

利用废弃滤纸制备纳米纤维素/聚乙烯醇包装复合材料

王宝霞^{1,2}, 李大纲²

(1. 安徽农业大学, 合肥 230036; 2. 南京林业大学, 南京 210037)

摘要: **目的** 研究利用机械法处理废弃滤纸浆制备功能性包装复合材料的可行性。**方法** 采用研磨和高压均质的方法, 分别从未处理和乙酸预处理废弃滤纸浆中分离出2种不同尺寸的纤维素纳米纤丝(CNFs), 悬浮液抽滤成膜, 并采用浸渍法制备2种CNFs/PVA复合膜, 对其力学性能和透光率进行测试。**结果** 通过场发射扫描电镜(SEM)观察, 未处理滤纸浆的纤维素纤丝直径分布在300~500 nm之间, 乙酸预处理后纤丝直径明显减小, 主要分布在60~100 nm之间。乙酸预处理滤纸CNFs/PVA复合膜具有较好的力学性能和透明性, 其中拉伸强度高达90.45 MPa, 较PVA提高了201%, 透光率为81.3%, 较PVA降低10.3%。**结论** 对2种方法制备的CNFs/PVA复合材料性能比较表明, 经乙酸预处理后的滤纸CNFs膜性能明显提高, 其对PVA的增强效果更佳, 可以作为高强度、高透明包装材料使用。

关键词: 废弃滤纸纳米纤维素; 乙酸预处理; 聚乙烯醇; 拉伸强度; 透光率

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)01-0061-04

Preparation of Disused Filter Paper Cellulose Nanofibers-reinforced PVA Composites

WANG Bao-xia^{1,2}, LI Da-gang²

(1. Anhui Agriculture University, Hefei 230036, China; 2. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: To study the feasibility of preparing functional packaging composite from disused filter paper pulp by mechanical means. Mechanical methods including grinding and homogenization were used to separate 2 types of cellulose nanofibers (CNFs) in different sizes from the untreated and acetic acid-pretreated disused filter paper pulp. The water suspension of well-dispersed CNFs was filtered and then oven-dried to prepare films. Two types of CNFs-reinforced Polyvinyl Alcohol (PVA) composites were prepared by impregnation method, and their mechanical properties and transmittance were tested. The FE-SEM images showed that the diameter of CNFs from untreated pulp was distributed in the range of 300 ~ 500 nm, while that from acetic acid-pretreated pulp was significantly reduced to 80 ~ 100 nm. Compared with PVA sheet, the tensile strength (90.45 MPa) and the light transmittance (81.3%) of the acetic acid-pretreated CNFs/PVA composites were respectively raised by 201% and decreased by 10.3%. The result revealed that the addition of CNFs enhanced the mechanical properties of PVA, and that acetic acid-pretreated CNFs had better effects, which could be used as high-strength and highly transparent packaging materials.

KEY WORDS: disused filter paper CNFs; acetic acid pretreatment; PVA; tensile strength; light transmittance

纤维素是自然界中最丰富的可生物降解的天然高分子材料, 其特殊的晶体结构赋予其良好的力学性能^[1]。在如今资源快速消耗、环境问题日趋严重的形势下, 尤其在包装领域, 薄膜材料应用广泛。由于难降解的塑料薄膜对环境造成了很大的污染, 因此

开发纤维素形式的可再生包装膜材料具有重要的战略意义^[2-5]。

相较于微晶纤维素, 纤维素纳米纤丝(CNFs)韧性强、长径比高, 是一种在高速高压剪切力与冲击力作用下, 将植物纤维剥离、撕裂成直径为纳米级的微细

收稿日期: 2014-10-13

作者简介: 王宝霞(1982—), 女, 江苏盐城人, 在读博士, 安徽农业大学讲师, 主要研究方向为功能性包装材料。

纤维,其理论弹性模量和拉伸强度分别高达 150 GPa 和 10 GPa^[6],此外,其卓越的资源优势、良好的光学性能以及可生物降解、绿色环保特性逐渐受到人们的关注^[7-8]。高纯度纳米纤维素还具有良好的生物相容性,可以促进细胞生长,已成为纤维素科学领域的研究热点^[9]。定性滤纸是常用的纸质实验材料,纤维含量高,不可重复使用,废弃后造成了一定的资源浪费,从废弃滤纸中提取纤维素纳米纤丝,以其作为聚合物的增强材料具有一定的现实意义,而且具有废物利用、资源回收的合理性。聚乙烯醇(PVA)是一种多羟基水溶性化合物,具有良好的成膜性能和化学稳定性,是一种可降解高分子材料,但其力学性能和热稳定性不高,为扩大 PVA 的应用领域,将其与纳米纤丝共混制备高性能复合材料亦备受研究者关注^[10-12]。

文中利用机械方法从废弃滤纸浆中分离出高长径比的纤维素纳米纤丝,分析乙酸预处理对纤维素纳米纤丝形貌的影响,采用浸渍法制备 CNFs/PVA 复合膜材料,并对其力学性能和光学性能进行研究。

1 实验

1.1 材料与设备

实验材料:废弃定性滤纸,杭州沃华滤纸有限公司;聚乙烯醇(PVA),17-99(H),云南云维股份有限公司。

实验设备:集热式磁力加热搅拌器,DF-101S,金坛市医疗仪器厂;研磨机,MKCA6-2,日本 Masuko 公司;高压均质仪,EmulsiFlex-C3,加拿大 AVESTIN 公司;盛斯特无油真空泵,XO-1200,上海领德仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9070A,上海精宏实验设备有限公司;场发射扫描电镜,S-4800,日本 HITACHI 公司;万能力学试验机,SANS,深圳市新三思材料检测有限公司;紫外分光光度计,U-4100,日本 HITACHI 公司。

1.2 滤纸纳米纤维素悬浮液的制备

精确称取 5 g 滤纸 2 份,用蒸馏水浸泡 2 h 后去除表面杂质,搅拌机打碎后过滤,其中一份纸浆直接配成质量分数约为 1% 的未处理滤纸浆待机械处理,另一份加质量分数为 10% 的乙酸溶液 250 mL,在 80 °C 水浴中磁力搅拌 2 h,用蒸馏水洗涤后得到乙酸预处理滤纸浆。

预处理和未处理滤纸浆采用同种机械方法处理,即将研磨机和高压均质仪配合使用,分别研磨 5 次后再均质 5 次,制备得到 2 种纳米纤维素悬浮液。

1.3 CNFs/PVA 复合材料的制备

将质量分数为 0.1% 的纳米纤维素悬浮液用分散机高速分散,确保纤维素纳米纤丝均匀分散在水中,取 250 mL 悬浮液用真空过滤装置抽滤成膜,将滤膜置于 2 片玻璃板间加压干燥 48 h(温度为 60 °C),完全干燥后取出备用。称取 14 g PVA 和 200 mL 去离子水倒入烧杯,并水浴(温度为 80~90 °C)搅拌,待聚乙烯醇完全溶解后静置冷却脱去气泡,取 50 mL 用流延法制备 PVA 膜,再将 CNFs 膜浸渍在剩余 PVA 溶液中,室温保持 12 h 后取出,真空干燥 12 h(温度为 55 °C),得到 CNFs/PVA 复合材料,CNFs 质量分数分别为 72% 和 75%。

1.4 性能分析与测试

SEM 分析:纳米纤维素悬浮液在温度为 -40 °C 的条件下冷冻干燥 2~3 d,使用场发射观察纳米纤维素的尺寸分布,样品在观察前用 SCD-005 喷金仪器喷金 30~60 s,喷金电流为 10 mA,扫描电压为 3 kV。

力学性能测试:取大小为 40 mm × 5 mm 的样品,利用力学试验机测量纳米纤维素膜的力学强度,测力传感器为 100 N,速度为 1 mm/min,每个样品测量 5 次,以平均值为准。

透光性能分析:取大小为 50 mm × 20 mm 的样品,在紫外分光光度计中测定纤维素膜的光透过率,波长设置为 200~1000 nm,测定温度为 25 °C,灵敏度为 100%,取可见光的中间波长(600 nm)处数值作为测量值。

2 结果与讨论

2.1 纤维素纳米纤丝形态分析

定性滤纸在制造过程中已经过盐酸和氢氟酸处理,纸纤维中基本不含木质素和半纤维素,因此制备滤纸纳米纤维素仅机械分散即可。机械处理后的纤维素纳米纤丝的 SEM 照片见图 1,经研磨、均质处理从滤纸浆中分离出较细的纤维素纳米纤丝。由于纤丝表面含有大量的羟基,分子间氢键作用使冷冻干燥后的纤丝相互交织聚集成网状结构。

图 1a 中的纤维素纤丝直径主要分布在 300~500

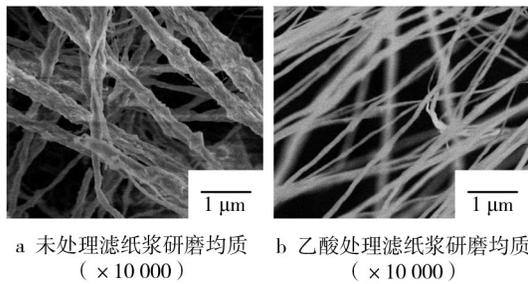


图1 纤维素纳米纤丝的SEM照片
Fig.1 FE-SEM images of the CNFs

nm之间,且粗细不均,单根纤维不够光滑,表明未经化学处理的滤纸浆纤维在机械处理时不易解纤,即使进行均质处理仍无法使其充分开纤,还存在较多的纤维素聚集体。这是由于滤纸是由纸浆脱木素、半纤维素再烘干制备而成,在干燥过程中,纤维素分子束间以稳定氢键结合,不易打开^[13]。

经乙酸预处理的滤纸纤维素纳米纤丝的直径分布见图1b,纤丝直径明显减小,大多数分布在60~100 nm之间,具有相对较精细均匀和长径比高的纤维素纤丝。这是因为纤维素由结晶区和无定形区组成,置于乙酸加热润胀过程中,乙酸进入无定形区使其产生空隙^[14],致使滤纸纤维素分子间氢键减弱,同时增强了纤维素表面的可及度,使得纤维素聚集体在研磨均质处理时可以快速打开,将纤维素纳米纤丝剥离出来。与张然然等研究的牛皮纸纤维素直径相比仍稍粗,说明和普通纸张相比,定性滤纸比较难解纤^[15]。

2.2 纳米纤维复合膜的力学性能分析

滤纸和纳米纤维素膜的应力-应变曲线见图2,由图2可知,PVA与滤纸CNFs复合后材料的力学性能有很大提高,且相较于未经化学处理的滤纸,经乙酸预处理后的滤纸CNFs对PVA的增强效果亦更加显著。

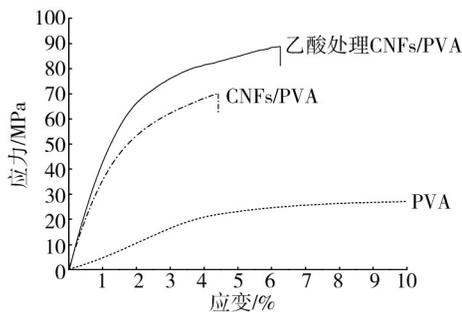


图2 PVA、滤纸CNFs/PVA复合材料的应力-应变曲线
Fig.2 Typical stress-strain curves of PVA and FP CNFs/PVA composites

滤纸CNFs膜浸渍前后的弹性模量和拉伸强度见

表1,纯CNFs膜具有很好的力学性能,尤其是经乙酸预处理后的再生膜弹性模量和拉伸强度分别高达6.95 GPa和137 MPa。纯PVA膜的弹性模量仅为0.6 GPa,未化学处理滤纸CNFs增强后达4.05 GPa,提高了近6倍,而乙酸处理CNFs/PVA复合材料的弹性模量为4.95 GPa,仅增加了1.5倍。

表1 PVA,CNFs膜以及CNFs/PVA复合材料的力学性能
Tab.1 Mechanical properties of PVA and CNFs films as well as CNFs/PVA composites

样品	弹性模量/GPa	拉伸强度/MPa
纯PVA膜	0.6	30.04
CNFs膜	5.2	84.2
乙酸预处理CNFs膜	6.95	137
CNFs/PVA	4.05	69.33
乙酸预处理CNFs/PVA	4.95	90.45

相较纯PVA膜复合材料的拉伸强度有明显增加,未处理CNFs/PVA复合材料的拉伸强度提高了131%,乙酸处理后的CNFs/PVA复合材料的强度高达90.45 MPa,是纯PVA膜的3倍,表明复合材料的力学性能和滤纸浆的解纤度直接相关,解纤程度越高,纤丝越细,成膜后纤丝束间的内聚力越强,材料的力学性能亦越好。

2.3 纳米纤维复合膜的透光性分析

作为一种高性能包装材料,光学透明性的增加可进一步拓展其应用领域。纯PVA膜和CNFs/PVA复合膜的透光性曲线见图3,以纯PVA膜在600 nm处的透光率进行对比,可以得到纯机械处理和乙酸预处理后再机械处理对纳米纤维素膜及其复合材料透光率的影响。

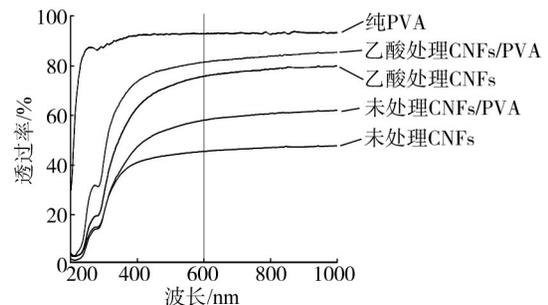


图3 纯PVA膜和滤纸CNFs/PVA复合膜的透光性
Fig.3 Regular light transmittance of PVA and FP CNFs/PVA sheets

由图3可知,纯PVA膜的透光率为91.6%,透明性很高,与CNFs膜复合后透光率有一定下降。乙酸预处理CNFs/PVA复合材料的透光率在600~1000 nm范围内,其透光率基本都在80%以上,600 nm处为

81.3%,比该法制备的CNFs膜提高了7%。材料的高透明性一方面是由于纤维素纳米纤丝直径较小,另一方面可能是由于浸渍后复合材料界面的光子散射现象得以抑制,可见PVA对纤维素膜的透光率有一定的改善。与纯PVA膜的透光率相比,下降了10.3%,说明CNFs膜浸渍PVA后复合材料中的CNFs阻挡了光线的透过,当波长低于400 nm时复合材料透光性急剧下降,300 nm处的透光率不足35%,说明对波长较低的紫外线有较强的阻隔作用。

未化学处理滤纸CNFs/PVA复合材料的透光率曲线表明,整个波长范围内材料的透光率都很低,虽比该法制备的CNFs膜有显著提高,但600 nm处只有58.4%,比乙酸处理CNFs/PVA的透光率低28%,说明复合材料的透光性能和滤纸浆的解纤程度有关,未化学处理滤纸纤维素纳米纤丝直径大,因此材料的透光率低,对PVA膜透光率的影响大。

3 结语

滤纸浆经纯机械处理后纤维素纳米纤丝直径主要分布在300~500 nm,而经乙酸预处理再机械处理后其直径明显减小,分布范围为60~100 nm,且分散相对较均匀,长径比高,其相互交织成网状微细结构能有效提高包装材料的力学性能。PVA与CNFs复合后,力学性能显著提高,经乙酸预处理后滤纸CNFs的增强效果显著优于未化学处理滤纸CNFs,复合材料的弹性模量和拉伸强度分别高达6.95 GPa和137 MPa,这种优异的力学性能是一般薄膜无法比拟的,可作为高强度纤维增强包装复合膜材料使用。CNFs膜浸渍PVA后复合材料透光率有一定提高,尤其是乙酸预处理滤纸CNFs/PVA复合材料的透光率达81.3%,作为包装材料使用具较好的展示作用。

参考文献:

- [1] GEORGE J, SREEKALA M S, THOMOS S. A Review on Interface Motion and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites[J]. *Polymer Engine and Science*, 2001, 41(9): 1471—1485.
- [2] ASHBY M F, JONES D R H. *Engineering Materials: an Introduction to Their Properties and Applications*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1989.
- [3] EICHHORN S J, BAILLIE C A. Current International Research into Cellulosic Fibers and Composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(9): 2107—2131.
- [4] ISTVAN S, DAVID P. Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposite Materials: a Review[J]. *Cellulose*, 2010, 17: 459—494.
- [5] 李新华, 索晓红. 纤维素纤维发泡缓冲包装材料概述[J]. *包装工程*, 2007, 28(4): 182—184.
LI Xin-hua, SUO Xiao-hong. Summarization on the Buffering and Packaging Material of Fiber by Foaming[J]. *Packaging Engineering*, 2007, 28(4): 182—184.
- [6] NAKAGAITO A N, YANO H. Novel High-strength Biocomposites Based on Microfibrillated Cellulose Having Nano-order-unit Web-like Network Structure[J]. *Applied Physics A*, 2005, 80: 155—159.
- [7] 卿彦, 蔡智勇, 吴义强. 纤维素纳米纤丝研究进展[J]. *林业科学*, 2012(7): 145—152.
QING Yan, CAI Zhi-yong, WU Yi-qiang. Study Progress on Cellulose Nanofibril[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2012(7): 145—152.
- [8] LIU H, LIU D, YAO F, et al. Fabrication and Properties of Transparent Polymethy Imethacrylate/Cellulose Nanocrystals Composites[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5685—5692.
- [9] HOND N S. Cellulose and Its Derivatives: Structures, Reactions, and Medical Uses. In: *Polysaccharides in Medicinal Applications*[J]. Marcel Dekker, 1996(4): 87—105.
- [10] CHAKRABORTY A, SAIN M, KORTSCHOT M. Reinforcing Potential of Wood Pulp-derived Microfibers in a PVA Matrix[J]. *Holzforchung*, 2006, 60(1): 53—58.
- [11] CHENG Q, WANG S, RIALS T G. Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposites Reinforced with Cellulose Fibrils Isolated by High Intensity Ultrasonication[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(2): 218—224.
- [12] QUA E H, HORNSBY P R, SHARMA H S S, et al. Preparation and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposites Made from Cellulose Nanofibers[J]. *Journal Applied Polymer Science*, 2009, 113: 2238—2247.
- [13] KENTARO A, SHINICHIRO I, HIROYUKI Y. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(10): 3276—3278.
- [14] 吴鹏, 刘志明, 赵煦, 等. 芦苇浆纳米纤维素的制备及其尺寸均一性制备方法初探[J]. *生物质化学工程*, 2012, 46(5): 12—16.
WU Peng, LIU Zhi-ming, ZHAO Xu, et al. Preliminary Study on Preparation and Preparation Methods of Size Uniformity of Reed Pulp Nanocrystalline Cellulose[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2012, 46(5): 12—16.
- [15] 张然然, 李大纲, 王海莹. 利用废弃牛皮纸和瓦楞纸制备纤维增强包装材料[J]. *包装工程*, 2013, 34(3): 8—11.
ZHANG Ran-ran, LI Da-gang, WANG Hai-ying. Preparation of Nanofiber Reinforced Packaging Material Using Waste Kraft Paper and Curragated Paper[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(3): 8—11.