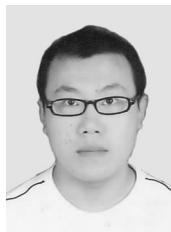


大豆分离蛋白热塑材料的制备及其表征



LU Yan

鹿岩, 罗学刚*, 林晓艳

(西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621000)

摘 要: 以大豆分离蛋白(SPI)为原料,过硫酸铵为引发剂,亚硫酸钠为变性剂,在尿素溶液中用接枝共聚的方法,与丙烯酸甲酯(MA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)混合单体反应,合成了热塑性 SPI 材料(T-SPI)。研究了不同反应条件对接枝反应的影响,在 250 mL 水中,16 g SPI 与单体接枝的最佳反应条件为:尿素浓度 2 mol/L,引发剂用量 35 mmol/L,单体浓度 1.23 mol/L,反应温度 70 ℃,反应时间 4 h。

用傅里叶红外光谱仪、差示扫描量热仪和转矩流变仪等对材料进行了分析,说明单体成功地接枝到 SPI 上,出现了明显的玻璃化转变过程,玻璃化温度为 66.35 ℃,塑化时间为 113 s。证明接枝产物具有较好的热塑性。

关键词: 大豆分离蛋白;热塑性;接枝共聚

中图分类号:TQ351.0

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2010)04-0015-05

Preparation and Characterization of Thermoplastic Soy Protein Isolate

LU Yan, LUO Xue-gang, LIN Xiao-yan

(School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China)

Abstract: The thermoplastic copolymers (T-SPI) were prepared from soy protein isolate (SPI) grafted with methyl acrylate (MA) and methyl methacrylate (MMA) in urea aqueous solution with ammonium persulfate as initiator and sodium sulfite as denaturant. The influences of the reaction conditions on the grafting rate were investigated. The grafting rate of 16 g SPI was preferable under the conditions of urea concentration 2 mol/L, initiator concentration 35 mmol/L, monomer concentration 1.23 mol/L, reaction temperature 70 ℃, reaction time 4 h in 250 mL deionized water. The material was analyzed by means of FT-IR, DSC and torque rheometer. The results indicated: the monomer is grafted on SPI successfully, and T-SPI has a glass transition temperature of 66.35 ℃, the plasticizing time is 113 s. All of them proved that this material has a good thermoplasticity.

Key words: soy protein isolate; thermoplasticity; grafting copolymerization

大豆是一种来源充足、营养丰富、用途广泛、产品及功能多样化的可再生资源,大豆分离蛋白(SPI)是蛋白质含量较高的大豆蛋白,其含蛋白质不低于 90%。大豆资源极其丰富且再生速度快,以 SPI 制备的高分子复合物可能成为有应用价值的新型绿色高分子材料,但是纯 SPI 的某些性能难以满足需要,对其进行改性可以提高性能,拓宽应用^[1]。目前,国内外学者对 SPI 改性的研究取得了一些成果,但研究成果主要集中在改变其乳化性、亲水性、功能性等^[2-4]方面,对其热塑性的研究就要相对少一些。由于近年来石油资源的短缺和环境污染问题的日益突出,而大豆蛋白又具有可再生、无毒、可降解等优点,故对大豆蛋白热塑性的研究逐渐提上日程。Wang 等^[5]通过纤维素晶须对 SPI 改性,制备大豆蛋白塑料。Zhang^[6]研究发现甘油和水对大豆蛋白塑料起到非常好的增塑效果。Alan 等^[7]研究了磷酸盐填充物对大豆蛋白塑料吸水性和降解性能的影响,研究表明在潮湿的环境中蛋白聚合物样品在 90~120 d 后降解 70%。Preeti 等^[8]研究了硬脂酸对大豆蛋白塑料的热力学和机械性能的影响。Sun 等^[9]研究了大豆蛋白主要成分 7S、11S 蛋白对材料的影响。陈复生^[10]对大豆蛋白高分子透明材料形成机理进行了研究;陈公安等^[11-12]研究了大豆蛋白塑料耐水性能,并对大豆蛋白模压片材二联辊加工工艺进行了探索。

收稿日期:2009-10-13

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划资助(2007BAE42B04)

作者简介:鹿岩(1986-),男,山东肥城人,硕士生,主要从事生物质热塑改性研究工作

* 通讯作者:罗学刚,教授,博士生导师,主要从事生物质化学衍生物与环境友好材料研究;E-mail:lxg@swust.edu.cn.

接枝共聚是改性天然高分子常用的一种方法,针对 SPI 接枝改性的研究国内外已有不少报道, Yang 等^[13]通过 SPI 与甲基丙烯酸的接枝共聚反应,研究了反应的机理;白绘宇等^[14]将 SPI 与甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝,制备了一种新型胶黏剂;薛燕^[15]研究了复合引发剂引发 SPI 与醋酸乙烯酯的接枝共聚反应等,然而他们均未涉及到 SPI 的塑性研究。作者选用接枝共聚的方法将 SPI 与单体聚合,研究了其塑性的变化,以期为今后大豆蛋白的开发和应用提供了一定的参考。

1 实验部分

1.1 原料

大豆分离蛋白由南宁庞博生物有限公司提供;丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、过硫酸铵、尿素、亚硫酸钠,均为分析纯。

1.2 热塑性 SPI(T-SPI)的合成

在三颈烧瓶中分别加入 250 mL 一定浓度的尿素溶液,16 g SPI 和 2 g 亚硫酸钠,在 35 °C 水浴的条件下处理 2 h;后升温至 85 °C,处理 1 h。调节溶液 pH 值为中性或弱酸性,在 70 °C 的环境下加入 2 g 引发剂过硫酸铵,15 mL 甲基丙烯酸甲酯和 15 mL 丙烯酸甲酯的混合单体。反应 4 h,用乙醇与水混合醇沉(注意先后顺序),醇沉 12 h 并不断更换上层乳液,直到上层乳液澄清为止,抽滤并干燥,得到纯品。

接枝率的计算参考文献[16]。

1.3 T-SPI 的表征

1.3.1 傅里叶红外光谱分析 Nicolet-6700 傅立叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;取少量 T-SPI(尽量为平整面)做红外反射扫描,测定其波长为 400~4000 cm^{-1} 的红外图谱。

1.3.2 XRD 分析 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;取少量 T-SPI 粉末,通过 XRD 对其进行物相分析。

1.3.3 热重分析 Q500 型 TGA 分析仪,美国 TA 公司;取 5 mg 左右 T-SPI 粉末做热重分析,升温速度为 10 °C/min,氮气气氛,温度范围为 30~600 °C。

1.3.4 差示扫描量热(DSC)分析 Q200 型 DSC 分析仪,美国 TA 公司;取 5 mg 左右 T-SPI 做 DSC 分析,升温速度为 10 °C/min,氮气气氛,在温度范围为 -30~200 °C 下作两个循环。

1.3.5 转矩流变分析 XSS-300 转矩流变仪;LH60 密炼机,Roller 转子,上海科创橡塑机械设备有限公司。取烘干后的 T-SPI 50 g,测其热流变特性,设定料温 180 °C,转速 50 r/min,压力为常压,时间为 10 min。

2 结果与讨论

2.1 不同反应条件对接枝率的影响

2.1.1 尿素浓度 在溶液中尿素的作用是破坏蛋白质分子的氢键,使大豆蛋白分子内部的复合结构伸展开来^[17-18]。如图 1(a)所示,当尿素浓度太低时,由于氢键束缚使得 SPI 分子链未完全舒展开,接枝点未完全暴露出来,与大分子链自由基无法充分接触,故接枝率较低。当尿素浓度到达一定值时,蛋白质分子链完全舒展,接枝点充分暴露,接枝率达到最大值。当尿素浓度太高时,超高浓度的尿素会使得蛋白质分子发生聚沉或者沉淀,降低了接枝点的数目,影响接枝反应的完成,所以接枝率下降。

2.1.2 引发剂用量 由图 1(b)可以看出,当引发剂用量很少时,接枝率很低,随着引发剂用量增加,接枝率迅速提高,并趋于稳定。引发剂的作用是自身分解产生自由基,并与单体加成,产生单体自由基,然后单体自由基自聚生成大分子链自由基,大分子链自由基与 SPI 发生接枝共聚反应。随着引发剂加入量的增加,引发剂不断分解产生自由基,体系中自由基数目增加,更多的单体有机会接触自由基并发生反应,所以接枝率增加。因为体系中能发生接枝反应的接枝点的数目是一定的,当接枝点数目达到最大值时,加大引发剂的用量不可能使更多的接枝点与大分子链自由基发生反应,所以随着引发剂用量的增加接枝率趋于稳定。

2.1.3 单体浓度 由图 1(c)可以看出当单体浓度低于 1.23 mol/L 时,接枝率随单体浓度的增加而增

加,这是因为单体量太少时,它与自由基接触的几率很小,很多单体没有机会发生接枝反应,随着单体浓度的增加,越来越多的单体有机会与自由基接触,并随之完成接枝反应,故接枝率呈上升趋势;当单体浓度超过 1.23 mol/L 时,接枝率基本不变,这是因为接枝点的数目是一定的,多余的单体可能发生自聚反应或者不发生反应。

2.1.4 反应温度 由图 1(d)可知,温度在 70 °C 时接枝率达到最高;当温度较低时,引发剂分解速度较慢,分解产生自由基的速度降低,故接枝率较低;随着温度的提高,引发剂分解产生自由基的速度提高,而且自由基活性也随温度提高而增高,两方面的作用使得接枝率提高。温度进一步提高,反应物料中的小分子自由基的浓度增加,相互之间碰撞的机会也增多,减少了与大分子 SPI 的反应机会,使得接枝率下降^[19]。

2.1.5 反应时间 图 1(e)为反应时间与接枝率的关系。由图可知,在 4 h 之前,接枝率随反应时间增加而增加,而后基本不发生变化。体系中的单体与自由基的浓度是一定的,而自由基聚合是速度很快的反应,可以瞬间完成。反应时间实际上是引发剂引发产生自由基的时间,所以反应时间与接枝率的关系曲线同引发剂用量与接枝率关系曲线类似。

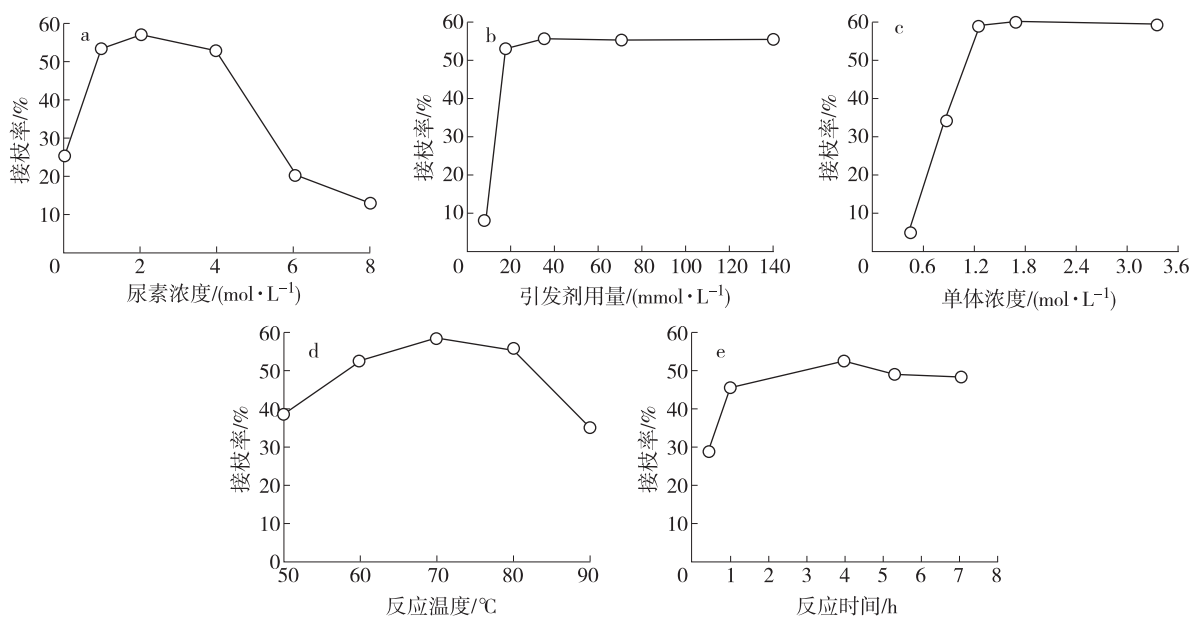


图 1 不同反应条件对接枝率的影响

Fig.1 Effects of different reaction conditions on grafting rate

综上所述,在 250 mL 水中 16 g SPI 的接枝反应的最佳条件为:尿素浓度为 2 mol/L,引发剂用量 35 mmol/L,单体浓度 1.23 mol/L,反应温度 70 °C,反应时间 4 h。

2.2 表征结果及其分析

2.2.1 红外分析 图 2 为 SPI 与 T-SPI 的红外吸收光谱。由图可以看出,SPI 在 1663 和 1545 cm^{-1} 处有较强的吸收峰,这是由于 SPI 分子内的羧基和氨基所致。T-SPI 在 1738 cm^{-1} 处吸收峰明显增强,并在 1180 cm^{-1} 处出现了一个吸收峰,这两个峰的峰位恰好与混合单体 MA 和 MMA 中的 C=O 与 C—O 的伸缩振动相重叠,说明单体成功的接枝到 SPI 上;在 1000~1600 cm^{-1} 处 SPI 的吸收峰特别强烈,这是氢键作用的结果,改性后氢键作用减弱。1600~1700 cm^{-1} 是 SPI 二级结构对应的峰位^[20],改性后峰较弱,说明接枝反应破坏了 SPI 的二级结构。

2.2.2 XRD 分析 图 3 为 SPI 与 T-SPI 的 XRD 曲线。可以看出,SPI 在 2θ 为 10 和 21° 出现了两个弥散峰,说明 SPI 为非晶型态,改性后的 SPI 在保持了原有峰位的同时,在 2θ 为 16° 出现了新的较大弥散峰,这可能是由于接枝反应中引入大量基团,使得高聚物中原子的排列分布发生了改变,从而出现了新的弥散峰^[21]。通过对比可以看出,改性后的 SPI 的弥散峰面积明显变大,这说明改性后的 SPI 晶态减

少,不定形态增加,这是由于氢键大量减少的缘故。

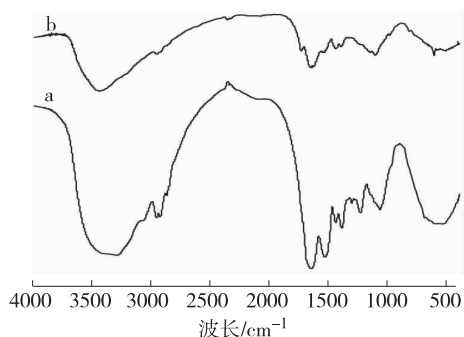


图2 SPI(a)与T-SPI(b)的红外吸收光谱
Fig.2 FT-IR spectra of SPI(a) and T-SPI(b)

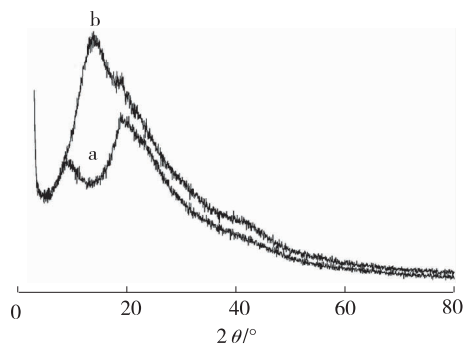


图3 SPI(a)与T-SPI(b)的XRD曲线
Fig.3 XRD curves of SPI(a) and T-SPI(b)

2.2.3 热重分析 图4为SPI与T-SPI的热重曲线。由图可以看到,在100℃左右时,SPI和T-SPI均有一个小的失重峰,这是由于水分的挥发所致,失水过程在130℃左右达到平衡;在200℃以后,SPI开始热分解,质量迅速减少,而T-SPI在300℃以后才开始热分解。评价热稳定性有两个指标:失重温度和失重速度。与SPI相比,T-SPI的分解温度为350℃左右,比SPI高了大约100℃;失重速率也略低于SPI。可知改性后的大豆蛋白的热稳定性得到了提高。

2.2.4 DSC分析 图5为SPI与T-SPI的DSC曲线。SPI由于其分子内部强烈的氢键作用,使得链段和整链运动被冻结,在温度区间内不存在玻璃化转变温度;经过MA和MMA接枝改性后的SPI只出现了一个玻璃化转变温度为66.35°,这说明合成的接枝共聚物中支链与主链的相容性较好,只有单一相存在^[22],而各种柔性单体的加入有效的改善了SPI分子链段的活动性,使得SPI分子的链段和整链“解冻”,从而使材料具有一定的热塑性。

2.2.5 流变分析 图6为T-SPI与线性聚乙烯在180℃下的流变曲线。可以看出,产品被加入后由于摩擦力的作用,扭矩达到一个最大值(A点),随着材料被压实和加热,扭矩下降并趋于稳定(AC段),AB段即为塑化阶段,材料的最大扭矩为50 N·m,平衡扭矩为30 N·m,塑化时间为113 s;相对于线性低密度聚乙烯最大扭矩为38 N·m,平衡扭矩为10 N·m,塑化时间仅为32 s,虽然热塑效果没有聚乙烯的好,但材料还是具有一定热塑性的。

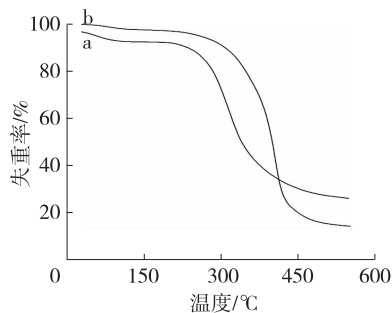


图4 SPI(a)与T-SPI(b)的热重分析曲线
Fig.4 TGA curves of SPI(a) and T-SPI(b)

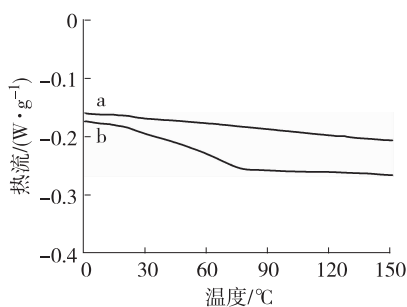


图5 SPI(a)与T-SPI(b)的差热分析曲线
Fig.5 DSC thermograms of SPI(a) and T-SPI(b)

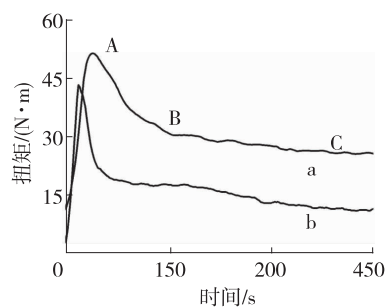


图6 T-SPI(a)和线性低密度聚乙烯(b)在180℃下的流变曲线
Fig.6 Rheologic curves of T-SPI(a) and linear low-density polyethylene(b) at 180℃

3 结论

3.1 本研究成功地以大豆分离蛋白(SPI)制备了热塑性大豆分离蛋白(T-SPI),在250 mL水中16 g SPI的最佳反应条件是,尿素浓度为2 mol/L,引发剂用量35 mmol/L,单体浓度1.23 mol/L,反应时间

4 h,反应温度 70 ℃。红外光谱的结构证明了单体成功的接枝到大豆蛋白上。热分析结果显示热塑性大豆蛋白分解温度在 350 ℃ 左右,比大豆蛋白的分解温度提高了 100 ℃,玻璃化温度为 66.35 ℃。通过 XRD 可看出,接枝产物为无定形结构。流变结果说明产品能快速达到塑化,塑化时间为 113 s。

3.2 大豆蛋白接枝改性后,由亲水变得不溶于水,克服了其作为降解材料应用的不利因素;同时这种新型材料塑化时间较短,有利于节约材料加工成型的生产成本。分解温度较高,拓宽了材料的温度使用范围。大豆蛋白热塑材料的制备不仅丰富了天然高分子在热塑材料方面的应用,而且对社会经济和生态环保也有一定意义。

参考文献:

- [1] JOHN E K. Functional properties of soy proteins[J]. JAOCS,1979,56(3):242-258.
- [2] DIFTIS N, KIOSSEOGLU V. Improvement of emulsifying properties of soybean protein isolate by conjugation with carboxymethyl cellulose[J]. Food Chemistry,2003,81(1):1-6.
- [3] GUAN J J, QIU A Y, LIU X Y, et al. Microwave improvement of soy protein isolate-saccharide graft reactions[J]. Food Chemistry,2006,97(4):577-585.
- [4] FRANZEN K L, KINSELLA J E. Functional properties of succinylated and acetylated soy protein[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry,1976,24(4):788-795.
- [5] WANG Y X, CAO X D, ZHANG L N. Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics[J]. Macromolecular Bioscience, 2006,6(7):524-531.
- [6] ZHANG J, MUNGARA P, JANE J. Effects of plasticization and cross-linking on properties of soy protein-base plastics[J]. Polymer Preprints, 1998,39(3):162-163.
- [7] ALAN H T, JOSHUA U O, KAI-LAI G H. Bio-absorbable soy protein plastic composites: Effect of polyphosphate fillers on biodegradability[J]. Journal of Polymers and the Environment,2001(1):19-23.
- [8] PREETI L, ANIL N N. Thermal and mechanical properties of environment friendly 'green' plastics from steric acid modified-soy protein isolate [J]. Industrial Crops and Products,2005,21(1):49-64.
- [9] SUN X Z, SUN S, KIM H R, et al. Plastic performance of soybean protein components[J]. JAOCS,1999,76(1):117-123.
- [10] 陈复生. 大豆蛋白凝胶光学性质及其应用的研究[D]. 北京:中国农业大学博士论文,2002.
- [11] 陈公安,崔永岩,高留意. 大豆分离蛋白模压片材二联辊工艺探索[J]. 橡胶资源利用,2006(4):3-6.
- [12] 陈公安,崔永岩,高留意. 蛋白质塑料的耐水性研究(二)[J]. 塑料制造,2006(9):64-66.
- [13] YANG C, SONG X Q, SUN C, et al. Graft copolymerization of soybean protein isolate and methacrylic acid[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,102(4):4023-4029.
- [14] 唐蔚波,周华,周翠,等. 接枝改性大豆蛋白胶粘剂的合成及性能研究[J]. 大豆科学,2008,27(6):1032-1036.
- [15] 薛燕. CAN-KPS 引发大豆分离蛋白与醋酸乙烯酯接枝共聚的研究[J]. 橡胶资源利用,2007(6):10-13.
- [16] 孙建平,陈兴华,胡友慧. 物理变性淀粉的接枝共聚反应及其应用性能[J]. 现代化工,2000,20(5):35-38.
- [17] 黄曼,卞科. 理化因子对大豆蛋白疏水性能的影响[J]. 郑州工程学院学报,2002,23(9):5-9.
- [18] MO X Q, SUN X Z. Thermal and mechanical properties of plastics molded from urea-modified soy protein isolates[J]. JAOCS,2001,78(8):867-872.
- [19] 李爱秀. 淀粉接枝聚丙烯共聚物的制备[J]. 太原理工大学学报,2002,33(3):307-308.
- [20] 闫洁,马晓军. 不同干燥方式对大豆蛋白二级结构的影响[J]. 食品工业科技,2008,29(5):131-132.
- [21] 孙载坚. 接枝共聚[M]. 北京:化学工业出版社,1992:76-166.
- [22] CHI H, XU K, WU X, et al. Effect of acetylation on the properties of corn starch[J]. Food Chemistry,2008,106(3):923-928.