面经 KH560 处理后, KH560 吸附或链接到碳酸钙晶须的表面, 使吸收峰(α)强度有所增强, 另一方面由于偶联剂包裹或链接到晶须表面导致 C=O 双键吸收峰(β)强度减弱, 从而使改性后积分面积比值 A_α/A_β 增大。由此可见, 硅烷偶联剂与碳酸钙晶须有一定的相互作用。

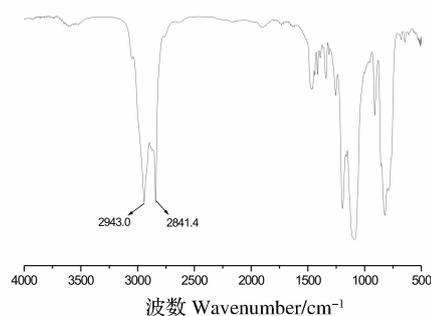


图 5 KH560 的红外光谱
Fig. 5 FTIR spectrum of KH560

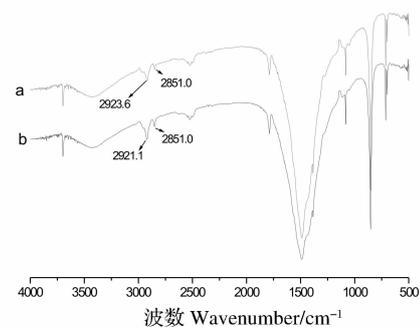


图 6 未改性(a)和改性碳酸钙晶须(b)的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectrums of unmodified (a) and modified CaCO₃ Whiskers (b)

2.4 KH-SPI 和 WKH-SPI 胶黏剂体系的红外光谱分析

在此, 定义 KH-SPI 为 SPI + KH560 胶黏体系, WKH-SPI 为 SPI + KH560 + 改性碳酸钙晶须胶黏体系。从图 7 看出, 经对比分析可以看出 WKH-SPI 胶黏体系在波长 3 421 cm⁻¹ 处羟基的吸收峰强度有所减弱。这是因为在 KH-SPI 体系中, 硅烷偶联剂 KH560 上烷氧基团水解成羟基, 所以在 3 421 cm⁻¹ 处会有较强的羟基吸收峰。当体系中加入碳酸钙晶须后, KH560 水解后形成的羟基与碳酸钙表面的羟基发生缩合反应, 消耗了一部分羟基从而使羟基的

吸收峰强度有所减弱。在 1670 cm^{-1} 附近的吸收属于酰胺 I 带,来自于蛋白质中酰胺键的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收;在 1530 cm^{-1} 附近的吸收归属于特征的酰胺 II 带,来自于 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动^[13],对比以下红外光谱图可以看出 WKH-SPI 体系中 1670 cm^{-1} 处和 1540 cm^{-1} 处的吸收峰强度有所变化,可能是由于加入的碳酸钙晶须嵌入到 SPI 体系中,对多肽链的酰胺键有一定的影响。由此说明碳酸钙晶须可能与体系发生了化学键合作用,在体系中起到一定的增强作用。

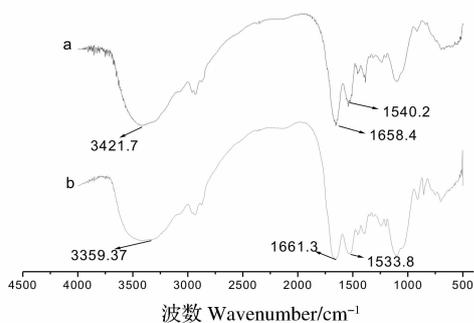


图 7 KH-SPI 体系(a)和 WKH-SPI 体系(b)的红外光谱图

Fig. 7 FTIR spectrums of KH-SPI(a) and WKH-SPI(b)

2.5 不同用量 KH560 改性的 SPI 胶黏剂体系的 DSC 分析

蛋白质的内部结构不同,其热变性温度就会有所不同。不同用量 KH560 改性的 SPI 胶黏剂体系的 DSC 分析如图 8 所示,随着 KH560 用量的增加, SPI 胶黏剂体系的热变性温度降低,纯 SPI 体系的热变性温度为 130.4°C ,当 KH560 用量达到 3.0 mL 时,其热变性温度降低为 110.6°C 。这可能是因为 KH560 是一种小分子物质,在大豆蛋白体系中起到一定的增塑作用。

2.6 不同用量碳酸钙晶须改性的 SPI 胶黏剂体系的 DSC 分析

不同用量碳酸钙晶须改性的 SPI 胶黏剂体系的 DSC 分析如图 9 所示,随着碳酸钙晶须用量的增加, SPI 胶黏剂体系的热变性温度升高。这可能是因为碳酸钙晶须是一种刚性的棒状结构,通过 KH560 的连接作用在 SPI 体系中形成“钙桥”,增强了体系的热稳定性。

2.7 SPI 胶黏剂体系的光学显微镜观察

碳酸钙晶须在胶黏剂体系中的分散状态可以用光学显微镜来进行观察,如图 10 和图 11 所示。

从图 10 可以看出,碳酸钙晶须在 SPI 体系中能

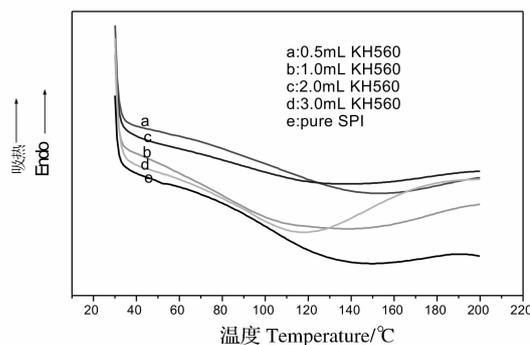


图 8 不同 KH560 用量的大豆蛋白胶黏剂体系的 DSC 分析

Fig. 8 DSC analysis of SPI adhesives with different contents of KH560

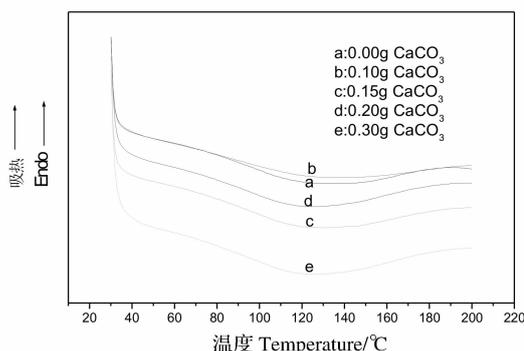


图 9 不同碳酸钙晶须用量的大豆蛋白胶黏剂体系的 DSC 分析

Fig. 9 DSC analysis of SPI adhesives with different contents of CaCO_3 Whiskers

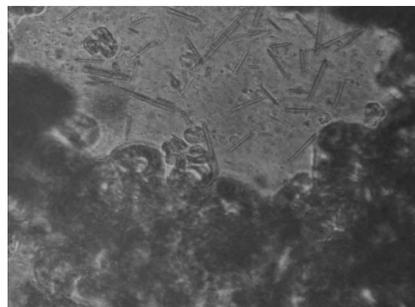


图 10 SPI 体系中游离的碳酸钙晶须

Fig. 10 Dissociative CaCO_3 Whiskers in SPI adhesives

够较好的分散,而且碳酸钙晶须在 SPI 体系中有部分处于游离状态,说明加入到 SPI 胶黏体系中的碳酸钙晶须的含量不宜太多,有一个最佳用量。从图 11 可以看出,碳酸钙晶须有部分嵌入 SPI 体系中的。这与上面分析的碳酸钙晶须和 KH560 与大豆蛋白体系的作用机理示意图也是吻合的,说明碳酸

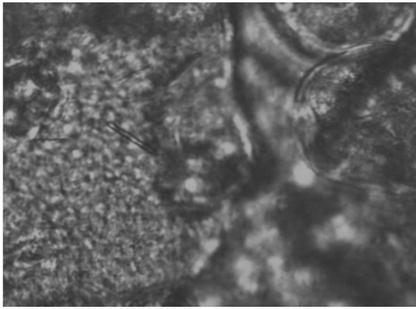


图 11 嵌入 SPI 体系中的碳酸钙晶须

Fig. 11 CaCO₃ Whiskers into SPI adhesives

钙晶须和大豆蛋白胶黏剂体系之间存在一定的相互作用,从而使得 SPI 胶黏剂体系的力学性能和耐水性有一定程度的提高。

3 结论

3.1 表面改性的碳酸钙晶须红外光谱分析表明,经硅烷偶联剂 KH560 改性后,偶联剂吸附或链接到了碳酸钙晶须的表面。

3.2 KH- SPI 和 WKH- SPI 胶黏剂体系的红外光谱分析表明, KH560 上烷氧基团水解成羟基,当 SPI 体系中加入碳酸钙晶须后, KH560 水解后形成的羟基与碳酸钙表面的羟基发生缩合反应,而且部分碳酸钙晶须嵌入体系中对多肽链的酰胺键有一定的影响。由此说明碳酸钙晶须可能与体系发生了化学键合作用,在体系中起到一定的增强作用。

3.3 KH560 和碳酸钙晶须改性大豆蛋白胶黏剂的最佳用量是 KH560 为 2.0 mL,碳酸钙晶须为 0.1 g,其干、浸泡和湿剪切强度与纯大豆蛋白胶黏剂相比分别提高了 28.77% ,71.41% ,76.68% 。

3.4 DSC 分析表明,当碳酸钙晶须用量为 0.1 g,随着 KH560 用量的增加, SPI 胶黏剂体系的热变性温度降低;当 KH560 用量为 2.0 mL,随着碳酸钙晶须用量的增加, SPI 胶黏剂体系的热变性温度提高。

3.5 光学显微镜观察发现,碳酸钙晶须在 SPI 胶黏剂体系中分散良好,部分嵌入大豆蛋白内部结构中,说明与 SPI 有一定的相互作用。

参考文献

[1] 张军涛,杨晓泉,黄立新. 改性大豆蛋白胶黏剂的研究进展

- [J]. 粘接,2004,25(4):31-37. (Zhang J T, Yang X Q, Huang L X. Progress of studies on modified soybean protein adhesives[J]. Adhesive,2004,25(4):31-37.)
- [2] 赵科,郝许峰,刘大壮. 大豆分离蛋白复合胶黏剂研制[J]. 郑州工业大学学报,2000,21(1):15-18. (Zhao K, Hao X F, Liu D Z. Study on the composite adhesion of soy protein isolate[J]. Journal of Zhengzhou University of Technology,2000,21(1):15-18.)
- [3] Kalapathy U, Hettiarachchy N S, Myers D, et al. Alkalimodified soy proteins: effect of salts and disulfide bond cleavage on adhesion and viscosity[J]. Journal of American Oil Chemistry Society,1996,73:1063-1066.
- [4] Kalapathy U, Hettiarachchy N S, Myers D, et al. Modification of soy proteins and their adhesive properties on woods[J]. Journal of American Oil Chemistry Society,1995,72:507-510.
- [5] Kumar R, Choudhary V, Mishra S, et al. Adhesive and plastics based on soy protein products[J]. Industrial Crops and Products,2002,16:155-172.
- [6] Hettiarachchy N S, Kalapathy U, Myers D J. Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties[J]. Journal of American Oil Chemistry Society,1995,72:1461-1464.
- [7] Zhong Z K, Sun X S, Fang X H, et al. Adhesive strength of guanidine hydrochloride - modified soy protein for fiberboard application[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives,2002,22:267-272.
- [8] Huang W N, Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride [J]. Journal of American Oil Chemistry Society,2000,77:101-104.
- [9] Huang W N, Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate [J]. Journal of American Oil Chemistry Society,2000,77:705-708.
- [10] Mo X Q, Sun X Z, Wang D H. Thermal properties and adhesion strength of modified soybean storage proteins[J]. Journal of American Oil Chemistry Society,2004,81:395-400.
- [11] 戈桦,杜秀月. 无机晶须的扫描电镜观察[J]. 电子显微学报,2006,25(增刊):365-366. (Ge H, Du X Y. The Morphology of Organic Whiskers by SEM. [J]. Chin. Electr. Microsc. Soc.,2006,25(adds):365-366.)
- [12] Sun X Z, Ke Bian. Shear strength and water resistance of modified soy protein adhesives. [J]. Journal of American Oil Chemistry Society,1999,76:977-980.
- [13] 周华,姜鹏,杨成,等. 原子转移自由基聚合合法合成大豆分离蛋白-g-聚甲基丙烯酸2-羟乙酯[J]. 高分子学报,2008,5:424-429. (Zhou H, Jiang P, Yang C, et al. Graft polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate on soy protein isolate via atom transfer radical polymerization [J]. Acta Polymerica Sinica,2008,5:424-429.)