

纳米纤维素/聚乳酸复合包装薄膜的制备及表征

尹兴^{1,2}, 孙诚^{1,2}, 李悦^{1,2}, 刘山²

(1.天津科技大学, 天津 300457; 2.天津职业大学, 天津 300410)

摘要: **目的** 添加适量的纳米纤维素改善聚乳酸的脆性, 以适应产品的包装。**方法** 将聚乳酸(PLA)与纳米纤维素(CNFs)共混制备复合包装材料, 测试该复合材料的力学性能、透光率、红外谱图, 并用扫描电子显微镜(SEM)观察了复合包装材料的表面形貌。**结果** 纳米纤维素添加到聚乳酸中增加了其力学性能, 当纳米纤维素质量分数为 2% 时, 拉伸强度和冲击强度都达到最大; 随着添加 CNFs 比例的增大, CNFs/PLA 复合薄膜材料的透光率随之降低, 雾度随之升高, 但是该薄膜作为包装材料对商品的可视性影响不大。**结论** 纳米纤维素(CNFs)是具有一定长径比的纳米级线状材料, 对材料的拉伸强度具有增强作用。

关键词: 聚乳酸; 纳米纤维素; 力学性能; 复合包装材料

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)17-0070-05

Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers /Poly Lactic Acid Composite Packaging Films

YIN Xing^{1,2}, SUN Cheng^{1,2}, LI Yue^{1,2}, LIU Shan²

(1.Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2.Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China)

ABSTRACT: Moderate amount of cellulose nanofibers (CNFs) is added into poly (lactic acid) (PLA) to improve its brittleness for adapting to the packing of the products. PLA and CNFs were mixed together to prepare composite packaging material. The mechanical properties, light transmittance and fourier transfer infrared spectroscopy (FTIR) were tested, and the surface morphology of the composite packing materials was observed by SEM. The mechanical properties of the composite packaging materials increased after the CNFs was added into PLA. When the mass fraction of the CNFs was 2%, the tensile strength and the impact strength reached maximum. As the percentage of CNFs increased, light transmittance of CNFs/PLA composite film decreased, and the haze increased. But it had a little effect on the visibility as packaging material. In conclusion, CNFs is a nanoscale linear material with a certain length to diameter ratio. It has strong reinforcing and toughening effect.

KEY WORDS: poly lactic acid (PLA); cellulose nanofibers (CNFs); mechanical property; composite packaging material

随着社会的发展, 新型的高分子生物可降解材料成为人们关注的焦点, 它环境友好, 被称为绿色材料。聚乳酸(PLA)是一种具有良好性能的生物可降解材料^[1-4], 由玉米、小麦等可再生植物经过提取、

加工而制得, 降解后产物生成水和二氧化碳, 对环境无污染, 是一种绿色高分子材料。该材料可用于医药、服装等领域, 同时被认为是新世纪最有发展前景的包装材料。聚乳酸也称聚丙交酯, 是多个乳

收稿日期: 2016-02-29

作者简介: 尹兴(1981—), 女, 河北人, 在读博士, 天津职业大学讲师, 主要研究方向为包装新材料、新工艺。

酸分子发生缩聚反应生成的共聚物^[5-6]。由于 PLA 脆性大, 力学性能较差, 抗冲击性能差, 耐热性能差^[7-9], 因而在包装应用上存在一定局限性。针对这一情况, 专家学者对聚乳酸进行了改性研究, 提高材料的综合性能成为研究热点^[10-11]。

纤维素由自然界中植物进行光合作用产生, 具有价格低廉、可再生、强度好等优点, 可用于材料的增强^[12]。纳米纤维素 (CNFs) 是直径为纳米级, 且具有较高长径比和比表面积的纤维素材料, 具有超强的增强效果。纳米纤维素作为增强材料, 主要应用于聚氯乙烯、天然橡胶、环氧树脂等^[13-15]。目前, 纳米纤维素用于增强生物基材料聚乳酸受到了国内外学者的关注。文中采用溶液共混法在聚乳酸薄膜中添加适量的纳米纤维素以改善聚乳酸的脆性^[14-15]。通过测试复合薄膜的力学性能、透光率雾度、扫描电子显微镜 (SEM)、红外光谱 (FTIR), 找出纳米纤维素最佳的质量分数, 为开发新型的聚乳酸复合包装材料提供实验依据。

1 实验

1.1 原料与试剂

主要原料与试剂包括聚乳酸 (PLA), 产品为颗粒状, 相对分子质量为 68 000, 东莞市樟木头达丰塑胶原料经营部; 纳米纤维素 (CNFs), 型号为 LY101, 纤维平均长度为 20~80 μm , 纤维平均直径为 50~200 nm, 英特尔化工有限公司; 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)、氢氧化钠, 分析纯, 天津市风船化学试剂。

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备有智能电子拉力试验机 (XLW), 济南兰光机电技术有限公司; 塑料薄膜摆锤冲击试验机 (BCJ-3A), 长春市第一计量检定测试技术所; 电热恒温干燥箱 (201), 天津市实验仪器厂; 电子厚度测定仪 (YQ-Z-11A), 四川省长江造纸仪器厂; 冷场发射扫描电子显微镜 (Hitachi S4800), 日立公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS5), Thermo Fish 赛默飞世尔科技; WGT-S 透光率雾度测定仪, 济南百戈实验仪器有限公司; AUY220 电子天平, Shimadzu 日本岛津公司; 自制全自动刮膜机。

1.3 试样的制备

首先将定量纳米纤维素放在二氯甲烷中, 充分搅拌 3 h, 使其均匀分散于溶剂中, 再加入聚乳酸搅拌 2 h, 直至全部溶解, 配成 0.1 g/mL 的溶液。纳米纤维素的量分别为 CNFs 和 PLA 总质量的 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%。用全自动刮膜机以速度 10 mm/s 在玻璃板上刮膜, 以保证薄膜的均匀性。待干燥后揭膜, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内将其干燥, 彻底去除二氯甲烷, 最终得到厚度均匀的薄膜, 厚度约为 (60 \pm 5) μm 。测量复合材料的力学特性, 找出纳米纤维素最佳的比例。

1.4 复合材料的性能测定

1) 拉伸性能。首先对不同质量分数的薄膜试样取样, 按照 GB/T1040—2006 测试试样的拉伸强度和断裂伸长率。取 15 mm \times 150 mm 的长条试样, 每组样品测试 10 个数据, 误差范围为 \pm 5%, 取平均值, 拉伸速度为 50 mm/min, 找出纳米纤维素最佳的质量分数。

2) 冲击强度测试。对样品进行取样, 尺寸为 100 mm \times 100 mm, 按照 GB 8809—88 进行测定, 数值误差范围为 \pm 5%, 测试 5 个数据, 取平均值。

3) 透光率、雾度的测定。根据 GB/T 2410—2008, 将试样裁成 50 mm \times 50 mm 的方片, 测定试样的透光率和雾度, 每组取 5 个样品, 数值误差范围为 \pm 5%, 并取平均值。

4) 红外光谱分析。取样, 将样品放于载物台与探头之间, 利用美国 Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试。采用反射的方法扫描, 范围为 550~4000 cm^{-1} , 得到红外光谱图。

5) 扫描电镜分析。将薄膜剪成适当大小, 粘在导电胶上进行喷金处理, 采用日本日立公司的冷场发射扫描电子显微镜 Hitachi S4800, 扫描电压为 10 kV, 观察纯 PLA 及共混物的形貌。

2 纳米纤维素对复合包装材料性能的影响

2.1 拉伸性能

纳米纤维素含量对 CNFs/PLA 复合包装材料的拉伸强度的影响见图 1a, 可以看出, 随着纳米纤维素含量的增加, CNFs/PLA 复合包装材料的拉伸强度增加。相对于纯 PLA 而言, 纳米纤维素质

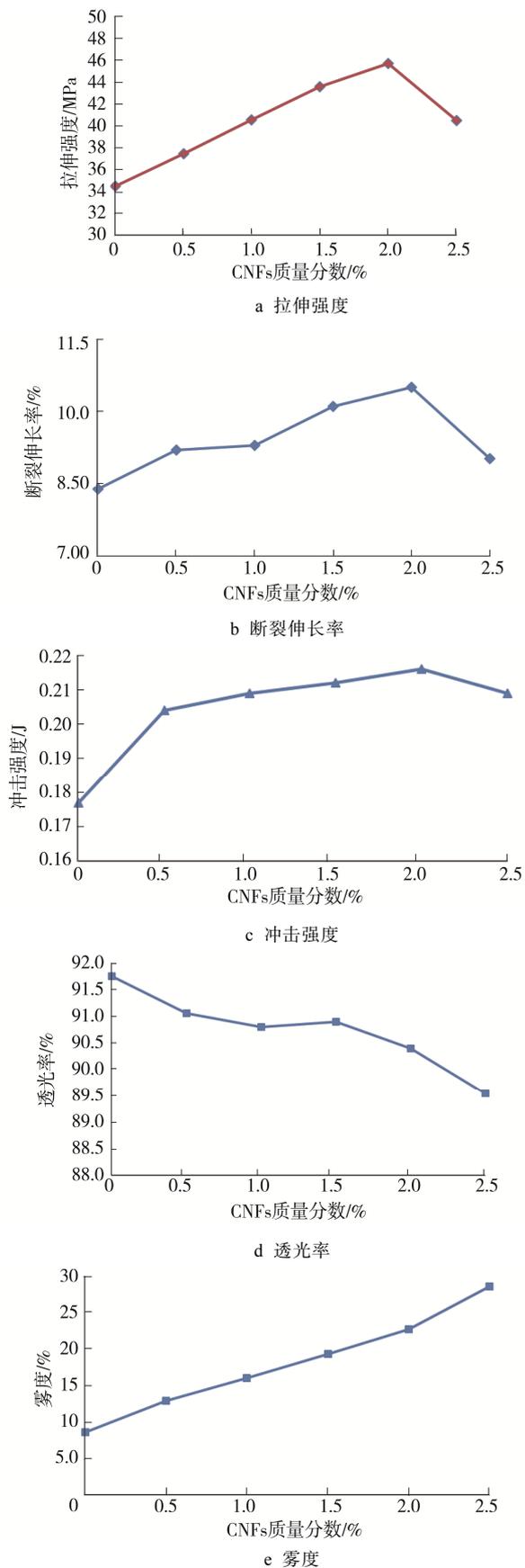


图1 纳米纤维素含量对CNFs/PLA复合包装材料性能的影响
Fig.1 Effect of CNFs content on performance of CNFs/PLA composite packaging materials

量增加至CNFs/PLA复合包装材料质量的2%时,拉伸强度达到最大值(45.7 MPa),强度值比空白样提高了32.4%。这是由于纳米纤维素有较大的长径比,在薄膜中起到了骨架的作用。纳米纤维素的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,其高分子基环由 β -(1,4)糖苷键和吡喃型D-葡萄糖基以椅式构象形成,每个葡萄糖基环上均有3个反应活性很强的羟基^[16]。这3个羟基在与聚乳酸分子端羰基形成氢键结合力,因此纳米纤维素的添加提高了复合包装材料的拉伸强度,这一点与复合包装材料的红外光谱图一致。当纳米纤维素质量分数大于2%时,薄膜内纳米纤维素容易产生团聚,影响了薄膜的拉伸强度^[17]。

纳米纤维素含量对CNFs/PLA复合包装材料的断裂伸长率的影响见图1b,可以看出,纳米纤维素对CNFs/PLA复合包装材料的断裂伸长率影响不大。纳米纤维素质量分数为2%时,断裂伸长率最大,达到10.5%。总体来看,聚乳酸中添加纳米纤维素对复合包装材料的增韧效果影响不明显。

2.2 冲击性能

不同质量分数的纳米纤维素对复合包装材料薄膜的冲击影响是不同的,见图1c。复合包装材料的冲击强度随着纳米纤维素添加量的增加,呈现先上升后下降的趋势,在纳米纤维素质量分数为2%处冲击强度达到最大,与拉伸强度得到的数值一致。这是由于纳米纤维素的加入,PLA与具有羟基的纳米纤维素会产生一定的结合力,在摆锤冲击时,需要吸收更多的能量使之戳穿,表现为薄膜的冲击强度增加。当纳米纤维素质量分数大于2%时,薄膜内纤维素容易产生团聚,降低了聚乳酸分子间的结合力,从而影响了薄膜的冲击强度。

2.3 透光率、雾度

不同纳米纤维素含量对CNFs/PLA复合包装材料透光率的影响见图1d,可看出纯PLA的透光率最好。随着CNFs含量的增加,复合包装材料的透光率逐渐下降,但是幅度不大。质量分数为2.5%的CNFs薄膜的透光率与纯膜相比,下降了2.4%。由图1e看出,纯聚乳酸的雾度为8.65%,加入纳米纤维素后,复合包装材料的雾度随着CNFs添加量的增加而增大,意味着光在薄膜中的漫射增加。可见,随着纳米纤维素的增加,薄膜对于光的吸收增加,透射光量减少,雾度上升。由于透光率变化

不明显,所以加入纳米纤维素后对于后期产品包装的透明性来说影响不大,雾度增大使得产品的成像度下降。

2.4 CNFs/PLA 复合包装材料红外光谱分析

纯聚乳酸和 CNFs (2%) /PLA 的红外光谱见图 2。对比图 2 中曲线发现,聚乳酸和纳米纤维素/聚乳酸的吸收峰变化不大,基本上保留着纯聚乳酸的特征峰,复合材料中没有出现新吸收峰,表明没有新的官能团产生,表示 CNFs 与 PLA 是物理共混。纯聚乳酸端羰基—C=O 伸缩振动在 1746.88 cm^{-1} 处,而纳米纤维素复合包装材料的—C=O 伸缩振动波峰在 1720 cm^{-1} 处,向低波数移动,并且谱带变宽,说明 CNFs 与 PLA 之间存在一定的氢键作用^[18]。

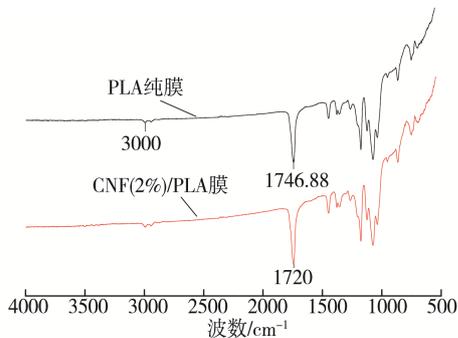
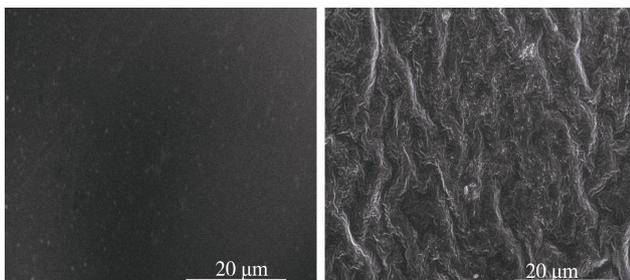


图 2 聚乳酸和纳米纤维素 (2%) /聚乳酸复合包装材料的红外光谱

Fig.2 FTIR of PLA, CNFs (2%) /PLA

2.5 CNFs/PLA 复合包装材料的形貌

聚乳酸和纳米纤维素 (2%) /聚乳酸复合包装材料的形貌见图 3。纯聚乳酸薄膜的表面结构比较平整,光滑程度比较高(见图 3a)。添加了质量分数为 2% 的 CNFs/PLA 复合薄膜见图 3b, 纳米纤维素交错排列,起到了一定的骨架作用。



a PLA 纯膜

b CNFs (2%) /PLA

图 3 聚乳酸和纳米纤维素/聚乳酸复合包装材料的形貌
Fig.3 SEM photos of PLA and CNFs (2%) /PLA composite packaging materials

3 结语

随着纳米纤维素含量的增加, CNFs/PLA 复合包装材料的拉伸强度得到增加。相对于 PLA 纯膜而言,纳米纤维素质量分数增加至 2% 时,拉伸强度达到最大。复合包装材料的冲击强度随着纳米纤维素含量的增加而增大,纳米纤维素质量分数为 2% 时,冲击强度最大。通过透光率雾度测定分析,纯 PLA 的透光率最好。随着添加 CNFs 比例的增大, CNFs/PLA 复合薄膜材料的透光率随之降低,雾度随之升高。不过透光率的降低对 CNFs/PLA 作为复合包装材料对内装物的可视性影响不大。

参考文献:

- [1] 陈大凯, 李菁, 任杰. 天然纤维增强型聚乳酸复合材料的研究进展[J]. 塑料, 2010, 39(6): 108—110.
CHEN Da-kai, LI Jing, REN Jie. Research Progress of the Natural Fiber Reinforced Poly lactic Acid(PLA) Composite[J]. Plastic, 2010, 39 (6): 108—110.
- [2] 范常秀. 聚乳酸复合材料制备及其性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
FAN Chang-xiu. Study on Preparation and Properties of Poly lactic Acid Composites[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013.
- [3] 李兆乾. 大分子偶联剂的合成及其对天然纤维聚乳酸复合材料的界面改性[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
LI Zhao-qian. Synthesis of Macromolecular Coupling Agents and Their Application in Interface Modification of Nature Fiber/Poly lactic acid Composite[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.
- [4] 宋亚男. 聚乳酸基复合材料的性能与结构研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
SONG Ya-nan. Research on the Performance and Structure of Poly (lactic acid) (PLA) Based Composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [5] 田怡, 钱欣. 聚乳酸的结构、性能与展望[J]. 石化技术与应用, 2006, 24(3): 233—237.
TIAN Yi, QIAN Xin. The Structure Properties and Prospect of Poly Lactic Acid[J]. Petrochemical Technology and Application, 2006, 24(3): 233—237.
- [6] 陈品, 崔晓霞, 曲萍, 等. 纳米纤维素/聚乳酸/聚乙二醇三元复合材料的研究[J]. 现代化工, 2012, 30(2): 147—149.
CHEN Pin, CUI Xiao-xia, QU Ping, et al. Study on the NCC/PLA/PEG Ternary Nano Composites[J]. Modern Chemical Industry, 2012, 30(2): 147—149.
- [7] 王鹏, 孙辉, 王也天, 等. PLA 与 NCW 复合包装薄膜的形貌与性能研究[J]. 包装世界, 2015(4): 31—33.
WANG Peng, SUN Hui, WANG Ye-tian, et al. Study on

- Morphology and Properties of PLA and NCW Composite Packaging Films[J]. *Packaging World*, 2015(4): 31—33.
- [8] 庄伟, 张建华, 刘靖, 等. 纳米 TiO₂/聚乳酸复合材料的制备和表征[J]. *复合材料学报*, 2008, 25(3): 8—11.
ZUANG Wei, ZHANG Jian-hua, LIU Jing, et al. Preparation and Characterization of Nano TiO₂/Poly Lactic Acid Composite Material[J]. *Journal of composite materials*, 2008, 25(3): 8—11.
- [9] 王娟. 纳米纤维素/聚乳酸可生物降解复合材料的制备及性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2013.
WANG Juan. Study on the Preparation and Properties of Nanocellulose Crystal/Poly(Lactic Acid) Biodegradable Composites[D]. Nanning: Guangxi University, 2013.
- [10] 曹燕琳, 尹静波, 颜世峰. 生物可降解聚乳酸的改性及其应用研究进展[J]. *高分子通报*, 2006(10): 90—97.
CAO Yan-lin, YIN Jing-bo, YAN Shi-feng. Research Progress of Modification and Application of Biodegradable Poly Lactic Acid[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2006(10): 90—97.
- [11] 林梦霞. 聚乳酸/纳米纤维素复合材料结构性能及超临界 CO₂ 发泡研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
LIN Meng-xia. Structure, Properties and Foaming with Supercritical CO₂ of PLA/NCC Composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [12] 李明珠. 纳米纤维素聚乳酸复合材料的制备与研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2012.
LI Ming-zhu. Study on Preparation and Properties of Cellulose Nanofibers/Poly(lactic acid) Composites[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2012.
- [13] ANGELLIER H, MOLINA-BOISSEAU S, LEBRUN L, et al. Processing and Structural Properties of Waxy Maize Starch Nanocrystals Reinforced Natural Rubber[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 3783—3792
- [14] BENDAHO A, KADDAMI H, DUFRESNE A. Investigation on the Effect of Cellulosic Nanoparticles' Morphology on the Properties of Natural Rubber Based Nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(4): 609—620
- [15] SIQUEIRA G, ABDILLAH H, BRAS J, et al. High Reinforcing Capability Cellulose Nanocrystals Extracted from *Syngonanthus Nitens* (Capim Dourado)[J]. *Cellulose*, 2010, 17(2): 289—298.
- [16] 吴骏. 聚乳酸/纳米纤维素复合材料的制备及其性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
WU Jun. Study on preparation and properties of Polylactide/Nanocellulose composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [17] 陈品, 崔晓霞, 曲萍, 等. 纳米纤维素/聚乳酸/聚乙二醇三元复合材料的研究[J]. *现代化工*, 2010(S2): 147—149.
CHEN Pin, CUI Xiao-xia, QU Ping, et al. Study on the NCC/PLA/PEG Ternary Nanocomposites[J]. *Modern Chemical Industry*, 2010(S2): 147—149.
- [18] 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(7): 17—20.
LI Ming-zhu, LI Da-gang, DENG Qiao-yun, et al. Preparation and Study on Nano-fibers/PLA Composites[J]. *China Plastics Industry*, 2012(7): 17—20.