

不同分子质量牛骨胶原多肽制备复合膜特性研究

姚玉梅 袁湘汝 韩鲁佳 杨增玲 刘 贤
(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 作为畜禽屠宰业的副产物,动物骨含有蛋白质、脂肪等营养物质,合理利用动物骨可以减少环境污染与资源浪费。从骨骼中提取回收胶原蛋白/多肽,并加工为高附加值产品被认为是一个具有潜力的发展方向。然而,胶原多肽的分子质量及分布会影响其溶解度、粘度、胶凝能力和稳定性等理化性质,从而影响胶原多肽基复合材料的结构与性能。以不同分子质量的牛骨胶原多肽为研究对象,采用溶液流延法制备胶原多肽-羧甲基纤维素复合膜,通过测定拉伸强度、断裂伸长率、水溶性指数、静态接触角等指标,考察复合膜的力学性能和疏水性,并结合傅里叶变换红外光谱分析、X射线衍射分析、热重分析和扫描电子显微镜等技术,探究胶原多肽分子质量对复合膜微结构与性能的影响及作用机理。研究表明:添加胶原多肽可以显著改善复合膜的力学性能和疏水性,且在肽分子质量为700~1 000 u时复合膜性能最优,其表面结构致密,拉伸强度、断裂强度和杨氏模量较对照组分别提升2.39、2.55、10.11倍,断裂伸长率较对照组降低40%,疏水性和热稳定性也最理想;但随着牛骨胶原多肽分子质量的增加,复合膜的水溶性增加,力学性能和热稳定性显著降低。

关键词: 牛骨; 胶原多肽; 复合膜; 结构分析; 力学性能

中图分类号: X713; S879.9 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)06-0318-08 OSID: 

Microstructures and Properties of Bovine Bone Collagen Polypeptide Composite Films with Different Molecular Weight Distributions

YAO Yumei YUAN Xiangru HAN Lujia YANG Zengling LIU Xian
(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: As a by-product of animal slaughter, bone has high-quality protein content along with comprehensive nutrients. It will cause serious environmental issues and waste of resources if handled improperly. Collagen polypeptide (CP), prepared by enzymatic hydrolysis of animal bones, is respected in the fields of material applications, such as food, films, medicines, and composites, which is principally because such materials are considered to be promising solutions to environmental impacts of synthetic polymers. However, the molecular weight distributions of CP during the extractions of waste bone proteins may affect their physicochemical properties, mainly including solubility, viscosity, gelling ability and stability, thus significantly affecting the comprehensive performances of the composites. Therefore, it is of great significance to determine the optimal molecular weight of CP and explore its underlying mechanism of action in composites. The effects of molecular weight distributions of bovine bone CP on mechanical properties, water solubility, thermal stability, compatibility and microstructures of CP-carboxymethyl cellulose (CMC) composite films were investigated by using conventional methods, such as the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD), and contact angle determination. A series of experimental composite films with a range of different molecular weight distributions of CP was fabricated by the film-casting method. The results showed that the addition of CP would significantly improve the mechanical properties and hydrophobicity of the composite films. The microstructures of the CP - CMC composite films were smooth and compact when the molecular weight distribution of CP was 700 ~ 1 000 u. Meanwhile, the tensile strength, breaking strength and Young's modulus were about 2.39, 2.55 and 10.11 times higher than those of the control group, respectively,

while the elongation at break was 40% lower than that of control group, also, the hydrophobicity and thermal stability performed the best. With the increase of molecular weight distributions of CP, the water solubility of the CP - CMC composite films was increased, and the mechanical properties and thermal stability were reduced significantly, which may limit its industrial applications. The research results would provide a useful theoretical foundation and basic data to support the efficient utilization of animal bones and promote the transformation of CP into material utilization.

Key words: bovine bone; collagen polypeptides; composite films; structural analysis; mechanical properties

0 引言

目前,资源短缺和白色污染问题日益加剧^[1],基于天然高分子原料开发生物基复合材料已成为高分子科学和材料科学的前沿领域之一。作为农产品加工业副产品的高附加值产品,基于动物骨资源酶解制备的胶原多肽(Collagen polypeptide, CP)因其优异的无毒性、低刺激性、热塑性、可降解性和独特的生物功能活性^[2],而成为一种具有广泛应用前景、环境友好型可再生高分子材料^[3]。胶原多肽材料具有良好的生物相容性和可调控的降解性,在复合膜^[4]、粘结剂^[5]、表面活性剂^[6]和生物医用材料^[7]等领域具有广阔的应用前景,是开发绿色可再生资源的有效策略^[8]。但是,单一胶原多肽材料脆性大、硬度高、亲水性强、力学性能差,不能满足实际应用的条件^[9]。羧甲基纤维素(Carboxymethyl cellulose, CMC)是纤维素最重要的衍生物之一,具有良好的保水性、分散稳定性和成膜性^[10],能够通过改性引入新的基团或化合物来增添一些新的性能^[11],常作为生物基质和生物制品载体使用。

复合材料的综合性能受所用原材料的自身性能与改性作用的影响显著^[12]。有研究者考察了胶原多肽与羧甲基纤维素共混对复合膜性能的影响,结果表明,与单一胶原多肽的材料性能相比,经羧甲基纤维素改性后制备的复合材料具有更为优异的理化性能,其热稳定性、机械强度、疏水性和延展性均明显提高^[13-14],并可兼顾抗氧化性、抗菌性、止血性等其他特性^[11, 15]。此外,胶原多肽的浓度、颗粒尺寸、分子质量及生物功能活性也会影响复合材料的综合性能^[16]。然而,胶原多肽作为胶原蛋白的水解产物,在实际生产中常因水解度低、水解不彻底等原因^[17],而导致其分子质量较大、分布较宽,使得材料性能不易控制。目前,胶原多肽的分子质量对复合膜材料性能影响的相关研究较少,且未见对其影响机理的探讨。

力学性能与疏水性是反映复合膜综合利用价值的评价指标,生物相容性是评估材料稳定性与可靠性的必要条件,两者都将决定材料最终能否应用于

实际。为探讨胶原多肽的分子质量对胶原多肽-羧甲基纤维素(CP-CMC)复合膜力学性能的影响,本文以溶液流延法制备4种不同胶原多肽分子质量的CP-CMC复合膜,并分别测定复合膜的力学性能、理化性质和结构性能,探讨分子质量对复合材料的影响机理,以期为后续动物骨资源的高值化转化利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与设备

实验材料:牛骨胶原多肽1(CP1)由赛森化工产品有限公司提供,平均分子质量为700 u;牛骨胶原多肽2(CP2)由北京凯泰新世纪生物技术有限公司提供,平均分子质量为1 000 u;牛骨胶原多肽3(CP3)由北京盛美诺生物技术有限公司提供,平均分子质量为3 000 u;牛骨明胶4(CP4)由赛森化工产品有限公司提供,平均分子质量为20 000 u。羧甲基纤维素(99%,分析纯,山东西亚化工科技有限公司),甘油(99%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

实验设备:RW20 数显型电动搅拌器(德国 IKA 公司);SevenEasy 实验室 pH 计、XS105 型分析天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司);PHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);Se-KTQ-150A 型可调制膜器(沈阳科晶自动化设备有限公司);TCYQ 型水浴恒温振荡器(苏州市培英实验设备有限公司);3367 型双立柱台式电子万能材料试验机(美国 Instron 公司);OCA21 型接触角测量仪(德国 Dataphysics 公司);SU3500 型扫描电子显微镜(天美有限公司);Spectrum400 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司);D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司);SDT Q 600 型热重分析仪(美国 TA 公司)。

1.2 CP-CMC 复合膜的制备

CP-CMC 复合膜的制备流程是对溶液流延法^[18]加以改进。首先,将羧甲基纤维素溶解于蒸馏水中,在室温(20℃)下用搅拌器快速(600 r/min)搅拌至完全溶解,配置成质量分数为8%的 CMC 水溶液

(溶液 A);其次,将不同分子质量的牛骨胶原多肽/明胶溶解于蒸馏水中,用 2.0 mol/L 的 NaOH 溶液将其 pH 值调节至 10.0,在 80℃ 下将其连续搅拌 1 h 制备 8% 的水溶液(溶液 B1、B2、B3、B4);再次,将溶液 A 和 B 按 1:1 的质量比混合,以甘油作为增塑剂,添加量为成膜液的 3%,充分搅拌混合溶液使其糊化成为均匀的成膜液;最后,在 0.09 MPa 真空度下脱气 20 min 后,称取相同质量的成膜液在聚四氟乙烯板上流延,并使用可调制膜器调节复合膜的初始厚度,然后将聚四氟乙烯板在干燥箱中 50℃ 条件下干燥 6 h 拿出,于室温下放置 24 h,将干燥的薄膜完整地剥离,编号为 M1、M2、M3、M4(对应溶液 B1、B2、B3、B4)。在不添加胶原多肽类物质条件下,以相同制备工艺制备单一 CMC 薄膜样品作为对照组样品 M0。

1.3 CP-CMC 复合膜理化性质

1.3.1 力学性能测试

将 5 种膜样品分别切割成宽 25 mm、长 80 mm 的长条,于测试前分别在温度 23℃、相对湿度(50 ± 3)% 下的恒温恒湿箱中调节 2 d,并使用灵敏度为 1 μm 的千分尺测量膜样品的厚度 d 。利用标准方法使用 ASTM D882-02 型电子万能材料试验机测试膜样品拉伸强度,略有改动^[19]。将膜样品两端固定于夹具上,夹持距离为 45 mm,拉伸速率为 5 mm/min,通过计算机软件从拉伸应力-应变图自动计算杨氏模量,每种类型的膜样品重复测量 8 次。拉伸强度计算公式为

$$T = \frac{L_p}{A} \times 10^{-6} \quad (1)$$

式中 L_p ——膜拉伸过程中的峰值强度,N

A ——膜样品的断面面积,m²

在静态模式下测量膜样品的断裂强度^[19],每种类型的膜样品重复测量 8 次。断裂伸长率计算公式为

$$B = \frac{\Delta L}{L} \times 100\% \quad (2)$$

式中 ΔL ——断裂时的长度增量,mm

L ——试样原长,mm

1.3.2 水溶性测定

参考文献[20]的方法测定膜样品的水溶性,略有改动。将膜样品切割成 50 mm × 50 mm 的矩形片,并在 60℃ 和 0.01 MPa 下干燥 24 h 后称量,作为样品的初始干质量 W_0 。将每个膜样品浸入 250 mL 烧杯中的 200 mL 蒸馏水中,并放至(25 ± 0.1)℃ 的水浴振荡器中振荡一段时间。6 h 后将膜样品拿出,并于 60℃ 和 0.01 MPa 下干燥 24 h 以确定最终干质

量 W_1 。由初始和最终干质量计算膜样品的水溶性指数 S ,公式为

$$S = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

1.3.3 表面亲水性评价

为探究分子质量对膜样品疏水性的影响,采用接触角测量仪测定膜样品与水的静态接触角^[18, 21]。其中,膜样品尺寸为 2.0 cm × 2.0 cm,在表面滴加 2 μL 蒸馏水,静止一段时间后拍照,观察其浸润情况。

1.4 CP-CMC 复合膜表征分析

1.4.1 微观结构(SEM)

采用扫描电子显微镜对膜样品的表面形态进行表征。测试条件:膜样品脱水后用离子溅射仪对其表面喷金制样,仪器的加速电压为 15 kV,工作距离 10 cm。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

采用傅里叶变换红外光谱仪对 5 种成膜粉末样品及其膜样品进行官能团特征分析,参照文献[22]略有改动。本实验采用 KBr 压片法,即将光谱级 KBr 和待测样品分别经玛瑙研钵充分研磨后,以 1:100 质量比混匀。称取 150 mg 混合试样在压片机压制压力 40 MPa 下保压 1.5 min,制成透明薄片。检测时,红外分析扫描范围为 400 ~ 4 000 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹。

1.4.3 X 射线衍射(XRD)

采用 X 射线衍射仪分析膜样品的结晶度差异性。一般情况下,结晶度越高,熔点越高,韧性越差,透光性越差。具体参数设置如下^[18]:在 CuKα 射线, X 光管电压 40 kV,管电流 40 mA,5° ~ 60° 范围内,步长为 0.02°,扫描频率为 2(°)/min,测定 X 射线衍射图谱,并利用软件 MDI-Jade 5.0 进行数据分析。

1.5 热稳定性实验

采用热重分析仪对 5 种成膜粉末样品及其膜样品进行热解特性实验,参照文献[23]略有改动。为保证样品均匀性,将待测样品经玛瑙研钵充分研磨。称取 5 ~ 6 mg 研磨样品于坩埚中,随后开始实验。使用条件及相关参数为:以氮气为载气,流速为 100 mL/min;以 10℃/min 的升温速率升温到 700℃。

1.6 数据处理

采用 Origin 8.5 制图。数据均采用 SPSS V20.0 软件进行单因素方差分析,采用 LSD 检验对数据进行显著性差异分析,在 95% 置信区间认为具有统计学意义($p < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 CP-CMC 复合膜的力学性能

表 1 列出了 4 种复合膜的力学性能数据。由表可知,对比对照组 M0,CP 的添加显著改变复合膜的综合机械性能,即除 M4 外,复合膜具有更高的拉伸强度、断裂强度和杨氏模量。进一步分析可知,随着 CP 分子质量的增加,复合膜的拉伸强度和杨氏模量呈显著降低趋势,断裂强度呈先降低后增加再降低的趋势,在分子质量为 700 u 时为最大值;而随着 CP 分子质量的增加,膜样品的断裂伸长率增加,当分子

质量大于 3 ku 时,膜的断裂伸长率开始下降。分析 M1 ~ M4 膜样品的力学性能数据与 CP 分子质量的关系可知,在分子质量为 700 u 时,复合膜的力学性能最佳,拉伸强度、断裂强度和杨氏模量分别较对照组提升 2.39、2.55、10.11 倍,断裂伸长率较对照组降低 40%,随后在分子质量为 1 000 u 时,复合膜力学性能较好。这可能是由于较小的分子质量可以软化膜的刚性,增加膜的柔韧性,提高膜的拉伸强度、断裂强度和杨氏模量^[24-25];分子质量较高的 CP 与 CMC 的相容性较差,影响膜样品的力学性能^[18]。

表 1 CP 分子质量对 CP-CMC 复合膜力学性能的影响

Tab.1 Effects of molecular weight distribution of CP on mechanical properties of CP-CMC composite films					
样品	厚度/mm	拉伸强度/MPa	断裂强度/MPa	断裂伸长率/%	杨氏模量/MPa
M0	(0.30 ± 0.01) ^a	(1.85 ± 0.15) ^a	(1.76 ± 0.12) ^a	(28.61 ± 5.89) ^a	(8.36 ± 0.16) ^{ad}
M1	(0.30 ± 0.04) ^a	(6.27 ± 0.29) ^b	(6.24 ± 0.28) ^b	(17.31 ± 4.03) ^b	(92.92 ± 10.96) ^b
M2	(0.42 ± 0.04) ^b	(3.60 ± 0.63) ^c	(3.71 ± 0.62) ^c	(29.63 ± 3.56) ^a	(21.53 ± 3.21) ^c
M3	(0.43 ± 0.03) ^b	(2.67 ± 0.31) ^d	(5.92 ± 0.94) ^b	(40.65 ± 1.43) ^c	(13.73 ± 1.97) ^a
M4	(0.41 ± 0.03) ^b	(0.87 ± 0.18) ^e	(0.84 ± 0.18) ^a	(19.78 ± 4.12) ^b	(4.99 ± 0.88) ^{de}

注:同列不同小写字母表示组间差异显著($p < 0.05$)。

2.2 CP-CMC 复合膜的结构性能

2.2.1 相容性

在图 1 (2θ 表示角度变化)可以看到,M0 在 $2\theta = 20^\circ$ 时出现强衍射峰,是羧甲基纤维素的特征衍射峰^[26]。由 M1 ~ M4 的 XRD 谱图变化可知,随着 CP 分子质量的增加,衍射峰宽度逐渐变宽,强度逐渐减弱,并且衍射峰的位置发生移动,表明复合膜的结晶能力逐渐减弱。这主要是由于复合膜中各组分之间存在强烈的作用,反应所形成的交联网络结构限制了羧甲基纤维素分子链的活动性,破坏了其原有的晶体结构^[27]。

发生明显失重,失重率为 21.33%,这是由于羧甲基纤维素开始降解,—COO—氧化释放出 CO_2 ,从而质量迅速下降^[18]。不同分子质量 CP 的失重曲线相差不大,均在 290°C 发生明显失重,其中 CP1 的失重率最高,为 29.04%。由图 2c、2d 可知,对比单一 CMC 薄膜样品的 TGA 曲线,添加不同分子质量的 CP 后,复合膜样品失重范围大致类似,膜样品的失重率降低,且最大的降解温度向右偏移。其中,CP2 对降低复合膜的最终失重率和提高最大失重速率的峰温具有明显作用。以上数据说明,复合膜的热稳定性有了较大的提升,这是由于 CP 与 CMC 的相容作用改善了膜样品的结构,造成了热解温度的变化。由图 2 还可以看出,相对于其它复合膜样品而言,M0 膜样品前期水分的蒸发失重多,说明单一 CMC 薄膜样品具有较强的吸水性。

2.2.2 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)

5 种成膜原料与 5 种膜样品的红外光谱如图 3 所示。图 3a 中, $3\,200 \sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处为纤维素上的—OH 伸缩振动吸收谱带, $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 附近处为—CH₂ 的伸缩振动吸收峰, $1\,600 \sim 1\,640\text{ cm}^{-1}$ 代表羧基盐—COO—不对称伸缩和对称伸缩振动特吸收峰, $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 附近处为—CH₂ 的弯曲振动吸收峰, $1\,000 \sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—O—C 伸缩振动吸收峰^[28-29]。在胶原多肽的红外图谱中, $3\,326\text{ cm}^{-1}$ 附近处为—NH₂ 的吸收峰, $1\,659\text{ cm}^{-1}$ 附近处为 C=O 的吸收峰, $1\,407\text{ cm}^{-1}$ 附近处为—COO—的吸收峰。

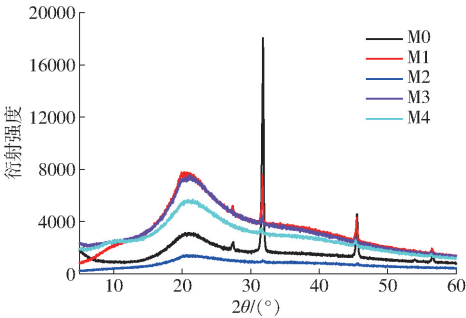


图 1 5 种膜样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of five kinds of film samples

图 2 是粉末原料与复合膜样品的热重分析结果。如图 2a、2b 所示,所有成膜原料在升温开始阶段 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 范围有一个很小的失重峰,这明显是样品中水分的蒸发过程; $150 \sim 350^\circ\text{C}$ 范围样品的失重速率明显提高,并达到峰值。其中,CMC 在 280°C

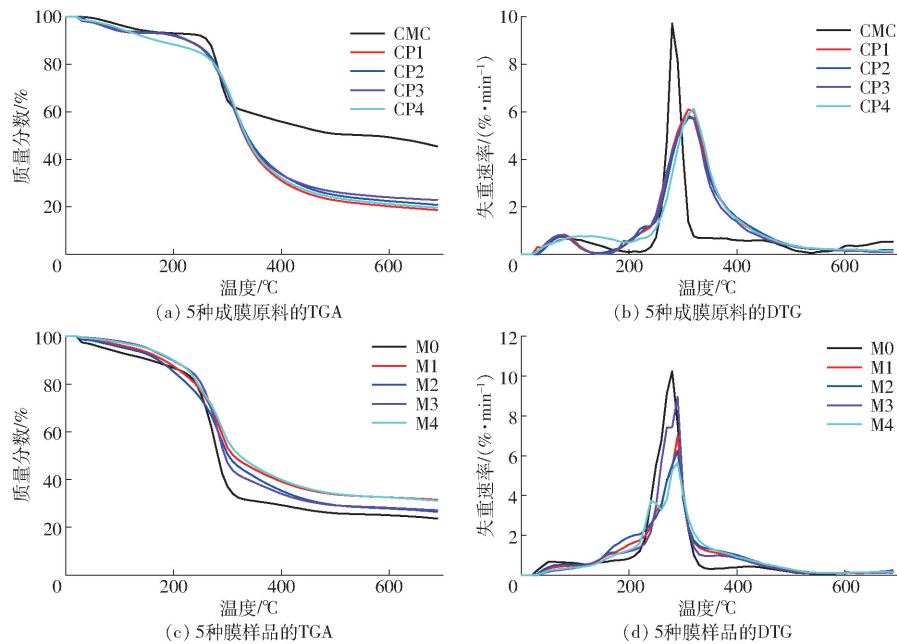


图 2 5 种成膜原料及其膜样品热解特性的热重分析

Fig. 2 Pyrolysis characteristics of five kinds of film forming materials and their film samples using thermogravimetric analysis

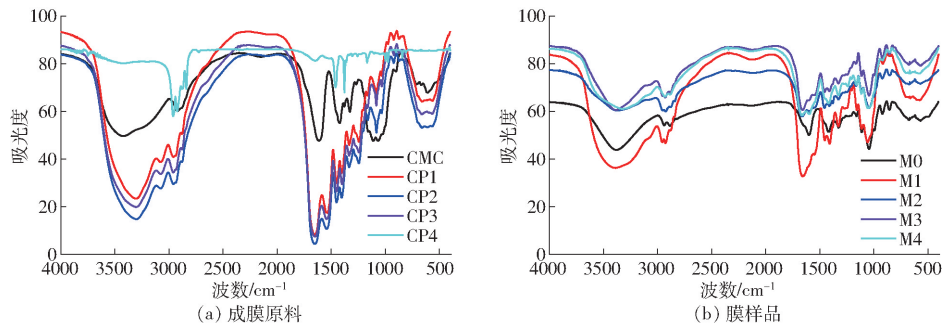


图 3 5 种成膜原料及其膜样品的 FT-IR 图

Fig. 3 FT-IR spectroscopy of five kinds of film forming materials and their film samples

3 种胶原多肽的图谱的出峰位置大致相同,这是由于不同分子质量的牛骨胶原多肽虽组成成分相同,但所含氨基酸数量不同。而明胶的红外光谱存在明显差异,这可能是因为明胶的晶体结构和 KBr 的团聚现象,使得光谱的出峰位置出现了偏移。5 种膜样品的红外光谱相较于几种原料样品的光谱具有较大的差异,这是由于几种成膜原料之间存在着较强的相互作用,且膜中的甘油也会在一定程度上影响其光谱^[30]。由图 3b 可知,5 种膜样品红外光谱的出峰位置大致相似,特征峰主要在 $3\,300\sim3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处、 $1\,600\sim1\,800\text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\,000\sim1\,300\text{ cm}^{-1}$ 处, $1\,038\text{ cm}^{-1}$ 处和 $3\,336\text{ cm}^{-1}$ 处为甘油的羟基峰,而特征峰的出峰位置出现了明显的偏移,且没有新的特征峰出现,说明复合膜中 CP 与 CMC 可能是分子内或分子间氢键相互作用,无新官能团产生^[29]。此外,复合薄膜在 $3\,420\text{ cm}^{-1}$ 处的 —OH 伸缩振动吸收峰与 $3\,326\text{ cm}^{-1}$ 处的 —NH_2 的吸收峰出现了叠加,随着 CP 分子质量的增加,复合膜样品的吸收峰明

显增强。

2.2.3 微观结构(SEM)

图 4 是单一 CMC 薄膜样品与 4 种 CP-CMC 复合膜样品的表面微观结构图。在 500 倍扫描电镜下,图 4a 显示单一 CMC 薄膜样品表面存在少许沟槽、褶皱,圆形或椭圆形 CMC 疏松堆积排列(图 4b),这样的材料结构单一且不稳定,严重影响薄膜的力学性能与疏水性;图 4c~4f 分别显示添加了不同分子质量 CP 制备的复合膜表面明显变得光滑、致密和连续,说明 CP 与 CMC 在溶液中具有较好的相容性,对膜结构的影响较大。结合 5 种膜样品的力学性能、相容性和 FT-IR 等结果,说明 CMC 与 CP 的结合将会改变膜样品的表面微观形态,提高复合膜的相关机械强度,改善结晶度,并使得结构更加均匀,尺寸稳定性增加^[24]。随着添加 CP 分子质量的增加,复合膜样品的表面越来越粗糙(图 4c~4f),这是因为较高分子质量的 CP 为固体结晶状,易导致成膜后少量析出^[18]。此外,明胶-羧甲基纤维

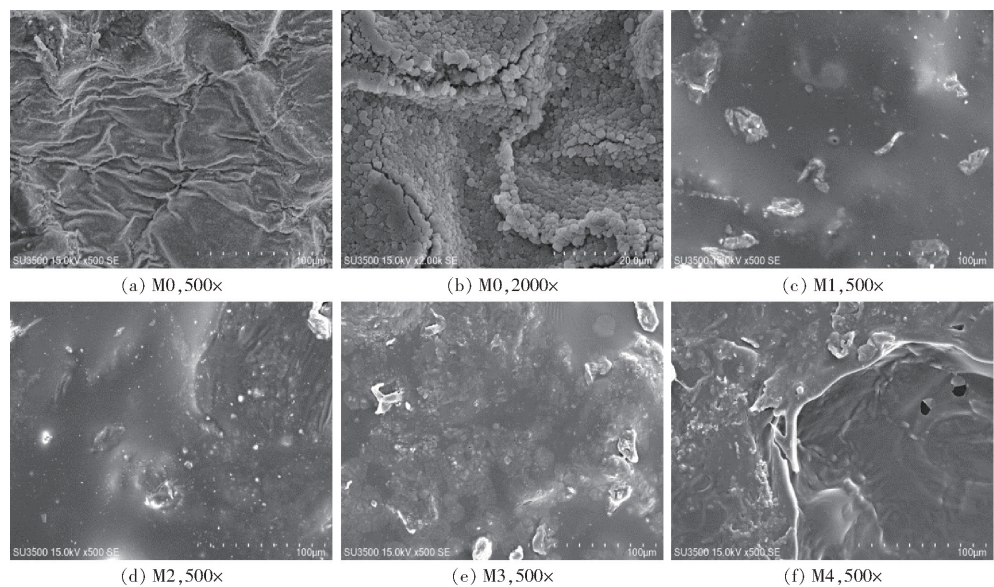


图 4 5 种膜样品的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of five kinds of film samples

素复合膜样品的微观结构中存在较多气泡(图 4f),这是由于明胶的分子质量较大,仍保存部分蛋白质的特性,具有优异的起泡性和泡沫稳定性。

2.3 CP – CMC 复合膜的疏水性

水溶性和表面亲水性通常由分子结构决定,包括结晶度和交联,是膜样品热稳定性、微观形态和疏水性的反映。一般来说,水溶性越小,表面接触角越大,表面越疏水^[21, 31]。对照组样品的水溶性指数为 63.55%,而复合膜 M1 ~ M4 的水溶性指数分别为 41.00%、34.91%、41.32%、40.16%。CP 的添加使得复合膜样品的水溶性显著降低,且复合膜的水溶性随 CP 分子质量的增加呈先降低后增加趋势,且 M2 膜的水溶性最低。结合 SEM 的结果分析可知:随着复合膜样品结构密度的增加,疏水性逐渐增加。

由图 5 可知,对照组样品的接触角为 33.94°,而复合膜 M1 ~ M4 的接触角分别为 45.77°、50.06°、30.93°、82.91°;随着 CP 分子质量的增加,接触角呈先增大后减小再增大的趋势,这说明 CMC 与 CP 共混在一定程度上可以提升膜样品表面的疏水性。相较于对照组,在 CP 分子质量为 1 000 u 时,复合膜的水溶性指数降低了 28.64 个百分点,即降低了 45%,接触角提高了 16.12°,充分表明低分子质量的 CP 有利于改善复合膜样品的疏水性。这是由于 CP 分子质量的变化会引起其表面疏水性、溶解度等性能的变化^[32]。此外,复合膜 M4 的接触角最好,且吸水溶胀程度大,这是由于明胶保留了蛋白质的部分特性,使得复合膜样品表面具有一定的疏水性,可作为一种发泡剂应用。

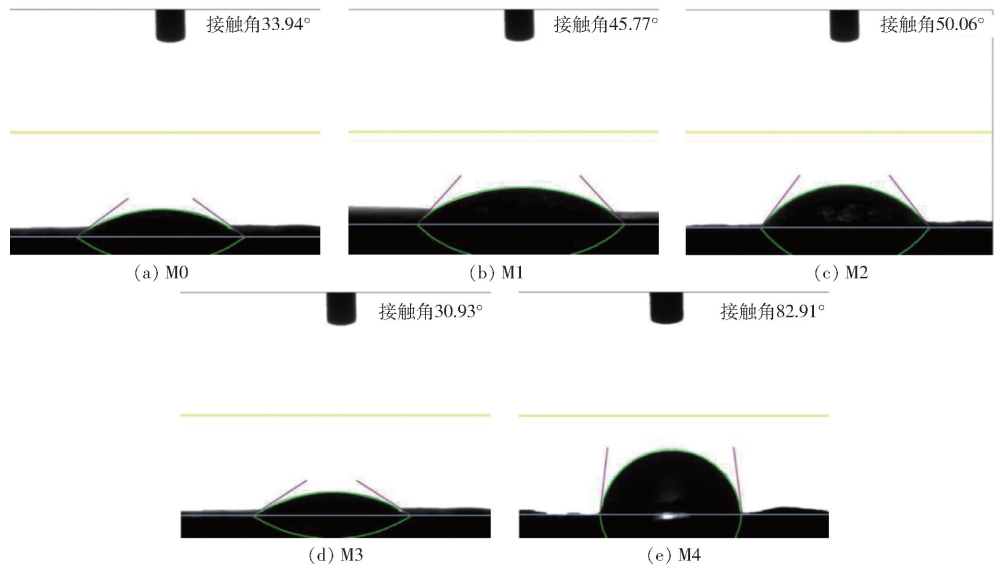


图 5 5 种膜样品的静滴接触角

Fig.5 Contact angle determination of five kinds of film samples

3 结束语

以4种不同分子质量的胶原多肽为研究对象,制备了4种复合膜样品,并对获得的膜样品进行了微结构与性能分析。研究发现,添加胶原多肽/明胶可以明显改善膜样品的力学性能、疏水性、相容性和表面微观结构。在胶原多肽分子质量为700~1 000 u时,复合膜具有更高的拉伸强度和更低的断裂伸长

率,热稳定性和疏水性最高,即最高降解温度由280℃升至290℃;在分子质量为1 000 u时,水溶性指数降低45%,接触角提高16.12°;随着胶原多肽分子质量的增加,复合膜的力学性能降低,表面微观结构粗糙,并出现较多气泡,疏水性降低。研究结果表明,胶原多肽的分子质量对其复合膜材料具有显著影响,且700~1 000 u为胶原多肽向复合膜材料转化的最佳分子质量区间。

参 考 文 献

- [1] BARNES S J. Understanding plastics pollution: the role of economic development and technological research[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 812–821.
- [2] KRZYŻANIAK A, SCHUUR B, DE HAAN A B. Extractive recovery of aqueous diamines for bio-based plastics production[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, 88(10): 1937–1945.
- [3] SWAIN S N, BISWAL S M, NANDA P K, et al. Biodegradable soy-based plastics: opportunities and challenges[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2004, 12(1): 35–42.
- [4] PEI Y, YANG J, LIU P, et al. Fabrication, properties and bioapplications of cellulose/collagen hydrolysate composite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1752–1760.
- [5] ADHIKARI B B, CHAE M, BRESSLER D C. Utilization of slaughterhouse waste in value-added applications: recent advances in the development of wood adhesives[J]. *Polymers*, 2018, 10(2): 176.
- [6] CHI Y, CUI M, CUI X, et al. Enzymatic hydrolysis of skin shavings for preparation of collagen hydrolysates with specified molecular weight distribution[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2012, 96(1): 16–20.
- [7] PERES I, ROCHA S, LOUREIRO J A, et al. Carbohydrate particles as protein carriers and scaffolds: physico-chemical characterization and collagen stability[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14(9): 1144.
- [8] DE OLIVEIRA J G, RODRIGUES J M, VALADARES A C F, et al. Active food packaging: alginate films with cottonseed protein hydrolysates[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 92: 267–275.
- [9] MEKONNEN T, MUSSONE P, KHALIL H, et al. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(43): 13379–13398.
- [10] 王相友, 闫聪聪, 刘战丽. 可食性涂膜对双孢蘑菇生理和品质的影响[J/OL]. *农业机械学报*, 2012, 43(1): 141–145. WANG Xiangyou, YAN Congcong, LIU Zhanli. Effect of edible coatings on physiology and quality of mushrooms (*Agaricus bisporus*) [J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(1): 141–145. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20120125&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2012.01.025. (in Chinese)
- [11] 彭敏. 胶原蛋白肽接枝羧甲基纤维素及其衍生物制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014. PENG Min. Preparation and properties of collagen peptide grafted carboxymethyl cellulose and its derivatives[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014. (in Chinese)
- [12] WANG R, LIU P, CUI B, et al. Effects of different treatment methods on properties of potato starch-lauric acid complex and potato starch-based films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 124: 34–40.
- [13] MEKONNEN T, MUSSONE P, BRESSLER D. Valorization of rendering industry wastes and co-products for industrial chemicals, materials and energy: review[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2016, 36(1): 120–131.
- [14] VIGNESWARI S, MURUGAIYAH V, KAUR G, et al. Simultaneous dual syringe electrospinning system using benign solvent to fabricate nanofibrous P(3HB-co-4HB)/collagen peptides construct as potential leave-on wound dressing[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 66: 147–155.
- [15] 闫鸣艳. 一种干膜状深海鱼皮胶原肽面膜及制备方法: CN101721342B[P]. 2010-06-09.
- [16] 翁武银, 吴菲菲, 大迫一史, 等. 蛋白浓度对罗非鱼皮明胶高温干燥成膜的影响[J/OL]. *农业机械学报*, 2014, 45(7): 209–215. WENG Wuyin, WU Feifei, OSAKO K, et al. Effect of protein concentration on the film formation of tilapia skin gelatin at high temperature[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(7): 209–215. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20140733&flag=1. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2014.07.033. (in Chinese)
- [17] 赫桂丹, 殷涌光, 孟立, 等. 高电压脉冲电场下的牛骨胶原蛋白酶法提取[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(11): 124–128. HE Guidan, YIN Yongguang, MENG Li, et al. Enzymic method extraction of collagen from bovine bone by high intensity pulsed electric fields[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(11): 124–128. (in Chinese)

- [18] SU J, HUANG Z, YUAN X, et al. Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(1): 145 – 153.
- [19] CAO N, YANG X, FU Y. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(3): 729 – 735.
- [20] MEKONNEN T, MUSSONE P, EL-THAHER N, et al. Thermosetting proteinaceous plastics from hydrolyzed specified risk material[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(12): 1294 – 1303.
- [21] WANG X, HU L, LI C, et al. Improvement in physical and biological properties of chitosan/soy protein films by surface grafted heparin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 83: 19 – 29.
- [22] LI D, YE Y, LI D, et al. Biological properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin—PEG composite hydrogel fibers for wound dressings[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 508 – 514.
- [23] ZHENG T, YU X, PILLA S. Mechanical and moisture sensitivity of fully bio-based dialdehyde carboxymethyl cellulose cross-linked soy protein isolate films[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 1333 – 1340.
- [24] CHENG Y, LU J, LIU S, et al. The preparation, characterization and evaluation of regenerated cellulose/collagen composite hydrogel films[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 107: 57 – 64.
- [25] 江连洲, 徐靛, 张莉, 等. 大豆生物解离纤维素可食性膜制备与成膜机理研究[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(8): 335 – 342.
JIANG Lianzhou, XU Liang, ZHANG Li, et al. Preparation of EAEP fiber films and its mechanism of film formation[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(8): 335 – 342. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20170840&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.08.040. (in Chinese)
- [26] 陈淑兰, 张秀芬. 羧甲基纤维素的合成研究[J]. 食品科学, 1986, 7(11): 5 – 10.
CHEN Shulan, ZHANG Xiufen. Study on the synthesis of carboxymethyl cellulose[J]. Food Science, 1986, 7(11): 5 – 10. (in Chinese)
- [27] 程珊, 王稳航, 滕安国, 等. 羧甲基纤维素强化胶原纤维膜的制备及其性能分析[J]. 食品科学, 2019, 40(3): 194 – 201.
CHENG Shan, WANG Wenhong, TENG Anguo, et al. Preparation and property analysis of carboxymethyl cellulose-reinforced collagen fiber film[J]. Food Science, 2019, 40(3): 194 – 201. (in Chinese)
- [28] 蔡燕红. 改性聚丙烯酰胺/羧甲基纤维素双极膜的制备及在电合成中的应用[D]. 福州: 福建师范大学, 2009.
CAI Yanhong. Preparation of mPAM/mCMC bipolar membrane and its application in electro-synthetic process[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2009. (in Chinese)
- [29] 侯璟玥, 马海红, 徐卫兵, 等. 改性羧甲基纤维素缓释肥包膜材料的制备与表征[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(1): 90 – 94.
HOU Jingyue, MA Haihong, XU Weibing, et al. Preparation and characterization of modified carboxymethyl cellulose films coating materials of fertilizers[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2018, 36(1): 90 – 94. (in Chinese)
- [30] 李冬娜, 马晓军, 王晓敏, 等. 甘油含量对 NMMO 工艺天然纯纤维素膜性能的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(17): 2377 – 2379.
LI Dongna, MA Xiaojun, WANG Xiaomin, et al. Influences of glycerol concentration on properties of natural pure cellulose membrane prepared by NMMO technology[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(17): 2377 – 2379. (in Chinese)
- [31] 李杨, 钟明明, 廖一, 等. 超高压下大豆亲脂蛋白-羟丙基甲基纤维素理化性质研究[J/OL]. 农业机械学报, 2019, 50(12): 365 – 371.
LI Yang, ZHONG Mingming, LIAO Yi, et al. Physicochemical properties of soy lipophilic protein – hydroxypropyl methylcellulose complex under ultra-high pressure[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(12): 365 – 371. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20191242&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.12.042. (in Chinese)
- [32] MEKONNEN T H, MUSSONE P G, EL-THAHER N, et al. Subcritical hydrolysis and characterization of waste proteinaceous biomass for value added applications[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2015, 90(3): 476 – 483.