

技术专论

PCL/纸板复合膜的包装特性及回收工艺研究

李梦婷¹, 赵子龙¹, 施璨灿¹, 靳 烨¹, 孙文秀¹, 杨进军², 董同力¹

(1. 内蒙古农业大学, 呼和浩特 010018; 2. 天津理工大学, 天津 300384)

摘要: 为了提高纸板的力学性能和水蒸气阻隔性, 采用热压法制备了聚己内酯(PCL)/纸板双层复合膜。分别使用质构仪、动态力学分析仪、透湿仪对材料的力学性能、动态热力学性能以及阻隔性能进行了评价, 并对 PCL 的热封性能和纸板的回收工艺进行了评估。研究表明, 与 PCL 复合后, 纸板的拉伸强度提高了约 3 倍, 弹性模量提高了约 5 倍, 阻湿性也显著提高; PCL 的复合量和热封温度对材料的热封强度影响较大; 纸板回收速度快, 平均回收率可达到 99%。

关键词: 纸板; 机械性能; 水蒸气透过性; 热封; 回收

中图分类号: TB487; TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)23-0025-05

Study of Packaging Characteristics and Recycling Process of PCL/Paperboard Composite Film

LI Meng-ting¹, ZHAO Zi-long¹, SHI Can-can¹, JIN Ye¹, SUN Wen-xiu¹, YANG Jin-jun², DONG Tungalag¹

(1. Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China; 2. Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: In order to improve the mechanical property and water vapor barrier property of paperboard, PCL/Paperboard bilayer film was prepared through thermo-compression technique. Tensile test, dynamic mechanical analysis (DMA) and water vapor permeability (WVP) test were conducted to assess the mechanical, thermodynamics and barrier behavior of the film before and after laminating. Heat-seal property of PCL and recycling test of paperboard was also explored. The results showed that the tensile strength of bilayer film is improved by 3 times, Young's modulus is improved by 5 times, and water vapor barrier property increases significantly after PCL laminating by comparison with the paperboard; content of PCL and platen temperature has significant influence on seal strength; paperboard recycling is fast and the average recovery is 99%.

Key words: paperboard; mechanical property; water vapor permeability; heat-seal; recycling

纸板折叠性能优良、方便印刷、成本低廉, 在包装领域中应用广泛^[1-2]。同时, 纸板也存在易吸湿、易产生折痕、抗形变能力差等缺点, 多以涂布乳胶、固体石蜡、聚乙烯等改进其性能^[3-4]。纸板一般用于短期包装, 与持久型聚合物复合应用并不合理^[5-6], 易造成白色污染或回收困难^[7], 并且如果纸塑包装直接接触食品可能引起有害物质向食品的迁移^[8]。纸板与

生物可降解材料复合, 纸塑分离容易, 有利于纸板的回收利用, 即使丢弃后在自然界中也可生物降解^[9-15]。聚己内酯(PCL)是一种具有结晶性、疏水性、低玻璃化转变温度的合成线性高分子材料, 具有生物降解性、生物适应性和良好的低温韧性, 目前已获得美国 FDA 的认证^[16]。Gedde 等人制备了 PCL/纸板复合材料, 并且讨论了工艺条件对材料性能的

收稿日期: 2012-10-03

基金项目: 内蒙古高等学校科学研究项目(NJZY11058)

作者简介: 李梦婷(1989-), 女, 蒙古族, 内蒙古人, 内蒙古农业大学硕士生, 主攻食品包装与储运。

通讯作者: 董同力(1972-), 男, 蒙古族, 内蒙古人, 博士, 内蒙古农业大学教授, 主要研究方向为高分子材料、食品包装与储运。

影响^[17]。笔者采用热压涂布法制备 PCL/纸板复合膜,评价 PCL 的层压对纸板机械性能、水蒸气透过性的影响,并讨论复合材料的热封性能以及回收工艺。

1 试验

1.1 材料与仪器

材料:纸板(定量为 298 g/m²),市售;PCL($M_n = 1.3 \times 10^6$),深圳光华伟业责任有限公司;氯仿、丙酮均为分析纯,天津枫船化学试剂有限公司。

仪器:热压机(FL251)、质构仪(QTS-250, Stable Micro System, UK)、动态力学分析仪(DMA-Q80, TA Instruments, US)、空气压缩机(ACA-884)、热封机(DFB-900)、透湿仪(PERMATRAN-W3/61, MOCON Co., USA)、傅里叶变换红外线光谱仪(IRAffinity-1, Shimadzu Co., Japan)。

1.2 方法

1.2.1 PCL/纸板双层复合膜的制备

分别量取 10,13,16 g 的 PCL 颗粒,各自溶于 100 mL 氯仿,静置 30 min 消除气泡。将不同浓度的 PCL/氯仿溶液等量均匀涂布于 PE 膜上,待氯仿挥发后,PE 与 PCL 薄膜自然分离,得到 3 种不同厚度的 PCL 薄膜。PCL 薄膜与纸板在真空干燥箱中 40 ℃干燥 12 h 后,将其裁成 20 cm×20 cm 的方块,用热压机在 90 ℃热压复合。

1.2.2 拉伸试验

试验采用哑铃状样品(宽 10 mm,长 50 mm),使用质构仪以 3 mm/min 的速度在室温下进行拉伸测试。仪器可读出拉伸力、拉伸距离等参数,由此可计算出拉伸强度、断裂伸长率和杨氏模量,每组测试 10 个平行样。

1.2.3 DMA 测试

动态热机械分析(DMA)测试样品,选取-120~40 ℃的温度区间,在升温速率 3 ℃/min、频率 5 Hz、振幅 10 mm 的条件下进行测试。

1.2.4 热封性质测试

如图 1 所示,将样品剪成 15 mm 宽的长条,使用热封机分别在 50,60,70,80 ℃对样品进行热封,热封区域宽为 20 mm。热封后的样品在室温下放置 7 d 后,使用质构仪以 20 mm/min 的拉伸速度在室温进行剥离试验,每组测试 5 个平行样。

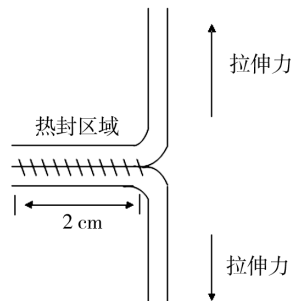


图 1 热封结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of T-peel configuration

1.2.5 水蒸气透过性

水蒸气透过性测试采用的是电解质法,在 25 ℃,相对湿度 50% 条件下用透湿仪进行测试。由于试验样品水蒸气透过率较高,试验中使用了 1 cm² 的面罩。测试前样品需在 40 ℃真空干燥 5 h,每组测试 6 个平行样。

1.2.6 纸板回收

将复合膜裁剪成 1 cm×1 cm 的方块常温下于丙酮中分别浸泡 5,10,15,20 min,用丙酮漂洗若干次,自然干燥后再于 40 ℃真空干燥 24 h。使用傅里叶红外光谱仪分析样品是否有 PCL 残留,测试条件为:分辨率 4 cm⁻¹,波长范围 700~4000 cm⁻¹,扫描 64 次。纸板在与 PCL 复合前后和丙酮处理后分别称量,用以计算纸板的回收率。回收纸板所使用的丙酮可通过蒸馏的方式回收。

2 结果与讨论

2.1 机械性能

选用 3 种不同厚度的 PCL 薄膜,通过热压技术制备 PCL/纸板复合膜,样品编号见表 1。

表 1 试样的厚度

Tab. 1 Thickness of samples

	纸板厚度 /μm	PCL 厚度 /μm	总厚度 /μm
纸板(PB)	331±5.1	—	331±5.1
1PB	331±5.1	11±0.4	327±24.0
2PB	331±5.1	21±0.2	335±10.2
3PB	331±5.1	34±0.1	334±5.0

表 1 中,PB 表示纸板本身,1PB,2PB,3PB 分别表示不同 PCL 厚度的复合膜,样品中各组分的厚度以

及复合膜总厚度见表 1。由于热压环节的压力作用使得部分 PCL 熔体渗入到纸板内,以至于复合膜的厚度略小于纸板和 PCL 厚度的总和。

材料的应力-应变曲线见图 2,可以直观地体现拉

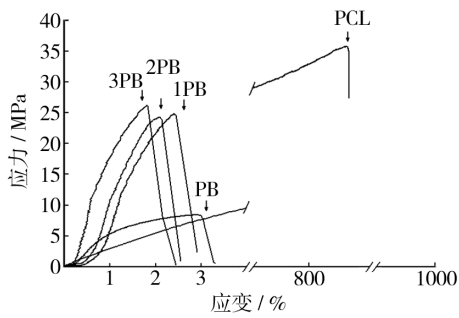


图 2 试样的应力-应变曲线
Fig. 2 Stress-strain curves of samples

伸性能的变化趋势。样品的断裂伸长率、弹性模量、拉伸强度等可通过这些应力-应变曲线计算,结果见表 2。

表 2 试样的机械性能

Tab. 2 Mechanical properties of samples

	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	弹性模量 /MPa
PB	8.3±0.6	2.8±0.4	357± 63
1PB	24.3±3.2	2.5±0.4	1541±280
2PB	24.2±3.6	1.9±0.5	1654± 98
3PB	26.6±1.7	1.8±0.3	2042±130
PCL	35.7±0.4	955.0±79.0	246± 5

纸板(PB)的断裂伸长率只有 2.8%,拉伸强度为 8.3 MPa,在拉伸外力环境中呈现出脆性。相比之下,PCL 的断裂伸长率高达 955%,拉伸强度达到 35.7 MPa,属于高韧性材料。而纸板与 PCL 薄膜复合后其拉伸强度大幅提高,达到原来的 3 倍,其弹性模量也得到约 5 倍的增长。这主要归因于在热压过程中熔融态的 PCL 渗透到纸板纤维素纤维的缝隙中,使纸板纤维间粘结力增强,使得复合膜的挺度和强度显著提高。1PB 与 2PB 的拉伸强度和弹性模量没有明显区别,而 3PB 中由于覆膜的 PCL 较厚,均匀度较好,其拉伸强度和弹性模量也比 1PB 和 2PB 的要高。

2.2 动态热机械分析

样品的贮能模量(E')随温度的变化曲线见图 3。 E' 反应的是材料粘弹性中的弹性部分,与一个载荷周期贮存的能量相关,表征材料的刚度^[18]。40℃时 PB 的 E' (3636 MPa)高于 PCL(2953 MPa),意味着 PB 具

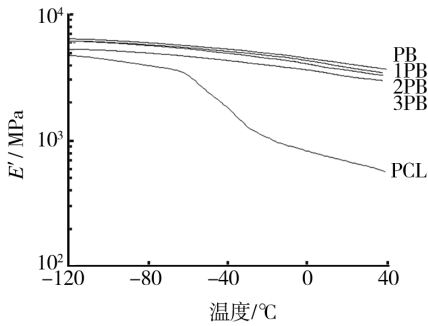


图 3 试样的贮能模量随温度的变化曲线
Fig. 3 Temperature dependence of energy storage modulus of samples

有较 PCL 更高的刚度,这与拉伸试验中弹性模量的结果一致。随着温度的降低,除 PCL 发生玻璃化转变外,其他试样的 E' 均缓慢上升,复合膜的 E' 与纸板本身无较大差异,证明材料尺寸稳定性较好。

样品的损耗因子 ($\tan \delta$) 随温度的变化曲线见图 4。PCL 在 -40℃ 出现 α -松弛,这是 PCL 无定形区域

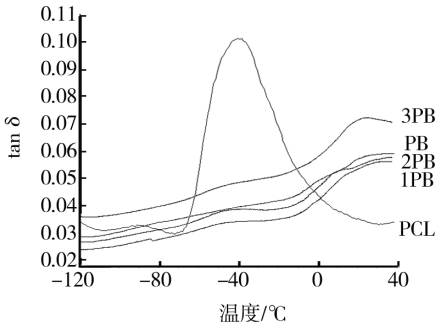


图 4 试样的损耗因子 ($\tan \delta$) 随温度的变化曲线
Fig. 4 Temperature dependence of loss tangent ($\tan \delta$) of samples

开始运动的体现。在 -70 ~ 0℃ 的区间内,除 PB 外 1PB,2PB,3PB 均出现了相应的峰,且与 PCL 的出峰位置相同。这说明 PCL 与 PB 分子间没有强相互作用力,所以与 PCL 复合后纸板的杨氏模量大幅提高是由于 PCL 渗透到纸纤维间的空隙中,产生相互间的咬合造成的。

2.3 热封测试

热封测试的结果见图 5。随着热封温度的增加,2PB 和 3PB 的热封强度呈先升后降的趋势,在 60℃ 时达到最大。由于 PCL 的熔点为 60 ~ 63℃,因此可以推断聚合物熔点对热封强度起着决定性作用。在 50℃ 时,由于热封温度低于 PCL 的熔点,热封时只有表层少量 PCL 熔融,难以相互粘合,所以 PCL 与纸板

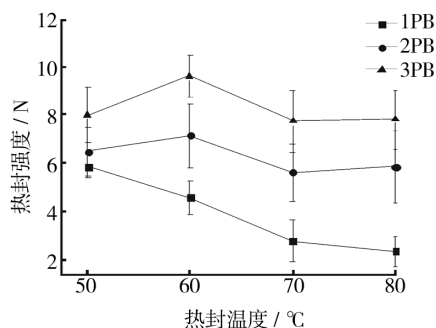


图5 试样的热封强度
Fig. 5 Heat-sealing strength of samples

分离较为容易;温度升至 60 ℃,PCL 几乎全部熔融,材料的热封强度也随之增大;当温度升至 70 ℃,热封强度显著下降,这是因为:在高于熔点的温度下,聚合物多以粘流态存在,加上热封的外加压力导致部分聚合物被挤到边缘,从而使热封区域的实际聚合物含量减少,导致热封强度降低。1PB 的热封强度在 50 ℃时已达到最高,这可能是由于表层 PCL 太薄,在较低温度下已经熔融。

纵向观察图 5 可知:热封强度与 PCL 复合量正相关。通常在热封试验中样品有 3 种剥离模式,分别是剥落模式、分层模式和撕裂模式^[19]。除 1PB 中有部分样品属于剥落模式外,2PB 和 3PB 中全部为分层模式。如 Yuan 所说,分层模式下的热封强度要高于剥落模式下的热封强度^[20]。

2.4 水蒸气透过性

水蒸气透过率(WVTR)是指单位时间内透过单位面积样品的水分子含量,但是,试验选用的样品厚度并不一致。为除去厚度引起的差异,将 WVTR 换算为水蒸气透过系数(WVP)来对材料的阻湿性进行评估,结果见表 3。

表3 试样的水蒸气透过系数
Tab.3 WVP of samples

	PCL	PB	1PB	2PB	3PB
WVP /	1.45			2.23	2.00
(g·m·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹) ×10 ⁻¹¹		*	*	×10 ⁻¹¹	×10 ⁻¹¹

注: * 为 PB 和 1PB 的水蒸气透过率过高,超出仪器测量范围而无法测得的数据,说明透湿量非常大。

PCL 的 WVP 为 $1.45 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 低于 2PB 和 3PB,而 PB 与 1PB 因 WVR 过大,超出仪器的测试范围而无法测量。试验表明,PCL 的加入可

有效提高纸板的阻湿性能,这是因为 PCL 的疏水表面代替了纸板的亲水表面而导致水蒸气难以透过。

2.5 纸板回收

样品在 750 ~ 4000 cm⁻¹ 处的傅里叶红外光谱见图 6。PCL 的红外特征吸收峰为 C=O 振动峰,在

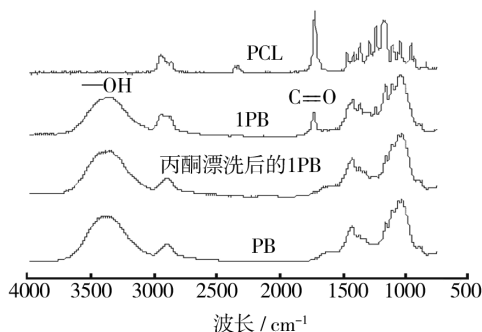


图6 试样的傅里叶红外光谱
Fig. 6 FTIR spectra of samples

1724 cm⁻¹ 处出现。PB 在 3000 ~ 3380 cm⁻¹ 处出现—OH 振动峰。由于试验采用粉末红外,1PB 的红外光谱同时出现了 PCL 和 PB 两者的特征峰,表明 PCL 与 PB 复合成功。但是用丙酮浸泡 5 min 后的样品与 PB 的红外光谱完全一致,由此证明 PCL 仅在 5min 内已经完全溶解于丙酮,且在纸板上无任何残留。除了 PCL 和 PB 的特征峰,1PB 没有出现其它新的峰,即没有新的化学键产生,也就是说,无论是在热压处理还是丙酮处理的过程中,PCL 都不会与 PB 产生任何化学反应从而影响 PB 的回收再利用。PB 不仅回收速度快,回收率也高达 99%,同时用来回收纸板用的丙酮也通过蒸馏法进行了回收,回收率可达到 90%。

3 结论

热压 PCL 薄膜可以有效地提高纸板的力学性能以及阻湿性能。PCL 在热压条件下以粘流态进入纸板的纤维之间,产生咬合力,从而提高纸板的硬度以及拉伸条件下的抗形变能力。以 PCL 的疏水性表面代替纸板的亲水性表面,可使纸板的水蒸气透过系数显著下降。

一般情况下,在聚合物熔点附近热封,热封强度较高。同一热封温度下,聚合物含量增加也会增强材料的热封强度。纸板的回收工艺简单快速,且回收率高达 99%。鉴于 PCL 很好的低温适应性,此种复合纸板可应用于低温环境的包装领域中。同时,PCL 的

生物降解性和纸板的高速高效回收性有利于环境保护,值得推荐使用。

参考文献:

- [1] RHIM J W, LEE J H, HONG S I. Increase in Water Resistance of Paperboard by Coating with Poly (lactide) [J]. Packag Technol Sci, 2007, 20: 393-402.
- [2] 黄岩, 孙诚, 刘霖, 等. 微细瓦楞纸板及其在包装领域的应用 [J]. 包装工程, 2008, 29 (3) : 216-218.
HUANG Yan, SUN Cheng, LIU Lin, et al. Tiny Corrugated Paper Board and Its Applications in Packaging Fields [J]. Packaging Engineering, 2008, 29 (3) : 216-218.
- [3] KIM C K, LIM W S, LEE Y K. Studies on the Fold-ability of Coated Paperboard (I) Influence of latex on Fold-ability during Creasing/Folding Coated Paperboard [J]. J Ind Eng Chem, 2010, 16: 842-847.
- [4] YOSHIDA C M P, OLIVEIRA E N, FRANCO T T. Chitosan Tailor-Made Films: The Effects of Additives on Barrier and Mechanical Properties [J]. Packag Technol Sci, 2009, 22: 161-170.
- [5] KALE G, AURAS R, SINGH S P. Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions [J]. J Polym Environ, 2006, 14: 317-334.
- [6] GASTALDI E, CHALIER P, GUILLEMIN A, et al. Microstructure of Protein-coated Paper as Affected by Physico-chemical Properties of Coating Solutions [J]. Colloid Surface A, 2007, 301: 301-310.
- [7] 李宁, 熊晓莉. 铝塑纸复合包装的分离研究 [J]. 包装工程, 2008, 29 (12) : 56-58.
LI Ning, XIONG Xiao-li. Study on the Separation of Aluminum-Plasti-Paper Composite for Packaging [J]. Packaging Engineering, 2008, 29 (12) : 56-58.
- [8] 黄秀玲, 王永国, 李明, 等. 有限厚纸塑复合包装材料中化学物迁移预测模型及实验验证 [J]. 包装工程, 2011, 32 (11) : 8-11.
HUANG Xiu-ling, WANG Yong-guo, LI Ming, et al. Migration Prediction Model of Chemical Substances from Limited Thickness Paper Plastic Packaging Material and Its Verification [J]. Packaging Engineering, 2011, 32 (11) : 8-11.
- [9] LAHTINEN K, KOTKAMO S, KOSKINEN T, et al. Characterization for Water Vapour Barrier and Heat Sealability Properties of Heat-treated Paperboard/Poly(lactide) Structure [J]. Packag Technol Sci, 2009, 22: 451-460.
- [10] HAN J, SALMIERI S, LE TIEN C, et al. Improvement of Water Barrier Property of Paperboard by Coating Application with Biodegradable Polymers [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58: 3125-3131.
- [11] KHWALDIA K, ARAB-TEHRANY E, DESOBRY S. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials [J]. Compr Rev Food Sci F, 2010, 9: 82-91.
- [12] REIS A B, YOSHIDA C M P, REIS A P C, et al. Application of Chitosan Emulsion as a Coating on Kraft Paper [J]. Polym Int, 2011, 60: 963-969.
- [13] ALOUI H, KHWALDIA K, BEN SLAMA M, et al. Effect of Glycerol and Coating Weight on Functional Properties of Biopolymer-coated Paper [J]. Carbohydr Polym, 2011, 86: 1063-1072.
- [14] SETHORNVIT R. Effect of Hydroxypropyl Methylcellulose and Lipid on Mechanical Properties and Water Vapor Permeability of Coated Paper [J]. Food Res Int, 2009, 42: 307-311.
- [15] HAVIMOL M, JALOMAKI J, GRANSTROM M, et al. Mechanical Strength and Water Resistance of Paperboard Coated with Long Chain Cellulose Esters [J]. Packag Technol Sci, 2011, 24: 249-258.
- [16] ANDERSSON C. New Ways to Enhance the Functionality of Paperboard by Surface Treatment: A Review [J]. Packag Technol Sci, 2008, 21: 339-373.
- [17] KROOK M, HEDEMQVIST M S, ALBEKISSON A C, et al. Barrier and Mechanical Properties of Pulp Fiber/Polymer Laminates and Blends [J]. Polym Eng Sci, 2000, 40: 143-156.
- [18] DAGNON K, THELLEN C, RATTI J, et al. Physical and Thermal Analysis of the Degradation of Poly (3-Hydroxybutyrate-co-4-Hydroxybutyrate) Coated Paper in a Constructed Soil Medium [J]. J Polym Environ, 2010, 18: 510-522.
- [19] PLANES E, MAROUANI S, FLANDIN L. Optimizing the Heat Sealing Parameters of Multilayers Polymeric Films [J]. J Mater Sci, 2011, 46: 5948-5958.
- [20] YUAN C S, HASSAN A. Effect of Bar Sealing Parameters on OPP/MCPP Heat Seal Strength [J]. Express Polym Lett, 2007, 1: 773-779.