

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610018518.3

[51] Int. Cl.

C08L 89/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 20 日

[11] 公开号 CN 1834157A

[22] 申请日 2006.3.10

[21] 申请号 200610018518.3

[71] 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山

[72] 发明人 张俐娜 陈 谱

[74] 专利代理机构 武汉华旭知识产权事务所

代理人 刘 荣

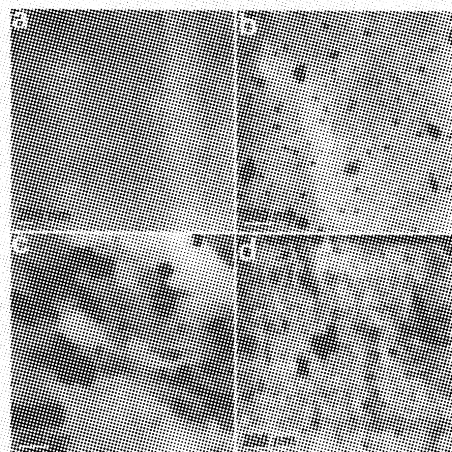
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称

大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料及其制备方法和用途

[57] 摘要

本发明涉及一种大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料及其制备方法和用途, 该材料的基本组成为: 1 ~ 30wt% 氢氧化铝, 70 ~ 99wt% 大豆蛋白质, 材料中还可加入一定比例的甘油。其制备方法为: 将大豆蛋白质 (SPI) 分散于氯化铝水溶液中强烈搅拌, 然后缓慢滴加氨水, 将得到的凝胶状复合物经过离心和干燥, 制备出 SPI/氢氧化铝纳米复合物。该产物与甘油混合, 经热压后制得大豆蛋白质/氢氧化铝塑料片材。该材料不仅生产方法简单, 属于绿色工艺, 而且该蛋白质纳米复合材料具有良好的力学性能。因此该纳米复合材料可用作生物可降解材料, 是一种具有发展潜力的新型可生物降解绿色材料。



1. 一种大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料, 其特征在于它的基本组成为 1~30 wt%氢氧化铝和 70~99 wt%大豆蛋白质。
2. 根据权利要求 1 所述的大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料, 其特征为: 材料中按大豆蛋白质质量:甘油质量为 75:25 至 60:40 的比例添加有甘油。
3. 权利要求 1 所述大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料的制备方法, 其特征在于采用如下具体步骤: 按氢氧化铝质量:大豆蛋白质质量为 1:99 至 30:70 的比例将大豆蛋白质(SPI)分散于浓度为 0.1~3 wt%的氯化铝水溶液中强烈搅拌, 然后缓慢滴加氨水, 氨水与氯化铝的摩尔比为 3.5:1~5: 1, 得到的凝胶状复合物, 将其离心, 并在 60~80 °C 下干燥, 制备出大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合物。
4. 根据权利要求 3 所述的大豆蛋白质/氢氧化铝复合材料的制备方法, 其特征在于: 大豆蛋白质加入时温度为 20~80 °C, 搅拌时间为 3~5h, 滴加氨水的速度为 4~8 g/min, 反应时间为 0.5~4h。
5. 根据权利要求 3 或 4 所述的大豆蛋白质/氢氧化铝复合材料的制备方法, 其特征为: 在所得大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合物中按照大豆蛋白质质量: 甘油质量为 75:25 至 60:40 的比例加入甘油, 将其与大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合物混合, 经过单螺杆挤出机挤出, 在 120~150 °C、10~25 MPa 下热压 4~10 min 后制得大豆蛋白质/氢氧化铝塑料片材。
6. 根据权利要求 5 所述的大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料的制备方法, 其特征为: 将制备出的大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合物与甘油混合时, 螺杆转速在 30~120 rpm 之间, 单螺杆挤出机从进料口到挤出模口的三段温度分别设置为 60~100、90~120 和 110~140 °C。
7. 权利要求 1 所述的大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料用于生物可降解材料。

大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料及其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及一种可生物降解的氢氧化铝改性大豆蛋白质材料及其制备方法和用途，属于高分子材料领域，也属于环境科学领域。

背景技术

由于石油资源日益紧张，而由石油资源的合成高分子材料的广泛使用而造成的环境污染问题又日趋严重，因此基于可再生资源的天然高分子材料的研究开发和应用已日益受到重视。近年来以大豆分离蛋白质为原料的新兴“工业蛋白质塑料工业”方兴未艾，其研究的重点主要集中在通过物理和化学改性制备有实际用途的大豆蛋白质材料(Kumar, R.; Choudhary, V.; Varma, I. K.; Mattiason, B., Ind. Crops Prod., 2002, 16, 155-172.)。大豆蛋白质是大豆榨油后的副产品，纯大豆蛋白质流动性差、熔点高，难以适应传统的加工工艺，且其制备出的材料脆性大，几乎没有实际应用价值(Zhang, J.; Mungara, P.; Jane, J. Polymer, 2001, 42, 2569.)。为了克服这些缺点，通常在大豆蛋白质中添加甘油或水等增塑剂以提高其加工性能和拉伸性能。增塑剂的加入解决了大豆蛋白质加工成型困难的缺点，但也大大降低材料的拉伸强度。因此，对大豆蛋白质物理和化学改性的研究已成为大豆蛋白质材料开发和应用的方面。

发明内容

为提高大豆蛋白质材料的力学性能和化学性能，本发明提供了一种大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料及其制备方法和用途，这种材料具有良好的力学性能和耐水性。

本发明所采用的技术方案为：大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料的基本组成为质量百分比为1~30 wt%氢氧化铝和70~99 wt%大豆蛋白质。

该材料中还可按大豆蛋白质质量:甘油质量为75:25至60:40的比例添加甘油。

本发明提供的制备大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料的具体步骤如下：按氢氧化铝质量:大豆蛋白质质量为 1:99 至 30:70 的比例将大豆蛋白质(SPI)分散于浓度为 0.1~3 wt%的氯化铝水溶液于 20~80 °C 温度下强烈搅拌 3~5 小时，然后缓慢滴加氨水，氨水与氯化铝的摩尔比为 3.5: 1~5: 1，得到的凝胶状复合物，将得到

的凝胶状复合物经过 5000~10000 rpm 离心和 60~80 °C 下干燥,制备出 SPI/氢氧化铝纳米复合物。然后按照大豆蛋白质质量与甘油质量比为 75:25 至 60:40 的比例并通过单螺杆挤出机混合甘油和大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合物。混合时螺杆转速为 30~120 rpm,单螺杆挤出机从进料口到挤出模口的三段温度分别为 60~100、90~120 和 110~140 °C。最后在 120~150 °C、10~25 MPa 下热压 4~10 min 后制得大豆蛋白质/氢氧化铝塑料片材。

本发明利用蛋白质与氢氧化铝之间的高亲和性,首次使用氢氧化铝为大豆蛋白质材料的增强填料,制备出这种耐水性强的可生物降解的高强度材料。本发明采用水为反应介质,工艺简单,生产成本低,且属于绿色体系。采用具有可形成网络形态的氢氧化铝无机粒子使材料的拉伸强度提高 1 倍左右,而杨氏模量提高 2 倍,同时具有较高的耐水性。本发明提供了一套利用简单的工艺、环保的过程和低廉的成本生产可生物降解的高强度大豆蛋白质材料的方法,产品性能优越,在可降解的塑料用品、一次性餐具、食品包装等领域具有广阔的应用前景,有利于提高大豆蛋白质的产品附加值,缓解石油危机和环境污染问题。

附图说明

附图为大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料的微观结构及未加氢氧化铝纳米粒子的大豆蛋白质塑料片材的微观结构。

具体实施方式

实施例 1: 将 10g 大豆蛋白质(SPI)分散于将浓度为 0.1 wt%的氯化铝水溶液中强烈搅拌,然后缓慢滴加氨水,滴加氨水的速度为 5 g/min,反应时间为 0.5h,氨水与氯化铝的摩尔比为 4:1。将得到的凝胶状复合物经过 7000 rpm 离心和 70 °C 下干燥,制备出 SPI/氢氧化铝纳米复合物。按照甘油与大豆蛋白质质量比为 3:7 的比例混合甘油和大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合物。挤出机螺杆转速: 100 rpm,单螺杆挤出机从进料口到挤出模口的三段温度设置: 80、100 和 120 °C。最后在 140 °C, 20 MPa 下热压 10 min 得到纳米氢氧化铝改性的大豆蛋白质塑料片材,编号为 AS-1。

实施例 2: 将 10g 大豆蛋白质(SPI)分散于将浓度为 1 wt%的氯化铝水溶液中强烈搅拌,然后缓慢滴加氨水,滴加氨水的速度为 5 g/min,反应时间为 1h,氨水与氯化铝的摩尔比为 4:1。将得到的凝胶状复合物经过 8000 rpm 离心和 70 °C 下干燥,

制备出 SPI/氢氧化铝纳米复合物。按照甘油与大豆蛋白质质量比为 3:7 的比例混合甘油和大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合物。挤出机螺杆转速: 60 rpm, 单螺杆挤出机从进料口到挤出模口的三段温度设置: 100、120 和 140 °C。最后在 140 °C, 20 MPa 下热压 10 min 得到纳米氢氧化铝改性的大豆蛋白质塑料片材, 编号为 AS-2。

实施例 3: 将 10g 大豆蛋白质(SPI)分散于将浓度为 3 wt%的氯化铝水溶液中强烈搅拌, 然后缓慢滴加氨水, 滴加氨水的速度为 5 g/min, 反应时间为 3h, 氨水与氯化铝的摩尔比为 4:1。将得到的凝胶状复合物经过 7500 rpm 离心和 70 °C 下干燥, 制备出 SPI/氢氧化铝纳米复合物。按照甘油与大豆蛋白质质量比为 3:7 的比例混合甘油和大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合物。挤出机螺杆转速: 30 rpm, 单螺杆挤出机从进料口到挤出模口的三段温度设置: 100、120 和 140 °C。最后在 140 °C, 20 MPa 下热压 10 min 得到纳米氢氧化铝改性的大豆蛋白质塑料片材, 编号为 AS-3。

比较例: 未加纳米粒子的大豆蛋白质塑料。将 10g 大豆蛋白质(SPI) 按照甘油与大豆蛋白质质量比为 3:7 的比例混合甘油和大豆蛋白质。挤出机螺杆转速: 30 rpm, 单螺杆挤出机从进料口到挤出模口的三段温度设置: 100、120 和 140 °C。最后在 140 °C, 20 MPa 下热压 10 min 得到未加氢氧化铝纳米粒子的大豆蛋白质塑料片材, 编号为 AS-0。

由透射电子显微镜观察的各实施例及比较例的微观结构示于图, 图中 a 为 AS-0, b 为 AS-1, c 为 AS-2, d 为 AS-3。深色斑点或区域为纳米氢氧化铝纳米粒子。由拉力试验机测得大豆蛋白质纳米复合塑料片材在干态(RH=0%)和湿态(RH=75%)下的拉伸强度(σ_b)、断裂伸长率(ϵ_b)和杨氏模量(E)汇集于附表中。结果表明大豆蛋白质纳米复合材料具有良好的力学性能和良好的防水性, 而且明显高于未加纳米粒子的大豆蛋白质塑料。

附表: 大豆蛋白质/氢氧化铝纳米复合材料的干态(RH=0%)和湿态力学(RH=75%)性能。

编号	Al(OH) ₃ 含量 (%)	干态力学性能 (RH=0%)			湿态力学性能 (RH=75%)		
		σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (MPa)
AS-0	0	16.51	80.27	211.97	4.93	164.53	34.2
AS-1	4	25.38	32.97	265.89	5.73	91.81	49.99
AS-2	8	36.31	32.15	379.52	8.08	73.06	65.40
AS-3	20	40.22	15.23	532.95	9.61	26.02	224.46

