

纳米材料对阔叶纤维素包装膜性能影响的研究

徐 梅, 金政伟, 王建清

(天津科技大学, 天津 300222)

摘 要: 采用 NMMO 法, 以阔叶纤维素为原料制备纤维素膜, 通过向铸膜液中添加经硅烷偶联剂 KH-550 改性的纳米 SiO_2 , 钛酸酯偶联剂改性的 CaCO_3 以及载银 TiO_2 材料制备纳米/纤维素复合膜。对制备纳米/纤维素复合膜微观结构采用原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 进行了表征, 并结合力学性能和透氧性能测试分析了纳米材料结构和含量对膜综合性能的影响。结果表明: 纳米材料的加入可以改善 NMMO 法纤维素膜的透氧性能, 当改性纳米 SiO_2 、改性纳米 CaCO_3 和载银 TiO_2 添加质量分数分别为 2%、1% 和 1.5% 时制备的纤维素纳米复合薄膜的综合性能达到最优。

关键词: NMMO; 纤维素; 纳米材料; 包装

中图分类号: TQ35

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2009)01-0039-06

Preparation and Performance Study of Cellulose Films Based on Nano-Materials

Xu Mei, Jin Zhengwei, Wang Jianqing

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Cellulose had been molecularly blended to form the true solution through the strong dissolving effect of the solvent N-methyl-morphine-oxide (NMMO) and modified nano- SiO_2 , modified nano- CaCO_3 and Ag composite TiO_2 were added into casting film solution. The morphological structure of composite film on the surface was investigated with AFM and SEM. The results showed that the oxygen permeation of cellulose films was improved significantly with the addition of inorganic nano materials. And the performances of nanoparticles composite cellulose film performed best when the additive amount of modified nano- SiO_2 was 2%, the additive amount of modified nano- CaCO_3 1%, and the additive amounts of Ag composite TiO_2 1.5% respectively.

Key words: N-Methyl-Morpholine-N-oxide (NMMO); cellulose; nano-materials; packaging

纤维素以其丰富的来源和优良的生物降解性成为目前合成生物降解薄膜的重要原材料^[1], 纤维素膜的研究对于部分替代以石油产品为原料的合成膜具有重要意义。在纤维素膜合成工艺中, NMMO (N-甲基吗啉-N-氧化物) 工艺法制备的纤维素膜有诸多优点: 1) 它的生产过程是物理过程, 没有化学反应; 2) 工艺路线绿色无污染, 可回收; 3) 基本上没有废弃物产生。但由于纤维素自身结构的限制, NMMO 法制备的纤维素薄膜大多存在力学性能差、透氧量小、透湿性大等缺点, 从而限制了其应用领域, 因此, 如何通过合理的实验来改善这些不足成为纤维素膜研究中的

一个关键。有研究表明^[2-5], 纳米材料对塑料不仅能起到补强作用, 且有许多新的特性。本文采用“共混复合”的方法, 选用无机纳米材料为填料, 制备综合性能优良的可生物降解的纳米复合纤维素薄膜, 为绿色纤维素包装薄膜的研究与开发提供新的方法与途径。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验原料: 阔叶木浆 ($DP=960$), 天津中钞纸业有
限公司; NMMO (质量分数为 60%), 江苏淮安华泰化

收稿日期: 2009-05-21

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAD30B02)

作者简介: 徐 梅 (1983-), 女, 上海人, 天津科技大学硕士生, 主要研究方向为纤维素保鲜包装膜, E-mail: jianqw@tust.edu.cn

工有限公司; 没食子酸丙酯(化学纯), 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 纳米 SiO_2 、 CaCO_3 、载银 TiO_2 , 杭州万景新材料有限公司; 硅烷偶联剂(KH-550, 化学纯), 南京康普顿曙光有机硅化工有限公司; 钛酸酯偶联剂(TM-38S), 江苏省仪征市天扬化工厂。

主要实验仪器: 旋转蒸发器(RE-52A), 上海亚荣生化仪器厂; 电子万能试验机(RGT-3), 深圳市瑞格尔仪器有限公司; 透气测定仪(GDP-C), 德国BRRUGER公司; 透射电镜(7650型), HITACHI; 傅立叶变换红外光谱仪(VECTOR 22), 布鲁克仪器公司; 原子力显微镜(JSPM-5200), 日本电子; 扫描电镜(QUANTA200), 荷兰FEI公司。

1.2 纳米材料的表面处理

将纳米 SiO_2 和 CaCO_3 在 110°C 下干燥 2 h 以除去表面上吸附的水分, 然后将干燥的纳米 SiO_2 和 CaCO_3 粒子与一定量的偶联剂进行混合, 通过一定温度的磁力搅拌进行反应, 反应产物经冷却过滤、洗涤、干燥后得表面杂化的改性纳米 SiO_2 和 CaCO_3 。

1.3 纤维素纳米复合薄膜的制备

将改性纳米材料按一定添加量加入 $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 分散过程中辅以超声波振荡。再将粉碎至一定程度的浆粕与 $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ / 纳米材料体系均匀混合, 加入适量的抗氧化剂, 在 95°C 时充分溶胀 6~8 h, 并于 100°C 时溶解 2 h, 溶解过程中辅以机械搅拌。将制得的透明褐色纤维素纳米材料溶液在一定温度的玻璃板上用刮刀刮制平板膜, 再将制好的薄膜迅速浸入凝固浴, 经水洗、增塑和风干等工艺后储存备用。

1.4 测试分析方法

1.4.1 透射电子显微镜测试

透射电子显微镜(Trans-mission Electron Microscope, TEM)观察采用 HITACHI 7650 型透射电子显微镜, 电压 100 kV; 制样前, 先将样品研细, 分散在无水乙醇溶液中, 超声处理后将悬浊液滴到镀有碳膜的铜网上干燥。

1.4.2 红外光谱分析

采用 KBr 混合压片, 对改性前后的纳米 SiO_2 和 CaCO_3 进行压片法压片, 在 VECTOR 22 红外光谱仪上测定样品的 FT-IR 谱图, 扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.4.3 纤维素薄膜的力学性能和透气性能测试

纤维素薄膜拉伸性能测试参考 GB/T13022-91 进行^[6]; 纤维素薄膜透气性能测试参考 GB/T1038-2000 进行^[7]。

1.4.4 纤维素薄膜的表面与断面结构观察

纤维素薄膜表面形貌用 AFM (Atomic Force Microscopy) 在轻敲模式下进行测试, SEM (Scanning Electron Microscope) 采用扫描电镜观察经喷金后的样品表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 改性前后纳米 SiO_2 和 CaCO_3 的表征

2.1.1 透射电镜(TEM)分析

图 1 为改性前后纳米 SiO_2 和 CaCO_3 TEM 照片。

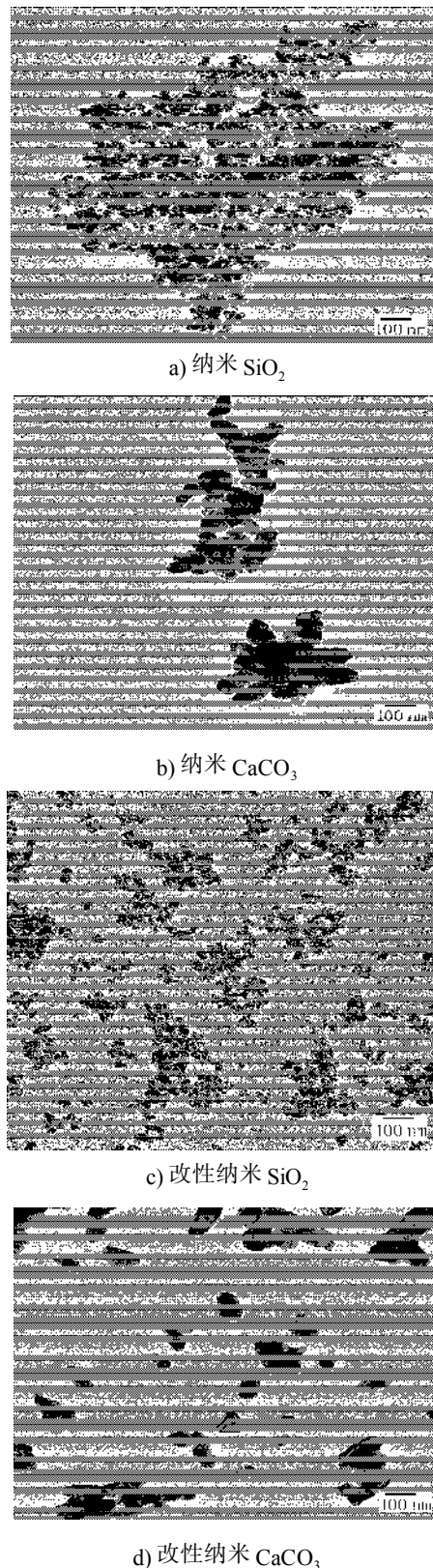


图 1 纳米 SiO_2 、 CaCO_3 改性前后的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of the nano-materials

从图1中a)图可看出, 改性前的纳米 SiO_2 “团聚”现象非常严重, 纳米 SiO_2 的最小颗粒的粒径为30 nm; b)图中纳米 CaCO_3 也有明显的“团聚”现象, 团聚后的粒径可达微米级。经过偶联剂改性后, 从c)图和d)图中可看到纳米粒子团聚粒径变小, 可较均匀地分散在溶液中。

2.1.2 改性前后纳米 SiO_2 和 CaCO_3 的红外光谱分析

图2和图3分别为改性前后纳米 SiO_2 和纳米 CaCO_3 的红外光谱图。

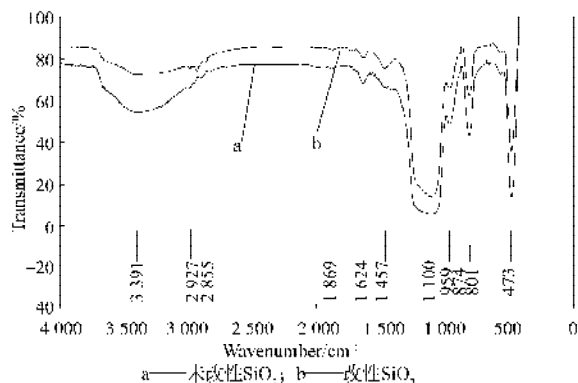


图2 纳米 SiO_2 改性前后的红外光谱图:

Fig. 2 FT-IR spectra of the un-modified SiO_2 and modified SiO_2

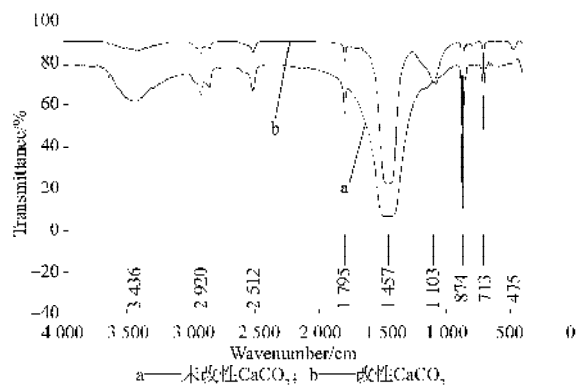


图3 纳米 CaCO_3 改性前后的红外光谱图:

Fig. 3 FT-IR spectra of the un-modified CaCO_3 and modified CaCO_3

从图2可看出, 对于改性前 SiO_2 (见图2中的曲线a), 在 $3100 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ 有较大的吸收峰, 说明其表面有大量的羟基存在, 1640 cm^{-1} 处为 SiO_2 表面羟基的吸水峰, $1010 \sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ 处的强而宽的吸收峰归属为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动峰, 800 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 的弯曲振动吸收峰^[8]。当采用KH-550改性后 (见图2中的曲线b), 有明显的亚甲基 (2855 cm^{-1}) 和甲基 (1457 cm^{-1}) 的吸收峰, SiO_2 的物理吸附水 (3391 cm^{-1}) 和表面的硅醇羟基 $\text{Si}-\text{OH}$ (958 cm^{-1}) 明显减少。以上现象表明, SiO_2 表面羟基与硅烷偶联剂水解产生的一 SiOH 基团缩合, 偶联剂以化学键 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) 包覆在 SiO_2 颗粒的外围, 使得 SiO_2 颗粒表面的有机成分

增多, 疏水性增强。对于改性前纳米碳酸钙 (见图3中的曲线a) 在 3436 cm^{-1} 处有微弱的羟基 $-\text{OH}$ 吸收峰, 表明纳米碳酸钙表面吸收了含有羟基的物质, 改性后曲线 (见图3中的曲线b) 在 1103 cm^{-1} 处出现了 $\text{O}-\text{P}$ 基吸收峰, 这是纯纳米碳酸钙所没有的, 表明了纳米碳酸钙与TM-38S发生了化学键结合。因此, 以上TEM和FT-IR测试结果表明 SiO_2 和 CaCO_3 均已经成功改性。

2.2 改变改性纳米 SiO_2 质量分数对纤维素薄膜力学性能的影响

图4为添加不同质量分数的改性 SiO_2 对纤维素薄膜的拉伸强度和断裂伸长率的影响情况。

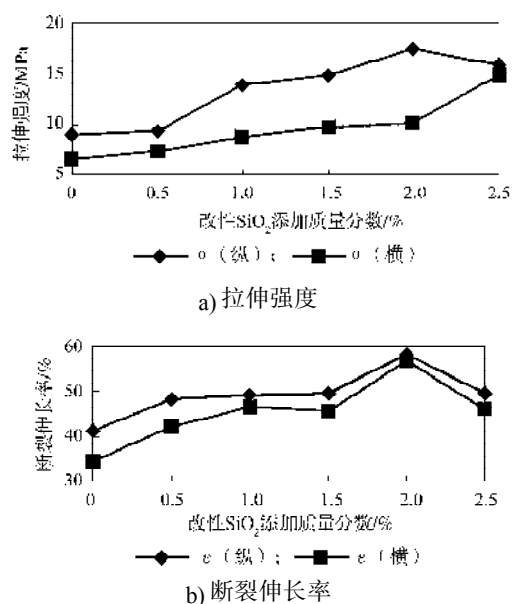


图4 不同添加质量分数的改性 SiO_2 对薄膜力学性能的影响

Fig. 4 Effects of different modified SiO_2 additive amount on mechanical property of membranes

从图4中可看出, 当改性纳米 SiO_2 添加质量分数在 $0 \sim 2.5\%$ 变化时, 随着改性 SiO_2 的加入, 纳米纤维素薄膜的拉伸强度和断裂伸长率呈先上升后下降的趋势。当改性纳米 SiO_2 添加质量分数为 2% 左右时, 薄膜的力学性能达到最佳状态; 当 SiO_2 添加质量分数超过 2% 时, 其对纤维素薄膜的增强作用降低。这是由于纳米 SiO_2 对纤维素薄膜强度有3个方面的影响: 一是纳米 SiO_2 粒子小, 比表面积很大, 表面缺陷少, 非配对原子多, 与聚合物发生物理和化学结合的可能性大, 从而增强了粒子与基体间的界面黏结, 从而有利于提高纤维素薄膜的强度; 二是由于纳米 SiO_2 是一种典型的无极性粒子, 其与有机物间的结合并不牢固, 但纳米 SiO_2 粒子粒径很小, 颗粒间容易发生团聚现象, 虽然有少部分会在基体中个别分散, 但这种分散形式既不能增强, 也不能增韧, 纳米 SiO_2 加入量越多, 团聚现象出现的几率就越大, 结果往往又导致纤维素薄

膜的力学性能下降；三是因为改性后的 SiO_2 由亲水性变为亲油性，它可与聚合物充分地吸附、键合，增强了粒子与基体的界面粘合，有利于应力的传递，因而可承担一定的载荷，具有增强纤维素薄膜强度的能力。当纳米 SiO_2 的质量分数继续增大，薄膜的力学性能降低，是因为纳米粒子增多后，粒子之间过于接近，分散更加困难，易产生粒子“团聚”现象，由于“团聚”粒子的表面缺陷，当外力作用时，团聚粒子相互滑移，使体系性能变坏。

2.3 改性纳米 CaCO_3 添加质量分数对纤维素膜力学性能的影响

图5为添加不同质量分数的改性 CaCO_3 对纤维素薄膜的拉伸强度和断裂伸长率的影响情况。

从图5中可看出，随着改性 CaCO_3 添加质量分数的增加，纤维素薄膜的拉伸强度呈先增后减的变化趋势，当改性纳米 CaCO_3 添加质量分数为1%时，拉伸强度达到最大值。根据F. Lange的裂纹受阻理论，当材料受到应力作用时，填料粒子可以起到促使裂纹发生偏转和分离作用，导致材料的断裂能增加；另一方面，填料表面存在基体分子链的吸附作用（物理或化学吸附），因而填料与基体之间存在界面层。材料受到应力作用时界面层可以起到抑制裂纹增长的作用，使得裂纹尖端集中的动能和应变势能大部分转化为非连续的边界变形能，从而使薄膜的力学强度有所提高。

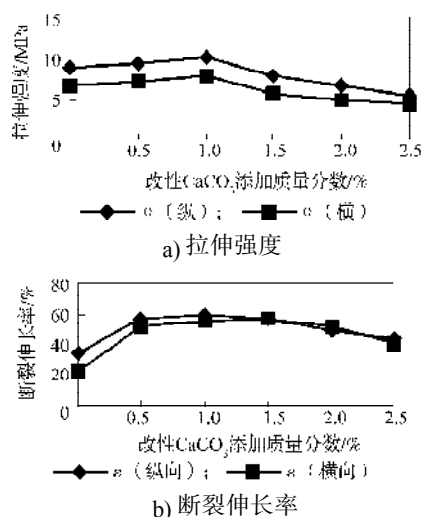


图5 不同添加质量分数的改性 CaCO_3 对薄膜力学性能的影响

Fig. 5 Effects of different modified CaCO_3 additive amount on mechanical property of membranes

2.4 载银 TiO_2 对纤维素膜力学性能的影响

图6为添加不同质量分数的载银 TiO_2 对纤维素薄膜的拉伸强度和断裂伸长率的影响情况。

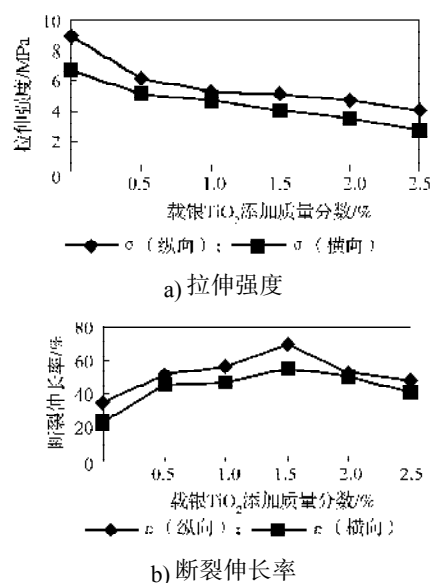


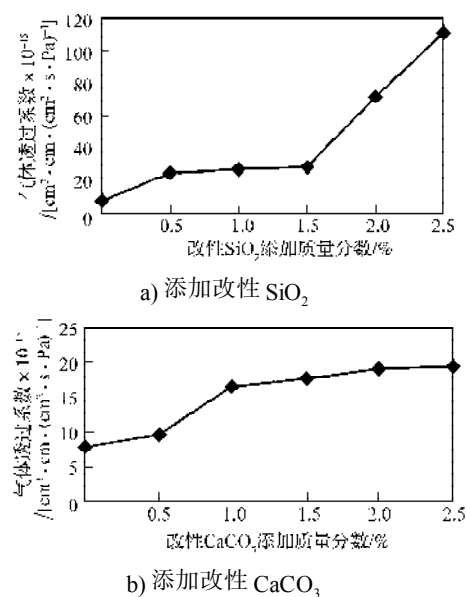
图6 不同添加质量分数的载银 TiO_2 对薄膜力学性能的影响

Fig. 6 Effects of different Ag composite TiO_2 additive amount on mechanical property of membranes

从图6中可看出，随着载银 TiO_2 添加质量分数的增加，薄膜的拉伸强度呈整体下降趋势，断裂伸长率有小幅变大。当载银 TiO_2 的添加质量分数为1.5%时薄膜的断裂伸长率达到最大，但添加载银 TiO_2 后薄膜略微发黄，透明性有所降低，使用量过大时会影响薄膜的强度和外观品质，因此载银 TiO_2 的适宜添加量为1%~1.5%，在此范围内，利用载银 TiO_2 的抑菌作用，在薄膜性能影响不大的前提下，可以进行功能性抑菌薄膜的探索研究。

2.5 纳米材料对纤维素膜透气性能的影响

图7为不同种类的无机纳米材料对纤维素薄膜透气性能的影响。



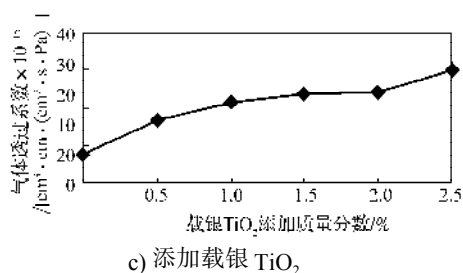
c) 添加载银 TiO₂

图7 不同种类的无机纳米材料对薄膜透氧性能的影响

Fig. 7 Effects of different inorganic nano-materials additive amount on oxygen permeation of membranes

从图7中可看出,随着无机纳米材料添加质量分数在0~2.5%变化,薄膜的透氧系数均呈现上升趋势。无机纳米材料对薄膜透氧性能的影响有3个方面:一是因为添加无机纳米材料后,纳米粒子和基体分子之间存在两相的界面层;二是因为纳米粒子在纤维素基体中有团聚现象,当纳米粒子团聚时就形成了较大的颗粒,破坏了薄膜界面的完整均一性,在纳米粒子周围存在有微裂纹或空隙等;三是因为随着无机纳米材料添加量的增加,单位体积内的粒子个数不断增多,团聚粒子也增多,界面层内纳米颗粒周围的空隙也不断增多,使得薄膜的透氧系数呈现明显的增加趋势。不同种类的无机纳米材料相比,添加改性纳米CaCO₃和载银TiO₂的纤维素薄膜的透氧系数与添加改性SiO₂相比,添加改性SiO₂的纤维素薄膜透氧系数相比略大,这可能是由于改性纳米CaCO₃和载银TiO₂粒子表面结构较为密实,在界面处不易形成缝隙,等添加质量分数下改性纳米CaCO₃和载银TiO₂纤维素薄膜中截面空隙相对较少,故添加改性SiO₂的纤维素薄膜透氧系数大于前两者。

2.6 纳米材料对纤维素膜微观结构的影响

图8是添加不同种类与质量分数的纳米材料制得的纤维素膜的AFM表面形貌图,表1为用专用软件对不同纤维素膜分析得到的膜表面 R_a 、 R_q , R_a 是膜表面平均粗糙度, R_q 是扫描面积内最高点与最低点之间的落差的标准偏差。

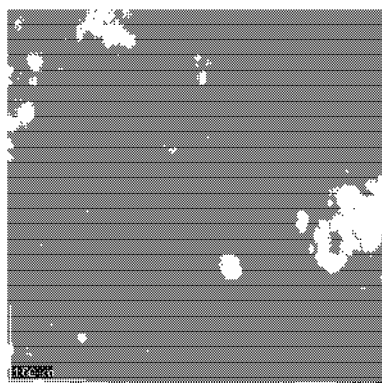
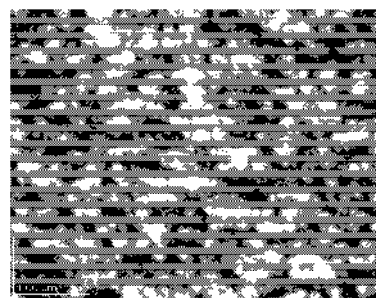
a) 2% 改性 SiO₂b) 1% 改性 CaCO₃c) 1.5% 载银 TiO₂

图8 不同种类无机纳米材料纤维素膜的AFM二维形貌图

Fig. 8 AFM 2D morphology of cellulose films prepared by different addition of inorganic nano-materials

表1 不同种类无机纳米材料对纤维素膜表面粗糙度的影响

Tab. 1 Effects of addition of inorganic nano-materials on the surface roughness

| 添加的纳米材料 | 添加质量分数/% | R_a /nm | R_q /nm |
|----------------------|----------|-----------|-----------|
| 改性 SiO ₂ | 2.0 | 24.6 | 31.7 |
| 改性 CaCO ₃ | 1.0 | 10.9 | 13.7 |
| 载银 TiO ₂ | 1.5 | 14.6 | 18.2 |

从图8中可看出当纤维素浓度相同时,添加不同质量分数的纳米材料,纤维素薄膜的表面形貌有所区别,图8中的a)图中可看到较大的孔洞结构,而b)图和c)图的表面比较致密,与薄膜的断面结构图一致。此外,从表1中可看出,随着无机纳米材料添加质量分数的增加,纳米复合纤维素薄膜的表面粗糙度逐渐增加。

不同种类的纳米材料的纤维素膜的断面结构有明显的差别,图9是在相同制膜条件下,分别添加质量分数为2%、1%和1.5%的改性纳米SiO₂、改性纳米CaCO₃和载银TiO₂时,所制得的纤维素薄膜的SEM断面照片。

从图9中可看出,添加不同种类的无机纳米粒子其断面结构有明显的差别,图9中的a)图中可看到微小颗粒存在,而b)图和c)图的断面结构比较密实,与薄膜的透氧性能有一定的关系。

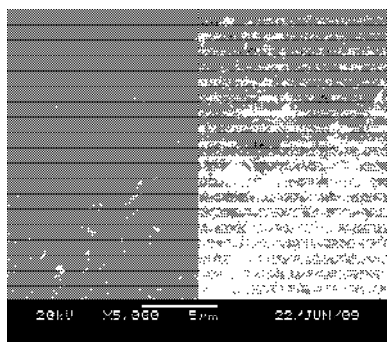
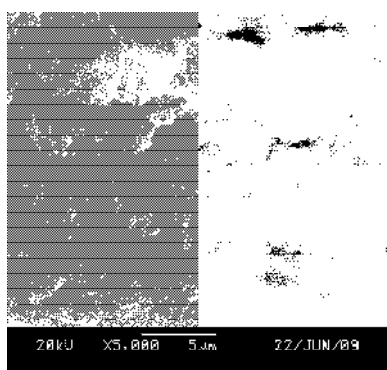
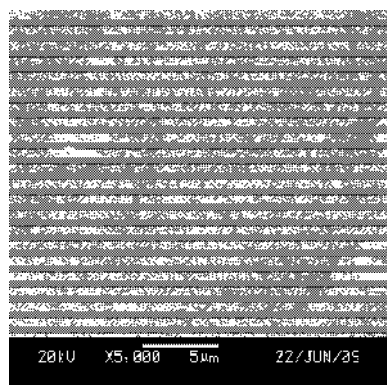
a) 2 % 改性 SiO_2 b) 1 % 改性 CaCO_3 c) 1.5 % 载银 TiO_2

图9 不同种类无机纳米材料的纤维素膜SEM断面照片

Fig. 9 SEM photos of cellulose films prepared with different addition of inorganic nano-materials

3 结论

- 1) 纳米 SiO_2 和 CaCO_3 经适宜的偶联剂改性处理, 可以有效地改善其团聚现象。
- 2) 随着无机纳米材料添加质量分数的不断增加,

NMMO 工艺制备的纤维素薄膜的断裂伸长率呈先增后减的趋势, 透气性能明显改善; 膜的表面及断面结构出现明显的不同, 添加质量分数越大, 纤维素薄膜的表面越粗糙。

3) 不同种类的无机纳米材料在纤维素包装膜中的最佳添加量是不同的, 改性纳米 SiO_2 、改性纳米 CaCO_3 和载银 TiO_2 的添加质量分数分别为 2 %、1 % 和 1.5 % 时, 制备的纤维素薄膜的综合性能达到最优。

参考文献:

- [1] 郭义明. 植物纤维化学[M]. 2 版. 北京: 轻工业出版社, 1991.
Wu Yiming. Cellulose Chemistry[M]. 2nd ed. Beijing: Light Industry Press, 1991.
- [2] Makarand V R, Bhonde R R. Suitability of Cellulose Molecular Dialysis Membrane for Bioartificial Pancreas: In Vitro Biocompatibility Studies[J]. Biomed Mater Res., 2001, 54 (3): 436-444.
- [3] Abe Y, Mochizuki A. Hemodialysis Membrane Prepared from Cellulose/N-Methylmorpholine-N-Oxide Solution. II. Comparative Studies on the Permeation Characteristics of Membranes Prepared from N-Methylmorpholine-N-Oxide and Cuprammonium Solutions[J]. Appl Polym Sci., 2003, 89 (6): 333-339.
- [4] Hans-Peter Fink, Peter Weigel, Andreas Bohn. Supramolecular Structure and Orientation of Blown Cellulosic Films[J]. Macromol. Sci-Phys, 1999, B38(5/6): 603-613.
- [5] Gindl W, Keckes J. All-Cellulose Nanocomposite[J]. Polymer, 2005, 46: 10221-10225.
- [6] GB/T 13022-91, 塑料薄膜拉伸性能试验方法[S].
GB/T 13022-91, Plastics-Determination of Tensile Properties of Films[S].
- [7] GB/T 1038-2000, 塑料薄膜和薄片气体透过性试验-压差法[S].
GB/T 1038-2000, Plastics-Film and Sheeting- Determination of Gas Transmission-Differential-Pressure Method[S].
- [8] 孙道兴. 纳米二氧化硅的制备与表征[J]. 纳米科技, 2008, 6(3): 38.
Sun Daoxing. Preparation and Token of Nano-Silica[J]. Nanoscience & Nanotechnology, 2008, 6(3): 38.

(责任编辑: 廖友媛)