

皮胶原蛋白粉/低密度聚乙烯的复合性能研究

周建^{1,2} 牛娜² 罗学刚^{1,2}

(1.西南科技大学生命科学与工程学院,绵阳 621010;
2.西南科技大学生物质材料教育部工程研究中心,绵阳 621010)

摘要 采用熔融挤出的方法制备得到胶原蛋白/低密度聚乙烯复合材料,并研究了抗氧剂 1010(K1010)和交联剂过氧化二异丙苯(DCP)的加入对复合材料性能的影响。结果表明:当加入 10%(wt,质量分数,下同)胶原蛋白和 0.5% K1010 时,复合材料力学性能有一定降低,但热稳定性和加工流动性能得到明显改善,起到增塑作用;胶原蛋白添加量为 10%,DCP 含量为 2%时,聚乙烯发生了部分交联,拉伸强度达到最大值 18.187MPa,断裂伸长率达到最大值 246.05%,热稳定性性能也有明显增强。

关键词 抗氧剂 1010,过氧化二异丙苯,胶原蛋白,低密度聚乙烯,复合材料

Study on the composite property of collagen powder/low density polyethylene

Zhou Jian^{1,2} Niu Na² Luo Xuegang^{1,2}

(1.College of Life Science and Engineering,Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010;2.Engineering Research Center of Biomass Materials,Ministry of Education,
Southwest University of Science and Technology,Mianyang 621010)

Abstract Collagen powder/low density polyethylene composite was prepared with the addition of antioxidant agent K1010 and crosslink agent DCP by melt extrusion. The results indicated that the mechanical property of composite decreased with the collagen powder addition of 10wt% and K1010 addition of 0.5wt%, but the thermal stability and flowability would be improved. The composite would be crosslinked partly with the collagen powder addition of 10% and DCP addition of 2%, which resulted that the tensile strength and elongation at break reached 18.187MPa and 246.05%, respectively. In addition, the thermal stability increased obviously with the addition of DCP.

Key words antioxidant-1010,DCP,collagen powder,low density polyethylene,composite

制革过程中会产生大量的固体废弃物,据统计,每加工 1t 原料皮会产生 40%~45%的固体废弃物,其中 30%~40%为制革废皮渣(块),我国每年产生这类废弃物约 140 万 t^[1-3]。在这些废皮渣中 90%以上为胶原蛋白,如何有效地提取和利用这些资源,多年来一直是科研工作者研究的课题。在制革中,针对废弃皮胶原的利用途径主要有两种,一是将其制作用于皮革复鞣的蛋白填料,实现皮革废弃胶原的高值转化;二是将其与半成品的边角料一起粉碎,用于制作新型再生革^[4-6]。但是,由于复鞣填充效果不理想以及成革性能不达标这两种废弃皮胶原利用途径没有被大规模应用。胶原蛋白是一类重要的蛋

白质资源,如此量大的制革废弃皮胶原未能得到良好的利用,是对蛋白质资源的极大浪费。

胶原蛋白是胶原在酸、碱和酶作用下的水解多肽产物,相比于胶原,胶原蛋白具有更小的分子量,更强的亲水性、保水性和持水性。将胶原蛋白粉作为填料与聚乙烯共混制备复合材料,既可以提高废弃皮胶原蛋白的附加值,又不会对环境造成危害。近年来,关于使用废弃皮胶原蛋白与聚乙烯制备复合材料的研究还少见报道。

由于胶原蛋白的分子量小、亲水性强,在与聚乙烯复合时需要进行必要的交联改性以提高其相关性。常用的交联剂有戊二醛和戊二醛蒸汽等,其与

基金项目:国家自然科学基金(21406182);四川省生物质资源利用与改性工程技术研究中心课题(12zxsk11);四川省教育厅科研项目(重点)(14ZA0104)

作者简介:周建(1981-),男,博士,副研究员,主要研究方向为生物质材料改性及应用。

胶原-高分子材料的交联对相应力学性能有显著的影响^[7-8]。本研究采用过氧化二异丙苯作为交联剂,并辅以抗氧剂 1010,采用熔融共混加工的方式制备改性胶原蛋白/低密度聚乙烯复合材料,并探讨了上述两种助剂对复合材料结构和性能的影响,旨在为开发制备胶原蛋白材料途径提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

水解胶原蛋白粉末(HC),四川大学;低密度聚乙烯(LDPE,2426K),中国石油化工股份有限公司茂名分公司;抗氧剂 1010(K1010),成都科立塑胶助剂有限公司;过氧化二异丙苯(DCP,分析纯),成都市科龙化工试剂厂。

多功能转矩流变仪平台(HR600 型),德国哈克公司;电热鼓风干燥箱(101 型),北京市永光明医疗仪器厂;热重分析仪(TG,Q500 型)、差式扫描量热仪(DSC,Q200 型),美国 TA 公司;切粒机(SG-20 型),上海科创橡塑机械设备有限公司;微型注塑机(RR/TSMP/134 型),RAY-RAN test equipment LTD 公司;万能电子试验机(QJ210 型),上海倾计仪器仪表有限公司;摆锤式冲击试验机(ZBC1000 型),美特斯(MTS)公司;电子天平(FA1004A 型),上海精天电子仪器有限公司;密炼机(HAAKE 型),德国 HAAKE 公司。

1.2 胶原蛋白/低密度聚乙烯复合材料的制备

将真空干燥 12h 处理后的胶原蛋白粉末、低密度聚乙烯、K1010 和 DCP 以不同比例进行共混。其中,胶原蛋白含量为 10%(wt,质量分数,下同);K1010 和 DCP 添加量分别为 0、0.5%、1%和 2%,具体配方如表 1 所示。经过充分共混后,由双螺杆挤出机(HAAKE 型)挤出(挤出温度为 125~145℃,转速为 30r/min)、切粒、注塑(温度 145℃)。

表 1 胶原蛋白/低密度聚乙烯共混物的实验配方表

样品编号	共混材料组分/%			
	LDPE	HC	K1010	DCP
HC/LDPE	90.0	10	0	0
LDPE/10HC/0.5K1010	89.5	10	0.5	0
LDPE/10HC/1K1010	89.0	10	1.0	0
LDPE/10HC/2K1010	88.0	10	2.0	0
LDPE/10HC/0.5DCP	89.5	10	0	0.5
LDPE/10HC/1DCP	89.0	10	0	1.0
LDPE/10HC/2DCP	88.0	10	0	2.0

1.3 测试与表征

拉伸试验使用电子万能材料试验机按照 GB/T 1040.2—2006 标准进行测试,拉伸速率为 50mm/min;冲击试验采用简支梁冲击试验方法,按照 GB/T 1043.1—2008 标准进行测试。

称取 5mg 复合材料样品,使用 DSC 于 50mL/min 流量的氮气气氛下进行升温与降温 DSC 测定,温度范围为 40~160℃,升降温速率均为 10℃/min。称取 5mg 样品,使用 TG 在氮气流速 50mL/min、10℃/min 的升温速率在 10~600℃ 环境下进行分析。

不同助剂添加量的复合材料颗粒料放入密炼机内进行转矩流变性能的测试,密炼机温度设为 145℃,转矩为 30r/min,测试时间为 10min。

2 结果与讨论

2.1 热性能分析

不同 K1010 添加量的胶原蛋白/低密度聚乙烯复合材料(胶原蛋白/低密度聚乙烯-K1010)的 DSC 熔融吸热及结晶曲线如图 1 所示。不同 DCP 添加量的胶原蛋白/低密度聚乙烯复合材料的 DSC 熔融吸热及结晶曲线如图 2 所示。表 3 为胶原蛋白/低密度聚乙烯、胶原蛋白/低密度聚乙烯-K1010 和胶原蛋白/低密度聚乙烯-DCP 的 DSC 热数据。由图 1、图 2 及表 3 可以看出,K1010 和 DCP 的加入使复合材料的熔融和结晶温度有较小程度地降低,但熔融焓和结晶热都随助剂添加量的增加而下降,这说明助剂在材料加工过程中起到了增塑作用,降低了

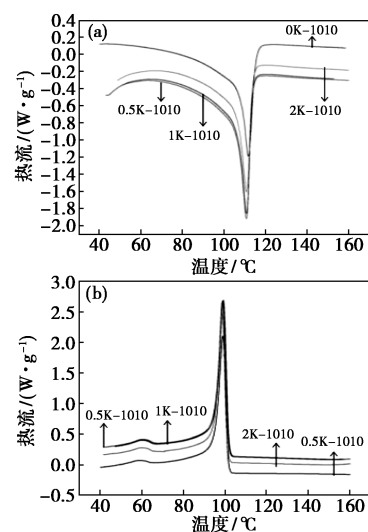


图 1 胶原蛋白/低密度聚乙烯-K1010 的 DSC 曲线图

[(a)吸热;(b)结晶]

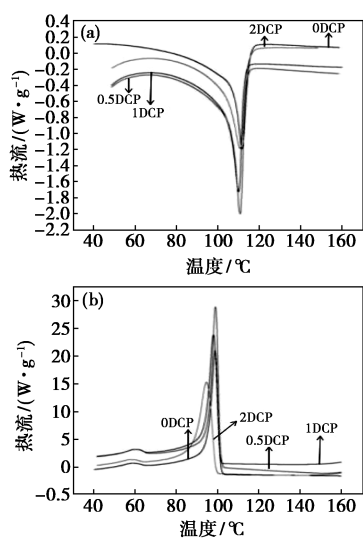


图 2 胶原蛋白/低密度聚乙烯-DCP 的 DSC 曲线图
[(a)吸热;(b)结晶]

表 3 胶原蛋白/低密度聚乙烯、胶原蛋白/低密度聚乙烯-K1010 和胶原蛋白/低密度聚乙烯-DCP 的 DSC 数据

样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
10HC/LDPE	111.62	98.70	98.82	101.13
0.5K-1010	110.86	98.99	101.1	114.6
1K-1010	110.83	98.85	96.7	102.0
2K-1010	111.1	98.56	85.3	92.19
0.5DCP	110.8	99.08	103.5	113.8
1DCP	110.5	98.17	97.82	96.55
2DCP	110.9	95.01	93.37	94.95

注: T_m 为熔融温度; T_c 为结晶温度; ΔH_m 为熔融焓; ΔH_c 为结晶焓。

熔融过程中的能量吸收,而 K1010 的加入对复合材料熔融焓和结晶热的降低作用较明显,对材料的热塑加工起到了很好的增塑作用。

胶原蛋白/低密度聚乙烯及胶原蛋白/低密度聚乙烯-K1010 的 TG 曲线如图 3 所示。由图可知, K1010 对复合材料的热稳定性产生的影响不大,在

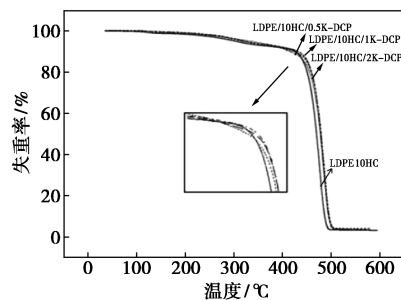


图 3 胶原蛋白/低密度聚乙烯及胶原蛋白/低密度聚乙烯-K1010 的 TG 曲线图

100~350℃,热重损失主要由材料中水分等小分子物质的挥发和胶原蛋白的热分解所引起,K1010 对此几乎无影响;在 350~500℃,热重损失的主要原因是低密度聚乙烯大幅度地降解所致,K1010 对聚乙烯的降解起到一定延缓作用,热稳定性能有较明显提高,但 K1010 添加量的比重对其影响不大。

胶原蛋白/低密度聚乙烯及胶原蛋白/低密度聚乙烯-DCP 的 TG 曲线如图 4 所示。由图可知,DCP 的加入对复合材料热稳定性能的提高有显著影响,可较大程度地延缓低密度聚乙烯的热氧降解,主要是由于其作为交联剂起到了交联作用,而成为交联网络结构的低密度聚乙烯的热降解就变得困难,提高其热分解温度。但当其添加量过多则会引起热稳定性能的下降,由图还可以看出,当 DCP 添加量为 0.5% 时,交联效果最佳,复合材料热稳定性能最好。

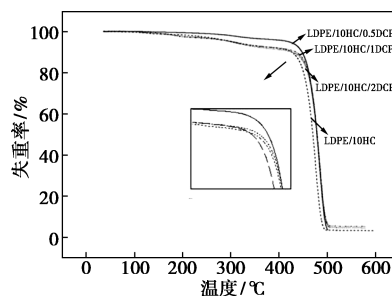


图 4 胶原蛋白/低密度聚乙烯及胶原蛋白/低密度聚乙烯-DCP 的 TG 曲线图

2.2 转矩流变性能分析

胶原蛋白/低密度聚乙烯及胶原蛋白/低密度聚乙烯-K1010 的转矩流变曲线如图 5 所示。由图可知,在复合材料中加入 K1010 后,复合材料的平衡转矩和最大转矩有所下降。当 K1010 含量在 1% 时,复合材料的平衡转矩和最大转矩降到最低。因此,K1010 在复合材料的加工过程起到了很好的增塑作用,使其加工流动性能增强,主要原因是小分子的抗氧剂嵌入大的分子链中,加工过程中使分子链的重排更容易。平衡时间反映了材料的塑化难易程

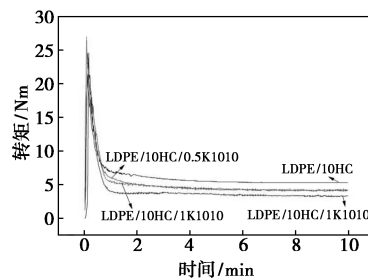


图 5 胶原蛋白/低密度聚乙烯及胶原蛋白/低密度聚乙烯-K1010 的转矩流变曲线图

度,从图中也可以看出,K1010含量在1%时,复合材料的平衡时间最短,即塑化时间最短,最易于生产加工。

胶原蛋白/低密度聚乙烯及胶原蛋白/低密度聚乙烯-DCP的转矩流变曲线如图6所示。由图可知,在复合材料中加入DCP后,复合材料的平衡转矩值和最大转矩值有较小程度地增大,随着塑化时间的延长,转矩增加值更加明显。这主要说明了DCP加入后在材料熔融加工过程与聚乙烯发生了交联形成网状结构,限制了部分分子链的重排,使材料的加工流动性能变差,塑化时间越长,交联反应程度越大,其流动性能也越差。平衡时间也随DCP的加入而延长,说明DCP不仅降低了材料的加工流动性能同时也增加了塑化难度,延长了热塑时间。

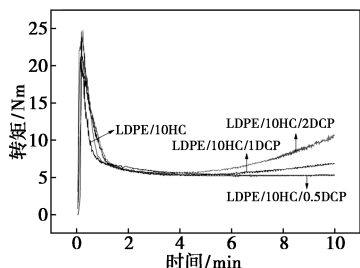


图6 胶原蛋白/低密度聚乙烯和胶原蛋白/低密度聚乙烯-DCP的转矩流变曲线图

2.3 力学性能分析

表4和表5为胶原蛋白质量分数为10%时,不同含量K1010和交联剂DCP添加量对HC/LDPE复合材料力学性能的影响。由表4可以看出,加入K1010后,HC/LDPE复合材料的拉伸强度、弹性模量和冲击韧性都有一定程度的下降,但断裂伸长率有所增大。当K1010添加量为0.5%时,断裂伸长率达到最大值95.29%。由表5可以看出,加入DCP后,LDPE发生了交联反应,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都随DCP含量的增加而增大,但弹性模量和缺口冲击强度却变小。可能是由于DCP的加入,LDPE发生了交联反应,起到了增强作用,但冲击过程材料发生脆性断裂,冲击韧性下降。当DCP含量为2%时,聚乙烯发生了部分交

表4 胶原蛋白/低密度聚乙烯-K1010复合材料机械性能

K1010 用量	0	0.5	1	2
拉伸强度/MPa	15.196	13.700	15.134	14.423
断裂伸长率/%	75.41	95.29	95.00	61.45
弹性模量/MPa	183.73	131.88	129.46	179.73
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	35.786	22.470	15.989	15.241

表5 胶原蛋白/低密度聚乙烯-DCP复合材料机械性能

DCP 用量	0	0.5	1	2
拉伸强度/MPa	15.196	15.167	17.614	18.187
断裂伸长率/%	75.41	110.50	85.15	246.05
弹性模量/MPa	183.73	94.01	106.90	38.81
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	35.786	21.613	28.984	22.470

联,此时拉伸强度达到最大值18.187MPa,断裂伸长率达到最大值246.05%,热稳定性能也有明显增强

3 结论

(1)K1010和DCP的加入使复合材料的熔融和结晶温度降低,热稳定性能有较明显提高。

(2)K1010可以改善复合材料的加工流动性能,缩短复合材料的热塑加工时间,而DCP使复合材料的转矩值增大,延长了平衡时间,不利于材料的热塑加工。

(3)K1010降低了胶原蛋白/低密度聚乙烯复合材料的力学性能。DCP交联的胶原蛋白/低密度聚乙烯复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随DCP含量增加而增大,但弹性模量和缺口冲击强度有所下降。

参考文献

- [1] 审问企业良心何在:毒胶囊背后的产业链[N/OL].南方都市报,2012-05-03.<http://www.infzm.com/content/74748>.
- [2] Taylor M M, Lee J, Bumanlaq L P, et al. Treatments to enhance properties of chrome-free (wet white) leather[J]. J Amer Leather Chem Ass, 2011, 106(2): 35-43.
- [3] Yan L, Luo Z Y, Fan H J, et al. NaNO₂-SiO₂/oxazolidine combination tannage: potential for chrome-free leather[J]. J Soc Leather Tech Ch, 2008, 92(6): 252-257.
- [4] Lui C K, Latona N, Ashby R, et al. Environmental effects on chrome-free leather[J]. J Amer Leather Chem Ass, 2006, 101(10): 368-375.
- [5] Crispim A, Mota M. Reduction of waste chrome levels in tannery wastewater: optimized direct recycling[J]. J Soc Leather Tech Ch, 2006, 90(6): 239-242.
- [6] 罗建勋,李靖,廖学品,等.制革清洁化技术的进展[J].中国皮革,2011,40(17):30-33.
- [7] Adam W, Jeffrey M C, Swathi R, et al. Effects of crosslinking on the mechanical properties, drug release and cytocompatibility of protein polymers[J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10(1): 26-33.
- [8] Tamboli S M, Mhaske S T, Kale D D. Crossed polyethylene[J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2012, 11: 853-864.

收稿日期:2016-11-02