

椰叶纳米纤维素及高强度透明膜的制备与表征

朱赛玲¹, 李木子¹, 熊雪平², 王广静¹, 徐长妍¹

(1. 南京林业大学, 南京 210037; 2. 海南昆仑新材料科技有限公司, 海口 570100)

摘要: **目的** 以农业废弃物——椰子凋落叶为研究对象, 提取纳米纤维素, 并用其制备高强度透明薄膜。**方法** 采用傅里叶红外光谱 (FTIR) 和 X 射线衍射 (XRD), 对经酸碱处理和研磨超声提取的纳米纤维素分析表征。采用扫描电镜 (SEM)、UV-紫外分光光度计和万能力学实验机, 对真空抽滤的薄膜的微观形貌、透光度和力学性能进行表征。**结果** 纳米纤维素被完整地从小椰子凋落叶中提取出来, 结晶度达到 56%。用其制备薄膜, 弹性模量达到 3.3 GPa, 拉伸强度达到 126.4 MPa, 透光度达到 88%。**结论** 椰子凋落叶可作为纳米纤维素的提取对象, 并可用于制备高强度透明薄膜及其他功能型包装材料。

关键词: 椰子凋落叶; 纳米纤维素; 薄膜; 透明; 强度

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)19-0042-04

Preparation and Characterization of Nano-cellulose from Coconut Litter and Its High-strength Transparent Film

ZHU Sai-ling¹, LI Mu-zi¹, XIONG Xue-ping², WANG Guang-jing¹, XU Chang-yan¹

(1. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Hainan Kunlun Novel Materials Technology Co., Ltd., Haikou 570100, China)

ABSTRACT: Objective To extract nano-cellulose from agricultural waste - coconut litter, and prepare a high-strength and transparent film using it. **Methods** Nano-cellulose was obtained by chemical treatment, grinding and ultrasonic extraction and characterized by FTIR and XRD. After vacuum filtration, the microscopic morphology, transmittance and mechanical properties of the film were characterized by SEM, UV- ultraviolet spectrophotometer and universal strength testing machine. **Results** The results showed that nano-cellulose was extracted entirely from the coconut litter, and its crystallinity reached up to 56%. Furthermore, the performance of the film prepared from the nano-cellulose was good, which an elastic modulus of 3.3 GPa, a tensile strength of 126.4 MPa, and a transmittance of 88%. **Conclusion** Coconut litter could be used as a extraction source of nano-cellulose, and could be used for preparation of high-strength transparent films and other functional packaging materials.

KEY WORDS: coconut litter; nano-cellulose; films; transparent; strength

椰子是棕榈科椰子属的唯一品种, 单子叶植物, 12 000 km^{2[2]}。椰子应用广泛, 可获得很好的经济效益。新鲜椰子肉可提取生椰油, 是制高级化妆品、洗涤剂、牙膏和增塑剂的原料^[3]。椰子的内果皮(俗称椰

收稿日期: 2014-05-19

基金项目: 江苏省高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 朱赛玲(1989—), 女, 江苏南通人, 南京林业大学硕士生, 主攻新材料及纳米纤维素。

通讯作者: 徐长妍(1967—), 女, 土家族, 博士, 南京林业大学副教授, 主要研究方向为包装工艺、运输包装和新型材料。

壳),可制成优质活性炭,用于雕刻各种工艺品,制作灯罩、乐器、碗筷等^[4]。椰子的外果皮与中果皮(俗称椰衣),主要用于生产椰棕、椰糠栽培基质等^[5]。在椰子废弃物利用方面,对椰子纤维和椰衣纤维的研究较多。早在1993年4月30日《椰子共同体》就有椰衣纤维正式用作环保优良材料的报道^[6]。同时,废弃的椰壳经浸泡、敲打、除杂、晾晒后可获得天然木质纤维素-椰子纤维,广泛用于棕垫的生产加工,以及坐垫、床垫、沙发的填充物等^[7]。目前对椰子凋落叶的研究与开发利用比较少,我国椰叶仅利用在制扇、织草席、搭简易棚或作燃料等方面^[3,8-9]。文中采用苯醇抽提、酸碱处理从椰子凋落叶(文中简称“椰叶”)中获得纤维素,再结合研磨、超声等机械处理提取纳米纤维素,并采用真空抽滤的方法制备高强度的透明薄膜。文中旨在变废为宝,充分利用开发农业废弃物——椰子凋落叶,缓解环境问题。同时,通过纳米纤维素的研究与薄膜的制备,探究其在功能型材料中应用的可能,期望用于包装材料、液晶显示屏、柔性显示器、电子纸等领域。

1 实验

1.1 材料与试剂

实验材料:椰叶纤维,海南昆仑新材料科技有限公司,已用粉碎机打成70目粉末状;苯、无水乙醇、次氯酸钠、冰醋酸、氢氧化钠、盐酸,均为市售分析纯。

1.2 方法

1.2.1 纳米纤维素的制备

取10 g椰叶纤维原料,用苯醇混合液(体积比为2:1)于90℃的水浴锅中抽提6 h,取出并于烘箱中烘干。将抽提完的椰叶粉末置于600 mL的烧杯中,加入适量的次氯酸钠和冰醋酸,在温度为75℃水浴锅中搅拌处理1 h,重复5次,洗涤至中性。将产物转移至烧杯,加入适量的氢氧化钠,于温度为90℃的水浴锅中搅拌处理2 h,洗涤至中性。随后,加入盐酸搅拌处理2 h,洗成中性,获得纤维素。最后,研磨20次,超声1 h(功率为1200 W),并离心处理15 min(离心速度为8000 r/min),从而提取纳米纤维素。

1.2.2 高强度透明薄膜的制备

取适量从椰叶纤维中提取的纳米纤维素溶液,置于真空抽滤装置中,待水分完全抽干后,将薄膜上下夹于附有聚四氟乙烯滤纸的玻璃板中,并给予一定的压力,最后于60℃烘箱中放置24 h,获得高强度透明薄膜。

1.2.3 纳米纤维素的性能表征

将椰叶纤维原料和纳米纤维素分别加入溴化钾中研磨,压片后采用Nicolet iS10傅里叶红外光谱仪(FTIR)进行样品的红外光谱分析。采用日本株式会社理学公司生产的组合型多功能水平X-射线衍射仪,对椰叶纤维及冷冻干燥的纳米纤维素样品的晶型结构及结晶度进行测试。应用曲线相对高度(峰强度法),即由相应位置的衍射峰强度相对大小来计算其结晶度^[10],结晶度计算公式: $I_{cr} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$ 。式中: I_{cr} 为结晶度; I_{002} 为(002)晶面衍射强度; I_{am} 为无定形区衍射强度。对于纤维素I型来说, I_{am} 为 $2\theta = 18.0^\circ$ 的衍射强度。

将纳米纤维素冷冻干燥36 h,喷金,并采用日本日立公司的S-4800型扫描电子显微镜(SEM)对表面形貌进行分析,观察纳米纤维素的尺寸大小及分散情况。

1.2.4 高强度透明薄膜的性能表征

采用日本日立公司的紫外分光光度计U-4100对薄膜进行扫描,紫外可见光波长为200~1000 nm,间隔20 nm测1次,重复3个试样。采用中国深圳新三思公司的万能力学试验机,在室温100 N传感器的条件下,以1 mm/min的速度对试样进行力学测试,试样跨距为20 mm,宽为5 mm,重复5个试样进行实验。采用日本日立公司的S-4800型扫描电子显微镜(SEM),对薄膜的表面和拉伸断裂面的形貌进行分析。

2 结果与分析

2.1 纳米纤维素的宏观形貌

经化学处理得到的纤维素可短暂悬浮于水中,静置后渐渐沉降。纤维素与纳米纤维素水溶液静置前后的对比见图1。放置1周后,化学处理完的纤维素已经完全沉于瓶底,而纳米化之后的纤维素依然处于悬

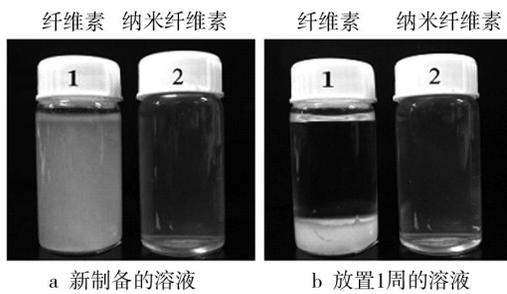


图1 纤维素、纳米纤维素静置1周前后的照片

Fig.1 Images of cellulose and nano-cellulose before and after standing for 1 week

浮状态,均匀地分散于水中,与刚制备的纳米纤维素悬浮液相比没有明显差别。

2.2 傅里叶红外光谱分析

利用傅里叶红外光谱分析纳米纤维素提取中组分的变化(见图2)。椰叶纤维原料和纳米纤维素在 $3200\sim 3650\text{ cm}^{-1}$ 区域和 $2800\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 区域均呈现明显的吸收峰,这分别是羟基基团伸缩振动和C—H键伸缩振动产生的,可以明显地体现出纤维素的谱图特征^[11]。 $1420\sim 1596\text{ cm}^{-1}$ 和 1508 cm^{-1} 附近的吸收峰是表征木质素中苯环骨架结构的伸缩振动^[12], 1450 cm^{-1} 附近的吸收峰是表征木质素中甲基、亚甲基的弯曲^[11],对比图2a和图2b,图2b中这些峰已明显消失,表明纳米纤维素中的木质素已去除干净。 1732 cm^{-1} 附近的吸收峰主要是由半纤维素中乙酰基、铀酯基,或阿魏酸与羟苯基丙烯酸中羧酸的C=O键振动而形成^[13], $1200\sim 1275\text{ cm}^{-1}$ 区域(1236 cm^{-1})出现的吸收峰主要由半纤维素中乙酰基非对称伸缩振动而引起^[11]。对比发现图2b的吸收峰已消失,说明纳米纤维素的半纤维素已基本除尽。同时,在图2b中可看到 1031 cm^{-1}

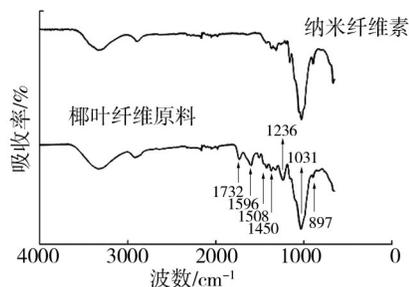


图2 椰叶纤维原料与纳米纤维素的红外光谱图

Fig.2 The FTIR spectra of coconut litter raw material and nano-cellulose

处C—O—C的弯曲振动^[14]和 897 cm^{-1} 处异头碳(C1)的振动^[12],进一步体现了纯净的纤维素提取成功。

2.3 X射线衍射分析

纳米纤维素的结晶度是决定其强度及力学性能的主要因素^[15],椰叶纤维原料和纳米纤维素的晶型和结晶度见图3。纳米纤维素和椰叶纤维原料的衍射峰位置基本保持一致,均在 16° , 22.5° , 34° 附近出现最强峰,分别对应于纤维素晶体的{101}, {002}, {004}晶面^[16-17],因此,提取的纳米纤维素仍保持纤维素I型结构不变,说明化学机械提取过程未破坏其晶型结构。同时,根据公式计算可知,纳米纤维素的结晶度达到53%,相比椰叶纤维原料提高了约15%。这可能是由于化学处理过程中,随着木质素和半纤维素等非晶物质的脱除,结晶度相对提高,也可能是机械处理破坏了非晶区域,使得纳米纤维素的结晶度提高。

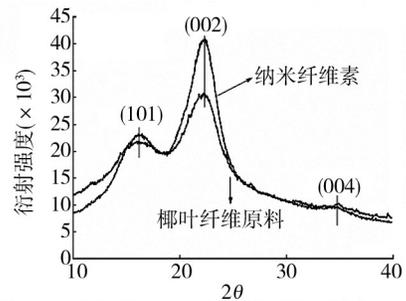


图3 椰叶纤维原料与纳米纤维素的XRD曲线图谱

Fig.3 The XRD curves of coconut litter raw material and nano-cellulose

2.4 薄膜性能分析

椰叶纳米纤维素薄膜表面的微观形貌见图4a。纤丝处于纳米级,分散均匀,彼此连接成网状结构,表面光滑且致密。纤丝堆集紧密,彼此间空隙小,以至于阻止了光的散射^[18-19],这是其具有较高透光性的原因,透过薄膜能够很清楚地看到花的形貌(见图5)。从图5中可以看出,在 $400\sim 1000\text{ nm}$ 范围内,透光率在80%以上, 600 nm 处的透光率为88%,这几乎可以跟塑料薄膜的透光率媲美,比如纯PLA薄膜(91.5%)^[20]、纯PVA薄膜(87.01%)^[21]。

薄膜的力学性能优良,其弹性模量为3.3 GPa,拉伸强度达到126.4 MPa。相比PVA复合薄膜(拉伸强度为30.1 MPa)^[21],PLA复合薄膜(弹性模量为3.2 GPa、

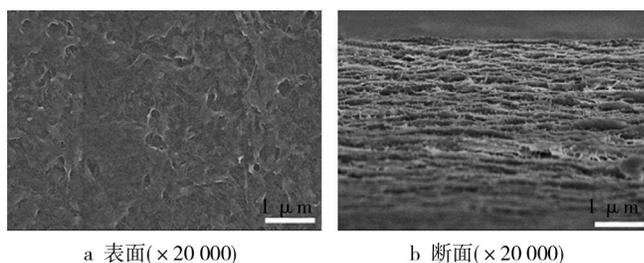


图4 薄膜表面和断面的扫描电镜图

Fig.4 The SEM image of the film surface and cross-section

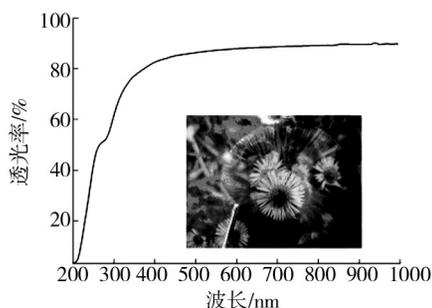


图5 薄膜的透过率

Fig.5 Transmittance of the film

拉伸强度为 53.3 MPa)^[20]以及纳米纤维素/壳聚糖复合膜(拉伸强度 80 MPa)^[22],力学性能均有不小的优势。同时,图 4b 薄膜的断面表明其发生柔性断裂,断裂面凹凸不平,断裂处有纤丝拔出并发生卷曲,再次说明其强度高、韧性好。其力学优势一方面是由于纤丝提取过程中结构未受破损,被完整地 从椰叶纤维中提取出来,另一方面是其结晶度相对较高,使纤丝具有较高的模量和拉伸强度^[23]。成膜过程中纤丝的网状缠结形成连接点,拉伸时,虽然其牢牢地固定在一起,但是可以 滑移和避开对方,以消除张力和压力,从而提高了薄膜的韧性^[24]。

3 结语

文中采用化学处理结合机械法有效地去除了椰叶中的木质素和半纤维素,完整地提取了纳米纤维素,并达到了纳米尺寸,结晶度达到 53%,成功地研究利用了农业废弃物——椰子凋落叶。利用从椰叶中提取的纳米纤维素真空抽滤的薄膜表面平整、强度高(126.4 MPa)、模量高(3.3 GPa)、韧性好、透明度(88%)好,有望用于包装材料、太阳能电池的基底^[25]等领域。

参考文献:

- [1] 冯美利,李杰,王必尊. 我国椰子综合研究进展概述[J]. 中国热带农业,2007(5):30—31.
FENG Mei-li, LI Jie, WANG Bi-zhun. Advances in Research of Chinese Coconut[J]. China Tropical Agriculture, 2007(5): 30—31.
- [2] GUNN B F, BAUDOIN L, OLSEN K M. Independent Origins of Cultivated Coconut (*Cocos Nucifera* L.) in the Old World Tropics[J]. Plos One, 2011, 6(6):1—8.
- [3] 蔡东宏,韦开蕾. 我国椰子业现状发展前景和对策[J]. 世界热带农业信息,1999(4):8—10.
CAI Dong-hong, WEI Kai-lei. China's Development Present Situation and Countermeasures of Coconut Industry[J]. World Tropical Agriculture Information, 1999(4):8—10.
- [4] 陈利梅,李德茂. 椰果物质成分的综合分析与利用[J]. 热带农业科学,2002,22(6):50—53.
CHEN Li-mei, LI De-mao. Comprehensive Analysis and Utilization of Coconut[J]. Tropical Agricultural Science, 2002, 22(6):50—53.
- [5] 曾鹏,刘立云,孙程旭,等. 我国椰子副产物的利用现状及对策[J]. 江西农业学报,2011,23(8):42—44.
ZENG Peng, LIU Li-yun, SUN Cheng-xu, et al. Present Situation and Countermeasures of Coconut By-products Utilization in China[J]. Jiangxi Journal of Agricultural Sciences, 2011, 23(8):42—44.
- [6] 熊涓涓. 椰子纤维用作环保优良材料[J]. 世界热带农业信息,1994(1):6.
XIONG Juan-juan. Coconut Fiber Used as Environmental Excellent Material[J]. World Tropical Agriculture Information, 1994(1):6.
- [7] 程醇. 物美价廉,热带植物纤维为何渐行渐远[J]. 中国纤维检,2013,6(11):26—29.
CHENG Zui. High Quality and Inexpensive, Tropical Plant Fibers are Drifting Further and Further Away[J]. Chinese Fiber Inspection, 2013, 6(11):26—29.
- [8] 江梅. 椰子树产品的开发利用[J]. 世界农业,1995(6):26—28.
JIANG Mei. Development and Utilization of Coconut Products [J]. World Agriculture, 1995(6):26—28.
- [9] 黄循精. 国外椰子研究与开发[J]. 世界农业,1994(9):27.
HUANG Xun-jing. Research and Development of Coconut Abroad[J]. World Agriculture, 1994(9):27.
- [10] 蒋玲玲,陈小泉. 纤维素酶解天然棉纤维制备纳米纤维素

- 装,2003,23(2):97.
- HE Zhi-gui. Improvements of Sampling Machine for Edgewise Crush (adhesive) Resistance of Corrugated Fiberboard Boxes [J]. China Packing, 2003, 23(2):97.
- [14] 彭全,宋磊,肖同,等.瓦楞纸箱边压强度的不确定度分析[J].包装工程,2013,34(17):49—51.
- PENG Quan, SONG Lei, XIAO Tong, et al. Uncertainty Analysis of Edgewise Crushed Resistance of Corrugated Box [J]. Packaging Engineering. 2013, 34(17):49—51.
- [15] 高辉.高速钢刀具复合固体润滑涂层性能研究[D].唐山:河北联合大学,2013.
- GAO Hui. Research on Performance of Compositd Solid Lubricant Coating on HSS Tool[D]. Tangshan: Hebei United University, 2013.
- [16] 张士军.涂层刀具切削温度及其测试技术研究[D].济南:山东大学,2009.
- ZHANG Shi-jun. Prediction and Measurement of Cutting Temperature for Coated Tools[D]. Jinan: Shandong University, 2009.
-
- (上接第45页)
- 晶体及其表征[J].化学工程与装备,2008(10):1—8.
- JIANG Ling-ling, CHEN Xiao-quan. Preparation and Characterization of Nanocellulose Crystalline from Natural Cotton Fiber by Enzyme Solution[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2008(10):1—8.
- [11] 魏福祥,韩菊,刘宝友.仪器分析原理及技术[M].北京:中国石化出版社,2011.
- WEI Fu-xiang, HAN Ju, LIU Bao-you. The Principle and Technology of Instrument Analysis[M]. Beijing: Sinopec Press, 2011.
- [12] 陈文帅,于海鹏,刘一星,等.木质纤维素纳米纤丝制备及形态特征分析[J].高分子学报,2010(11):1320—1326.
- CHEN Wen-shuai, YU Hai-peng, LIU Yi-xing, et al. The Preparation and Morphology of Cellulose Nano Fibrils[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2010(11):1320—1326.
- [13] SAIN M, PANTHAPULAKKAL S. Bioprocess Preparation of Wheat Straw Fibers and Their Characterization[J]. Ind Crop Prod, 2006, 23(1):1—8.
- [14] AYSE A, MOHINI S. Isolation and Characterization of Nanofibers from Agricultural Residues—Wheat Straw and Soy Hulls [J]. Bioresource Technology, 2008(99):1664—1671.
- [15] YANO H. Comparison of the Characteristics of Cellulose Microfibril Aggregates of Wood, Rice Straw and Potato Tuber[J]. Cellulose, 2009, 16(6):1017—1023.
- [16] 李坚.木材波谱学[M].北京:科学出版社,2003.
- LI Jian. Wood Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [17] MAHESWARI C U, REDDY O, MUZENDA E, et al. Extraction and Characterization of Cellulose Microfibrils from Agricultural Residue—cocos Nuciferal[J]. Biomass and Bioenergy, 2012(46):555—563.
- [18] YANO H, SUGIYAMA J, NAKAGAITO A N, et al. Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers[J]. Advance Materials, 2005, 17(2):153—155.
- [19] NOGI M, HANDA K, NAKAGAITO A N, et al. Optically Transparent Bionanofiber Composites with Low Sensitivity to Refractive Index of the Polymer Matrix[J]. Applied Physics Letter, 2005, 87(24):1—3.
- [20] 李明珠,李大纲,邓巧云,等.纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备与研究[J].塑料工业,2012,40(7):17—20.
- LI Ming-zhu, LI Da-gang, DENG Qiao-yun, et al. Preparation and Study of Nano Cellulose/Poly Lactic Acid Composite Materials[J]. Plastics Industry, 2012, 40(7):17—20.
- [21] 刘志明,吴鹏,谢成,等.聚乙烯醇/纳米纤维素/聚乙烯醇的层层自组装及表征[J].材料工程,2013(1):45—51.
- LIU Zhi-ming, WU Peng, Xie Cheng, et al. Polyvinyl Alcohol/Nano Cellulose/Poly Layer by Layer Assembly and Characterization[J]. Materials Engineering, 2013(1):45—51.
- [22] 徐寅,王家俊,刘幸幸,等.纳米纤维素晶须/壳聚糖天然可降解复合膜的制备与性能[J].浙江理工大学学报,2011,28(6):841—845.
- XU Yin, WANG Jia-jun, LIU Xing-xing, et al. Preparation and Properties of Nano Cellulose Whiskers/Chitosan Natural Biodegradable Composite Films[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2011, 28(6):841—845.
- [23] 傅政.高分子材料强度及破坏行为[M].北京:化学工业出版社,2005.
- FU Zhen. The Strength and Failure Behavior of Polymer Material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [24] 邓瑜,白玮,何潇,等.透明纳米纤维纸的性能与制备方法[J].纤维素科学与技术,2010,18(3):77—82.
- DENG Yu, BAI Wei, HE Xiao, et al. Properties and Preparation of Transparent Nano Fiber Paper[J]. Cellulose Science and Technology, 2010, 18(3):77—82.
- [25] HU Liang-bing, ZHENG Guang-yuan, YAO Jie, et al. Transparent and Conductive Paper from Nanocellulose Fibers[J]. Energy & Environmental Science, 2013(6):513—518.