

先进材料

笋壳纤维模塑产品在不同环境中的降解性能研究

程雁飞¹, 黄阮莹², 韩国程², 林勤保^{1*}

(1.暨南大学, 广东 珠海 519070; 2.深圳市裕同包装科技股份有限公司, 广东 深圳 518108)

摘要: **目的** 研究不同特定环境条件下笋壳纤维模塑产品降解性能的差异。**方法** 以笋壳纤维为原料, 利用湿压成型工艺制备笋壳纤维模塑产品; 采用土壤掩埋、户外老化、化学浸渍、酶处理等方法对产品进行降解处理; 通过肉眼观察、质量损失分析、红外光谱、扫描电镜等测试, 研究不同物理、化学、生物因素作用下笋壳纤维模塑产品的降解速度和表现。**结果** 模塑产品在水溶液环境下 7 d 的降解作用比土壤掩埋和户外老化 28 d 明显; 纤维素酶缓冲溶液的降解作用比酸和碱溶液明显, 漂白产品降解 7 d 的质量损失率为 11.54%~22.41%, 高于本色产品的 6.33%~21.26%。**结论** 笋壳纤维模塑产品在多种环境条件下发生一定程度的降解, 纤维整体结构基本保持稳定, 具有作为食品、日化用品包装基材的潜力。

关键词: 笋壳; 纤维; 纸浆; 模塑制品; 降解; 户外老化

中图分类号: TB484.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2025)07-0001-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.07.001

Degradation Study of Bamboo Shoot Shell Fiber Molded Product in Different Environments

CHENG Yanfei¹, HUANG Ruanying², HAN Guocheng², LIN Qinbao^{1*}

(1. Jinan University, Guangdong Zhuhai 519070, China;

2. Shenzhen YUTO Packaging Technology Co., Ltd., Guangdong Shenzhen 518108, China)

ABSTRACT: The work aims to study the difference of degradation performance of bamboo shoot shell fiber molded products under different specific environmental conditions. Bamboo shoot shell fiber molded products were prepared by wet compression process with bamboo shoot shell fiber. The products were degraded by soil burying, outdoor aging, chemical impregnation and enzyme treatment. The degradation behavior affected by different physical, chemical and biological factors was studied by naked-eye observation, mass loss analysis, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The results showed that the degradation of molded products kept in aqueous solution for 7 days was more obvious than that of soil burying and outdoor aging for 28 days, and the degradation in cellulase buffer solution was more remarkable than that of acid and alkali solution, the mass loss of delignified products ranged from 11.54%-2.41%, while the mass loss of undelignified products ranged from 6.33%-1.26%. The molded product of bamboo shoot shell fiber can be degraded to a certain extent under various environmental conditions, and the overall structure of the fiber is basically maintained, demonstrating the potential as package substrates of food and household chemical products.

KEY WORDS: bamboo shoots shell; fiber; paper pulp; molded products; degradation; outdoor aging

笋壳的主要成分为纤维素、半纤维素和木质素, 还含有少量的果胶和蜡脂等^[1]。笋壳纤维本质上是

一种竹纤维, 属于天然植物材料, 因此笋壳纤维模塑产品具有可生物降解的特性, 被微生物分解后最终生

收稿日期: 2024-12-12

基金项目: 深圳市创新创业计划科技重大专项 (KJZD20230923114359027)

*通信作者

成二氧化碳、水和无机盐。目前,对于植物纤维材料和制品生物降解性能的评价,通常是在受控堆肥条件下测定材料的最终需氧生物分解能力^[2]。该方法得到国内外监管认证机构的普遍认可,虽然能够表征材料的本征降解性能,但是无法有效评估材料使用者或者消费者关心的运输条件、储存条件、货架期、废弃处置方式等现实因素,这说明目前对植物纤维模塑产品在不同环境中降解性能的系统性研究还比较欠缺。因此,有必要研究笋壳纤维制备的模塑产品在不同环境下的降解性能。

材料的降解性能一般通过几类降解实验来评估,主要包括生物降解(堆肥实验、土壤掩埋实验、活性污泥曝气实验)^[3]、光热氧降解(户外老化实验、气候箱实验)^[4]、化学降解(酸水解实验、碱水解实验、酶水解实验)等^[5]。

本研究以经过制浆工艺得到的笋壳纤维为原料,以浆板和模塑产品为实验对象,分别采用土壤掩埋、户外老化、酸碱水解、纤维素酶水解4种方法进行处理,通过分析笋壳纤维模塑产品降解过程中质量损失率、化学组分和表观形貌的变化,研究笋壳纤维模塑材料的降解特性,以完善新材料的物性信息,为后续推广应用提供有用的参考。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:未脱木素笋壳纤维浆板(本色浆板 NPB),通过生物酶预处理+NaOH法自制,含水率为10%;脱木素笋壳纤维浆板(漂白浆板 BPB),通过生物酶预处理+NaOH法+H₂O₂漂白法自制,含水率为10%;5%氢氧化钠溶液(试剂级)、冰乙酸溶液(ACS级)、无水乙酸钠(99%)、纤维素酶(98%)、无水乙醇(ACS级),购自上海麦克林生化科技股份有限公司;实验用水为市售纯净水。

主要仪器:IMT-SJ01标准纤维解离器,东莞市英特耐森精密仪器有限公司;IMT-CP01B纸页成型器,东莞市英特耐森精密仪器有限公司;15T纸浆模塑成型机,宜宾市裕同环保科技有限公司;IRAffinity-1S红外光谱仪,日本岛津公司;ProX G5扫描电子显微镜,荷兰Phenom公司。

1.2 方法

1.2.1 笋壳纤维模塑产品的制备

称取本色浆板和漂白浆板各15g,分别加水配制质量分数为1%的混悬液,转移到标准纤维解离器中搅拌分散20min后,用纸页成型器制作成直径15cm的湿纸页。湿纸页放入模具,用纸浆模塑成型机在130~140℃下热压60s,整形裁剪后制得笋壳纤维模塑

产品,分别记为本色产品(NMF)、漂白产品(BMF)。

1.2.2 实验与表征

1.2.2.1 土壤掩埋实验

参考ASTM D5988—1,取同一批次的NMF、BMF各5个,分别放置于自然环境土壤表面(取样深度为0cm)以及掩埋在土壤下方(取样深度为5cm),去除明显的植物或石头等杂质。实验周期内,环境温度为15~35℃,相对湿度为5%~40%,放置时间为1、7、14、21、28d,拍摄记录产品外观的变化情况。

1.2.2.2 户外老化实验

参考GB/T 17603—2017,将同一批次的NMF、BMF各15个分别放置于无遮挡物、可被阳光直射的户外环境。实验周期内,环境温度为15~35℃,相对湿度为5%~40%,暴露时间为1、7、14、21、28d,每次取3个平行样。取样后用蒸馏水和无水乙醇洗净,105℃下烘干,测定实验前后产品的质量、化学组分和表观形貌的变化情况,计算产品平均质量损失率^[6],表达式为

$$W_L = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:W_L为产品平均质量损失率;M₀为实验前产品平均质量;M₁为实验后产品平均质量。

1.2.2.3 化学降解实验

参考ASTM D594—9,将同一批次NMF、BMF分别浸泡在pH=12的氢氧化钠溶液,置于低温(4℃)、室温(25℃)、高温(50℃)下,1、2、3、5、7d后取出。每次取3个平行样进行检测,用蒸馏水、无水乙醇洗涤,在105℃鼓风干燥箱中完全干燥后,测定实验前后产品的质量、化学组分和表观形貌的变化情况。

将同一批次NMF、BMF分别浸泡在pH=3的乙酸溶液中,置于低温(4℃)、室温(25℃)、高温(50℃)下,1、2、3、5、7d后取出。每次取3个平行样进行检测,用蒸馏水、无水乙醇洗涤,在105℃鼓风干燥箱中完全干燥后,测定实验前后产品的质量、化学组分和表观形貌的变化情况。

取18g无水乙酸钠,加9.8mL冰乙酸稀释至1000mL,得到pH=4.5的乙酸缓冲溶液^[6]。将1g纤维素酶溶于缓冲溶液,得到质量分数为0.1%的纤维素酶乙酸缓冲溶液。将同一批次NMF、BMF分别浸泡在纤维素酶乙酸缓冲溶液中,置于低温(4℃)、室温(25℃)、高温(50℃)下,1、2、3、5、7d后取出。每次取3个平行样进行检测,用蒸馏水、无水乙醇洗涤,在105℃鼓风干燥箱中完全干燥后,测定实验前后产品的质量、化学组分和表观形貌的变化情况。最后,以蒸馏水作为浸泡液进行空白对照实验。

1.2.2.4 化学组分表征

采用全反射红外光谱法测得试样的红外光谱图, 以表征试样的化学结构。测试条件如下: 光谱为 $750\sim3\,750\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 20 次。

1.2.2.5 形貌表征

裁取 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的笋壳纤维本色、漂白浆板及本色、漂白产品粘贴在导电胶带上, 喷金处理后进行扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 分析, 观察样品的表现形貌。加速电压为 5 kV , 放大倍数为 250、1 000 倍。

2 结果与分析

2.1 土壤掩埋对笋壳纤维模塑产品的影响

笋壳纤维浆板及模塑产品的微观结构和土壤

掩埋后的宏观与微观形貌见图 1, 笋壳纤维浆板及模塑产品土壤掩埋前后的红外光谱见图 2。图 1a~d 为笋壳纤维浆板 BPB、NPB 及模塑产品 NMF、BMF 的微观结构, 可见笋壳纤维规整程度不一, 由短宽纤维和细长纤维组成。这类离散程度较大、长短纤维混合的结构组成, 能够保证产品的力学性能和轻质性^[7]。对比 NPB 与 NMF、BPB 与 BMF 可知, 笋壳纤维浆板与对应的笋壳纤维模塑产品的微观纤维无明显差异, 可见模塑成型过程并未对纤维形貌产生显著影响, 通过加热模压使表面更光滑平整^[8], 以满足精品工业包装的要求。由图 1a~b 可知, 漂白后的笋壳纤维表面无明显损伤和破坏, 原因可能是过氧化氢漂白工艺只与纸浆中木质素的发色基团反应, 未大量脱除木质素, 对纸浆化学成分和力学性能的影响较小^[9], 与红外光谱结果 (图 2a) 一致, 即漂白前后以及成型前后的化学成分没有明显变化。

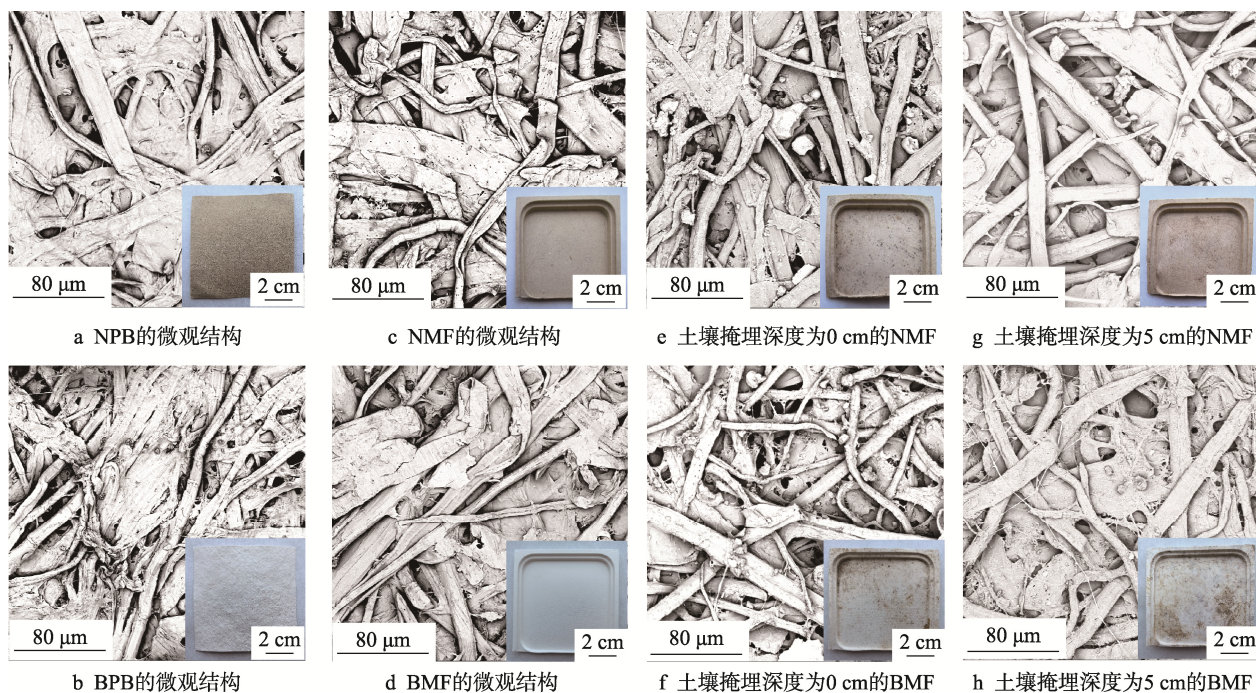


图 1 笋壳纤维浆板及模塑产品的微观结构和土壤掩埋后的宏观与微观形貌

Fig.1 Microstructure of bamboo shoot shell fiber pulp board and molded products and macroscopic and microscopic morphology after burying in soil

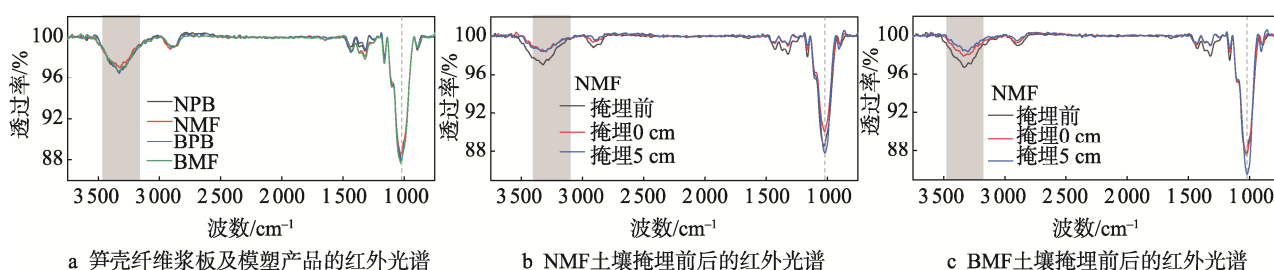


图 2 笋壳纤维浆板及模塑产品土壤掩埋前后的红外光谱

Fig.2 Infrared spectra of bamboo shoot shell fiber pulp and molded product before and after burying in soil

图 1e~h 为笋壳纤维模塑产品经过土壤掩埋 28 d 后的宏观与微观形貌。在宏观形貌方面,土壤掩埋深度为 0、5 cm 的模塑产品均出现零散分布的霉斑,表明真菌已经在纤维模塑产品表面附着生长,与其他研究^[7]中未添加防霉成分的植物纤维模塑产品的降解表现类似。在一定掩埋深度下,由于土壤具有保温保湿的作用,模塑产品的变形和霉变更为显著。在微观形貌方面,除了可以看到许多细小土壤颗粒嵌入笋壳纤维网络,还可以看到漂白产品纤维上存在大量菌丝,且掩埋深度较大的产品菌丝更多,与肉眼观察结果一致。对照红外光谱(图 2b~c)的结果,1 026 cm^{-1} 附近的强峰对应葡萄糖单元上醇基的 C—O 键^[10]和木质素结构中甲氧基的 C—O 键^[11],该吸收峰在土壤掩埋后略有增强,可能是由于纤维素葡萄糖单元之间的糖苷键断裂,生成新的醇羟基。3 200~3 400 cm^{-1} 附近表征纤维素和木质素羟基—OH 伸缩振动的吸收峰^[12]在掩埋后有所减弱,意味着这 2 种物质可能发生一定程度的氧化降解。

2.2 户外老化对笋壳纤维模塑产品的影响

材料的户外老化主要是由于受到光、热和氧气的作用,一般表现为光降解和热氧降解。在户外暴露实验中,笋壳纤维模塑的 NMF 和 BMF 质量损失变化过程基本一致,户外老化 28 d 后质量损失率分别为 8.76%、8.11%,如图 3a 所示。图 3b 为笋壳纤维模塑产品户外老化前后的红外光谱,NMF 主要表现为葡萄糖单元上醇基 C—O 键和木质素结构甲氧基 C—O 键(1 026 cm^{-1})的减弱,以及纤维素和木质素羟基—OH 伸缩振动(3 200~3 400 cm^{-1})的减弱,而 BMF 在老化前后并未出现明显变化,可见户外老化过程对 NMF 的降解效果更为直接和强烈,这可能与 NMF 中木质素对紫外线的吸收作用有着重要关系。

紫外线具有较高能量,当它照射到纸基材料上时,会破坏植物纤维的木质素结构,导致纸基材料颜色逐渐变淡^[13],如图 3c~f 所示。在 SEM 微观形貌中,第 28 天比第 0 天纤维结构相对稀疏,块状杂质相对

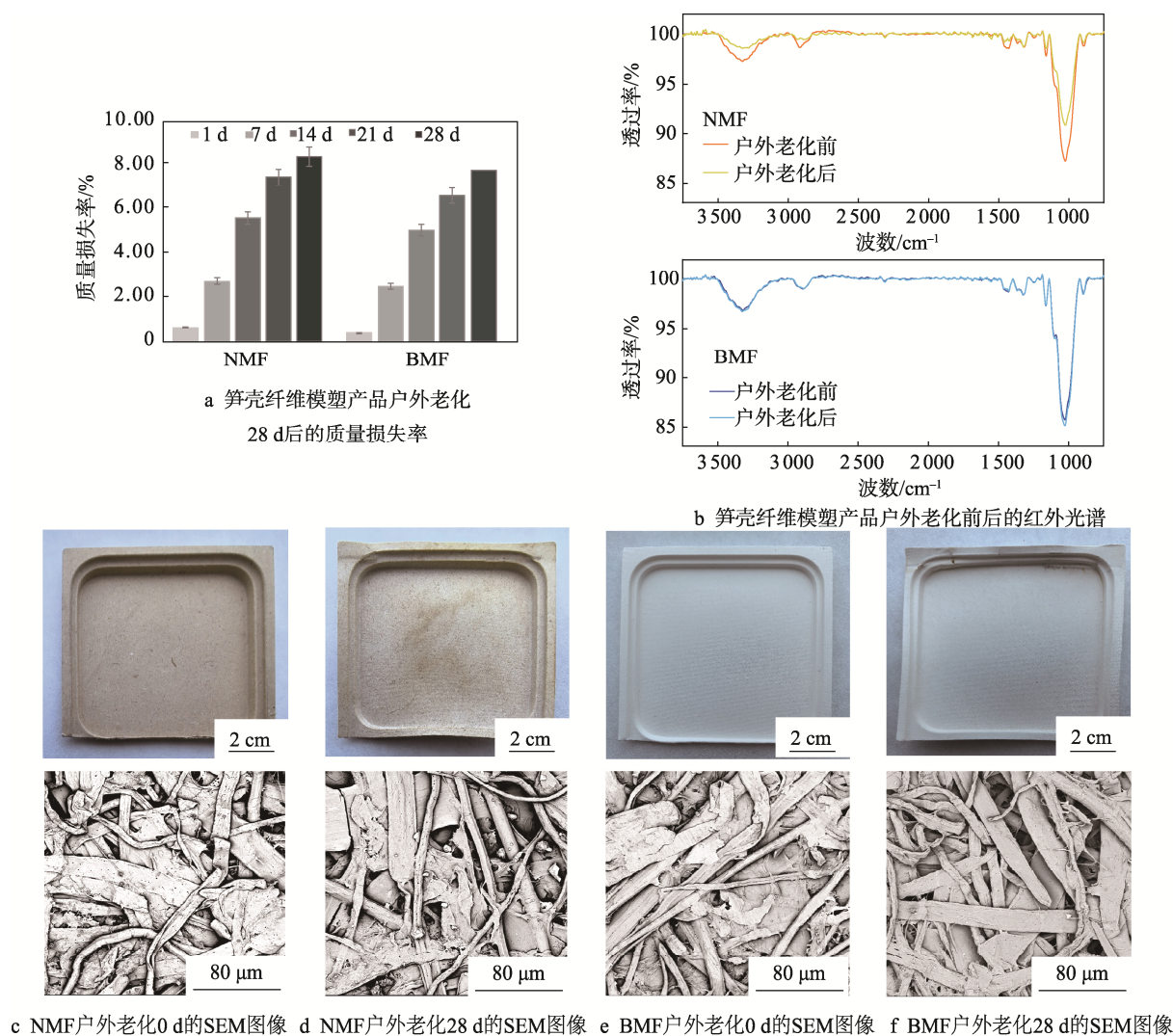


图 3 户外老化前后笋壳纤维模塑产品的质量损失率、红外光谱及 SEM 图像

Fig.3 Mass loss rate, infrared spectrum and SEM of bamboo shell fiber molding products before and after outdoor aging

减少, 未看到明显的长纤维断裂现象, 推测户外老化导致的降解主要体现为小质量物质的分离脱落(质量损失)以及木质素的氧化(颜色变淡), 并未对纤维整体形貌和三维网络结构造成影响。

2.3 化学降解对笋壳纤维模塑产品的影响

图 4a~b 为笋壳纤维模塑产品在不同温度下化学降解 7 d 后的质量损失率。由图 4a 可知, 强碱性 (pH=12) 和强酸性 (pH=2) 溶液环境对 NMF 的降解作用有限, 质量损失率为 1.31%~3.47%, 略高于空白对照 (纯净水) 的 1.10%~1.87%, 远低于纤维素酶水解导致的质量损失率 (6.33%~21.50%)。由图 4b 可知, 强碱性和强酸性溶液环境对 BMF 的降解作用明显提升, 尤其是酸水解, 7 d 质量损失率超过 8%, 为 NMF 的 4~9 倍。此外, 温度升高对于强酸性、中性 (空白对照)、强碱性环境下的纤维模塑产品降解的增强效果较轻微, 对于酶水解下的影响较明显, 尤其是当温度处于纤维素酶适宜温度区间内 (50 °C) 时, 酶活性最佳^[14], 降解效果最好, NMF 和 BMF 在降解 7 d 后质量损失率均超过 21%。

图 4c~d 为笋壳纤维模塑产品在不同降解时长下的质量损失率, 可见随着降解时间的延长, NMF 和 BMF 在强碱性、强酸性以及纤维素酶缓冲溶液中的降解程度均呈波动上升趋势。其中, 产品在强酸、强碱体系中的质量损失率呈温和上升趋势, 在纤维素酶溶液中的质量损失率随时间延长快速升高, 表明酶水解效果比酸碱水解效果更为明显和直接。

图 5 为不同化学降解处理 7 d 后笋壳纤维模塑产品的红外光谱。对于 NMF (图 5a), 2 个特征吸收

峰 ($1\,026\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,200\sim3\,400\text{ cm}^{-1}$) 有所减弱, 与土壤降解和老化降解的红外光谱结果类似。酶水解导致的质量剧烈波动在红外光谱中体现并不明显, 可能是由于降解作用造成的纤维产品物理性崩解是质量损失的来源, 而降解作用产生的小分子物质在洗涤后被去除, 红外光谱仅反映纤维产品的纤维素、半纤维素或木质素等主要结构成分^[15]。对于 BMF (图 5b), 低温 4 °C 和室温 25 °C 呈现与 NMF 相近的光谱特征, 高温 50 °C 出现 2 个特征吸收峰 ($1\,026\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,200\sim3\,400\text{ cm}^{-1}$) 的明显增强。由图 5c 可知, 随着酶水解时间的延长, NMF 和 BMF 的 2 个特征吸收峰 ($1\,026\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,200\sim3\,400\text{ cm}^{-1}$) 均出现先减弱后增强的现象, 可能是因为纤维素酶在 50 °C 缓冲溶液中活性最强, 逐渐与笋壳内部纤维反应, 增大了纤维的比表面积, 从而暴露出更多纤维内部的甲氧基和羟基。

图 6 为 NMF、BMF 在 50 °C 下的碱性水解、酸性水解、酶水解 7 d 后的 SEM 图像, 可见经过多天的降解, BMF 的表面形貌比 NMF 更粗糙, 断裂和侵蚀现象更严重, 反应程度更高, 与图 4 和图 5c 的 BMF 结果一致。酶水解后的产品, 微观上纤维网络结构更松散, 纤维间的结合程度有所降低, 进一步证明酶水解效果比酸碱水解效果更明显。

笋壳纤维模塑产品经过 7~28 d 的土壤掩埋、户外老化、化学浸渍、酶处理等出现不同程度的降解, 结合质量损失率、红外光谱、肉眼观察、电子显微镜观察等多种表征结果, 水溶液环境的降解作用比土壤掩埋和户外老化更明显, 纤维素酶的降解作用比酸碱溶液更明显。这可能是因为笋壳作为植物纤维材料,

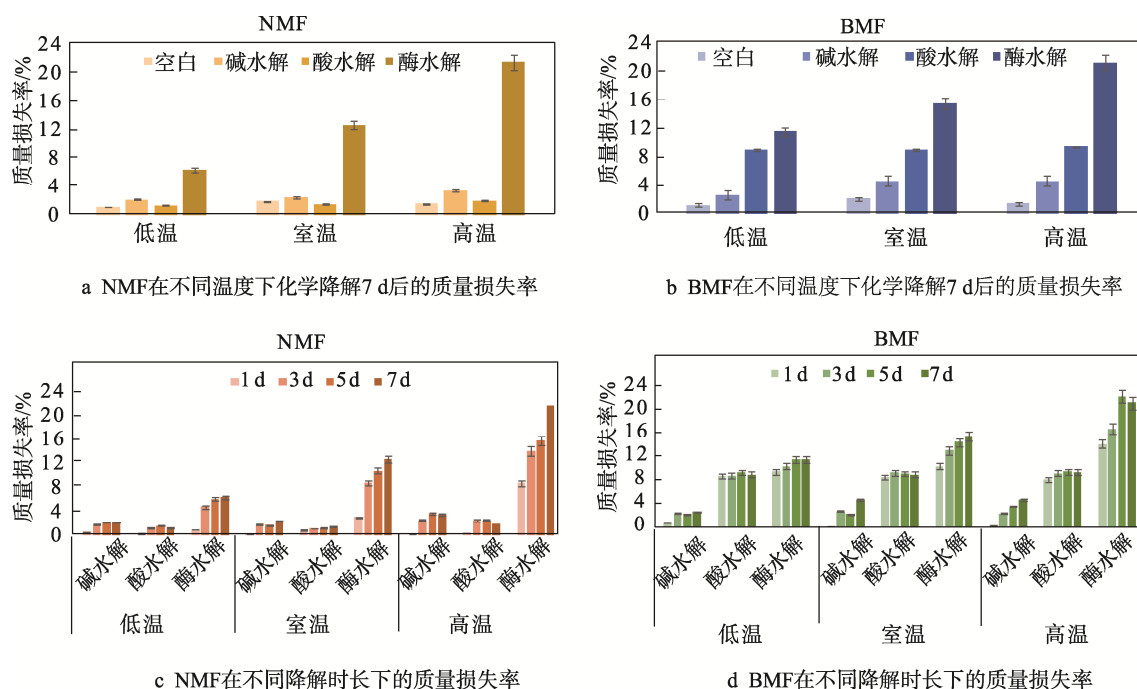


图 4 化学降解对 NMF、BMF 质量损失率的影响

Fig.4 Effect of chemical degradation on quality loss rate of NMF and BMF

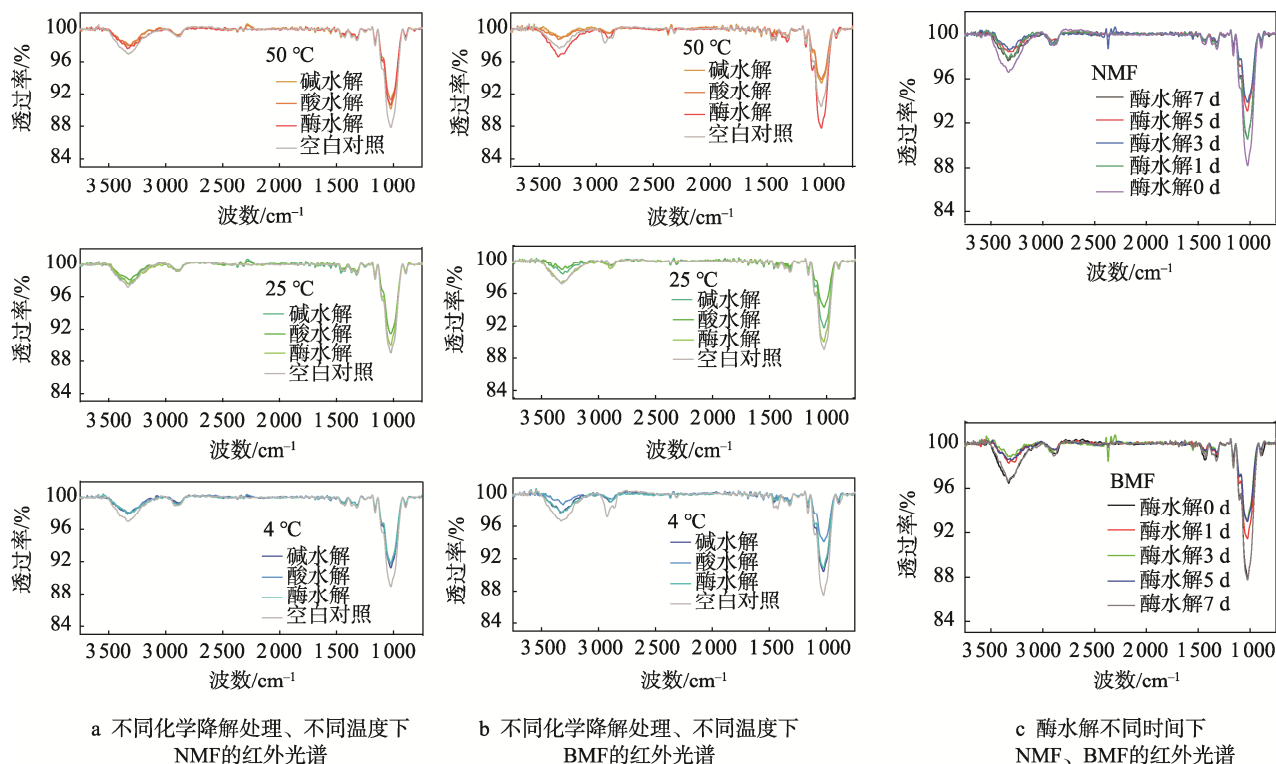


图5 不同化学降解方式下 NMF、BMF 的红外光谱
Fig.5 Infrared spectra of NMF and BMF under different chemical degradation methods

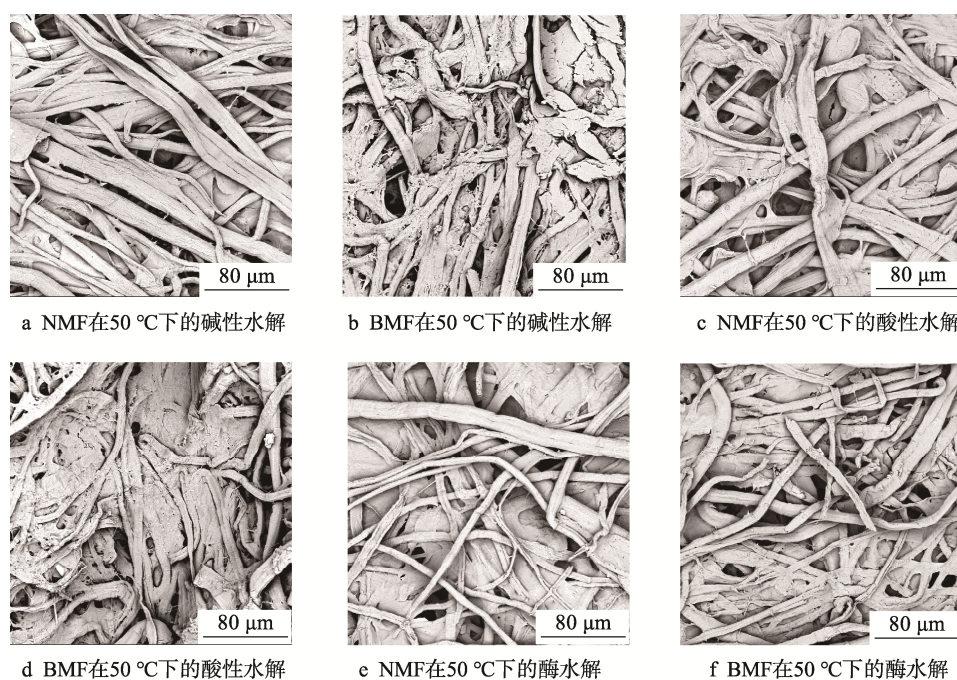


图6 NMF、BMF 高温降解前后的微观形貌
Fig.6 Micro-morphology of NMF and BMF before and after high temperature degradation

降解机理主要为生物降解,需要水分和微生物(或生物酶)的存在^[6],水溶液环境相较于土壤、空气含有更多水分,水分很容易进入模塑产品内部破坏以纤维素为主要成分的无定形区,而暴露在自然环境中的产品主要受到紫外线和少量雨水的侵蚀,没有太多微生物的作用。因此,在隔离土壤、微生物、水分的环境下,笋壳纤维

模塑产品能够在 7~28 d 保持整体结构基本稳定。

3 结语

笋壳纤维作为一种食品工业二次回收纤维,具有来源环保、可再生等优点,作为纸浆模塑包装的原材料

料, 将来可以广泛应用于精品工包和餐包等领域。笋壳纤维模塑产品在不同实际环境中的降解表现, 反映了其具备应用于短期食品、日化用品包装基材方面的潜力。为了更好地开发和利用这一新型植物纤维材料, 未来需要研究笋壳纤维模塑产品在涵盖包装内容物保质期的更长时间内的降解机理, 进一步优化制备工艺, 提高产品性能。

参考文献:

- [1] 周晓洁, 李建强, 陈延兴. 竹笋壳化学成分分析[J]. 武汉科技学院学报, 2010, 23(1): 1-3.
ZHOU X J, LI J Q, CHEN Y X. Analysis of Chemical Constituents of Bamboo Shell[J]. Journal of Wuhan Textile University, 2010, 23(1): 1-3.
- [2] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 一次性纸制品降解性能评价方法: GB/T 39951—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration. Evaluation Method for Degradability of Disposable Paper Products: GB/T 39951-2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [3] 戴燕. 一次性纸质餐具纤维素纤维的降解特性研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2001.
DAI Y. Study on Degradation Characteristics of Cellulose Fiber in Disposable Paper Tableware[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2001.
- [4] 田章, 肖生苓, 王全亮. 温湿度和紫外老化对纸浆模塑材料性能的影响[J]. 包装工程, 2019, 40(17): 96-103.
TIAN Z, XIAO S L, WANG Q L. Effects of Temperature, Humidity and Ultraviolet Aging on Properties of Pulp Molding Materials[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(17): 96-103.
- [5] 王丹锋. 顶空气相色谱技术对一次性卫生材料抗菌及降解性能评价方法的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
WANG D F. Study on the Evaluation Method of Antibacterial and Degradable Properties of Disposable Sanitary Materials by Headspace Gas Chromatography[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [6] 关明杰, 张志威, 刘源松. 竹笋壳纤维复合材料的降解特性研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2018, 40(2): 167-173.
GUAN M J, ZHANG Z W, LIU Y S. Study on Degradability of Bamboo Shoot Shell Fiber Composites[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2018, 40(2): 167-173.
- [7] LIU C, LUAN P C, LI Q, et al. Biodegradable, Hygienic, and Compostable Tableware from Hybrid Sugarcane and Bamboo Fibers as Plastic Alternative[J]. Matter, 2020, 3(6): 2066-2079.
- [8] 龚宇, 杨泽川, 孙彬青, 等. 纸浆模塑制品制备工艺及性能研究进展[J]. 天津造纸, 2024, 46(1): 15-21.
GONG Y, YANG Z C, SUN B Q, et al. Pulp Molding Products, Preparation Technology and Properties Is Reviewed[J]. Tianjin Paper Making, 2024, 46(1): 15-21.
- [9] 邓柯. 制浆造纸技术分析与优化[J]. 造纸装备及材料, 2022, 51(9): 1-3.
DENG K. Analysis and Optimization of Pulp and Paper Technology[J]. Papermaking Equipment & Materials, 2022, 51(9): 1-3.
- [10] 欧志华. 纤维素与纤维素醚的傅里叶变换红外光谱比较[C]// 第七届全国商品砂浆学术交流会(7th NCCM), 2017.
OU Z H. Comparison of Fourier Transform Infrared Spectra of Cellulose and Cellulose Ether[C]// The 7th National Commercial Mortar Academic Exchange Conference (7th NCCM), 2017.
- [11] CUI Y D, HE B, LEI Y, et al. Lignin Derived Absorbent for Efficient and Sustainable CO₂ Capture[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 54: 89-97.
- [12] 李岷钊, 朱恩清, 杨静, 等. 竹纳米纤维素膜制备、表征及其性能研究[J]. 林产化学与工业, 2023, 43(6): 1-7.
LI M Z, ZHU E Q, YANG J, et al. Preparation, Characterization and Properties of Bamboo Nanocellulose Film[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2023, 43(6): 1-7.
- [13] 刘美君. 影响纸张老化的环境因素及图书馆应对措施研究[J]. 造纸技术与应用, 2024, 52(1): 53-55.
LIU M J. Study on Environmental Factors Affecting Paper Aging and Countermeasures of Library[J]. Paper Technology & Application, 2024, 52(1): 53-55.
- [14] 刘幸乐, 姚继明, 吴远明. 酸的种类、pH 和温度对酸性纤维素酶活力的影响[J]. 印染助剂, 2012, 29(12): 11-14.
LIU X L, YAO J M, WU Y M. Effects of Acids, pH and Temperature on Acidcellulase Activity[J]. Textile Auxiliaries, 2012, 29(12): 11-14.
- [15] 吴新生, 谢益民. 植物纤维原料的近红外光谱吸收机理的研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(5): 1685-1690.
WU X S, XIE Y M. Study on Mechanism of Near-Infrared Absorption of Plant Fibrous Materials[J]. Spectroscopic Laboratory, 2010, 27(5): 1685-1690.