

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.003

丙烯酸树脂 / 咖啡壳纳米纤维素复合材料的制备

王海莹, 彭明红, 陈诺, 马利军, 李大纲

(南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘要: 为充分利用咖啡豆的工业生产副产物, 以咖啡豆壳为原料, 通过化学法脱去咖啡壳中所含的木质素和半纤维素, 制得纯化纤维素; 测得纯化纤维素的 α -纤维素含量为 83.7%。采用一次研磨法制得咖啡壳纳米纤维素 (CNF), 直径均匀分布在 15~30 nm。所得 CNF 通过真空抽滤成膜干燥后, 利用浸渍法将 CNF 膜与丙烯酸树脂复合, 经紫外光固化后, 测得复合膜的透光率高达 85.3%。热膨胀性分析表明, 纯 CNF 膜的热膨胀系数极低 ($13.5 \times 10^{-6} / \text{K}$), 丙烯酸树脂 / CNF 复合膜的热膨胀系数可达 $23.8 \times 10^{-6} / \text{K}$, 尺寸稳定性佳。研究结果可为咖啡壳在高附加值领域的应用提供参考。

关键词: 咖啡壳; 纳米纤维素; 丙烯酸树脂; 光学性能; 热膨胀性

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0010-04

Preparation of Acrylic Resin / Coffee Shell Cellulose Nanofibers Composites

Wang Haiying, Peng Minghong, Chen Nuo, Ma Lijun, Li Dagang

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: In order to make full use of the by-products of the industrial production of coffee bean, the shell of the coffee bean was used as the raw material. It was purified by series of chemical treatments to remove the lignin and hemicellulose, and the α -cellulose content of the resulting purified pulp was 83.7%. Then the sample was passed once through a grinder to extract the nanofibers (CNF), which presented a uniform diameter of approximately 15–30 nm. The CNF film was made using vacuum filtration and dry method, and then impregnation method was conducted to prepare acrylic resin / CNF composite film. After UV-curing, the composite film showed good transparency, with a light transmittance of 85.3%. The thermal expansion analysis shows that the thermal expansion coefficient of pure CNF film is very low ($13.5 \times 10^{-6} / \text{K}$); and that of the CNF / acrylic resin composite film can reach $23.8 \times 10^{-6} / \text{K}$, which shows good dimensional stability. The results of the study can provide reference for the application of coffee shells in high value-added fields.

Keywords: coffee shell; cellulose nanofibers; acrylic resin; optical property; thermal expansion

咖啡是当下流行的主要饮品之一, 因而咖啡树在世界范围内被广泛种植。据统计^[1], 2016 年仅我国云南省咖啡总产量达 14 万 t。咖啡在初加工过程中, 会产生大量的加工剩余产物, 如果皮、果胶、豆壳和废水等; 咖啡带壳豆在脱壳、抛光和分级过程中将产生约 20% 的咖啡豆壳, 咖啡豆壳作为生产咖啡过程中一种废弃物若没有被科学有效地进行处理, 不仅造成资源的极大浪费, 而且给环境带来严重的污染^[2]。因此, 为更好地解决这一问题, 近年来愈

来愈多的科研学者开始热衷于研究咖啡壳的潜在用途。咖啡加工废弃物含有丰富的有机营养物质和矿物质养分, 在制酒、生产酒精、动物饲料、生产沼气、燃料炭棒、有机肥料和医药化工等方面具有较广泛的用途。目前, 已有科研学者进行了咖啡壳在木质复合材料方面的尝试和研究。咖啡壳因其纤维含量高, 故在咖啡壳人造板、咖啡壳-木塑复合材料及咖啡壳 3D 打印材料等方面具有广泛的前景^[1]。

纳米纤维素 (CNF) 作为一种绿色材料, 因其优

基金项目: 江苏省自然科学青年基金项目 (BK20150875), 江苏高校品牌专业建设工程项目 (TAPP)

通讯作者: 李大纲, 教授, 主要研究生物质纳米材料 / 复合材料 E-mail: njfuldg@163.com

收稿日期: 2018-03-29

引用格式: 王海莹, 彭明红, 陈诺, 等. 丙烯酸树脂 / 咖啡壳纳米纤维素复合材料的制备 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):10–13.

Wang Haiying, Peng Minghong, Chen Nuo, et al. Preparation of acrylic resin / coffee shell cellulose nanofibers composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):10–13.

良特性,如纳米级尺寸、高比表面积、良好的亲水性、生物可降解性、高拉伸强度和刚度等而受到广泛关注^[3-5]。从植物中提取 CNF 的方法包括酸解、碱处理、酶处理、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)自由基法、机械处理和静电纺丝等^[6-7]。如今,将 CNF 和聚合物复合形成的高性能材料已成为国内外研究的热点之一^[8-10]。丙烯酸树脂作为一种合成树脂,阻气性好,柔韧性好,耐久性、光泽度优良^[11]。丙烯酸树脂有望替代传统玻璃,但因其热膨胀系数大、力学强度低,限制了其应用范围;为降低其热膨胀系数,一些报道提出利用细菌纳米纤维增强丙烯酸树脂来制备透明复合材料^[3,12]。CNF 膜被认为是能源设备中取代传统聚合物和玻璃基材的理想替代品,有助于生产环保电子产品^[7]。

目前,从各种可再生资源(如木材、竹材、棉花、稻草、废纸、根类蔬菜、海洋动物、细菌和藻类)提取 CNF 的研究较多^[13-14]。CNF 的尺寸和性能取决于原料来源和制备方法,但对从咖啡壳中提取 CNF 的方法尚待探究。笔者主要研究从咖啡壳中提取 CNF 的方法,观察所得 CNF 的微观形貌特征;再将咖啡壳 CNF 与丙烯酸树脂复合,对复合材料的透光性和热膨胀性进行分析研究,从而使该材料有望用于光学器件、能源贮存隔离层、电子纸、柔性显示基材等。

1 实验部分

1.1 原材料

丙烯酸树脂: ABPE10, 日本新中村化学有限公司;

亚氯酸钠: 上海麦克林生化科技有限公司;

氢氧化钾、冰乙酸、氢氧化钠、双氧水(H_2O_2): 南京市化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

石臼超细研磨机: MKCA6-3 型, 日本 Masuko Sangyo 公司;

场发射扫描电子显微镜(FE-SEM): JSM-6700F 型, 日本 JEOL 有限公司;

紫外可见分光光度计: U-4100 型, 日本 Hitachi 公司;

静态热机械分析(TMA)仪: 402-F1 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 CNF 与复合膜的制备

(1) CNF 的制备。

利用咖啡的加工剩余物——咖啡豆壳(即咖啡

壳)为原材料,将其粉碎成粒径为 $150 \sim 180 \mu m$ 的粉体,然后利用化学/物理法相结合对咖啡壳进行酸碱处理,得到纯化纤维素,再利用超细研磨仪将纯化纤维素研磨成 CNF。从咖啡壳中提取 CNF 的流程如图 1 所示。

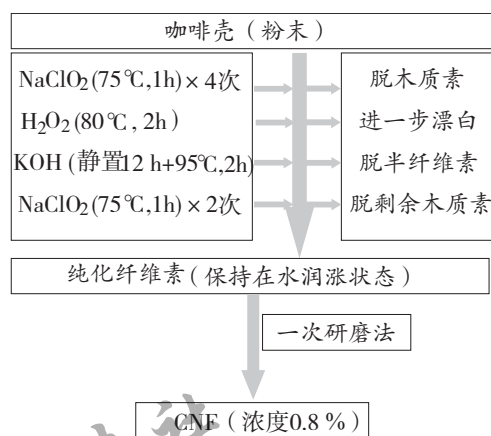


图 1 从咖啡壳中提取 CNF 的流程图

利用质量分数为 1.5% 的 $NaClO_2$ 在酸性条件下脱除木质素: 该过程需在水浴 $75^\circ C$ 条件下处理 4 h, 其间每隔 1 h 加入质量分数 1.5% 的 $NaClO_2$ 和适量冰乙酸, 保持溶液 pH 值在 $4 \sim 5$ 。实验中发现, 咖啡壳中木质素较难被脱除, 因此, 进一步采用 H_2O_2 漂白: 将 $NaClO_2$ 处理后的样品置于质量分数 2% 的 H_2O_2 溶液中, 在 $80^\circ C$ 水浴条件下处理 2 h。再利用质量分数 5% 氢氧化钾脱除当中的大部分半纤维素: 将样品置于质量分数 5% 氢氧化钾溶液中浸泡 12 h, 在 $95^\circ C$ 水浴锅中加热搅拌 2 h。再次利用质量分数 1.5% 的 $NaClO_2$ 在酸性条件下脱除剩余的木质素, 直至样品变白。酸碱交替处理过程中, 需用去离子水将样品清洗至中性。在整个制备操作过程中, 保持样品始终处于水润胀状态, 以防止纤维间发生聚集。所得纤维素称之为纯化纤维素。

将制得的纯化纤维素配成水悬浊液, 控制质量浓度在 0.8% 左右, 将其置于石臼超细研磨机中; 调节到合适刻度, 转速设为 $1500 r/min$, 经一次研磨后即可得到咖啡壳 CNF 悬浮液。

(2) CNF 膜的制备。

称取上述一定量的 CNF, 放入烧杯中加水稀释到浓度为 0.2%, 搅拌 30 min 使其均匀分散; 然后真空抽滤成湿膜, 待其抽干不滴水后, 将湿膜小心取出, 置于两片金属网之间, 再将湿膜连带金属网置于两片玻璃板之间压平, 给予一定的压力, 转置烘箱中, 经 48 h 后将烘干的 CNF 膜取出, 并测量膜的厚

度。

(3) 丙烯酸树脂 / CNF 复合膜的制备。

利用浸渍法制备丙烯酸树脂 / CNF 复合膜。从 CNF 膜中裁剪 5 份 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的矩形样品, 将其浸泡在酒精中 2 min 以除去 CNF 膜表面的灰尘及杂质, 用镊子夹起 CNF 膜置于培养皿中风干。然后将 CNF 膜完全浸渍在丙烯酸树脂中, 待薄膜变透明后, 用镊子夹起置于两块薄玻璃片中压平, 使丙烯酸树脂分布均匀, 最后将其移入 UV 光固化机内, 固化完成后取出得到丙烯酸树脂 / CNF 复合膜。制备过程如图 2 所示。

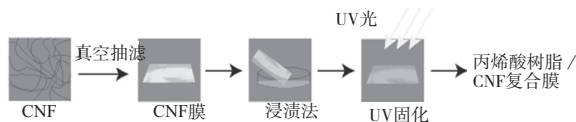


图2 丙烯酸树脂 / CNF 复合膜制备过程

1.4 分析与测试

α -纤维素含量的测定: 精确称取干燥后的纯化纤维素样品约 1.000 g (精确到 0.001 g), 在 20°C 下将样品放入 17.5% NaOH 溶液中静置处理 45 min; 然后将其倒入坩埚中, 用去离子水洗去已溶解的物质直至中性, 其中未被溶解的剩余物即为 α -纤维素; 移入 105°C 烘箱中烘 12 h 至恒重。

微观形貌分析: 利用 FE-SEM 观察 CNF 的形貌特征。利用喷金仪对样品喷金, 工作电压 1.5 kV。

光学测试: 通过紫外可见分光光度计进行丙烯酸树脂 / CNF 复合膜的透光性测试, 调节波长范围在 $200 \sim 800\text{ nm}$ 之间, 扫描速度为 300 nm/min ; 样品放置在仪器固定夹具上, 距离积分球 25 cm 测定其透光率。

热膨胀性分析: 利用 TMA 仪测试样品的线性热膨胀系数 (CTE), 氮气氛围下, 升温速率为 5°C/min , 温度为 $20 \sim 150^\circ\text{C}$, 加载载荷为 0.03 N 。

2 结果与讨论

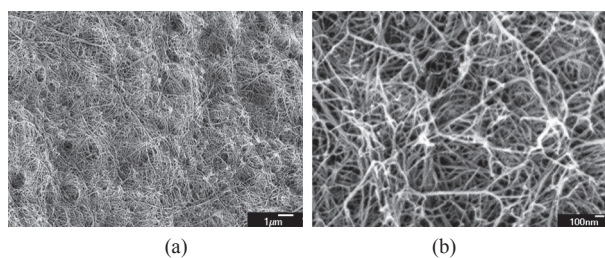
2.1 纤维素含量的测定

为表征咖啡壳纯化纤维素的纯度, 利用质量分数 17.5% 的 NaOH 处理法对纯化纤维素的 α -纤维素含量进行测定。根据 5 次试验取平均值可得咖啡壳纯化纤维素的 α -纤维素含量为 83.7%。

2.2 微观形貌分析

图 3 为以咖啡壳为原料, 经酸碱化学处理, 结合一次研磨法所得的 CNF 的 SEM 照片。在超细研磨

仪的高强度剪切作用下, CNF 有效分离; 如图 3b 放大 30 000 倍后, 可见分散均匀的 CNF, 直径均匀分布在 $15 \sim 30\text{ nm}$, 所得 CNF 长径比高, 相互交织形成三维网络结构。该方法一次研磨后得率高达 82%, 机械设备能耗小。



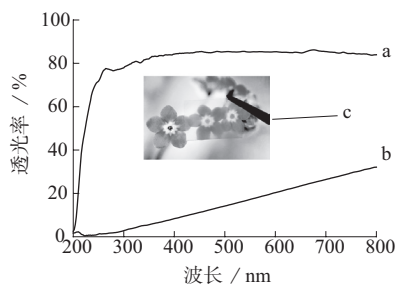
a—放大 5 000 倍; b—放大 30 000 倍

图3 CNF 的 SEM 照片

2.3 光学性能分析

笔者通过浸渍法将 CNF 膜与丙烯酸树脂进行复合, 图 4 为丙烯酸树脂 / CNF 复合膜的透光率分析。由图 4 中 c 的照片可见, 经过浸渍后的丙烯酸树脂 / CNF 复合膜的透明性高, 薄膜后的花瓣清晰可见。

为了测定复合膜的光透明性, 利用紫外可见分光光度计对复合膜的透光率进行了测定。复合前 CNF 纯膜的厚度为 $22\text{ }\mu\text{m}$, 与丙烯酸树脂复合后膜的厚度为 $90\text{ }\mu\text{m}$ 。从图 4 可以看出, 纯 CNF 膜的透光率在 600 nm 处为 19.8%, 丙烯酸树脂 / CNF 复合膜在 600 nm 处的透光率高达 85.3%。通过该图透光率分析可知, 该方法制备的 CNF 直径较均匀, 与丙烯酸树脂复合后光透明性较好。



a—CNF / 丙烯酸树脂复合膜; b—CNF 膜;
c—CNF / 丙烯酸树脂复合膜放在花瓣上的照片

图4 丙烯酸树脂 / CN 复合膜的透光率分析

2.4 热膨胀性分析

随着科技的发展, 高附加值的光学膜对材料的尺寸稳定性提出了更高的要求, 测试膜材料的热膨胀系数可作为该材料能否用于柔性透明材料基材的初步探讨。经测定, 在 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 范围内, 纯丙烯酸树脂的热膨胀系数为 $168 \times 10^{-6} / \text{K}$; 以咖啡壳

为原料制备的 CNF 膜的热膨胀系数为 $13.5 \times 10^{-6} / \text{K}$; 丙烯酸树脂 / CNF 复合膜的热膨胀系数为 $23.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。可见,纯 CNF 膜的热膨胀系数极低,与丙烯酸树脂复合后可大大降低丙烯酸树脂的热膨胀系数,且复合后丙烯酸树脂 / CNF 复合膜具有较好的光学透明性,因此有望用于柔性电子器件或电子纸的基材。

3 结论

以咖啡壳为原料,利用酸碱化学法结合一次性机械研磨法成功制备了 CNF。将 CNF 膜与丙烯酸树脂复合后,利用紫外光固化机对其进行固化,制得丙烯酸树脂 / CNF 复合膜。

(1) α -纤维素测试表明,咖啡壳纯化纤维素的 α -纤维素含量达到 83.7%。

(2) FE-SEM 表明,利用咖啡壳制得的 CNF 直径均匀分布在 15 ~ 30 nm,具有高长径比。

(3) 对丙烯酸树脂 / CNF 复合膜进行透光率的测定,发现复合后的薄膜的透光率高达 85.3%,证明 CNF 与丙烯酸树脂的复合效果良好,可制得高透明度的膜材料。

(4) 热膨胀性分析表明,纯 CNF 膜的热膨胀系数极低 ($13.5 \times 10^{-6} / \text{K}$),与丙烯酸树脂复合后可大大降低树脂的热膨胀系数,复合膜的热膨胀系数为 $23.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

参考文献

- [1] 王宇. 咖啡壳纤维素接枝丙烯酸合成高吸水树脂的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
Wang Yu. Study on the synthesis of super absorbent resin from coffee shell cellulose graft acrylic acid [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [2] 张京文, 黄家雄, 吕玉兰, 等. 咖啡废弃物利用研究初探 [C]. 北京: 中国科学协会, 2014.
Zhang Jingwen, Huang Jiaxiong, Lyu Yulan, et al. Research on coffee waste utilization [C]. Beijing: Chinese Science Association, 2014.
- [3] Kafy A, Kim H C, Zhai L D, et al. Cellulose long fibers fabricated from cellulose nanofibers and its strong and tough characteristics [J]. Scientific Reports, 2017, 7. DOI:10.1038/s41598-017-17713-3.
- [4] 朱赛玲, 李木子, 熊雪平, 等. 椰叶纳米纤维素及高强度透明膜的制备与表征 [J]. 包装工程, 2014, 35(19): 42-45.
Zhu Sailing, Li Muzi, Xiong Xueping, et al. Preparation and

characterization of coconut leaf nanofibers and transparent film with high strength [J]. Packaging Engineering, 2014, 35(19): 42-45.

- [5] Viviane C, Sergio S, Ronaldo T, et al. Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials [J]. Construction and Building Materials, 2018, 160: 376-384.
- [6] Siró I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review [J]. Cellulose, 2010, 17(3): 459-494.
- [7] 吴清林, 梅长彤, 韩景泉, 等. 纳米纤维素制备技术及产业化现状 [J]. 林业工程学报, 2018, 3(1): 1-9.
Wu Qinglin, Mei Changtong, Han Jingquan, et al. Status of preparation technology and industrialization of nanofibers [J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(1): 1-9.
- [8] Wang H, Li D, Yano H, et al. Preparation of tough cellulose II nanofibers with high thermal stability from wood [J]. Cellulose, 2014, 21(3): 1505-1515.
- [9] 李超, 宣思琪, 李庆德, 等. 纤维素纳米晶体对同轴电纺 PMMA / PAN 复合纳米纤维性能的影响 [J]. 林业工程学报, 2017, 2(2): 107-113.
Li Chao, Huan Siqi, Li Qingde, et al. Effects of cellulose nanocrystals on the properties of coaxial electrospun PMMA / PAN composite nanofibers [J]. Journal of Forestry Engineering, 2017, 2(2): 107-113.
- [10] 王广静, 徐长妍, 朱赛玲, 等. 氧化石墨烯 / 纳米纤维素复合薄膜的制备及表征 [J]. 包装工程, 2014, 35(13): 1-6.
Wang Guangjing, Xu Changyan, Zhu Sailing, et al. Preparation and characterization of graphene oxide / cellulose nanofibers composite film [J]. Packaging Engineering, 2014, 35(13): 1-6.
- [11] 王晶丽. 改性水性丙烯酸树脂的制备及其性能研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
Wang Jingli. Study on preparation and properties of modified water-borne acrylic resin synthesis [D]. Xi'an: Shanxi University of Science and Technology, 2016.
- [12] Nogi M, Yano H. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry [J]. Adv Mater, 2008, 20(10): 1849-1852.
- [13] Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites [J]. Biomacromolecules, 2009, 10(2): 425-432.
- [14] 魏洁, 母军, 杨明生, 等. 基于废弃包装纸的纳米纤维素制备及其对淀粉胶黏剂性能的影响 [J]. 包装工程, 2016, 37(1): 111-114.
Wei Jie, Mu Jun, Yang Mingsheng, et al. Preparation of nano-cellulose from waste packaging paper and its impact on starch adhesive [J]. Packaging Engineering, 2016, 37(1): 111-114.