

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.029

农作物废弃物制备生物塑料研究进展

程一洲,丁茜,吴铤,夏凡洪,佟格格,王诗佳

(湖南工业大学,湖南株洲 412007)

摘要: 简述了以农作物废弃物为原料制备生物塑料的研究现状,主要介绍了纤维素生物塑料、淀粉基生物塑料、蛋白质生物塑料和果蔬皮渣生物塑料的制备方法、综合性能与应用前景。指出农作物废弃物经过分类、提取和改性,可制备具有一定生物活性的生物塑料,为农业废弃物的高值化利用开辟新途径。与石油基塑料相比,农作物废弃物制备生物塑料具有可再生性、生物降解性和生物相容性等优点,但在生产成本和产品使用性能方面还存在差距。因此,寻找高效、安全的纤维素溶剂体系、发展生物塑料的高性能化技术以及降低生产成本是今后的重点研究方向。

关键词: 农作物废弃物;可再生资源;生物塑料;生物降解

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)06-0172-05

Research Progress on Bioplastics from Agricultural Wastes

Cheng Yizhou, Ding Qian, Wu Yao, Xia Fanhong, Tong Gege, Wang Shijia

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract : The research status of production of bioplastics from agricultural wastes were reviewed. The preparation method, comprehensive properties and application prospects of cellulose bioplastics, starch-based bioplastics, protein bioplastics as well as bioplastics from fruit and vegetable processing wastes were mainly discussed. Biodegradable bioplastics having certain biological activity are able to prepare through classification, extraction and modification, which opens up a new approach to high-value utilization of agricultural wastes. Compared with petroleum-based plastics, bioplastics from agricultural wastes have some advantages, such as renewability, biodegradability and biocompatibility. However, the production cost and performance characteristics of bioplastics are still inferior to those of petroleum-based plastics. Therefore, the future development trends of bioplastics from agricultural wastes are seeking for efficient and safe solvents for cellulose as well as developing high-performance and low-cost technologies.

Keywords : agricultural waste ; renewable source ; bioplastics ; biodegradable

我国是农业生产和农产品消费大国,每年都有大量的农作物废弃物产生。农作物废弃物是指在粮食作物和经济作物生产过程中产生的有机类废弃物,如秸秆、谷物和果蔬的加工残余物等。以 2020 年为例,仅秸秆的产生量就高达 8 亿 t,其中直接废弃燃烧的秸秆资源比例接近 30%,这不仅导致农业资源的大量浪费,也严重污染了生态环境。为解决农作物废弃物带来的资源浪费和环境污染问题,国家相继发布了《全国农业可持续发展规划(2015—2030 年)》和《关于推进农业废弃物资源化利用试点的方案》,提出通过推进农业废弃物资源化利用,实现农村经济可持续循环发展。

长期以来,我国对于农作物废弃物的处理方法主要是肥料化、燃料化或饲料化利用。上述措施虽然工艺简单,但产业规模较小,农业废弃物综合利用率低,经济收益也不具吸引力^[1]。近年来,有学者提出“生物炼制”的概念,即以再生的生物质为原材料,经过生物、物理、化学技术生产各种化学品、生物燃料和生物基材料,使其能够部分或全部替代石化炼制产品^[2-4]。其中,利用废弃生物质资源制备可降解生物塑料受到学术界和工业界的广泛关注。与传统石油基塑料不同,生物塑料使用的是可再生的碳资源如淀粉、纤维素、植物油,因此秸秆、谷壳、甘薯渣、木屑和果蔬皮茎等农作物

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2020 JJ5129),湖南工业大学 2020 年度大学生创新创业训练项目

通信作者: 丁茜,博士,副教授,主要研究方向为绿色包装材料

收稿日期: 2022-04-09

引用格式: 程一洲,丁茜,吴铤,等. 农作物废弃物制备生物塑料研究进展[J]. 工程塑料应用,2022,50(6):172-176.

Cheng Yizhou, Ding Qian, Wu Yao, et al. Research progress on bioplastics from agricultural wastes[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):172-176.

废弃物也可作为生产原料^[5-6]。

目前,禁止使用一次性塑料制品、提倡使用可降解塑料已经在世界范围内形成共识,各国政府也相继出台政策鼓励生物降解材料的研发和应用。通过将富含植物纤维、淀粉的农作物废弃物用于制备生物塑料,既能替代部分不可降解的石油基塑料,又能推进农业废弃物的资源化利用。虽然现阶段生物塑料的年产量仅占塑料总产量的1%左右,但是随着各国对可降解塑料的政策扶持,以及新型生物塑料的研发及其应用领域的不断拓展,生物塑料的生产量和需求量呈现明显增长趋势^[7-8]。基于此,笔者概述了以农作物废弃物为原料制备生物塑料的研究现状、技术难点和发展趋势,主要包括纤维素生物塑料、淀粉基生物塑料、大豆蛋白生物塑料和果蔬皮渣生物塑料等。

1 纤维素生物塑料

纤维素是自然界中含量最丰富的天然高分子,农作物废弃物中的麦秸、稻草、甘蔗渣、果蔬皮等都是纤维素的主要来源。由于分子链间存在大量氢键以及高度结晶的聚集态结构,纤维素很难通过溶解和熔融进行加工,导致长期以来纤维素主要以纤维素衍生物(如纤维素酯或纤维素醚)的形式制备生物质材料^[9-10]。虽然使用有机溶剂在高温条件下能够溶解纤维素,但这种方法不仅成本高、能耗大,使用后的溶剂也很难回收再利用,从而对环境造成严重污染。因此,如何实现纤维素的高效、低毒、绿色溶解是直接利用纤维素制备可降解生物塑料面临的重大难题。经过国内外科研工作者的不断努力,胺类氧化物体系、碱/尿素溶液、离子液体、三氟乙酸(TFA)溶液和深共晶溶剂(DES)等体系相继应用于植物纤维素的溶解,这为直接利用植物纤维素制备生物塑料提供了可能^[11]。笔者从农作物废弃物制备纤维素生物塑料的研究现状出发,重点介绍碱/尿素溶液、酸溶剂和DES溶剂体系溶解纤维素制备生物塑料。

1.1 碱/尿素溶液体系

段博等^[12-13]成功研发出氢氧化钠/尿素水溶液低温溶解纤维素的新技术,利用氢氧化钠水化物与纤维素分子之间形成氢键配体,使尿素水合物以壳的形式包裹在氢氧化钠-纤维素分子周围,再通过尿素与纤维素之间的弱相互作用来削弱纤维素分子的疏水作用,从而促进纤维素的溶解。该低温绿色溶解体系不仅实现了棉短绒、甘蔗渣、豆渣等富含纤维素农业废弃物在低温条件下的快速溶解,还制备出再生纤维、薄膜、水凝胶、微球和生物塑料等多种可再生生物质材料,为纤维素工业化应用开辟了新途径。例如,段博所在课题组的王其洋博士^[14]将纤维素低温溶解于氢氧化钠/尿素水溶液中,然后经物理交联形成水凝胶,再基于纤维素水凝胶中分子链束的可移动性,采用热压方法改变纤维素水凝胶

的聚集态结构和形状,制备出具有优良力学性能和热稳定性的纤维素生物塑料。在此基础上,通过引入发光有机化合物、蒙脱土或氧化锌等功能性材料,最终获得具有光致发光特性、高阻隔性或紫外线吸收功能的新型纤维素生物塑料。

1.2 酸溶剂体系

国外学者也围绕纤维素溶解和纤维素生物塑料的制备、结构及性能展开一系列研究。例如,Bayer等^[15]在室温下尝试将欧芹、菠菜茎、稻壳和可可豆荚壳等农作物废弃物溶于TFA溶液中,经过离心分离得到均相溶液,再将上述溶液浇注于玻璃皿中,在TFA挥发之后形成生物塑料薄膜。TFA是一种低毒的易挥发性有机酸,能够与微晶纤维素或残渣中的纤维素成分相互作用,通过破坏邻近纤维素链上葡萄糖中羟基之间的氢键来溶解纤维素。通过对比上述生物塑料薄膜与聚乙烯(PE)、聚氨酯弹性体等常见高分子材料的拉伸弹性模量和断裂伸长率,发现采用不同农作物废弃物制备的生物塑料薄膜分别具有刚性易碎或柔软有弹性的不同力学性能,这说明通过改变农作物废弃物的种类可以调控生物塑料具有的力学性能。

除此之外,该团队还尝试将一种新颖、环保的盐酸/水溶剂体系应用于胡萝卜、欧芹、菊苣和花椰菜等蔬菜废弃物的溶解,进而制得生物塑料薄膜^[16]。他们认为溶剂体系中的盐酸能够使蔬菜残渣中的非晶纤维素部分水解,剩余的结晶纤维素和不溶性果胶形成薄膜,而可溶性果胶和糖能够发挥增塑剂的作用。由于制备工艺条件温和,原始蔬菜的颜色和抗氧化性能得以保存,同时该生物塑料具有与聚丙烯(PP)和热塑性淀粉基生物塑料相近的力学性能,其在食品模拟物的迁移量也远低于欧盟要求,可以应用于食品包装。

1.3 DES体系

DES是一种兼具离子液体和有机溶剂特性的绿色溶剂,可以通过破坏纤维素之间的氢键有效地解构木粉和溶解木质素。Xia等^[17]提出一种高效的原位木质素再生方法,该方法不需要从木粉、麦秸和甘蔗渣中去除木质素,而是先加入氯化胆碱/草酸组成的DES溶剂溶解木质素,再利用木质素的疏水特性,通过加水析出木质素,进而制得大量具有高固含量(20%)和高黏度的纤维素-木质素浆料。这种高固体含量的浆料只需经过简单的浇铸工艺就能形成木质纤维素生物塑料薄膜。进一步研究发现,这种生物塑料薄膜具有良好的力学强度、热稳定性、可回收性和生物降解性,有望制成塑料袋、包装薄膜,甚至是木质纤维素生物塑料零件。由此可见,原位木质素再生方法也为农作物废弃物的再资源化利用提供了一种新思路。

2 淀粉基生物塑料

淀粉基生物塑料是研究最多、制备技术成熟、产业化规

模最大的生物降解塑料品种,可用于生产塑料薄膜、塑料购物袋和一次性餐具等^[18]。淀粉基生物塑料的淀粉来源主要是玉米、大米、木薯、土豆等农产品,不过从农作物废弃物原料中提取淀粉的研究并不多见。

2.1 从农作物废弃物提取淀粉

淀粉作为自然界中产量仅次于纤维素的碳水化合物,广泛存在于农作物废弃的块茎中,例如马铃薯加工副产物。马铃薯是世界四大农作物之一,在生产加工过程会产生大量副产物。Zhao^[19]使用亚临界水技术,通过调节马铃薯加工副产物和没食子酸的质量比,成功制备出表面光滑、具有独特抗氧化性能的马铃薯淀粉薄膜。研究发现,没食子酸能通过酯键与淀粉交联,不仅提高了马铃薯淀粉薄膜的断裂伸长率,也显著改善其抗氧化活性。这种由马铃薯加工副产物制成的生物活性薄膜具有较低的水活度,能够防止水作为溶剂促进化学/生化反应以及微生物的生长,应用于食品包装领域。

菠萝茎也是一种淀粉含量很高(约11%)的农作物废弃物,Nakthong等^[20]采用湿磨、离心分离方法从废弃的菠萝茎中提取出热塑性淀粉。通过与商品化的大米、玉米和木薯淀粉相比,从菠萝茎提取的淀粉具有更高含量的直链淀粉,因此糊化温度和糊化焓值也高于大米、玉米和木薯淀粉。同时,菠萝茎淀粉在正常的蒸煮条件下具有较低的糊度,这些特性都有利于菠萝茎淀粉制备热塑性淀粉基生物塑料。此外,Mohan等^[21]利用碱性萃取法,经过脱脂和去蛋白处理,成功从大米的加工残渣和罗望子种子中提取出淀粉。罗望子种子淀粉(TSS)在201.88℃以下具有良好的热稳定性,而大米淀粉(RS)在192.11~385.46℃之间的热失重率为56.3%。再根据X射线衍射结果可知,TSS和RS的结晶度分别为31.07%和28.55%,说明结晶度高的TSS具有更好的热稳定性。另外,TSS和RS的直链淀粉含量分别为30.41%和23.13%,两种淀粉颗粒的平均粒径分别为55,70 μm,都可用于制备热塑性生物塑料。

2.2 淀粉基生物塑料的改性

虽然淀粉基生物塑料具有原料来源丰富、价格低廉和可再生等优点,但天然淀粉耐水性差、不具有热塑性、并且容易老化变脆,这就需要利用增塑、共混、接枝共聚等物理或化学改性方法提高淀粉基生物塑料的加工性能和力学性能。Ren等^[22]研究了甘油/氯化1-丁基-3-甲基咪唑([BMIM]Cl)组合增塑剂对木薯淀粉薄膜结构和性能的影响。结果表明,复合增塑剂对淀粉颗粒具有明显的破坏作用,当[BMIM]Cl/甘油的质量比为15/15时,所有的淀粉颗粒被破坏并形成一个连续相。不仅如此,[BMIM]Cl与淀粉羟基之间的强相互作用破坏了淀粉聚合物分子内、分子间的氢键,同时增

加了自由体积,使得木薯淀粉膜的结晶度明显降低,从而具有更好的柔韧性、较低的玻璃化转变温度(T_g)和吸水率。

近年来,有关淀粉基生物塑料共混改性的研究也很多,例如通过加入聚乳酸(PLA)可以显著改善淀粉塑料的耐水性、力学性能和加工性能。不过由于淀粉颗粒具有亲水性而PLA是疏水性,因此如何提高两种聚合物的界面相容性是研究难点。Collazo-Bigliardi等^[23]采用聚己内酯接枝马来酸酐作为增容剂对热塑性淀粉和PLA共混物进行改性,发现增容剂显著改善了PLA在连续淀粉相的分散性,使共混物薄膜在弹性模量高于纯淀粉薄膜的同时,具有的水蒸气和氧气渗透率也显著降低。当PLA和增容剂质量含量分别为20%和5%时,共混物薄膜具有最佳的拉伸强度、韧性和阻水、阻氧性能,适合于包装易氧化、易受潮的食品。除此之外,郭斌等^[24]利用挤出机制备了PLA纤维增强热塑性淀粉复合材料,发现质量填充量低于1%的PLA纤维能够均匀地分散在淀粉基体,并与淀粉分子之间形成氢键,从而提高淀粉基体的拉伸强度、冲击强度、耐水性和热稳定性。原因是纤维状PLA具有的高比强度和韧性能够在淀粉基体中发挥骨架增强作用,因此即使在没有增容剂存在的情况下,也能改善淀粉基生物塑料的力学性能。

3 大豆蛋白生物塑料

大豆是含植物蛋白最多的农作物,也是世界上最主要的植物油脂来源。大豆在提取豆油后的副产品是豆粕,其蛋白质含量高达。豆粕除用作牲畜饲料之外,也是生产大豆分离蛋白(SPI)的理想原料,采用的方法主要有碱提酸沉法、离子交换法和超滤膜法等^[25-26]。

3.1 大豆蛋白生物塑料的制备

早在19世纪30年代,美国福特汽车公司的研发人员就尝试将脱脂大豆与苯酚、甲醛进行混合制备大豆蛋白塑料,并成功制造出多种汽车零部件^[27]。不过随后石油基塑料凭借优异的综合性能和低廉的价格快速占据市场,有关大豆蛋白工业化应用的研究就少有报道。

近些年来,随着石油资源的日益匮乏和合成塑料对环境造成的严重污染,大豆蛋白塑料的研究再度成为热点^[28]。例如,Yamada等^[29]成功研发出一种可用于生产农田覆盖物、一次性用品和工业零件的大豆蛋白塑料。他们利用豆粕中大豆蛋白与甲醛水溶液在温和条件下反应制得大豆蛋白生物塑料,并对其力学性能、热稳定性和生物降解性进行了系统研究。结果表明,大豆蛋白塑料的力学强度取决于甲醛溶液的浓度,在甲醛溶液浓度为1%时制备的大豆蛋白塑料弯曲强度达到最大值(35 MPa),这一数值与PE树脂相同。同时由于肽链之间交联形成的三维网络结构,使得该生物塑料可以在低于200℃条件下稳定使用。此外发现,加入链霉素

白酶的大豆蛋白塑料薄膜在 6 d 之后出现大量裂纹,质量减少约 30%,原因是链霉蛋白酶破坏了塑料薄膜表面的肽键并水解肽键,从而导致塑料薄膜表面产生裂纹并发生降解。

3.2 大豆蛋白生物塑料的改性

单独由大豆蛋白制备的生物塑料存在质脆且不易加工成型等缺点,可采用甘油、山梨醇、脂肪酸等增塑剂改善其性能。Aguilar 等^[30]研究了相同质量含量(45%)甘油(GLY)、乙二醇(EG)、二甘醇(DEG)和三甘醇(TEG)对 SPI 生物塑料性能的影响,结果发现 SPI 生物塑料的玻璃化转变温度(T_g)对增塑剂的分子量有明显的依赖性, SPI/EG, SPI/DEG, SPI/GLY, SPI/TEG 的 T_g 依次从 -5°C 升高到 80°C 。再从 SPI 生物塑料的应力-应变曲线可知, SPI/TEG 发生脆性断裂,其塑性区域几乎可以忽略不计,这可能与 TEG 较低的物质含量有关;而 SPI/EG 具有最大的断裂伸长率,也是室温下唯一表现为橡胶态的 SPI 生物塑料,原因是 EG 具有更小的尺寸和更高的物质浓度,能够更好地与大豆蛋白结合,这也说明通过改变增塑剂的种类可以实现对 SPI 生物塑料力学性能的调控。

不仅如此,蛋白质还可以通过自组装形成性能优异的材料,例如蜘蛛丝。受此启发, Kamada 等^[31]将 SPI 分散在乙酸水溶液中,利用超声波和高温处理提高 SPI 溶解度,后加入甘油作为增塑剂,再采用浇铸成型方法制得植物蛋白薄膜。结果表明,上述 SPI 薄膜不仅具有与低密度聚乙烯(PE-LD)相当的力学强度和透明性,还能在家庭堆肥条件下安全降解。目前,该大豆蛋白薄膜已由剑桥大学的附属公司开发生产,有望在未来取代部分一次性塑料包装。

4 果蔬皮渣生物塑料

随着果蔬饮料行业的快速发展,苹果、香蕉、石榴、芒果、柑橘、胡萝卜、黄瓜等果蔬榨汁副产物的产量也显著增加,如何高附加值利用果蔬皮渣也引起人们的广泛关注。现阶段,果蔬皮渣的高附加值利用途径包括:(1)提取类黄酮、天然色素、柠檬素、精油、多酚等化学品^[32-33]; (2)制备可食性包装涂层和薄膜^[34-36]。不过鉴于果蔬皮渣含有的丰富碳水化合物、果胶、蛋白质和脂肪等化学成分,制备具有生物活性的涂层和薄膜材料成为主要发展方向。

例如,早期研究发现柑橘类废弃物中含有的纤维素能够提高石油基或生物基材料的力学性能,进而替代玻璃纤维增强生物材料。在此基础上, Bátori 等^[37]以柑橘类废弃物为原材料,经过脱糖、粉碎、干燥、研磨、溶液浇铸和干燥等步骤制得淡黄色的不透明薄膜材料。由于柑橘皮中的果胶和纤维素分别具有胶凝能力和增强作用,使得柑橘废弃物生物薄膜具有良好的拉伸强度(28~36 MPa)和热稳定性,可以

替代 PE-LD、高密度聚乙烯(PE-HD)和 PP 等商品化塑料用于包装具有较短保质期食品。此外,柚子皮也是一种来源丰富的果蔬废弃物,占柚子总质量的 40%~50%。吴等^[38]通过向柚子皮粉末中添加不同含量的茶多酚成功制备出一种具有生物活性的黄色半透明可食用包装薄膜(PPF),并且发现茶多酚在显著提高 PPF 薄膜抗氧化活性和抗菌活性的同时会引起 PPF 薄膜透光率、含水率和断裂伸长率的下降,当茶多酚添加质量分数为 10% 时, PPF 薄膜具有最佳的防水性能和拉伸强度。再通过研究 PPF 薄膜包装豆油的过氧化值和失重率可知, PPF 薄膜具有优于 PE 的氧气阻隔性以及良好的耐油性,适合于包装含油食品或者液体油。

不仅如此,混合在一起的果蔬皮渣也无需分离,可以直接制备生物降解薄膜。 Brito 等^[39]以果蔬汁加工产生的混合果蔬渣(包括甜橙、百香果、西瓜、西葫芦、莴苣、胡萝卜、菠菜、薄荷、芋头、黄瓜、芝麻菜的皮茎、果肉和种子)为制备生物薄膜的原材料,经打磨过筛后制得具有不同粒度的果蔬粉末(FVR),通过化学成分分析发现 FVR 含有水分(5.9%)、灰分(4.9%)、蛋白质(9.5%)、脂类(5.0%)、纤维(48.4%)以及其他碳水化合物(26.5%),可采用溶液浇铸法制得具有一定光泽度、延展性和高溶解度(90%)的黄色生物薄膜。进一步研究发现,通过添加 0.25% 的果胶可以改善 FVR 生物薄膜的力学和阻隔性能,同时显著降低生物薄膜的溶解度(50%)。

综上所述,相比于其他种类的农作物废弃物,果蔬皮渣可以不经复杂的分离和提纯工艺,还能最大程度地保留自身的抗氧化性和抗菌性等生物活性,从而帮助保留食物的营养和感官特性,在今后可作为可食性包装材料的替代基材。

5 结语

我国在 2020 年发布的《关于进一步加强塑料污染治理的意见》,即“新版限塑令”中明确提出“有序禁止、限制部分塑料制品的生产、销售和使用,积极推广替代产品”,这无疑将推动可降解生物塑料产业的快速发展。以农作物废弃物为原料制备生物塑料在实现农业废弃物高值化利用的同时,也能够创造更大的经济效益和环保价值。近些年,国内外有关纤维素的溶解和加工、淀粉生物塑料和蛋白质生物塑料的改性,以及果蔬皮渣制备可食性涂层和薄膜的研究都取得一定进展,部分生物塑料已经能够采用挤出机、模压机等通用塑料加工设备加工成型,相关产品的一些性能接近甚至优于 PE、PP 等石油基塑料。尽管如此,当前该领域多数科研成果的产业转化还处于探索阶段,仍面临以下问题需要解决:(1)农作物废弃物化学成分的多样性和组成结构的复杂性为原料的分离、提取带来一定困难;(2)除了生物可降解性和生物活性,生物塑料的综合性能和生产成本仍不能媲美石油基塑

料;(3)生物塑料制品的成型工艺技术不成熟、降解性能评价体系有待完善。

参考文献

- [1] 徐晓娟,等.包装工程,2017,38(1):156-162.
Xu Xiaojuan, et al. Packaging Engineering, 2017, 38(1):156-162.
- [2] Clark J H. Green Chemistry, 2019, 21:1 168-1 170.
- [3] Bharath G, et al. Biomass and Bioenergy, 2020, 135. DOI:10.1016/j.biombioe.2020.105523.
- [4] Pfaltzgraff L A, et al. Green Chemistry, 2013, 15(2):307-314.
- [5] Coppola G, et al. Earth Systems and Environment, 2021, 5:231-251.
- [6] Maraveas C. Polymers, 2020, 12. DOI:10.3390/polym12051127.
- [7] Muneer F, et al. Polymer Science, Series C, 2021, 63:47-63.
- [8] 黄晓兰,等.工程塑料应用,2021,49(7):162-166.
Huang Xiaolan, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7):162-166.
- [9] Mohanty A K, et al. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(5):1 151-1 161.
- [10] Pingali S V, et al. Biomacromolecules, 2010, 11(9):2 329-2 335.
- [11] Wang Sen, et al. Progress in Polymer Science, 2016, 53:169-206.
- [12] 段博,等.高分子学报,2020,51(1):66-86.
Duan Bo, et al. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(1):66-86.
- [13] Wang Qiyang, et al. Journal of Materials Chemistry, A. Materials for Energy and Sustainability, 2013(1):6 678-6 686.
- [14] 王其洋.新一类纤维素生物塑料的构建、结构与性能[D].武汉:武汉大学,2014.
Wang Qiyang. Studies on construction, structure and properties of a new class of cellulose bioplastic [D]. Wuhan: Wuhan University, 2014.
- [15] Bayer I S, et al. Macromolecules, 2014, 47(15):5 135-5 143.
- [16] Perotto G, et al. Green Chemistry, 2018, 20:894-902.
- [17] Xia Qinqin, et al. Nature Sustainability, 2021(4):627-635.
- [18] Val Siqueira L, et al. Current Opinion in Food Science, 2021, 38:122-130.
- [19] Zhao Yujia. Journal of Supercritical Fluids, 2019, 143:97-106.
- [20] Nakthong N, et al. Industrial Crops and Products, 2017, 105:74-82.
- [21] Mohan C C, et al. Carbohydrate Polymers, 2018, 186:394-401.
- [22] Ren Jiawei, et al. Starch-Stärke, 2017, 69. DOI:10.1002/star.201600161.
- [23] Collazo-Bigliardi S, et al. Reactive and Functional Polymers, 2019, 142:25-35.
- [24] 郭斌,等.功能高分子学报,2018,31(3):261-266.
Guo Bin, et al. Journal of Functional Polymers, 2018, 31(3):261-266.
- [25] 刘亮.大豆分离蛋白塑料的制备与性能研究[D].北京:北京化工大学,2011.
Liu Liang. Studies on processing and properties of soy protein isolate plastics[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [26] Peng Yu, et al. Foods, 2021, 10(9). DOI:10.3390/foods10092222.
- [27] Kumar M, et al. LWT-Food Science and Technology, 2022, 154. DOI:10.1016/j.lwt.2021.112620.
- [28] Assad I, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164:707-716.
- [29] Yamada M, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 149:1 077-1 083.
- [30] Aguilar J M, et al. Industrial Crops and Products, 2020, 153. DOI:10.1016/j.indcrop.2020.112522.
- [31] Kamada A, et al. Nature Communications, 2021, 12. DOI:10.1038/s41467-021-23813-6.
- [32] Cheok C Y, et al. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018, 58(3):335-361.
- [33] Zhang Jiaojiao, et al. Molecules, 2018, 23(5). DOI:10.3390/molecules23051059.
- [34] Galus S, et al. Coatings, 2020, 10. DOI:10.3390/coatings10070674.
- [35] Mellinas C, et al. Materials, 2020, 13. DOI:10.3390/ma13030673.
- [36] Yadav A, et al. Food Reviews International, 2022. DOI:10.1080/87559129.2021.1940198.
- [37] Bátori V, et al. International Journal of Polymer Science, 2017. DOI:10.1155/2017/9732329.
- [38] Wu Hejun, et al. Food Hydrocolloids, 2019, 90:41-49.
- [39] Brito T B, et al. Food Research International, 2019, 121:412-421.