

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.05.011

透氧纤维素膜的制备及其性能研究

张 鹏, 崔懂礼, 程小娟, 刘华群, 刘泽华

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以 NMMO(N-甲基吗啉-N-氧化物)工艺为基础,在纤维素溶液中加入 CaCO_3 并在成膜后酸洗去除,制备具有适当透气度的纤维素膜.通过控制 CaCO_3 的粒径和添加量,探讨纤维素膜透氧性能和拉伸性能的变化.结果表明:随着 CaCO_3 的加入,纤维素膜的透氧系数增大,拉伸强度、断裂伸长率和透明度总体呈下降趋势. CaCO_3 添加量一定时, CaCO_3 粒径越大,透氧系数越大,拉伸强度和透明度越小.

关键词: 纤维素膜; NMMO; 碳酸钙; 拉伸性能; 透氧性能

中图分类号: TS721 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2014)05-0053-05

Preparation and Properties of Breathable Cellulose Membranes

ZHANG Peng, CUI Dongli, CHENG Xiaojuan, LIU Huaqun, LIU Zehua

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Breathable cellulose membranes were prepared by using NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide) technology, through adding CaCO_3 particles to the cellulose solution and then removing CaCO_3 with acid after the membranes were formed. The oxygen permeability coefficient and strength properties of the membranes were investigated by controlling the dosage and diameter of CaCO_3 . The results shows that as the dosage of CaCO_3 increases, the oxygen permeability coefficient of the cellulose membranes increases; the tensile strength, the elongation at break and the transparency show a decreasing trend. When the diameter of CaCO_3 increases, the oxygen permeability coefficient increases, but the tensile strength and the transparency decreases.

Key words: cellulose membrane; NMMO; calcium carbonate; tensile properties; oxygen permeability

以石油产品为原料的塑料薄膜的大量使用,严重污染了自然环境,促使世界各国开始寻找可替代塑料薄膜的新型生物可降解膜^[1].纤维素是一种非常丰富的可再生资源,物理化学性质稳定,常温下不溶于水、稀酸和稀碱^[2].因此,以纤维素为原料制备膜材料已成为材料领域可持续发展的重要方向之一.传统制备纤维素膜的方法^[3]都是化学方法,纤维素的天然特性受到了很大程度的破坏,使纤维素膜在耐高温、耐酸碱和耐有机溶剂方面的性质受到影响.同时其制备路线冗长复杂,纤维素原材料和能量消耗很大,且对环境污染也比较严重.而 NMMO(N-甲基吗啉-N-氧化物)工艺制备的纤维素膜可以较多地保留纤维素的天然特性,不仅物理化学性质稳定,而且无毒无害易

于回收利用,是非常优秀的环境友好型材料^[4-5].但由于 NMMO 工艺制备的纤维素膜是致密膜,透氧性能比较差,导致其使用范围受到限制^[6-8].

本文以 NMMO 为溶剂溶解阔叶木浆粕,利用刮膜法^[9]制备纤维素膜.通过控制 CaCO_3 的粒径和添加量,探讨纤维素膜透氧性能和拉伸性能的变化,为 NMMO 工艺纤维素膜的发展提供新的思路.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

阔叶木溶解浆粕,聚合度为 700,山东巴普贝博浆纸有限公司;NMMO(分析纯)、NMMO 水溶液(质

收稿日期: 2013-11-06; 修回日期: 2013-12-17

作者简介: 张 鹏 (1988—), 男, 河南人, 硕士研究生; 通信作者: 刘泽华, 副教授, zehual@tust.edu.cn.

量分数 50%), 上海贝和化工有限公司; 碳酸钙(分析纯), 天津市化学试剂一厂; 丙三醇(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 其余试剂均为分析纯试剂。

K303MULTI 型涂布机, 英国 R K Print-Coat Instruments 公司; Mastersizer2000 型激光粒度仪, 英国 Malvern 仪器有限公司; RE-2000A 型旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; EUROSTAR p.c.v. 型电子搅拌器, 德国 IKA 集团; GDP-C 型透氧量测定仪, 德国 Brugger 公司; DCP-KZ300 型电脑测控抗张试验机, 四川长江造纸仪器有限责任公司; 标准厚度仪、白度仪, 瑞典 L&W 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 纤维素膜的制备方法

将质量分数为 50% 的 NMMO 水溶液与一定量的抗氧化剂没食子酸丙脂均匀混合, 倒入梨形瓶中, 在 120 °C 油浴和 0.1 MPa 下蒸发浓缩, 直至 NMMO 水溶液中水的质量分数降至 13.3% 左右。将粉碎后的阔叶木浆粕与浓缩后的 NMMO 水溶液混合均匀, 先在 90 °C 下溶胀 2 h, 然后在 110 °C 下进行溶解, 并辅以机械搅拌。溶解完成后, 向纤维素溶液中加入 CaCO₃ 并混合均匀。在 110 °C 下抽真空脱泡 1 h, 制得均匀透明的褐色纤维素溶液。将纤维素溶液均匀倒在平板涂布机的玻璃板上, 利用刮棒的剪切作用, 刮制出适当厚度的纤维素膜。将纤维素膜连同玻璃板浸入凝固浴中脱溶剂。待纤维素膜成型后, 先进行酸洗除去 CaCO₃, 再用水洗至中性。将纤维素膜在质量分数 30% 的甘油溶液中塑化 0.5 h, 在相对湿度为 80% 的环境中干燥备用。

1.2.2 透氧性能的测定

按照国家标准 GB/T 19789—2005《包装材料塑料薄膜和薄片氧气透过性试验·库仑计检测法》, 将纤维素膜切成 120 mm × 120 mm 的正方形试样, 利用透氧量测定仪进行透氧性能的检测。

1.2.3 拉伸性能的测定

切取 100 mm × 15 mm 的长方形纤维素膜试样, 纵横各 5 条, 在电脑测控抗张试验机上进行测试, 测试夹距为 50 mm, 拉伸速率为 20 mm/min。拉伸强度通过式(1)计算。

$$\delta = F / (a \times b) \quad (1)$$

式中: δ 为拉伸强度; F 为断裂负荷; a 为试样宽度; b 为试样厚度。试样厚度采用瑞典 L&W 标准厚度仪测试, 测试精度为 0.001 mm。断裂伸长率通过式(2)计算。

$$E = (L_1 - L_0) / L_0 \quad (2)$$

式中: E 为断裂伸长率; L_0 为试样初始长度; L_1 为试样断裂长度。

1.2.4 透明度的测定

参考国家标准 GB/T 2679.1—1993《纸透明度的测定法》, 使用瑞典 L&W 公司的白度仪测定纤维素膜的透明度。

2 结果与讨论

前期的实验表明, 纤维素膜的拉伸性能随着纤维素浆粕浓度的增大而增大, 在浆粕浓度为 6% 时, 纤维素膜的纵向拉伸强度达到 30 MPa 以上, 已经可以满足日常生活的需求, 所以实验选择的浆粕浓度为 6%。刮膜机的速度为 1 m/min, 凝固浴为蒸馏水, 凝固浴温度为 10 °C。

2.1 CaCO₃ 添加量对纤维素膜性能的影响

添加 CaCO₃ 以后会改变纤维素溶液的黏度, 在利用平板涂布机刮膜时, 刮棒对纤维素溶液的剪切作用会受到影响, 从而影响纤维素膜的拉伸性能。其次, 酸洗后, 纤维素膜上会形成一定量的微孔, 纤维素膜的透气性能与机械强度都会受到影响。实验主要研究 300 目 CaCO₃ 添加量对膜性能的影响, 因此以 300 目 CaCO₃ 为例, 说明 CaCO₃ 添加量对膜性能的影响。CaCO₃ 添加量以绝干阔叶木浆粕质量为基准。

2.1.1 纤维素膜透氧性能

纤维素膜的透氧系数用于表征纤维素膜的透氧性能, 是一定面积的透氧量乘以纤维素的膜厚后得到的, 反映一定压力下、一定时间内单位体积纤维素膜的透氧量, 消除了透氧量因膜厚带来的表征误差。CaCO₃ 添加量对纤维素膜透氧系数的影响如图 1 所示。从图 1 中可以看出: 纤维素膜的透氧系数随着 CaCO₃ 添加量的增大而增大。这可能是因为, 酸洗之后, 纤维素膜中填充的 CaCO₃ 与酸液中的 H⁺ 反应, 生成可溶的 Ca²⁺ 和 CO₂ 气体。一方面, CaCO₃ 的去除会使纤维素膜产生一定数量的微孔; 另一方面, 纤维素膜内部镶嵌的 CaCO₃ 酸洗之后产生 CO₂ 从纤维素膜中扩散出来, 也会使纤维素膜产生空隙。随着 CaCO₃ 添加量的增大, 酸洗之后, 纤维素膜的微孔增加, 透气度变大, 透氧系数也随之增大。另外, 由于 CaCO₃ 不溶于 NMMO 溶剂, 刮膜过程中, 刮棒的剪切作用也会使纤维素膜产生一定数量的微孔, 增大纤维素膜的透气性能。

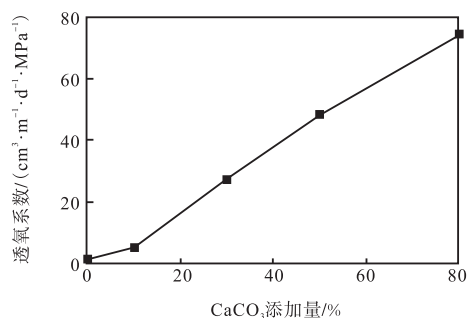


图1 CaCO₃添加量对纤维素膜透氧系数的影响

Fig. 1 Effect of dosage of CaCO₃ on the oxygen permeability coefficient of cellulose membrane

2.1.2 纤维素膜拉伸性能

拉伸强度是纤维素膜产生最大均匀塑性变形的应力,是纤维素膜机械强度的一个重要指标.纤维素膜纵横向的拉伸强度随着CaCO₃添加量的变化曲线如图2所示.

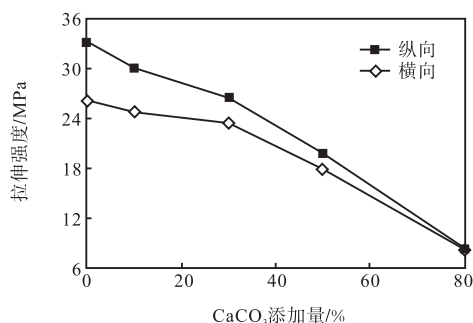


图2 CaCO₃添加量对纤维素膜拉伸强度的影响

Fig. 2 Effect of dosage of CaCO₃ on the tensile strength of cellulose membrane

从图2中可以看出:纤维素膜的拉伸强度随着CaCO₃添加量的增大而减小.纤维素膜的纵向拉伸强度要高于横向拉伸强度,纵横向拉伸强度之间的差距随着CaCO₃添加量的增大而减小.纤维素分子在纤维素溶液中是以大分子网络或相互靠近、缠结、聚集而形成的胶束聚集体(微胞)状态存在的.纤维素溶液中单位体积内的大分子数目越多,高分子网络的密度就越大,纤维素分子链之间的作用力就越强,越易于相互靠近并进行规整排列,纤维素膜的拉伸性能得到提高.首先,由于CaCO₃不溶于水和NMMO溶剂,纤维素溶液中添加CaCO₃后,CaCO₃分子阻隔了相邻纤维微胞之间的缠绕,减小了纤维素分子链之间的相互作用力,纤维素膜的拉伸强度降低. CaCO₃添加量越大,纤维素分子链之间的相互作用就越低,导致纤维素膜的拉伸强度降低.其次,CaCO₃的添加破坏了纤维素分子链的规整排列,CaCO₃添加量越大,纤

维素分子链的排列就越杂乱无章,导致拉伸强度下降.最后,在后期的酸洗过程中,CaCO₃的去除,给纤维之间留下空隙,膜的整体结合强度降低.因此,随着CaCO₃添加量增加,纤维素膜拉伸强度呈下降趋势.

CaCO₃添加量少时,纤维素分子链之间的结合力是影响纤维素膜拉伸强度的主要因素,刮膜时,由于剪切力的存在,纤维素膜的纵向结合要比横向好,因此前期纤维素膜的拉伸强度纵向要比横向的高.但后期随着CaCO₃添加量的增加,CaCO₃酸洗生成的微孔越来越多,此时纤维素分子链的排布对纤维素膜拉伸强度的影响减小,纤维素膜大量的微孔成为影响纤维素膜拉伸强度的主要因素.因此,随着CaCO₃添加量的增加,纤维素膜纵横向拉伸强度差距减小.

断裂伸长率是衡量纤维素膜韧性(弹性)的指标,反映了纤维素膜的伸缩性能,断裂伸长率越大,纤维素膜的伸缩性能越好.影响纤维素膜断裂伸长率的因素主要是纤维素分子链之间的相互作用力和纤维素分子链的排列情况.纤维素膜断裂伸长率随着CaCO₃添加量的变化曲线如图3所示.

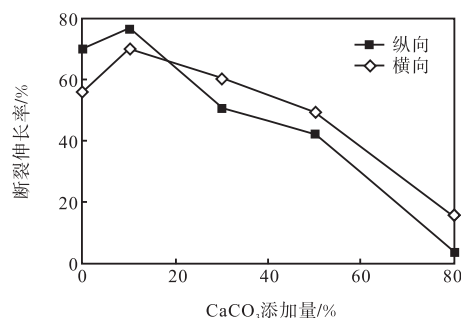


图3 CaCO₃添加量对纤维素膜断裂伸长率的影响

Fig. 3 Effect of dosage of CaCO₃ on the elongation of cellulose membrane

由图3可以看出:随着CaCO₃的添加,纤维素膜的断裂伸长率总体呈下降趋势.这是因为CaCO₃的添加与脱除,使纤维素膜产生微孔隙(内部缺陷),尤其当CaCO₃添加量大于10%时,纤维素膜中的这种缺陷越来越多,造成膜的断裂越来越快.因此,纤维素膜的断裂伸长率随着CaCO₃的添加越来越小.

2.1.3 纤维素膜透明度

纤维素膜的透明度随着CaCO₃添加量的变化曲线如图4所示.酸洗除去CaCO₃后,纤维素膜产生微孔隙,微孔隙中空气的折射率(约为1.0)远小于纤维素的折射率(约为1.5),二者之间的差别造成了膜的不透明性.另外,随着CaCO₃添加量的增加,形成的

微孔隙也随之增加,膜中的光散射界面越来越多,使该纤维素膜的光透过性越来越差,透明度逐渐降低.

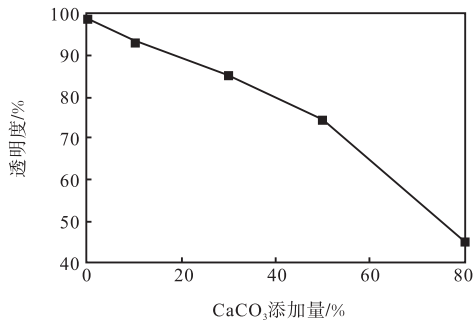


图4 CaCO₃添加量对纤维素膜透明度的影响

Fig. 4 Effect of dosage of CaCO₃ on the transparency of cellulose membrane

2.2 CaCO₃ 粒径对纤维素膜性能的影响

纤维素溶液中的 CaCO₃ 不仅影响纤维素分子链之间的相互作用力,而且影响酸洗后纤维素膜微孔的形成. CaCO₃ 粒径不同,酸洗脱除后产生的微孔数量和微孔大小也不同.本实验用的 CaCO₃ 有3种:过300目 CaCO₃、过425目 CaCO₃ 和普通分析纯 CaCO₃,这3种 CaCO₃ 测定的粒径分布见表1.从表1可知 CaCO₃ 粒径:300目 CaCO₃>普通 CaCO₃>425目 CaCO₃.由于随着 CaCO₃ 的添加,纤维素膜的透氧系数增大,但是拉伸强度逐渐减小;当添加量为30%时,纤维素膜具有较好的拉伸性能、透明度和透氧性能,因此,本实验固定 CaCO₃ 添加量为30%,考察粒径对膜性能的影响.

表1 不同种类 CaCO₃ 粒径的对比

Tab. 1 Comparison of the diameter of different CaCO₃

CaCO ₃ 种类	$d_{平均}/\mu\text{m}$	$d_{中位}/\mu\text{m}$	标准偏差/ μm	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
300目	26.50	26.77	16.91	3.08	49.06
普通	21.34	17.67	17.39	1.70	46.83
425目	9.84	9.01	7.00	1.25	18.29

注: d_{10} 与 d_{90} 分别为分布曲线中累积分布为10%、90%时最大颗粒的等效直径.

2.2.1 纤维素膜透氧性能

CaCO₃ 粒径大小对纤维素膜透氧系数的影响如图5所示.从图5中可以看出:添加量一定时, CaCO₃ 粒径越大,透氧系数越大,透气性能越好.首先, CaCO₃ 添加量一定时, CaCO₃ 粒径越大,酸洗后纤维素膜的微孔就越大,透氧系数就越大.其次, CaCO₃ 粒径越大,纤维素溶液的黏度就越高,刮膜过程中,纤维素溶液的流动性能更差,膜就越不匀整,致密程度就越低,纤维素膜的透气性能就越好.

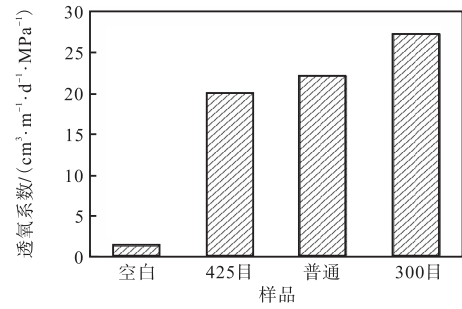


图5 CaCO₃ 粒径对纤维素膜透氧系数的影响

Fig. 5 Effect of diameter of CaCO₃ on the oxygen permeability coefficient of cellulose membrane

2.2.2 纤维素膜拉伸性能

CaCO₃ 粒径对纤维素膜拉伸强度的影响如图6所示.从图6可以看出:添加 CaCO₃ 以后,纤维素膜的拉伸强度总体呈下降趋势,而且粒径越大,拉伸强度越小.

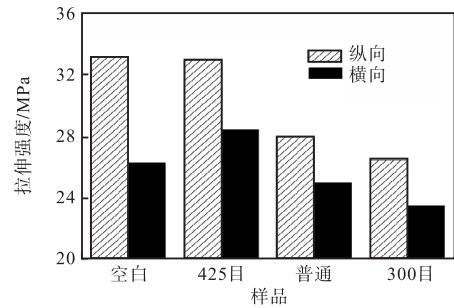


图6 CaCO₃ 粒径对纤维素膜拉伸强度的影响

Fig. 6 Effect of diameter of CaCO₃ on the tensile strength of cellulose membrane

不同粒径的 CaCO₃ 对纤维素膜断裂伸长率的影响如图7所示.添加 CaCO₃ 后,纵向断裂伸长率变小,横向变大;添加量一定时,粒径越大,纵横向的断裂伸长率均越小.

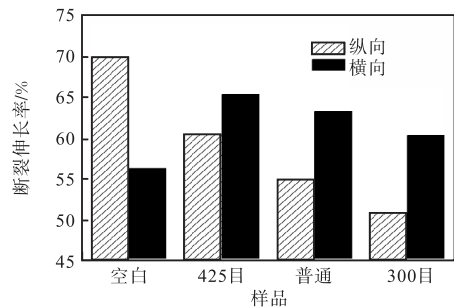


图7 CaCO₃ 粒径对纤维素膜断裂伸长率的影响

Fig. 7 Effect of diameter of CaCO₃ on the elongation of cellulose membrane

添加相同的 CaCO₃ 后,酸洗后膜中得到相同体积的微孔隙.另外,不管是研磨 CaCO₃ 还是沉淀 CaCO₃,颗粒并非理想的球状,而是呈多种不规则形

状, 酸洗后所得到的微孔隙也是无规则的. 粒径越大, 微孔隙就越大, 缺陷越明显, 拉伸时就会在此处形成应力集中, 造成该处的断裂, 从而造成拉伸强度以及断裂伸长率的下降.

2.2.3 纤维素膜透明度

不同粒径的 CaCO_3 对纤维素膜透明度的影响如图 8 所示. 从图 8 中可以看出: 添加量一定时, 纤维素膜的透明度随着 CaCO_3 粒径的增大而减小. 纤维素膜经过酸洗之后会产生微孔隙. CaCO_3 添加量一定时, CaCO_3 粒径越大, 遗留在膜中的孔径越大, 光散射就越强, 纤维素膜的透明度就越低.

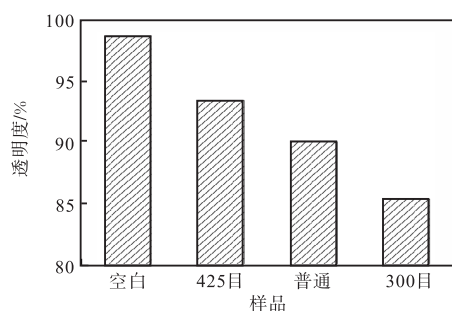


图 8 CaCO_3 粒径对纤维素膜透明度的影响

Fig. 8 Effect of diameter of CaCO_3 on the transparency of cellulose membrane

2.3 CaCO_3 致孔膜与乙醇凝固浴致孔膜的对比

NMMO 工艺制备纤维素膜, 通过控制凝固浴的组成, 也可以获得具有微孔的纤维素膜. 本文将 CaCO_3 致孔膜与乙醇凝固浴致孔膜的性能进行对比. CaCO_3 致孔透气膜选用的是纤维素浓度为 6%, 300 目 CaCO_3 添加量为 30%, 凝固浴为蒸馏水, 凝固浴温度为 $10\text{ }^\circ\text{C}$. 乙醇凝固浴致孔膜, 纤维素浓度为 6%, 凝固浴为乙醇, 凝固浴温度为 $10\text{ }^\circ\text{C}$. 两种膜的性能对比见表 2.

表 2 膜性能的对比

Tab. 2 Comparison of properties of different membranes

种类	透氧系数/ ($\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$)	拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%		透明度/%
		纵向	横向	纵向	横向	
CaCO_3 致孔膜	27.2	26.46	23.52	50.8	60.3	85.4
乙醇致孔膜	22.4	22.32	19.69	49.8	41.2	92.3

从表 2 可以看出, CaCO_3 致孔透气膜无论是透氧性能还是拉伸性能, 都要优于乙醇凝固浴致孔膜. 但是, 乙醇凝固浴致孔膜在透明度方面, 比 CaCO_3 致孔

透气膜的好.

3 结 论

(1) 随着 CaCO_3 添加量的增大, 纤维素膜的透氧系数增大; 拉伸强度、断裂伸长率和透明度均呈下降趋势.

(2) CaCO_3 添加量固定时, CaCO_3 粒径越大, 透氧系数越大; 拉伸强度、断裂伸长率和透明度越小.

(3) 当选用 300 目 CaCO_3 的添加量为 30% 时, 纤维素膜的透氧系数为 $27.2\text{ cm}^3/(\text{m}\cdot\text{d}\cdot\text{MPa})$, 纵横向的拉伸强度分别为 26.46 MPa 和 23.52 MPa, 具有较好的综合性能.

参考文献:

- [1] Fink H P, Weigel P, Purz H J, et al. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions [J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(9): 1473-1524.
- [2] 裴继诚. 植物纤维化学[M]. 4 版. 北京: 中国轻工业出版社, 2012: 163-165.
- [3] 李翠珍, 胡开堂, 施志超. 纤维素的新溶剂体系[J]. 纤维素科学与技术, 2002, 10(4): 60-64.
- [4] 吴江. α -纤维素膜的制备、性能及应用研究[D]. 大连: 中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2002.
- [5] 吴翠玲, 李新平, 秦胜利, 等. 新型有机纤维素溶剂: NMMO 的研究[J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(2): 73-76.
- [6] 袁恒森, 王晓敏, 肖静, 等. 采用氧化甲基吗啉制备纤维素膜的研究进展[J]. 中国造纸学报, 2011, 26(4): 54-57.
- [7] Zhao H, Kwak J H, Wang Y, et al. Interactions between cellulose and N-methylmorpholine-N-oxide[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(1): 97-103.
- [8] 张莉, 王建清. NMMO 法纤维素包装膜的制备及应用[J]. 塑料包装, 2008, 18(5): 33-35.
- [9] 孟卿君, 李新平. 刮膜速度对 NMMO 为溶剂的相转化法纤维素膜结构与性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2009, 29(2): 70-75.

责任编辑: 周建军