

利用废弃牛皮纸和瓦楞纸制备纤维增强包装材料

张然然¹, 李大纲^{1,2}, 王海莹¹, 唐翔³

(1. 南京林业大学, 南京 210037; 2. 南京林业大学 现代分析测试中心, 南京 210037; 3. 国家知识产权专利局, 北京 100088)

摘要: 采用化学法并结合机械法, 制得了形貌尺寸均匀的生物质纤维素微纳米纤丝, 并将其制备成膜, 观察了其微观结构, 测试了纳米纤维素膜的相关性能。结果表明: 废弃牛皮纸和瓦楞纸经过处理, 可以制得纳米微晶纤维素, 直径为 30~100 nm; 同时再生膜具有较高的强度, 牛皮纸和瓦楞纸的拉伸强度分别为 107.4, 121.81 MPa, 弹性模量分别为 5.6, 5.2 GPa, 纳米纤维素膜的拉伸强度分别是牛皮和瓦楞原纸的 5 倍和 8 倍; 对 2 种废弃材料进行均质和离心处理, 可以显著提高其性能。

关键词: 废弃牛皮纸; 废弃瓦楞纸; 纤维增强; 包装材料

中图分类号: TB484.1; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)03-0008-04

Preparation of Nanofiber Reinforced Packaging Material Using Waste Kraft Paper and Corrugated Paper

ZHANG Ran-ran¹, LI Da-gang^{1,2}, WANG Hai-ying¹, TANG Xiang³

(1. Nanjing Forestry University of Wood Science and Technology, Nanjing 210037, China; 2. Advanced Analysis and Testing Center of Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 3. The Patent Office of SIPO, Beijing 100088, China)

Abstract: We obtained biomass cellulose micro/nano fiber with uniform dimension using chemical and mechanical methods and prepared film, then observed their microscopic structure and tested performance of the nanofiber films. The results showed that cellulose nanofibers can be obtained after processing, with the diameter between 30 nm and 100 nm, and the nanofiber films exhibits higher strength; the tensile strength of the kraft paper and the corrugated paper are 107.4 MPa and 121.8 MPa; their elastic modulus are 5.6 GPa and 5.2 GPa respectively. Meanwhile, tensile strength of the nanofiber films is 5 times and 8 times higher than that of the base paper. It also demonstrated that homogeneous and centrifugal treatment can increase performance of the material significantly.

Key words: waste kraft paper; waste corrugated paper; fiber reinforced; packaging material

生物质纤维素是地球上大量存在的天然高分子物质^[1], 广泛存在于木材、竹材、棉花、麻及农作物秸秆等绿色生物质材料中, 也可通过细菌的酶解过程产生(细菌纤维素), 是自然界取之不尽、用之不竭的可再生资源。因具有低成本、低密度、高比强度、高比强模量、生物相容性好、可生物降解、可循环利用、结构单一等特点, 生物质纤维素被广泛应用于增强聚合物复合材料, 以及医药、食品添加剂、造纸、建材、涂料、

漆、地板、墙面等领域^[2-6], 目前有许多人在利用纤维素制备可降解薄膜材料^[7], 开发了塑料工业的原料。

生物质纤维素是 20 世纪 90 年代许多国家和地区纷纷投巨资进行研究并开发的新型能源。随着社会的不断发展, 包装的使用越来越广泛, 尤其以薄膜包装使用最广, 但是废弃的薄膜很难被分解, 对环境造成了很大的污染。随着石油的日益枯竭, 生物质纤维素由于其独特的性能以及其绿色环保等优点, 受到了越来越多的关注。生物质微纤维素的研究与社会、

收稿日期: 2012-11-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(31170514/C1603)

作者简介: 张然然(1990-), 女, 江苏徐州人, 南京林业大学硕士生, 主攻包装材料。

通讯作者: 李大纲(1959-), 男, 南京林业大学教授、博士生导师, 主要研究方向为功能性包装材料、木质复合材料。

经济和资源、环境的发展紧密相关,纸质包装作为一种环保型的包装材料,受到了人们的喜爱,其原材料来源广泛,天然环保,可再生。如今大量的纸质包装废弃物,如牛皮纸、瓦楞纸等,大都通过燃烧填埋等方式处理,不仅污染了环境,还造成了资源的浪费。从牛皮纸、瓦楞纸等包装废弃物中提取纳米微晶纤维素^[8-15],研制一种具有优良特性的微纳米膜材料,实现废弃物资源化和有效循环利用,减轻环境负荷,对未来的发展具有重要意义。

1 实验

1.1 材料与设备

材料与试剂:废弃牛皮纸和瓦楞纸;亚氯酸钠为分析纯,天津市光复精细化工研究所;冰乙酸、氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、无水乙醇和过氧化氢均为分析纯,南京化学试剂有限公司。

设备:集热式磁力加热搅拌器(DF-101S),金坛市医疗仪器厂;研磨机(MKCA6-2),日本 Masuko Sangyo Co., Ltd.;高压均质仪(EF-C3),加拿大 AVES-TIN 公司;超声波细胞粉碎机(XO-1200),南京先欧生物科技有限公司;离心机(H-1650 台式),湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(CMT-4000 型),深圳市新三思材料检测有限公司。

1.2 方法

1.2.1 废弃牛皮纸

牛皮纸(kraftpaper)用作包装材料,强度较高,通常呈黄褐色。半漂或全漂的牛皮纸浆呈淡褐色、奶油色或白色。废纸在处理再生应用时要注意脱墨处理,废纸的脱墨是一个复杂的过程,应根据印刷油墨的特性,采用合理的方法来破坏油墨和纤维间的粘附力,如加入脱墨剂。废纸脱墨包括 3 个过程:疏解分离纤维;使油墨从纤维上脱离;将油墨从纤维悬浮液中除去^[16-17]。

称取 10 g 的牛皮纸用蒸馏水浸泡 1 h 后,用搅拌机打碎并过滤,加入 500 mL 的蒸馏水,分别称取 1% 的 NaOH 约 5 g 和 2% 的 KOH 约 10 g,在 90 °C 温度下处理 2 h,洗涤至中性,再称取 4.5 g 的亚氯酸钠,并量取 4 mL 的冰乙酸,在 75 °C 温度下处理 3 次,每次 1 h。再用 2% 的 KOH 约 10 g 和 4.5 g 的亚氯酸钠并量取 4 mL 的冰乙酸,分别处理一次。量取质量分数为 36% 的盐酸约 15 mL,在 80 °C 的情况下处理 2 h,用蒸

馏水洗涤直至中性。最后在研磨机上研磨 40 min,约 20 次,然后均质 30 min,离心 20 min,取离心清液真空抽滤成膜。

1.2.2 废弃瓦楞纸

亚氯酸钠在酸性条件下有漂白作用,且与木质素反应产生有机氯化物。次氯酸盐是一种真正的漂白剂,优先破坏木素的某些发色团,但是产生的有机氯化物有毒,会污染环境,所以在瓦楞纸实验中改用双氧水^[18]进行脱色处理。

称取 10 g 的瓦楞纸用蒸馏水浸泡 1 h 后,用简易的搅拌机打碎并过滤,加入 500 mL 的蒸馏水。分别称取 1% 的 NaOH 约 5 g 和 2% 的 KOH 约 10 g,在 91 °C 下处理 2 h,洗涤至中性,量取 1% 的 HCl 溶液 14 mL,在 80 °C 下处理 3 h,用蒸馏水洗涤直至中性。再用 2% 的 KOH 约 10 g 和 1% 的 HCl 溶液分别处理一次。用 0.5% 的 H₂O₂ 和 1% 的 NaOH 在 70 °C 下处理 2 次,每次 2 h。最后把得到的溶液分别进行研磨、研磨均质、研磨均质离心处理,然后分别过滤成膜。

1.2.3 性能测试

为了更好地说明微纳米生物质纤维素膜的优良性能,对其进行电镜扫描、拉伸试验和透光性的相关性能测试,在拉伸试验中将膜裁成长 20 cm,宽为 5 cm 的条状试样。

1) 电镜分析。在扫描电镜(SEM)下观察表面形貌,牛皮纸和瓦楞纸同时放大 3000 倍。

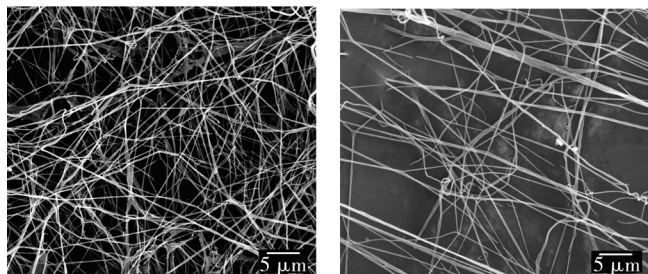
2) 拉伸性能测试。拉伸性能的检测指在规定的试验温度、湿度与拉伸速度下,通过在试样的纵向施加拉伸载荷,使试样产生形变直至材料破坏,记录下拉伸时的弹性模量、拉伸强度以及断裂伸长率。

3) 透光性能测试。使用紫外可见分光光度计,测量了微纳米生物质再生膜的透光性,通常用透率或雾度(浑浊度)来表征。可见光的波长范围在 200 ~ 1000 nm 之间,取可见光的中间波长(600 nm)作为测量透光性的光波长。

2 结果与分析

2.1 形态分析

材料的 SEM 照片见图 1,图 1 表明经过酸碱处理后再进行研磨、均质和离心等机械处理,许多细小的纤丝都被分离出来,直径多数在 30 ~ 100 nm 之间,极少数在微米级尺寸。它们具有较高的长径比,倍数大



a 牛皮纸(3000×) b 瓦楞纸(3000×)

图1 牛皮纸、瓦楞纸纤维素微纳米纤维的形态特征

Fig. 1 Typical SEM images of cellulose micro/nano fiber of kraft paper and corrugated paper

于400倍,纤维间相互交织聚集成网状缠结结构。实验实现了纤维素的均匀纳米纤丝化,纤维的直径分布范围相对较小^[19]。

2.2 拉伸性能测试

对未经处理的牛皮原纸和瓦楞原纸、经过处理后得到的再生膜的拉伸性能进行测试,结果见图2。从

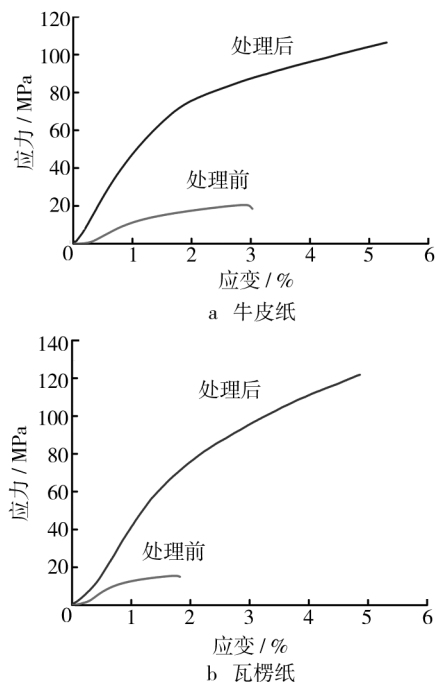


图2 牛皮纸、瓦楞纸的应力-应变曲线

Fig. 2 Typical stress-strain curves of kraft paper and corrugated paper

图2可以看出,经过化学和物理机械处理后得到的微纳米纤维素膜的拉伸强度和弹性模量明显增加。牛皮原纸的拉伸强度约为20 MPa,纳米纤维素膜的拉伸强度接近于100 MPa,强度增加了近5倍。瓦楞原纸的拉伸强度约为15 MPa,再生膜的拉伸强度接近

于120 MPa,强度增加了近8倍。再生膜的弹性模量也得到了很大提高,使其在拉伸过程中不易被拉断。纳米纤维素再生膜由于具有较高的拉伸强度和弹性模量,可以作为增强材料在包装中使用。

2.3 透光性能测试

高性能的包装材料不但要具备较高的强度,同时还要有较高的光学透明性,使消费者可以看到被包装物品,起到较好的包装展示作用。2种材料制得的微纳米生物质纤维素膜的透光率见表1。

表1 牛皮纸、瓦楞纸再生膜的透光率

测试材料	光波长/nm	透光率/%
牛皮纸研磨+均质+离心	600	71.4
瓦楞纸研磨	600	65.8
瓦楞纸研磨+均质	600	72.6
瓦楞纸研磨+均质+离心	600	85.1

表1说明这2种材料制得的微纳米生物质纤维素膜的透光率不同,瓦楞纸经过均质离心处理制得的膜的透光率比经过同样处理的牛皮纸的透光率高,瓦楞纸的透光率达到85.1%,比牛皮纸增加了19.2%,适合用作透明的薄膜材料。通过比较瓦楞纸的3组实验,表明经过均质和离心处理,可以增加材料的透明性。

3 结论

电镜图表明微纳米纤丝的直径多数在30~100 nm之间,基本实现纤维素的均匀纳米纤丝化,且有较高的长径比,倍数在400倍以上,其相互交织成网状结构,可以增加包装材料的性能。经过处理后的废弃的牛皮纸和瓦楞纸再生膜的拉伸强度分别由原来的20、15 MPa增加到100、120 MPa,弹性模量也有明显增加,可用作高强度的纤维增强包装材料。

实验表明同时经过研磨、均质和离心处理的牛皮纸和瓦楞纸,瓦楞纸的透明度高于牛皮纸,具有较好的光学透明性。均质和离心处理可以细化纤维,增加生物质纳米纤维素再生膜的透明性,均质处理较研磨处理透光率增加了10.33%,离心处理较均质处理透光率增加了17.22%。

参考文献:

- [1] 曾凤彩,武军. 增塑剂对纤维素膜表面结构和性能的影响[J]. 包装工程,2006,27(1):16-23.
ZENG Feng-cai, WU Jun. Effects of Plasticizer on the Structure and Properties of Cellulose Membrane[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(1):16-23.
- [2] JOHN M J, THOMAS S. Biofibres and Biocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(3):343-364.
- [3] KLEMM D, HEUBLEIN, FINK B, et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(22):3358-3393.
- [4] EICHHORN S J, BAILLIE C A, ZAFEIROPOULOS N, et al. Review: Current International Research into Cellulosic Fibres and Composites[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(9):2107-2131.
- [5] GRAUPNER N, HERRMANN, MÜSSIG A S. Natural and Man-made Cellulose Fibrereinforced Poly (lactic acid) (PLA) Composites: An Overview about Mechanical Characteristics and Application Areas[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(6/7):810-821.
- [6] CZAJA W K, YOUNG D J, KAWECKI M, et al. The Future Prospects of Microbial Cellulose in Biomedical Applications[J]. Biomacromolecules, 2006, 8(1):1-12.
- [7] 李新华, 索晓红. 纤维素纤维发泡缓冲包装材料概述[J]. 包装工程, 2007, 28(4):182-184.
LI Xin-hua, SUO Xiao-hong. Summarization on the Buffering and Packaging Material of Fiber by Foaming[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(4):182-184.
- [8] ARAKI J, WADA M, KUGA S. Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly (ethylene glycol) Grafting[J]. Langmuir, 2000, 17(1):21-27.
- [9] ARAKI J, WADA M, KUGA S, et al. Birefringent Glassy Phase of a Cellulose Microcrystal Suspension[J]. Langmuir, 2000, 16(6):2413-2415.
- [10] PODSIADLO P, CHOI S-Y, SHIM B, et al. Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(6):2914-2918.
- [11] BECK-CANDANEDO S, VIET D, GRAY D G. Induced Phase Separation in Low-Ionic-Strength Cellulose Nanocrystal Suspensions Containing High-Molecular-Weight Blue Dextran[J]. Langmuir, 2006, 22(21):8690-8695.
- [12] BECK-CANDANEDO S, VIET D, GRAY D G. Triphase Equilibria in Cellulose Nanocrystal Suspensions Containing Neutral and Charged Macromolecules[J]. Macromolecules, 2007, 40(9):3429-3436.
- [13] WANG N, DING E, CHENG R. Preparation and Liquid Crystalline Properties of Spherical Cellulose Nanocrystals[J]. Langmuir, 2007, 24(1):5-8.
- [14] LIU H, LIU D, YAO F, et al. Fabrication and Properties of Transparent Polymethylmethacrylate/cellulose Nanocrystals Composites[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14):5685-5692.
- [15] LIU D, ZHONG T, CHANG P R, et al. Starch Composites Reinforced by Bamboo Cellulosic Crystals[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(7):2529-2536.
- [16] 黄俊彦. 纸浆造纸工艺[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2006:122-129.
HUANG Jun-yan. Process of Pulp Papermaking[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2006:122-129.
- [17] 陈庆蔚. 当代废纸制浆技术[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2005:228-229.
CHEN Qing-wei. Contemporary Pulp Technology of Waste Paper[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005:228-229.
- [18] 陈永常. 瓦楞纸箱的印刷与成型[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:54-56.
CHEN Yong-chang. Printing and Molding of Corrugated Carton[M]. Beijing: Chemical Press, 2005:54-56.
- [19] 陈文帅. 生物质纤维素纳米纤丝制备及其结构性能研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2010.
CHEN Wen-shuai. Preparation and Structure Properties of Biomass Cellulose Nano Fibrils[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2010.