

废纸纤维素 / 壳聚糖膜的制备及性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.03.004

蔡蓉 李想

胡嘉炜 范晓坤

胡灿 李洁

陈一周跃云

湖南工业大学

城市与环境学院

湖南 株洲 412007

摘要:为增强壳聚糖膜的力学性能,制备了废纸纤维素/壳聚糖膜。以包装废弃瓦楞纸为原料,通过碱处理和漂白处理得到再生纤维素,再以不同组分与壳聚糖制备成膜,并对不同原料膜进行形态观察和力学性能检测。研究表明:废纸纤维素呈丝状,纤维直径约为15~20 μm,结晶度较原始瓦楞纸有大幅提高;当在质量分数为2%的壳聚糖溶液中添加相对质量分数为5%的废纸纤维素时,废纸纤维素/壳聚糖膜力学性能最好,最大拉伸强度达52.3 MPa,断裂伸长率超过20%,纤维素分布均匀。

关键词:废弃包装;瓦楞纸;纤维素;壳聚糖膜;力学增强

中图分类号: TQ352.6

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)03-0021-07

引文格式: 蔡蓉,李想,胡嘉炜,等.废纸纤维素/壳聚糖膜的制备及性能[J].包装学报,2021,13(3):21-27.

0 引言

近几年来,电商行业快速发展,导致快递包装的使用和废弃急速增多。根据国家邮政局监测数据显示,2020年双十一期间全国邮政、快递企业共处理快件39.65亿件,11月11日当天共处理快件6.75亿件^[1]。快递业每年产生的纸类废弃物超过900万t、塑料废弃物约180万t^[2]。但快递包装垃圾的回收率却并不理想,其中纸箱只有不到一半被回收并再利用。因此,强化废纸的回收再利用具有非常显著的社会和经济价值。

作为木质纤维素原料的替代品,废纸(废报纸、瓦楞纸等)显示出作为合格原料的潜力。废纸纤维素质量分数高达60%~70%,而半纤维素(质量分数为

10%~20%)和木质素(质量分数为5%~10%)相对较少,这使其成为提取纤维素的理想原料^[3-6]。

众所周知,纤维素(cellulose, CE)是一种绿色、环境友好型增强剂^[7-8]。目前,大量的研究集中在纳米纤维素增强领域,但纳米纤维素制备复杂,产率较低,很难大规模应用。而介于微纳尺度的纤维素制备更加简单,如果将其用于有效增强,则可大幅提高纤维素的增强应用范围。在此方面多名学者做了大量尝试,Huang J. T.等^[9]将木质纤维素与碳纳米管结合,制备了具有良好力学性能的木材纤维素-多壁碳纳米管/木材纤维素复合薄膜。安晶晶等^[10]采用双螺杆挤出机制备了完全可生物降解的聚碳酸亚丙酯/纤维素复合材料,该复合材料的热稳定性、玻璃化转变温度和力学性能等随着纤维素含量的增

收稿日期: 2021-04-15

基金项目: 湖南省重点研发计划基金资助项目(2020SK2110);湖南省教育厅基金资助重点项目(18A262);湖南省研究生教育创新工程和专业能力提升工程基金资助项目(CX20201028)

作者简介: 蔡蓉(1990-),女,湖南益阳人,湖南工业大学博士生,主要研究方向为包装废弃物资源化利用,

E-mail: rongerzizai@163.com

通信作者: 周跃云(1961-),男,湖南益阳人,湖南工业大学教授,博士生导师,主要从事低碳研究及包装废弃物资源化利用研究, E-mail: zyenn@sina.com

加随之提高,最大拉伸强度达 45 MPa,大约是聚碳酸亚丙酯的 5.6 倍。

壳聚糖(chitosan, CS),又称脱乙酰甲壳素,具有良好的生物相容性^[11]、抗微生物活性^[12-13]、成膜性等^[14-15]性能,且安全无毒,这些特性使壳聚糖广泛应用于包装领域,但由于其较弱的力学强度而限制了其应用。通过壳聚糖膜成型时加入不同增强组分实现原位增强被广泛研究^[16-17]。基于此,本研究用废弃的瓦楞纸为原料提取纤维素,再将纤维素加入壳聚糖膜中,增强其力学性能,通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、X射线衍射仪(X-rays diffraction, XRD)、超景深显微镜以及万能力学测试仪对各阶段的材料进行了表征,对比了不同浓度的壳聚糖、纤维素制备的膜的力学性能。

1 实验

1.1 实验原料和仪器

1) 主要原料

废弃瓦楞纸从回收快递包装中获得;双氧水(H₂O₂)、乙醇(ethanol)、亚硝酸钠(sodium nitrite)、氢氧化钠(NaOH)、壳聚糖(脱乙酰度不低于95%,黏度为100~200 mPa·s),均购自麦考林生物有限公司。

2) 仪器

扫描电子显微镜,Phenom Pure,荷兰Phenom公司;X射线衍射仪,Ultima-IV,日本理学株式会社;超景深显微镜,VHX-6000,日本KEYENCE公司;万能力学测试仪,UTM6000,中国Suns公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 废弃瓦楞纸中提取纤维素

将从快递包装中获得的瓦楞纸剪成细条状(尺寸为1 cm×1 cm),用粉碎机充分粉碎成纸粉。称取10 g纸粉溶于pH为14的NaOH溶液中,放入90℃油浴锅中碱洗2 h,去除油墨、胶纸以及半纤维素等杂质;再将所得到的废纸滤渣用酸性的亚氯酸钠溶液于75℃处理1 h,去除木质素;随后用质量分数为2%的KOH溶液于90℃处理2 h,去除残留的油墨和半纤维素。为了得到更高纯度的纤维素,再重复用酸性的亚氯酸钠溶液于75℃处理1 h后,用质量分数为5%的KOH溶液于90℃处理2 h。具体流程如图1所示。

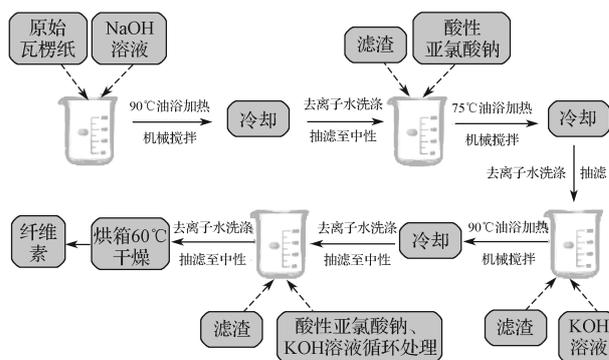


图1 纤维素的提取工艺流程图

Fig. 1 The cellulose extraction process flow chart

1.2.2 制备不同纤维素含量的壳聚糖膜

分别称取1.5, 2.0, 2.5 g的壳聚糖粉末,依次溶解在98.5, 98.0, 97.5 g体积分数为2%的乙酸溶液中,然后超声振荡30 min使其混合均匀,使其呈透明状态,备用。

将不同质量的纤维素加入配置好的壳聚糖溶液中,磁力搅拌1 h后,静置10 min消泡,然后将10 g混合液倒入尺寸为60 mm的培养皿中,将培养皿放于40℃烘箱中干燥24 h,最后将干燥好的膜从培养皿中拿出,存放于干燥箱待用。所制得的膜命名为CS_n/CE_m膜(简称CS/CE膜),其中n, m分别对应于壳聚糖溶液的质量分数(%)和纤维素相对于壳聚糖的质量比(%)。无纤维素的纯壳聚糖膜称为CS_n膜, n表示与上述相同的含义。表1为不同膜对应的原料。

表1 制备膜的配方

Table 1 The formula of the film prepared g

材料	CE2	CE2/ CS1	CE2/ CS3	CE2/ CS5	CE2/ CS7	CE1.5/ CS5	CE2.5/ CS5
CE	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.5
CS	0	0.020	0.060	0.100	0.140	0.075	1.250

1.3 表征与测试

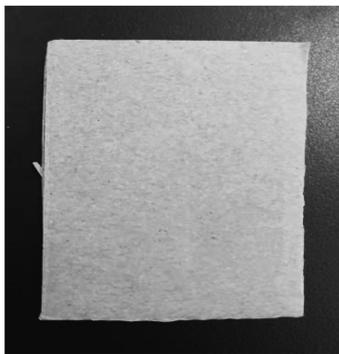
SEM分析:将原始瓦楞纸和从瓦楞纸提取的纤维素置于烘箱中60℃下干燥24 h后,用扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。XRD分析:将样品置于X射线衍射仪的样品台上,分析其结晶结构,在铜靶、管电压为40 kV、管电流为30 mA的条件下进行测试,扫描2θ范围为5°~50°,扫描速度为5°/min。超景深显微镜分析:CS膜和CS/CE复合膜的分析,用超景深电子显微镜在不同倍数下观察CS膜和CS/CE复

合膜的表面形貌。万能力学试验机分析：用标准样刀将膜切成 $75\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 哑铃型长条，用万能测试仪测定膜的拉伸强度及断裂伸长率，拉伸速度设定为 1 mm/s ，每种膜测定了个样并取平均值。

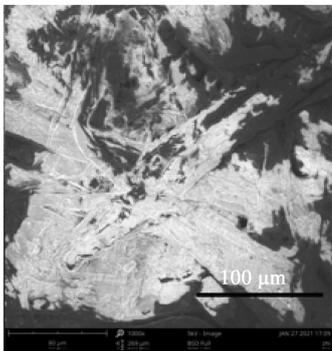
2 结果与讨论

2.1 从瓦楞纸中提取纤维素结构分析

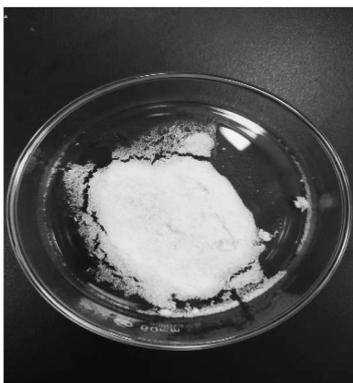
图 2a、2b 和 2c、2d 分别为原始瓦楞纸和瓦楞纸纤维素数码照片及扫描电子显微镜图。



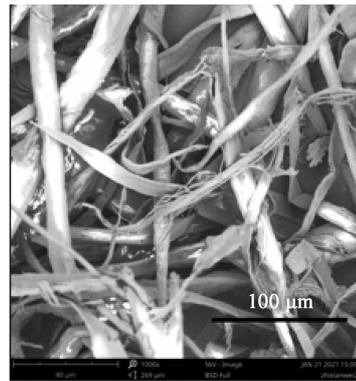
a) 原始瓦楞纸数码照片



b) 原始瓦楞纸扫描电子显微镜图



c) 瓦楞纸纤维素数码照片



d) 瓦楞纸纤维素扫描电子显微镜图

图 2 废弃瓦楞纸和瓦楞纸纤维素数码照片及扫描电子显微镜图

Fig. 2 Digital photograph and SEM of discarded corrugated paper and cellulose extracted from corrugated paper

由图 2a、2c 的数码照片图可见，经处理后，纸板变为毫米级的白色丝状物。为了更细致地区分它们的微观结构，采用扫描电子显微镜进行表征。从图 2b、2d 可以看出，原始瓦楞纸纤维密实，结构不太明显。而提取出的纤维素能看到较明显直径约为 $15\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 的长纤维。这表明通过碱处理和漂白，瓦楞纸中的纤维素被提取，木质素和半纤维素基本去除，留下了纯度较高的纤维素。

原始瓦楞纸和提取纤维素的 XRD 测试结果如图 3 所示。

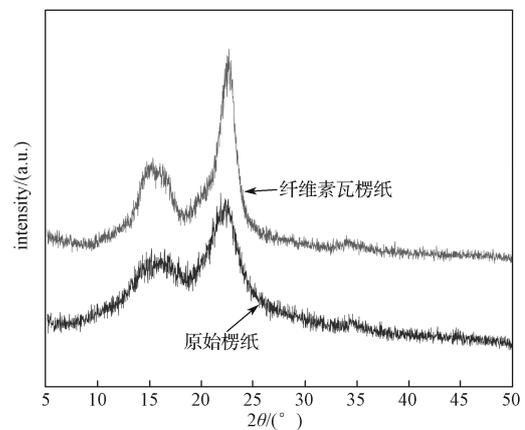


图 3 原始瓦楞纸和瓦楞纸纤维素 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of original corrugated paper and corrugated extract cellulose

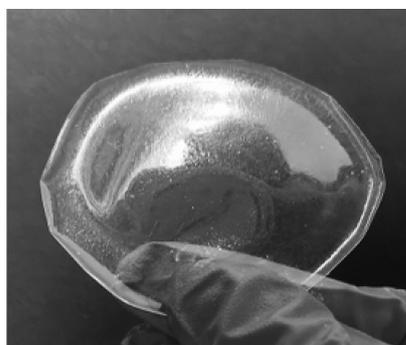
从图 3 可以看到，两条曲线在 2θ 为 15° 、 23° 处均出现了一个强衍射峰，这个衍射峰对应的是典型纤维素 I 型晶型。两条曲线出现的强衍射峰说明碱处理和漂白并没有破坏瓦楞纸纤维素的晶体

结构^[18]。此外,对比两条曲线发现,从瓦楞纸提取的纤维素在 2θ 为 15° , 23° 处的衍射峰变得越来越尖,衍射强度增强。这充分证明了原始瓦楞纸纤维中半纤维素、木质素等杂质在碱处理和漂白处理时得到了有效去除^[19]。

通过简单分散后,将提取的纤维素超声分散于壳聚糖溶液中,高速搅拌分散均匀后流延干燥成膜。图4a和4b分别为纯CS2膜和CS2/CE5复合膜实物图。由图可以看到,纯壳聚糖溶液流延的CS2,表面光滑,透明度好。加入纤维素后,CS2/CE5复合膜表面依然平滑,透明度略微降低,且明显分布了一些丝状的纤维素。



a) 纯 CS2 膜



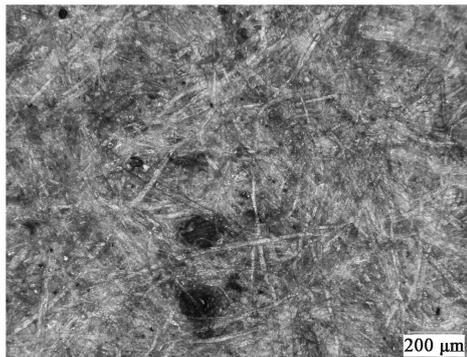
b) CS2/CE5 复合膜

图 4 纯 CS2 膜与 CS2/CE5 复合膜实物数码照片对比

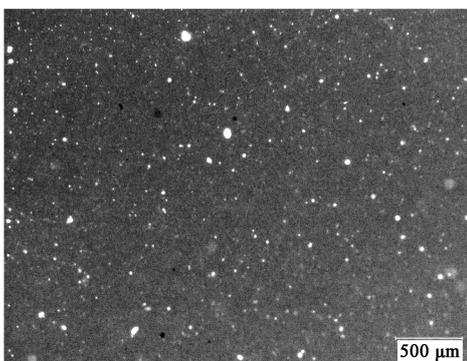
Fig. 4 Comparison of digital photos of pure CS2 membrane and CS2/CE5 composite membrane

为了更好地观察各组分CS/CE复合膜的微观表面形貌,使用超景深电子显微镜观察原始瓦楞纸及不同组分CS2/CE复合膜表面微观结构,如图5所示。原始瓦楞纸板(图5a)能看到一些丝状纤维结构,纯CS2膜(图5b)平整致密,表面均匀,添加提取纤维素后(图5c~5f),膜上逐渐出现明显的纤维素分布,纤维素含量越大,看到的丝状纤维素越多。而当纤维素与壳聚糖质量比达到7%后(图5f),可以

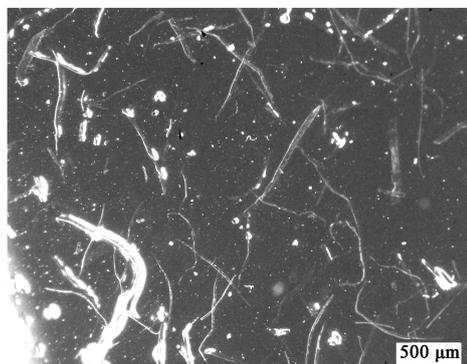
看到表面出现纤维素团聚的现象,这对壳聚糖膜的机械性能和透光性均会产生影响。



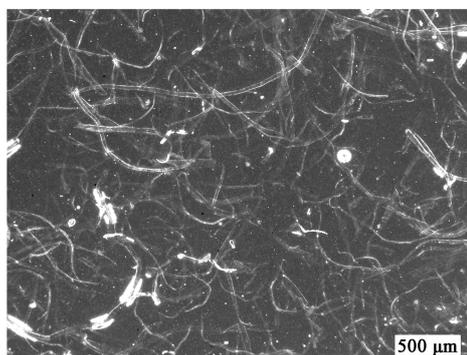
a) 瓦楞纸板



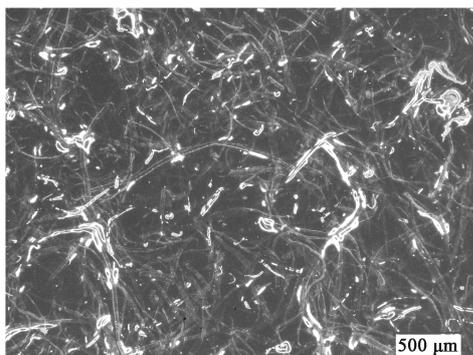
b) 纯 CS2 膜



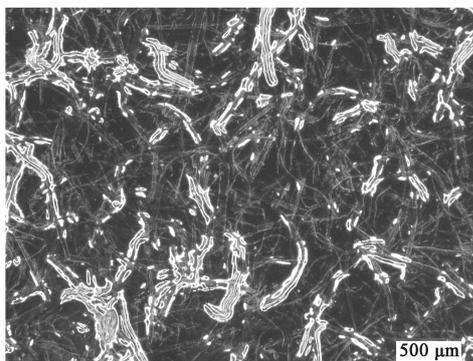
c) CS2/CE1 膜



d) CS2/CE3 膜



e) CS2/CE5 膜



f) CS2/CE7 膜

图5 原始瓦楞纸及各组分 CS2/CE 膜显微镜图

Fig. 5 Microscope images of original corrugated paper and each component of CS2/CE membranes

2.2 CS/CE 膜力学性能表征

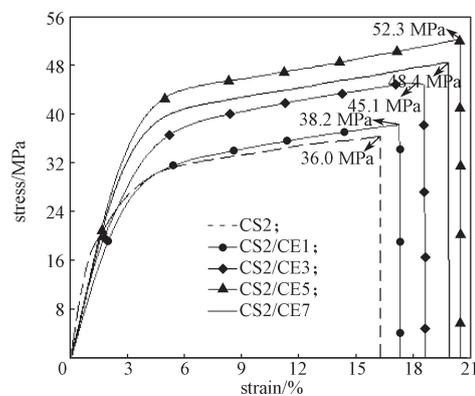
图6为用万能力学测试仪对不同组分CS/CE复合膜进行力学测试的结果图。

从图6a和6b中可以看出,在纤维素与壳聚糖质量比小于5%之前,随着纤维素含量的增加,CS/CE膜的拉伸强度和断裂伸长率均逐渐增大,分别从36.0 MPa和16.2%增加到52.3 MPa和20.5%。但是当纤维素与壳聚糖质量比超过5%,达到7%时,CS/CE膜的拉伸强度和断裂伸长率均降低。这是因为浓度过大,纤维素发生了部分团聚,从而对CS/CE膜的拉伸强度和断裂伸长率产生了不良影响。由此可见,纤维素与壳聚糖的最佳质量比为5%。

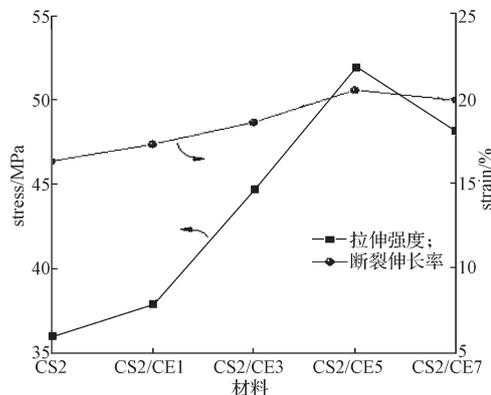
改变壳聚糖浓度也会对膜力学性能产生影响。从图6c和6d中可以看出,在加入5%纤维素的前提下,壳聚糖质量分数从1.5%增加到2.0%时,CS/CE膜的拉伸强度和断裂伸长率明显增加。但当壳聚糖质量分数从2.0%增加到2.5%时,CS/CE膜的拉伸强度降低,而断裂伸长率的增加也趋缓。这是因为,随着壳聚糖浓度提高,壳聚糖溶液的黏度增大,不利于纤维素的均匀分散,使一部分纤维素发生了团聚,

从而不利于CS/CE膜力学性能的提高。

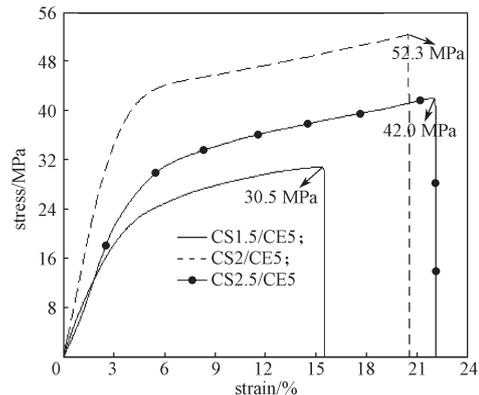
为进一步验证纤维素的加入对壳聚糖膜机械性能的影响,对CS2膜和CS2/CE5膜进行了XRD图谱分析,结果如图7所示。由于纤维素的加入,复合膜中壳聚糖的结晶峰发生了变化。在CS2/CE5复合膜中,属于壳聚糖 10.5° 和 18° 处的衍射峰明显减弱。这是因为纤维素的加入扰乱了壳聚糖链原有的规整排列,纤维素的羟基和壳聚糖氨基之间通过氢键作用,对壳聚糖分子原来的结晶形成干扰,复合过程形成的网络结构降低了壳聚糖的结晶度,从而使其机械增强。



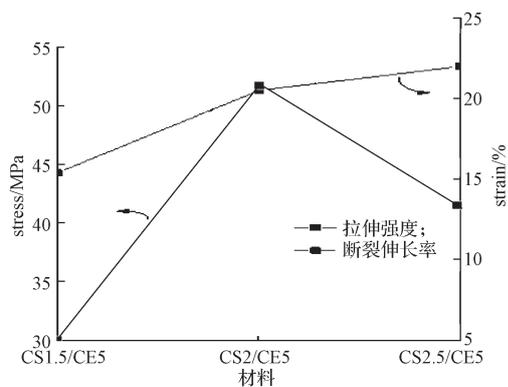
a) 不同组分 CS2/CE 膜应力应变曲线



b) 不同组分 CS2/CE 膜拉伸强度



c) 不同组分 CS/CE5 膜应力应变曲线



d) 不同组分 CS/CE 膜拉伸强度

图 6 不同组分 CS/CE 膜应力应变曲线及拉伸强度

Fig. 6 Stress-strain curves and tensile strength of CS/CE films of different components

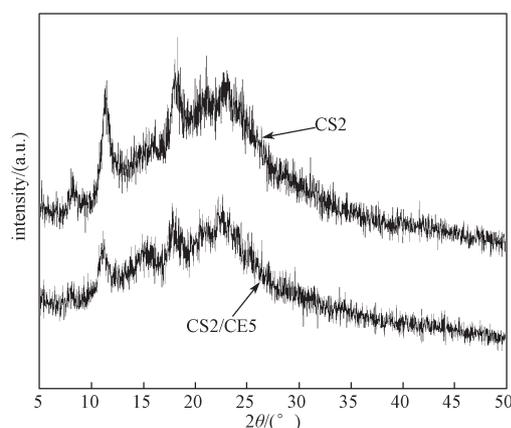


图 7 CS2 膜和 CS2/CE5 膜 X 衍射图谱

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of CS2 film and CS2/CE5 film

结合不同组分 CS/CE 膜的力学性能图和 XRD 图总结得出, 当纤维素与壳聚糖质量比超过 5%, 达到 7% 时, 纤维素会出现团聚现象, 不利于机械性能的增强; 当壳聚糖质量分数超过 2%, 达到 2.5% 时, 壳聚糖溶液黏度过大, 不利于纤维素的良好分散, 对 CS/CE 膜的力学性能也有不良影响。综上所述, 本研究中 CS/CE 膜确定了最佳壳聚糖质量分数和纤维素与壳聚糖质量比, 分别为 2.0% 和 5.0%。

3 结语

本研究先通过碱处理和漂白处理的方式, 从废弃的瓦楞纸中提取出纤维素, 再将该纤维素加入壳聚糖溶液中制备 CS/CE 复合膜。通过扫描电子显微镜图、X 射线衍射图谱、超景深显微镜和万能力学测试仪对提取的纤维素以及制备的不同组分膜进行了表

征。结果表明, 从废弃瓦楞纸中提取的纤维素直径约为 15~20 μm , 其结晶度有提高; 将该纤维素加入壳聚糖溶液中, 复合膜的力学性能显著增强, 壳聚糖质量分数及纤维素与壳聚糖质量比分别为 2.0% 和 5.0% 时, 复合膜的最大拉伸强度达 52.3 MPa, 断裂伸长率超过 20%。

参考文献:

- [1] 李静雯. 今年, 快递已超 700 亿件 [N]. 人民日报, 2020-11-30(01)[2020-12-17].
LI Jingwen. 70 Billion Packages Delivered This Year[N]. People's Daily, 2020-11-30(01)[2020-12-17].
- [2] 甘哲. 八成未能直接回收, 快递绿色化还有几步走? [N]. 工人日报, 2020-12-21(03)[2020-12-22].
GAN Xi. Eighty Percent Packages Unrecycled, How Far is Green Express?[N]. Workers Daily, 2020-12-21(03) [2020-12-22].
- [3] HIETALA M, VARRIO K, BERGLUND L, et al. Potential of Municipal Solid Waste Paper as Raw Material for Production of Cellulose Nanofibres[J]. Waste Management, 2018, 80: 319-326.
- [4] ORUE A, SANTAMARIA-ECHART A, ECEIZA A, et al. Office Waste Paper as Cellulose Nanocrystal Source[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(35): 45257.
- [5] LEI W Q, FANG C Q, ZHOU X, et al. Cellulose Nanocrystals Obtained from Office Waste Paper and Their Potential Application in PET Packing Materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181: 376-385.
- [6] LEI W Q, ZHOU X, FANG C Q, et al. Eco-Friendly Waterborne Polyurethane Reinforced with Cellulose Nanocrystal From Office Waste Paper by Two Different Methods[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 209: 299-309.
- [7] AZIZI SAMIR M A S, ALLOIN F, DUFRESNE A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 612-626.
- [8] FAVIER V, CHANZY H, CAVAILLE J Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers[J]. Macromolecules, 1995, 28(18): 6365-6367.
- [9] HUANG J T, ZHANG S B, ZHANG F R, et al. Enhancement of Lignocellulose-Carbon Nanotubes Composites by Lignocellulose Grafting[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 160: 115-122.
- [10] 安晶晶, 刘万睿, 柯毓才, 等. 聚碳酸亚丙酯/纤维

- 素复合材料的制备和性能 [J]. 塑料, 2014, 43(4): 65–68.
- AN Jingjing, LIU Wanrui, KE Yucai, et al. Preparation and Characterization of Poly(Propylene Carbonate) / Cellulose Composite[J]. *Plastics*, 2014, 43(4): 65–68.
- [11] 杨华. 壳聚糖 / 纳米 TiO₂ 复合涂膜对芒果致腐霉菌抑制效果研究 [D]. 成都: 西华大学, 2020.
- YANG Hua. Study on the Inhibition Effect of Chitosan / Nano TiO₂ Composite Coating on Spoilage Molds of Mango[D]. Chengdu: Xihua University, 2020.
- [12] KIM K W, THOMAS R L, LEE C, et al. Antimicrobial Activity of Native Chitosan, Degraded Chitosan, and O-Carboxymethylated Chitosan[J]. *Journal of Food Protection*, 2003, 66(8): 1495–1498.
- [13] 郭鸣鸣. 壳聚糖在几种食品抗菌包装中的应用研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- GUO Mingming. Study on Applications of Chitosan in Antimicrobial Food Packaging[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015.
- [14] 吕佳美悦. 羧甲基壳聚糖 / 纳米材料复合膜的研制 [D]. 泉州: 华侨大学, 2012.
- LÜ Jiameiyue. Research of Making the Carboxymethyl Chitosan / Nano Materials Composite Film[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2012.
- [15] 赫桂丹, 殷涌光, 闫琳娜, 等. 应用高电压脉冲电场辅助快速提取虾壳聚糖 [J]. *农业工程学报*, 2011, 27(6): 344–348.
- HE Guidan, YIN Yongguang, YAN Linna, et al. Fast Extraction of Chitosan from Shrimp Shell by High Intensity Pulsed Electric Fields[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(6): 344–348.
- [16] LIU Y, JI P H, LÜ H, et al. Gentamicin Modified Chitosan Film with Improved Antibacterial Property and Cell Biocompatibility[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 98: 550–556.
- [17] RUBENTHEREN V, WARD T A, CHEE C Y, et al. Physical and Chemical Reinforcement of Chitosan Film Using Nanocrystalline Cellulose and Tannic Acid[J]. *Cellulose*, 2015, 22(4): 2529–2541.
- [18] SINGH R K, SINGH A K. Optimization of Reaction Conditions for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Corn Cob Agricultural Waste[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2013, 4(1): 129–137.
- [19] 黄彪彪. 利用废纸纤维制备羧甲基纤维素及其在造纸涂料中的应用 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.
- HUANG Biaobiao. Preparation of Carboxymethyl Cellulose from Waste Paper Fiber and Its Application in the Paper Coating[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2018.

(责任编辑: 申剑)

Preparation and Performance of Waste Paper Cellulose/Chitosan Film

CAI Rong, LI Xiang, HU Jiawei, FAN Xiaokun, HU Can, LI Jie, CHEN Yi, ZHOU Yueyun

(College of Urban and Environmental Sciences, Hunan University of Technology, Hunan Zhuzhou 412007, China)

Abstract: In order to enhance the mechanical properties of the chitosan film, a waste paper cellulose/chitosan film was prepared. Using discarded corrugated paper as raw material, regenerated cellulose was obtained through alkali treatment and bleaching treatment, and then different components and chitosan were used to prepare films. Morphological observation and mechanical properties of different raw material films were carried out. The results showed that the cellulose was filamentous with a fiber diameter of 15~20 μm, and its crystallinity was much higher than that of original corrugated paper. When the relative mass fraction of waste paper cellulose of 5% was added into 2% chitosan solution, the mechanical properties of cellulose/chitosan film were the best, the maximum tensile strength reached 52.3 MPa, the elongation at break was more than 20%, with the cellulose evenly distributed within.

Keywords: discarded packaging; corrugated paper; cellulose; chitosan membrane; mechanical enhancement