浆粕种类及聚合度对纤维素包装膜结构及性能的影响

高珊珊1,王建清1,金政伟1,张晖2

(1. 天津科技大学,天津 300222; 2. 河北工业大学,天津 300222)

摘要:利用 LiCl/DMAc 为溶剂,将 5 种不同种类及聚合度的纤维素浆粕溶解成了铸膜液,采用相转移的方法制备了纤维素包装膜,并研究了包装膜的机械性能和结构。结果表明:同种类浆粕,纤维素膜的拉伸强度和断裂伸长率随着聚合度的增大而增大;针叶浆制备的纤维素膜的机械强度优于用阔叶浆和棉浆制备的薄膜;通过对包装膜表面结构分析可知,棉浆、阔叶浆、针叶木浆制备的纤维素包装膜的表面粗糙度值依次减小,聚合度为1286的针叶浆纤维素膜的断面结构最致密。

关键词: LiCl/DMAc; 纤维素包装膜; 聚合度

中图分类号: TB43; TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2011)13-0008-03

Influence of Type and Polymerization Degree of Pulp on Structure and Properties of Cellulose Packaging Film

GAO Shan-shan¹, WANG Jian-qing¹, JIN Zheng-wei¹, ZHANG Hui²

(1. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China; 2. Hebei University of Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Five different polymerization degrees of cellulose pulps were dissolved in LiCl/DMAc solution, and the cellulose packaging films were prepared by phase transfer technology. The influence of polymerization degree of pulp on mechanical strength and structures of cellulose packaging film was studied. The results showed that tensile strength and elongation at break increased along with the increase of polymerization degree, and the mechanical properties of the films with hardwood were best. The surface roughness decreases following cotton pulp, hardwood pulp to softwood pulp in turn, and the films with hardwood (DP=1286) has dense cross structures.

Key words: LiCl/DMAc; cellulose packaging film; degree of polymerization

目前常用的包装膜有聚乙烯、聚丙烯、复合包装膜和可降解薄膜(如纤维素膜、淀粉膜、蛋白质和甲壳素膜)。纤维素包装膜因其对氧气、二氧化碳和乙烯等气体的透过率良好,能产生良好的气氛,从而抑制水果、蔬菜的呼吸作用,延长货架寿命[1],所以纤维素在绿色包装材料的应用过程中具有潜力,对于纤维素包装膜的研究也已经成为包装材料领域研究的重点方向之一[2]。Akzona 公司于 1979 年曾提出再生纤维素包装薄膜可以用于包装带和包装材料[3]。笔者以氯化锂/N,N-二甲基乙酰胺(LiCl/DMAc)为溶剂,通过溶解不同种类及聚合度的纤维素浆粕,利用相转

化法制备成膜,来研制对环境友好的纤维素包装膜, 以替代传统的合成塑料包装薄膜。

1 实验

1.1 原料与仪器

原料:氯化锂(LiCl,分析纯),N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯),天津市江天化工技术有限公司; 阔叶、针叶木浆、棉浆,天津中钞纸业有限公司; 丙三醇(分析纯),高锰酸钾(分析纯),天津市江天化工技术有限公司。

收稿日期: 2011-05-11

基金项目: 国家"十一五"科技支撑计划项目(2006BAD30B02)

作者简介: 高珊珊(1982一),女,山东德州人,天津科技大学博士生,主要研究方为包装材料。

通讯作者:王建清(1953一),男,湖南人,天津科技大学教授,主要研究方向为包装材料。

仪器:电子万能试验机 RGT-3,深圳市瑞格尔仪器有限公司;扫描电镜 JSM-6380LV,日本电子;原子力显微镜 JSPM-5200,日本电子。

1.2 纤维素的活化

在 DMAc 中加入少量 KMnO₄,然后加入粉碎后的纤维素浆粕,在 140 $^{\circ}$ 0的油浴中加热 1 h 左右,活化纤维素,浆粕经压榨后待用。

1.3 纤维素溶解

先将无水 LiCl 在真空烘箱中,于 80 ℃左右的温度条件下抽真空烘干 2 h,准确称取烘干后的一定质量的 LiCl,在 100 ℃环境置于 DMAc 中搅拌,使其完全溶解,然后加入活化后的纤维素浆粕,加热搅拌 2~3 h,至显凝胶状停止,在室温下放置 12 h 即溶解成透明的溶液。

1.4 纤维素包装膜的制备

用两端绕有铜丝的玻璃棒,在恒温热玻璃板上将铸膜液刮制成膜,然后将其和玻璃板迅速浸入凝固浴中数分钟,得到厚度为50 μm 左右的非均质膜。将凝固成形的薄膜浸入一定温度的水洗浴,洗去残留的LiCl/DMAc 溶剂后,再经30%(体积分数)甘油水溶液塑化处理,最后贴在洁净的玻璃板上,室温下进行自然干燥,储存备用[4-5]。

1.5 测定方法

纤维素浆粕聚合度的测定参考^[6] GB/T 1548-1989;纤维素包装膜机械强度的测定参考 GB/T 13022-91^[7]。

2 结果与讨论

2.1 浆粕种类及聚合度对纤维素包装膜机械强度的 影响

浆粕的平均聚合度是纤维素分子链平均长度的 反映。通常对于高聚物膜来说,相对分子质量的高低 对膜的机械强度有很重要的影响。实验原料为不同聚 合度的浆粕,见表 1。制膜条件:铸膜液质量分数 5%、

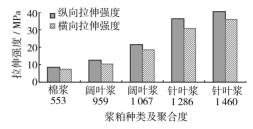
表 1 浆粕的物理性质

Tab. 1 The physical properties of pulp

浆粕种类	聚合度	纤维长度/mm	纤维宽度/mm
1# 阔叶木浆	1067	0.958	0.0217
2# 阔叶木桨	959	0.69	0.018
1#针叶木浆	1 4 6 0	1.956	0.0325
2#针叶木浆	1 286	2.61	0.0348
棉浆	553	1.64	0.026

凝固浴温度 25 ℃、凝固浴为水。

浆粕种类及聚合度对纤维素膜机械强度的影响 见图 1。在本实验范围内,对于同种类浆粕,纤维素



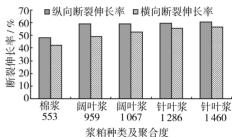


图 1 浆粕种类及聚合度对纤维素膜机械强度的影响 Fig. 1 Effects of type and DP of pulp on the mechanical properties of cellulose films

膜的拉伸强度和断裂伸长率都随着聚合度的增大而增大,并且对于不同种类的浆粕,针叶木浆粕所制备的薄膜的机械强度明显高于阔叶木浆粕和棉浆制得的膜。由于纤维素高分子是以不规则的弯曲状态存在于铸膜液中的^[8],而分子链的增长使得链的弯曲程度更高,并且由于纤维素为柔性高分子,在外力的作用下,弯曲的分子链会伸展开来,因而产生很大的形变。聚合度越大,分子链愈长,则其高弹性能将愈好,膜的断裂伸长率也就愈大。

2.2 浆粕种类及聚合度对纤维素包装膜表面结构的影响

分别对棉浆粕和阔叶木浆粕、针叶木浆粕在相同工艺条件下制得的包装膜进行轻敲模式的 AFM 扫描分析,结果见图 2。膜表面的平均粗糙度分析结果见表 2。

表 2 不同浆粕种类及聚合度的纤维素膜的表面粗糙度 Tab.2 Surface roughness of different pulp types and DP

浆粕种类	聚合度	$R_{\scriptscriptstyle m a}/{ m nm}$	$R_{ m q}/{ m nm}$
棉浆	553	34	44.2
阔叶	959	26.6	39.4
阔叶	1 0 6 7	17.6	23.0
针叶	1 286	8.64	12.2
针叶	1 460	4.48	5.79

^{*:} R_a 为平均粗糙度; R_q 表示的是所测范围内最高点和最低点高度差的标准差。

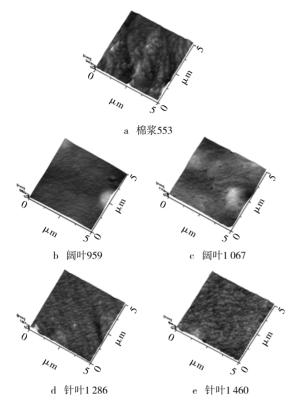


图 2 不同浆粕种类及聚合度的纤维素包装膜的表面结构 Fig. 2 The cellulose packaging films surface structure of different pulp types and DP

从表 2 可以看出,棉浆、阔叶浆、针叶木浆的表面粗糙度值依次减小。以棉浆为原料制得的薄膜表面形成了大面积较为疏松的孔的结构,且孔径也比较大,而以木浆为原料所制膜的表面则较为致密。

2.3 浆粕种类及聚合度对纤维素包装膜断面结构的影响

由不同浆粕种类及聚合度制成的膜的断面扫描电镜照片见图 3。从图 3 可以看出:虽然铸膜液中纤维素浓度相同,但由于浆种的来源不同,导致棉浆制得的膜亚层结构较疏松(见图 3a);不仅有孔径较小的海绵状孔结构,还形成了类似于指状大孔的结构;而图 3b 阔叶木浆制成的膜只有海绵状孔结构;图 3c 阔叶木浆、图 3d 针叶木浆制成的膜结构比较致密;由于图 3e 针叶木浆的聚合度较大,不宜成膜,所以纤维素间的缠绕疏松,膜断面有较大的孔。这说明聚合度较小或较大时制成的膜结构不致密,影响纤维素包装膜的应用性能。

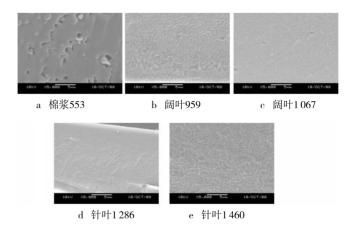


图 3 不同浆粕种类及聚合度的纤维素包装膜的断面结构 Fig. 3 The cellulose packaging films section structure of different pulp types and DP

3 结论

采用 LiCl/DMAc 为溶剂制备了纤维素包装膜,其中针叶木浆粕所制膜的机械强度明显高于阔叶木浆粕和棉浆制的膜。浆粕聚合度增大,纤维素膜强度性能也随之提高;但是聚合度过大会影响纤维素的溶解,而且表面粗糙度值随着聚合度增大而减小。

参考文献:

- [1] 祁景瑞,胡文忠,姜爱丽,等. 果蔬切割加工与保鲜技术研究进展[J]. 保鲜与加工,2005,5(4):7-9.
- [2] 姚为忠. NMMO 工艺纤维素薄膜的研制[D]. 上海: 东华大学, 2003.
- [3] Akzona Inc. Process for Shaped Cellulose Article Prepared from a Solution Containing Cellulose Dissolved in a Tertiary Amine N-oxide Solvent: US.4246221[P]. 1981—01—20.
- [4] 王建清,徐梅,金政伟,等.纳米 SiO₂/纤维素包装薄膜结构形态及性能研究[J].包装工程,2009,30(3):1-4.
- [5] 高珊珊,王建清,刘冰,等. LiCl/DMAc 法纤维素保鲜膜对鲜切马铃薯保鲜效果研究[J]. 包装工程,2008,29 (11):16-18.
- 「6] GB/T 1548-1989,纸浆粘度的测定法[S].
- [7] GB 13022-91,塑料薄膜拉伸性能试验方法[S].
- [8] 何涛,江成璋.聚醚砜微孔膜制备中非溶剂添加剂作用研究[J].膜科学与技术,1998,18(3):43-48.