

利用凤眼莲制作生物质复合包装材料的研究

孙昊, 梅志凌, 张新昌

(江南大学, 无锡 214122)

摘要:通过对凤眼莲破碎、热压成型和干燥加工,制备了生物质复合包装材料。通过分析凤眼莲的纤维特性,并添加胶黏剂等助剂,成功制备了生物质复合包装材料。研究表明,添加胶黏剂等助剂制备的生物质复合包装材料,强度要高于未添加助剂的材料,其助剂适合于生物质复合包装材料的制作。利用生物质材料的特性,运用精密模压技术加工的生物质复合包装材料,在食品包装、农林牧副产品的包装及运输材料等方面,具有广泛的应用前景,符合绿色化学及可持续发展的战略方针。

关键词: 生物质复合包装材料; 凤眼莲; 纤维特性; 热压成型

中图分类号: TB484; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)09-0024-04

Study on Utilization of Eichhornia Crassipes for Producing Biomass Composite Packaging Materials

SUN Hao, MEI Zhi-ling, ZHANG Xin-chang

(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Eichhornia crassipes based biomass composite packaging material was produced through refining, compression molding, and drying processes. The fiber properties of eichhornia crassipes were analyzed and the biomass composite packaging material was produced by adding adhesive. The experimental result showed that the strength of the biomass material added adhesive is higher than the non-adhesive biomass material; the biomass composite packaging material produced by eichhornia crassipes and precision molding technique has broad application prospects in food packaging, packaging of agriculture or forestry, and the transport packaging materials.

Key words: biomass composite packaging materials; eichhornia crassipes; fiber characteristics; hot compression molding

近年来,随着经济的发展和水平的提高,我国很多湖泊都处于富营养化状态。在富营养化的水体中,很多水生植物吸收了大量的富营养而大肆泛滥,如:2009年福建闽江流域水口电站和沙溪口水电站在库区已经形成数万亩的凤眼莲聚集带;2012年10月凤眼莲大肆繁衍堵塞了浙江绍兴市数公里长200 m宽的古运河,严重影响了船舶航行的安全,给当地村民的生产、生活带来了较大的危害。目前,太湖流域的凤眼莲干质量产量可达 $65 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{[1-2]}$ 。另外,如无锡市智者水生态环境工程有限公司自2007年以来实施了凤眼莲生态净水工程,在太湖水域大量种植凤眼莲,有效吸附了湖体中富含的

氮、磷等富营养物,抑制了蓝藻的繁殖扩散等^[3]。大量繁衍的凤眼莲在吸收了水中过盛的氮、磷、钾等有机物质后,生长速度极快,若不及时打捞或待到成熟期,会覆盖水面最终腐烂变臭,污染水质,造成水体二次污染,危害环境。因此,为大量繁衍的凤眼莲寻找有效的工业利用方法是非常必要的。

凤眼莲是一种漂浮性水生草本植物,根须发达,长15~30 cm,并悬垂于水中,高约30 cm,是世界上生长、繁殖最快并且生命周期最短的植物之一^[4]。凤眼莲富含优良的纤维和半纤维成分。本研究主要利用凤眼莲含有的纤维及半纤维,通过对凤眼莲的破碎、助剂添加、热压成型及干燥等4个工艺过程,完成

收稿日期: 2013-01-17

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSPR11209)

作者简介: 孙昊(1981-),女,吉林省长春人,博士,江南大学副教授,主要从事包装材料及结构方向的研究。

了生物质复合材料样品的制作。进而,结合凤眼莲的纤维特性,选择与制备复合助剂从而增强凤眼莲纤维间的结合性能,提高生物质复合包装材料的力学性能。

1 基于凤眼莲的生物质包装材料制备

1.1 材料与方法

1) 主原料。本研究以凤眼莲为主原料,利用凤眼莲的纤维特性,添加胶黏剂、防水剂等助剂从而增强凤眼莲纤维间再结合的性能,提高生物质复合包装材料的强度。凤眼莲中含有大量的纤维素和半纤维素及一部分木质素是本研究主要利用的物质。其干质量的纤维成分含量见表 1^[5]。

表 1 凤眼莲的纤维成分含量

Tab.1 The fiber content of eichhornia crassipes

成 分	占干质量的百分比/%
半纤维素	48.70
纤维素	18.20
木质素	3.50

另外凤眼莲还含有约 30% 的淀粉、脂肪等多种成分。凤眼莲含有的大量天然纤维素是由许多 D-吡喃式葡萄糖相互以 β -1,4 糖苷键连接而成的多糖。纤维表面大分子的重复单元每一个基环内含有 3 个羟基,位于葡萄糖基的 2,3,6 位,其中第 6 位碳原子上的羟基为伯醇羟基,而 C2,C3 上的羟基为仲醇羟基。这些羟基的存在直接影响到纤维素的化学性质以及纤维素分子之间的氢键作用。这些羟基形成了分子内氢键或分子间氢键,使纤维表现出较强的极性。凤眼莲中大量含有的半纤维素可以减少制品在使用时的变形,增大负荷能力,在成型中又起到有效胶黏剂的作用。材料中含有的微量木质素在高温高压的情况下可以作为有效的粘结剂,从而提高材料的强度。作为天然植物原材料中所含有的脂肪等成分虽然对本材料的制备没有促进作用,但是本着减少制备工艺、降低制备成本及环保等方面的考虑,将这些成分作为填充成分不提纯。

2) 填充剂。使用玉米淀粉作为填充剂。淀粉和纤维的化学结构相似,有很好的相容性^[7]。淀粉由两种不同的聚合物,直链淀粉和支链淀粉组成。直链淀粉是一种线性多聚物,是以脱水葡萄糖单元间经 α -1,

4 糖苷键连接而成的链状分子;支链淀粉交叉位置是以 α -1,6 糖苷键连接,在淀粉中的质量分数约为 4%~5%,其余为 α -1,4 糖苷键连接。玉米淀粉中直链部分占 28%,支链部分占 72%。由于淀粉分子中含有大量的羟基,因而具有较大的极性;同时,淀粉中本身含有 13%~20% 的结合水,这些水分子和淀粉粒子中的羟基能够形成较强的氢键,使淀粉颗粒处于良好状态,以降低其玻璃化转变温度,在热解温度前就破坏淀粉内部的结晶和有序结构,使其在生物质材料的加工过程中提高材料的热塑加工性^[6]。

3) 增塑剂。使用甘油作为增塑剂制作生物质包装材料。甘油是一种小分子多元醇,在物料体系混合过程中能渗透到淀粉颗粒之间,破坏其内部氢键,使淀粉分子间作用力减小。甘油分子减弱了淀粉分子中的氢键缔合,有效地减小了淀粉分子间作用力,链段易于滑动,从而使材料获得较好的柔韧性和弹性,易于加工成型。

4) 胶黏剂。选用骨胶作为胶黏剂。骨胶是一种可生物降解的水溶性天然胶黏剂。骨胶结构中含有大量的羟基、氨基等极性基团,故对极性材料具有很强的粘结能力。骨胶实际上是一种蛋白胶。大多数骨胶的分子由一端为氨基、另一端为羧基的简单多肽链组成。骨胶可溶于水,能形成稳定的亲水溶液,从而显示出较强的胶体特性。

5) 防水剂。选用石蜡乳液作为防水剂制作生物质包装材料。石蜡作为中密度纤维板生产中一种主要的防水剂被广泛使用,但石蜡是一种内聚力较强的油性有机物质,不溶于水,不能皂化,要使其均匀地分散于水中成为高分散度、均匀、稳定的乳液,就必须借助乳化剂的定向吸附作用,改变其表面张力,并在机械外力作用下形成乳液。石蜡乳液防水剂是石蜡的加工优化产品,它以石蜡为防水载体,配以乳化剂、稳定剂等化合而成,产品稳定性好,可以任意比例稀释,具有较好的防水效果。

1.2 试样的制备方法

制备的复合材料是在凤眼莲纤维中添加复合助剂加工而成。

首先,用 85℃ 的水将骨胶浸泡 10 h 左右,使胶块变软。然后将淀粉水悬浮液置于 95℃ 的恒温水浴中搅拌 30 min,并加入一定量甘油,使淀粉糊化为半透明状的凝胶液;另外,将浸泡后的骨胶用浴热法加热至 75℃ 左右,使其成为胶液,并与淀粉凝胶液混

合,至此完成复合助剂配方的制备。助剂配方见表 2。

表 2 助剂配方
Tab.2 The formulation of additives

助剂名称	比率/%
玉米淀粉	10
甘油	2
骨胶	5
石蜡乳液	2

将干燥的凤眼莲枝叶在清水中浸泡 60 min 以上,使其还原到新鲜材料的程度。然后用清水洗掉表面的泥沙等杂物。为使凤眼莲纤维得到充分帚化,将还原后的凤眼莲枝叶切成 10 mm 左右,加入一部分水,使用粉碎机在转速 500 r/s 的情况下进行 1 min 的破碎处理,完成试验材料的预处理^[8]。最后将胶液与预处理后的凤眼莲混合,作为生物质复合材料的试验原料。

1.3 生物质包装材料的制备工艺

本研究对添加助剂和未添加助剂的 2 种生物质材料的性能进行了对比试验。生物质包装材料的制备工艺流程见图 1。

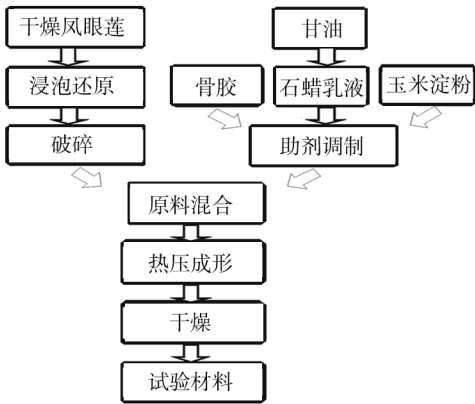


图 1 生物质复合材料的加工工艺流程

Fig. 1 Producing process of the biomass composite material

预处理后的凤眼莲混合材料处于水分饱和状态。本试验采用了热压成型的方法加工生物质包装材料,使用的压缩模具为 200 mm×50 mm×20 mm 的长方体。首先,将原材料均匀地填充到模具中,使用热压成型机在一定温度及最大压力 1 MPa 的情况下热压 5 min。经过压缩成型工艺的制作,凤眼莲被压缩成板状的材料,这里称为生物质板材。

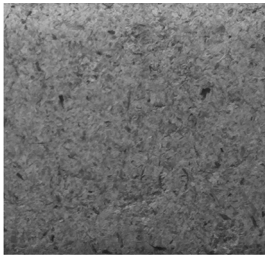
压缩成型的生物质板材水分含量偏高,为了控制

生物质板材的含水率,提高材料的强度性能,需要对板材进行干燥处理。干燥处理是在尽量保持板材尺寸稳定性的同时,进一步脱水及纤维再结合的过程。当生物质板材的含水率降低到 10% 左右时,干燥处理基本完成。未添加助剂的生物质板材 A 在 140 ℃ 条件下干燥了 60 min;添加助剂的生物质板 B 在 110 ℃ 条件下干燥了 80 min。为了探讨生物质板材的力学性能,在未添加助剂的生物质板材 A 和添加助剂的生物质板 B 上各切出 4 枚试验片进行了力学强度试验分析。表 3 为生物质复合包装材料的制作条件。图 2 是生物质板材的照片。

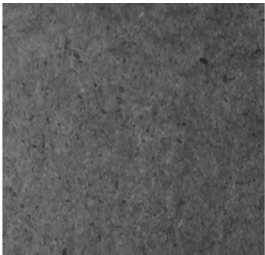
表 3 生物质复合包装材料的制作条件

Tab.3 Production conditions of the biomass composite packaging materials

板材序号	助剂的添加	热压压力 /MPa	热压温度 /℃	干燥时间 /min
A	未添加	1	140	60
B	添加	1	110	80



a 未添加助剂板材A



b 添加助剂板材B

图 2 生物质板材的照片

Fig. 2 The photo of bio-boards

2 生物质包装材料的性能分析

2.1 生物质材料的强度性能

2.1.1 弹性破坏应力试验方法

利用凤眼莲制作的生物质材料为非均质材料。对生物质材料通过三点弯曲试验测定了其力学性能,从而考察材料性能与实际用途间的关系。从制作的生物质板材上切出 50 mm×10 mm 的试验片,使用微机控制电子材料实验机以三点弯曲加载法测试试验片的力学强度性能。试验测得负荷和变形的数据,利用式(1)和(2)求出材料的破坏应力 σ 和弹性模量 E ,从而对试验结果进行分析。

$$E = \frac{Wl^3}{4y_cbh^3}$$

(1)

$$\sigma = \frac{3W_{\max}l}{2bh^2} \quad (2)$$

式中: W 为施加的负荷 (N); y_e 为挠度 (mm); E 为弹性模量 (Pa); l 为支持跨距 (mm); b 为试验片的宽度 (mm); h 为试验片的厚度 (mm); σ 为破坏应力 (Pa)。

2.1.2 结果与分析

从未加助剂的生物质板材 A 上切出 4 枚试验片 A1, A2, A3, A4; 从添加助剂的生物质板材 B 上切出 4 枚试验片 B1, B2, B3, B4 进行了弯曲试验, 结果见图 3 和 4。A1 的最大破坏应力为 2.07 MPa, A2 的最大破坏应力为 2.31 MPa, A3 的最大破坏应力为 2.85 MPa, A4 的最大破坏应力为 1.36 MPa。由图 3 可见,

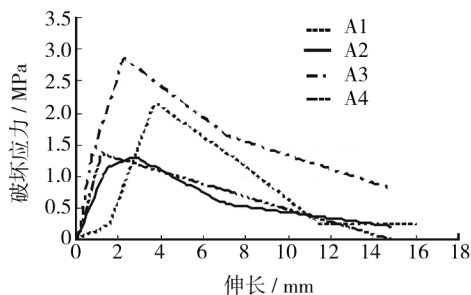


图 3 未添加助剂的生物质板材破坏应力与变形的关系

Fig. 3 Tensile stress-strain curve of non-adding adhesive board A

试验片 A1 随着负荷的增加挠度也成正比地逐渐增大, 其递增曲线接近于直线, 负荷与破坏应力成正比。随着负荷的增加挠度也逐渐变大, 当达到变形极限时试验片瞬间断裂, 测量的负荷瞬间减少, 破坏应力也随之减少。递增曲线在上升过程中产生了一个轻微的波动, 出现这种现象是由于试验片在受到压力将要产生变形时, 试验片的接触点与支撑装置间产生了细微的滑动。在 4 枚试验片中除试验片 A4 外, 最终的破坏应力都没有降到 0。这是因为在压缩过程中试验片都有不同程度的断裂, 但是到试验结束为止都没有完全断裂, 所以仍能测到较小的应力变化。图 3 中其余试验片的破坏应力的变化曲线和试验片 A1 的曲线变化相似。图 3 中来自同一生物质板材的试验片 A1, A2, A3, A4 的曲线斜率及试验片的弹性模量各不相同, 这是由于凤眼莲板材是生物质材料, 在压缩成形时其纤维不规则分布, 使压缩后的纤维分布及排列方向不均, 导致强度在一定范围内波动。图 4 是添加助剂的生物质板材破坏应力与变形的关系, 可见添加

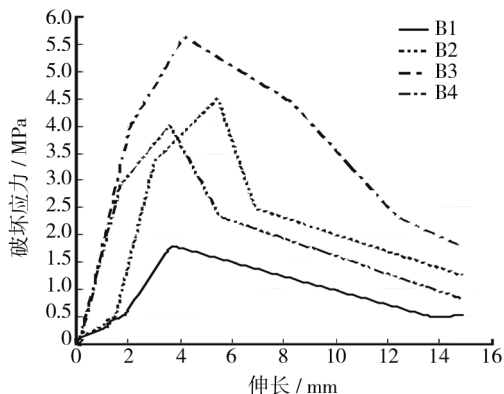


图 4 添加助剂的生物质板材破坏应力与变形的关系

Fig. 4 Tensile stress-strain curve of adding adhesive board B

助剂的生物质板材的破坏应力远高于未添加助剂的生物质板材, 并且形变也大于未添加助剂的生物质板材。添加助剂的生物质板材的最大破坏应力为 5.73 MPa, 最小破坏应力为 1.86 MPa。生物质板材 B 的试验片的曲线逐渐上升, 当达到最大破坏应力时试验片瞬间断裂, 但仍有部分纤维处于未断裂状态, 因此生物质板材的曲线没有直线下降。从下降曲线的线性可以看出, 添加助剂的生物质板材的未断裂部分较多, 其抗压强度高于未添加助剂的生物质板材。

3 结论与展望

以吸收富营养化而大量生长的凤眼莲为原料, 通过破碎、助剂混合、热压成型和干燥 4 个工序完成了对生物质复合包装材料的制作, 并通过分析凤眼莲的纤维特性, 通过机械、物理的加工工艺溶解生物质材料, 并添加胶黏剂等助剂来增强凤眼莲的纤维间结合性能, 提高了生物质复合包装材料的强度。对其力学性能进行了测试, 确定了本研究所使用的助剂配方对凤眼莲生物质包装材料的制备起到了提高强度的作用, 适合用来制备凤眼莲生物质包装材料。本研究在助剂的添加中使用了防水助剂, 但对材料的防水性能未作进一步的探讨, 在今后的研究中还需对其防水性能及材料含水率的影响进行探讨。利用生物质材料的特性, 运用精密模压技术加工的生物质复合包装材料在食品包装、农林牧副产品的包装及运输材料等方面具有广泛的应用前景。

(下转第 32 页)

聚糖添加量(X_1)为 3.118 ~ 3.963 g/(100 mL)、丙三醇添加量(X_2)为 0.872 ~ 1.581 mL/(100 mL)、二氧化钛添加量(X_3)为 0.363 ~ 0.472 g/(100 mL)时共混膜均可得到较高的拉伸强度,综合考虑共混膜的断裂伸长率、柔韧性及平整度,并结合偏回归模型,优化的制备配方为:壳聚糖添加量 3.9 g/(100 mL)、丙三醇添加量 0.9 mL/(100 mL)、二氧化钛添加量 0.37 g/(100 mL)。

4) 在最优制备条件下,通过数学模型预测共混膜的拉伸强度为 20.52 MPa,与拉伸实验中得到的实测值 21.37 MPa 基本相符,表明用该模型优化壳聚糖/二氧化钛抗菌保鲜共混膜的制备工艺是可行的。

参考文献:

[1] 付国柱,于运花. 纳米 TiO₂ 改性聚乙烯膜抗菌性能的研究[J]. 工程塑料应用,2003,31(4):37-39.

FU Guo-zhu,YU Yun-hua. Study on the Antibiotic Property of Polyethylene Plastic Film Modified by Nano-TiO₂ [J]. Engineering Plastics Application,2003,31(4):37-39.

[2] 赖富饶,吴晖. 二次通用旋转组合设计优化豆皮水溶性多糖的提取工艺[J]. 现代食品科技,2008(12):1259-1263.

LAI Fu-rao,WU Hui. Optimization of the Extraction Process of Soybean Hull Water Soluble Polysaccharides by Quadrat-

(上接第 27 页)

参考文献:

[1] 曹勇,陈鹤梅. 甘蔗渣纤维增强可降解复合材料的制备与弯曲模量的预测[J]. 高分子材料科学与工程,2006,27(4):188-191.

CAO Yong,CHEN He-mei. Prediction of Flexural Modul us and Preparation of Bagasse Fiber-Reinforced Biodegradable Composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2006,27(4):188-191.

[2] 吴强. 淀粉类生物降解材料研究进展[J]. 甘肃科技,2000(9):51-53.

WU Qiang. Research Progress of Biodegradable Material of Starch[J]. Gansu Technology,2000(9):51-53.

[3] 张文. 利用水葫芦治理水污染可行[J]. 沿海环境,2003(1):35.

ZHANG Wen. The Use of Eichhornia Crassipes Control Water Pollution is Feasible [J]. Coastal Environment, 2003(1):35.

[4] NIGAM J N. Bioconversion of Water-hyacinth (Eichhornia crassipes) Hemicellulose Acid Hydrolysate to Motor Fuel

ic General Rotary Unitized Design [J]. Modern Food Science and Technology,2008(12):1259-1263.

[3] 聂芸,周倩. 二次通用旋转组合设计优化茶皂素的提取工艺[J]. 食品与发酵工业,2010(12):190-199.

NIE Yun,ZHOU Qian. Optimization of the Extraction Process of Tea Saponin by Quadratic General Rotary Unitized Design [J]. Food and Fermentation Industries, 2010(12):190-199.

[4] 杨德. 试验设计与分析[M]. 北京:中国农业出版社,2002.

YANG De. Design and Analysis of Experiments [M]. Beijing:China Agriculture Press,2002.

[5] 冯磊,麻成金,黄群,等. 二次通用旋转组合设计法优化酶法提取茶叶籽蛋白工艺[J]. 食品工业科技,2012,17(33):211-219.

FENG Lei,MA Cheng-jin,HUANG Qun,et al. Optimization of Technological Conditions for Enzymatic Extraction of Tea Seeds Protein with Quadratic Regression Rotational Composite Design[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012,17(33):211-219.

[6] 孙晓,吴燕喆. 微米 TiO₂ 的表面改性及其分散性研究[J]. 包装工程,2012,33(7):31-35.

SUN Xiao,WU Yan-zhe. Study on Surface Modification and Dispersion of Micron Titanium Dioxide[J]. Packaging Engineering,2012,33(7):31-35.

Ethanol by Xylose-fermenting Yeast [J]. Journal of Biotechnology,2002,97(2):107-116.

[5] 曹勇,合田公一,陈鹤梅. 绿色复合材料的研究进展[J]. 材料研究学报,2007,21(2):119-125.

CAO Yong,GOUDA Kouiti,CHEN He-mei. Research and Development of Green Composite Materials [J]. Chinese Journal of Materials Research,2007,21(2):119-125.

[6] 汪志芬,符新. 淀粉在高分子材料中的应用进展[J]. 化学工程师,2006(3):29-32.

WANG Zhi-fen,FU Xin. Research Progress of the Application of Starch in Polymer Material[J]. Chemical Engineer, 2006(3):29-32.

[7] 刘金花,张蕾. 淀粉基植物纤维复合材料影响因素的研究[J]. 包装工程,2008,29(11):97-103.

LIU Jin-hua,ZHANG Lei. Research on the Influencing Factors of Starch-wheat Straw Composite Material [J]. Packaging Engineering,2008,29(11):97-103.

[8] SUN H,WANG X L,KITO K,et al. Development of Biomass Materials Using Algae [J]. Journal of Information, 2010,10(4):481-490.