

柑橘皮渣/淀粉基可降解复合缓冲材料的制备及性能表征

赵东方^{1,2,3}, 赵春霞^{1,2,3}, 应丽莎^{1,2,3}, 张敏^{1,2,3}

(1. 西南大学, 重庆 400715; 2. 农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(重庆), 重庆 400715; 3. 重庆市特色食品工程技术研究中心, 重庆 400715)

摘要: 在淀粉基材中添加不同含量的柑橘皮渣共混挤出, 制备可降解复合缓冲包装材料, 通过对半径膨胀率、表观密度、压缩强度、扫描电镜、吸湿率和红外光谱性能的分析, 对比材料之间存在的结构差异, 探索柑橘皮渣含量对复合材料性能的影响。研究表明: 柑橘皮渣的添加降低了淀粉基复合材料的表观密度及压缩强度; 柑橘皮渣质量分数为 30% 和 50% 的试样能较快达到吸湿平衡状态, 且吸湿量低于纯淀粉材料; 质量分数为 30% 的试样具有最大的半径膨胀率, 并呈现最佳的泡孔状态。

关键词: 柑橘皮渣; 淀粉; 可降解; 缓冲材料

中图分类号: TB487; TB485.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)21-0001-05

Preparation and Characterization of Citrus Pericarp Residue/Starch Based Biodegradable Composite Cushioning Material

ZHAO Dong-fang^{1,2,3}, ZHAO Chun-xia^{1,2,3}, YING Li-sha^{1,2,3}, ZHANG Min^{1,2,3}

(1. Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products on Storage and Preservation (Chongqing), Ministry of Agriculture, Chongqing 400715, China; 3. Chongqing Special Food Programme and Technology Research Center, Chongqing 400715, China)

Abstract: Starch substrate material blending with different content of citrus pericarp residue was used to prepare biodegradable composite cushioning packaging material through extrusion. The radius expansion rate, apparent density, compressive strength, scanning electron microscopy, moisture absorption rate, and infrared spectrum performance were analyzed. The structural difference and influence of citrus pericarp residue on performance of the composite material was studied. The results showed that addition of citrus pericarp residue decreases the apparent density and compressive strength of the material; material with 30% and 50% of citrus pericarp residue can easily reaches moisture equilibrium state, and the moisture content of them was less than pure starch material; in addition, the material with 30% of citrus pericarp residue has the largest radius expansion and presents the best foam state.

Key words: citrus pericarp residue; starch; biodegradable; cushioning material

随着我国包装工业的发展,缓冲塑料包装材料的使用量在逐年增加。仅 2009 年全国泡沫塑料总产量就已达到约 187 万吨^[1]。由于大量塑料缓冲包装材料废弃物降解困难,回收利用率低,给环境带来巨大压力,因此,近年来各国限量使用难降解的缓冲包装材料,并投入大量人力和物力研究可降解的环境友好

型泡沫塑料^[2]。淀粉基可降解包装材料的研究成为当前解决此问题的热点之一。越来越多的包装企业使用淀粉基材料作为商业缓冲包装材料。淀粉基缓冲包装材料具有良好的机械性能,在土壤中容易降解,销售中也具有价格竞争优势^[3]。研究表明淀粉可以与其他材料如纤维等复合使用,且材料的挤出加工适合于现代泡沫制品如容器等的制造,故挤出淀粉基

收稿日期: 2012-08-04

基金项目: “十二五”国家 863 计划项目(2011AA100805-2); 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2009C002)

作者简介: 赵东方(1987-),男,河南商丘人,西南大学硕士生,主攻食品包装材料及技术。

通讯作者: 张敏(1975-),男,硕士,西南大学副教授,主要研究方向为食品包装材料及技术。

缓冲材料有很大的商业应用前景^[4]。

我国是世界重要的柑橘原产地和主产区^[5]。柑橘皮成分复杂,主要由纤维素、半纤维素、果胶、色素和其他低分子化合物组成^[6]。柑橘取汁后残留的皮渣占果实质量的 40%~50%^[7],而大量的柑橘皮渣废弃物的可发酵性会带来经济和环境问题^[8]。目前已有将柑橘皮渣发酵后用于动物饲料^[9]的报道,但是柑橘皮渣用于包装材料方面的研究很少。探索如何充分将该农业废弃物用于包装行业,既避免柑橘皮渣浪费及造成环境污染,又可通过服务包装行业提高其附加值,意义重大。本课题将柑橘皮渣与淀粉复合制备完全生物降解缓冲包装材料,研究柑橘皮渣添加量对该复合包装材料结构和性能的影响。

1 实验

1.1 原料与设备

原料:柑橘皮渣(国家柑橘工程技术研究中心提供,重庆江津柑橘);玉米淀粉,食用级,陕西西安;甘油、柠檬酸、碳酸氢钠均为分析纯,成都市科龙化工仪器厂。

设备:双螺杆挤出膨化机,济南赛百诺科技开发有限公司 SX200075;物性仪,英国 stable micro system 公司 TA.XT2i;红外光谱仪,美国 PerkinElmer 公司 Spectrun100;扫描电镜,日本 HITACHI S-3000N。

1.2 方法

1.2.1 柑橘皮渣的预处理

新鲜柑橘皮渣在 60℃ 条件下干燥 72 h,然后用高速粉碎机粉碎 2 min,过 80 目筛子,密封保存备用。

1.2.2 样品制备

将干燥后的柑橘皮渣以 0%,10%,30% 和 50% 的质量比与玉米淀粉混合,在该混合体系中加入 30% (质量分数,全文同)甘油,20% 水、0.6% 碳酸氢钠和柠檬酸,以 20 000 r/min 高速混合 2~3 min,然后将混合物封闭在塑料袋中放置 24 h 再进行挤出加工。双螺杆挤出机参数由预实验得出。第 1 到第 4 温区的温度分别为 155,175,160,130℃;螺杆转速:130 r/min;喂料速率:75 r/min。

2 性能检测

在挤出样条上随机截取长度均为 1 cm 的小样条

作为测试样品。样品首先置于温度(23±2)℃,相对湿度为(50±10)% 的标准环境中平衡 24 h,然后在接近标准环境中测试其各项性能指标。

2.1 半径膨胀率

参照 Guan 等^[10]方法,每组样品至少选取 10 个试样,用游标卡尺测定试样直径,精确到 0.1 mm。计算公式如下:

$$\text{半径膨胀率} = \frac{\text{样品横截面积}}{\text{磨口横截面积}} \times 100\%$$

2.2 表观密度

参照 GB/T 6343—2009 的方法^[11],每组样品至少选取较规整的圆柱形试样 10 个,用分析天平称量试样,精确到 0.1 g,用游标卡尺测定试样直径和长度,计算试样体积。计算公式如下:

$$\text{表面密度} = \frac{\text{样品质量}}{\text{样品体积}} \times 100\%$$

2.3 压缩强度

参照 GB/T8813—2008 的方法^[12],使用物性测定仪进行测定,测前、测中、测后速度分别为 3,1,3 mm/s,每组样品至少选取 5 个试样,试样厚度为 10 mm,压缩百分比为 10%。计算公式如下:

$$\sigma_c = \frac{4F}{\pi d^2} \times 10^{-3}$$

式中: σ_c 为压缩强度, kPa; F 为屈服点的压缩载荷或者 10% 压缩应变下的压缩载荷; d 为试样工作段原始直径, mm。

2.4 扫描电镜(SEM)

参照 Guan 等人的^[10]方法,试样于 60℃ 下干燥 24 h,然后置于干燥器中冷却,切片,镀金,进行电镜扫描。电镜工作电压为 20 kV,放大倍率为 35。

2.5 吸湿率

参照李敬明等^[13]方法,试样于 60℃ 进行脱湿处理,用电子天平称量直至试样达到恒重,将此状态下样品的相对含水率记为 0%。称量每组样品的原始质量 m_0 ,置于放有硝酸镁饱和溶液的密封环境中 [(23±2)℃, RH 为(50±5)%]。每隔一定时间称量(称量过程控制在 10 min 以内),计算其吸湿率。计算公式如下:

$$\text{吸湿率} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中: m_t 为时间 t 内吸湿后的质量; m_0 为样品原始质量。

2.6 红外光谱

参照 Guan 等人的^[14]方法。样品在烘箱中以 60 °C 干燥过夜,粉碎,与溴化钾以 1 : 150 质量比碾磨混匀。红外光谱分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描 10 次。

3 结果与分析

3.1 皮渣/淀粉缓冲材料的表观密度和半径膨胀率

材料的半径膨胀率和表观密度是评价挤出缓冲材料的重要物理指标^[15]。见图 1,复合缓冲材料的表

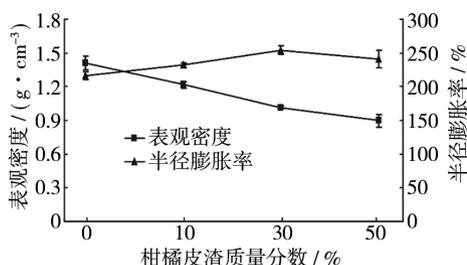


图 1 复合缓冲材料的半径膨胀率和表观密度

Fig. 1 Radius expansion rate and apparent density of the composite cushioning material

观密度随柑橘皮渣质量分数的增加而逐渐降低,但柑橘皮渣质量分数为 30% 和 50% 两组材料的表观密度差异性并不显著($P>0.05$)。实验发现相比于纯淀粉材料,柑橘皮渣的添加增加了复合材料的半径膨胀率($P<0.05$),其中柑橘皮渣质量分数为 30% 的材料半径膨胀率最大,因为柑橘皮渣在复合缓冲材料的制备过程中起着成核剂的作用,柑橘皮渣粉末增加了淀粉在挤出过程中的熔体强度,提高了其发泡效果,使材料半径膨胀率增加,表观密度降低^[16]。当柑橘皮渣质量分数超过 30% 时,材料的半径膨胀率略有下降。这是由于柑橘皮渣含量过高会导致熔体强度降低,对气体的固定能力下降,导致气体溢出,膨胀率降低^[17]。

3.2 柑橘皮渣/淀粉基缓冲材料吸湿特性

水分吸收能力会影响复合缓冲材料的尺寸稳定性,并能反应其在环境中的适应能力^[18]。见图 2,柑橘皮渣的添加使复合材料的吸湿量下降。柑橘皮渣质量分数为 30% 和 50% 的试样在前 5 天吸湿速率较大,这可能是由于随着柑橘皮渣含量的增加,复合材料的相容性减弱,导致表观密度降低(见图 1),整体密度下降,材料与环境水分接触表面积增大,故

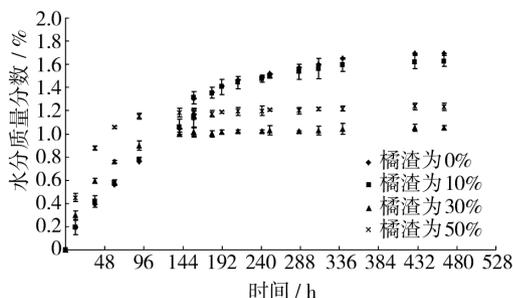


图 2 复合缓冲材料的吸湿率

Fig. 2 Moisture absorption rate of the composite cushioning material

吸湿速率增加。6 d 后 30% 和 50% 的复合材料试样水分含量不再增加,基本达到平衡状态。

3.3 柑橘皮渣/淀粉基缓冲材料的压缩强度

见图 3,柑橘皮渣的添加明显降低了复合材料的

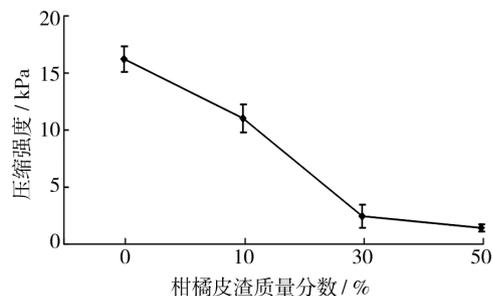


图 3 复合缓冲材料的压缩强度

Fig. 3 Compressive strength of the composite cushioning material

压缩强度($P<0.01$),且柑橘皮渣含量越多,材料的压缩强度越低,柑橘皮渣质量分数为 30% 时材料压缩强度下降到 4 kPa 以下,但柑橘皮渣为 50% 和 30% 两种材料的压缩强度差异并不显著($P>0.05$)。实验发现,复合材料的压缩强度与表观密度呈现相似的变化趋势。这可能是由于密度高的材料有更厚的气泡壁,较小的气泡体积,故耐形变能力比气泡壁薄的低密度材料好^[10,19],压缩强度更大。

3.4 柑橘皮渣/淀粉基缓冲材料扫描电镜研究

不同柑橘皮渣添加量复合缓冲材料的扫描电镜见图 4。由图 4 可知,纯淀粉由于没有添加作为成核剂的柑橘皮渣而没有发泡,整体结构比较密实,表观密度最高。其他各组随柑橘皮渣添加量的增加呈现不同的发泡情况。30% 和 50% 的试样泡孔明显多于 10% 的样品,这是因为柑橘皮渣粉末起到了成核剂的作用,有助于泡孔的生长,而且柑橘皮渣粉末也可能

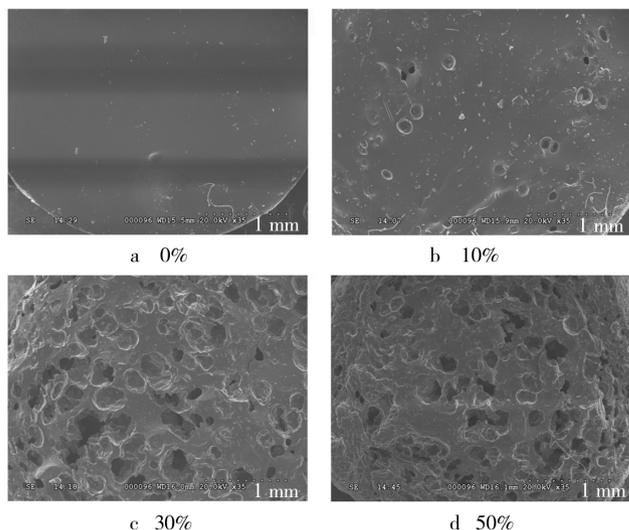


图4 不同柑橘皮渣含量的复合缓冲材料的扫描电镜图像

Fig. 4 Scanning electron microscopy of the composite cushioning material with different contents of citrus pericarp residue

促进复合材料制备过程中对能量的吸收,故混合体系能够快速升温,减少了发泡剂如水分的丢失,更有利于发泡^[20]。这也可以解释为什么30%和50%的试样半径膨胀率较大。实验发现50%的试样出现较多的并孔、穿孔现象,而30%的试样泡孔均一性、完整性比50%试样好且孔径较大。这可能是由于柑橘皮渣含量过高会增加复合材料中两相的不相容性,降低熔体强度,气体溢出,泡空变小同时导致泡孔塌陷现象增多^[16]。

3.5 柑橘皮渣/淀粉基缓冲材料红外光谱

不同柑橘皮渣含量对复合缓冲材料红外光谱的影响见图5。由图5可知,800 cm^{-1} 到1150 cm^{-1} 为甘

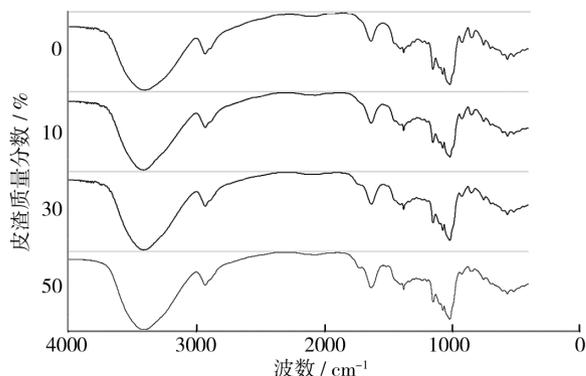


图5 复合缓冲材料的红外光谱图像

Fig. 5 Infrared spectrum performance of the composite cushioning material

油的特征吸收峰。柑橘皮渣的添加使材料在927,858

cm^{-1} 两处的峰值强度减弱,且柑橘皮渣含量越高,峰值强度越小,当皮渣质量分数达到30%时,该两处峰值向高频方向移动,且峰值的移动幅度随皮渣含量的增加而增加。这可能是由于甘油与柑橘皮渣发生了反应,使甘油在复合材料中的塑化作用减弱,影响了材料的相容性,复合材料抗压缩性能下降,这可以解释为什么30%和50%组材料饱和含水量会降低。此外,柑橘皮渣的添加使707和1636 cm^{-1} 两处峰向低频移动。1636 cm^{-1} 附近为C=O伸缩振动,当柑橘皮渣添加量达到50%时,1636 cm^{-1} 处的峰值强度增加,且1519 cm^{-1} 和1733 cm^{-1} 附近分别出现了新峰。

4 结论

本实验将不同含量的柑橘皮渣加入淀粉基材中,共混后通过双螺杆膨化挤出机挤出,研究柑橘皮渣/淀粉基可降解缓冲复合材料的制备及性能。实验发现不同含量柑橘皮渣使复合材料呈现不同的结构和性能。柑橘皮渣的添加降低了淀粉基复合材料的表观密度及压缩强度,但提高了材料的膨胀率。柑橘皮渣质量分数为30%和50%的试样,在前期有较大的吸湿速率,并较快达到吸湿平衡状态,但是吸湿量明显低于纯淀粉材料。这是由于柑橘皮渣与甘油发生反应,减弱了甘油在材料中的塑化作用,使两相相容性变差,增加了材料与水分的接触面积,导致吸湿速率增加。

此外,实验发现纯淀粉材料没有出现泡孔,这可能是由于缺少成核剂导致泡孔无法生长,而柑橘皮渣的添加使复合材料出现了不同的发泡效果。这可能是因为柑橘皮渣充当了材料中的成核剂作用。柑橘皮渣为30%和50%的试样其泡孔数量明显多于10%的试样。其中,30%的试样泡孔均一性和完整性较好,孔径较大,而50%的试样并孔和穿孔现象较多。这是因为柑橘皮渣含量过高会导致材料加工过程中的熔体强度下降,产生气体溢出致使泡孔塌陷。

参考文献:

- [1] 武娟娟,康勇刚. 淀粉-纤维复合发泡缓冲材料的研究[J]. 包装工程,2011,32(3):39-42.
WU Juan-juan, KANG Yong-gang. Development of Starch-fiber Composite Foaming Cushion Material[J]. Package Engineering, 2011, 32(3): 39-42.

- [2] 曾建兵,李陶,汪秀丽. 淀粉/聚乙烯醇泡沫塑料的制备及表面形貌分析[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(4):130-132.
ZENG Jian-bing, LI Tao, WANG Xiu-li. Preparation and Surface Morphology of Starch/PVA Foam[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(4):130-132.
- [3] GUAN J, ESKRIDGE K M, HANNA M A. Functional Properties of Extruded Acetylated Starch-cellulose Foams[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2004, 12(3):113-121.
- [4] GLENN G, ORTS W. Properties of Starch-based Foam Formed by Compression/Explosion Processing[J]. Industrial Crops and Products, 2001, 13(2):135-143.
- [5] 黄寿恩,李忠海,何新益. 干燥方法对脱水柑橘皮品质特性的影响[J]. 中国食品学报,2011,11(3):118-122.
HUANG Shou-en, LI Zhong-hai, HE Xin-yi. Effects of Drying Methods on the Quality Properties of Dehydration Citrus Peels[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2011, 11(3):118-122.
- [6] XUAN Z, TANG Y, LI X, et al. Study on the Equilibrium, Kinetics and Isotherm of Biosorption of Lead Ions onto Pretreated Chemically Modified Orange Peel[J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 31(2):160-164.
- [7] 游敬刚,张其圣,余文华,等. 柑橘皮渣热风干燥特性及数学模型研究[J]. 食品与发酵科技,2010,46(2):51-55.
YOU Jing-gang, ZHOU Qi-sheng, YU Wen-hua, et al. Modeling and Drying Properties of Dehydration of Citrus Pulp During Hot-air Drying[J]. Food and Fermentation Technology, 2010, 46(2):51-55.
- [8] TRIPODO M M, LANUZZA F, MICALI G, et al. Citrus Waste Recovery: a New Environmentally Friendly Procedure to Obtain Animal Feed[J]. Bioresource Technology, 2004, 91(2):111-115.
- [9] 陈胜立. 柑橘皮渣流化干燥机理的实验研究[D]. 重庆:重庆大学,2007.
CHEN Sheng-li. Experimental Investigation on Drying Mechanism of Orange Peels in the Fluidized Bed[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [10] GUAN J, HANNA M A. Functional Properties of Extruded Foam Composites of Starch Acetate and Corn Cob Fiber[J]. Industrial Crops and Products, 2004, 19(3):255-269.
- [11] GB/T 6343—2009, 泡沫塑料及橡胶表观密度的测定[S].
GB/T 6343—2009, Cellular Plastics and Rubbers-Determination of Apparent Density[S].
- [12] GB/T 8813—2008, 硬质泡沫塑料压缩性能的测定[S].
GB/T 8813—2008, Rigid Cellular Plastics-Determination of Compression Properties[S].
- [13] 李敬明,周筱雨,颜熹琳. 增强硬质聚氨酯泡沫塑料的吸湿效应研究[J]. 塑料工业,2009,37(S1):54-56.
LI Jing-ming, ZHOU Xiao-yu, YAN Xi-lin. Moisture Absorption Effect Study of Reinforced Rigid Polyurethane Foams[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(S1):54-56.
- [14] GUAN J, HANNA M A. Selected Morphological and Functional Properties of Extruded Acetylated Starch-cellulose Foams[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(14):1716-1726.
- [15] XU Y, HANNA M A. Preparation and Properties of Biodegradable Foams from Starch Acetate and Poly (Tetramethylene Adipate-co-terephthalate)[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59(4):521-529.
- [16] 付庆伟. 淀粉生物降解泡沫材料的制备及性能研究[D]. 天津:天津大学,2007.
FU Qing-wei. Preparation and Study on the Performances of Starch-based Biodegradable Foams[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [17] 王斌. 淀粉类生物聚合物的挤压加工与环境友好型发泡材料的制备[D]. 北京:北京化工大学,2000.
WANG Bin. Extrusion Processing of Starch Biopolymer and Preparation of Environment-friendly Foam Material[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2000.
- [18] XU Y, DZENIS Y, HANNA M. Water Solubility, Thermal Characteristics and Biodegradability of Extruded Starch Acetate Foams[J]. Industrial Crops and Products, 2005, 21(3):361-368.
- [19] WILLETT J, SHOGREN R. Processing and Properties of Extruded Starch/Polymer Foams[J]. Polymer, 2002, 43(22):5935-5947.
- [20] ZHOU J, SONG J, PARKER R. Structure and Properties of Starch-based Foams Prepared by Microwave Heating from Extruded Pellets[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 63(4):466-475.