

甲基丙烯酸缩水甘油酯对大豆分离蛋白塑料性能的影响

刘登峰,葛岭梅,汪广恒,杨志远

(西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

摘要:用模压的方法制备了甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)改性大豆分离蛋白质(SPI)塑料,探讨了GMA含量对SPI塑料的力学性能和耐水性的影响,并采用TG、SEM对SPI塑料和GMA改性SPI塑料进行了表征。结果表明:少量GMA可以对SPI塑料起到增强、增韧作用,并可提高其耐水性;加入少量的GMA可以提高SPI塑料的热稳定性;少量GMA改性SPI塑料能形成性能良好的柔性链结构,这种结构能明显提高SPI塑料的断裂伸长率。

关键词:SPI;GMA;改性;力学性能;耐水性

中图分类号:TQ321.4

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2010)02-0302-04

Influences of Glycidyl Methacrylate (GMA) on Properties of Soybean Protein Plastics

LIU Deng-feng, GE Ling-mei, WANG Guang-heng, YANG Zhi-yuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: Glycidyl Methacrylate (GMA) modified Soy Protein Isolate (SPI) plastics were prepared via molding method. The effect of GMA content on the tensile properties and water resistance were discussed. The thermal properties, structure, and morphology of the molded SPI plastics, GMA modified SPI plastics were analyzed by Thermogravimetry and Scanning electron microscope. TG analysis indicate that addition of a small amount of GMA can improve the thermal stability of SPI plastics. SEM analysis shows that flexible chain formed among the SPI matrix, plasticizer and a small dose of GMA, hence a super elongation at break were obtained.

Key words: SPI; GMA; Modification; Tensile properties; Water Resistance

自从1910年美籍比利时化学家贝克兰德发明了塑料,塑料便以它优异的性能和低廉的价格而被广泛地应用在各个领域。但是塑料所带来的负面效应日趋严重,一方面是石油等不可再生资源的大量消耗;另一方面是废弃物的处理带来的严重污染。随着人们环保意识的增强,利用天然产物制备可生物降解塑料的研究受到了世界各国的广泛关注^[1-3]。近年来,以大豆蛋白质为原料制备完全生物降解塑料的研究已经取得重要进展,但由于蛋白质自身结构的特点,所制得材料存在耐水性差、力学性能和加工性能不足等严重缺陷,限制了其推广应用^[4-7]。因此,国内外学者在蛋白质塑料的加工与应用方面已经展开了各项相关研究^[8-13],但是仍然不能满足市场对蛋白质塑料性能的要求。该文选用GMA为改性剂对SPI进行改性,以甘油为增塑剂,用模压方法制备蛋白质塑料;同时探讨了GMA含量对材料的影响以及GMA与SPI之间界面的相互作用,为蛋白质塑料的工业化提供依据。

1 材料与方法

1.1 原料

大豆分离蛋白(SPI),吉林不二大豆蛋白公司产品;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),美国陶氏化学公司产品;甘油、丙酮:均为分析纯,西安化学试剂厂产品。

1.2 仪器

S569B多功能电动搅拌机:威海市渤海电器厂产品;平板硫化机:西安科技大学机械厂产品;KD-50型电子控制万能实验机:深圳凯强利电子有限公司产品;200PC型差示扫描量热分析仪:德国NETZSCH公司产品;JSM-580扫描电镜扫描电镜(SEM):日本电子公司株式会社产品。

1.3 样片的制备

1.3.1 75% SPI / 25% 甘油样片的制备 称取75% SPI,放置于特制的带有冰水浴的高速混合搅拌装置中,在高速搅拌下用滴管逐滴加入样品总质量

收稿日期:2009-10-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20676110)

第一作者简介:刘登峰(1978-),男,硕士,讲师,现主要从事功能高分子材料研究。E-mail: liudf78@xust.edu.cn。

的 25% 的甘油(所有模压试样的甘油量均为总质量的 25%)。滴加完毕后再进行高速搅拌至均匀,共重复制备 10 份样品。制备完成后在 4℃ 环境中静置均一化 24 h。在自制的平板硫化机中,均匀填入 60~70 g 制备好的样品。在 2~4 MPa 压力下预热 5 min,再加压至 20 ± 5 MPa 压力下模压 5 min,加工温度设定为 160℃。到预定时间后卸去压力,取出模具。空气下冷却至 50℃,打开模具,取出试样,继续冷却至室温。冲片机冲片。

1.3.2 GMA 改性 SPI 材料的制备 用 1.3.1 方法先向高速搅拌的 SPI 中滴加含量分别为 1%、3%、5%、7%、9% (甘油与 GMA 总含量占总质量的 25%) 的 GMA,再滴加相应质量的甘油,共重复制备 10 份样品。在 160℃、20 MPa 压力下按照上述方法模压制样。

1.3.3 GMA 改性 SPI 材料的制备 甘油含量恒定为 25%,用含量分别为 1%、3%、5%、7%、9% 的 GMA 改性相应一定量的 SPI(SPI 与 GMA 总含量占总质量的 25%),共重复制备 10 份样品,用上述方法制取相同规格样片。

1.4 性能测试与表征

1.4.1 力学性能测试 所得样片的拉伸强度及断裂伸长率用 KD-50 型电子控制万能实验机根据 ISO6239-1986(E) 标准进行测试。拉伸速率为 $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4.2 吸水率测试 试样的吸水率参照 ASTM 标准 D570-81 进行测量。将样品在 50℃ 干燥 24 h,称量其质量 $W_1(\text{g})$,将干燥后试样放入 25℃ 水中浸泡 2 h、26 h,取出,擦去表面水份,称量其质量 $W_2(\text{g})$,最后再把吸水后试样在 50℃ 干燥 24 h,称量其质量 $W_3(\text{g})$ (试样规格为 $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$),计算吸水率。吸水率 = $(W_2 - W_3) / W_1 \times 100\%$ 。

1.4.3 热分析 TG 分析是在德国 NETZSCH TG209 型 TG 分析仪上进行的。将 8~10 mg 样品装入 Al_2O_3 坩埚中,以 N_2 为气氛,流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,测试温度范围 35~900℃。

1.4.4 扫描电镜(SEM)分析 样品拉伸端面扫描电镜分析,在日本电子公司株式会社生产的 JSM-5800 扫描电镜上进行测定。测定条件为:加速电压 20 KV,电流 70 μA ,工作距离 15 mm。

2 结果与讨论

2.1 GMA 含量对材料的力学性能的影响

图 1 和图 2 分别是 SPI 含量为 75%,GMA 含量逐步增大甘油含量逐步减少时 SPI 塑料的抗拉强

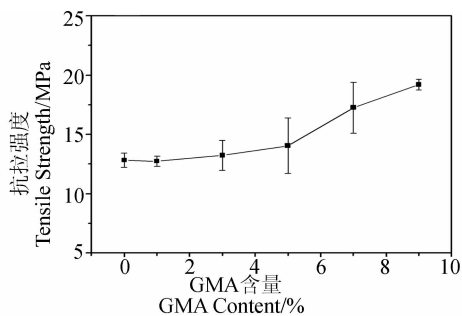


图 1 GMA 含量对抗拉强度的影响

Fig.1 Effect of GMA content on the tensile strength of SPI sheets

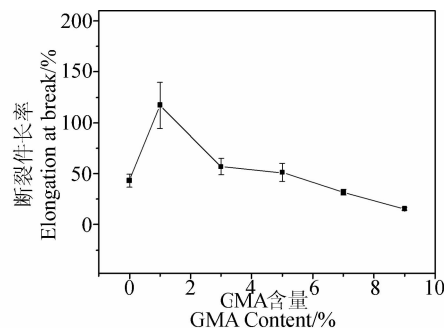


图 2 GMA 含量对断裂伸长率的影响

Fig.2 Effect of GMA content on the elongation at break of SPI sheets

度与断裂伸长率的变化趋势。随着 GMA 含量的增加,材料的抗拉强度稳步提高,当 GMA 含量为 9% 时材料的抗拉强度达到 19.2MPa(图 1)。而随着 GMA 含量的增加材料的断裂伸长率呈下降趋势(图 2),但是与没有 GMA 改性的 SPI 相比,GMA 含量为 1% 时材料的断裂伸长率有大幅度提高,GMA 含量低于 5% 时断裂伸长率均大于没有 GMA 改性的 SPI 塑料。

2.2 GMA 含量对蛋白质塑料耐水性的影响

图 3 为甘油含量为 25% 时,添加不同含量 GMA

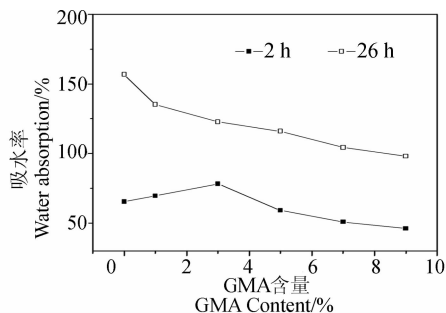


图 3 GMA 含量对 SPI 塑料耐水性的影响 (25% 甘油)

Fig.3 Effect of GMA content on the water absorption of SPI sheets (with 25wt% glycerol) after 26 hours

对 SPI 塑料耐水性的影响。随着 GMA 含量的增加,GMA 改性 SPI 塑料的吸水率总体呈下降趋势。在测定 2 h 吸水率时,GMA 含量为 3% 处的吸水率偏高,GMA 含量增加时吸水率又呈下降趋势。从 26 h

的吸水率趋势可以清楚地看出,吸水率随着 GMA 含量的增加而减小。表明 GMA 改性 SPI 降低了材料的吸水性,提高了材料的应用性。

2.3 TG 分析

比较 SPI(图 4)与 5% GMA 改性的 SPI(图 5)的 DTG 曲线可以看出,GMA 的加入使蛋白质的分解温度提高,比相同条件下热压的纯 SPI 样(图 6)中蛋白质的分解失重峰值温度和结束温度都高,表明 GMA 可以适当提高蛋白质的热稳定性。综合分析可知,模压过程中,GMA、甘油与 SPI 之间形成了一定的相互作用,使得 SPI 塑料的热稳定性提高;而且,不添加引发剂时,仅通过热引发可以使 GMA 在模压过程中聚合分子量较高,改性 SPI 塑料的力学性能较好。由于 GMA 在 SPI 塑料中自聚和与甘油之间的相互作用占优势,GMA 与 SPI 相互作用并不明显;GMA 通过与增塑剂甘油之间形成热稳定好,且具有一定附着力的产物,进而增进 SPI 塑料体系之间的网络结构致密性,从而在力学性能方面有所增益。

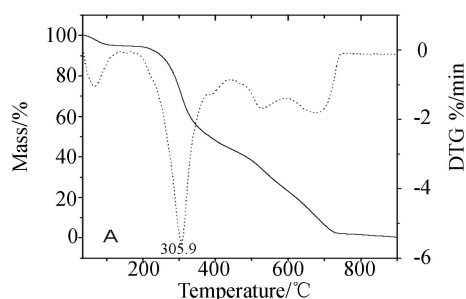


图 4 大豆分离蛋白的 TG& DTG 曲线

Fig. 4 TG& DTG curves for SPI

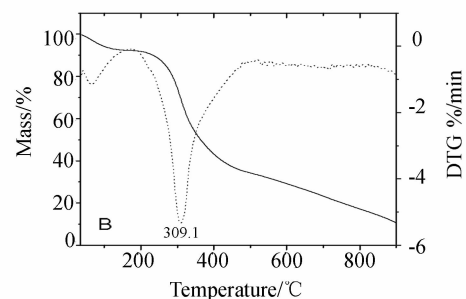


图 5 模压后的 SPI TG& DTG 曲线

Fig. 5 TG& DTG curves for SPI(heat molding)

2.4 GMA 改性大豆蛋白塑料 SEM 图像

图 7 是 5% GMA 改性 SPI 塑料的 SEM 图像。500 倍时,可明显看到混合物断面比较均一;放大到 5000 倍以后,可看到大的团块表面有少量的斑痕,可能是 GMA 的聚合产物,与基体之间相容性较好。

图 8 为 GMA 含量为 1% 的 GMA 改性 SPI 材料的 SEM 图像。放大至 5 000 倍时可以看出明显的冷流,相界面很模糊,GMA 与甘油在 SPI 颗粒间形

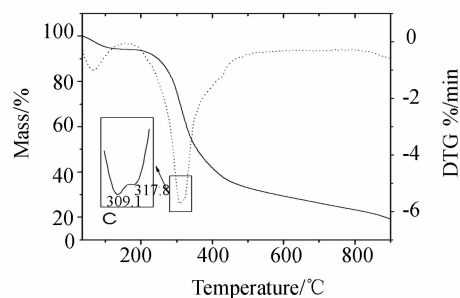


图 6 SPI(5% GMA)的 TG& DTG 曲线

Fig. 6 TG& DTG curves for SPI(5% GMA)

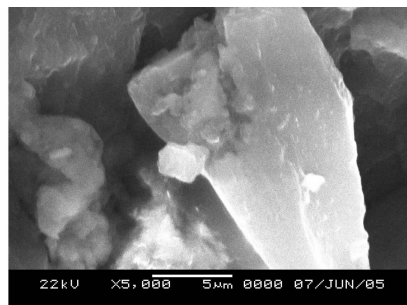


图 7 5% GMA 改性 SPI 模压样片 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of SPI sheet with 5% GMA

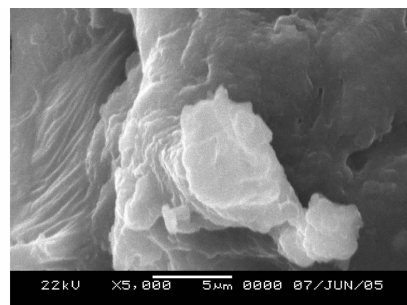


图 8 GMA 改性 SPI 模压样片 SEM 谱图

Fig. 8 SEM image of SPI sheet with 1% GMA

成良好的相容性,因此材料的断裂伸长率非常突出,达到 139%。

SEM 分析表明,少量 GMA 改性 SPI 塑料时形成了性能良好的柔性链结构,这种结构使得 SPI 塑料的断裂伸长率得到了较大的提高。

3 结论

用 GMA 改性大豆分离蛋白时,在模压过程中 GMA、甘油与 SPI 之间形成了一定的相互作用。进而增进 SPI 塑料体系之间的网络结构致密性,结果少量 GMA 对 SPI 塑料起到增强和增塑作用,但是随着 GMA 含量增加,交联作用增强,塑料的断裂伸长率下降。

少量 GMA 改性 SPI 塑料时形成了性能良好的柔性链结构,这种结构使得 SPI 塑料的断裂伸长率得到了较大的提高,而且 GMA 改性 SPI 降低了材料的吸水性,提高了材料的应用性。

参考文献

- [1] 汪浩,黄华,张隐西. 大豆蛋白质塑料特性的研究[J]. 中国塑料, 2002,16(8):57-60. (Wang H, Huang H, Zhang Y X. Study on the special property of soy protein plastics[J]. China Plastics, 2002,16(8):57-60.)
- [2] 汪浩,黄华,张隐西. 大豆蛋白质塑料研究进展[J]. 西部粮油科技, 2001,26(5):26-30. (Wang H, Huang H, Zhang Y X. Progress in the study of soy protein plastics[J]. China Western Cereals & Oils Technology, 2001,26(5):26-30.)
- [3] Kumar R, Choudhary V, Mishra S, et al. Adhesives and plastics based on soy protein products[J]. Industrial Crops and Products, 2002,16:155-172.
- [4] 熊正俊,赵国华. 酰化对大豆蛋白结构和功能性质影响[J]. 粮食与油脂, 2001(9):5-7. (Xiong Z J, Zhao G H. Effects of acylation on functionalities and structure of soy protein[J]. Cereals & Oils, 2001(9):5-7.)
- [5] 黄曼,卞科. 交联剂对大豆分离蛋白疏水性的影响[J]. 郑州工程学院学报, 2002,23(2):5-9. (Huang M, Bian K. Effects of crosslinking agent on the hydrophobicity of soybean protein isolate[J]. Journal of Zhengzhou Institute of Technology, 2002,23(2):5-9.)
- [6] 黄曼,卞科. 大豆蛋白在工业上的开发利用及理化改性研究进展[J]. 郑州工程学院学报, 2002,23(1):61-65. (Huang M, Bian K. Development and application of soybean protein in industrial products and studies on physical-chemical modification[J]. Journal of Zhengzhou Institute of Technology, 2002,23(1):61-65.)
- [7] 姚玉静,杨晓泉. 乙酰化大豆分离蛋白的功能特性研究[J]. 中国调味品, 2001(9):16-19. (Yao Y J, Yang X Q. The functional properties of isolate soybean protein using acetic anhydride[J]. Chinese Condiment, 2001(9):16-19.)
- [8] Zhang J, Mungara P, Jane J. Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets[J]. Polymer, 2001,42:2569-2578.
- [9] Sue H J, Wang S, Jane J L. Morphology and mechanical behaviour of engineering soy plastics[J]. Polymer, 1997, 38(20):5035-5040.
- [10] Schiling C H, Babcock T, Wang S, et al. Mechanical properties of biodegradable soy-protein plastics[J]. Journal of Materials Research, 1995,9:2197-2202.
- [11] Salmoral E M, Gonzalez M P, Mariscal M P, et al. Comparison of chickpea and soy protein isolate and whole flour as biodegradable plastics[J]. Industrial Crops and Products, 2000,11:227-236.
- [12] 汪浩,黄华,张隐西. 大豆蛋白质塑料加工和力学性能的研究[J]. 中国塑料, 2001,15(7):47-50. (Wang H, Huang H, Zhang Y X. Processing and mechanical properties of soy protein plastics[J]. China Plastics, 2001,15(7):47-50.)
- [13] 李红良,陈复生,李里特,等. 加工条件对大豆分离蛋白塑料特性的影响[J]. 食品科技, 2002(11):25-29. (Li H L, Chen F S, Li L T, et al. The effect of processing conditions on soy protein plastic characteristic[J]. Food Science And Technology, 2002(11):25-29.)

(上接第 301 页)

参考文献

- [1] Kumar R, Choudhary V, Mishra S, et al. Adhesives and plastics based on soy protein products[J]. Industrial Crops and Products, 2002, 16:155-172.
- [2] Mo X Q, Cheng E Z, Wang D H, et al. Physical properties of medium-density wheat straw particleboard using different adhesives[J]. Industrial Crops and Products, 2003, (18)1: 47-53.
- [3] Huang W N, Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77(1):101-104.
- [4] 雷文,杨涛,景露,等. 利用大豆分离蛋白制备胶粘剂[J]. 大豆科学, 2009, 28(4):715-718. (Lei W, Yang T, Jing L, et al. Preparation of adhesives from soy protein isolate[J]. Soybean Science, 2009, 28(4):715-718.)
- [5] Huang J, Li K. A new soy flour-based adhesive for making interior type II plywood[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008, 85(1):63-70.
- [6] 奚冬雷. 大豆分离蛋白接枝改性及应用研究[D]. 无锡:江南大学, 2005:2-22. (Xi D L. Study on the grafted modification and application of soy protein isolate[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2005:2-22.)
- [7] 陈贻文. 有机仪器分析[M]. 长沙:湖南大学出版社, 1999:262-330. (Chen Y W. Analysis by organic instruments[M]. Changsha: Hunan University Press, 1999:262-330.)