

羽毛角蛋白改性脲醛树脂模压秸秆花盆力学及降解性能

雍 宸^{1,2}, 杜珂珂^{1,3}, 孙恩惠^{1,2}, 黄红英^{1,2}, 曲 萍^{1,2}, 徐跃定^{1,2}, 关明杰³, 张鹤鸣³

(1. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 南京 210014; 2. 江苏省固体有机废弃物资源化利用协同创新中心, 南京 210014;
3. 南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘 要:为解决现有秸秆模压花盆使用不可降解脲醛树脂导致秸秆花盆废弃后难降解的问题, 该研究使用还原法从家禽废弃羽毛中提取角蛋白, 替代部分尿素与甲醛缩聚合成改性脲醛树脂, 并与微生物改性的水稻秸秆混合模压成一种绿色环保可降解花盆。采用傅立叶红外光谱和热重分析仪探讨改性脲醛树脂的官能团变化及热力学性质, 同时采用三点弯曲试验、微生物降解能力试验及土壤掩埋降解试验探究模压制备秸秆花盆的力学强度变化和生物降解性能。结果表明: 角蛋白能够降低脲醛树脂中的游离甲醛含量, 提升胶黏剂的粘度, 角蛋白中的-NH 和-COOH 基团有利于与脲醛树脂的共聚, 从而形成交联网络。角蛋白质量为尿素总量 3%时, 代表树脂缩聚交联结构的第三热解峰对应温度 285.8 ℃, 相比于未改性脲醛树脂提升 5.0%, 热稳定性最好, 与脲醛树脂相比, 添加角蛋白的改性脲醛树脂的最终残碳量均不同程度降低, 有利于其制备的复合材料自然降解。与此同时, 角蛋白质量为尿素总量 3%时, 改性脲醛树脂模压制备的秸秆花盆弹性模量和抗弯强度最优, 分别为 2 552 和 47.7 MPa, 相比于未改性脲醛树脂制备的花盆提升 8.97%和 85.59%。角蛋白质量为尿素总量 5%时, 改性脲醛树脂模压制备的秸秆花盆生物降解性能最佳, 28 d 后微生物在秸秆花盆表面的生长面积达到 91.2%, 6 个月后秸秆花盆的剩余质量百分比为 64.10%, 相比于未改性脲醛树脂降解速度提升 80.95%。该研究提供一种可降解秸秆花盆创制方式, 合理消纳废弃畜禽羽毛和农业秸秆, 可为废弃物处置利用提供参考。

关键词: 力学强度; 热稳定; 角蛋白; 秸秆花盆; 降解

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2021.12.026

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2021)-12-0223-07

雍宸, 杜珂珂, 孙恩惠, 等. 羽毛角蛋白改性脲醛树脂模压秸秆花盆力学及降解性能[J]. 农业工程学报, 2021, 37(12): 223-229. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2021.12.026 <http://www.tcsae.org>

Yong Cheng, Du Keke, Sun Enhui, et al. Mechanical and degradation properties of molded straw flowerpot prepared by modified urea-formaldehyde adhesive with feather keratin[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(12): 223-229. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2021.12.026 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

森林生物质、农业残留物和能源作物构成了生物资源的三大来源^[1], 其中农业残留物每年产量巨大, 如果不加以合理利用不但会造成严重的资源浪费还会对环境产生污染。农作物秸秆作为一种农业残留物具有产量大、分布广的特点, 利用潜力较大, 是中国生物质资源利用重点方向之一。农业秸秆废弃物在肥料和饲料方面已有广泛而成熟的应用, 但在材料化利用方面却占比较少^[2-4], 提高秸秆的材料化利用率有助于提高秸秆的综合利用量并减少固体废弃物污染。利用秸秆纤维较高比强度、比模量的优势制备天然纤维复合材料是秸秆废弃物材料化利用的途径之一, 例如: 将秸秆纤维和胶黏剂按照一定比例混合均匀, 通过热压或冷压后固化成型后制备容器制品, 或者将废弃秸秆生物制浆后成型制备包装材料。

目前, 秸秆纤维已被用于制作为农用秸秆育苗钵^[5]、可降解秸秆地膜^[6-7]等农业领域用复合材料。

秸秆本身富含植物纤维及一定量的碳(C)、氮(N)、磷(P)、钾(K)等营养元素, 合理堆肥或发酵工艺处置后适用于植株生长, 用秸秆纤维代替塑料和陶瓷, 辅以各种胶黏剂模压制作秸秆花盆, 为秸秆废弃物的利用提供了一种有效途径并减少了化工产品带来的环境污染^[8], 符合农业农村部《绿色发展技术导则(2018—2030)》对秸秆综合利用的要求。然而, 秸秆纤维表层富含蜡质层影响秸秆纤维和胶黏剂的界面胶合, 秸秆纤维吸湿导致花盆湿强度差, 机械性能低等诸多缺点^[9-10], 无法大范围推广应用。研究表明, 市售秸秆花盆采用的脲醛树脂^[11-12]等高性能胶黏剂可有效提高秸秆花盆的力学性能和耐久性, 但脲醛树脂胶黏剂缩聚固化后形成稳定的体型交联结构, 很难自然降解^[13], 使用脲醛树脂胶黏剂制备的秸秆花盆在达到使用寿命后丢弃容易造成二次固体污染, 不符合农业绿色发展的需要。

研究表明, 将可天然降解聚合物—蛋白质引入到脲醛树脂的结构网络中可提高其降解性能^[14]。不同于其他植物蛋白, 角蛋白除了是一种可天然降解聚合物外, 大量的二硫键使其表现出高于其他蛋白质的机械强度, 被

收稿日期: 2021-03-20 修订日期: 2021-06-12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(21808093); 江苏省农业科技创新基金资助项目(CX(19)2003); 江苏省重点研发计划(现代农业)(BE2020335)

作者简介: 雍宸, 博士, 助理研究员, 研究方向为农业废弃物资源化利用。
Email: Xianzhiquan@qq.com.

称为最坚韧的生物材料之一^[15-16]。张平^[17]通过将羽毛粉体和甘油共混制备热塑性薄膜,研究表明,在增塑剂质量分数为 30%,还原剂质量分数为 2%,温度 130 °C 时经热压成型出较好力学性能的薄膜。王海洋等^[18]以羽毛蛋白和羧甲基纤维素钠为原料,甘油为增塑剂,采用浇筑法制备羽毛蛋白薄膜,各组分之间相容性好。Garrido 等^[19]研究发现,羽毛水解蛋白与大豆水解蛋白共混浇筑成薄膜能显著提升薄膜的热稳定性和力学性能。目前,中国畜禽养殖业每年都会有大量的动物羽毛因处理不当废弃,其中较高的含硫量导致无论焚烧或者掩埋均会对环境造成严重污染,而加工成羽毛粉用于配合饲料制作昂贵豆饼,这个过程消耗大量水和能源,并引起禽流感等传染病出现^[20]。

综上所述,如何从废弃羽毛中提取角蛋白应用于脲醛树脂接枝改性,制备一种绿色可降解型胶黏剂提升秸秆花盆力学性能和可降解性是亟待解决的重点问题。本研究从可再生资源以及废弃物再利用角度出发,从废弃羽毛中提取角蛋白改性脲醛树脂,混合农业废弃秸秆制备可自然降解秸秆花盆。探究角蛋白添加量对脲醛树脂及秸秆花盆力学性能和降解性能的影响,拟为适用于秸秆基复合材料可降解胶黏剂配方的改进及制备降解型秸秆基花盆的工艺改进起到科学上的指导。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

废弃鸡毛取自江苏省南京市孝陵卫菜市场,将鸡毛中杂质挑出,洗净烘干后装入密封袋储存于阴凉干燥处备用;水稻秸秆取自当季新鲜秸秆,江苏省农业科学院农业资源与环境研究所提供,粉碎至 1~2 cm,粉末颗粒状的秸秆腐熟剂(接种量 1%,基于秸秆干质量,菌剂主要由枯草芽孢杆菌、娄氏链霉菌等多种复配而成),秸秆腐熟剂由南京宁粮生物工程有限公司提供。粉碎的秸秆混合秸秆腐熟剂均匀,调节秸秆物料含水率 65%,秸秆物料在密封箱体内经 12 d 微生物改性处理,第 6 天出料翻堆 1 次,第 12 天出料晒干后获得微生物改性的秸秆纤维;土壤取自江苏省农业科学院院内试验田,土壤类型为灰潮土,其有机质含量 36.55 g/kg,全氮含量 1.15 g/kg,全磷含量 0.99 g/kg。

1.2 试验方法

1.2.1 角蛋白的提取

将鸡毛洗净烘干后进行脱脂处理,然后浸入 1 g/L 的西曲溴铵(CTAB)溶液中处理 4 h 去除微生物,清洗,将洗净后的鸡毛烘干装入密封袋备用。

取一定量的预处理鸡毛,剪碎,浸入 8 mol/L 的尿素溶液中,加入鸡毛质量 10% 的 L-半胱氨酸,用 20% 氢氧化钠(NaOH)溶液调节 pH 值至 12,在水浴 85 °C 下搅拌 5 h 后取溶液,然后以 10 000 r/min 速度离心 15 min,取上清液,用浓度 37% 的盐酸(HCL)溶液调节 pH 值至 4 沉淀出溶解的蛋白质,去离子水清洗直至清洗液变透明无色,得新鲜角蛋白,冻干后得角蛋白粉末^[15]。

1.2.2 降解型脲醛树脂的制备

采用“碱-酸-碱”尿素三步加入工艺制备脲醛树脂,尿素与甲醛的总摩尔比为 1:1.4 (U:F=1:1.4),将一定质量的 37% 甲醛溶液加入反应釜,升温至 40~45 °C,使用 20% NaOH 溶液调节 pH 值至 8.0~8.5,加入第一阶段尿素 U₁,反应 10 min,升温至 65 °C 后加入尿素总质量 2% 的 PVA-124,升温至 88~92 °C,保温 50 min;使用 10% 氯化铵溶液调节 pH 值为 5.0~5.5,加入第二阶段尿素 U₂ 以及尿素总质量 2% 的三聚氰胺,保温反应至终点;使用 20% NaOH 溶液调节 pH 值为 7.5~8.5,加入第三阶段尿素 U₃,反应 20~30 min;使用 20% NaOH 溶液调节 pH 为 7.5~8.5,冷却至 35 °C 出料。以尿素与甲醛物质的量总比值 1:1.4 为最终比例。第一阶段,第二阶段和第三阶段尿素与甲醛的摩尔比分别为 1:2.0, 1:1.5 和 1:1.4;在第三阶段加入尿素时,角蛋白添加量分别为尿素总质量的 1%, 3% 和 5%,改性脲醛树脂分别记为 K1UF, K3UF 和 K5UF,同时制备不含角蛋白对照组 UF。

1.2.3 秸秆花盆的制备

将秸秆纤维与改性脲醛树脂按照 40% 的施胶量采用拌胶方式混合均匀后^[8](同时添加纤维质量 1% 的石蜡作为防水剂),使用模压机(山东滕州同力气动液压设备有限公司,中国)在温度 130 °C,压力 10 MPa 的热压条件下制备成型花盆,热压时间 3 min,每个花盆质量(100±5) g。UF, K1UF, K3UF 和 K5UF 制备的花盆分别记为 F, F1, F3 和 F5。

1.2.4 降解型脲醛树脂性能测试

1) 基本理化性质测试

使用 NDJ-5s 型数字黏度计(上海安德仪器设备有限公司,中国)测量脲醛树脂的黏度;使用烘干法测量脲醛树脂的固含量;使用氯化铵法^[20]测量脲醛树脂中游离甲醛含量。

2) 官能团变化测试

傅立叶红外光谱分析测试:将脲醛树脂在冷冻干燥机中冷冻干燥后研磨成粉末,采用 Tensor 27 型傅立叶红外光谱仪(Nicolet iS50-Thermo Scientific,美国)对树脂进行官能团变化表征分析,波数扫描范围 4 000~500 cm⁻¹,分辨率采用 4 cm⁻¹,每个点扫描次数设置为 32 次。

3) 热力学性质测试

热重测试:将脲醛树脂在冷冻干燥机中冷冻干燥后研磨成粉末,采用 S II 7200 型热重仪(HITACHI,日本)分析树脂的热降解性质,取 6~8 mg 样品放置在坩埚中,控制升温速率为 10 °C/min,温度测试范围 30~600 °C,全程在氮气气氛保护下进行,气流速率 180~200 L/min。

1.2.5 秸秆花盆性能测试

1) 力学性能测试

将花盆锯解成长×宽×厚为 100 mm×10 mm×2 mm,参考 GB/T 17657—2013 《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》^[21],采用三点弯曲方法,利用微机控制电子万能力学试验机(CMT4304,深圳新三思计量技术有限公司,中国)测量计算花盆的抗弯强度(MOR)、弹性模量(MOE),加载速率 2 mm/min。

2) 微生物潜在降解能力试验

将花盆底部平面部分制成长×宽×厚为 50 mm × 50 mm × 2 mm 大小后在紫外线下灭菌 15 min, 然后放置于非全养分琼脂培养基上(培养基的制备方法参照标准 ISO 846: 2019^[22])。将孢子悬浮液(4.86×10^5 CFU/mL, 从土壤中筛取混合微生物制成, 0.15 mL)均匀涂布于样品表面, 置于 28 ℃、90%湿度的培养箱中培养 28 d。每 2 d 拍摄一次样品照片, 使用软件(ImageJ, National Institutes of Health, v1.8.0, Bethesda, 美国)计算并记录微生物在花盆表面的生长面积, 评价花盆潜在降解等级。

3) 土壤掩埋降解测试

将 F, F1, F3 和 F5 锯解, 每种花盆取出 30 个长×宽×厚为 100 mm×10 mm×2 mm 大小的试样称取并记录质量后分成 6 组, 掩埋在地表 20 cm 以下进行花盆的土壤掩埋降解测试, 掩埋地点为江苏省南京市玄武区钟灵街 50 号江苏省农业科学院院内, 土壤类型为当地田园土中常见的灰潮土, 掩埋降解时间 2020 年 8 月 4 日—2021 年 2 月 4 日, 每一个月取出一组, 用去离子水仔细清洗降解花盆试样并烘干后称取记录质量计算花盆的降解速度。花盆降解质量百分比计算方法为

$$W = m_i / M \times 100\%$$

式中 W 为花盆降解的剩余质量百分比, %; m_i ($i=1, 2, 3, 4, 5, 6$) 为花盆每个月降解后的质量, g; M 为花盆的初始质量, g。

2 结果与讨论

2.1 脲醛树脂基本理化性质分析

表 1 为改性脲醛树脂的基本理化性质。从表中可以看出角蛋白添加量越高, 则改性脲醛树脂的游离甲醛含量越低, 相比于尿素, 角蛋白含有更多的反应活性点可以与甲醛反应从而降低游离甲醛含量。同时从表 1 中可以看出随着角蛋白质添加量的提高改性脲醛树脂的黏度增大, 尤其是 K3UF 的黏度达到了 425.0 mPa·s, 原因可能是角蛋白参与脲醛树脂形成体型交联结构, 填充体系孔隙, 使得体系的黏度增大^[23-24]; 而另一方面, 在脲醛树脂合成过程中, 角蛋白中通过-COOH 等基团接枝到了脲醛树脂网络结构中, 使得脲醛树脂的交联结构更加复杂从而增加了其黏度。角蛋白的加入对脲醛树脂的固含量并没有明显影响。

表 1 改性脲醛树脂的基本理化性质

Table 1 The basic properties of modified urea-formaldehyde adhesive

试验编号 Test No.	游离甲醛含量 Free formaldehyde content/%	黏度 Viscosity/mPa·s	固含量 Solid content/%	pH 值 pH value
UF	0.26	281.8	51.82	8.1
K1UF	0.19	295.7	51.64	8.1
K3UF	0.16	425.0	51.80	8.4
K5UF	0.09	355.4	50.90	8.3

注: UF、K1UF、K3UF 和 K5UF 分别对应角蛋白添加量为尿素总量 0%, 1%, 3% 和 5% 的改性脲醛树脂。

Note: UF, K1UF, K3UF and K5UF represent the modified urea formaldehyde adhesives by adding 0%, 1%, 3% and 5% content of keratin in total urea content.

2.2 脲醛树脂的 FTIR 分析

图 1 为改性脲醛树脂的 FTIR 曲线。从图中可以看到树脂在 $3\,290\text{ cm}^{-1}$ 处有一个强吸收峰, 这对应于自由的 O-H 和 N-H 官能团^[25], 且 K3UF 的吸收峰最强, O-H 和 N-H 基团数量的提高有利于氢键的形成, 而蛋白质分子间的氢键有利于提高脲醛树脂的键合强度。 $2\,960\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应亚甲基峰(C-H), 随着角蛋白添加量提高, 亚甲基(C-H)峰逐渐减弱, 脲醛树脂中游离甲醛含量下降, 与实际测得游离甲醛含量变化一致; $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰对应甲基振动峰(C-H), 相较于 UF, K1UF、K3UF 和 K5UF 甲基(C-H)峰产生向更高波数方向移动($2\,845 \rightarrow 2\,900\text{ cm}^{-1}$), 说明改性后脲醛树脂内部结构变得更加稳定, 可能是角蛋白同时与甲醛和尿素反应, 使其内部更加聚合。

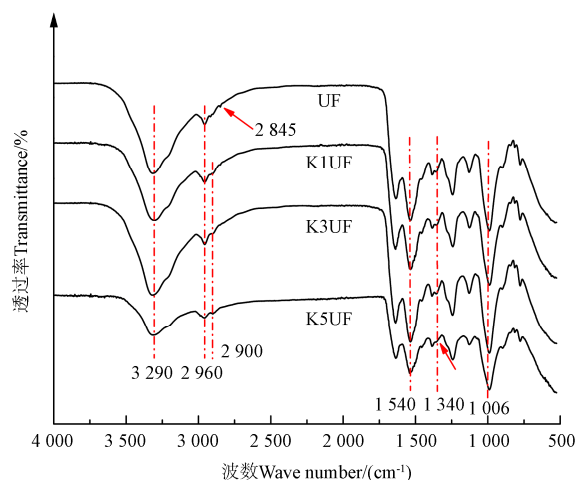


图 1 改性脲醛树脂的傅里叶红外光谱曲线

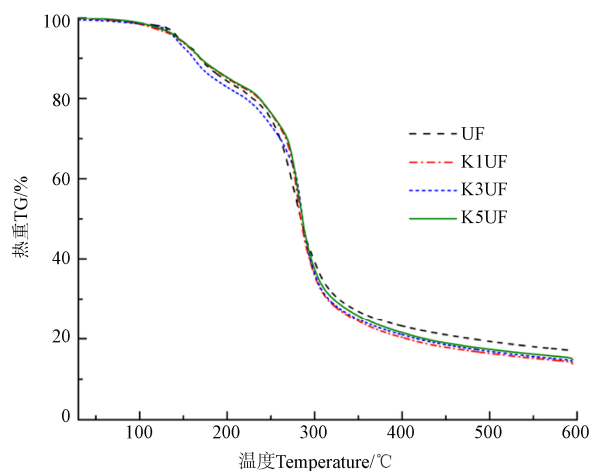
Fig.1 Fourier transform infrared spectroscopy curve of modified urea-formaldehyde adhesive

$1\,540\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于 N-H 官能团的弯曲振动带, C-N 官能团伸缩振动带的特征峰出现在 $1\,340\text{ cm}^{-1}$ 处, 而 $1\,006\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值属于 C-O 伸缩振动, 在 FTIR 分析的基础上可以推断出角蛋白中的-NH 和-COOH 基团有利于与脲醛树脂的共聚, 从而形成交联网络^[26-27]。

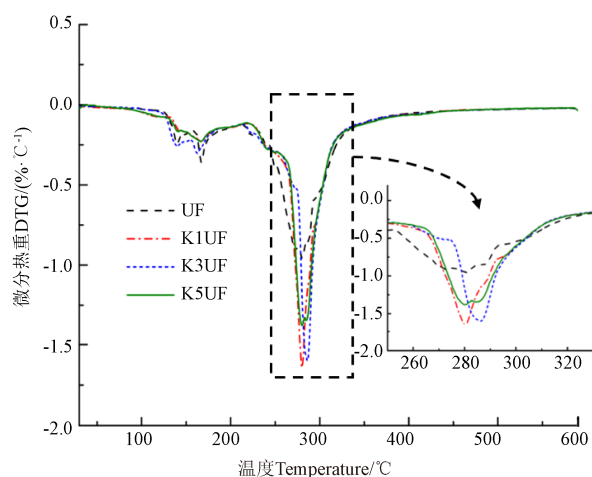
2.3 脲醛树脂 TG 分析

图 2 显示了改性脲醛树脂的热重 TG 和微分热重 DTG 曲线。从图 2a 中可以看出 UF, K1UF、K3UF 和 K5UF 的热解分为 4 个阶段, 从 TG 数据中得到 4 个阶段对应的温度范围分别为 $0 \sim 100$, $100 \sim 250$, $250 \sim 400$ 及 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。第一阶段为 UF 内自由水和结合水的挥发, 质量损失约为 2%; 第二阶段为结合水和羟甲基脲等不稳定的小分子的分解, 质量损失约为 13%; 第三阶段为脲醛树脂交联结构的热分解, 从图 2b 中可以看出在这一阶段 UF 的最大热解峰较为平缓, 最大热解峰对应温度为 $272.09\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而 K1UF, K3UF 和 K5UF 的最大热解峰则较为尖锐, 最大热解峰对应温度分别为 279.09 , 285.8 和 $279.36\text{ }^{\circ}\text{C}$ 说明角蛋白加入后脲醛树脂交联结构的起始热解温度变大且热解温度范围更小, 代表树脂缩聚交联结构的第三热解峰对应温度越高, 胶黏剂的热稳定性能越

好, 改性脲醛树脂聚合程度越高; 在第四阶段的热分解, 与 UF 相比, K1UF, K3UF 和 K5UF 的最终残留量降低, 材料的自然降解是包含热降解等在内的复杂过程^[28], 脲醛树脂更低的残留量有利于其制备的复合材料自然降解后对环境的保护。



a. 热重 TG 曲线
a. The curves of TG



b. 微分热重曲线
b. The curves of DTG

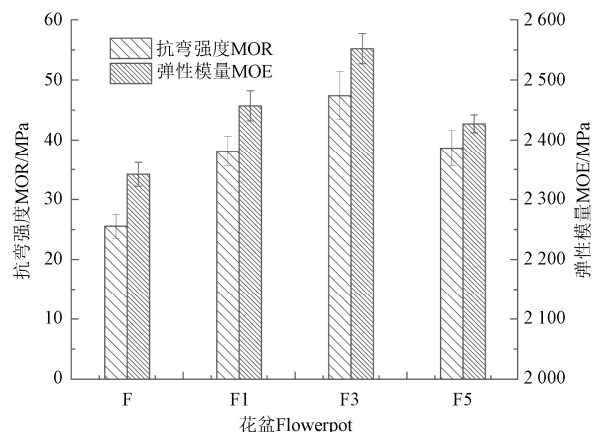
图2 改性脲醛树脂的热重 TG 和微分热重 DTG 曲线

Fig.2 Thermo Gravimetric(TG) and Derivative Thermo Gravimetric(DTG) curve of modified urea-formaldehyde adhesive

2.4 秸秆花盆的力学强度分析

图3为秸秆花盆 F, F1, F3 和 F5 的抗弯强度和弹性模量。由图可知, 经过角蛋白改性后的脲醛树脂制备的秸秆花盆 F1, F3 和 F5 的抗弯强度和弹性模量分别为 38.08, 47.4, 38.64 和 2 457, 2 552, 2 427 MPa, 其中 F3 的力学强度提高最为明显, 其抗弯强度和弹性模量相比于 F 分别提高了 85.59%和 8.97%。秸秆花盆力学强度提高的原因一方面可能是角蛋白通过-NH 和-COOH 基团参与树脂体型结构交联有利于胶黏剂在基材表面延展渗透形成稳固的胶合界面, 树脂自身网络结构的改变使得其胶合强度上升, 另一方面, 由于角蛋白改性脲醛树脂的黏度提升, 避免了在胶黏剂在纤维内的过渡渗透, 形成细长且无效的“胶钉”, 树脂在基材之间更易形成优良的胶合界面层, 致使花盆的力学强度提高^[29-30]。同时,

由于秸秆纤维经过生物改性处理, 其表面的硅和蜡质层被去除, 暴露出更多的-OH 等基团, 角蛋白中的-COOH 等与这些经生物改性后暴露的基团之间形成化学键, 从而提高了秸秆/脲醛树脂复合花盆的力学性能^[31-32]。而过多的角蛋白未参与体型结构交联反应, 以填充形式存在, 引起树脂和基材形成的胶合界面层强度的下降造成复合材料应力传导过程的减弱, 进而影响材料宏观力学性能。



注: F、F1、F3 和 F5 分别对应角蛋白添加量为尿素总量 0%、1%、3%和 5% 制备改性脲醛树脂模压的秸秆花盆。下同

Note: F, F1, F3, F5 represent the molded straw flowerpots prepared by modified urea-formaldehyde adhesive by adding 0%, 1%, 3% and 5% content of keratin in total urea content. The same below.

图3 秸秆花盆的抗弯强度和弹性模量

Fig.3 The modulus of rupture (MOR) and modulus of elastic (MOE) of straw flowerpots

2.5 秸秆花盆的微生物潜在降解能力评价

表2为微生物在材料表面生长情况等级评价表, 生长等级越高, 微生物在材料表面生长情况越好, 材料的微生物分解和崩解能力越强。图4为土壤微生物在秸秆花盆表面培养 28 d 后的生长情况, 首先秸秆花盆中包覆胶黏剂溶解, 容器表面氧化, 进而秸秆微纤丝链段断裂, 脂肪族键和酯键的分解。而微生物生长和氮元素含量密切相关, 合适的碳氮条件有利于促进微生物在秸秆花盆表面的生长。且由于秸秆自身含晶区和不定型区多种聚糖组成, 可以为微生物的生长提供原料和养分, 微生物在每种秸秆花盆表面生长面积和速度有差异。包覆秸秆外的胶黏剂的降解程度是引发微生物生长差异性的主要因素。由肉眼观察可知, 微生物在 F 表面覆盖面积较小, 生长面积百分比为 68.0%; 脲醛树脂经角蛋白改性之后, 微生物在 F1, F3 和 F5 的表面覆盖面积分别达到 78.1%, 81.6%, 91.2%, F1 和 F3 表面上微生物生长等级达到了 5 级, 在 F5 表面达到了 6 级。角蛋白为微生物提供了生长环境所需的氮源补充以达到合适的碳氮比例, 这是除秸秆纤维以外的养分, 而秸秆中的养分主要来自聚糖类物质的降解, 角蛋白更有利于秸秆花盆在自然环境下的降解。

2.6 秸秆花盆的自然降解速率

如图5所示为秸秆花盆经土壤掩埋之后的自然降解速度。由图中可以看出秸秆花盆在前期的降解速度较快而后开始变缓, 是因为在土壤掩埋前期温度与湿度较高, 更加适宜微生物的生长, 秸秆花盆被微生物侵蚀的速度

更快^[33]。角蛋白添加量越高，秸秆花盆的降解速度越快，这与微生物在秸秆花盆表面的生长面积保持一致。6 个月后，F1、F3 和 F5 的剩余质量百分比分别为 70.51%，69.32%，64.10%，相比于未改性脲醛树脂模压制备的秸秆花盆降解质量分别提升 48.64%，54.64%，80.95%。与 F1 和 F3 相比，F5 的降解速度更显著，可能是因为当角蛋白添加量为尿素总量 5% 时，有部分角蛋白并未接枝到脲醛树脂网络结构上而是以游离形式存在，为微生物的生长提供了更多的养分，造成花盆更加快速的降解。

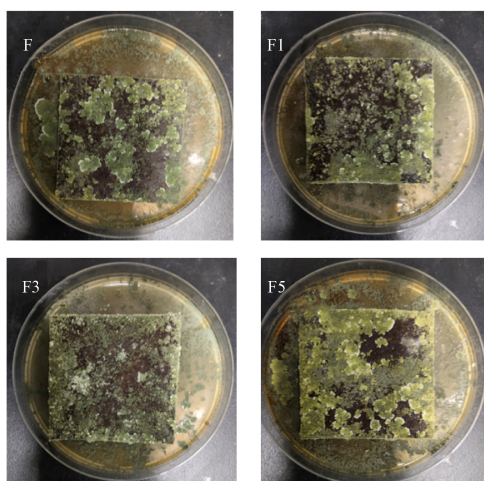
表 2 微生物生长等级评价

Table 2 Evaluation of microorganism growth grade

生长级别 Growth grade	评价 Evaluation
1	显微镜下没有明显生长
2	没有肉眼可见的生长，但在显微镜下清晰可见
3	肉眼看到明显生长，覆盖<25%的试样表面
4	肉眼看到明显生长，覆盖<50%的试样表面
5	大量生长，覆盖>50%的试样表面
6	生长繁茂，覆盖整个试样表面

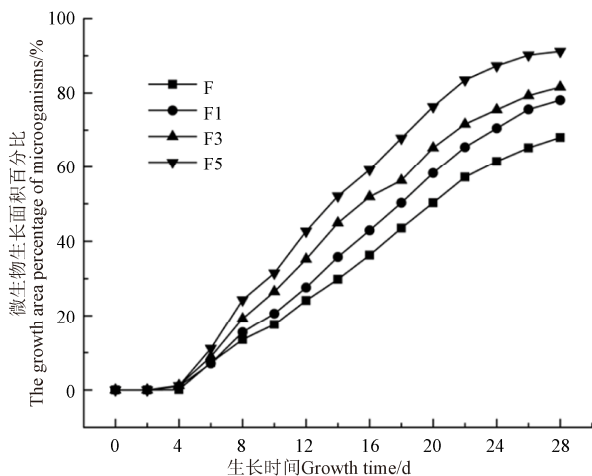
注：本表格参照国际标准 ISO 846（2019）。

Note: This table refers to the international standard ISO 846 (2019).



a. 28 d 后微生物在花盆表面的生长情况

a. The growth of microorganisms on the surface of the flowerpot after 28 days



b. 28 d 内微生物在花盆表面的生长面积变化

b. Changes of the growth area of microorganisms on the surface of the flowerpot in 28 days

图 4 28 天微生物在花盆表面的生长情况及面积变化

Fig.4 The growth and area changes of microorganisms on the surface of flowerpots in 28 days

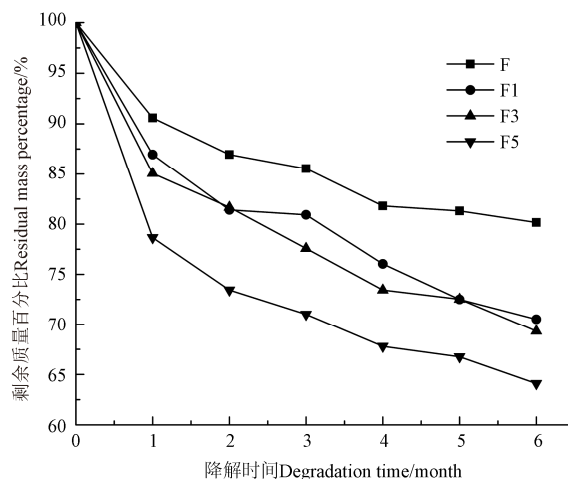


图 5 在土壤降解中秸秆花盆的剩余质量百分比

Fig.5 Residual mass percentage of straw flowerpots buried in soil degradation.

3 结 论

1) 角蛋白替代部分尿素，与甲醛反应接枝到脲醛树脂网络结构上，降低脲醛树脂的游离甲醛含量并提高其黏度，角蛋白中的-NH 和-COOH 基团有利于与脲醛树脂的共聚，同时，热重分析表明，经角蛋白改性后脲醛树脂第三最大热降解峰对应温度提高，树脂热稳定性提升，角蛋白添加量为尿素总量 3% 时改性脲醛树脂形成体型交联结构稳定，树脂的热稳定性最佳。

2) 由角蛋白改性脲醛树脂制备的秸秆花盆 F1、F3 和 F5 的弹性模量和抗弯强度分别为 2 457，2 552，2 427 和 38.08，47.4，38.64 MPa，相比于未改性脲醛树脂模压制备的秸秆花盆，提升 4.91%，8.97%，3.63%，和 49.10%，85.59%，51.29%，当角蛋白添加量为尿素总量 3% 时，秸秆花盆的抗弯强度和弹性模量最大。

3) 角蛋白改性脲醛树脂模压制备的秸秆花盆因其较高的氮含量有助于促进微生物在其表面的生长，这有利于土壤掩埋后提升秸秆花盆降解速度，6 个月后秸秆花盆的剩余质量百分比分别为 70.51%，69.32%，64.10%，相比于为改性脲醛树脂模压制备的秸秆花盆，降解质量分别提升 48.64%，54.64%，80.95%。

【参 考 文 献】

- [1] Long H L, Li X B, Wang H, et al. Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 26: 344-352.
- [2] Li H, Dai M W, Dai S L, et al. Current status and environment impact of direct straw return in China's cropland-A review[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 159: 293-300.
- [3] 霍丽丽, 赵立欣, 孟海波, 等. 中国农作物秸秆综合利用潜力研究[J]. 农业工程学报, 2019, 35(13): 218-224. Huo Lili, Zhao Lixin, Meng Haibo, et al. Study on straw multi-use potential in China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(13): 218-224. (in Chinese with English abstract)
- [4] Wang B, Shen X, Chen S, et al. Distribution characteristics, resource utilization and popularizing demonstration of crop straw in southwest China: A comprehensive evaluation[J].

- Ecological Indicators, 2018, 93: 998-1004.
- [5] 张志军, 王慧杰, 李会珍, 等. 秸秆育苗钵质量和性能影响因素及成本分析[J]. 农业工程学报, 2011, 27(10): 83-87. Zhang Zhijun, Wang Huijie, Li Huizhen, et al. Influence factors on quality and properties of straw blocks and cost analyses[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2011, 27(10): 83-87. (in Chinese with English abstract)
- [6] Chen H X, Liu J J, Zhang A F, et al. Effects of straw and plastic film mulching on greenhouse gas, emissions in Loess Plateau, China: A field study of 2 consecutive wheat-maize rotation cycles[J]. Science of the Total Environment, 2017, 579: 814-824.
- [7] Li S Y, Li Y, Lin H X, et al. Effects of different mulching technologies on evapotranspiration and summer maize growth[J]. Agricultural Water Management, 2018, 201: 309-318.
- [8] 孙恩惠, 黄红英, 武国峰, 等. 不同环境中秸秆/SPI 改性脲醛树脂复合材料花盆降解行为[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1198-1205. Sun Enhui, Huang Hongying, Wu Guofeng, et al. Degradation behavior of straw/SPI modified urea formaldehyde adhesive composite flowerpots in different surroundings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1198-1205. (in Chinese with English abstract)
- [9] 黄红英, 孙恩惠, 武国峰, 等. 麦秸秸秆花盆堆肥化研究及评价[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(12): 2386-2393. Huang Hongying, Sun Enhui, Wu Guofeng, et al. Composting of Wheat Straw Flowerpots and Its Evaluation[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(12): 2386-2393. (in Chinese with English abstract)
- [10] Wang X Z, Pang Z Q, Chen C J, et al. All-natural, degradable, rolled-up straws based on cellulose micro- and nano-hybrid fibers[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(22): 1910417.
- [11] 洪晓东, 孙超, 牛鑫, 等. 改性脲醛树脂的合成及性能[J]. 化工进展, 2013, 32(4): 848-852. Hong Xiaodong, Sun Chao, Niu Xin, et al. Synthesis and properties of modified urea-formaldehyde[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(4): 848-852. (in Chinese with English abstract)
- [12] 曹欣欣, 张彦华, 朱丽滨, 等. 改性脲醛树脂的制备及其综合性能研究[J]. 森林工程, 2016, 32(2): 27-31. Cao Xinxin, Zhang Yanhua, Zhu libin, et al. Preparation and Comprehensive Properties of Modified Urea Formaldehyde Adhesive with Low Formaldehyde[J]. Forest Engineering, 2016, 32(2): 27-31. (in Chinese with English abstract)
- [13] Otake Y, Kobayashi T, Asabe H, et al. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl-chloride, and urea-formaldehyde adhesive buried under soil for over 32 years[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 56(13): 1789-1796.
- [14] Qu P, Huang H, Wu G, et al. The effect of hydrolyzed soy protein isolate on the structure and biodegradability of urea-formaldehyde adhesives[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2015, 29(6): 502-517.
- [15] 夏平. 羊毛角蛋白/聚乙烯醇(PVA)复合膜的制备与性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2019. Ping Xia. Preparation and Properties of Wool Keratin/Polyvinyl Alcohol (PVA) Composite Membrane[D]. Tianjin, Tianjin Polytechnic University, 2019, (in Chinese with English abstract)
- [16] 贾如琰, 何玉凤, 王荣民, 等. 角蛋白的分子构成、提取及应用[J]. 化学通报, 2008(4): 265-271. Jia Ruyan, He Yufeng, Wang Rongmin, et al. Advanced in structure, extract and applications of keratins[J]. Chemistry Bulletin, 2008(4): 265-271. (in Chinese with English abstract)
- [17] 张平. 热塑性禽类羽毛薄膜的力学性能研究[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(1): 169-171. Zhang Ping. Study on the mechanical properties of thermoplastic fiber powders[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2011, 50(1): 169-171. (in Chinese with English abstract)
- [18] 王海洋, 尹国强, 冯光炷, 等. 羽毛角蛋白/羧甲基纤维素钠共混复合膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(12): 139-143. Wang Haiyang, Yin Guoqiang, Feng Guangzhu, et al. Preparation and properties of feather keratin and sodium carboxy methyl cellulose blend films[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(12): 139-143. (in Chinese with English abstract)
- [19] Garrido T, Leceta I, de la Caba K, et al. Chicken feathers as a natural source of sulphur to develop sustainable protein films with enhanced properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 106: 523-531.
- [20] Ebrahimian F, Karimi K, Kumar R. Sustainable biofuels and bioplastic production from the organic fraction of municipal solid waste[J]. Waste Management 2020, 116: 40-48.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 人造板及饰面人造板理化性能试验方法[S]: GB/T 17657-2013.2013
- [22] Plastics-Evaluation of the action of microorganisms[S]: ISO 846(2019).
- [23] 张静静. 环保型改性脲醛树脂合成工艺及催化剂体系的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013. Zhang Jingjing. Study on Synthetic Processing and Catalyst System of Environmental-Friendly Modified Urea-Formaldehyde Adhesives[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [24] 刘恋, 田森林, 刘宇, 等. 基于木素填料的脲醛树脂胶粘剂研究[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(5): 48-51. Liu Lian, Tian Senlin, Liu Yu, et al. Study on urea-formaldehyde reins adhesive based on lignin filler[J]. Chinese Adhesive, 2009, 18(5): 48-51. (in Chinese with English abstract)
- [25] Jovanovic V, Samarzija-Jovanovic S, Petkovic B, et al. Biocomposites based on cellulose and starch modified urea-formaldehyde adhesive: Hydrolytic, thermal, and radiation stability[J]. Polymer Composites, 2019, 40(4): 1287-1294.
- [26] Sun E, Liao G, Zhang Q, et al. Biodegradable copolymer-based composites made from straw fiber for biocomposite flowerpots application[J]. Composites Part B Engineering, 2019, 165(15): 193-198.
- [27] Soares R M D, Scremin F F, Soldi V. Thermal stability of biodegradable films based on soy protein and corn starch[J]. Macromolecular Symposia, 2005, 229: 258-265.
- [28] Lucas N, Benaime C, Belloy C, et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques[J]. Chemosphere, 2008, 73(4): 429-442.
- [29] Guan M, Huang Z, Zeng D. Shear strength and microscopic characterization of a bamboo bonding interface with phenol formaldehyde adhesives modified with larch thanaka and urea[J]. Bioresources, 2016, 11(1): 492-502.
- [30] Guan M, Yong C, Wang L. Shear strain and microscopic characterization of a bamboo bonding interface with poly(vinyl alcohol) modified phenol-formaldehyde adhesive[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(2): 1345-1350.
- [31] Li Y, Mai Y W. Interfacial characteristics of sisal fiber and polymeric matrices[J]. Journal of Adhesion, 2006, 82(5): 527-554.
- [32] Kanda T, Li V C. Interface property and apparent strength of high-strength hydrophilic fiber in cement matrix[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 1998, 10(1): 5-13.

- [33] 胡亚林, 汪思龙, 颜绍馥. 影响土壤微生物活性与群落结构因素研究进展[J]. 土壤通报, 2006(1): 170-176.
Hu Yalin, Wang Silong, Yan Shaokui. Research advances on

the factors influencing the activity and community structure of soil microorganism[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2006(1): 170-176. (in Chinese with English abstract)

Mechanical and degradation properties of molded straw flowerpot prepared by modified urea-formaldehyde adhesive with feather keratin

Yong Cheng^{1,2}, Du Keke^{1,3}, Sun Enhui^{1,2}, Huang Hongying^{1,2}, Qu Ping^{1,2}, Xu Yueding^{1,2}, Guan Mingjie³, Zhang Heming³

(1. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Solid Organic Waste Resource Utilization, Nanjing 210014, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Discarded Straw flowerpots are usually difficult to degrade in the soil environment, due mainly to the non-degradable urea-formaldehyde adhesive during molding. In this study, keratin was extracted from the wastes of poultry feathers using reduction, instead of part of urea and the extracted keratin polycondenses with formaldehyde, further to synthesize a modified urea-formaldehyde adhesive for the straw flowerpots. The modified urea-formaldehyde adhesive was then mixed with the rice straw of biological modification to mold a green and environment-friendly degradable flowerpot. An investigation was made to explore the effect of different contents of keratin on the physical and chemical properties of modified urea-formaldehyde as well as the influence of modified urea-formaldehyde on the mechanical and biodegradable properties. Fourier infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis were used to characterize the basic adhesive properties of urea-formaldehyde adhesive, thereby analyzing the changes of functional group and thermodynamic properties of the modified urea-formaldehyde adhesive. At the same time, three-point bending tests, microbial degradation ability tests, and degradation in soil tests were also carried out to determine the variation in the mechanical strength and biodegradability of molded straw flowerpots. The results showed that keratin significantly reduced the content of free formaldehyde in the urea-formaldehyde adhesive with a higher viscosity. The -NH and -COOH groups in keratin were favorable for the copolymerization with UF adhesive, where a cross-linking network was formed. The temperature of the third pyrolysis peak was 285.8 °C representing the adhesive polycondensation cross-linked structure when the keratin content was 3%. The modified urea-formaldehyde adhesive increased by 5.0%, compared with non-free formaldehyde, indicating the best thermal stability. Furthermore, the final carbon residuals of modified urea-formaldehyde adhesive were all reduced with different contents of keratin, compared with UF, indicating suitable for natural degradation of composites prepared by the modified urea-formaldehyde and straw fibers. Meanwhile, the best elastic modulus and flexural strength were achieved in 2 552 and 47.7 MPa for the straw flowerpots with 3% keratin-modified urea-formaldehyde adhesive, indicating the increases of 8.97% and 85.59%, respectively, compared with the unmodified. NH and -COOH groups of keratin normally participated in the adhesive body structure, thereby achieving better crosslinking adhesive in the substrate surface infiltration formed on the solid bonding interface. Since too much keratin cannot participate in the shape of the structure during the crosslinking reaction, the reduction in the conduction process made a great contribution to the decrease in the strength of bonding interface stress of composites, thus determining the macroscopic mechanical properties of the material. Additionally, the best biodegradability was also achieved in the straw molded flowerpot with 5% keratin-modified urea-formaldehyde adhesive. The microbial growth area was 91.2% on the straw flowerpot surface in 28 days, while the residual mass percentage of straw flowerpot in 6 months was 64.10%. Consequently, the degradation mass loss increased by 80.95%, respectively, compared with the unmodified. This finding can provide strong theoretical support to create the degradable straw flowerpots. In this case, crops straws can widely be expected for waste disposal and utilization in sustainable agriculture.

Keywords: mechanical strength; thermal stability; keratin; straw flowerpot; degradation