

魔芋葡甘聚糖协同碳酸钙增强聚丙烯复合材料的制备

李美宁¹, 苏澈¹, 王芹², 潘少雄³, 孙意岚^{1*}, 庞杰^{1*}, 翁柏鸿⁴

(1. 福建农林大学 食品科学学院, 福州 350002; 2. 沧州市物资储备和粮油质检中心, 河北 沧州 061000; 3. 福建南安乐玉农林开发有限公司, 福建 泉州 362324; 4. 福建省晋江市旺瓜食品有限公司, 福建 泉州 362200)

摘要: 目的 拟在利用天然可降解高分子替代部分聚丙烯 (PP) 制备一种新型复合材料。方法 采用聚丙烯作为复合材料的基质, 向基质中加入魔芋葡甘聚糖 (KGM)、碳酸钙 (CaCO₃), 并按照一定比例通过桌面挤出机混溶挤出制粒, 再将半成品颗粒利用注塑机注塑成型制备成 PP/KGM/CaCO₃ 复合材料, 同时探究 KGM、CaCO₃ 对 PP/KGM/CaCO₃ 复合材料的冲击性能和拉伸性能的影响。结果通过单因素实验可知, 当 KGM 体积分数为 10%、CaCO₃ 体积分数为 5% 时, PP/KGM/CaCO₃ 复合材料的力学性能最优。**结论** 该复合材料相互融合程度较好, 抗冲击和伸强度较高, 安全系数较好, 可应用于食品包装和生活用品行业领域。本研究可为 KGM 的资源化利用提供一定的参考依据。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 聚丙烯; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2024)07-0010-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.07.002

Preparation of Konjac Glucomannan and Calcium Carbonate Reinforced Polypropylene Composites

LI Meining¹, SU Che¹, WANG Qin², PAN Shaoxiong³, SUN Yilan^{1*}, PANG Jie^{1*}, WENG Bohong⁴

(1. College of Food Science, Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Cangzhou Strategic Reserves and Grain Oils Quality Inspection Center, Hebei Cangzhou 061000, China; 3. Fujian Nan'an Leyu Agriculture and Forestry Development Co., Ltd., Fujian Quanzhou 362324, China; 4. Fujian Jinjiang Wanggua Food Co., Fujian Quanzhou 362200, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a new type of composites by utilizing natural degradable polymer to replace part of polypropylene (PP). Polypropylene was used as the matrix of the composites. Konjac glucomannan (KGM) and calcium carbonate (CaCO₃) were added to the matrix, and the pellets were mixed and extruded through a desktop extruder in a certain ratio. Then the semi-finished pellets were prepared into PP/KGM/CaCO₃ composites by injection molding with an injection machine. Finally, the effects of KGM and CaCO₃ on the impact properties and tensile properties of PP/KGM/CaCO₃ composites were investigated. Through the one-factor experiment, it could be seen that the mechanical properties of PP/KGM/CaCO₃ composites were optimal when the addition of KGM was 10% and CaCO₃ was 5%. It is concluded that the composite have better degree of mutual integration, higher impact and tensile strength, better safety factor, and can be applied in the food packaging and household goods industry. This study can provide some reference basis for the resource utilization of KGM.

KEY WORDS: konjac glucon; polypropylene; composites; mechanical properties

收稿日期: 2023-11-12

基金项目: 福建省重点自然科学基金(2022J02021); 福建省星火项目(2022S0063); 福建省自然科学基金项目(2023J01253)

*通信作者

当前白色污染严重^[1-2], 为减轻石油基塑料制品对环境的污染, 人们对塑料制品的要求越来越高。目前使用的石油基塑料广泛应用于各个行业, 人们对塑料制品的使用形成依赖, 在食品包装材料、医疗器械、建筑材料、餐具和汽车等行业都有广泛的应用。但是塑料的降解周期很长, 可达上千年, 目前对塑料废弃物的主要处理方式分为 3 种, 一是对塑料进行焚烧, 此方法虽然简单, 但是塑料焚烧产生的二噁英、氯化氢等有毒气体会污染环境^[3], 加剧对环境的破坏, 显然此方法不是最优的处理方式; 二是对塑料废弃物进行土地填埋, 这需要大面积的土地, 占据时间长, 并且塑料废弃物在填埋过程中分解出的微塑料也会污染土地, 造成土地贫瘠^[4]; 三是对塑料制品进行回收再生产, 此方式费用高, 效率低, 并且回收范围有限^[5]。故利用一些可再生可降解的天然高分子化合物代替部分塑料成为研究热点。

聚丙烯 (Polypropylene, PP) 是一种常见的复合材料基体, 可广泛应用于汽车、建筑、家电^[6-8]等行业领域。但随着科技的发展, 这些塑料制品的更新换代速度飞快, 造成废弃塑料堆积过多等问题, 从而掀起了研究可降解的复合塑料浪潮。高康等^[9]利用聚乳酸和聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯制成的生物可降解塑料。朱晔等^[10]将接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯复合到聚乳酸/聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯复合材料, 其复合材料的拉伸性能有所提升。但是聚乳酸容易发生断裂导致复合材料的力学性能较差^[11], 制备出的复合材料不能承受较大的冲击强度, 使用的范围有限, 故本研究在 PP 当中添加魔芋葡甘聚糖 (Konjac Glucoman, KGM)。KGM 中含有大量的氢键, 通过氢键的相互作用力可以较好地跟 PP 黏接在一起, 并且因 KGM 自身具有可降解的优越特性, 用以代替部分 PP 来制备材料, 可以减少石油基塑料的消耗, 达到保护环境和节省资源的目的。再有经过传统的熔融成型的纯 PP 材料力学性能差^[12], 所适用的范围较小, 这一劣势不利于 PP 的长久应用发展, 因此通过添加一些高分子填充物以提高 PP 的拉伸强度、冲击强度等力学性能, 对扩大 PP 的应用领域是有意义的。Franciszczak 等^[13]将短纤维与 PP 复合制备而成的复合材料, 并对其表征分析。研究发现 PP 复合材料的拉伸性能和弯曲性能等力学性能的提高是因为 PP 基体的应力向短纤维传递。Mittal 等^[14]将滑石和云母等无机化合物填充到 PP 当中, 实验结果表明填料粒径、类型和含量对 PP 复合材料的力学性能和流变性能有较大的提升。故在前人的经验上, 向 PP 中加入 CaCO₃。CaCO₃ 是一种无机化合物, 价格低廉, 来源丰富, 主要成分为大理石和石灰石。经研究发现^[15-16], 纳米 CaCO₃ 有一定的补强作用, 可用作填充作用, 当填充到 PP 当中时会对复合材料的拉伸、冲击等力学测试具有一定的优化作用, 在一定程度上可以提高复合材料的力学性能。

综上, 本研究采用 PP 为基质材料, 向其中加入不同含量的 KGM、CaCO₃, 制备 PP/KGM/CaCO₃ 复合材料, 并对复合材料的冲击性能和拉伸性能进行测试, 为 KGM 的多元化利用的研究提供参考依据。该复合材料应用范围广泛, 主要可用于食品包装和生活用品等领域。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 聚丙烯, 100 目, 东莞市樟木头中诚塑胶原料经营部; 葡甘聚糖, 纯度为 95%, $M_w=1.96 \times 10^5$ u, 上海北连生物技术有限公司; 碳酸钙, 600 目, 泉州市桂丰化工有限公司; 铝酸酯偶联剂, HYA2, 淮安和元化工有限公司。

主要仪器: 悬臂梁冲击测试机, TY-4021, 江苏天源试验设备有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱, GZX-CF101-2-BS-II, 上海跃进医疗器械有限公司; 桌面挤出机, Wellzoom, 深圳米思达科技有限公司; 循环水式多用真空泵, SHZ-DIII, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; 精密微量注塑制样机, TY-7003, 江苏天源试验设备有限公司; 电子天平, PL602E/02 型, 梅特托-托利多仪器 (上海) 有限公司; 强力电动搅拌机, JB90-D, 上海弘懿仪器设备有限公司。

1.2 样品的制备

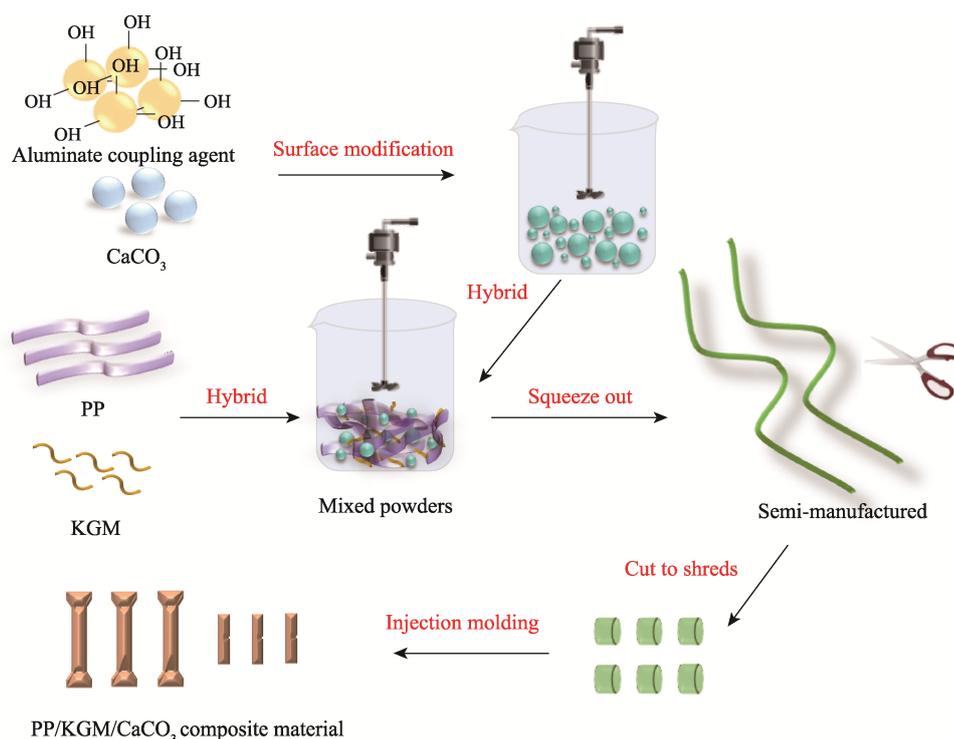
将经过预处理的 KGM、改性后的 CaCO₃ 和 PP 按照一定的比例利用搅拌机在 800 r/min 转速下搅拌 30 min 至混合均匀; 然后利用桌面挤出机在一区 195 °C、二区 190 °C 条件下进行熔融挤出制粒, 将挤出颗粒倒入注塑机内, 设置注塑机一区温度为 195 °C, 二区温度为 190 °C, 三区温度为 185 °C; 最后注塑压模制成哑铃型和缺口型样片, 规格分别为 150 mm×10 mm×4 mm、80 mm×10 mm×4 mm。

1.2.1 工艺流程

图 1 是 PP/KGM/CaCO₃ 复合材料的制备工艺流程。将 PP、经过预处理的 KGM 和改性后的 CaCO₃ 按照一定的比例搅拌混匀后, 利用桌面挤出机挤出成型, 冷却后剪碎成颗粒状, 再将剪碎后的半成品材料利用注塑机进行注塑成型, 制成哑铃形和缺口型样片。

1.2.2 CaCO₃ 预处理

将 CaCO₃ 平铺放置于鼓风干燥箱中于 40 °C 烘烤 12 h, 目的是使 CaCO₃ 结构中的自由水分发生汽化, 防止其中的水分影响复合材料的制备。将干燥完毕的 CaCO₃ 装入密封袋中常温储存备用。在干燥后的 CaCO₃ 中加入体积分数为 1% 的铝酸酯偶联剂, 增加 CaCO₃ 中的分子间氢键, 使 CaCO₃ 能更好地充填复合材料, 提高复合材料的相容程度。

图1 PP/KGM/CaCO₃复合材料的制备工艺流程Fig.1 Flow chart for preparation of PP/KGM/CaCO₃ composites

1.2.3 复合材料力学性能测试

拉伸强度：按照 GB/T 1040.2—2022 标准进行测试，测试样片规格为 150 mm×10 mm×4 mm，拉伸速率 20 mm/min，标距 50 mm。

冲击强度：按照 GB/T 1834—2008 标准进行测试，测试样片规格为 80 mm×10 mm×4 mm，缺口型样片。

1.3 实验设计

1.3.1 KGM 和 CaCO₃对 PP 的力学性能的影响

将 PP 通过桌面挤出机挤出制粒，将半成品颗粒利用注塑机熔融注塑成型，做 5 个平行试验，分别对试样进行冲击性能和拉伸性能测试。称取体积分数为 10% 的 KGM 和余量的 PP，利用强力搅拌机在 800 r/min 转速条件下搅拌至均匀，混合物料后通过桌面挤出机挤出制粒，将半成品颗粒利用注塑机熔融注塑成型制得 PP/KGM 复合材料，做 5 个平行试验，分别对试样进行冲击性能和拉伸性能测试。称取体积分数为 10% 的 CaCO₃ 和余量的 PP，制作方法同 PP/KGM 复合材料一致，分别对试样进行冲击性能和拉伸性能测试。然后将上述的 PP 样片、PP/KGM 复合样片和 PP/CaCO₃ 复合样片的冲击性能和拉伸性能进行比较，研究添加 KGM 和 CaCO₃ 对 PP 的力学性能的影响。

1.3.2 KGM 含量对复合材料力学性能的影响

分别称取体积分数为 0%、5%、10%、15%、20%

的 KGM，再向其中加入体积分数为 10% 的 CaCO₃ 和余量的 PP，利用强力搅拌机在 800 r/min 转速条件下搅拌至均匀，混合物料后通过桌面挤出机挤出制粒，将半成品颗粒利用注塑机熔融注塑成型，做 5 个平行试验。分别对试样进行冲击性能和拉伸性能测试，研究 KGM 添加量对复合材料力学性能的影响。

1.3.3 CaCO₃添加量对复合材料力学性能的影响

分别称取体积分数为 0%、5%、10%、15%、20% 的 CaCO₃，再分别向其中加入一定量的 KGM 和余量的 PP，利用强力搅拌机在 800 r/min 转速条件下搅拌均匀，混合物料通过桌面挤出机挤出制粒，将半成品颗粒利用注塑机熔融注塑成型，做 5 个平行试验。分别对样片进行冲击性能和拉伸性能测试，研究 CaCO₃ 添加量对复合材料力学性能的影响。

2 结果与分析

2.1 KGM 和 CaCO₃对 PP 的力学性能的影响的结果分析

由表 1 中 PP、PP/KGM 和 PP/CaCO₃ 复合材料的力学性能可知，PP/KGM 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别为 22.40 MPa、6.175 2 kJ/m²，均优于纯 PP 材料的力学性能。PP/CaCO₃ 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别为 20.36 MPa、5.699 5 kJ/m²，也均优于纯 PP 材料的力学性能。根据上述分析可知向 PP 中加入 KGM 和 CaCO₃ 是有意义的。

表 1 PP、PP/KGM 和 PP/CaCO₃ 复合材料的力学性能
Tab.1 Mechanical properties of PP, PP/KGM and PP/CaCO₃ composites

材料名称	拉伸强度/MPa	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
PP	19.33	5.142 5
PP/KGM	22.40	6.175 2
PP/CaCO ₃	20.36	5.699 5

2.2 KGM 添加量对复合材料力学性能的影响的结果分析

由图 2 可知, 假定 CaCO₃ 添加量为 10%, PP 余量, 随着 KGM 添加量的增加, PP/KGM/CaCO₃ 复合材料的拉伸强度和冲击强度的变化趋势均是先上升后下降。未加入 KGM 的复合材料的拉伸强度为 20.36 MPa, KGM 添加量为 10% 时的拉伸强度为 23.82 MPa, 同比增长了 16.99%; 未加入 KGM 的复合材料的冲击强度为 5.699 5 kJ/m², KGM 添加量为 10% 时的冲击强度为 6.808 5 kJ/m², 同比增长了 19.46%。原因可能是当 KGM 添加量达到一定程度时, KGM 表面存在的氢键可以与 PP 上的氢键相互作用^[17], 形成分子间的氢键, 使复合材料间的黏合力增大, 相容程度提升, 从而使复合材料的力学性能变强。当 KGM 添加量过多时, 分子内会形成较多的分子间氢键, KGM 分子就会相互黏结在一起, 导致 KGM 发生团聚现象, 分散性差, 不能与其他组分很好地融合在一起, 使得复合材料的均匀性差, 可能会导致测试的时候受力不均匀, 从而导致拉伸强度和冲击强度等力学性能下降。

综上所述, 当 KGM 的添加量为 10%, CaCO₃ 的

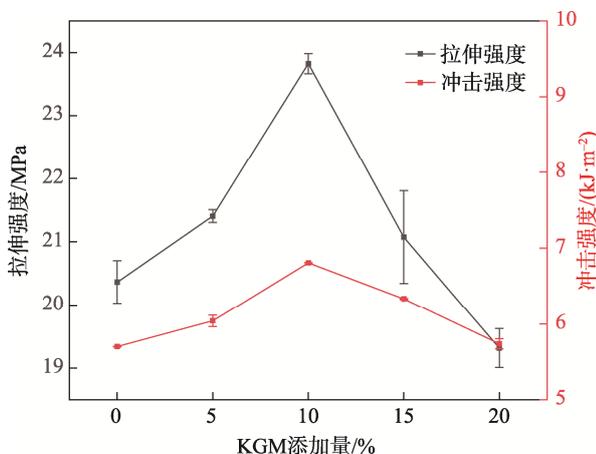


图 2 KGM 添加量对复合材料力学性能测试结果

Fig.2 Test results of mechanical properties of composites by KGM additions

添加量为 10%, PP 添加量为余量时, PP/KGM/CaCO₃ 复合材料的力学性能最优。

2.3 CaCO₃ 添加量对复合材料力学性能的影响的结果分析

由图 3 可知, 当 KGM 添加量为 2.1 节结论所述的最佳添加量 10%, PP 余量时, 随着 CaCO₃ 添加量的增加, PP/KGM/CaCO₃ 复合材料的拉伸强度和冲击强度的变化趋势均是先上升后下降。未加入 CaCO₃ 的复合材料的拉伸强度为 22.41 MPa, CaCO₃ 添加量为 5% 时的拉伸强度为 25.42 MPa, 同比增长了 13.43%; 未加入 CaCO₃ 的复合材料的冲击强度为 6.175 2 kJ/m², CaCO₃ 添加量为 5% 时的冲击强度为 7.689 8 kJ/m², 同比增长了 24.53%。原因可能是将经过偶联剂处理的 CaCO₃ 加入复合材料中时, 可以填充复合材料的空隙, 结晶程度不断提高。故在受到一定外力作用时, 由于材料粒子间的应力作用, 使得粒子之间产生空隙, 在这个过程中经过预处理的 CaCO₃ 补填空隙, 使粒子间凝聚力增强, 达到增韧的效果^[18]。但是随着经过预处理的 CaCO₃ 添加量逐渐增大, 其力学性能与添加量成反比, 原因可能是 CaCO₃ 表面极性大, 分子间极易团聚, 分散度降低, 粒子间不能得到较好的融合。

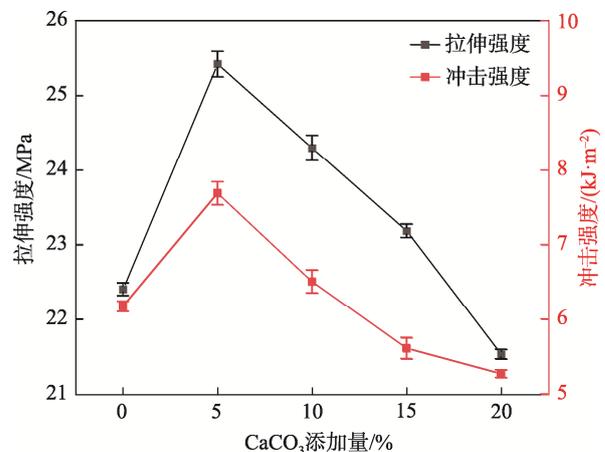


图 3 CaCO₃ 添加量对复合材料力学性能测试结果

Fig.3 Test results of mechanical properties of composites by CaCO₃ additions

综上所述, 当 CaCO₃ 的添加量为 5%, KGM 添加量为 10%, PP 添加量为余量时, PP/KGM/CaCO₃ 复合材料的力学性能最优。

3 结语

通过以上单因素试验可知, PP/KGM/CaCO₃ 复合材料初步的最优配比是 KGM 添加量为 10%, CaCO₃

添加量为 5%，PP 余量。三者复合的材料相较于两两复合的材料，在拉伸强度和冲击强度等力学性能上都有较大的提升，对 PP 复合材料中的 PP 的使用量减少提供了新的参考，同时也是实现 KGM 的多元资源化利用，提高 KGM 的商业价值，在绿色环保的背景下做到利用最低成本使预期效果得到提升^[19]。并且因为 KGM 的可食用性，该复合材料的安全性较好，在包装领域具有较大的安全优势，可应用于食品包装领域和生活用品等领域^[20]。

本研究的不足是没有对复合材料的最佳配比进行进一步的正交优化试验和验证试验。目前该单因素试验还存在数据支撑不足，还需要进一步的验证试验。同时未对复合材料进行表征分析，应该对复合材料进行进一步的热重、X-衍射线、傅里叶红外和电镜扫描等表征分析，观察复合材料的微观结构和分子间作用力以及结晶程度，研究复合材料的内部机理，提高论文的数据支撑，使数据更具有说服力。

参考文献：

- [1] 任弘燕. 我国白色污染防治法律对策研究[D]. 石家庄: 河北地质大学, 2020.
REN H Y. Study on Legal Countermeasures of White Pollution Prevention and Control in China[D]. Shijiazhuang: Hebei GEO University, 2020.
- [2] 佚名. 塑料污染问题日益严峻联合国向“白色污染”宣战[J]. 江西建材, 2019(2): 65.
Anon. The Issue of Plastic Pollution is Becoming Increasingly Severe[J]. The United Nations declares war on "white pollution"[J]. Jiangxi Building Materials, 2019(2): 65.
- [3] PATHAK G, NICHTER M, HARDON A, et al. Plastic Pollution and the Open Burning of Plastic Wastes[J]. Global Environmental Change, 2023, 80: 102648.
- [4] YU F, WU Z J, WANG J Y, et al. Effect of Landfill Age on the Physical and Chemical Characteristics of Waste Plastics/Microplastics in a Waste Landfill Sites[J]. Environmental Pollution, 2022, 306: 119366.
- [5] Anon. Plastic Upcycling[J]. Nature Catalysis, 2019, 2: 945-946.
- [6] 欧阳宗将, 赵国武, 吴强, 等. 浅谈 PP/LLDPE/乙 烯-丙 烯 共 聚 物 共 混 体 系 在 P 类 高 分 子 预 铺 防 水 卷 材 中 的 应 用[J]. 中国建筑防水, 2022(11): 1-4.
OUYANG Z J, ZHAO G W, WU Q, et al. Brief Discussion on Application of the Blending System of PP/LLDPE/Ethylene-Propylene Copolymer in P Type Polymer Pre-Laid Waterproofing Membrane[J]. China Building Waterproofing, 2022(11): 1-4.
- [7] 程海瑞, 金昊鹏, 汤志平. 浅析 PP 材料在家电结构件中的应用[J]. 家电科技, 2021(S1): 408-410.
CHENG H R, JIN H P, TANG Z P. Analysis on the Application of pp Material in the Structural Parts of Household Appliances[J]. Home Appliance Technology, 2021(S1): 408-410.
- [8] 蓝先, 卢鸿剑, 许立. 石墨烯微片 PP 材料在汽车保险杠上的应用研究[J]. 汽车零部件, 2022(6): 59-63.
LAN X, LU H J, XU L. Study on the Application of Graphene Microchip PP Material in Automobile Bumper[J]. Automobile Parts, 2022(6): 59-63.
- [9] 高康, 阮久莉, 王艺博, 等. 典型生物可降解塑料热处理特性及动力学[J]. 中国环境科学, 2024, 44(1): 231-241.
GAO K, RUAN J L, WANG Y B, et al. Characterization and Kinetics of Thermal Treatment of Typical Biodegradable Plastics[J]. China Environmental Science, 2024, 44(1): 231-241.
- [10] 朱晔, 张鑫, 杨海存, 等. 壳聚糖接枝 PGMA 增容 PLA/PBAT 复合材料的结构与性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 1-7.
ZHU Y, ZHANG X, YANG H C, et al. Structure and Properties of Poly(lactic acid)/Poly(Butyleneadipate-Co-Terephthalate) Composites Compatibilized with Chitosan Grafting PGMA[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 1-7.
- [11] YANG X X, STECK J, YANG J W, et al. Degradable Plastics are Vulnerable to Cracks[J]. Engineering, 2021, 7(5): 624-629.
- [12] Fracture Toughness of Polypropylene-Based Particulate Composites[J]. Materials (Basel), 2009, 2(4): 2046-2094.
- [13] FRANCISZCZAK P, WOJNOWSKI J, KALNIŃSK K, et al. The Influence of Matrix Crystallinity on the Mechanical Performance of Short-Fibre Composites-Based on Homo-Polypropylene and a Random Polypropylene Copolymer Reinforced with Man-Made Cellulose and Glass Fibres[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 166: 516-526.
- [14] MITTAL P, NARESH S, LUTHRA P, et al. Polypropylene Composites Reinforced with Hybrid Inorganic Fil-

- lers: Morphological, Mechanical, and Rheological Properties[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019, 32(6): 848-864.
- [15] 雷祖碧, 王飞, 王浩江, 等. 填料对聚丙烯力学性能的影响[J]. *合成材料老化与应用*, 2020, 49(4): 36-38.
LEI Z B, WANG F, WANG H J, et al. Effect of Filler on Mechanical Properties of Polypropylene[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2020, 49(4): 36-38.
- [16] 王艳芝, 王文超, 张振利, 等. 较细粒径 CaCO_3 填充聚丙烯滤板性能[J]. *塑料*, 2022, 51(4): 71-75.
WANG Y Z, WANG W C, ZHANG Z L, et al. Performance of Polypropylene Filter Plate Filled with Finer CaCO_3 [J]. *Plastics*, 2022, 51(4): 71-75.
- [17] 何洋, 黄雨洋, 朱秀清. 魔芋葡甘露聚糖基物理共混改性复合膜研究进展[J]. *食品科学*, 2023, 44(11): 379-389.
HE Y, HUANG Y Y, ZHU X Q. Research Progress on Konjac Glucomannan-Based Physically Modified Composite Films[J]. *Food Science*, 2023, 44(11): 379-389.
- [18] 王朝辉. 纳米碳酸钙/丁苯胶改性柔性木塑复合材料制备与增韧研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2022.
WANG C H. Study on Preparation and Toughening of Nano- CaCO_3 /SBR Modified Flexible Wood-Plastic Composites[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2022.
- [19] MORICI E, CARROCCIO S C, BRUNO E, et al. Recycled (Bio)Plastics and (Bio)Plastic Composites: A Trade Opportunity in a Green Future[J]. *Polymers*, 2022, 14(10): 2038.
- [20] ANTOSIK A K, KOWALSKA U, STOBÍŃSKA M, et al. Development and Characterization of Bioactive Polypropylene Films for Food Packaging Applications[J]. *Polymers*, 2021, 13(20): 3478.