

甲基丙烯酸缩水甘油酯对大豆蛋白塑料改性作用研究

汪广恒, 周安宁, 刘登峰, 李 洁

(西安科技大学化学与化工系, 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。表征了 GMA 改性 SPI 塑料的力学性能、耐水性,并分析了 GMA 与 SPI 之间的相互作用。结果表明 GMA 在模压过程中,环氧基与蛋白质分子间发生接枝和交联反应,同时自聚,在 GMA 含量较低时可以同时对 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。

关键词:甲基丙烯酸缩水甘油酯;大豆分离蛋白质;交联改性

中图分类号:TQ321.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)04-0032-05

Effects of GMA modification on soy protein isolate plastics

WANG Guang-heng, ZHOU An-ning, LIU Deng-feng, LI Jie

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

Abstract: Glycidyl methacrylate (GMA) modified soy protein isolate (SPI) plastics were prepared via the compression molding. The tensile strength and the elongation at break and the water absorption performance were studied to characterize the product, and the interactions among GMA, SPI and glycerol were analyzed. The results indicate that the grafting and crosslinking interactions formed between epoxy groups in GMA and active groups (such as NH and OH) in SPI molecules while the self-polymerization of GMA happened through the double band. Therefore, SPI plastics can be strengthened and plasticized by addition of a small amount of GMA. But the over crosslinking between GMA and SPI molecules results in decrease of the elongation at break of GMA modified SPI plastics.

Key words: soy protein isolate; glycidyl methacrylate; cross-linking modification

以大豆蛋白质为原料制备可完全生物降解塑料引起世界范围的关注,虽然纯大豆蛋白质模压的塑料强度很高^[1],但是加工困难,以甘油作为增塑剂可以通过模压和挤出的方法制备大豆蛋白塑料^[2-5],该方法简单易行,并且甘油和蛋白质无毒害,可以用作食品包装材料,但甘油增塑的大豆蛋白塑料由于强度和耐水性差,应用受到限制。很多研究致力于通过物理、化学或酶改性处理的方法使大豆蛋白质的分子链发生交联,以达到提高大豆蛋白质塑料力学性能和耐水性的目的,例如 γ 射线辐射处理大豆蛋白^[6-7]、豚鼠肝转谷氨酰胺酶处理大豆蛋白^[8]、醛类交联改性^[9-11]等,但由于 γ 射线辐射性、生物酶的高成本以及醛类的强毒性,使这些处理方法在大豆蛋白塑料制备中的应用受到限制。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)几乎无毒(口腹毒性 LD₅₀ 700 mg/kg),且分子内既含有碳碳双键,又含有环氧基,可以

应用于淀粉^[12]、植物纤维和蛋白质^[13]等天然材料的改性,能够提高改性材料的耐水性和强度,并有助于改善共混材料的相容性。笔者选用大豆分离蛋白质(SPI)为原料、以甘油为增塑剂、GMA 为改性剂,用模压方法制备蛋白质塑料。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热分析以及扫描电镜(SEM)研究 GMA 与 SPI 和甘油之间的反应和材料的形貌,以揭示 GMA 改性 SPI 塑料中与 SPI 的作用,探讨 GMA 对 SPI 塑料的拉伸性能和耐水性的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料及设备仪器

大豆分离蛋白质,金龟 2000 型食品级,蛋白质质量分数 83.14%,水质量分数 6.12%,吉林不二大豆蛋白公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),分析纯,美国陶氏化学(Dow Chemical)公司;甘油,分析

收稿日期:2005-12-09

基金项目:陕西省科技攻关项目(2000K-1009)

作者简介:汪广恒(1977-),男,博士生;周安宁(1962-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事矿物纳米功能材料及煤化工新技术研究,通讯联系人,029-85583182, zhouanning2004@yahoo.com.cn。

纯,西安化学试剂厂。

万能材料试验机, KD-50型, 深圳凯强利电子有限公司; 热重分析仪, TG209型, 德国耐驰公司; 差式扫描量热仪, DSC200PC型, 德国耐驰公司; 红外光谱仪, Spectrum GX型, 美国PE公司; 扫描电镜, JSM-6460型, 日本Jeol公司。

1.2 制备方法

在冰水浴、高速搅拌条件下逐滴将定量甘油加入到SPI中, 混合均匀, 然后在4℃环境中静置均一化24h。SPI与甘油混合物先在设定的温度下预热5min, 然后用(20±1)MPa压力模压5min。到预定时间后, 取出模具, 空气下冷却至50℃, 然后用冲片机冲片。制备GMA改性SPI塑料时, 先将一定量的GMA与SPI混合均匀, 再按照上述方法模压制样。

1.3 性能测试与表征

拉伸性能根据ASTM D638—91标准进行测量, 拉伸速率为100 mm/min。

试样的吸水率参照ASTM D570—81进行测量, 把样品在50℃干燥24h, 称量其干质量 m_1 (g), 然后把干燥后试样放入25℃蒸馏水中浸泡26h, 擦去表面残留的水分, 称量湿质量 m_2 (g), 最后再把吸水后试样在50℃干燥24h, 称量其残余质量 m_3 (g)。水可溶物含量 = $(m_1 - m)/m \times 100\%$, 吸水率 = $[(m_2 + m_1 - m_3) - m_1]/m_1 \times 100\%$ 。

热重分析(TG)在德国NETZSCH TG209型TG分析仪上进行。样品8~10 mg, Al₂O₃坩埚中, N₂气氛, 体积流量为20 mL/min, 升温速率为10 K/min。差热分析(DSC)在德国NETZSCH DSC200PC型DSC分析仪上进行, 样品8~10 mg, 铝坩埚, N₂气氛, 体积流量40 mL/min, 升温速率10 K/min。

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析: 样品干燥后, 精确称取样品与溴化钾(样品与溴化钾质量比1:150), 混合研磨压片, 测试范围为400~4 000 cm⁻¹, 分辨率4 cm⁻¹, 扫描32次。

样片拉伸断面喷金后进行SEM分析, 测定条件为: 加速电压22 kV, 电流70 μA, 工作距离15 mm。

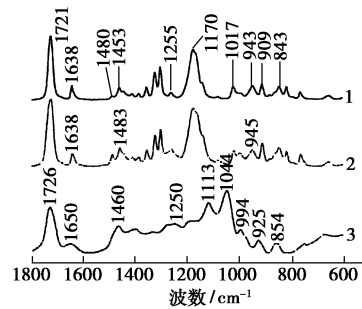
2 结果与讨论

2.1 GMA自聚以及GMA与甘油的相互作用

GMA自身结构中含有双键和环氧基, 具有较高的活性, 加热过程中会引发自聚, 为了研究GMA在热处理过程中的自聚和GMA与甘油之间的反应, 分别在(160±5)℃、常压条件下将GMA单体和GMA与甘油的混合物进行加热处理30 min, 得到热引发

聚合GMA(PGMA)和热处理GMA甘油混合物(P-GMA-Gly)。

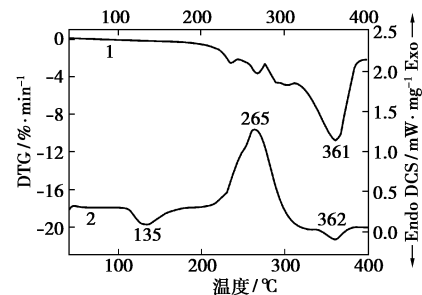
图1是GMA、PGMA和P-GMA-Gly的红外光谱。其中GMA在1 255、909、843 cm⁻¹为环氧基的特征峰, 1 721、1 170 cm⁻¹为酯键, 1 638、943 cm⁻¹为双键吸收峰。PGMA中环氧基和双键仍然存在, 只是双键在1 638、945 cm⁻¹的吸收明显减弱, 而1 483 cm⁻¹饱和CH₂吸收明显增强, 说明GMA在热引发的条件下主要发生双键的加成聚合反应。P-GMA-Gly的1 650、1 117、1 045、994、925、850 cm⁻¹为甘油吸收峰^[14]。GMA环氧基在843、909 cm⁻¹处的吸收峰与甘油的吸收峰重叠, 不易分辨, 但是在1 250 cm⁻¹处的吸收峰很明显, 说明GMA和甘油混合热处理过程中, 由于醇羟基活性较低, 与环氧基没有发生反应, 主要反应仍然是自聚。



1—GMA; 2—PGMA; 3—P-GMA-Gly

图1 GMA、PGMA和P-GMA-Gly的红外光谱

图2(a)中PGMA的DTG曲线中失重峰值出现在238、268、303、361℃, 高于GMA的沸点189℃, 说明热引发GMA自聚产物中存在热分解温度不同的分子链, 而且以361℃失重峰对应的产物含量较高。DSC曲线在135℃出现一个放热峰, 说明残余双键在加热过程中进一步聚合^[14], 相对分子质量较低的聚合产物大部分在200~300℃挥发(或分解), 相对分子质量较高的聚合产物在345~375℃分解, 并伴随分子链的自由基重组缩合, 在362℃出现放热峰。



(a) PGMA

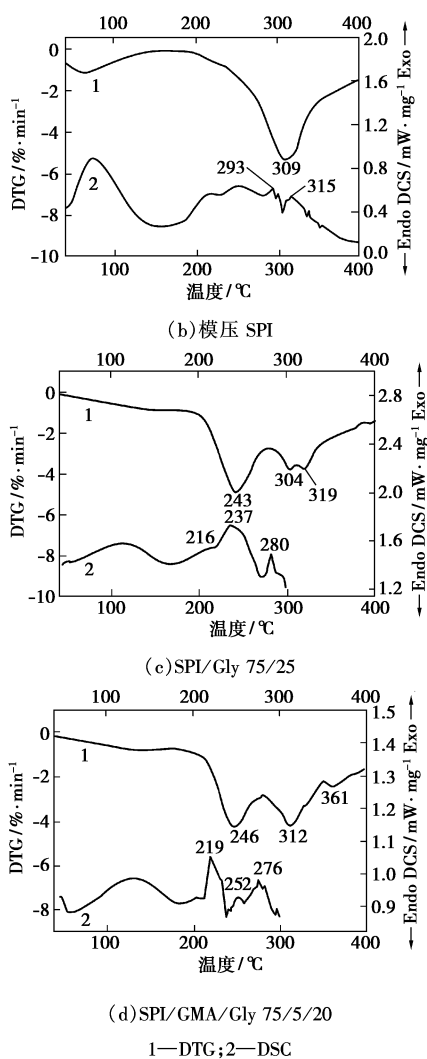
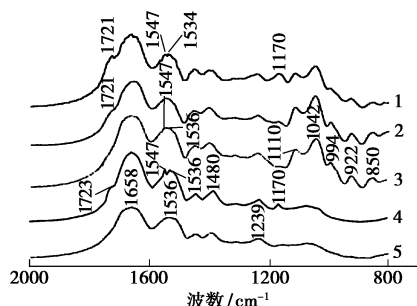


图 2 DTG 和 DSC 曲线

2.2 GMA 与 SPI 的相互作用



1—SPI/GMA/Gly 75/15/10; 2—SPI/GMA/Gly 75/9/16;
3—SPI/Gly 75/2; 4—SPI/GMA 91/9; 5—模压 SPI

图 3 SPI 塑料和 GMA 改性 SPI 塑料的红外光谱

图 3 是模压 SPI 粉末、SPI/GMA 91/9(“91”和“9”均指质量分数 × 100, 下同) 和 SPI 塑料的红外光谱。模压 SPI 中蛋白质酰胺键(1 658、1 536、1 239 cm^{-1}) 的吸收峰值没有发生变化。蛋白质中由于分子内和分子间氢键、离子键、偶极与偶极间的相互作用、疏

水作用等作用力呈现一定的空间立体结构, 该结构在加热过程中会发生改变, 即蛋白质的变性。然而蛋白质分子链在低于 160 $^{\circ}\text{C}$ 时并未发生大量断裂^[4], 所以大豆蛋白质 FT-IR 图谱在模压前后没有发生大的变化。

SPI/GMA 91/9 的光谱中 1 723 cm^{-1} 出现的肩峰和 1 170 cm^{-1} 吸收峰为 GMA 中酯键的吸收峰, 但是未见环氧基和双键的吸收峰, 说明 GMA 在与 SPI 作用过程中, 除了自身的聚合以外, 环氧基减少, 同时酰胺键 NH 的吸收峰分裂为 1 547、1 536 cm^{-1} 2 个小峰, 原因是 SPI 氨基酸残基中含有酚羟基和活性的 NH_2 , 又因为具有糖蛋白结构^[15], 所以含有糖环结构中的活性羟基, 都可能与 GMA 环氧基发生加成或醚化反应^[12-13], 破坏了蛋白质分子内和分子间的氢键, 使蛋白质分子链在一定程度上展开, 部分酰胺键的 NH 游离, 使游离和缔合 NH 的吸收峰分裂^[16]。

SPI/Gly 70/25 塑料的红外光谱中出现甘油在 1 117、1 045、994、925、850 cm^{-1} 的特征吸收峰, 可以推断甘油部分以游离态存在^[17], 甘油与蛋白质之间形成氢键, 同样破坏蛋白质的空间结构, 使蛋白质分子链得到舒展, 起到增塑剂的作用, 酰胺键 NH 在 1 536 cm^{-1} 和 1 547 cm^{-1} 微弱分裂峰也证明了甘油羟基和酰胺键 C=O 形成氢键, 使部分 NH 以游离形式存在的结构。GMA 改性的 SPI 塑料中, GMA 含量较高时的酯键吸收峰逐渐清晰, 但是仍然看不到环氧基的吸收峰, 说明环氧基同样与蛋白质之间发生了反应。推断的 GMA 与 SPI 之间的反应如图 4 所示。

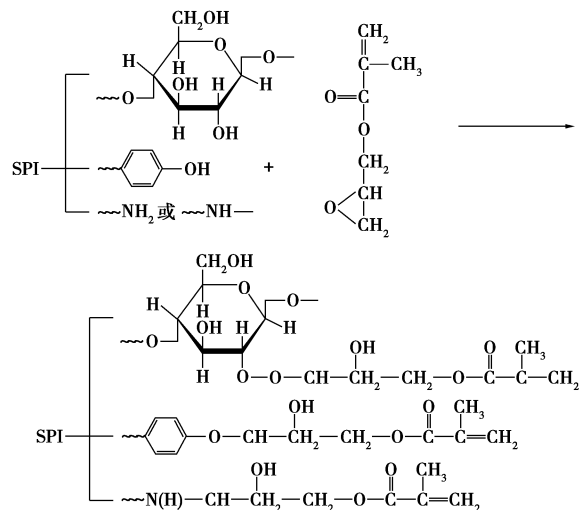


图 4 蛋白质和 GMA 之间的相互作用

SPI、GMA 和甘油之间形成的微观结构模型如图 5 所示。

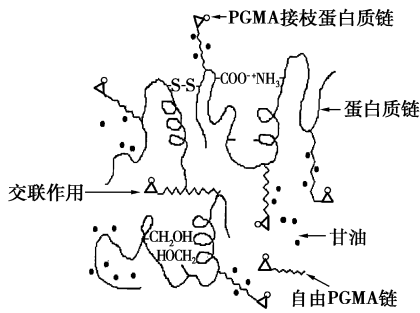


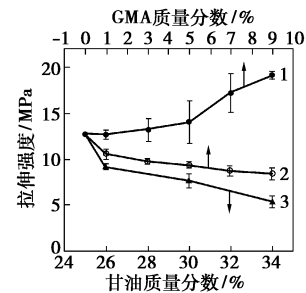
图5 GMA改性SPI塑料的结构

图2(b)模压SPI中DTG曲线显示大豆蛋白质的热分解主要发生在 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ ^[17-18]。DSC曲线显示大豆蛋白质中2种主要组分7S和11S的变性(75 和 218°C)^[3]和分解(293 和 315°C)。图2(c)SPI/Gly 75/25的DTG曲线 243°C 的失重峰为甘油的挥发^[17],由于蛋白质分子间的氢键受到甘油的破坏,热分解失重峰分裂为2个。DSC曲线 216°C 的肩峰和 290°C 吸热峰表明11S蛋白质的变性温度和热分解与模压大豆蛋白质粉[图2(b)]接近,但稍有降低,说明甘油和11S蛋白质之间相互作用微弱。SPI/GMA/Gly 75/5/20[图2(d)]中,DTG曲线显示游离甘油的失重峰值温度提高到 246.6°C ,蛋白质的分解失重峰降低到 312°C ,说明GMA在SPI/GMA/Gly体系中与蛋白质分子反应,使蛋白质分子链舒展,甘油与蛋白质之间形成更多氢键,所以甘油失重峰值温度提高,蛋白质分解峰值温度降低。另外SPI/GMA/Gly 75/5/20的DTG在 361°C 出现的一个失重峰,与PGMA比较可知,为PGMA的失重峰,证实了GMA在模压SPI塑料中自身发生了聚合。DSC曲线由于体系中GMA的加入,甘油、PGMA中小分子的挥发使材料的热性能变得非常复杂,但同时也说明GMA与SPI和甘油之间存在复杂的相互作用。

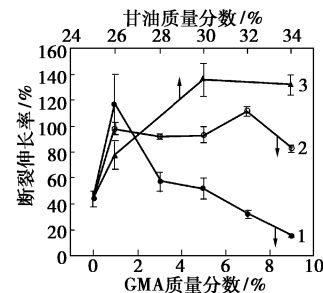
2.3 GMA对SPI塑料拉伸性能的影响

图6所示是SPI塑料和GMA改性SPI塑料的拉伸强度与断裂伸长率曲线图。明显可以看出不含GMA的SPI塑料中,随着甘油含量的增加,塑料的拉伸强度明显下降,而断裂伸长率在甘油质量分数30%以下时随甘油含量的增加而提高,超过30%时又略有下降。SPI/Gly 75/25的强度与文献[4]报道接近。当SPI质量分数为75%,加入GMA部分替代甘油作为改性剂时,塑料的拉伸强度随着GMA含量的增加逐渐增加,而断裂伸长率在GMA质量分数为1%时,达到极大值139%。当固定甘油质量分数为25%,GMA部分替代SPI时,改性塑料的拉伸强度随

GMA含量的增加虽然也呈减小趋势,但是明显比相应未改性SPI塑料有所提高,其断裂伸长率变化不规则,但是值得注意的是SPI/GMA/Gly 74/1/24的断裂伸长率比SPI/Gly 76/24的高。所以少量的GMA改性SPI塑料,可以达到同时增强和增塑的作用。



(a) 拉伸强度



(b) 断裂伸长率

1—质量分数75% SPI; 2—质量分数25%甘油;
3—未改性SPI塑料

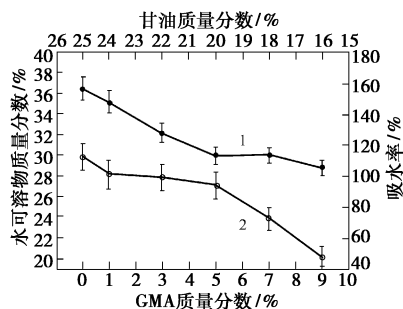
图6 SPI塑料和GMA改性SPI塑料拉伸性能

GMA含量较低时,环氧基接枝到蛋白质分子链上,使蛋白质分子间和分子内氢键减弱,蛋白质分子链变得舒展,同时自身双键聚合成PGMA链。PGMA链结构中含有的环氧基又与其他蛋白质分子链接枝,形成交联网络结构,从而起到增强增塑作用(图5)。当GMA含量较多时,环氧基与蛋白质分子链过度交联,导致了塑料伸长率的降低。

2.4 GMA对SPI塑料耐水性的影响

图7所示是SPI质量分数为75%时,GMA含量对SPI塑料的耐水性影响。随着GMA含量的增加,改性SPI塑料的吸水率呈现下降的趋势。说明GMA改性SPI降低了材料的吸水性。而GMA改性SPI塑料的水可溶物随GMA含量的增加呈明显下降的趋势,且GMA质量分数高于5%时下降的更明显。这主要是因为GMA与蛋白质分子发生的反应主要发生在蛋白质的亲水基团氨基和羟基上(图4),导致蛋白质分子链的亲水基团减少,同时蛋白质分子链

的舒展使得更多的疏水基团暴露出来。



1—吸水率;2—水可溶物

图 7 GMA 对 SPI 塑料耐水性的影响

2.5 GMA 改性大豆蛋白塑料形态

图 8 所示是改性和未改性 SPI 塑料拉伸断面的 SEM 分析。未改性的 SPI 塑料拉伸断面表现出均一连续的体系。1% GMA 改性 SPI 塑料断面可以看出明显的冷流,因此材料的断裂伸长率达到 139%。5% GMA 改性 SPI 塑料断面也明显呈粗糙的塑性断裂面,因此其断裂伸长率仍然比 SPI/Gly 75/25 高。而 9% GMA 改性 SPI 塑料的断面明显呈脆性断裂,GMA 过度交联使塑料变得硬而脆。

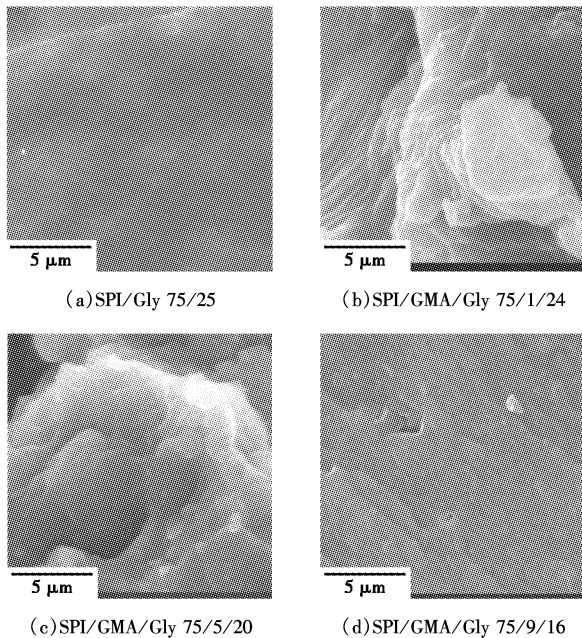


图 8 改性和未改性 SPI 塑料的 SEM 照片

3 结语

模压过程中,GMA 自身通过双键聚合形成自聚物,并与大豆蛋白质之间通过环氧基和氨基、羟基的反应发生接枝和交联,从而在一定程度上减弱 SPI 分子内和分子间的氢键作用,因此 GMA 含量较低

时,对 SPI 塑料能起到增塑和增强作用,并提高耐水性,相反 GMA 含量提高,交联作用增加,塑料强度提高的同时,断裂伸长率明显降低。

参考文献

- [1] Sue H J, Wang S, Jane J L. Morphology and mechanical behaviour of engineering soy protein plastics[J]. *Polymer*, 1977, 38(20): 5035 - 5040.
- [2] Mo X, Sun X S, Wang Y. Effects of molding temperature and pressure on properties of soy protein polymers[J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73(13): 2595 - 2602.
- [3] Zhang J, Mungara P, Jane J. Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets[J]. *Polymer*, 2001, 42: 2569 - 2578.
- [4] Mao X Q, Sun X Z. Plasticization of soy protein polymer by polyol-based plasticizers[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2002, 79(2): 197 - 202.
- [5] Liang F, Wang Y, Sun X S. Curing process and mechanical properties of protein-based-polymers[J]. *J Polym Eng*, 1999, 19(6): 383 - 393.
- [6] Lee M, Lee S, Song K B. Effect of γ -irradiation on the physicochemical properties of soy protein isolate films[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2005, 72: 35 - 40.
- [7] Sabato S F, Ouattara B, Yu H, et al. Mechanical and barrier properties of cross-linked soy and whey protein based films[J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49: 1397 - 1403.
- [8] Yildirim M, Hettiarachchy N S, Kalapathy U. Properties of biopolymers from cross-linking whey protein isolate and soybean 11S globulin[J]. *J Food Sci*, 1996, 61: 1129 - 1131.
- [9] Ghorpade V M, Li H, Gennadios A, et al. Chemical modified soy protein films[J]. *Trans ASAE*, 1995, 38(6): 1805 - 1808.
- [10] Jong W R, Curtis L W. Properties of formaldehyde adsorbed soy protein isolate films[J]. *Food Sci Biotechnol*, 2000, 9(4): 228 - 233.
- [11] 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.
- [12] Han T L, Kumar R N, Rozman H D, et al. GMA grafted sago starch as a reactive component in ultra violet radiation curable coatings[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54: 509 - 516.
- [13] Liu W, Misra M, Askeland P, et al. "Green" composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: fabrication and properties evaluation[J]. *Polymer*, 2005, 46: 2710 - 2721.
- [14] 徐祖顺, 程时远, 李建宗. 甲基丙烯酸环氧丙酯共聚物乳液的研究[J]. *高分子学报*, 1996(1): 16 - 20.
- [15] 郑建仙, 耿立萍. 大豆糖蛋白的结构研究[J]. *化学学报*, 1997, 55: 306 - 312.
- [16] 中西香尔, P H 索罗曼. 红外光谱分析 100 例[M]. 王绪明译. 北京: 科学出版社, 1984: 34.
- [17] Chen Pu, Zhang Lina. New evidences of glass transitions and microstructures of soy protein plasticized with glycerol[J]. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 237 - 245.
- [18] Schmidt V, Giacomelli C, Soldi V. Thermal stability of lms formed by soy protein isolate sodium dodecyl sulfate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87: 25 - 31. ■