

开发与应用

高强度高阻隔性再生纤维素/蒙脱土复合膜及其应用

张伟华¹ 吴平伟^{1*} 姜义军²

(1. 中国海洋大学材料科学与工程研究院, 青岛 266000;
2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266000)

摘 要 通过共混方式制备了再生纤维素/蒙脱土复合膜, 探究了不同含量的蒙脱土纳米片对再生纤维素膜强度与氧气阻隔性的影响。研究表明: 蒙脱土纳米片占再生纤维素量的 15% (wt, 质量分数) 条件下, 制得的再生纤维素/蒙脱土复合膜的拉伸强度最大达到 218 MPa, 断裂伸长率达到 13.2%, 透氧系数比纯再生纤维素膜降低了 51.85%; 将再生纤维素/蒙脱土复合溶液涂覆纸上, 能显著增强纸的力学性能和气体阻隔性能。

关键词 再生纤维素, 蒙脱土, 插层, 抗拉强度, 阻氧性

Regenerated cellulose/montmorillonite composite film with high strength and high barrier and its application

Zhang Weihua¹ Wu Pingwei¹ Jiang Yijun²

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266000;
2. Qingdao Institute of Biomass Energy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266000)

Abstract The regenerated cellulose/montmorillonite (MMT) nano-composite films were prepared by simple blending. The effect of different content of montmorillonite nanoplates on the strength and oxygen barrier properties of films were investigated. According to the results, the mechanical strength and elongation at break of films were 218 MPa and 13.2%, when the montmorillonite accounted for 15 wt% of the regenerated cellulose. The oxygen permeability decreased by 51.85% compared to pure regenerated cellulose film. In addition, the regenerated cellulose/montmorillonite solution coated on the paper can significantly improve the paper's mechanical and oxygen barrier properties.

Key words regenerated cellulose, montmorillonite, intercalation, tensile strength, oxygen permeability

随着“白色污染”的加剧, 生物可降解型包装材料越来越受到人们的关注。生物基材料由于来源于可再生资源且可降解, 得到人们的广泛关注^[1-2]。纤维素资源丰富、可持续和可降解, 是石油基材料极具潜力的替代品^[3-4]。大量研究报道了关于利用纤维素制得可降解生物基包装膜^[5-8]。然而纯的纤维素膜的拉伸强度与阻氧性能表现不佳。近年来, 科研人员报道了二维层状的无机纳米材料可以提高纤维素膜的强度与阻隔性能。在有机无机纳米复合材料中, 由于无机纳米片的纳米尺寸效应以及高分子

基体的协同作用, 使得复合材料具有优异的性能^[9-11]。近年来, 蒙脱土被广泛用于提高高分子膜的强度与阻隔性能^[12]。二维层状的蒙脱土纳米片具有超高的比表面积以及在高分子基体中形成砖墙结构, 增加了氧气分子的扩散路径^[13-14]。

本研究通过共混的方式制得再生纤维素/蒙脱土复合膜, 并探究了不同含量的蒙脱土对再生纤维素膜的机械强度与阻隔性能的影响。同时, 将制得的再生纤维素/蒙脱土复合溶液涂覆纸上, 可以实现对纸制包装材料抗拉强度的增强。

基金项目: 王宽诚教育基金(教港澳台办[2016]38号); 山东省杰出青年基金(JQ201305)

作者简介: 张伟华(1992-), 男, 硕士, 主要研究方向为纤维素基复合材料。

联系人: 吴平伟(1974-), 男, 讲师, 研究方向为有机无机复合材料。

1 实验部分

1.1 原料与设备

纤维素(棉短绒浆, α 纤维素含量超过 95%), 湖北化纤集团有限公司; 蒙脱土(MMT-G105, 长径比 200~400), 美国 NANOCOR 公司; 滤纸, 杭州沃华滤纸有限公司; 去离子水, 国药集团化学试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型), 德国 IKA 公司; 高速离心机(CR22G 型), 日本日立公司; 真空干燥箱(DZF-6090 型), 上海一恒科学仪器有限公司; 微机控制电子万能试验机(CMT6503 型), 美特斯工业公司; 等压法氧气透过率测试系统(OX2-230 型), 济南兰光机电技术有限公司; 涂布机(MSK-AFA-II-V-C-H 型), 合肥科晶材料技术有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 蒙脱土分散液制备

将 2g 蒙脱土粉末加入到 100mL 去离子水中, 采用电动搅拌器(RW 20, 德国 IKA 公司)500r/min 搅拌 48h, 然后静置 24h, 取上清液, 并测得上清液中蒙脱土的含量^[15]。

1.2.2 再生纤维素溶液制备

配制 7% (wt, 质量分数, 下同) 氢氧化钠(NaOH)和 12% 尿素水溶液, 并预冷至 -12°C 。将 4g 纤维素纸浸于该溶液中, 采用高速离心机(CR22G 型, 日本日立公司)搅拌, 制得透明的纤维素溶液。

1.2.3 再生纤维素/蒙脱土复合膜制备

将占纤维素纸质量分数为 1%、5%、10%、15% 和 20% 的蒙脱土放入预冷的碱液中, 然后采用高速离心机(CR22G 型, 日本日立公司)搅拌, 经离心去除气泡即制得纤维素与蒙脱土均匀混合的溶液。采用涂布机(MSK-AFA-II-V-C-H, 合肥科晶材料技术有限公司)将制得的不同质量配合比的纤维素/蒙脱土溶液均匀涂覆在纤维素滤纸上, 厚度均为 0.5mm。然后放到乙醇溶液中在室温下 (23°C) 再生, 紧接着浸渍在去离子水中, 去除多余的碱, 最后在 50% (相对湿度) 室温下 (23°C) 干燥, 将根据上述不同蒙脱土用量制得的样品分别标记为 R0、R1、R5、R10、R15 和 R20。

1.3 样品测试

1.3.1 膜厚度测定

采用电子数显游标卡尺(0-300 型, 上海工具厂有限公司)在待测膜的 5 个不同位置测试, 记录数值

并计算其平均值。

1.3.2 力学性能测试

按照 GB/T 1302—1991 测试标准, 采用微机控制电子万能试验机(CMT6503 型, 美特斯工业公司)对样品进行测试, 拉伸速度为 10mm/min, 夹具间的距离为 20mm。每张膜测试 5 次取平均值。通过力学性能测试, 可以得到膜的应力应变曲线、拉伸强度指标。

1.3.3 透氧性能测试

样品在相对湿度为 75% 的真空干燥箱(DZF-6090 型, 上海一恒科学仪器有限公司)中平衡 24h 后, 采用等压法氧气透过率测试系统(OX2-230 型, 济南兰光机电技术有限公司)对样品的氧气透过率进行测试, 每个条件下试样测试 3 次, 取其算术平均值。工作参数: 上腔氮气量为 (10 ± 0.3) mL/min, 下腔氧气为 (10 ± 0.3) mL/min, 每个样品测试时间为 60min, 循环次数为 4 次。

1.3.4 形貌测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型, 德国布鲁克公司)分析样品的结构, 扫描速率 $3^{\circ}/\text{min}$, 电压 40kV, 电流 30mA。采用扫描电子显微镜(SEM, Supra 55VP 型, 德国蔡司公司)观察样品的结构, 样品真空喷金处理, 工作电压为 3kV。采用透射电子显微镜(TEM, H7650 型, 日本日立公司)对样品进行观察, 工作电压为 100kV。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

在蒙脱土用量为 15% 条件下, 再生纤维素/蒙脱土复合膜的 SEM 图见图 1。从图可以看出, 再生纤维素/蒙脱土复合膜的结构为层状结构, 蒙脱土纳米片的取向与纤维素膜表面的方向平行且规则排列, 膜的截面粗糙不均一, 说明蒙脱土出现了部分聚集。

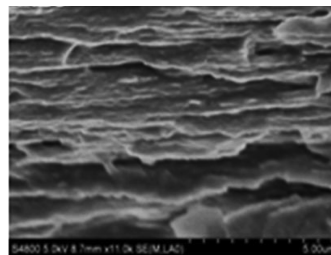


图 1 再生纤维素/蒙脱土复合膜的 SEM 图

2.2 XRD 分析

再生纤维素/蒙脱土复合膜的 XRD 谱图见图

2. 从图可以看出, 纯的蒙脱土 d_{001} 对应的 2θ 为 7.1° , 由 Bragg 方程可知 $d = 1.25\text{nm}$, 而纯的再生纤维素膜无衍射峰; 当添加蒙脱土后, 蒙脱土纳米片分散在再生纤维素中时, 蒙脱土纳米片 d_{001} 对应的特征峰明显的向左偏移, 与纯的蒙脱土纳米片相比, 层间距增大, 这表明再生纤维素分子已经插层到蒙脱土纳米片层间^[16], 得到了剥离型的再生纤维素/蒙脱土复合膜。

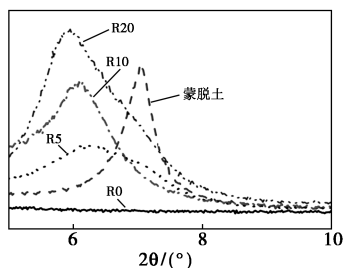


图2 再生纤维素/蒙脱土复合膜的 XRD 谱图

2.3 拉伸强度和断裂伸长率分析

再生纤维素/蒙脱土复合膜的拉伸强度和断裂伸长率见图3。从图可以看出, 蒙脱土的添加对再生纤维素/蒙脱土复合膜的拉伸强度和断裂伸长率有明显的影响; 纯的再生纤维素膜的拉伸强度为 157MPa , 断裂伸长率为 26.1% ; 随着蒙脱土用量的增加再生纤维素/蒙脱土复合膜的拉伸强度和断裂伸长率呈增长态势, 当蒙脱土的用量为再生纤维素量的 15% 时, 再生纤维素/蒙脱土复合膜的拉伸强度最大达到 218MPa , 断裂伸长率达到 13.2% , 主要原因为随着蒙脱土纳米片的加入, 蒙脱土纳米片与再生纤维素分子之间有较强的氢键作用, 从而使再生纤维素/蒙脱土复合膜的拉伸强度和断裂伸长率得到提高; 当蒙脱土用量超过 15% 时, 拉伸强度随着蒙脱土用量的增加而呈下降态势, 此时蒙脱土纳米片含量的增加, 蒙脱土纳米片在再生纤维素基体中以聚集体存在的数量逐渐增多, 从而导致再生纤维素/蒙脱土复合膜的拉伸强度降低^[17]。

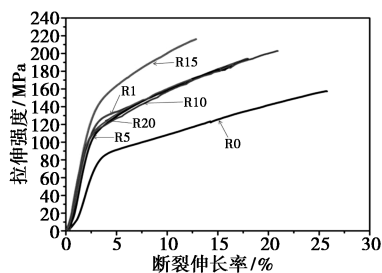


图3 再生纤维素/蒙脱土复合膜的拉伸强度和断裂伸长率

2.4 透氧性能分析

在 50% 的相对湿度条件下, 再生纤维素/蒙脱土复合膜的氧气阻隔性能见图4。从图可以看出, 二维层状蒙脱土纳米片的加入显著提高了再生纤维素/蒙脱土复合膜的氧气阻隔性能, 随着蒙脱土用量的增加, 阻氧性能逐渐提高, 当蒙脱土用量从 1% 增加到 20% 时, 再生纤维素/蒙脱土复合膜的透氧系数从 $1.35 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ 降至 $0.52 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$; 当蒙脱土用量为 15% , 再生纤维素/蒙脱土复合膜的透氧系数为 $0.65 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$, 比纯再生纤维素膜的透氧系数降低了 51.85% 。研究结果表明: 再生纤维素/蒙脱土复合膜具有优异的氧气阻隔性能^[18]。纯的再生纤维素膜透氧率高是因为氧气分子可以逐渐的穿过再生纤维素膜中的纳米孔。而在再生纤维素基体中引入蒙脱土纳米片可以提高氧气阻隔性能, 主要有两个原因: 一是二维层状的纳米蒙脱土片能够从各个方向阻隔氧气的扩散, 增加氧气的扩散路径, 因为氧气分子不能直接穿过无机的蒙脱土纳米片; 二是二维层状的蒙脱土纳米片具有大的比表面积, 当氧气分子扩散时会吸附在蒙脱土纳米片层表面, 此时氧气分子填充了蒙脱土纳米片与再生纤维素之间的间隙, 从而导致再生纤维素/蒙脱土复合膜的氧气透过率较低。

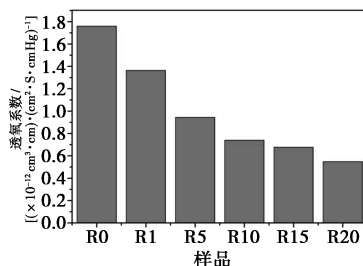


图4 再生纤维素/蒙脱土复合膜的氧气阻隔性能

2.5 在纸领域的应用

将再生纤维素/蒙脱土复合胶液涂覆在纸表面, 来测定对纸的力学性能和阻隔性能的影响。蒙脱土用量为 15% 条件下, 制得的再生纤维素/蒙脱土复合胶液涂覆在纸上, 胶液涂覆厚度 0.3mm 。纸涂覆再生纤维素/蒙脱土复合溶液前后性能对比见图5。从图可以看出, 涂覆再生纤维素/蒙脱土复合溶液后, 纸的断裂伸长率有明显变化, 从原纸的 2.9% 提高至 12% , 提高 3.14 倍; 拉伸强度明显提高, 由原纸的 17MPa 提高至 54MPa ; 在湿纸状态, 涂布后的纸与原纸相比, 拉伸强度提高了 10.7 倍, 从 1.0MPa 增加至 11.7MPa 。这是因为再生纤维素/

蒙脱土复合溶液与纸纤维素之间存在很强的氢键作用,再生纤维素分子与纸纤维通过氢键相互缠结,紧密结合,使得涂布复合溶液的纸拉伸强度得到明显增强^[19]。当涂布再生纤维素/蒙脱土复合溶液后,纸的透氧系数明显降低,这是因为当复合溶液均匀覆盖在纸表面时,其填充了纸纤维之间的空隙,使纸的阻隔性能大幅度提升。

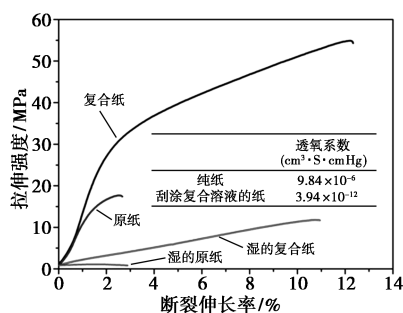


图 5 纸涂覆再生纤维素/蒙脱土复合溶液前后性能对比

3 结论

通过共混制得了再生纤维素/蒙脱土复合膜,研究了不同含量的蒙脱土纳米片对再生纤维素膜机械性能与氧气阻隔性的影响。研究结果表明:随着蒙脱土含量的增加,再生纤维素/蒙脱土复合膜的强度和氧气阻隔性能先增加后减少。在蒙脱土含量为 15% 时,再生纤维素/蒙脱土复合膜与纯再生纤维素膜相比,机械性能和氧气阻隔性能均有明显提高。另外,将再生纤维素/蒙脱土复合溶液涂覆纸上,显著地改善了纸张的力学性能和气体阻隔性能。所制备的再生纤维素/蒙脱土复合材料在绿色包装领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Friesen K, Chang C, Nickerson N, et al. Incorporation of phenolic compounds, rutin and epicatechin, into soy protein isolate films: mechanical, barrier and cross-linking properties[J]. Food Chemistry, 2015, 172: 18-23.
- [2] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. Chemical Reviews, 2006, 106(9): 4044-4098.
- [3] Mahmoudian S, Wahit M U, Ismail A F, et al. Preparation of regenerated cellulose/montmorillonite nanocomposite films via ionic liquids[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4): 1251-1257.
- [4] Cerruti P, Veronica A, Alessandro P, et al. Morphological and thermal properties of cellulose montmorillonite nanocomposites[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(11): 3004-3013.
- [5] Yang Q, Fukuzumi H, Saito T, et al. Transparent cellulose

films with high gas barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(7): 2766-2771.

- [6] Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, et al. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation[J]. Biomacromolecules, 2008, 10(1): 162-165.
- [7] Yadollahi M, Namazi H, Barkhordari S, et al. Preparation and properties of carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide bionanocomposite films[J]. Carbohydr Polym, 2014, 108: 83-90.
- [8] 刘志明. 纳米纤维素功能材料研究进展[J]. 功能材料信息, 2013(5): 35-42.
- [9] Wu D, Chang P R, Ma X, et al. Preparation and properties of layered double hydroxide-carboxymethylcellulose sodium/glycerol plasticized starch nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(2): 877-882.
- [10] Yao H B, Fang H Y, Tan Z H, et al. Biologically inspired, strong, transparent, and functional layered organic-inorganic hybrid films[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2010, 49(12): 2140-2145.
- [11] Han D G, Yan L F, Chen W F, et al. Cellulose/graphite oxide composite films with improved mechanical properties over a wide range of temperature[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 966-972.
- [12] 范林, 侯建, 郭为民, 等. 聚合物/有机改性蒙脱土纳米复合材料的制备方法研究进展[J]. 材料开发与应用, 2015, 30(3): 92-100.
- [13] Almasi H, Ghanbarzade B, Entezami A A. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 46(1): 1-5.
- [14] Wang J, Cheng Q F, Lin L, et al. Synergistic toughening of bioinspired poly(vinyl alcohol)-clay-nanofibrillar cellulose artificial nacre[J]. ACS Nano, 2014, 8(3): 2739-2745.
- [15] Brown W, Wikström R. A viscosity-molecular weight relationship for cellulose in cadoxen and a hydrodynamic interpretation[J]. European Polymer Journal, 1965, 1(1): 1-10.
- [16] 李志娟, 王晓飞. 阳离子改性的有机复合膨润土吸附材料的制备、表征及吸附性能研究[J]. 化工新材料, 2016, 44(1): 92-94.
- [17] Chen P, Zhang L. Interaction and properties of highly exfoliated soy protein/montmorillonite nanocomposites[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(6): 1700-1706.
- [18] Lange J, Wyser Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging a review[J]. Packaging Technology and Science, 2003, 16(4): 149-158.
- [19] Aulin C, Gällstedt M, Lindström T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings[J]. Cellulose, 2010, 17(3): 559-574.

收稿日期: 2016-12-28

修稿日期: 2017-12-22