

一步法制备可再生塑料薄膜及性能研究

曾绮颖, 肖乃玉, 张雪琴, 罗文翰, 黄中爱, 曾丽梅

(仲恺农业工程学院 轻工食品学院, 广州 510225)

摘要: 目的 利用餐厨垃圾四季豆, 制备可再生塑料包装膜。方法 以餐厨垃圾四季豆为模型, 采用三氟乙酸(TFA)为溶剂, 一步法将其浸泡溶解制备可再生塑料薄膜。采用红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对薄膜结构和形貌进行表征; 利用电感耦合等离子体-质谱仪(ICP-MS)、X射线光电子能谱(XPS)和X射线衍射光谱(XRD)对膜中存在矿物质元素的含量、存在形式及晶体结构进行探究和分析。结果 得到四季豆可再生塑料薄膜中存在纤维素和木质素特征的红外图谱; 在薄膜的断面, 纤维素和木质素以不规则条纹状孔道分布; 薄膜表面存在无机颗粒聚集体, 薄膜表面粗糙度为29.6 nm; 可再生塑料薄膜中存在多种微量矿物质元素, 并主要以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgO, MgCO_3 , KBr的形式存在于可再生塑料薄膜中, 从而将植物中天然的矿物质元素引入可再生塑料薄膜。通过对可再生塑料薄膜力学性能的探讨, 发现与微晶纤维素复合后, 四季豆可再生塑料薄膜的拉伸强度由1.5 MPa到37.7 MPa, 断裂伸长率由133%到13%。结论 四季豆废料可以在极大尺度内调控强极性可再生膜材的性能。复合膜的模量处于工程聚合物和弹性体与淀粉基天然聚合物之间的空白地带, 填补了合成聚合物和淀粉基聚合物的性能差距。为我国餐厨垃圾的再利用提供了新的思路, 也为仿生材料和生物质材料的制备提供了新参考。

关键词: 双四季豆; 增塑剂; 三氟乙酸; 可再生塑料薄膜; 餐厨垃圾

中图分类号: TQ353.1⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)15-0125-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.15.019

Preparation and Characterization of Renewable Plastic Film via Direct Immersion

ZENG Qi-ying, XIAO Nai-yu, ZHANG Xue-qin, LUO Wen-han, HUANG Zhong-ai, ZENG Li-mei

(College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering,
Guangzhou 510225, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare renewable plastic packaging film from kitchen garbage kidney bean. The renewable plastic film was prepared by kitchen garbage kidney bean via direct immersion in trifluoroacetic acid (TFA). FTIR, SEM and AFM were used to characterize the structure and morphology of the film. The content, existence form and crystal structure of mineral elements in the film were studied and analyzed by ICP-MS, XPS and XRD. The FTIR indicating the existence of cellulose and lignin in kidney bean renewable plastic film was obtained. The irregular structure channels were distributed in the cross-section of the film. The aggregation of inorganic particles was found on the film and the surface roughness of the film was 29.6 nm. Various kinds of trace mineral elements existed in the renewable plastic film, mainly in the form of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgO, MgCO_3 and KBr, so that natural mineral elements in the plant were

收稿日期: 2020-02-13

基金项目: 广东省农业厅乡村振兴战略专项资金(nykjcx202041); 广州市民生项目(202002020007)

作者简介: 曾绮颖(1996—), 女, 仲恺农业工程学院硕士生, 主攻可再生包装膜。

通信作者: 肖乃玉(1980—), 女, 仲恺农业工程学院教授, 主要研究方向为功能食品包装膜。

introduced into the renewable plastic film. From the discussion on the mechanical properties of renewable plastic film, compounded with microcrystalline cellulose, the tensile strength of kidney bean renewable plastic film ranged from 1.5 MPa to 37.7 MPa and the elongation at break ranged from 133% to 13%. The kidney bean wastes can greatly regulate the properties of strong-polar renewable films. The modulus of its composite film lies in the gap between engineering polymers, elastomers and starch-based natural polymers, filling the performance gap between synthetic polymers and starch-based polymers. This study provides a new idea for the recycling of kitchen garbage in China, and new reference for the preparation of biomimetic and biomass materials.

KEY WORDS: kidney bean; plasticizer; trifluoroacetic acid; renewable plastic film; kitchen garbage

塑料因其性能优异、易加工和成本低廉等优势在生产生活中具有十分广泛的应用。然而,人类在享受塑料制品带来便利的同时,塑料废弃物对生态环境和健康也带来了严重的破坏^[1-4]。据研究发现,海盐、贝类、鱼类等日常消费产品均已发现有塑料微粒的存在^[5-7]。在亚洲和欧洲健康粪便中发现,每 10 g 粪便中就存在 20 种塑料微粒(大小为 50~500 μm)^[8],塑料微粒中可能含有的双酚 A、邻苯类增塑剂等会严重影响人体荷尔蒙的正常分泌和健康^[9]。此外,随着全球人口数量的快速增长以及石油等不可再生资源的过度消耗,研发以“绿色、环保、易降解”等著称的可再生塑料势在必行。

据统计,我国每天产生的生活垃圾总量约为 100 万 t,其中,45%为餐厨垃圾,24%为塑料垃圾,7%为纸张,6%为其他垃圾^[10]。由于垃圾填埋场的寿命不断缩短,而新填埋场的开放空间有限等原因,我国于 2019 年强制居民实行垃圾分类政策,其中餐厨垃圾在生活垃圾中占比最大。目前,主要通过对接餐厨垃圾消毒、灭菌等工序处理制备高蛋白饲料^[11];利用餐厨垃圾分离后的粗油脂进入焚烧炉助燃发电等处理方式对接餐厨垃圾达到再利用^[12]。上述加工利用方式有限,且烦琐、耗时。事实上,餐厨垃圾主要是富含纤维素的生物质,如食用蔬菜和谷物^[13]。纤维素是自然界含量最丰富的可再生聚合物,具有直链构象的结晶无支链聚合物,易形成强力纤维^[14]。因为纤维素具有极高结构化的分子间氢键网络,不能通过热成形或溶解等标准工艺熔化或溶解^[4],因此用生物质制造纯纤维素塑料具有很大的挑战性。目前工业应用主要以纤维素酯或醚等纤维素衍生物形式^[15],但从纯纤维素中获得衍生物通常需要昂贵的化学纯化步骤,且耗时长。

据文献报道,加工纤维素的方法可以通过与三氟乙酸(TFA)的相互作用得以实现^[16]。TFA 是一种天然的有机酸,在海洋中存在 2 亿多 t,可以在有氧且无硫或缺氧的条件下被微生物分解。此外,TFA 具有优良的溶解性,能溶解蛋白质、多糖和纤维素等,在 -15~78 $^{\circ}\text{C}$ 之间为挥发性液体^[17],易通过蒸馏回收或者设计闭路循环系统,实现环境的友好。Zhao 等^[16]在常温下以 TFA 为溶剂溶解纤维素,当 TFA 渗透进

入纤维素,纤维素以环状二聚体的形式存在,从而使结晶纤维素转化为无定性纤维素。Guzman-Puyol 等^[18]在常温下以 TFA 和三氟乙酸酐(TFAA)混合物为溶剂溶解微晶纤维素(MCC)和纳米纤维素制备全纤维素纳米复合材料,其综合性能可用于食品包装材料。到目前为止还未见通过 TFA 反应从餐厨垃圾中的食用蔬菜获得可再生生物聚合物的文献报道。

四季豆是百姓日常最常见的菜肴,是典型餐厨垃圾中的食用植物废弃物,含有相当数量的纤维素,半纤维素和木质素^[19-20]。由于 TFA 具有强溶解性,除木质素和半纤维素外,果胶、蜡和矿物质也可能与细胞壁中的纤维素一起溶解。虽然每种植物残余物粉末由于生理学、水分含量和 TFA 结合纤维素能力的差异,在 TFA 中仍需要不同的时间以形成适合于溶剂浇铸的溶液,但离心过程分离出的不可溶解部分,可以通过在 TFA 中再溶解来增值。

文中以餐厨垃圾四季豆为原料,探讨采用 TFA 为溶剂,一步法溶解四季豆获得可再生塑料薄膜的模型,通过此方法将植物的矿物质元素引入可再生塑料薄膜中,在一定范围内调控可再生塑料薄膜的性能,使力学性能达到石油基塑料膜的强度。此研究为我国餐厨垃圾的再利用提供新思路,也为仿生材料和高性能生物质材料的制备提供新参考。

1 实验

1.1 原料

主要原料:三氟乙酸(AR,简称 TFA),上海麦克林生化科技有限公司;微晶纤维素(MCC),上海麦克林生化科技有限公司;四季豆废料,餐厨垃圾中蔬菜废料分类后所得。

1.2 可再生塑料薄膜的制备

将清洁后的四季豆废料用粉碎机研磨粉碎,置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥 6 h。称取 4 g 四季豆废料粉末于烧杯中,加入 120 mL 的 TFA 并密封浸泡 3 d 后形成粘性溶液,离心、过滤。将滤液浇筑成膜、揭膜,然后将膜保持在相对湿度为 60% 的条件下 2 d, MCC 的实验过程与上述过程相同。作为对比实验,由于

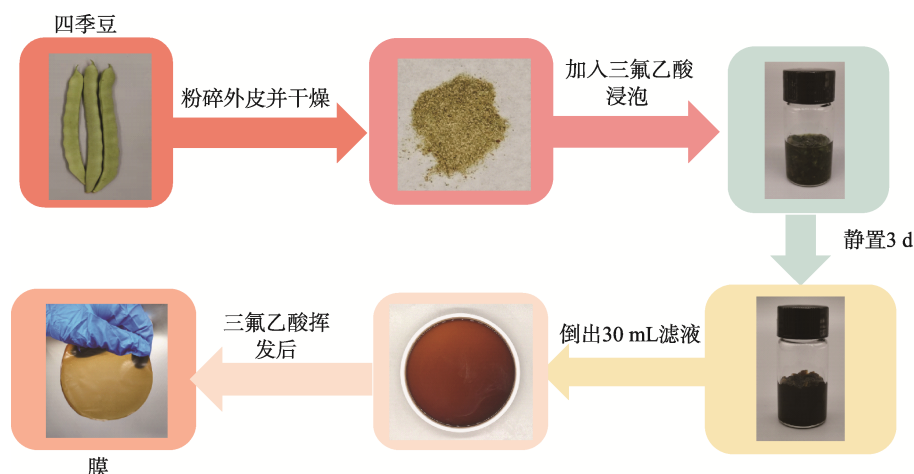


图 1 从四季豆中制备可再生塑料薄膜

Fig.1 Preparation of renewable plastic film from kidney bean

MCC 浸泡 3 d 可完全溶解, 因此四季豆废料的浸泡时间也选择 3 d。

1.3 可再生塑料复合薄膜的制备

分别称取 4 g 的 MCC 和四季豆废料粉末于烧杯中, 加入 120 mL 的 TFA 并密封浸泡 3 d 后形成粘性溶液, 分别将所得溶液离心、过滤。MCC 溶液和四季豆滤液分别以体积比为 9:1, 6:4, 3:7, 1:9 制备混合溶液, 将以上 4 组溶液浇筑成膜、揭膜, 将膜保存在相对湿度为 60% 条件下 2 d。

1.4 测试与表征

采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Perkin-Elmer Spectrum100) 测定四季豆可再生塑料薄膜的化学结构, 扫描范围为 $4000\sim600\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 64。

采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-6330F) 观察四季豆可再生塑料薄膜的表面及横截面形貌。加速电压为 10 kV, 测试前薄膜表面经喷金处理。将膜在液氮中冷冻淬断, 在冷冻干燥的环境下观察其横截面形态。

采用原子力显微镜 (AFM, Bruker Multimode 8) 观察四季豆可再生塑料薄膜表面的粗糙度。单束硅悬臂尖端用于数据采集, 标称半径小于 10 nm, 弹性模量为 42 N/m, 共振频率定义在 290 kHz 附近。根据样品粗糙度, 扫描速率在 0.5~1.0 Hz 之间。

采用电感耦合等离子体-质谱 (ICP-MS, Agilent 7700X) 测定四季豆可再生塑料薄膜中矿物质元素的含量。等离子体射频功率为 1.50 kW, 辅助气流量为 1.10 L/min, 偏转电压为 -105 V。

采用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher Scientific Nexsa) 测定四季豆可再生塑料薄膜中矿物质元素的存在形式。单色 $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV) 辐射为激发源。对于 C1s, 将结合能电荷校正为 284.8 eV。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D-MAX 2200 CPC 型) 测定四季豆可再生塑料薄膜的晶体结构。测试范围为 $3^\circ\sim40^\circ$, 扫描速率为 $0.04^\circ/\text{min}$ 。该 X 射线衍射仪在 40 kV 和 40 mA 下工作, 使用 2θ 扫描进行测量。

采用万能材料实验机 (Instron GBU-1) 测试四季豆可再生塑料薄膜的力学性能。称量传感器为 100 N, 薄膜的拉伸性能测试按《ASTM D882—12》进行。拉伸速率为 250 mm/min, 样品条尺寸为 $15\text{ mm}\times10\text{ mm}$ 的矩形条, 测试结果为 5 个样品条的平均值。

采用热重分析仪 (Mettler tga 2) 测试四季豆可再生塑料的热稳定性。在 N_2 氛围下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $30\sim600^\circ\text{C}$ 对样品进行测量, 记录重量损失 (TG 曲线) 及一阶导数 (DTG 曲线) 作为温度的函数。

2 结果与讨论

2.1 可再生塑料薄膜的结构与形貌分析

MCC 薄膜和四季豆可再生塑料薄膜的 FT-IR 图谱见图 2。两者的 FT-IR 图谱中, 在 3290 cm^{-1} 处—OH 的伸缩振动峰, 2920 cm^{-1} 处 C—H 的伸缩振动峰, 1024 cm^{-1} 处 C—O—C 的面内弯曲振动等特征吸收峰均呈现此处纤维素的红外图谱特征。在 3290 cm^{-1} 处—OH 的伸缩振动峰, 2920 cm^{-1} 处 C—H 的伸缩振动峰, 1672 cm^{-1} 和 1432 cm^{-1} 处酚类聚合物中 C=C 和 C—H 的振动吸收峰等特征吸收峰均呈现出木质素的红外图谱特征。MCC 薄膜和四季豆可再生塑料薄膜的红外图谱特征基本相同, 同样存在木质素和纤维素的红外特征吸收峰。此结果与 Fabjola 等^[21]利用稻草制备生物塑料的红外图谱中观察到存在木质素和纤维素的红外特征图谱相近, 表明在 MCC 薄膜和四季豆可再生塑料薄膜中均存在纤维素和木质素结构。MCC 薄膜的 FT-IR 光谱在 1744 cm^{-1} 处出现一个弱吸收峰, 这可能是因为 MCC 薄膜中纤维素含量较高, 易被 TFA 乙酰化而得到纤维素酯^[16]。

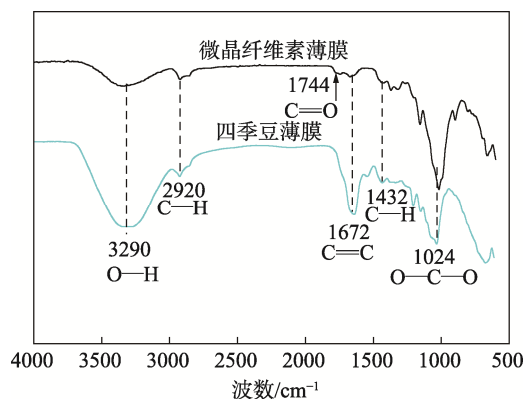


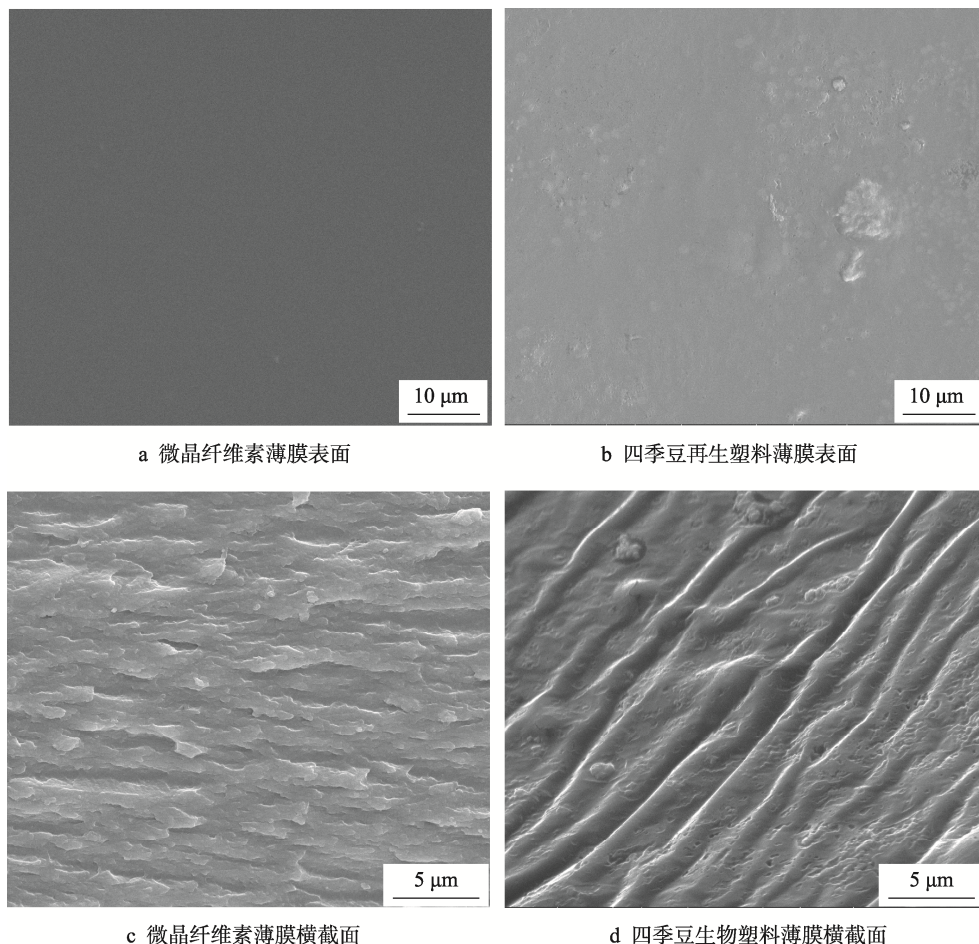
图2 微晶纤维素薄膜和四季豆可再生塑料薄膜的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of MCC film and kidney bean renewable plastic film

MCC 薄膜和四季豆可再生塑料薄膜的 SEM 图像见图 3。由图 3a 可知, MCC 经过 TFA 溶解后形成的 MCC 薄膜表面平滑均匀, 无明显聚集结构。图 3b 显示了四季豆可再生塑料薄膜表面存在分散的颗粒状聚集体小岛, 这是由于在四季豆可再生塑料薄膜中存在的无机粒子晶体聚集而成。在图 3c MCC 薄膜的

SEM 断面图中进一步显示, MCC 经 TFA 处理后以无定形结构存在于薄膜中。图 3d 中显示出四季豆可再生塑料薄膜 SEM 断面图中存在不规则条纹状孔道分布, 是由于四季豆可再生塑料薄膜中纤维素和木质素在 TFA 的作用下形成无定性结构, 在浇注成膜的过程中, 薄膜存在纤维素与木质素相互重叠, 从而在薄膜的横截面形成不规则条纹状孔道分布^[22]。

MCC 薄膜的表面及三维 AFM 形貌见图 4a 和图 4c, 四季豆可再生塑料薄膜的表面及三维 AFM 形貌见图 4b 和图 4d。由图 4a 和 4c 可知, MCC 薄膜表面整体比较平滑, 无明显的山峰结构存在。与四季豆可再生塑料薄膜相比, MCC 薄膜的均方根粗糙度较大 (R_q 为 33.9 nm)。主要原因是 MCC 薄膜中纤维素的含量较高, MCC 中葡萄糖分子间氢键相互作用较强烈, 在成膜过程中分子间产生了团聚现象^[23]。四季豆可再生塑料薄膜的表面及三维 AFM 图见图 4b 和图 4d, 四季豆可再生塑料薄膜均方根粗糙度为 29.6 nm, 低于 MCC 薄膜。在四季豆可再生塑料薄膜的表面观察到比较明显的颗粒状物质, 此现象与四季豆可再生塑料薄膜表面的 SEM 图像上观察到颗粒状聚集体的结果一致。



c 微晶纤维素薄膜横截面

d 四季豆生物塑料薄膜横截面

图3 微晶纤维素薄膜和四季豆再生塑料薄膜的 SEM 图

Fig.3 SEM images of MCC film and kidney bean renewable plastic film

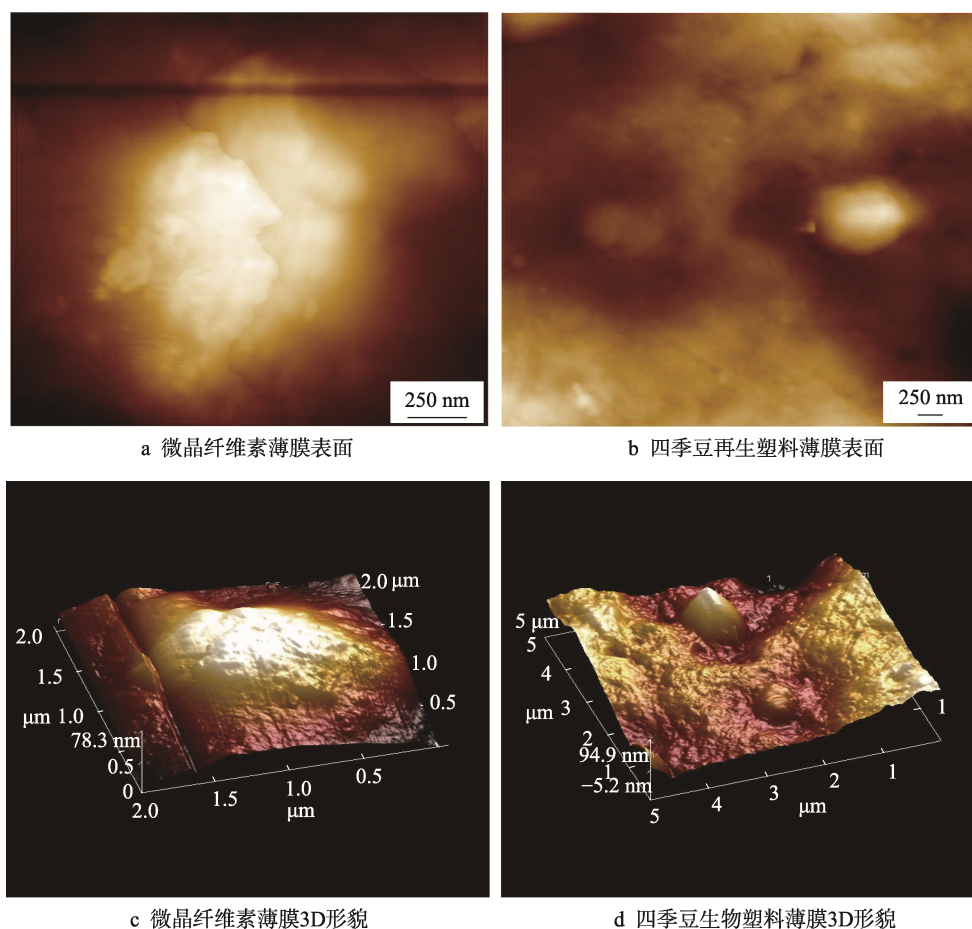


图 4 微晶纤维素薄膜和四季豆再生塑料薄膜的 AFM 图
Fig.4 AFM images of MCC film and kidney bean renewable plastic film

2.2 可再生塑料薄膜中矿物质元素及晶体结构分析

为了进一步探寻可再生塑料薄膜中颗粒状聚集形成的原因,分别采用 ICP-MS 和 XPS 对膜进行了元素绝对含量及结合形式的分析,用 XPS 能谱测定 MCC 薄膜和四季豆可再生塑料薄膜的元素峰见图 5。

通过对 MCC 薄膜的 XPS 图中 C 1s (图 5a) 和 O 1s (图 5b) 的分析。发现在 MCC 薄膜的 C 1s 的元素峰中, 284.79 eV, 286.53 eV 及 287.83 eV 属于 MCC 中葡萄糖的 C—C, C—O 及 C—O—C 键。289.18 eV 元素峰是由于 MCC 中—C=O—键的生成, 其原因是 MCC 中葡萄糖的羟基经 TFA 浸泡溶解后, 与 TFA 的羧酸反应形成—C=O—, 且在 MCC 薄膜中—C=O—元素峰的峰面积较小, 表明 MCC 中极小部分的羟基被 TFA 乙酰化, 这与 MCC 薄膜在 FT-IR 光谱中出现—C=O—键吸收峰的结果一致。在 O 1s 中观察到存在唯一的 532.8 eV 元素峰, 也进一步证明了 MCC 薄膜中 C—O 键是最主要的存在。MCC 薄膜的 XPS 测试结果表明没有 Ca, Mg, K, P 元素的存在, ICP-MS 测试也未检出矿物质元素的存在, 证明一步法制备的 MCC 薄膜不存在矿物质元素。

通过对四季豆可再生薄膜的 C 1s 及 K 2p (图 5c) 元素峰分析。发现在 C 1s 中 284.83, 286.33, 287.83 eV 的元素峰可分别代表四季豆可再生塑料薄膜中存在 C—C, C—O 及 C—O—C 键, 键结合能的信号与木质素和纤维素结构一致^[24], 进一步证明在四季豆可再生塑料薄膜中存在纤维素和木质素。在 293.11 eV 的元素峰归属于 K 2p_{2/3}, 且 K 在四季豆可再生塑料薄膜中以 KBr 的形式存在。通过对四季豆可再生薄膜的 XPS 图中 O 1s (图 5d), P 2p (图 5g), Ca 2p (图 5e), Mg 1s (图 5f) 元素峰进行分析, 结合四季豆可再生薄膜的 ICP-MS 的元素分析结果, 表明四季豆可再生塑料薄膜中存在 Ca, Mg, P 等 3 种矿物质元素。在 P 2p 元素峰 (图 5g) 中 133.7 eV 出现峰位, 该峰值归属于 P—O 键; 在 Ca 2p 元素峰 (图 5e) 中, 出现了一个双重特征峰, 结合 P 2p 元素峰 (图 5g), 347.2 eV 和 351.0 eV 分别归属于 Ca₃(PO₄)₂ 中 Ca 2p_{3/2} 和 Ca 2p_{1/2} 轨道; 在 Mg 1s 元素峰 (图 5f) 中出现三重峰, 1302.4 eV, 1304 eV, 1305.2 eV 分别归属于 Mg, MgO 和 MgCO₃; 在 O 1s 元素峰 (图 5d) 中, 532.7 eV 和 531 eV 的峰位分别属于 Ca₃(PO₄)₂ 中 P—O 键和 MgCO₃ 中 CO₃²⁻ 的特征峰, 进一步证明了在四季豆可再生塑料薄膜的 Ca 和 Mg 存在以

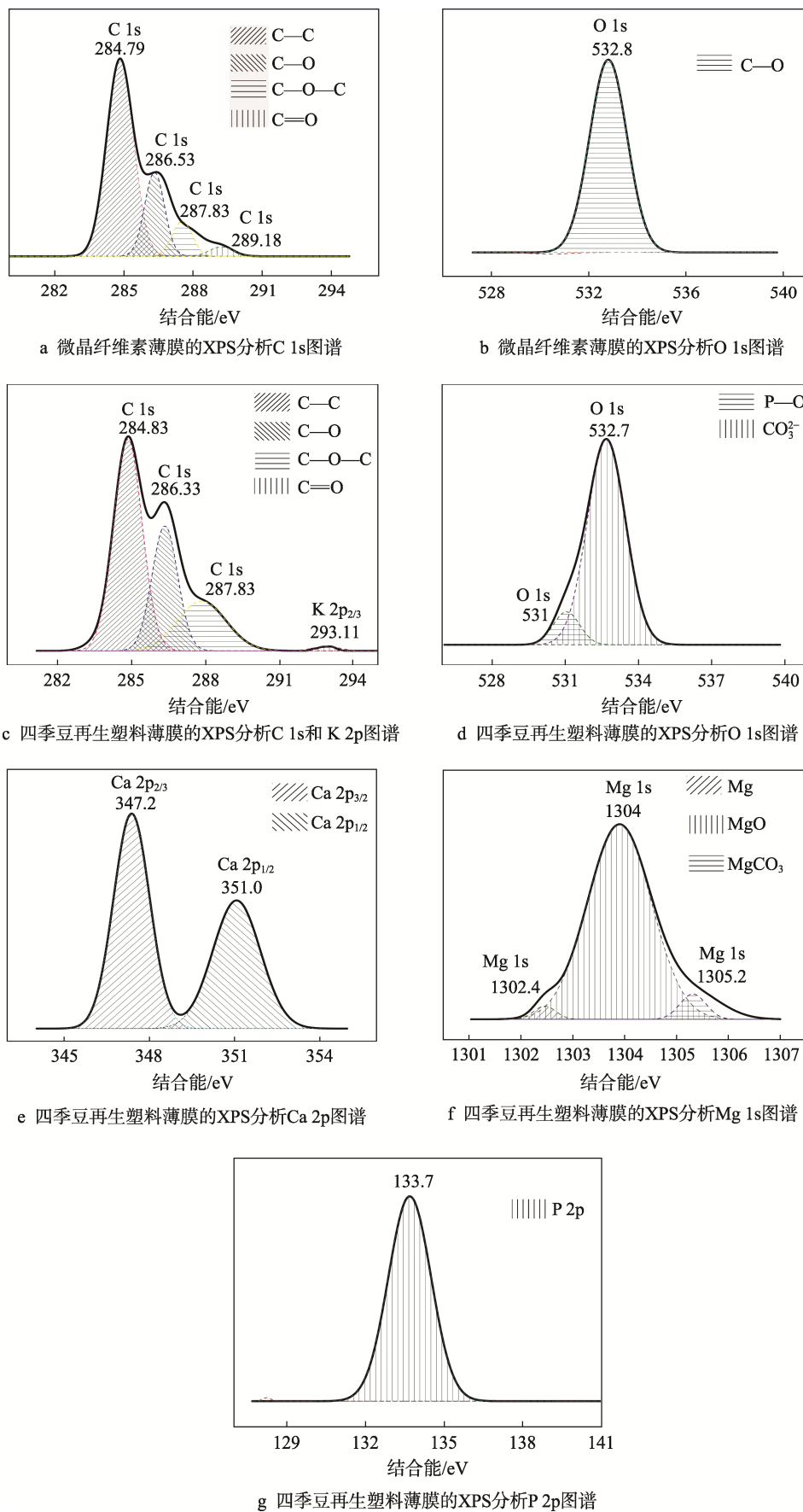


图 5 微晶纤维素薄膜和四季豆再生塑料薄膜的 XPS 图
Fig.5 XPS spectrum of MCC film and kidney bean renewable plastic film

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 MgCO_3 化合物的形式存在于可再生塑料薄膜中。

综上所述,在四季豆可再生塑料薄膜中存在的矿物质元素 Ca、Mg、P 和 K 主要以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、KBr、MgO 和 MgCO_3 的形式存在。根据四季豆可再生塑料薄膜 ICP-MS 的测试结果, K 的质量分数为 1.95%, Ca 的质量分数为 0.33%, P 的质量分数为 0.37%, Mg 的质量分数为 0.25%。由此可推断出,在四季豆可再生塑料薄膜中,含量最大的为 KBr,其次是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgO 和 MgCO_3 的含量最小。事实上,四季豆等蔬菜在生长过程中吸收土壤及肥料中的微量元素并固定在植物细胞体内,以促进植物的健康生长^[25]。由于 TFA 具有对极性和非极性物质的溶解性这一罕见品质,采用一次性成膜法,在可再生塑料薄膜制备的过程中并没有引起蔬菜废料中的微量元素分离,使蔬菜废料中天然的微量矿物质元素引入可再生塑料薄膜中并以化合物的形式存在。可再生塑料薄膜中存在的微量矿物质元素对于后续功能性材料的开发利用具有广阔前景。此结构的存在具有很好的仿生效果,有利于可再生塑料薄膜中光的贮藏以及有利于光在可再生塑料薄膜上的分散性^[26-27];另外,可再生塑料薄膜中 Ca 含量的增加有利于减少果蝇和甲壳虫对食物的污染^[25]。

MCC 薄膜和四季豆可再生塑料薄膜的 XRD 图谱见图 6,以测定薄膜的晶体结构。由图 6 可知, MCC 薄膜在 $2\theta=20^\circ$ 存在非常宽的吸收峰,表明 MCC 薄膜为无定型纤维素结构;同时,在 2θ 为 17° 和 20° 处观察到双峰,在 2θ 为 14° 处出现小的吸收峰,这是由于 MCC 经过 TFA 浸泡提取后形成纤维素 I 型和纤维素 II 型混合物^[28]。与 MCC 薄膜有着明显的不同,四季豆可再生塑料薄膜在 2θ 为 15° , 18° 时存在 2 个尖锐的吸收峰, 2θ 为 24° , 27° 时出现小吸收峰,这些吸收峰主要由 MgO 的晶体结构所引起^[29],同时 2 个尖锐吸收峰也表明在四季豆可再生塑料薄膜中的结晶程

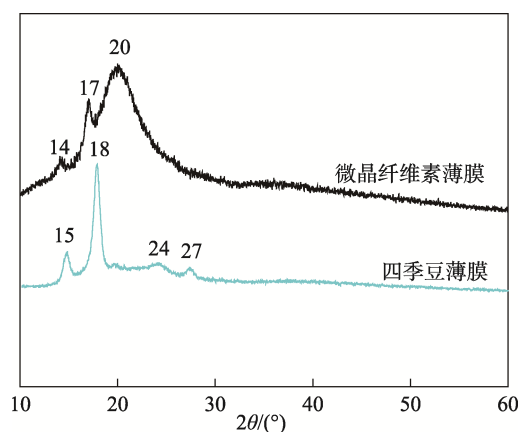


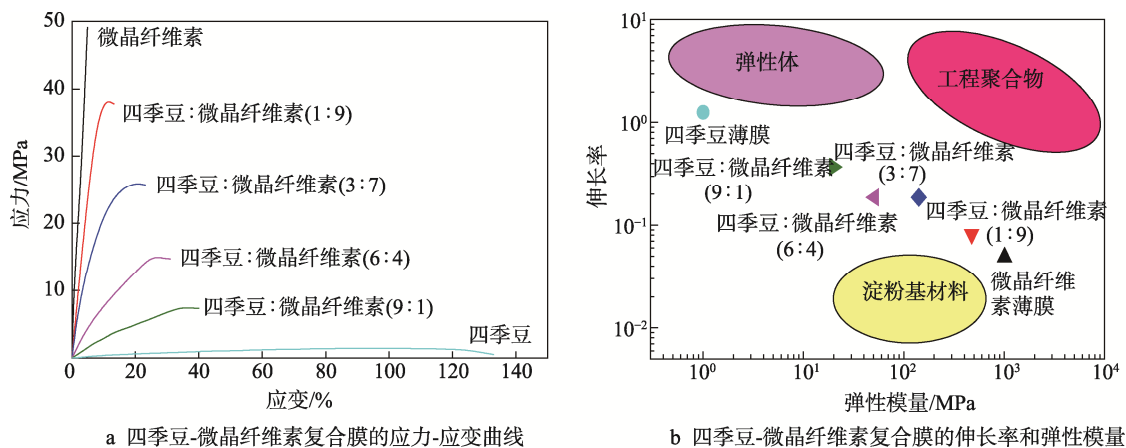
图 6 微晶纤维素薄膜和四季豆再生塑料薄膜的 XRD 图
Fig.6 XRD patterns of MCC film and kidney bean renewable plastic film

度显著高于 MCC 薄膜。由此可见,在四季豆可再生塑料薄膜中 MgO 主要以离子晶体的形式存在于薄膜中, KBr、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 MgCO_3 以离子化合物的形式存在于可再生塑料薄膜中。

2.3 可再生塑料薄膜的力学性能及热分解分析

MCC 和四季豆以不同体积比混合形成可再生塑料复合膜的应力-应变曲线,见图 7a。由图 7a 可见, MCC 薄膜的抗拉强度和断裂伸长率分别为 49 MPa 和 5%,属于硬而脆的材料。四季豆可再生塑料薄膜的抗拉强度和断裂伸长率分别为 1.5 MPa 和 132%,属于韧而软的材料。由图 7a 的应力-应变曲线可知,当四季豆-MCC 复合膜的体积比从 1:9 到 9:1 的范围变化时,复合膜的拉伸强度可由 37.7 MPa 到 8 MPa,断裂伸长率由 13%到 40%。随着复合膜中四季豆废料以不同体积比与 MCC 混合,四季豆可再生塑料可以在极大尺度内调控强极性可再生膜材的性能,具有硬而强、软而韧等性能,获得应用前景堪比石油基聚烯烃和聚酯的材料。图 7b 是可再生塑料复合薄膜的伸长率和弹性模量结果,并与常见的工程聚合物,弹性体和淀粉基聚合物的进行比较。由图 7b 可知,弹性体的伸长率范围在 1~10,弹性模量范围在 1~100 MPa^[21]。常见的工程塑料的伸长率范围在 0.1~10,弹性模量范围在 0.1~10 GPa^[21]。淀粉基材料的伸长率范围在 0.01~0.1,弹性模量范围在 0.1~1 GPa^[30]。从可再生塑料薄膜的伸长率与弹性模量的结果中不难看出,四季豆和 MCC 复合的可再生聚合物处于常见工程聚合物和弹性体与淀粉基天然聚合物之间的空白地带,填补了合成聚合物和淀粉基聚合物的性能差距,弥补了天然聚合物的性能缺陷,这为增加可再生塑料薄膜应用的广泛性提供了理论依据。

图 8a—b 分别是 MCC 薄膜和四季豆可再生塑料薄膜的残余质量随温度变化曲线(简称 TGA 曲线)和 TGA 曲线对温度的一阶导数曲线(简称 DTG 曲线)。由图 8a 可知, MCC 薄膜中的水分蒸发造成在 99 °C 时约损失 3% 的质量。同时,在图 8b 中显示四季豆可再生塑料薄膜在 149 °C 开始分解,反映了薄膜中存在低分子量化合物^[31]。由图 8a 和 b 可看出, MCC 薄膜和四季豆可再生塑料薄膜分别在 253 °C 和 228 °C 出现最大峰值温度,主要原因是薄膜中的纤维素在进行分解^[31-32];两者分别在 326 °C 和 307 °C 的热降解峰归因于薄膜中木质素的分解^[33]。在四季豆可再生塑料薄膜中木质素和纤维素的热分解温度均低于 MCC 薄膜,可能是由于四季豆在可再生塑料薄膜中纤维素、木质素和半纤维素的缔合作用降低,从而加速了四季豆可再生塑料薄膜的热降解过程的开始^[33]。

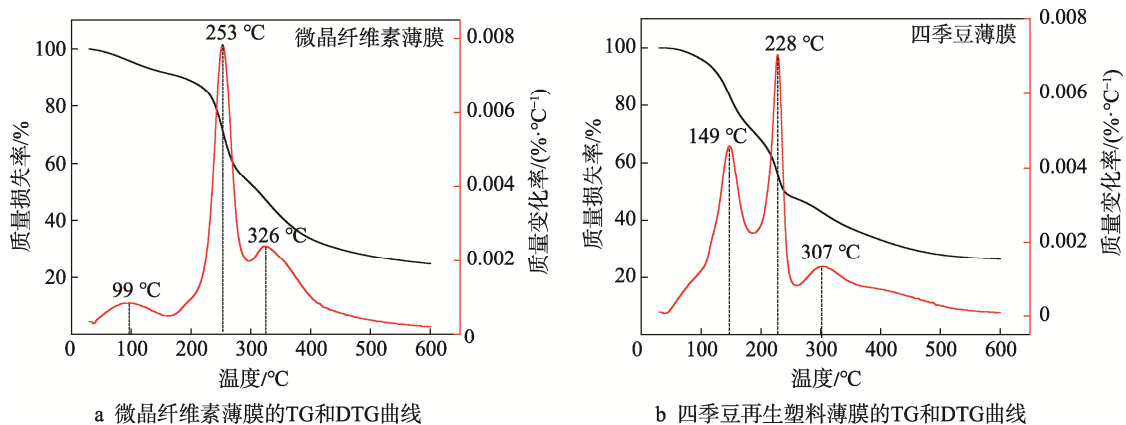


a 四季豆-微晶纤维素复合膜的应力-应变曲线

b 四季豆-微晶纤维素复合膜的伸长率和弹性模量

图7 四季豆-微晶纤维素复合膜的应力-应变曲线、伸长率及弹性模量

Fig.7 Stress-strain curves, elongation and Young's modulus data of kidney bean-MCC composite film



a 微晶纤维素薄膜的TG和DTG曲线

b 四季豆再生塑料薄膜的TG和DTG曲线

图8 微晶纤维素薄膜和四季豆可再生塑料薄膜的TG和DTG曲线

Fig.8 TG and DTG curves of MCC film and kidney bean renewable plastic film

3 结语

以餐厨垃圾中四季豆为例,采用TFA为溶剂,一步法制备了可再生塑料薄膜。所得薄膜除了存在纤维素和木质素外,还引入了天然矿物质元素,并主要以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, KBr, MgO和 MgCO_3 的形式存在,含量大小为 $\text{KBr} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{MgO}$ 及 MgCO_3 。

四季豆废料可以在极大尺度内调控强极性生物膜材的性能,与MCC混合所得的复合膜填补了合成聚合物和淀粉基聚合物的性能差距,弥补了天然聚合物的性能缺陷。

参考文献:

- [1] SIGLER M. The Effects of Plastic Pollution on Aquatic Wildlife: Current Situations and Future Solutions[J]. Water Air and Soil Poll, 2014, 225(11): 2184.
- [2] BARNES S J. Understanding Plastics Pollution: The Role of Economic Development and Technological Research[J]. Environmental Pollution, 2019, 249: 812—821.
- [3] WOOD B. Plastics Output Up Despite Lingering Hurricane Effects[J]. Plastics Technology, 2006, 52(7): 61.
- [4] 肖乃玉, 陈雪君, 庄永沐, 等. 可食性甲基纤维素包装膜的制备及其应用[J]. 化工进展, 2015, 34(7): 1976—1972.
- [5] XIAO Nai-yu, CHEN Xue-jun, ZHUANG Yong-mu, et al. Preparation of Edible Methylcellulose Packaging Films and their Applications[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(7): 1976—1972.
- [6] CHAE Y, AN Y J. Current Research Trends on Plastic Pollution and Ecological Impacts on the Soil Ecosystem: A Review[J]. Environmental Pollution, 2018, 240: 387—395.
- [7] KARAMI A, GOLIESKARDI A, KEONG C C, et al. The Presence of Microplastics in Commercial Salts from Different Countries[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 46173—46182.
- [8] KIM J S, LEE H J, KIM S K, et al. Global Pattern of Microplastics (MPS) in Commercial Food-grade Salts: Sea Salt as an Indicator of Seawater MP Pollution[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(21): 12819—12828.
- [9] SCHWABL P, KOPPEL S, KONIGSHOFER P, et al.

- Detection of Various Microplastics in Human Stool: a Prospective Case Series[J]. *Annals of Internal Medicine*, 2019, 171(7): 453—457.
- [9] YAMAMOTO T, YASUHARA A. Quantities of Bisphenol a Leached from Plastic Waste Sample[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(11): 2569—2576.
- [10] LI X, BI F, HAN Z, et al. Garbage Source Classification Performance, Impact Factor, and Management Strategy in Rural Areas of China: a Case Study in Hangzhou[J]. *Waste Management*, 2019, 8: 313—321.
- [11] 陈建湘, 方勇, 杨友强. 中国餐厨垃圾处理方式、存在问题及对策[J]. *广东化工*, 2015, 42(9): 175—176.
CHEN Jian-xiang, FANG Yong, YANG You-qiang. Problems and Countermeasures of the Kitchen Garbage Disposal Mode for China[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(9): 175—176.
- [12] 张显辉, 张波, 衣晓红. 餐厨垃圾处理方式的探究[J]. *环境科学与管理*, 2006, 31(1): 141—142.
ZHANG Xian-hui, ZHANG Bo, YI Xiao-hong. Discussion on Method of Food Wastes Disposal[J]. *Environmental Science and Management*, 2006, 31(1): 141—142.
- [13] O'BRIEN W J, LINDEMUTH J R. The Fertilizer Value of City Waste I the Composition of Garbage[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1917, 9(1): 49—54.
- [14] GUMOWSKA A, KOWALUK G, LABIDI J, et al. Barrier Properties of Cellulose Nanofiber Film as an External Layer of Particleboard[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2019, 21: 2073—2079.
- [15] 罗成成, 王晖, 陈勇. 纤维素的改性及应用研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 30(4): 416—428.
LUO Cheng-cheng, WANG Hui, CHEN Yong. Progress in Modification of Cellulose and Application[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 30(4): 416—428.
- [16] ZHAO H, HOLLADAY J E, KWAK J H, et al. Inverse Temperature-dependent Pathway of Cellulose Decrystallization in Trifluoroacetic Acid[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(19): 5295—5300.
- [17] KIM B R, SUIDAN M T, WALLINGTON T J, et al. Biodegradability of Trifluoroacetic Acid[J]. *Environmental Engineering Science*, 2000, 17: 337—342.
- [18] GUZMAN P S, CESERACCIU L, TEDESCHI G, et al. Transparent and Robust All-cellulose Nanocomposite Packaging Materials Prepared in a Mixture of Trifluoroacetic Acid and Trifluoroacetic Anhydride[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9: 368—382.
- [19] MARTINO H S D, BIGONHA S M, CARDOSO L D M, et al. Nutritional and Bioactive Compounds of Bean: Benefits to Human Health[J]. *Acs Symposium*, 2012, 1109: 233—258.
- [20] CANDELA M, ASTIASARAN I, BELLO J. Cooking and Warm-holding: Effect on General Composition and Amino Acids of Kidney Beans (*Phaseolus Vulgaris*), Chickpeas (*Cicer Arietinum*), and Lentils (*Lens Culinaris*)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(12): 4763—4767.
- [21] FABJOLA B, STEFANO P, LUCIANA S, et al. A Sustainable Bioplastic Obtained from Rice Straw[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 200: 357—368.
- [22] TEIXEIRA E D M, CORRÊA A C, MANZOLI A, et al. Cellulose Nanofibers from White and Naturally Colored Cotton Fibers[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 595—606.
- [23] TANG L R, HUANG B, YU HUA L I, et al. Characterization and Analysis of Ultrastructure of Nano-cellulose Crystal[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2010, 44(2): 1—4.
- [24] YANG W, FORTUNATI E, GAO D, et al. Valorization of Acid Isolated High Yield Lignin Nanoparticles as Innovative Antioxidant/Antimicrobial Organic Materials[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 3502—3514.
- [25] ACHARI G A, KOWSHIK M. Recent Developments on Nanotechnology in Agriculture: Plant Mineral Nutrition, Health, and Interactions with Soil Microflora[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(33): 8647—8661.
- [26] BALL, PHILIP. Why Leaves Have Stones[J]. *Nature Materials*, 2012, 11: 271—271.
- [27] GAL A, BRUMFELD V, WEINER S, et al. Certain Biominerals in Leaves Function as Light Scatterers[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(10): 77—83.
- [28] SÈBE G, HAM P F, IBARBOURE E, et al. Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(2): 570—578.
- [29] KIRINOVIC E, LEICHTFUSS A R, NAVIZAGA C, et al. Spectroscopic and Microscopic Identification of the Reaction Products and Intermediates during the Struvite ($Mg_3H_4PO_4 \cdot 6H_2O$) Formation from Magnesium Oxide (MgO) and Magnesium Carbonate ($MgCO_3$) Microparticles[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(2): 1567—1577.
- [30] JIANG T Y, DUAN Q F, ZHU J, et al. Starch-based Biodegradable Materials: Challenges and Opportunities[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2019, 3(1): 8—18.
- [31] MORÁN J I, ALVAREZ V A, CYRAS V P, et al. Extraction of Cellulose and Preparation of Nanocellulose from Sisal Fibers[J]. *Cellulose*, 2008, 15(1): 149—159.
- [32] SHELTAI R M, ABDULLAH I, AHMAD I, et al. Extraction of Cellulose Nanocrystals from Mengkuang Leaves (*Pandanus Tectorius*)[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(2): 772—779.
- [33] ALEMDAR A, SAIN M. Isolation and Characterization of Nanofibers from Agricultural Residues-Wheat Straw and Soy Hulls[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6): 1664—1671.