

文章编号:1673-1689(2006)02-0093-04

## 制备工艺对大豆蛋白质塑料性能的影响

汪浩<sup>1</sup>, 黄华<sup>2</sup>, 张隐西<sup>2</sup>

(1. 山东农业大学 化学与材料科学学院, 山东 泰安 271018; 2. 上海交通大学 高分子材料研究所, 上海 200240)

**摘要:** 研究了模压温度、不同 HAAKE 混炼温度混炼后再模压制得大豆蛋白质塑料的力学性能、吸水性能, 然后对模压和先经 HAAKE 混炼再模压大豆蛋白质塑料的力学性能、吸水性能、凝胶率和拉伸断面形貌进行了对比研究, 考察了增塑剂、润滑剂和还原剂(reducing agent)对模压样片性能的影响。

**关键词:** 大豆; 蛋白质; 塑料; 力学性能; 吸水性能; 断面形貌

**中图分类号:** Q 514

**文献标识码:** A

### The Effect of Processing Technology on the Property of Soy Protein Plastics

WANG Hao<sup>1</sup>, HUANG Hua<sup>2</sup>, ZHANG Yin-xi<sup>2</sup>

(1. Chemistry and Materials Science Institute of Shandong Agriculture University, Taian 271018, China; 2. Research Institute of Polymeric Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** The effect of molding temperature and HAAKE mixture temperature on the mechanical, water absorption, gel contents and morphology properties of soy protein plastics plasticized by glycerin was studied. The best molding temperature is between 125~140 °C. The results of the two preparation methods were compared. The mechanical property of soy protein plastics molded directly is better than that of the plastics, which was mixed in HAAKE mixture first and then molded. In addition, the effect of glycerin, lubricant and reducing agent on the molded samples was also studied.

**Key words:** soy bean; protein; plastics; mechanical property; water absorption; morphology

大豆蛋白质塑料最早见于 1913 年法国和英国专利<sup>[1]</sup>。1930 年, 汽车巨子亨利福特也曾做过以大豆为原料制备塑料材料的努力<sup>[1]</sup>。50 年代开始, 石油化工技术的巨大进步使人工合成的塑料材料控制了市场。进入 90 年代, 人们的环保意识和资源意识日益增强, 这种来自市场需求的强大驱动力使利用大豆蛋白质等天然高分子研制可生物降解绿色塑料的研究报导活跃起来。

汪浩等人<sup>[2]</sup>报道了采用 HAAKE 扭矩流变仪对

大豆蛋白质塑料的加工性能及随后模压制得的样片力学性能的研究, 研究了增塑剂(甘油、水), 润滑剂(豆油)和还原剂(reducing agent)亚硫酸钠对大豆蛋白质加工和力学性能的影响, 另一篇<sup>[3]</sup>报道了环境湿度以及不同测试温度对大豆蛋白质塑料力学性能的影响, 大豆蛋白质塑料动态力学性能随温度和甘油含量的变化。大豆蛋白质塑料制样工艺方面的研究报道尚不多见, I. Paetau 等<sup>[4]</sup>研究了水分质量分数为 11.7% 和用盐酸处理的水分质量分数为 11.3% 的材

收稿日期: 2005-04-04; 修回日期: 2005-09-25.

作者简介: 汪浩(1968-), 男, 江苏南京人, 副教授.

料在不同模压温度(80~160 ℃)下制得样品的力学性能和吸水性能。X. S. Sun 等<sup>[5]</sup>研究了以 7S, 11S 球蛋白和它们 1:1 的混合物在 10% 水分含量条件下, 在不同模压温度(120~175 ℃)下模压样片的力学性能、吸水性能和材料的拉伸断裂面形貌。

作者首先对 50 phr 甘油增塑的大豆蛋白塑料在不同模压温度和先经不同温度 HAAKE 混炼再行模压条件下制得的样片的力学、吸水和断面形貌性能进行了研究; 后将模压和先经 HAAKE 混炼再模压制得样片的性能进行了对比, 并采用模压制样的方式研究了润滑剂和还原剂(reducing agent)对大豆蛋白质塑料性能的影响。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

大豆分离蛋白: 山东省武城县大王集团有限公司蛋白食品厂生产。丙三醇: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司, 永华特种化学试剂厂产品; 纯净水: 交通大学纯净水厂生产; 无水亚硫酸钠: 宜兴市第二化学试剂厂产品。豆油: 市售。

### 1.2 主要仪器及设备

HAAKE 扭矩流变仪: 德国 HAAKE 公司 Rheocord90 型生产; 平板硫化机: QLB-D 型, 湖州橡胶机械厂生产; Instron4465 万能材料试验机: 英国 Instron 公司产品; 扫描电子显微镜: HITACHI S-2150 型, 日本日立公司产品; 真空干燥箱: ZK-82B 型, 上海实验仪器总厂。

### 1.3 大豆蛋白质塑料的制备

分离大豆蛋白粉与增塑剂、还原剂(reducing agent)和润滑剂等置于烧杯中, 玻璃棒搅拌至材料蓬松无块状, 隔夜放置; ①模压制样: 采用平板硫化机将混合好的大豆蛋白粉在设定温度下, 压力 15 MPa, 恒温模压 20 min, 然后移至另一常温压机中冷却; 大豆蛋白粉, 经 HAAKE 扭矩流变仪密炼后, 平板硫化机模压样片, 温度 125 ℃, 压力 15 MPa, 恒温保压 20 min, 然后移至另一常温压机中冷却。

### 1.4 测试与表征

力学性能: 按 GB1040 塑料材料拉伸性能试验方法进行, III 型试样, 50 mm/min 速度。

吸水性能: 参照 ASTM D570-81, 样片先置于 50 ℃ 真空烘箱中干燥 24 h 至恒重  $W_1$ , 然后在室温下浸入蒸馏水中 24 h 重  $W_2$ , 计算吸水率—— $(W_2 - W_1)/W_1 \times 100\%$ 。

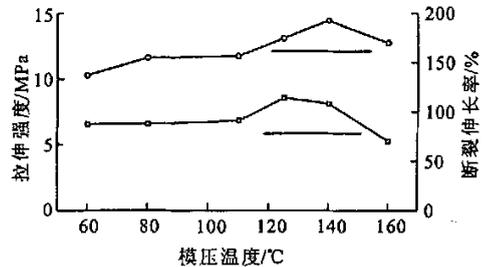
扫描电镜(SEM)照片: 选取新鲜的拉伸样条断面, 镀金处理, 放大 2 000 倍拍 SEM 照片。

凝胶含量测定: 100 目铜网质量  $W_1$ , 放入已真空脱除水份的待测大豆蛋白质塑料样片后质量  $W_2$ , 然后浸入 pH≈13 的 NaOH 碱溶液中, 浸泡 24 h, 50 ℃ 真空烘箱中干燥至恒重  $W_3$ , 凝胶率按下式计算:  $(W_3 - W_1)/(W_2 - W_1) \times 100\%$

## 2 结果与讨论

### 2.1 加工温度对甘油增塑分离大豆蛋白塑料性能的影响

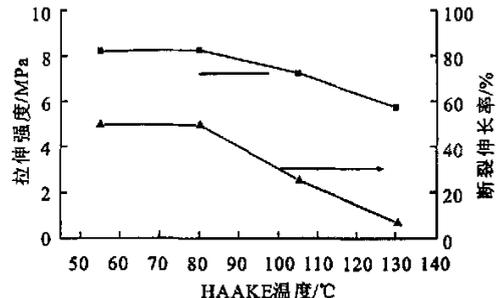
图 1 给出了不同温度下模压制得样片的力学性能。可以看到: 该配方在 60 ℃ 条件下, 已能模压成片, 且具有一定的拉伸强度和伸长率; 当温度升高到 125 ℃ 时, 材料拉伸强度和伸长率均升高, 可以认为: 125~140 ℃ 是最佳的模压成型温度; 温度升高到 160 ℃ 强度和伸长率又开始下降, 可能是由于蛋白质分子降解所致。



配方: SPI(100 phr) + 甘油(50 phr); 模压: 20 min \* 15 MPa

图 1 模压温度对大豆蛋白塑料力学性能的影响  
Fig.1 Effect of molding temperature on SPI plastics' mechanical property

图 2 为不同 HAAKE 混炼温度对分离大豆蛋白塑料力学性能的影响。可以看出: 高的混炼温度, 使材料的力学性能下降, 并且经 HAAKE 混炼再模压样品的力学性能较之直接模压之样品的力学性能(见图 1), 主要是断裂伸长率下降很大。



配方: SPI(100 phr) + 甘油(50 phr), HAAKE 30 rpm \* 5 min, 模压: 125 ℃ \* 20 min

图 2 HAAKE 混炼温度对大豆蛋白塑料力学性能的影响  
Fig.2 Effect of Haake mixer temperature on SPI plastics' mechanical property

表1给出了模压温度及 HAAKE 混炼温度对制得样片吸水性能的影响。可以看出:随模压温度的升高,样片的吸水率下降,但至 125 °C 后,吸水率几乎保持不变;而 HAAKE 混炼温度对样片的吸水率几乎没有影响,所有混炼温度下得到的样片其吸水率均在 60% 左右。蛋白质吸水率,可用高分子溶胀理论予以解释<sup>[6]</sup>,溶胀前后蛋白质体积之比定义如下:

$$Q^{5/3} = (1 - 2X_1)M_c / 2\rho_p V_1$$

$X_1$  为 Huggins 参数(蛋白质吸水是放热过程,因此  $X_1 < 0$ ),它反映了蛋白质吸水过程中自由能的变化; $M_c$  为蛋白质分子中两交联点间肽链的平均分子量; $\rho_p$  肽链平均密度; $V_1$  是水的偏摩尔体积。模压样片时,随温度升高,一方面蛋白质分子间由于热运动相互间连接的更加紧密( $\rho_p$  升高),另一方面蛋白质分子热至凝胶化更完全( $M_c$  降低),二者均导致吸水率下降,但达到 125 °C 相互间靠近的紧密程度和凝胶化均已达到某一饱和值,故吸水率不再变化;经 HAAKE 混炼的样片,在混炼过程中,剪切力改变了蛋白质分子的组织结构,破坏了蛋白质大分子间形成的凝胶,靠模压温度与压力形成简单粘接在一起的小块凝胶,由于模压温度均为 125 °C,故这些小块凝胶化程度相当,且这些小块凝胶仍旧具有一定的持水能力,但块与块之间不再具有持水能力,表现为吸水率仅为 60% 左右,因此不同混炼温度下混炼样片的吸水率相差不大<sup>[7]</sup>。

表1 模压温度和 HAAKE 混炼温度对制得样片吸水率的影响

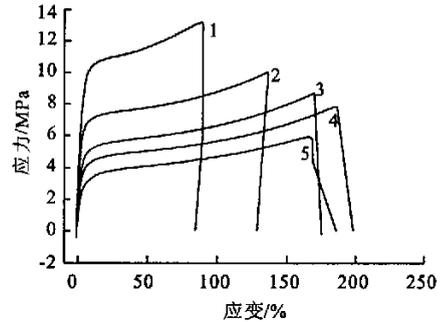
Tab.1 Effect of molding temperature and the temperature of HAAKE mixer on the water absorption and gel content of the SPI plastics

模压温度/°C	吸水率/%	凝胶率/%	HAAKE 混炼温度/°C	吸水率/%	凝胶率/%
60	300.9	0	55	60.81	66.8
80	268.02	0	80	58.92	67.0
110	146.85	3.5	105	57.64	67.3
125	113	20.2	130	63	66.5
140	109.46	27.6			
160	112.13	43.5			

## 2.2 直接模压和先经 HAAKE 混炼再模压样片的力学性能差异

上节一方面揭示出温度对模压和 HAAKE 混炼再模压样品的力学性能的影响;另一方面也反映出同一配方在上述两种工艺条件下制得的材料力学性能存在明显差异。图3和图4分别给出了不同

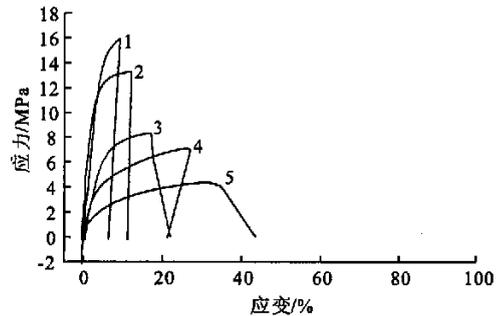
含量甘油作增塑剂在直接模压(125 °C \* 20 min)和 HAAKE 混炼(105 °C \* 30 rpm \* 8 min)后再模压样片的拉伸应力应变曲线。从这两图中可以看到:尽管随甘油含量的增加材料的拉伸强度下降,而断裂伸长率增加,但两种工艺下成型的样片在应力-应变曲线上有很大的差异,前者表现的更象是韧性较好的塑料,而后者则表现的象是脆性塑料,即使甘油的含量达到 80phr,制得材料的断裂伸长率也不超过 50%。



曲线 1,2,3,4,5 分别表示甘油的含量为:30,40,50,60,80(phr)

图3 直接模压大豆蛋白塑料样片应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curve of SPI plastics molded directly



曲线 1,2,3,4,5 分别表示甘油的含量为:30,40,50,60,80(phr)

图4 先 HAAKE 混炼再模压大豆蛋白塑料样片应力-应变曲线

Fig.4 Stress-strain curve of the molded SPI plastics after mixing in HAAKE mixer

实际上,在受热时,蛋白质分子间相互作用产生蛋白质大分子凝胶<sup>[6]</sup>,这种凝胶中很大一部分为热固性的,冷却后不再回到原来之状态<sup>[6]</sup>,转子转动过程中,剪切力破坏了蛋白质分子间的凝胶结构;当进行模压时这种被固定的凝胶结构很大一部分不再具有新的成型性,仅仅靠压力粘接在一起,最终导致材料力学性能下降。对于直接模压制得的样片,在温度与压力作用下,蛋白质分子发生变性<sup>[6]</sup>,充分伸展,相互靠近,并随温度的升高形成凝胶,由于这种凝胶结构未受到破坏,因而表现为更高的断裂伸长率。

图5分别为不同制样工艺制得样片的拉伸断面形貌(SEM照片)。从扫描电镜(SEM)

2K倍,50phr甘油增塑,分别为125℃模压(左),105℃HAAKE混炼(30rpm\*5min),再模压之样片(右)

图5 不同制样工艺制得样片的拉伸断面形貌

Fig. 5 SEM micrographs of the tensile fracture surfaces of the samples made by different processing technology

照片可以看出:模压之样品之断面细密平滑,断面有小的孔洞,而经HAAKE混炼后再模压样片的断面呈明显的块状,可看到明显的大的空洞,SEM照片与力学性能试验结果有良好的对应关系。

表2列出了两种工艺下制得样片的吸水率数据。可以看出:随甘油含量的增加吸水率呈总体降低的趋势,经HAAKE混炼后再模压的样片吸水率更低。这一点与上一部分所讨论的结果相类似。

表2 不同制样工艺下制得样片的吸水率

Tab. 2 Water absorption of the sample prepared by different methods

甘油含量/phr	模压样片吸水率/%	HAAKE混炼样片吸水率/%
30	133.6	72.8
40	127.3	67.6
50	113	63
60	104.7	60.2
80	98.5	60.8

模压温度的升高而提高,125~140℃是较好的模压温度,温度继续升高,材料力学性能变差。

2) 甘油增塑分离大豆蛋白粉塑料的吸水性能也受模压温度的影响,温度升高,吸水率下降,凝胶化率提高。

3) 经HAAKE混炼再模压制得的分离大豆蛋白粉塑料,其力学能不如直接模压制得样片的力学性能;而且HAAKE混炼温度愈高,所得材料的力学性能愈差;但吸水率和凝胶率含量相差不大。

4) 直接模压甘油增塑大豆蛋白塑料力学性能好于先经HAAKE混炼再行模压样品的力学性能,且其扫描电镜照片显示拉伸断面更光滑细密,而后者则粗糙有明显的块状。

5) 增塑剂甘油含量的增加,有利于提高材料的断裂伸长率,但材料的拉伸强度和吸水率均下降。

6) 润滑剂豆油和还原剂(reducing agent)亚硫酸钠的加入,不利于材料的力学性能。

### 3 结论

1) 甘油增塑分离大豆蛋白塑料的力学性能随

### 参考文献:

- [1] David R Erickson. Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization[M]. St. Louis, Missouri: AOCs PRESS and United Soybean Board, 1993. 387-391.
- [2] 汪浩,黄华,张懿西,大豆蛋白质塑料加工和力学性能[J]. 中国塑料,2001,7:47-50.
- [3] 汪浩,黄华,张懿西,大豆蛋白质塑料特性的研究[J]. 中国塑料,2002,8:57-60.
- [4] Paetau I, Chen C, Jane J. Biodegradable Plastic Made from Soybean Products. 1. Effect of preparation and processing on mechanical properties and water[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1994. 33(7):1821-1827.
- [5] Sun X S, Kim H R, Mo X Q. Plastic Performance of Soybean Protein Components[J]. *JAOCs*, 1999, 76(1):117-123.
- [6] 华欲飞,顾玉兴,大豆蛋白的吸水和持水性能[J]. 中国油脂,1999,24(4):64-67.
- [7] Leontine A De Graaf, Denaturation of proteins from a non-food perspective[J]. *Journal of Biotechnology*, 2000,79:299-306.

(责任编辑:杨萌)