

包装材料

## 基于废弃包装纸的纳米纤维素制备及其对淀粉胶黏剂性能的影响

魏洁, 母军, 杨明生, 刘桂芬, 张琳芳  
(北京林业大学, 北京 100083)

**摘要:**目的 探索纸包装废弃物的高附加值利用途径。方法 以废瓦楞纸箱、办公废纸和废包装纸板作为原料,采用硫酸法降解制备纳米纤维素;利用所制备的纳米纤维素作为添加剂,加入过氧化氢氧化淀粉胶黏剂中,研究了不同原料、不同添加量的纳米纤维素对淀粉胶黏剂性能的影响。结果 纳米纤维素的添加改良了氧化淀粉胶黏剂,当纳米纤维素的添加量为1%时,可以使氧化淀粉胶黏剂获得最优良的性能,此时黏度、干燥速度以及粘接强度均达到最大值,黏度为0.217 Pa·s,4 h时的失水率为43.43%,最大粘接强度为1.243 MPa,3种性能分别提升了5.8%,6.78%,17.26%。结论 得到了不同原料制备的纳米纤维素对氧化淀粉胶黏剂性能的影响结果,为废弃纸包装的循环再利用找到了一种方法。

**关键词:** 废弃包装纸; 纳米纤维素; 淀粉胶黏剂

中图分类号: TB484.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)01-0111-04

## Preparation of Nano-cellulose from Waste Packaging Paper and Its Impact on Starch Adhesive

WEI Jie, MU Jun, YANG Ming-sheng, LIU Gui-fen, ZHANG Lin-fang  
(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT:** The aim of this study was to explore the high value-added utilization way of wasting paper. The waste corrugated carton, waste office paper and waste packaging cardboard were used as materials to make nano-cellulose with the sulfuric acid method. The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidized starch adhesives were prepared and modified by adding different amounts of nano-cellulose. The effects of material type and addition amount of nano-cellulose on the adhesive properties of oxidized starch were studied. The addition of nano-cellulose improved the properties of the oxidized starch adhesive. The best performance of the oxidized starch adhesives was obtained when the nano-cellulose content was 1%. Under the above condition, the viscosity, the drying speed and the bonding strength all reached their maximum values. The viscosity of the oxidized starch adhesive was 0.217 Pa·s, the water loss rate at 4 h was 43.43% and the maximum bonding strength was 1.243 MPa. Compared with the oxidized starch adhesives without nano-cellulose addition, these properties were improved by 5.8%, 6.78% and 17.26%, respectively. In conclusion, the effects of nano-cellulose prepared with different materials on the properties of the oxidized starch adhesives were obtained, and a method was found for the recycling of waste packaging paper.

**KEY WORDS:** waste packaging paper; nano-cellulose; starch adhesives

纸包装材料作为一种最有潜力的绿色包装材料,近年来发展很快。为了适应现代包装的要求,正逐步

收稿日期: 2015-06-10

基金项目: 北京林业大学市级大学生科研训练项目(S201410022049)

作者简介: 魏洁(1993—),女,陕西宝鸡人,北京林业大学本科生,主攻包装材料。

通讯作者: 母军(1970—),女,博士,北京林业大学副教授,主要研究方向为木质生物质材料。

向高性能、多功能、多用途等方向发展,并以其可降解、易回收等优点,广泛应用于各个领域;从生命周期的角度来说,纸包装并非是完全的“绿色包装”<sup>[1]</sup>,因此,纸包装材料的发展趋势,是寻找新的方法来实现纸包装的良好再利用。

纤维素是自然界蕴藏最丰富的天然高分子材料,广泛存在于树木、棉麻等植物及部分动物等生命体之中。纤维素通过物理、化学、生物或多种手段共同作用,制备得到的纳米纤维素,作为增强剂受到了广泛认可,具备高强度和高弹性模量,且对环境有益,被视为下一代新型绿色材料。纳米纤维素由于其比表面积大、长径比高、机械强度高,因而有较高的抗张强度,在复合材料增强作用方面具有良好的应用前景,是一种性能优异的填充材料;纳米纤维素还具有乳化和增稠的作用,以及流变性和高分散性,在生物技术领域、医学领域、造纸工业、食品工业、净化与传导以及纳米新材料等方面,有着诸多应用<sup>[2-3]</sup>。包装纸的原料大多为木材,含有大量的纤维素,为纳米纤维素的制备提供了优良条件,制备出的纳米纤维素可用于改良包装纸箱行业常用的粘接剂——氧化淀粉胶黏剂,因为纳米纤维素优良的性能可以让淀粉胶黏剂的性能大幅提升,改进的胶黏剂能再次利用于纸包装行业,从而实现纸包装的循环再利用。

本实验采用酸解法<sup>[4]</sup>制备纳米纤维素,通过超声震荡分散方法制得改良的氧化淀粉胶黏剂,用胶黏剂的黏度、干燥速度和粘接强度等指标来评价纳米纤维素对胶黏剂性能的影响,以期找到最合适的原料和质量分数,为今后纸包装回收利用提供技术支持。

## 1 实验

### 1.1 材料和仪器

材料:马铃薯淀粉,北京奥博星生物技术有限责任公司,水分含量 $\leq 20\%$ ;氢氧化钠、四硼酸钠、硫酸(含量 $\geq 95.0\% \sim 98.0\%$ )、质量分数30%的过氧化氢( $H_2O_2$ ),北京化工厂,分析纯;七水合硫酸亚铁、磷酸三丁酯,西陇化工股份有限公司,分析纯;废瓦楞纸箱、废包装纸板和办公废纸,分类回收。

仪器:DHG-9075A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;DZKW-D-4型电热恒温水浴锅,北京市永光明医疗仪器厂;JJ-1.100W型JJ-1精密增力电动搅拌器,北京市永光明医疗仪器厂;JA2003N型上皿电子秤,上海精密科学仪器有限公司;

SIGMA3-15型通用台式高速离心机,德国IGMA公司;SNB-1型旋转黏度计,上海方瑞仪器有限公司;KQ-500DE型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;XLW(L)-PC型智能电子拉力机,济南兰光机电技术有限公司。

### 1.2 纳米纤维素制备

采用酸解法制备纳米纤维素。取适量清洁后的废弃包装纸,浓硫酸和废弃包装纸按质量比为25:1进行混合,其中浓硫酸质量分数为60%,40℃下搅拌水解4h。水解过程中控制水解反应的温度,最高温不能超过60℃。将水解完成的纤维素加去离子水稀释中和重复洗涤至溶液为弱酸性,进行离心分离,设置转速为5500 r/min,离心分离6 min,待出现不分层的浑浊悬浮液,即得到纳米纤维素悬浮液。倒出上层纳米纤维素溶液后,继续向其中加入去离子水,再离心分离3次<sup>[5-7]</sup>。将用废弃瓦楞纸板制得的纳米纤维素用A-NCC表示,废弃办公用纸制得的纳米纤维素用B-NCC表示,废弃包装纸盒制得的纳米纤维素用C-NCC表示,经测定,A-NCC的得率是44.0%,B-NCC的得率是43.4%,C-NCC的得率是44.8%。

### 1.3 淀粉胶黏剂制备及改性

用双氧水制备氧化淀粉胶黏剂,其配方为:马铃薯淀粉(工业级)40 g,  $FeSO_4(0.4\%)$  适量、 $H_2O_2(30\%)(CP)$  10 mL,  $NaOH(10\%)(CP)$  10 mL,  $Na_2S_2O_3(2\%)(AR)$  少量、磷酸三丁酯少量、硼砂(2%)(AR) 2 mL<sup>[8-10]</sup>。将一定量的马铃薯淀粉和适量去离子水配制成淀粉乳(40%),磁力搅拌10 min后加入适量 $FeSO_4$ ,用 $NaOH$ 调节至 $pH=9$ ,再加入 $H_2O_2(30\%)(CP)$  10 mL搅拌1.5 h。最后用适量 $Na_2S_2O_3$ 终止反应并缓慢加入 $NaOH(10\%)(CP)$  10 mL进行糊化反应1 h后,在不断搅拌的情况下加入硼砂(2%)溶液,搅拌10 min即得成品。

将由不同原料制备的纳米纤维素,分别按马铃薯淀粉质量的0.5%,1.0%,1.5%的比例加入到氧化淀粉胶黏剂中,超声震荡30 min后取出,制备完成<sup>[11]</sup>。

### 1.4 淀粉胶黏剂的表征

#### 1.4.1 黏度测定

使用SN B-1数字式黏度计在SP1,30 V/min条件下测定黏度。

#### 1.4.2 干燥速度测定

取10 cm<sup>2</sup>的B楞瓦楞纸板2块,均匀涂上淀粉胶黏剂,与另一块大小相同的瓦楞纸板粘合,称取湿重,

每隔1 h称量一次,通过失水率的变化验证纳米纤维素的添加对胶黏剂干燥速度的影响<sup>[12-14]</sup>。

### 1.4.3 粘结强度测定

将B楞瓦楞纸板裁切成95 mm × 12.5 mm的板条,按粘接面积为25 mm × 12.5 mm进行粘接,用1 kg的重锤加压保持10 min后,在万能力学测试机上进行抗拉强度测试。

## 2 结果分析

### 2.1 纳米纤维素对淀粉胶黏度的影响

黏度是评价淀粉胶黏剂的一个重要指标,直接影响到纸板的粘接质量。黏度过大时胶粘剂的流动性差,有碍于胶粘剂对被粘物表面的接触浸润,渗透能力差,使胶与被粘物之间的作用力下降,影响粘接强度,同时导致纸板上胶量不均匀。而黏度太小时胶粘剂很容易渗透到纸纤维中,使纸纤维表面上的胶量减小,同时使纸板干燥困难<sup>[11]</sup>。添加纳米纤维素的淀粉胶黏剂的性能见表1,从表1可看出,过氧化氢制备的氧化淀粉胶黏剂的黏度为0.194 Pa·s,与杨松<sup>[10]</sup>在马铃薯氧化淀粉胶粘剂制备研究结果相近,而在氧化淀粉胶黏剂基础上添加一定量的纳米纤维素,胶黏剂的黏度呈现一定程度的提升。当纳米纤维素的质量分数小于0.5%时,黏度有一定的增加,但是提升的幅度并不是很大,当纳米纤维素的质量分数在0.5%和1.0%之间,增加幅度陡增,但大于1.0%时,黏度不再发生变化,说明纳米纤维素最适合的质量分数为1.0%。出现上述现象是因为质量分数小于1.0%时纳米纤维素可进入淀粉分子,并且淀粉分子的孔隙并未被完全填充;当质量分数为1.0%时,所有孔隙均被填充和结合,使得胶黏剂的黏度达到最大。当纳米纤维素质量分数为1.0%时,黏度的最大值为0.217 Pa·s,相对于未添加纳米纤维素的胶黏剂提升了5.8%。

将黏度的数值变化绘制趋势图见图1。从图1中可以清楚地看到,不论何种废弃包装纸制备的纳米纤维素,对于淀粉胶黏剂黏度的影响趋势是相同的,说明随着纳米纤维素的添加,黏度呈现先上升再保持不变的趋势;不同的原料制备的纳米纤维素对黏度的影响差异性不大,可以不考虑纸种类的不同带来的影响。

### 2.2 纳米纤维素对干燥速度的影响

记录4 h内纸板质量的变化,从而得到不同质量

表1 纳米纤维素质量分数对胶黏剂性能的影响

Tab.1 Influence of different nano-cellulose adding amount on adhesive properties

胶黏剂类型	黏度/(Pa·s)	4 h时失水率/%	粘接强度/MPa
氧化淀粉胶黏剂	0.205	36.65	1.060
A-NCC(0.5%)	0.206	37.63	1.065
B-NCC(0.5%)	0.207	23.00	1.062
C-NCC(0.5%)	0.209	20.57	1.088
A-NCC(1.0%)	0.214	43.43	1.170
B-NCC(1.0%)	0.216	39.91	1.153
C-NCC(1.0%)	0.217	38.19	1.243
A-NCC(1.5%)	0.214	38.56	1.103
B-NCC(1.5%)	0.216	29.32	1.098
C-NCC(1.5%)	0.217	23.99	1.176

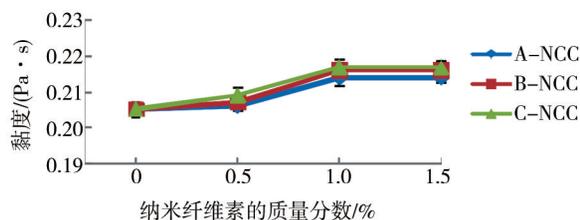


图1 不同质量分数的纳米纤维素对胶黏剂黏度的影响

Fig.1 Influence of different nano-cellulose adding amount on adhesive viscosity

分数的纳米纤维素对干燥速度的影响,见图2。从图2中可以看出,从未添纳米纤维素到纳米纤维素的质量分数为1%时,每小时的失水率是增加的,也就是胶黏剂的干燥速度变快;但是当质量分数增加至1.5%时,干燥速度反而没有质量分数为1%时快,这是因为颗粒粒径小的纳米纤维素填充并结合了更多的淀粉分子,所以在失水过程中水分子难以从中分离出来,反而减缓了干燥速度。在纳米纤维素的质量分数为0.5%和1.5%时,并不是所有质量分数了纳米纤维素的胶黏剂的失水率都好于未添加时的失水率,而在质量分数为1%时,在4 h时的失水率均好于未添加时,证明质量分数为1%是较为合适的,可以使得氧化淀粉胶黏剂的失水率有大幅的提升,4 h获得的失水率的最大值为43.43%,干燥速度提高了6.78%。

从图2b可以看出,纳米纤维素质量分数为1.0%时,所有添加纳米纤维素的胶黏剂的干燥速度均好于未添加的胶黏剂,并且在4 h时失水率差别不大,可以表明不同原料制备的纳米纤维素对干燥速率的影响是一致的,所以在今后的利用中不需要考虑原料带来的差异性,可以为废纸回收带来便利。同时从图3中

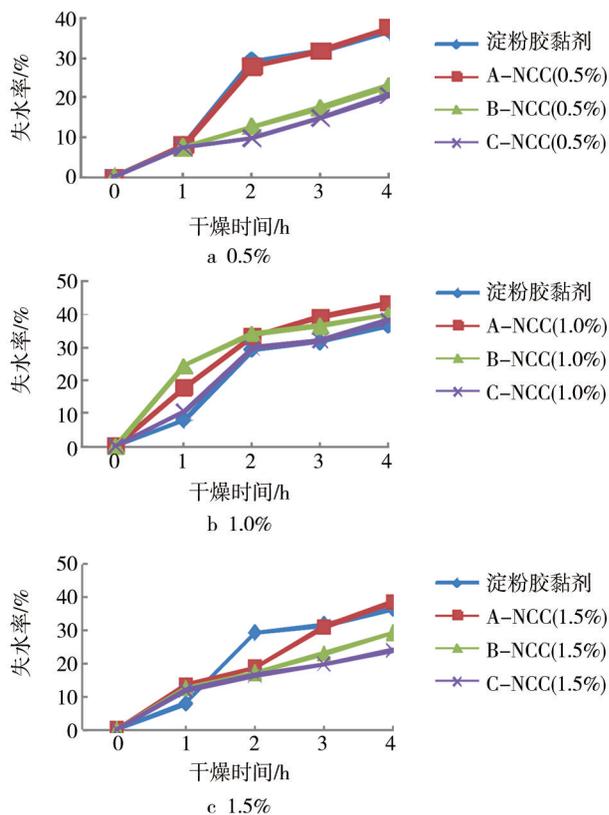


图2 纳米纤维素质量分数对失水率影响

Fig.2 Effect of nano-cellulose content on adhesive water loss rate

也可以看出,在1~2 h时失水速度出现一个陡坡,说明此时干燥速度较快,今后加工中可利用此种快干特性来合理利用胶黏剂。

### 2.3 纳米纤维素对粘接强度的影响

当改性之后的淀粉胶黏剂作用于瓦楞纸板时,由于纳米纤维素的颗粒粒径小,特殊的表面结构具有很强的亲和力,可以填充并结合在淀粉分子未能作用的孔隙中,即增加了胶黏剂与纸板的接触面积,从而增强了胶黏剂的粘接强度<sup>[15]</sup>。当纳米纤维素的质量分数小于1%时,可能未能填满所有孔隙,胶黏剂的粘接强度达不到最大值;当质量分数大于1%时,过多的颗粒可能会局部聚集在一起,加大了孔隙进入的难度,则粘接强度也不能达到最大值;当纳米纤维素质量分数为1%时,孔隙被很好地填充,粘接强度达到最大值。最大的粘接强度为1.243 MPa,比为未添加时提高了17.26%。

将不同原料制备的纳米纤维素按不同比例添加到淀粉胶黏剂中,对粘接强度的影响见图3。由图3可以看出,虽然原料不同,但是对于胶黏剂粘接强度的影响趋势是相同的,并且差别不是很大,表明原料不同带来的胶黏剂的性能变化差异不大,代表今后在利

用这3种废弃纸包装时,不需要进行细致的分类即可重复利用,为今后的使用带来了便利。

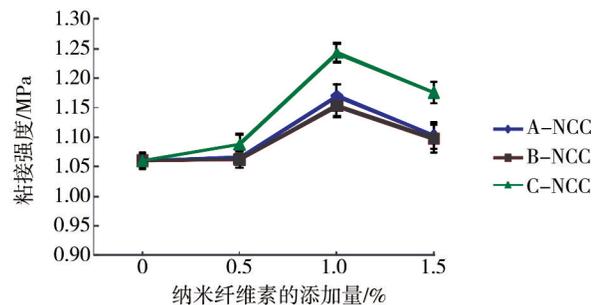


图3 不同添加量的纳米纤维素对胶黏剂粘接强度的影响

Fig.3 Influence of different nano-cellulose adding amount on adhesive bonding strength

## 3 结语

利用废弃包装纸作为原料,用酸解法制成纳米纤维素后,对氧化淀粉胶黏剂进行改良,再将改良后的淀粉胶黏剂用于包装用纸中,实现了纸包装的循环再利用,对于环境的改善有一定的积极意义,同时为纸包装的再利用创造了新的思路。

通过实验和分析,可以得到以下结论:纳米纤维素的添加改善了氧化淀粉胶黏剂的性能,通过超声波震荡将纳米纤维素分散至淀粉分子中,可以提高胶黏剂的黏度、干燥速度和粘接强度,通过实验可以得到,纳米纤维素最佳的质量分数为1%,可获得最大的黏度和粘接强度及较快的干燥速度,此时氧化淀粉胶黏剂的黏度为 $0.217 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,4 h时的最大失水率为43.43%,最大粘接强度为1.243 MPa,相较于未添加纳米纤维素的胶黏剂,3种性能分别提升了5.8%,6.78%,17.26%。同时实验还证明了不同废弃包装纸原料制备的纳米纤维素对胶黏剂性能改善效果相似,今后在胶黏剂改性应用中不需要进行细致的分类,即可达到废弃纸包装再利用的目的。

### 参考文献:

- [1] 周炳炎,李丽,鞠红岩,等.我国纸包装废物产生特性和回收状况研究[J].再生资源与循环经济,2010,3(4):32—35.  
ZHOU Bing-yan, LI Li, JU Hong-yan. The Characteristics of China's Paper Waste and Recycling Research Condition[J]. Recycling, 2010, 3(4): 32—35.
- [2] JUAN I MORA N, VERA A, ALVAREZ, VIVIANA P CYRAS, et al. Extraction of Cellulose and Preparation of Nanocellulose from Sisal Fibers[J]. Cellulose, 2008(15): 149—159.

(下转第129页)

- Bag-making Equipment Control System and Interface Based on PLC and Touch Screen Technique[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(5): 50—53.
- [10] 蔡旭明. 基于全自动包装机 PLC 的优化设计[J]. 机电工程技术, 2012, 41(7): 31—34.  
CAI Xu-ming. Optimization Design of the Full Automatic Packaging Machine Based on PLC[J]. Mechanical & Electrical Engineering Technology, 2012, 41(7): 31—34.
- [11] SIMATIC S7 S7-1200 可编程控制器系统手册[Z]. SIMATIC S7 S7-1200 Programmable Controller System[Z].
- [12] 廖常初. S7-1200PLC 编程及应用[M]. 北京:机械工业出版社, 2010.  
LIAO Chang-chu. S7-1200PLC Programming and Application [M]. Beijing: China Machine Press, 2010.
- [13] 王仁祥, 王小曼. 西门子 S7-1200PLC 编程方法与工程应用 [M]. 北京:中国电力出版社, 2011.  
WANG Ren-xiang, WANG Xiao-man. Siemens S7-1200 Programming Method and the application[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2011.
- [14] 李伟, 王友权, 董继先, 等. 自调整 PID 控制在卷取张力中的设计与仿真[J]. 包装工程, 2014, 35(11): 67—70.  
LI Wei, WANG You-quan, DONG Ji-xian, et al. Design and Simulation of Self-adaptive PID Control System in Tension Control[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(11): 67—70.
- [15] 苏绍兴, 黄金梭. 模糊 PID 控制在复合纸板分切机速度控制中的应用[J]. 包装工程, 2014, 35(9): 80—84.  
SU Shao-xing, HUANG Jin-suo. Application of Fuzzy-PID Control in Crosscut Feeding Speed Control of the Composite Paperboard[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(9): 80—84.

(上接第 114 页)

- [3] LEE S Y, MOHAN D J, KANG I A, et al. Nanocellulose Reinforced PVA Composite Films: Effects of Acid Treatment and Filler Loading[J]. Fibers and Polymers, 2009, 10(1): 77—82.
- [4] 高蓓蓓. 纳米纤维素的概述[J]. 价值工程, 2012, 30(34): 272—273.  
GAO Bei-bei. An Overview of Nano-cellulose[J]. Value Engineering, 2012, 30(34): 272—273.
- [5] 叶代勇. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展, 2007, 19(10): 1568—1575.  
YE Dai-yong. The Preparation of Nano-cellulose[J]. Chemical Progress, 2007, 19(10): 1568—1575.
- [6] 董凤霞, 刘文, 刘红峰. 纳米纤维素的制备及应用[J]. 中国造纸, 2012(6): 68—73.  
DONG Feng-xia, LIU Wen, LIU Hong-feng. The Preparation and Application of Nano-cellulose[J]. Chinese Pulp and Paper, 2012(6): 68—73.
- [7] 胡云, 刘金刚, 王比松, 等. 纳米纤维素的制备及研究项目概述[C]// 生物精炼技术研讨会论文集, 第十四届中国科协年会第十分会场, 2012: 85—90.  
HU Yun, LIU Jin-gang, WANG Bi-song, et al. The Preparation of Nanometer Fiber Overview and Research Projects[C]// Biological Refining Technology Symposium Proceedings, The 14th Annual Meeting of China Association for Science and Technology, 2012: 85—90.
- [8] 储小红, 张伟波, 吕建平. 氧化-接枝双重改性淀粉胶黏剂的制备与性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2012, 21(4): 970—973.  
CHU Xiao-hong, ZHANG Wei-bo, LYU Jian-ping. Study on Preparation and Properties of A Starch Adhesive Modified by Oxidation and Graft[J]. China Adhesive, 2012, 21(4): 970—973.
- [9] 牛磊, 黄英, 吴燕飞. 淀粉胶黏剂的改性研究[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(1): 76—81.  
NIU Lei, HUANG Ying, WU Yan-fei. Modification Research of Starch Adhesive[J]. Development and Application of Materials, 2011, 26(1): 76—81.
- [10] 杨松. 马铃薯氧化淀粉胶黏剂制备研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(14): 8607—8608.  
YANG Song. Preparation of Oxidized Potato Starch Adhesive [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(14): 8607—8608.
- [11] 鲁昕, 刘玲艳. 微晶纤维素改性大豆蛋白胶黏剂的黏结性能及热压工艺的研究[J]. 包装工程, 2011, 32(21): 54—57.  
LU Ting, LIU Ling-yan. Microcrystalline Cellulose Modified Soy Protein Gel Drilling Agent of Drilling Performance and Hot-pressing Process of the Research[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(21): 54—57.
- [12] TANG Hua-li. Effect of Nano-SiO<sub>2</sub> on the Performance of Starch/polyvinyl Alcohol Blend Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72: 521—526.
- [13] 张利彭. 纳米纤维素改性豆胶的特性及其制板工艺研究 [D]. 南京:南京林业大学, 2013.  
ZHANG Li-peng. The Characteristics of Nano-cellulose Modified Bean Gum and Plate-making Technology Research[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2013.
- [14] HUANG W, SUN X. Adhesive Properties of Soy Proteins Modified by Sodium Codicyl Sulfate and Sodium Dodecyl Benzene Suffocate[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77(7): 705—708.
- [15] AHMADI M, MADADLOU A, SABOURI A A. Isolation of Micro- and Nano-crystalline Cellulose Particles and Fabrication of Crystalline Particles-loaded Whey Protein Cold-set Gel[J]. Food Chemistry, 2015, 174: 97—103.