

青稞酒糟作为填料对食品包装材料性能的影响

陶燕勤¹, 罗毅皓^{1*}, 孙万成¹, 冯声宝², 李善文², 孔令武²

(1.青海大学 农牧学院, 青海 西宁 810016; 2.青海互助天佑德青稞酒股份有限公司, 青海 海东 810500)

摘要:为解决青稞酒糟(HBDG)的去向问题,减少资源浪费和环境污染,该研究以青稞酒糟(HBDG)为填料,制备了青稞酒糟(HBDG)与高分子树脂聚丁二酸丁二醇酯(PBS)复合而成的HBDG/PBS片材,以及青稞酒糟(HBDG)与阔叶木未漂硫酸盐浆配抄而成的牛皮箱板纸两种可降解的食品包装复合材料,探究加填青稞酒糟对所制备复合材料的微观结构、物理性能及热稳定性的影响。结果表明,经超临界CO₂提取的青稞酒糟粉末相较于未提取的青稞酒糟,与PBS具有更好的界面相容性,所制备的材料各项性能更优。此外,与对照组纯PBS片材相比,HBDG/PBS复合材料随青稞酒糟添加量的增加,力学性能和抗湿性下降,但热稳定性上升。而青稞酒糟粉末配抄而成的牛皮箱板纸与对照组相比,随青稞酒糟加填量的增加力学性能下降,热稳定性无明显变化,但透气度明显上升,且青稞酒糟加填量为20%时,仍能满足国家优等品牛皮箱板纸标准。该研究制得的树脂复合材料和纸基复合材料,均能在一定范围内满足生产应用的要求,对于青稞酒糟用于制备新型食品包装材料和实现高值化利用具有重要意义。

关键词:青稞;酒糟;可生物降解材料;填料;食品包装材料;物理性能;热稳定性

中图分类号:TS209

文章编号:0254-5071(2025)10-0226-07

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.10.032

引文格式:陶燕勤,罗毅皓,孙万成,等.青稞酒糟作为填料对食品包装材料性能的影响[J].中国酿造,2025,44(10):226-232.

Effect of highland barley distillers' grains as filler on the properties of food packaging materials

TAO Yanqin¹, LUO Yihao^{1*}, SUN Wancheng¹, FENG Shengbao², LI Shanwen², KONG Lingwu²

(1.College of Agriculture and Animal Husbandry, Qinghai University, Xining 810016, China;

2.Qinghai Huzhu Tianyoude Highland Barley Liquor Co., Ltd., Haidong 810500, China)

Abstract: To address the issue of the disposal of highland barley distillers' grains (HBDG) and reduce resource waste and environmental pollution, using HBDG as fillers, two types of degradable food packaging composite materials were prepared: HBDG/PBS sheets composed of HBDG and the polymer resin polybutylene succinate (PBS), and kraft linerboard made by blending HBDG with unbleached sulfate pulp from broadleaf wood. The effects of adding HBDG on the microstructure, physical properties, and thermal properties of the prepared composite materials were explored. The results showed that the HBDG powder extracted by supercritical CO₂ had better interfacial compatibility with PBS than the unextracted HBDG, and the properties of the prepared materials were superior. Compared with the pure PBS sheet of the control group, the mechanical properties and moisture resistance of the HBDG/PBS composite materials decreased with the increase of HBDG addition, but the thermal stability increased. In addition, compared with the control group, the mechanical properties of the kraft linerboard made by blending HBDG powder decreased with the increase of HBDG addition, while the thermal stability remained unchanged. When the HBDG addition was 20%, it still met the national first-class standard for kraft linerboard. The resin composite materials and paper-based composite materials obtained in this study could meet the requirements of production applications within a certain range, which was of great significance for the use of HBDG in the preparation of new food packaging materials and high-value utilization.

Key words: highland barley; distillers' grains; biodegradable material; filler; food packaging material; physical property; thermal stability

青藏地区酿制青稞酒的历史悠久,开发的品类包括啤酒、白酒、保健酒等多种类型^[1]。酒糟是酿酒过程中经发酵蒸馏后遗留的固体废弃物^[2],其产量大、含水率高、酸度大,如果不加以处理和利用,不仅会造成资源浪费,还极易腐败变质导致环境污染^[3]。近年来,各种天然填料凭借其成本低、易降解、可回收再生等优点常与可降解高分子材料制备成新型复合材料^[4],或与浆料混合制备环境友好型纸

基材料^[5-6]。而将酒糟作为填料加工,不仅可以解决酒糟的去向问题,减少资源浪费和环境污染,还能实现酒糟的高值化利用。目前,已有多项研究表明酒糟可以作为填料用于开发制备各种复合材料^[7]、功能性材料^[8]以及可生物降解材料^[9],发展前景广阔。采用青稞酒糟(highland barley distillers' grains, HBDG)制备可生物降解材料,一方面,其原材料可循环再生,生产成本低、降解周期短,且降解产物

收稿日期:2024-12-17

修回日期:2025-05-14

基金项目:青海省科技厅项目(2025ZY006)

作者简介:陶燕勤(1998-),女,硕士,研究方向为食品包装与果蔬保鲜。

*通讯作者:罗毅皓(1976-),女,副教授,硕士,研究方向为青藏高原特色资源加工及食品功能成分与健康机制。

不会造成环境污染;另一方面,其加工工艺少、能耗少,因此加工成本也更低。此外,HBDG中还含有多种生物活性成分,若制成食品包装材料,这些活性成分的释放可赋予食品抗菌、抗氧化等特性^[10],有助于保持食品的原有风味,使其具有更好的保鲜度,从而延长货架期。

聚丁二酸丁二醇酯(poly(butylene succinate),PBS)是一种绿色可降解高分子材料^[11],可与大量填充物共混得到成本较低的包装制品,且只有在堆肥、土壤、水体等环境下接触特定微生物才发生降解,正常储存和使用过程中性能稳定^[12],由此可将其与HBDG混合制备可降解的食品包装材料。此外,HBDG也可与纸浆配抄得到可降解的纸基包装材料,利用酒糟制浆造纸有很多优势,例如酒糟中的淀粉可作为助滤剂和纸张增强剂提高填料留着率,进而加快脱水速度,提高纸页强度^[13];也可借助酒糟中残余的乙醇与浆料中的纤维组分进行乙醇制浆,避免稻壳碱法制浆产生的硅干扰问题^[14]或硫酸盐制浆带来的大气污染问题^[15]。

目前,对于HBDG的研究主要集中在活性成分的提取及其功能性研究,而将其作为填料用于制备食品包装材料的报道较少。本研究将HBDG作为填料,将其与高分子树脂PBS共混制备HBDG/PBS复合材料,研究HBDG对复合材料力学性能,水蒸气透过率,热稳定性的影响;另将其加入原木纸浆模拟配抄牛皮箱板纸,研究HBDG对牛皮箱板纸填料留着率、力学性能、紧度和透气度以及热稳定性的影响,为后续HBDG作为填料用于开发制备新型食品包装材料、复合材料等提供一定的借鉴和参考。此研究不仅有望解决目前HBDG利用率不高、附加值较低的问题,还有助于提高其综合利用价值,全面解决酒糟的资源浪费问题,提升其经济效益和社会效益。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

青稞酒糟:青海互助天佑德青稞酒股份有限公司;阔叶木未漂硫酸盐浆:市售;聚丁二酸丁二醇酯(PBS):苏州塑锦塑胶新材料有限公司;聚硅氧烷:广州远达新材料有限公司;丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(2-(acryloyloxy)ethyl trimethylammonium chloride,DAC):山东科宇水处理有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯(glycidyl methacrylate,GMA):南京荣安化工科技有限公司;纤维素酶、木聚糖酶:湖北如天生物工程有限公司;丙烯酰胺(acrylamid,AM)、阳离子聚丙烯酰胺(cationic polyacrylamide,CPAM):濮阳市荣泰化工有限公司。

1.2 仪器与设备

SPE-ED SFE-2型超临界CO₂萃取仪:美国Applied Separation公司;SK-160型开放式炼塑机:东莞市九通机械有限公司;BD-8820-C型平板硫化机:东莞市宝鼎精密仪器有限公司;S-4800型扫描电子显微镜:日本日立公司;C43型电子万能试验机:美国MTS公司;TGAQ500型热重分析仪:美

国TA公司;Permatran-w3/61型透湿仪:美国Mocon公司;2511型PFI磨浆机:日本KRK公司;7407S型标准纸页成型器:英国Mavis公司;DFR04型动态滤水分析仪:德国BTG公司;STA449F3-1053-M型同步TG-DSC热分析仪:德国NETZSCH公司;DC-HJY03型电脑测控厚度紧度仪、DC-HJY型电脑测控压缩试验仪:四川省长江造纸仪器厂;260型标准浆料疏解机、062/969921型抗张强度仪、166型透气度测定仪:瑞典Lorentzen & Wettre公司。

1.3 方法

1.3.1 青稞酒糟预处理

新鲜HBDG经烘干、除杂、磨粉后,过100目筛备用。另取适量经处理的HBDG粉末参照张佳丽等^[16]的最佳条件进行超临界CO₂萃取,装料系数0.6,温度40℃,压力25 MPa,萃取时间120 min,干燥后过筛,得到两种HBDG粉末,即未提取的HBDG粉末和经提取的HBDG粉末。

1.3.2 聚丁二酸丁二醇酯/青稞酒糟复合材料制备

参考魏菊等^[17-18]的方法,先将两种HBDG粉末与PBS分别在65℃下进行干燥,然后将PBS、聚硅氧烷、GMA、AM和DAC共混加入SK-160型开放式炼塑机中(PBS:聚硅氧烷:GMA:AM:DAC以质量比100:5:3:1.5:0.5),待PBS完全熔融后,将PBS质量分数为5%、10%、15%的两种HBDG粉末分别加入炼塑机混炼10 min,前后辊温度125℃,借助平板硫化机热压成膜得到5%、10%、15%提取HBDG/PBS复合材料和5%、10%、15%未提取HBDG/PBS复合材料,冷却脱膜后裁剪备用。参照上述条件不添加HBDG制备PBS膜做空白对照。

1.3.3 聚丁二酸丁二醇酯/青稞酒糟复合材料性能测定

扫描电镜(scanning electron microscope,SEM)试验:利用SEM观察HBDG/PBS复合材料断面微观形貌。将复合材料拉伸断面样条以长短均一形式通过导电胶固定于样品台,断面喷金形成一层25 nm金膜,扫描加速电压5.0 kV。

力学性能测试:将HBDG/PBS复合材料裁切成哑铃型拉伸样条,全长50 mm,宽度4.0 mm,厚度0.8 mm,按照GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第3部分:薄塑和薄片的试验条件》测试材料的拉伸强度和断裂伸长率,电子万能试验机夹具间距离为40 mm,标线间距离为25 mm;拉伸速度为5 mm/min。每组重复测量3次。

水蒸气透过率(water vapor transmission rate,WVTR)测试:利用透湿仪测试HBDG/PBS复合材料的WVTR,将HBDG/PBS复合材料裁切成圆片,膜厚度为0.8 mm,测试面积为33.18 cm²,在38℃、85%湿度条件下测定。每组重复测量3次。

热学性能测试:采用热重分析仪对复合材料的热稳定性与热失重率进行测试。称取5~10 mg复合材料样品,N₂气氛保护,流速为100 mL/min,升温速度为30℃/min,测试温度为30~650℃。

1.3.4 青稞酒糟模拟配抄牛皮箱板纸

根据刘强等^[9]的方法对超临界CO₂提取的HBDG粉末进行生物酶预处理,向其中加入0.02%的生物酶(固液比为1:10,木聚糖酶与纤维素酶之比为1:1),混匀后调节pH为6.5,65℃磁力搅拌1h,升温至85℃后搅拌0.5h,冲洗晾干并磨浆。取一定量固定打浆度为29°SR的阔叶木未漂硫酸盐浆置于标准浆料疏解机中,按纸浆质量的20%、40%、50%加入HBDG浆料并混匀,经纤维筛分仪处理后得到细浆,加入0.20%CPAM,纸页成形器内脱水成形,0.5MPa条件下经2min和5min压榨2次得到20%、40%、50% HBDG牛皮箱板纸,定量控制在125g/m²,烘干取下后在恒温、恒湿条件下平衡24h备用。参照上述条件,以不添加HBDG制备牛皮箱板纸做空白对照。

1.3.5 青稞酒糟模拟配抄牛皮箱板纸性能测定

填料留着率的测定:根据牛皮箱板纸定量125g/m²,采用动态滤水分析仪测定HBDG粉末的留着率,使用固定打浆度29°SR的阔叶木未漂硫酸盐浆,将阔叶木未漂硫酸盐浆、填料按设定比例制成混合浆,稀释至500mL,使留着测定总浓度为0.5%,涡旋混匀1min,加入0.2%CPAM搅拌30s,滤纸称质量,过滤,通过滤液中的填料含量计算留着率,公式如下:

$$\text{填料留着率} = \frac{\text{混合浆料中的填料含量} - \text{滤液中的填料含量}}{\text{混合浆料中的填料含量}} \times 100\%$$

扫描电镜测试:利用SEM观察牛皮箱板纸中填料的分布状态以及牛皮箱板纸的断面微观形貌和纵向结构。取裁剪好的样品通过导电胶固定在样品台上,抽真空喷金处理后调节电压至5.0kV进行观察。

力学性能测试:环压强度的测定依据GB/T 2679.8—2016《纸和纸板环压强度的测定》;抗张强度的测定依据GB/T 12914—2018《纸和纸板抗张强度的测定 恒速拉伸法(20mm/min)》。

紧度和透气度测试:透气度根据GB/T 22901—2008《纸

和纸板透气度的测定(中等范围)通用方法》测定;紧度依据GB/T 451.3—2002《纸和纸板厚度的测定》和ISO 534《纸和纸板—厚度和层积紧度或单层紧度的测定方法》测定。

热学性能测试:取样品纸张2~5mg,N₂气氛保护,利用热分析仪测定随温度升高,牛皮箱板纸的质量变化特点,分析其热稳定性与热失重率,升高温度最大值为700℃,升温速率为15℃/min。

1.3.6 数据处理

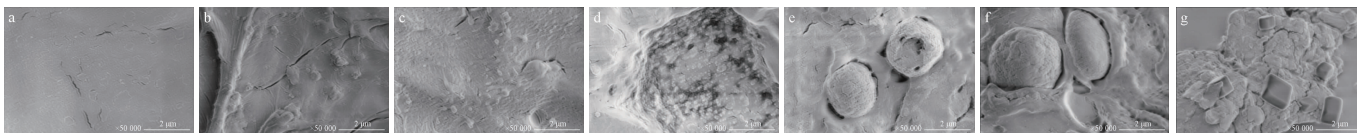
试验结果采用IBM SPSS statistics 27和Origin 2024软件进行显著性分析和绘图,每组至少进行5次有效重复试验。

2 结果与分析

2.1 HBDG/PBS复合材料特性

2.1.1 SEM分析

采用SEM对HBDG/PBS复合材料断面微观结构进行表征,结果见图1。由图1可知,复合材料断面中均出现不同大小颗粒的HBDG,且不均匀地分散在PBS基体中,随着HBDG加填量的增大,复合材料中酒糟颗粒持续增加,断面表现出更明显的凹凸不平,当加填量达到15%时(图1-d、1-g),出现明显的团聚现象。这可能是由于两相界面相结合时,HBDG中淀粉等糖类物质的粘结作用导致填料分散不均匀,且随着加填量的增大,糖类物质增多,HBDG不能被充分包覆,聚集体也随之增加。此外,分别对比图1b-e、c-f和d-g,在相同放大倍数条件下,添加未提取的HBDG粉末制得的复合材料断面图中出现了较大的HBDG颗粒,其粒径明显大于经提取的HBDG粉末,且其断面的规整、连续性也都不及经提取的HBDG粉末制得的复合材料,这表明经超临界CO₂提取的HBDG粉末与PBS极性更为相似,从而具有更好的分散性,而未经提取的HBDG粉末粒径过大,影响其在复合材料制备过程中的分散性能,进而影响其综合性能^[17]。因此,HBDG经超临界CO₂提取完高附加值组分后再添加到PBS中,能有效改善HBDG与PBS之间的界面结合能力,提高两组分之间的相容性。



a-PBS;b-5%提取HBDG/PBS;c-10%提取HBDG/PBS;d-15%提取HBDG/PBS;e-5%未提取HBDG/PBS;f-10%未提取HBDG/PBS;g-15%未提取HBDG/PBS。

图1 不同酒糟添加量制备复合材料的断面扫描电镜图

Fig. 1 Cross-sectional scanning electron microscope images of composite materials prepared with different distillers' grains addition

2.1.2 力学性能

HBDG/PBS复合材料的力学性能测定结果见图2。由图2可知,对照组PBS片材拉伸强度和断裂伸长率分别为24.9MPa和3.40%,而添加了HBDG粉末的HBDG/PBS复合材料,其拉伸强度(13.15~21.72MPa)和断裂伸长率(1.62%~2.95%)均低于对照组,且随着加填量的增大,复合材料的

拉伸强度和断裂伸长率持续下降、力学性能衰减。通常,填料在聚合物基体中的均匀分散和两相之间良好的相容性是获得具有强力学性能复合材料的必要条件^[20]。但由于HBDG中的极性基团排斥PBS中的非极性基团,易导致HBDG粉末在PBS基体中分散不均,随着加填量的增大,易出现大量团聚现象,两相界面之间存在间隙,结合力减弱,亲水生

物填料与疏水聚合物相容不充分,从而导致复合材料内部结构不均匀,力学性能降低^[21-22]。此外,HBDG中含有的羟基,易形成分子内和分子间氢键,使纤维分散性降低,随着加填量的增大,易形成应力集中点,从而削弱复合材料的应力传递,使其强度和韧性降低、脆性增大、更易发生断裂^[23]。

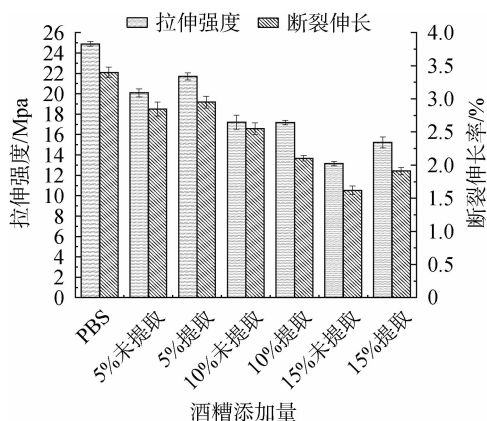


图2 不同酒糟添加量制备复合材料的力学性能测试结果

Fig. 2 Mechanical properties test results of composite materials prepared with different distillers' grains addition

对比加填量相同的两种HBDG/PBS复合材料,结果表明,经提取的HBDG粉末相比于未提取的HBDG粉末所制备的材料力学性能整体更优。HBDG的主要成分包括干物质、粗蛋白、粗脂肪、粗纤维、粗灰分、粗淀粉、钙磷以及有机小分子(多酚、多肽、多糖)等^[24-25]。可能是经超临界CO₂提取后,粗纤维和灰分的相对含量增加,制备复合材料时,HBDG与PBS基体的相容性更好,结合更紧密,力学性能更优。这与SEM结果对应,经提取的HBDG粉末制备的复合材料,其断面更平整、结合度更好。而对比三组经提取的HBDG粉末制备的HBDG/PBS复合材料,结果显示,随着加填量由5%增加至15%,拉伸强度和断裂伸长率均持续下降,加填量为5%时,HBDG/PBS复合材料的拉伸强度(21.72 MPa)和断裂伸长率(2.95%)与对照组PBS(24.90 MPa)相比下降幅度最小。综上,HBDG在经超临界CO₂提取后,更有利于在可生物降解材料中作为复合相进行应用,且添加5%经提取HBDG制备的HBDG/PBS复合材料的力学性能优于其他两组。

2.1.3 水蒸气透过性

不同酒糟添加量制备HBDG/PBS复合材料的WVTR参数见表1。由表1可知,对照组PBS片材WVTR为46.26 g/(m²·d),而添加了HBDG粉末的HBDG/PBS复合材料WVTR大幅度上升(63.72%~266.22%),且随着HBDG加填量的增大,WVTR增幅明显。这是由于HBDG作为填料,本身富含植物纤维,内含大量羟基而具有亲水性,从而增加了复合材料的水蒸气透过率^[26]。加之极性纤维和非极性聚合物之间相容性差,当HBDG含量较高时,易发生团聚现象且出现界面

间隙,使复合材料的断面结构会变得松散且粗糙多孔,导致水蒸气透过率增加^[21,27]。

表1 不同酒糟添加量制备复合材料的水蒸气透过率

Table 1 Water vapor permeability of composite materials prepared with different distillers' grains addition

试样	水蒸气透过率/[g·(m ² ·d) ⁻¹]
PBS	46.26
5%提取HBDG/PBS	63.72
5%未提取HBDG/PBS	121.27
10%提取HBDG/PBS	86.26
10%未提取HBDG/PBS	172.28
15%提取HBDG/PBS	103.65
15%未提取HBDG/PBS	266.22

对比加填量相同的两种HBDG/PBS复合材料,加填经超临界CO₂提取的HBDG粉末,可有效降低复合材料的WVTR。结合SEM结果可知,经提取的HBDG粉末制备的复合材料,团聚现象更少,断面间隙更小,分离程度更低,其WVTR也更低。而对比三组经提取的HBDG粉末制备的HBDG/PBS复合材料,结果显示,随着加填量由5%增加至15%,WVTR明显增大,加填量为5%时,WVTR最低(63.72 g/(m²·d)),水分阻隔性最佳。综上,经超临界CO₂提取的HBDG粉末所制备的HBDG/PBS复合材料具有更好的抗湿性,且添加5%经提取HBDG制备的HBDG/PBS复合材料的抗湿性能优于其他两组。

2.1.4 热重分析

通过热重法分析材料的热稳定性和热失重率,不同酒糟添加量制备HBDG/PBS材料的热重曲线及参数见图3及表2。由图3可知,HBDG/PBS复合材料的热性能曲线相较于对照组PBS片材均向高温方向移动,热分解温度有所提高,复合材料的耐热性能有所提升。同时,在温度升至550℃时,纯的PBS片材质量损失已达到100%,而添加了酒糟的HBDG/PBS复合材料质量损失在95%左右,这可能是由于HBDG内耐高温的灰分以及矿物质的存在,导致无法完全高温失重,且随着HBDG加填量的增大,热分解温度略有上升,这也同样说明HBDG内含有的灰分以及矿物质等杂质相对增多,分解时需要更多的能量,因此分解温度上升。此外,由表2可知,HBDG/PBS复合材料质量损失5%的温度均在300~360℃之间,相较于纯的PBS片材(301.22℃),具有更宽泛的使用温度,从而具有更广泛的使用用途。

对比加填量相同的两种HBDG/PBS复合材料,其热分解温度无显著差异,但从失重率来看,两种HBDG/PBS复合材料完全热解后,提取组的失重率均小于未提取组,表明提取组的HBDG/PBS复合材料热稳定性更好。而对比三组经提取的HBDG粉末制备的HBDG/PBS复合材料,结果显示,

随着加填量由5%增加至15%,复合材料质量损失5%、50%以及95%的热分解温度持续升高,且失重率持续降低,这表明15%提取HBDG/PBS复合材料的热稳定性优于其他两组。综上所述,经超临界CO₂提取的HBDG粉末所制备的HBDG/PBS复合材料具有更好的热稳定性,且随着加填量的增大,热稳定性增强。当HBDG添加量为15%时,热稳定性优于其他两组,但综合考虑HBDG/PBS复合材料的力学性能和WVTR,可选择5%提取的HBDG/PBS复合材料,既提高了材料的热稳定性,又保证了材料的机械性能和抗湿性。

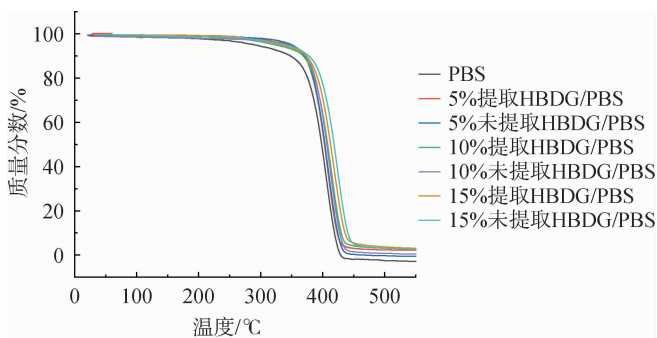


图3 不同酒糟添加量制备复合材料的热重曲线

Fig. 3 Thermogravimetric curves of composite materials prepared with different distillers' grains addition

表2 不同酒糟添加量制备复合材料的热重参数

Table 2 Thermogravimetric parameters of composite materials prepared with different distillers' grains addition

试样	T _{d-5%} /°C	T _{d-50%} /°C	T _{d-95%} /°C
PBS	301.22	402.35	427.02
5%提取HBDG/PBS	333.11	406.78	435.10
5%未提取HBDG/PBS	333.38	407.35	435.21
10%提取HBDG/PBS	340.87	408.58	439.95
10%未提取HBDG/PBS	342.38	409.93	441.79
15%提取HBDG/PBS	358.66	410.77	458.03
15%未提取HBDG/PBS	359.76	411.03	459.82

注: T_{d-5%}代表质量损失5%的热分解温度,°C; T_{d-50%}代表质量损失50%的热分解温度,°C; T_{d-95%}代表质量损失95%的热分解温度,°C。

2.2 HBDG配抄牛皮箱板纸材料特性

2.2.1 HBDG填料的留着率

机械截留和胶体吸附是填料在纸页中留着的两大主要作用^[28]。随着造纸技术朝着低定量、高车速、高加填的方向发展,机械过滤作用对留着率的影响逐渐降低^[29-30],由此,填料的动态留着率主要反映的是填料与纤维之间的胶体吸附作用,而这种作用主要是依靠纸料的凝聚和絮聚来实现的^[6]。不同酒糟添加量制备牛皮箱板纸的填料留着率见表3。由表3可知,助留剂用量在0.2%时,留着率随着加填量的增大而逐渐增大,当加填量达到50%时,留着率可超过70%。这可能是由于所添加的CPAM助留剂具有阳离子性,

所带电荷与纸料纤维相反,可与无机盐离子、纤维、其他有机高分子等浆料体系通过静电中和以及吸附架桥作用形成絮聚体,随着加填量的增大,絮聚体增多、絮块联结,减少了通过滤网的可能性,填料更好地留在滤网上,留着率因此得到改善^[31-32]。此外,HBDG中含有羟基,当加填量增大时,易形成分子内和分子间氢键,产生化学吸附作用,填料吸附于化学浆料木质纤维周围,与纤维一起在成形部被截留在化学浆纤维交织网络形成的浆垫中,填充在纤维层间,因此填料流失较少,留着率由此增大。综上,加填50%HBDG制得的牛皮箱板纸的留着率(71.2%)优于其他两组。

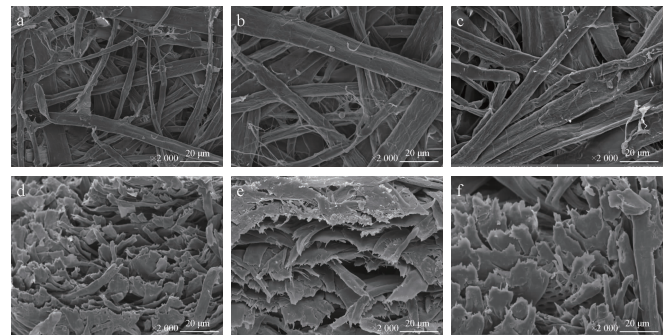
表3 不同酒糟添加量制备牛皮箱板纸的填料留着率

Table 3 Filler retention rate of kraft liner board prepared with different distillers' grains addition

青稞酒糟添加量/%	助留剂用量/%	填料留着率/%
0	0.20	100
20	0.20	51.6
40	0.20	64.2
50	0.20	71.2

2.2.2 SEM分析

采用SEM对HBDG填料配抄的牛皮箱板纸的微观结构进行表征结果见图4。由图4可知,从板纸表面观察,表面难以发现HBDG填料的存在。从板纸截面观察,均有不符合阔叶木未漂硫酸盐浆形态的木质纤维存在(宽度较大,扁平状),结合SEM图判断应为加填的酒糟纤维。之所以形成扁平较宽的酒糟纤维,一方面是由于HBDG中淀粉等糖类含量较高,具有黏结特性,HBDG填料更容易聚集在一起,并吸附到阔叶木未漂硫酸盐浆的木质纤维周围,增大酒糟纤维与木质纤维之间的结合度。另一方面,在化学浆所形成的网络结构支撑作用下,粗短的HBDG纤维也会聚集、连结形成较疏松的网状结构。由图d~f可知,随着加填量的增大,部分非纤维杂质会填充在纤维层网状结构之间,导致酒糟纤维层间的距离增大。



a-20%HBDG(表面); b-40%HBDG(表面); c-50%HBDG(表面); d-20%HBDG(截面); e-40%HBDG(截面); f-50%HBDG(截面)。

图4 不同酒糟添加量制备牛皮箱板纸的扫描电镜图

Fig. 4 Scanning electron microscope images of kraft liner board prepared with different distillers' grains addition

2.2.3 力学性能

将HBDG作为填料配抄成牛皮箱板纸,不同加填量对纸张的力学性能影响见图5。由图5可知,加填HBDG的牛皮箱板纸环压指数和抗张指数均低于对照组,且随HBDG加填量的增大而降低。当填料用量为20%,加填HBDG的纸张环压指数和抗张指数分别为9.42 N·m/g、51.68 N·m/g。一方面,这是由于成纸强度是在相同定量下比较的,因此,加填后纤维数量减少,成纸强度降低;另一方面,由于填料粒子的存在,阔叶木未漂硫酸盐浆纤维之间的接触面积减少^[33],填料与浆料纤维间产生一定的吸附作用,但HBDG填料中除纤维、淀粉外还含有灰分等杂质,因此填料与浆料纤维之间的结合强度相对于阔叶木未漂硫酸盐浆纤维与纤维之间的结合强度较弱。这意味着,随着加填量的增大,填料粒子会进一步阻碍阔叶木未漂硫酸盐浆纤维表面羟基的相互作用,削弱化学浆与相邻纤维之间的氢键结合,降低纤维之间的交织能力,因此,纸页的物理强度会有所下降。综上,环压强度是牛皮箱板纸最重要的质量指标,在用本色化学浆前提下,加填20%HBDG制得的牛皮箱板纸的环压指数和抗张指数优于其他两组,环压指数(≥ 9.00 N·m/g)可满足国家优等品牛皮箱板纸标准^[34]。

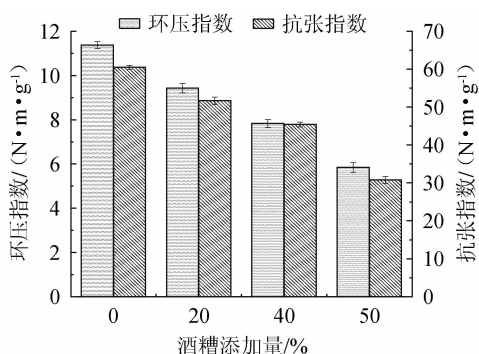


图5 不同酒糟添加量制备牛皮箱板纸的抗张指数和环压指数

Fig. 5 Tensile indexes and ring pressure indexes of kraft liner board prepared with different distillers' grains addition

2.2.4 紧度和透气度

不同加填量的HBDG牛皮箱板纸的紧度和透气度见表4。由表4可知,空白的牛皮箱板纸透气度和紧度分别为 $11.90 \mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ 和 $0.239 \text{g}/\text{cm}^3$,随着加填量的增大,成纸的透气度逐渐增大,紧度逐渐减小,当加填量为50%时,牛皮箱板纸透气度增大至 $73.30 \mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$,紧度减小至 $0.173 \text{g}/\text{cm}^3$ 。成纸表观密度的降低意味着加填料结构内部的空隙体积较大,即纸张结构内的孔隙率增大,从而透气度升高,纸页结构由此变得疏松,纤维结合强度变差,成纸强度降低,与环压指数和抗张指数的下降相对应。这同样归因于部分填料粒子形成的絮聚体导致的纤维层间距离增大、孔隙增多,进而导致牛皮箱板纸的紧度降低,透气度增加。综上,添加HBDG提高了牛皮箱板纸的透气性,对比不同添加量,

加填20%HBDG制得的牛皮箱板纸的紧度优于其他两组,且透气性适中。

表4 不同酒糟添加量制备牛皮箱板纸的紧度和透气度

Table 4 Tightness and air permeability of kraft liner board prepared with different distillers' grains addition

青稞酒糟添加量/%	透气度/ $[\mu\text{m}\cdot(\text{Pa}\cdot\text{s})^{-1}]$	紧度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
0	11.90	0.239
20	39.30	0.215
40	54.80	0.193
50	73.30	0.173

2.2.5 热重分析

HBDG牛皮箱板纸的热重曲线和热重参数见图6及表5。由图6可知,牛皮箱板纸的热分解过程整体可分为三个阶段:第一阶段为干燥阶段,温度由室温至 231.3°C ,牛皮箱板纸在此过程中内部水分蒸发;第二阶段为热分解阶段,温度由 231.3 至 365.6°C ,牛皮箱板纸在此阶段均发生剧烈热解,质量迅速下降;第三阶段为炭化阶段,即温度高于 362.5°C 后,牛皮箱板纸继续缓慢热解,质量下降减缓,最终变成碳和灰分,残碳率分别为13.2%、19.7%、21.0%和23.3%。

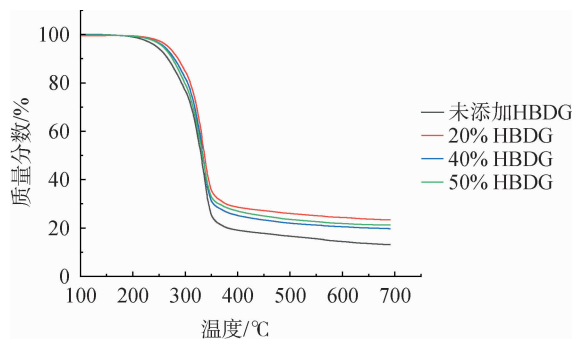


图6 不同酒糟添加量制备牛皮箱板纸的热重曲线

Fig. 6 Thermogravimetric curves of kraft liner board prepared with different distillers' grains addition

表5 不同酒糟添加量制备牛皮箱板纸的热重参数

Table 5 Thermogravimetric parameters of kraft liner board prepared with different distillers' grains addition

青稞酒糟添加量/%	$T_{d1}/^\circ\text{C}$	$T_{d2}/^\circ\text{C}$	残碳率/%
0	231.3	362.5	13.2
20	233.4	363.6	19.7
40	238.8	364.9	21.0
50	240.4	365.6	23.3

注: T_{d1} 代表样品开始发生降解时的温度, $^\circ\text{C}$; T_{d2} 代表样品最终降解完成时的温度, $^\circ\text{C}$ 。

结合表5可知,不加填的牛皮箱板纸较稳定,初始降解温度(231.3°C)和最大降解温度(362.5°C)均较高,加填后,初始降解温度和最大降解温度变化不显著,TG曲线向高温方向发生小幅度偏移。以上结果表明添加不同比例HBDG牛

皮箱板纸的热稳定性没有明显变化,HBDG的加入对牛皮箱板纸的热稳定性影响较小,只有边际效应,填料的存在和加填量并没有实质性地改变纸料的热解特性,微小差别可能是浆料中组分含量的不同所导致。

3 结论

本研究以HBDG作为生物质填料,通过将其与高分子树脂PBS以及阔叶木未漂硫酸盐浆混合,分别制备了HBDG/PBS树脂复合包装材料和牛皮箱板纸复合包装材料,探究不同类型及不同加填量的HBDG对材料微观结构、物理性能、热力学性能的影响。研究表明,HBDG经超临界CO₂提取后再添加到PBS中,能有效改善HBDG与PBS之间的界面结合能力,提高两组分之间的相容性。与对照组纯PBS片材相比,HBDG/PBS复合材料随HBDG添加量的增加,其力学性能(拉伸强度、断裂伸长率)不断下降,水蒸气透过率和耐热性能不断上升。将HBDG填料配抄成牛皮箱板纸的实验也表明,随HBDG加填量的增大,牛皮箱板纸的力学性能(抗张指数、环压指数)以及纸张紧度有所下降,透气度持续上升,而热稳定性变化不大,加填20%HBDG的牛皮箱板纸仍可满足优等品牛皮箱板纸标准。综上,HBDG是一种极具潜力的生物填料,有望用于可降解食品包装材料的开发和制备,用于改善材料的耐热性、透气性等,为今后HBDG的高值化利用提供理论基础和实践思路。

参考文献:

- [1] 吴舒颖,高纪儒,杜艳,等.青稞制品加工研究进展[J].食品研究与开发,2021,42(21):201-210.
- [2] 陶雪,吕佳顺,许华杰,等.酒糟综合利用研究进展及茅台实践[J].中国酿造,2023,42(6):22-27.
- [3] LI L, ZHENG J, YAO L, et al. Enzyme and microwave coassisted extraction, physicochemical properties, and antioxidant activity of polysaccharides from *Baijiu* distillers' grains[J]. *Starch-Starke*, 2025, 77(1): 2300302.
- [4] BREBU M. Environmental degradation of plastic composites with natural fillers-A review[J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 166.
- [5] CHEN H, WANG Y Y, QIU J, et al. Properties and application of kraft pulp prepared from waste bamboo powder[J]. *Biores*, 2022, 17(4): 6262-6276.
- [6] LEE J H, FERREIDONI L, MORAIS A R C, et al. Valorization of food processing waste: Utilization of pistachio shell as a renewable papermaking filler for paperboard[J]. *Ind Crop Prod*, 2024, 218: 118810.
- [7] WU C S, WU D Y, WANG S S. Preparation, characterization, and performance of bio-based polyester composites derived from renewable distillers grains and shellfish[J]. *Polym Res*, 2021, 28(4): 1-13.
- [8] FENG Z, HUANG Y, CHEN J, et al. Green hybrid materials from biomass waste: Distiller's grains/epoxy vitrimer-Green synthesis, superior properties, and potential application in solar-thermal-electric generator[J]. *Ind Crop Prod*, 2024, 222: 119732.
- [9] CASTANHO M N, DO PRADO K S, DE PAIVA J M F. Developing thermoplastic corn starch composites filled with brewer's spent grain for applications in biodegradable films[J]. *Polym Compos*, 2021, 43(2): 811-826.
- [10] SIDDIQUI S A, KHAN S, MEHDIZADEH M, et al. Phytochemicals and bioactive constituents in food packaging-A systematic review[J]. *Heliyon*, 2023, 9(11): e21196.
- [11] KUANG T R, ZENG R H, HEJNA A, et al. Pressure-induced flow processing behind the superior mechanical properties and heat-resistance performance of poly (butylene succinate)[J]. *E-Polymers*, 2022, 22(1): 156-164.
- [12] BARLETTA M, AVERSA C, AYYOUB M, et al. Poly (butylene succinate) (PBS): Materials, processing, and industrial applications[J]. *Prog Polym Sci*, 2022, 132: 101579.
- [13] 王建新. 淀粉衍生物的制备及在造纸工业中的应用[J]. 天津造纸, 2006(4):33-36.
- [14] WANG T, ZHONG Y D, WANG C, et al. A low capital method for silicon interference in bamboo kraft pulping alkaline recovery system[J]. *J Clean Prod*, 2021, 315: 128283.
- [15] GÜLSOY S K. Comparison of kraft and ternary deep eutectic solvent pulping of scots pine[J]. *Ind Crop Prod*, 2023, 206: 117596.
- [16] 张佳丽,罗毅皓,孙万成,等.青稞酒糟脂溶性成分超临界CO₂提取工艺优化及其组成分析[J].现代食品科技,2023,39(4):231-238.
- [17] 魏菊,黄坤,甘巧,等.聚乳酸/聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇/酒糟基复合材料研究[J].山东化工,2023,52(15):44-46,50.
- [18] 刘艺杰. PBS/芦苇秸秆复合材料的制备及性能研究[D].长春:长春工业大学,2023.
- [19] 刘强,韩卿,陈卓,等.生物酶法竹渣填料的制备及其抄纸应用性能研究[J].中国造纸,2022,41(8):82-89.
- [20] LI X, ZHANG Y J, TSOU C H, et al. A new application of hollow nanosilica added to modified polypropylene to prepare nanocomposite films[J]. *Nano*, 2021, 16(10): 2150117.
- [21] QASIM U, ALI M, ALI T, et al. Biomass derived fibers as a substitute to synthetic fibers in polymer composites[J]. *Chembioeng Rev*, 2020, 7(6): 193-215.
- [22] JYOTI A, SINGH R K, KUMAR N, et al. Synthesis and properties of amorphous nanosilica from rice husk and its composites[J]. *Mat Sci Eng B*, 2021, 263: 114871.
- [23] NANNI A, MESSORI M. Thermo-mechanical properties and creep modelling of wine lees filled polyamide 11 (PA11) and polybutylene succinate (PBS) bio-composites[J]. *Compos Sci Technol*, 2020, 188: 107974.
- [24] 李倩,裴朝曦,王之盛,等.不同类型酒糟营养成分组成差异的比较研究[J].动物营养学报,2018,30(6):2369-2376.
- [25] CHEN L, CHEN S, RONG Y, et al. Identification and evaluation of antioxidant peptides from highland barley distiller's grains protein hydrolysate assisted by molecular docking[J]. *Food Chem*, 2024, 434: 137441.
- [26] WEN Y H, TSOU C H, GAO C, et al. Evaluating distillers grains as bio-fillers for high-density polyethylene[J]. *J Polym Res*, 2020, 27(6): 1-10.
- [27] TSOU C H, MA Z L, YANG T, et al. Reinforced distiller's grains as bio-fillers in environment-friendly poly(ethylene terephthalate) composites [J]. *Polym Bull*, 2022, 80(6): 6137-6158.
- [28] HUBBE M A, GILL R A. Fillers for papermaking: A review of their properties, usage practices, and their mechanistic role[J]. *Biores*, 2016, 11(1): 2886-2963.
- [29] 刘忠. 造纸湿部化学[M].北京:中国轻工业出版社,2010:5-89.
- [30] 邱兴. 白水溶解纸机湿部化学品对系统留着性的影响研究[J].广州:华南理工大学,2010.
- [31] 温亚兵. 彩色纸纱原纸水性颜料留着与固定化技术及机理研究[D].西安:陕西科技大学,2023.
- [32] LOURENCO A F, GAMELAS J A F, SARMENTO P, et al. A comprehensive study on nanocelluloses in papermaking: The influence of common additives on filler retention and paper strength[J]. *Cellulose*, 2020, 27(9): 5297-5309.
- [33] 蒋珊,周森,邓稳,等.木质纤维纸基吸附材料及其重金属离子吸附性能[J].林业工程学报,2020,5(3):101-107.
- [34] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 13024—2016 箱纸板[S].北京:中国标准出版社,2016.