

Effect of Interface Modifier on Mechanical Properties of Lignite-SPI Composites

Guangheng WANG, Anning ZHOU

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, China

Email: wghysl@163.com

Abstract: Using soy protein isolate (SPI), lignite (LC) as raw materials, glycidyl methacrylate (GMA) as the interface modifiers, glycerol (Gly) as plasticizers, LC-SPI composites were prepared by compression molding. The effects of LC content, GMA content and modification methods on mechanical properties of LC-SPI composites were investigated by the analysis of bending property, impact property, tensile property, fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that, the tensile strength, bending strength, and bending modulus of SPI plastic could be improved by adding LC, but the elongation at break and impact strength decreased. With 10 wt% LC, LC-SPI composites were toughened by using less than 3 % GMA. When GMA content exceeded 3 %, LC-SPI composites were still strengthened, but the toughness and ductility of the composites decreased drastically. Both the compatibility and mechanical properties of LC-SPI composites were improved by adding GMA.

Keywords: soy protein plastics; lignite; composites; mechanical properties; interface modifier

界面改性剂对褐煤-大豆蛋白复合材料力学性能的影响

汪广恒, 周安宁

西安科技大学化学与化工学院, 西安, 中国, 710054

Email: wghysl@163.com

摘要: 以大豆分离蛋白 (SPI) 和罗茨褐煤 (LC) 为原料, 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 为界面改性剂, 丙三醇 (Gly) 为增塑剂, 用模压方法制备了褐煤-大豆分离蛋白 (LC-SPI) 复合材料。通过对复合材料拉伸性能、冲击性能和弯曲性能的研究, 结合傅立叶变换红外光谱分析 (FTIR) 和拉伸断面的扫描电子显微镜 (SEM) 分析, 探讨了 LC 质量分数、GMA 质量分数以及 GMA 改性方法对复合材料力学性能的影响。结果表明: SPI 塑料中加入褐煤可以提高复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量, 但是材料的断裂伸长率和冲击强度降低。当褐煤质量分数为 10 %, GMA 低于 3 % 时, LC-SPI 复合材料得到增韧增强, GMA 含量大于 3 % 时, 材料强度增加, 韧性下降。GMA 有效改善了煤与大豆蛋白质之间的相容性, 提高其力学性能。

关键词: 大豆蛋白塑料; 褐煤; 复合材料; 力学性能; 界面改性剂

1 引言

由于石油危机以及由石油产品带来的环境污染日益严重, 可再生资源的研究与开发已迫在眉睫。大豆分离蛋白可生物降解, 并含有大量活性基团, 成为制备环境友好材料原材料。干燥条件下其动态力学性能比环氧树脂和聚碳酸酯还要高^[1], 可直接作为工程塑料应用。但是, 大豆蛋白塑料的力学性能受水分的影响很大^[2], 这也是困扰大豆蛋白塑料应用的主要问题。共混改性是提高大豆蛋白塑料耐水性和力学性能的有效途径^[3-7]。添加己内酰胺可以改善大豆蛋白可降解材料的伸长率和拉伸强度^[3]。改性淀粉对大豆分离蛋白材料起到了增强作用, 但是对断裂伸长率影响不大^[4]。羧甲基化魔芋葡甘露聚糖改性大豆分离蛋白, 使材料的力学性能和耐水性明显提高^[5]。聚磷酸盐填充大豆蛋白, 可以提高其弯曲模量, 如果用硅烷偶联剂对聚磷酸盐预处理, 能够进一步提高复合材料的弯曲模量^[6]。木质素磺酸盐和碱性木质素填充改性大豆蛋白塑料, 可以提高材料的强度和耐水性^[7]。

煤表面大分子结构中含有一COOH、-OH等活性官能团以及脂肪侧链, 煤的分子相可以起到相容剂的

效途径^[3-7]。添加己内酰胺可以改善大豆蛋白可降解材料的伸长率和拉伸强度^[3]。改性淀粉对大豆分离蛋白材料起到了增强作用, 但是对断裂伸长率影响不大^[4]。羧甲基化魔芋葡甘露聚糖改性大豆分离蛋白, 使材料的力学性能和耐水性明显提高^[5]。聚磷酸盐填充大豆蛋白, 可以提高其弯曲模量, 如果用硅烷偶联剂对聚磷酸盐预处理, 能够进一步提高复合材料的弯曲模量^[6]。木质素磺酸盐和碱性木质素填充改性大豆蛋白塑料, 可以提高材料的强度和耐水性^[7]。

煤表面大分子结构中含有一COOH、-OH等活性官能团以及脂肪侧链, 煤的分子相可以起到相容剂的

作用,使煤超细粉体和树脂共混体系呈现部分相容性,因此煤/聚合物共混材料具有聚合物合金材料的特性^[8]。由于褐煤热值低,灰份高,不利于在能源领域的利用,但是其表面官能团含量较高,更适用于材料化利用。另外,褐煤具有一定的生物降解特性^[9],降解产物腐殖酸类可以作为很好的有机肥料促进植物生长。本研究利用褐煤超细粉体填充改性大豆蛋白塑料,通过力学性能分析,傅立叶变换红外光谱分析(FTIR)和扫描电子显微镜(SEM)分析,探讨褐煤的质量份数对褐 LC-SPI 复合材料力学性能的影响,界面改性剂用量和改性方式对褐 LC-SPI 复合材料力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 原料和试剂

超细云南罗茨褐煤粉(LC): $D_{95} < 14.3 \mu\text{m}$, 自制。大豆分离蛋白(SPI), 金龟 2000 型食品级, 吉林不二大豆蛋白公司, 蛋白质质量分数和水分质量分数分别为 83.14 wt% 和 8.18 wt%。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 工业级, 陶氏化学公司, 减压蒸馏并除去阻聚剂后使用。丙三醇(Gly), 分析纯, 西安化学试剂厂。

2.2 复合材料的制备

按一定质量比例称取 SPI 和 LC, 置于高速混合搅拌装置中, 在高速搅拌下逐滴加入增塑剂甘油。滴加完毕后再进行高速搅拌至均匀, 在 4 °C 环境中静置均一化 24 h。混合物在 3~5 MPa 压力, 设定温度下预热 3 min, 再加压至 14 MPa 模压 5 min。在磨具中加压冷却后裁样。制备含有 GMA 的复合材料时, 先将 GMA 与褐煤或大豆蛋白质或两者按一定比例混合均匀, 然后再滴加丙三醇, 依上述步骤制样。

2.3 性能测试与表征

力学性能测试是在 KD-5 型电子万能试验机(深圳凯强利电子有限公司)和 XJ-40A 型塑料冲击试验机(吴忠材料试验机厂)上进行的。拉伸性能按照塑料拉伸性能试验方法(GB/T 1040-92)进行。弯曲性能按照塑料弯曲性能试验方法(GB/T 9341-2000)进行。冲击强度按照硬质塑料简支梁冲击试验方法(GB/T 1043.1-2008, 无缺口小实样)进行。煤的真相对密度按照国标(GB/T 217-2008)中所采用的方法

进行。LC-SPI 复合材料的密度按照塑料密度和相对密度试验方法(GB/T 1033.1-2008)测定。傅立叶变换红外光谱分析在美国 PE 公司 Spectrum GX 型傅立叶变换红外光谱仪上完成。试样拉伸断面的形貌在日本电子公司株式会社 JSM-6460 扫描电镜上进行分析。

3 结果与讨论

3.1 LC 质量分数对 LC-SPI 复合材料力学性能影响

图 1~3 分别给出了 LC 质量分数变化对 LC-SPI 复合材料拉伸性能、弯曲性能和冲击强度的影响。可以看出, 随着 LC 质量分数增加, LC-SPI 复合材料的拉伸强度呈现先增加后减小的趋势, 在 LC 质量分数 10 wt% 时达到最大值, 断裂伸长率则随 LC 增加而迅速下降。复合材料的弯曲强度随褐煤质量分数增加而增加, 在煤含量为 30 wt% 达到最大值 18.00 MPa; 而

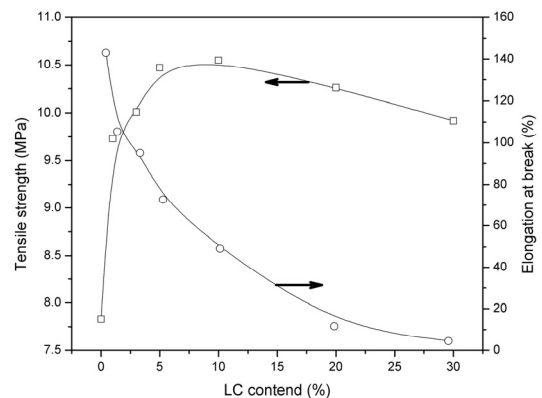


Figure 1. Effect of LC content on tensile properties of LC-SPI composites (25 wt% Gly, 150 °C, 14 MPa, 5 min)

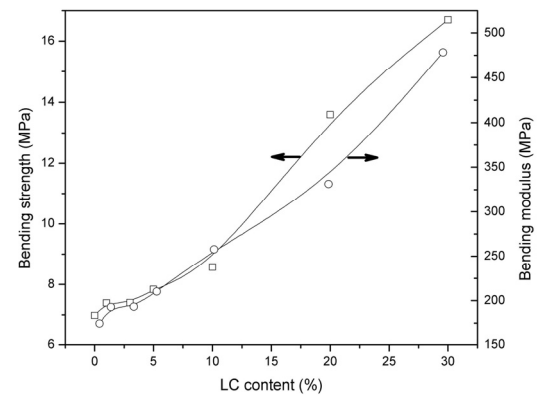


Figure 2. Effect of LC content on bending properties of LC-SPI composites (25 wt% Gly, 150 °C, 14 MPa, 5 min)

弯曲弹性模量达到 510.94 MPa。复合材料的冲击强度随 LC 增加迅速下降。这说明煤和蛋白质之间可能存在一定的物理或化学相互作用。适量超细煤粉体，可以对蛋白质塑料起到增强的作用。随 LC 质量分数的提高，煤颗粒与 SPI 中的蛋白质分子之间的界面粘结强度增加，限制了蛋白质分子链的运动，导致复合材料的几乎完全变成脆性材料。

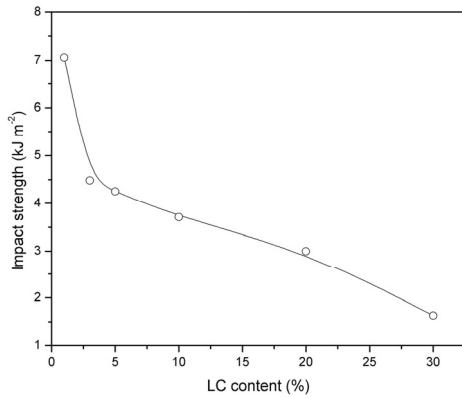


Figure 3. Effect of LC content on impact strength properties of LC-SPI composites (25 wt%Gly, 150 °C, 14 MPa, 5min)

3.2 GMA 含量及改性方式对 LC-SPI 复合材料力学性能的影响

图 4~6 分别给出了在 LC 质量分数为 10 wt%时，不同 GMA 质量分数和不同改性方式对 LC-SPI 复合材料拉伸性能、冲击强度和弯曲性能的影响。由图 4 可以看出，随着 GMA 含量的增加，三种不同的改性方式（GMA 改性 SPI 记为 GMA>SPI，GMA 改性 LC，GMA 改性 SPI 记为 GMA>SPI-LC 与 LC 的混合物记为 GMA>LC）都有相同的趋势，即 LC-SPI 复合材料抗拉强度先增大后减小断裂伸长率逐渐减小。其中，GMA 加入到 SPI 中对 LC-SPI 复合材料的拉伸强度影响最大。由图 5 可以看出，随着 GMA 含量的增加，三种不同 GMA 改性 LC-SPI 复合材料的冲击强度变化趋势相同，在 GMA 含量低于 3 %时，冲击强度均高于未改性的复合材料（图 3），即少量的 GMA 对 LC-SPI 复合材料具有增韧作用。尤其是当 GMA 改性 LC 后，复合材料的冲击强度较其他两种改性方式更高。由图 6 可以看出，随着 GMA 含量的增加，抗弯强度和弹性模量都逐渐增加，其中抗弯强度比未改性时增大，而弹性模量比未改性时降低，三种不同的改

性方式呈现相同的趋势。其中，GMA 改性 SPI 得到的 LC-SPI 复合材料抗弯强度最高。

所以，适量 GMA 改性可以使 LC-SPI 复合材料强度增加，刚性降低，延展性下降。GMA 改性 SPI 得到的复合材料强度和韧性综合性能最好。这也说明，复合材料的力学性能主要是基体决定的。

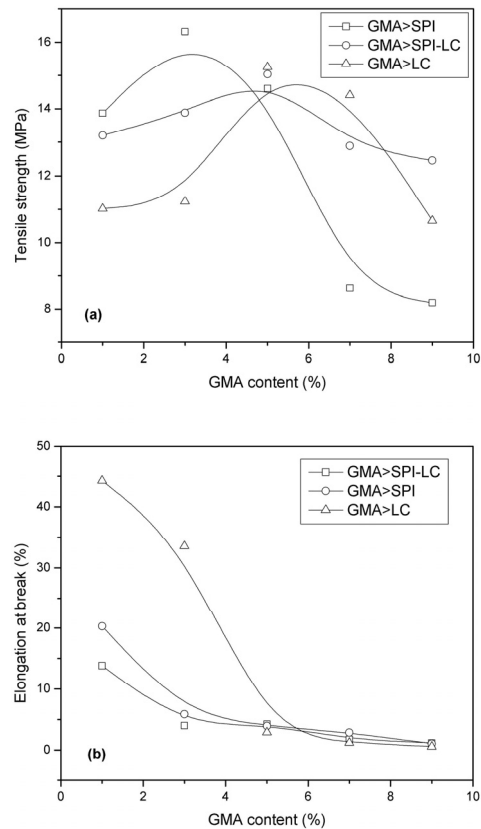


Figure 4. Effects of GMA content and modification methods on (a) tensile strength and (b) elongation at break of LC-SPI composites

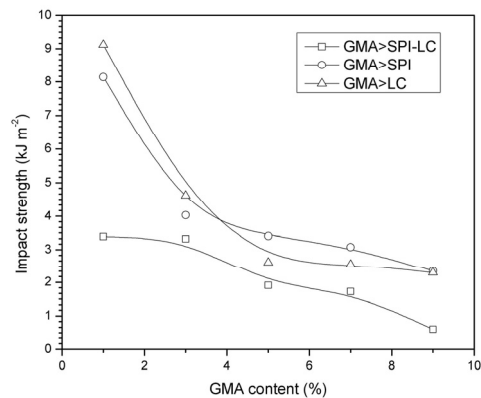


Figure 5. Effects of GMA content and modification methods on impact strength of LC-SPI composites

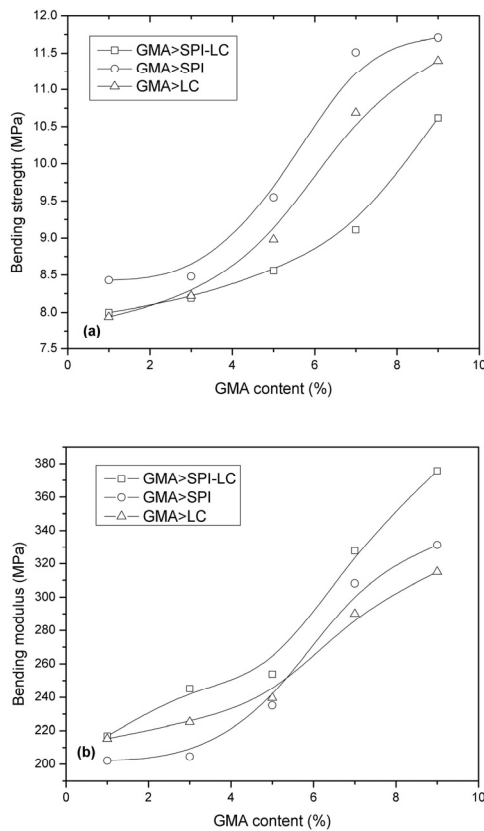


Figure 6. Effects of GMA content and modification methods on (a) bending strength and (b) bending modulus of LC-SPI composites

3.3 GMA 与 LC 和 SPI 的相互作用分析

图 7 是 GMA 单体、LC 和 GMA 与 LC 在 150 °C、14MPa 反应产物 (LC-GMA-95-5) 的 FTIR 图谱。可以看出, 在 LC-GMA-95-5 中看不到 GMA 的环氧基吸收峰, 并且在 1100 cm⁻¹ 附近醚 C—O—C 伸缩振动吸收峰增强。说明 GMA 中的环氧基和 LC 发生反应, 生成了新的醚键。图 8 是 GMA 单体、SPI 和 GMA 与 SPI 在 150 °C、14MPa 反应产物 (SPI-GMA-95-5) 的 FTIR 图谱。同样可以看出, SPI-GMA-95-5 中 GMA 的环氧基吸收峰消失, 而 1168 cm⁻¹ 附近醚 C—O—C 伸缩振动吸收峰增强。说明 GMA 中的环氧基与 SPI 反应生成了醚键。另外, LC-GMA-95-5 和 SPI-GMA-95-5 谱图中 (图 7c、8c) 氢键缔合的—OH 吸收峰均向高波数移动, 证明了由于环氧基开环会产生新的—OH 的存在。另外, GMA 分子中的双键易于聚合, 从而使 GMA 形成二聚体甚至寡聚物短链, 作为交联反应的桥键。

SPI 中—NH₂ 与煤颗粒表面—COOH 之间可能发

生化学反应生成酰胺键, 同时也有氢键等弱相互作用^[10]。而 GMA 存在条件下, 由于 GMA 同时与 SPI 和煤表面的官能团发生化学反应, 在 SPI 大分子和煤粉体颗粒形成桥键交联, 从在 SPI 基体与煤颗粒界面之间形成更广泛的网络结构, 实现对 LC—SPI 复合材料的增强; 同时由于这种物理化学交联作用, 使得 SPI 基体与煤粉体颗粒剥离时消耗更多能量, 使得 LC—SPI 复合材料的冲击强度在适量 GMA 时得到提高。但是 GMA 含量过高, 会使 SPI 基体的交联程度增大, 分子链运动受限, 材料变得强而脆。

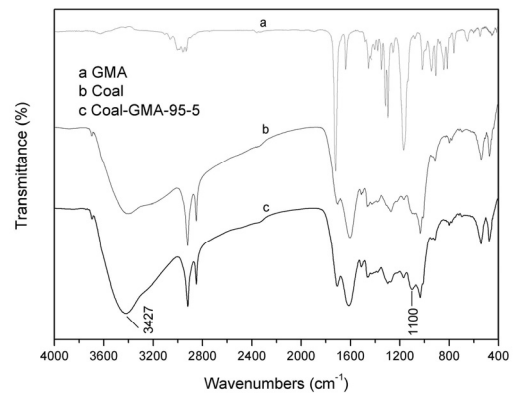


Figure 7. FTIR spectra for GMA, LC and LC-GMA-95-5

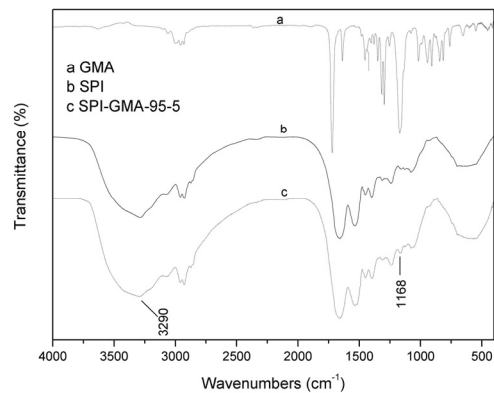


Figure 8. FTIR spectra for GMA, SPI and SPI-GMA-95-5

3.3 GMA 对 LC—SPI 复合材料相容性影响

图9a、b分别是是LC与SPI及GMA改性LC与SPI不加丙三醇在150 °C、14MPa下模压试片断面的SEM照片。从图9a可以看出, 不加GMA时, 煤颗粒在SPI基体中分散较好, 没有明显的团聚现象, 但结构较松散, SPI球蛋白伸展程度较小。断面处的煤颗粒镶嵌在SPI

基体中,与基体形成部分相容的体系,从而在宏观上证明了煤与蛋白质之间存在一定的界面相互作用。从图9b可以看出,加入GMA后,煤颗粒与SPI之间结合得更加紧密,有效改善了LC颗粒和SPI之间的相容性。

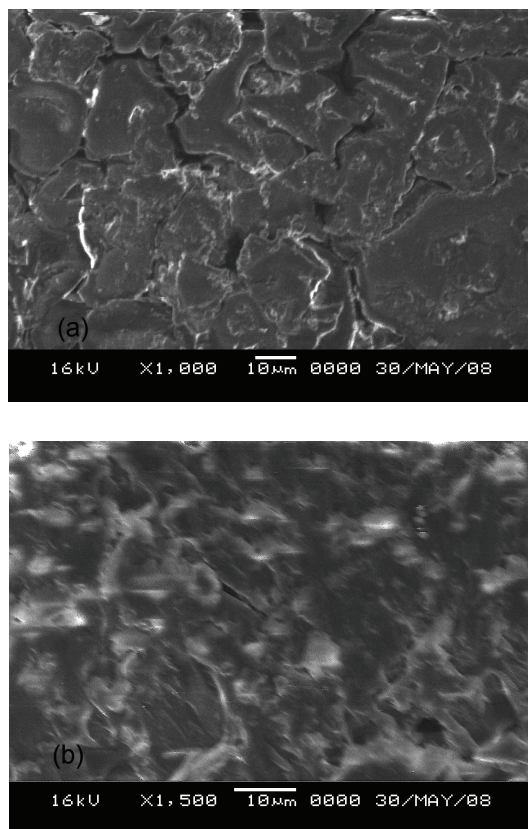


Figure 9. SEM images for (a) LC—SPI and (b) LC—GMA—SPI composites

4 结论

为了提高大豆蛋白塑料的力学性能,以大豆分离蛋白(SPI)和超细罗茨褐煤粉体(LC)为原料,以甘油为增塑剂,甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为界面改性剂,通过模压的方法制备了LC—SPI复合材料。褐煤与大豆蛋白基体具有部分相容性,可以增强大豆蛋白塑料,但是使其韧性和延展性急剧下降。GMA与LC和SPI可以发生接枝反应,进而通过自身聚合架桥,使LC和SPI基体之间形成广泛的空间网络结

构,提高LC与SPI之间的相容性。在适量(<3%)添加GMA作为改性剂时,无论是GMA先改性LC、SPI或者两者的混合物,均可以使LC—SPI复合材料得到增韧增强,其中尤其以GMA改性LC后对复合材料的韧性改善最为明显。GMA过量会使复合材料的强度进一步增大,但是韧性和延展性急剧下降。

致 谢

感谢陕西省教育厅专项科研计划(09JK583)和西安科技大学培育基金(200745)对本研究的支持。

References (参考文献)

- [1] Sue H. J., Wang S., Jane J.L., Morphology and mechanical behaviour of engineering soy protein plastics [J], *Polymer*, 1997, 38(20), P5035-5040.
- [2] Zhang J., Mungara P., Jane J., Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets [J], *Polymer*, 2001, 42(6), P2569-2578.
- [3] CHEN Fu-sheng, MENG Fan-lei, LIU Dong-liang, GUO Dong-quan, YAO Yong-zhi, The research to the properties of soybean degradable material that modified by caprolactam [J], *Food Science and Technology*, 2008, 33(1), P32-33(Ch).
陈复生, 孟凡磊, 刘东亮, 郭东权, 姚永志, 己内酰胺改性对大豆分离蛋白可降解材料性能影响的研究 [J], *食品科技*, 2008, 33(1), P32-33.
- [4] Rhim Jong-Whan, Gennadios Aristippos, Weller Curtis L., Cezeirat Carole, Hanna Milford A., Soy protein Isolate-dialdehyde starch films [J]. *Industrial Crops and Products*, 1998, 8(3), P195-203.
- [5] Tang Rupei, Du Yumin, Zheng Hua, Fan Lihong, Preparation and Characterization of Soy Protein Isolate-carboxy-methylated Konjac Glucomannan Blend Films [J], *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(5), P1095-1099.
- [6] Otaigbe Joshua U., Adams Daniel O., Bioabsorbable soy protein plastic composites: Effect of polyphosphate fillers on water absorption and mechanical properties [J], *Journal of Polymer and the Environment*, 1997, 5(4), P199-208.
- [7] Huang Jin, Zhang Lina, Chen Fangeng, Effects of Lignin as a Filler on Properties of Soy Protein Plastics. I. Lignosulfonate [J], *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(14), P3284-3290.
- [8] Zhou Anning, Guo Shucai, Ge Lingmei, Study of Compatibility of HDPE/Shenfu-Coal Blend Material [J], *Journal of China Coal Society*, 1998, 23(1), P71-75(Ch).
周安宁, 郭树才, 葛岭梅. HDPE与神府煤共混物材料相容性研究 [J]. *煤炭学报*, 1998, 23(1): 71-75
- [9] Fakoussa R. M., Hofrichter M., Biotechnology and microbiology of coal degradation [J], *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 52(1), P25-40.
- [10] Wang Guang-heng, Zhou Anning, Hu Xiaobing. Effect of coal filler on the properties of soy protein plastics [J], *Journal of applied polymer science*, 2006, 102(4), P3134-3143.