

全降解生物质包装填充材料的开发及其性能研究

杨鹏, 李加友, 李娟娟, 杨晓婷, 钱丽君, 罗杰

(嘉兴学院 生物与化学工程学院, 嘉兴 314001)

摘要: **目的** 开发一种环境友好的可降解生物质包装材料, 旨在推进绿色物流发展和环境保护。**方法** 采用生物原位成型技术一步成型制得全降解生物质包装填充材料 ECO 生物质板。并对其防水性能、动态缓冲性能、阻燃性能、生物降解性进行测定。**结果** ECO 生物质板的接触角为 104.2° , 缓冲系数 C 均大于 3.0, 氧指数 >35 , 样品在埋土 20 d 后出现了部分破损, 50 d 后降解成小碎片和粉状。**结论** 利用秸秆等农林废弃物制备的 ECO 生物质板具有较好的缓冲性能, 可以防水阻燃, 并且易于生物降解。与其他可降解材料相比, 具有价格低廉、可推广性强等优点, 有巨大的市场竞争力, 是一种具有广泛应用前景的新型缓冲包装材料。

关键词: 生物降解; 生物质板; 生物原位成型; 包装材料

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)11-0112-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.11.016

Development of Biodegradable Biomass Packaging Materials and Its Properties

YANG Peng, LI Jia-you, LI Juan-juan, YANG Xiao-ting, QIAN Li-jun, LUO Jie

(College of Biological and Chemical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

ABSTRACT: The paper aims to develop an environmentally friendly biodegradable packaging material to promote green logistics and environmental protection. ECO biomass plate, a fully degradable biomass packaging filling material, was prepared by one-step in-situ molding technology. Its waterproofing, dynamic buffering, flame retardant and biodegradability were tested. The contact angle of ECO biomass plate was 104.2° ; the buffer coefficient C was greater than 3.0; the oxygen index OI was more than 35. The samples were partially damaged after 20 days of burial, and degraded into small fragments and powders after 50 days. ECO biomass board prepared from agricultural and forestry wastes such as straw has good cushioning performance, can be waterproof and flame retardant, and is easy to be biodegraded. Compared with other degradable materials, it is a new type of cushioning packaging material with broad application prospects because of its low price, strong popularization and huge market competitiveness.

KEY WORDS: biodegradable; biomass plate; biological in situ molding; packaging material

随着电子商务和物流业的飞速发展, 我国的包装材料消耗总量和增速均为世界第一, 每年会产生超过 5000 万 t 以上的包装垃圾^[1]。包装材料在涉及安全与环境保护问题的同时, 也涉及原材料的资源化开发利用

问题, 因此环境友好的可降解生物质包装材料是现代包装行业发展的必然趋势^[2-5]。许多国家对聚乙烯、聚丙烯等缓冲包装材料的使用进行了限制, 提倡使用可降解材料替代塑料产品。国内外学者近年来的

收稿日期: 2019-01-19

基金项目: 江苏省自主创新项目 (CX (12) 1002)

作者简介: 杨鹏 (1998—), 男, 嘉兴学院学士, 专业方向为生物材料。

通信作者: 李加友 (1974—), 男, 博士, 嘉兴学院副教授, 主要研究方向为发酵工程和生物新材料的开发。

研究多以在聚合物中加入适量植物纤维作为增强材料为主，虽然通过添加少量的纤维，大大提高了复合材料的力学、阻燃等性能，但由于其添加量较少，仍不能解决难降解、成本高、回收率低等问题^[6-7]。戴尔作为一家全球性的信息技术整体解决方案及服务供应商，在包装方面做出了表率，利用创新酶催化制浆技术（Npulp）制作笔记本包装，节约了包装成本，最重要的是，实现了包装材料的 100% 零废弃，带来了广泛的社会效益和显著的环境效益^[8]。郁青等研究了不同配比的原材料对秸秆基缓冲包装材料密度及力学性能的影响^[9]。一些研究者以淀粉和乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）为基体，加入发泡剂、增塑剂等助剂，采用挤出发泡的方式制备出了可生物降解发泡材料，虽然其具有较好的力学性能，但其降解程度较低^[10-13]。也可以采用一次模压法制备淀粉稻秆发泡缓冲材料，这类材料以马铃薯、玉米淀粉为基体材料，以稻草秸秆粉、玉米秸秆粉为增强材料，并加入化学发泡剂，最后模压成型，这类材料普遍存在的问题是不能全生物降解^[14-17]。

文中拟采用秸秆等农林废弃物为主要原料，通过生物原位成型技术来制备一种可全降解的生物基缓冲包装材料，并测定其相关性能。

1 试验

1.1 材料

1.1.1 秸秆

秸秆采自农场自然风干、无霉变的农作物秸秆，并用小型粉碎机粉碎后备用。

1.1.2 菌种

菌种为糙皮侧耳。

1.1.3 培养基料

PDA 培养基含有去皮马铃薯 200 g、蔗糖 20 g、琼脂 16 g、 KH_2PO_4 3 g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.5 g、去离子水 1000 mL，并在 121 ℃ 下灭菌 30 min。

原位成型基料以秸秆粉为主要基质，加入一定质量（取秸秆质量的 5%）的豆粕，再加入 3 倍秸秆粉质量的水，体系 pH 为 6。

1.1.4 ECO 生物质板的生物原位成型

将产生物粘剂菌株接种于 PDA 培养基上，置于 28 ℃ 恒温恒湿培养箱中培养，培养 3~5 d 即可使用。

将配制好的原位成型基料置入有一定形状的模具中，保持适当的松紧程度，随后接入培养好的微生物粘剂。于 25 ℃ 下培养 5 d 后，利用微生物的定向生长将基料中的秸秆粉粘合成型。最后将成型的秸秆复合材料进行干燥后脱模，即制得 ECO 生物质板。

2 结果

2.1 ECO 生物质板的防水性能

选取 8 个不同样品的 ECO 生物质板，实测其接触角（见表 1）。由表 1 可知，该材料具有接触角均大于 90° 的表面防水性能，可以满足内包装填充材料的需要。

表 1 ECO 生物质板的接触角测定
Tab.1 Contact angle measurement of ECO biomass plate

样品编号	接触角/(°)
1 [#]	101.2
2 [#]	105.2
3 [#]	103.6
4 [#]	108.2
5 [#]	105.4
6 [#]	104.1
7 [#]	101.7
8 [#]	104.3

2.2 ECO 生物质板的动态缓冲性能

依据 GB/T 8167—2008《包装用缓冲材料动态压缩试验方法》，使用蓝氏 M23C 缓冲材料冲击试验机测定 ECO 生物质板试样的动态缓冲性能，相关数据见表 2（其中， G_m 为最大加速度； σ_{st} 为静应力； σ_{max} 为最大应力）。根据试验数据做出缓冲材料的动态缓冲特性 G_m - σ_{st} 曲线（见图 1），求得缓冲系数 C 。结果表明，ECO 生物质板的缓冲性能良好，达到了包装填充材料的要求。

2.3 ECO 生物质板的阻燃隔热性能

根据材料的氧指数将材料分为易燃材料（氧指数 < 27）、可燃材料（27 < 氧指数 < 32）、难燃材料标准（氧指数 > 32）。使用 DC-2 型氧指数测定仪对 ECO 生物质板的氧指数进行测定，试验结果见表 3，其中 ECO 生物质板氧指数 > 35，故此产品具有良好的阻燃性能。

表 2 ECO 生物质板缓冲包装材料性能
Tab.2 Performance of ECO biomass plate cushioning packaging material

最大加速度/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)	静应力/kPa	缓冲系数	最大应力/kPa
23.547	2.35	1.77	55
29.485	4.06	2.21	120
51.389	7.93	3.85	408
75.523	9.35	5.66	706
97.349	10.39	7.30	1011

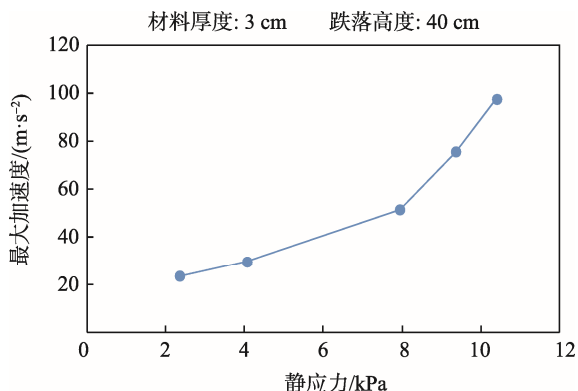
图 1 σ_{st} 对 ECO 生物质板 G_m 的影响Fig.1 Effect of σ_{st} on ECO biomass plate G_m

表 3 ECO 生物质板的氧指数测定
Tab.3 Determination of oxygen index of ECO biomass plate

测定项目	氧体积分数/%	氮体积分数/%	燃烧时间/s	氧指数
1#	36	64	82.4	36
2#	39	61	79	39
3#	38	62	80.3	38
4#	36	64	81.9	36
5#	40	60	64.2	40

2.4 ECO 生物质板生物降解性能

文中研究了秸秆等木质纤维长度对 ECO 生物质板降解性能的影响, 结果表明 (见图 2), 秸秆纤维平均长度对 ECO 生物质板强度损失率的影响较大。经过相同的埋土处理, 随着秸秆纤维平均长度的增加, 断裂强度损失有所下降。根据需要调整秸秆纤维的长度, ECO 生物质板的降解速率可以控制在一定范围内。综上所述, 在相同的条件下, 为了加快 ECO 生物质板的降解速度, 可以通过适当降低秸秆纤维的平均长度来实现。

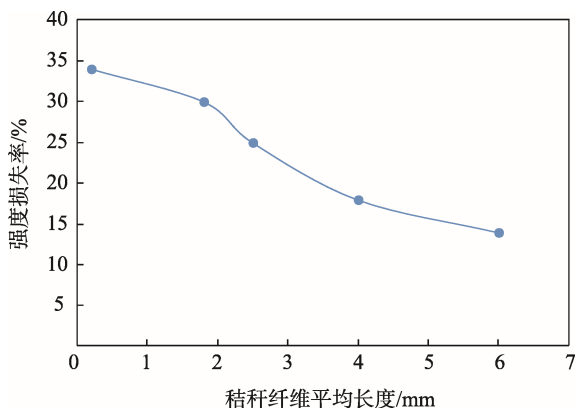


图 2 秸秆纤维平均长度对 ECO 生物质板强度损失率的影响

Fig.2 Effect of average length of straw fiber on strength loss rate of ECO biomass plate

对材料大小对降解速度的影响进行研究。从 ECO 生物质板的平均直径对其埋土后强度损失率的影响 (见图 3) 可以看出, 随着 ECO 生物质板直径的增加, 样品的断裂强度损失有所下降。

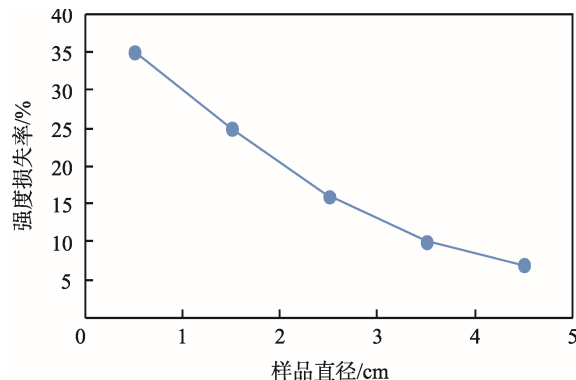


图 3 样品直径对 ECO 生物质板材料强度损失率的影响

Fig.3 Effect of sample diameter on strength loss rate of ECO biomass plate material

将 ECO 生物质板埋在土壤中一段时间, 其材料表面出现大量霉点和一些空洞, 材料发生了破坏, 表明材料已经开始降解。土埋 30 d 后, 强度损失率超过 70% (见图 4)。

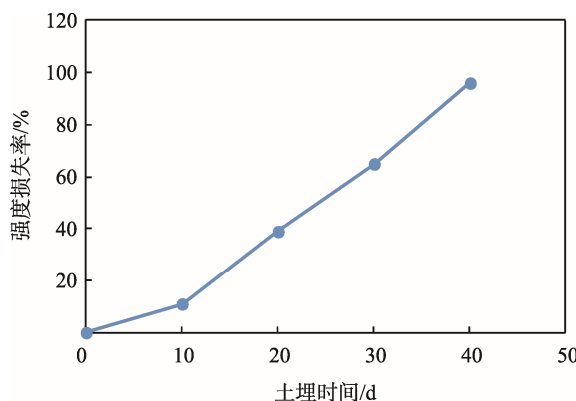


图 4 ECO 生物质板的土埋时间对材料力学性能的影响

Fig.4 Effect of burial time of ECO biomass plate on mechanical properties of materials

对 ECO 生物质板土埋后降解过程中的外观变化进行研究, 见图 5。观察发现, 样品在土埋 20 d 后出现了部分破损, 随着土埋时间的延长, 材料被破坏程度加大, 逐渐失去了原有形状。ECO 生物质板在土埋 50 d 后降解成小碎片和粉状, 一些小碎片已与土壤结合在一起, 将其中一些容易收集的小块集中起来。从试验结果可知, ECO 生物质板具有良好的降解性, 而降解后产生的碎片和残渣又是植物的优良肥料。

2.5 ECO 生物质板的微观表征

使用日立 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜对 ECO 生物质板的微观结构进行表征。在不同放大倍数下 ECO 生物质材料的微观表征见图 6。ECO 生物质板由菌丝粘结木质素, 形成复杂的丝网结构。

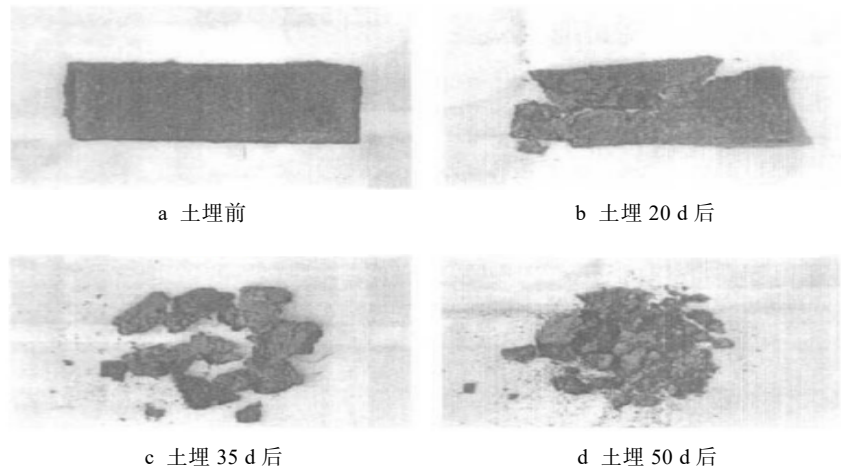


图 5 ECO 生物质材料土埋后降解过程中的外观变化
Fig.5 Appearance change of ECO biomass material during degradation after soil burial

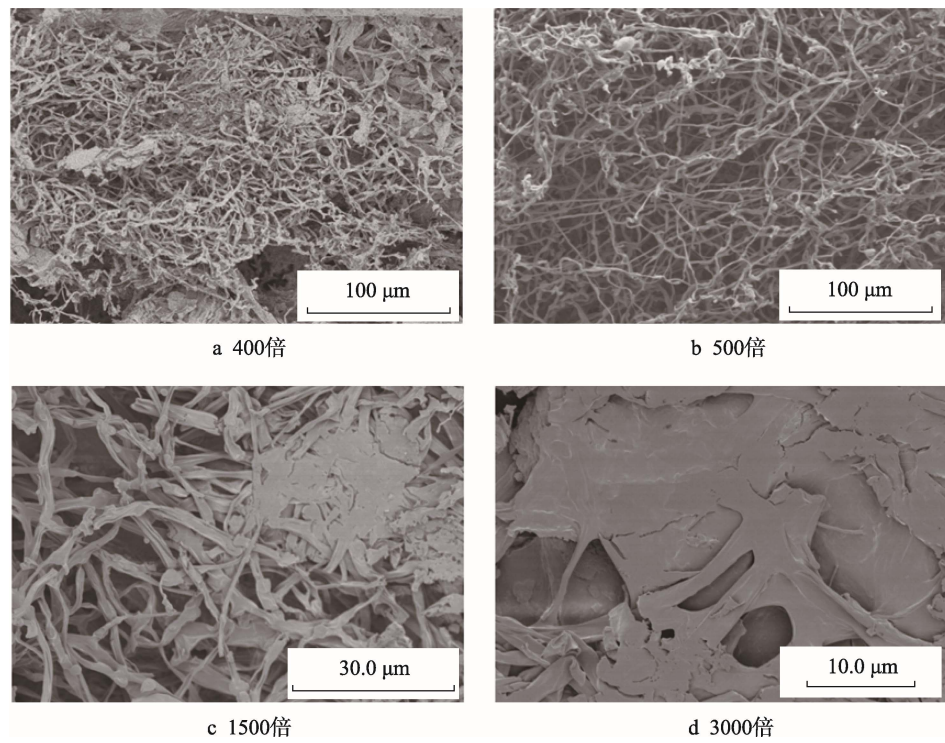


图 6 ECO 生物质板的微观表征
Fig.6 Microscopic characterization of ECO biomass plate

3 结语

当前包装材料发展的必然趋势是以环境友好的可降解材料代替造成“白色污染”的石油基材料。可降解包装材料不仅具有传统材料的功能和特性，还具有良好的降解性，可以在使用后以无二次污染的无机物形式进入生态环境。目前，环境友好、性能优良的缓冲包装材料已经逐渐成为世界各国的研发重点。

利用生物原位成型技术，以大量废弃的木质纤维为原料生产 ECO 生物质板，可在土埋后短期内开始降解，并在 90 d 内完成全生物降解，能够满足绿色

环保的可降解要求，实现包装材料的可持续发展。同时，ECO 生物质板具有接触角大于 90°的表面防水性能，氧指数>35，具有良好的阻燃性能，在承受较大静应力时单位体积形变量依旧较小，具有良好的动态缓冲特性，以此制作包装缓冲材料的性能能充分满足物流等行业对包装缓冲材料的要求。并且与其他可降解材料相比，价格低廉、可推广性强，有巨大的市场竞争力。

ECO 生物质板的大量生产可以推动秸秆等相关废弃物处理行业的发展，以一个行业的发展推进环境保护工作。可持续发展是之后各个产业发展的主体趋势，ECO 生物质板符合这个发展趋势，发展前途光明。

参考文献:

- [1] 裴培, 刘星雨, 唐敏, 等. 农作物秸秆应用于生态型包装材料开发的进展分析[J]. 绿色包装, 2018(5): 61—64.
PEI Pei, LIU Xing-yu, TANG Min. The Application Progress of Crop Straw in the Development of Ecological Packaging Materials[J]. Green Packaging, 2018(5): 61—64.
- [2] 杨健根, 单志华, 陈慧, 等. 环境友好生物质泡沫包装材料现状[J]. 皮革科学与工程, 2018, 28(3): 37—40.
YANG Jian-gen, SHAN Zhi-hua, CHEN Hui, et al. Status of Environmentally Friendly Biomass Packaging Materials[J]. Leather Science and Engineering, 2018, 28(3): 37—40.
- [3] 陈慧. 快递包装: 海量垃圾如何处置?[J]. 生态经济, 2016, 32(6): 10—13.
CHEN Hui. Express Packaging: How to Dispose Massive Waste?[J]. Ecological Economy, 2016, 32(6): 10—13.
- [4] 黄力, 尚大智, 张丽. 秸秆材料在缓冲包装中的应用[J]. 中国科技信息, 2016(10): 79—80.
HUANG Li, SHANG Da-zhi, ZHANG Li. Application of Straw Material in Buffer Packaging[J]. China Science and Technology Information, 2016(10): 79—80.
- [5] 李自立. 生物基化工与材料产业技术的开发与探索[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(8): 59—60.
LI Zi-li. Development and Exploration of Bio-based Chemical and Material Industries[J]. Chemical Design Communication, 2018, 44(8): 59—60.
- [6] IMMONEN K, LAHTINEN P, PERE J. Effects of Surfactants on the Preparation of Nanocellulose-PLA Composites[J]. Bioengineering, 2017, 4(4): 91.
- [7] ZHAO X Q, BAI F W. Mechanisms of Yeast Stress Tolerance and Its Manipulation for Efficient Fuel Ethanol Production[J]. Journal of Biotechnology, 2009, 144(1): 23—30.
- [8] 李长海. 责任可触摸, 价值无限量——戴尔以创新引领可持续性包装变革[J]. WTO 经济导刊, 2014(5): 21—25.
LI Chang-hai. Responsibility Is Touchable, Value Is Infinite——Dell Pioneers Sustainable Package Revolution by Innovation[J]. China WTO Tribune, 2014(5): 21—25.
- [9] 郁青, 何春霞. 淀粉/秸秆纤维缓冲包装材料的制备及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(1): 136—139.
YU Qing, HE Chun-xia. Preparation and Performance of A Starch/Straw Fiber Cushioning Packing Material[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2010, 28(1): 136—139.
- [10] 孙刚. 淀粉/EVA 复合发泡材料的制备与性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2014.
SUN Gang. Preparation And Performance Study of Starch/EVA Foam Composite Materials[D]. Zhuzhou: Hunan University Of Technology, 2014.
- [11] PORNUSUKSOMBOON K, HOLLO B. Properties of Baked Foams From Citric Acid Modified Cassava Starch and Native Cassava Starch Blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 107—112.
- [12] 张丽, 张琴. 秸秆缓冲材料的制备及性能研究[J]. 中国科技信息, 2018(24): 76—77.
ZHANG Li, ZHANG Qin. Preparation and Properties of Straw Buffer Materials[J]. China Science and Technology Information, 2018(24): 76—77.
- [13] AGUILAR P E, ZAZUETA M J J, JIMÉNEZ-ARÉVALO O A, et al. Mechanical and Structural Properties of Expanded Extrudates Produced from Blends of Native Starches and Natural Fibers of Hennequen and Coconut[J]. Starch, 2017, 59: 533—542.
- [14] 黄君, 王华林. 秸秆/淀粉发泡材料的制备与表征[J]. 安徽化工, 2011, 37(2): 21—24.
HUANG Jun, WANG Hua-lin. Synthesis and Characterization of Foamed Corn Straw/Starch Material[J]. Anhui Chemical Industry, 2011, 37(2): 21—24.
- [15] SOYKEABKAEW, SUPAPHO L, RUJIRAVANI T. Preparation and Characterization of Jute and Flax-reinforced Starch-based Composite Foams[J]. Carbohydrate Polym, 2004, 58(1): 53.
- [16] 张捷, 于九皋. 多糖类生物降解材料的研究进展[J]. 中国塑料, 1995(11): 17—24.
ZHANG Jie, YU Jiu-gao. Development of Research of Polysaccharide-based Biodegradable Materials[J]. China Plastics, 1995(11): 17—24.
- [17] 刘希真, 孙运金, 仝其根, 等. 可降解包装材料的应用及发展综述[J]. 中国包装工业, 2014(24): 3—5.
LIU Xiu-zhen, SUN Yun-jin, TONG Qi-gen, et al. Application and Development of Degradable Packaging Materials[J]. China Packaging Industry, 2014(24): 3—5.