

PVAL/纳米纤维素复合膜的制备 及丝光处理对其性能的影响^{*}

王海莹,李大纲

(南京林业大学材料科学与工程学院,南京 210037)

摘要:利用超细研磨机仅一次性研磨的方法制得直径均匀分布在 15 nm,长度达几微米的高长径比的纳米纤维素 (CNF),经过滤得 CNF 膜 (CNF-I 膜),经碱液丝光处理制得 CNF-II 膜。用浸渍法与聚乙烯醇 (PVAL) 溶液复合,制得 PVAL/CNF-I 和 PVAL/CNF-II 复合膜。对 CNF-I 和 CNF-II 膜与 PVAL/CNF 复合膜形貌特征、力学性能及热膨胀性进行了表征,研究丝光处理对 CNF 膜与 PVAL/CNF 复合膜性能的影响。场发射扫描电镜照片表明,CNF 具有独特的互穿三维网状结构,且分布非常均匀;与 PVAL 复合后,两者界面相容性好,结合致密。拉伸试验分析说明 PVAL/CNF-I 复合膜的拉伸强度和拉伸弹性模量均大大提高,是纯 PVAL 膜的 2 倍左右;经丝光处理后,PVAL/CNF-II 复合膜的断裂伸长率提高了一倍,表明其韧性比 PVAL/CNF-I 复合膜大大提高。静态热机械分析表明:PVAL/CNF-I 复合膜的热膨胀系数 (CTE) 降低到 $20.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与铝合金的 CTE 相近,尺寸稳定性大大提高,拓宽了其加工和应用领域。

关键词:丝光处理;超细研磨;纳米纤维素;聚乙烯醇;韧性;静态热机械分析

中图分类号: TQ325.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0013-04

Preparation of Composite Film of PVAL/CNF and Effect of Mercerization on Its Properties

Wang Haiying, Li Dagang

(Nanjing Forestry University, College of materials science and engineering, Nanjing 210037, China)

Abstract: Cellulose nanofiber (CNF) having a uniform width of 15 nm and a length of several micrometers corresponding to a high aspect ratio was successfully obtained by using only one pass through the grinder treatment. CNF film (CNF-I film) was prepared by filtration, and CNF-II film was prepared by further mercerization. After making PVAL/CNF-I and PVAL/CNF-II composite film by impregnation with PVAL solution, the morphology feature, mechanical performance and thermal expansion property of CNF-I, CNF-II film and PVAL/CNF composite film were characterized. The impact of mercerization on properties of CNF film and PVAL/CNF composite film was studied. Field emission scanning electron microscopy observations show that obtained CNF has unique web-like entangled structure with a uniform distribution and is densely combined with PVAL, showing good interfacial bonding between CNF and PVAL. The tensile test explain that the tensile strength and Young's modulus of PVAL/CNF-I composite film is greatly improved, which is about twice as high as pure PVAL film. After mercerization, the elongation at break of PVAL/CNF-II composite film is twice as high as that of PVAL/CNF-I composite film, showing higher toughness. Thermomechanical analysis reveal that the coefficient of thermal expansions (CTE) of PVAL/CNF-I composite film is decreased to $20.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, which is similar to the CTE of aluminum, corresponding to better dimensional stability, which could broaden its processing and applications field.

Keywords: mercerization ; grinder ; cellulose nanofibers ; polyvinyl alcohol ; toughness ; thermomechanical analysis

随着纳米技术在功能性产品开发领域的渗入和发展,从生物质原料中提取纳米纤维素 (CNF),利用其增强塑料以提高其附加值与功能性,已成为复合材料领域的研究热点。CNF 是自然界中来源最丰富的可再生天然高聚物,可利用化学、物理、机械方法从中提取超精细结构、纳米尺度范围的 CNF。

CNF 有着高比表面积、高强度,结晶区的轴向杨氏模量可达 138 GPa,被广泛应用于增强复合材料、过

^{*} 国家自然科学基金项目 (31170514,31370557),博士生导师基金 (2011320411011),江苏省高校优势学科项目 (PAPD)

联系人:李大纲,教授,主要从事生物质纤维复合材料研究

收稿日期:2014-01-06

滤材料、可弯曲显示器、太阳能电池、汽车内饰件、生物医药材料等领域^[1-2]。利用其制备功能制品以提高其附加值和利用效率,如利用其增强聚乙烯醇(PVAL)也有了一定的探索。PVAL是一种无毒、无刺激性、可生物降解的亲水性线型高分子,成膜性、平滑性、生物亲和性好^[3]。Qiu Kaiyan等^[4-5]分别对PVAL/纳米纤丝复合材料的制备及性能进行了研究,发现加入纳米纤丝后,复合材料的力学性能和热稳定性都会有所增加。

迄今为止,用于增强复合材料的CNF集中于纤维素I型,基于不同晶型结构的CNF的研究很少。纤维素I是天然存在的纤维素,如高等植物细胞壁中的纤维素。纤维素II是溶液中再生或者碱液丝光过程得到的晶体变体^[6]。经碱液丝光处理可得到反平行链结构的纤维素II是最稳定的纤维素多晶型物。此外,植物纤维形态对复合材料的性能有很大的影响,如CNF的直径分布不均匀,与聚合物复合时易发生团聚;或由于强酸处理得到棒状的纳米晶须,大大降低了CNF的长径比,都会影响其增强效果。CNF增强复合材料的力学性能、热膨胀性和制品的加工应用密切相关,因此发掘优化其力学性能和热膨胀性的方法,以拓宽其加工应用领域有着重要意义。笔者通过化学结合机械方法制备超精细、高长径比的CNF及其复合材料,发掘并表征碱处理前后不同晶型结构材料的独特性能,并揭示其形貌、晶型结构、力学性能及热膨胀性之间的关系。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVAL: Gohsenol™, 粉末状, 日本合成化学工业株式会社;

CNF: 自制, 利用日本扁柏木粉(粒径为0.3 mm)为原料。

1.2 主要仪器及设备

超细研磨机: MKCA6-3型, 日本Masuko Sangyo公司;

X射线衍射(XRD)仪: UltraX 18HF型, 日本Rigaku公司;

场发射扫描电镜(FE-SEM): JSM-6700F型, 日本JEOL公司;

万能力学试验机: 3365型, 美国Instron公司;

静态热机械分析(TMA)仪: SS6100型, 日本SII Nanotechnology公司。

1.3 CNF膜与PVAL/CNF复合膜的制备

(1) CNF, CNF膜的制备及丝光处理。

CNF的制备: 利用亚氯酸钠在酸性条件下脱除木粉中的木质素, 再利用5%氢氧化钾处理脱除当中的大部分半纤维素, 所得CNF称之为纯化CNF。然后将制得的纯化CNF配制成质量浓度为0.8%的水悬浊液, 置于超细研磨机中, 调节至合适刻度, 在转速为1500 r/min下进行研磨, 得到CNF悬浮液。制备的整个操作过程中木质纤维始终保持水润胀状态, 以防纤丝间的聚集。

CNF-I膜的制备: 取一定量上述研磨好的CNF悬浮液(稀释成质量浓度为0.2%), 用磁石搅拌30 min, 再通过真空过滤装置过滤该悬浮液, 得到CNF湿膜。最后将湿膜进行热压处理即可得到CNF-I膜, 厚度控制在50~60 μm。

CNF-II膜的制备: 将过滤得到的CNF湿膜进行碱处理, 即浸入17.5% NaOH溶液中, 此时湿膜在碱液处理后产生了一定程度的收缩, 待12 h后从碱液中取出; 用去离子水清洗, 浸入去离子水中12 h, 待湿膜pH值呈中性后取出。再用同样的热压方法得到碱处理CNF-II膜。

(2) PVAL/CNF复合膜的制备。

取一定量的PVAL粉末, 以PVAL与水的质量比为1:9的配比混合, 放入80℃水浴锅中搅拌1 h, 直至PVAL白色粉末完全溶解得到PVAL溶液, 在空气中静置脱去气泡。在指定的聚四氟乙烯培养皿中倒入一定量的PVAL溶液, 再将上述CNF-I膜或CNF-II膜浸入其中, 在55℃烘箱中干燥约48 h。干燥完全后, 在室温下揭下、备用。所得PVAL/CNF复合膜的厚度控制在140~150 μm, CNF的质量分数约为47%。

1.4 性能分析与测试

XRD分析: 利用XRD仪分析CNF膜丝光处理前后的晶型结构变化, 测试采用铜靶, 扫描角度范围为5°~40°, 扫描速度为1°/min, 管电压为40 kV, 管电流为300 mA, 测试样品采用热压干燥后的CNF-I和CNF-II膜。

FE-SEM分析: 利用FE-SEM观察CNF-I和CNF-II膜及PVAL/CNF复合膜的形貌特征。利用喷金仪对样品喷铂金, 扫描电镜工作电压为1.5 kV。

力学性能: 拉伸试验在万能力学试验机上进行, 试样为矩形样条, 长30 mm, 宽6 mm, 标距为20 mm, 拉伸速率为1 mm/min, 每个样品测试5

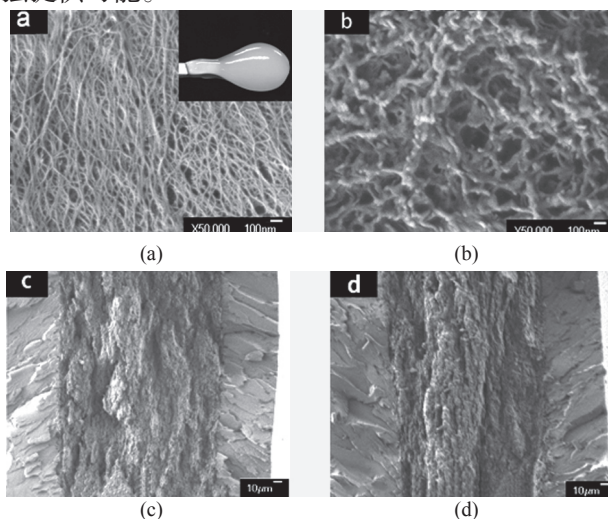
次,数据取平均值。

热膨胀性分析:利用 TMA 仪测试样品的热膨胀系数 (CTE),氮气氛围,升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $0\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$,加载载荷为 0.03 N 。

2 结果与讨论

2.1 FE-SEM 分析

图 1 为 CNF 膜及 PVAL/CNF 复合膜断面的 FE-SEM 形貌。图 1a 表明,化学处理结合一次性超细研磨可成功制备出超精细的 CNF,仅经过一次研磨的样品呈现出高黏度,表明高比表面积的纳米纤维在水溶液中分布非常均匀;且图中 CNF 具有独特的三维网状结构,单根纤维直径在 15 nm 左右,长度可达到几微米,呈高长径比,为其在增强塑料上提供了可能性。图 1b 为 CNF 膜经碱液丝光处理后的 FE-SEM 图,可见丝光处理使得 CNF 形貌发生了变化,纳米纤维间发生了一定程度团聚,这可能是由于在碱液丝光作用下相邻纳米纤维间发生了交错结合^[9]。图 1c、图 1d 分别为 PVAL/CNF-I 和 PVAL/CNF-II 复合膜的断面形貌。由图 1c、图 1d 可见,两者没有明显区别,复合膜呈三层夹心结构,中间层的 CNF 被两侧层的 PVAL 紧紧包覆, CNF 与 PVAL 间的结合十分致密。这是由于 CNF 与 PVAL 的极性相同,均含有大量氢键,因此交界面已经完全融合在一起。两侧 PVAL 的断面平整光滑,而 CNF 的断面呈韧窝状,并非脆断,从而为 CNF 膜对 PVAL 增强提供可能。



a—CNF-I 膜;b—CNF-II 膜

c—PVAL/CNF-I 复合膜;d—PVAL/CNF-II 复合膜

图 1 CNF 膜及 PVAL/CNF 复合膜断面 FE-SEM 形貌

2.2 晶型与力学性能分析

XRD 可分析 CNF 膜经碱液丝光处理前后的

晶型变化情况。丝光过程是逐步进行的,开始时,碱在纤维素 I 分子间润胀,并在随后洗涤期间转化为纤维素 II,为最稳定的纤维素多晶型物。图 2 为经 17.5% NaOH 处理前后 CNF-I 膜和 CNF-II 膜的 XRD 谱图。

从图 2 可见, CNF 膜在丝光处理前主要在 14.6° , 16.5° 及 22.5° 处出现衍射峰,属于纤维素 -I 型,为 CNF-I。经过碱处理后的丝光 CNF 主要在 12.3° , 20.1° 和 21.9° 处出现衍射峰,属于纤维素 -II 型,为 CNF-II。说明 CNF 在丝光处理后晶型结构发生了变化,从纤维素 -I 向纤维素 -II 转变。

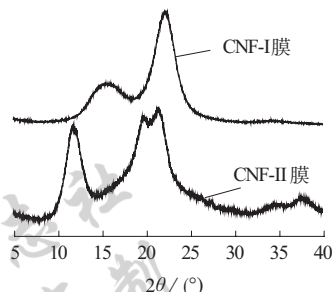


图 2 CNF-I 膜和 CNF-II 膜的 XRD 谱图

表 1 为 CNF-I 和 CNF-II 膜、PVAL 膜 以及 PVAL/CNF 复合膜的拉伸性能。

表 1 PVAL、CNF-I 和 CNF-II 膜、PVAL/CNF 复合膜的拉伸性能

项目	CNF-I 膜	CNF-II 膜	PVAL 膜	PVAL/CNF-I 复合膜	PVAL/CNF-II 复合膜
拉伸强度 / MPa	210	140	76	142	110
拉伸弹性模量 / GPa	11.8	8.4	4.4	8.7	6.6
断裂伸长率 / %	7.5	15.2	80	4.9	10.1

CNF 膜厚度控制在 $50\sim 60\text{ }\mu\text{m}$, PVAL/CNF 复合膜的厚度控制在 $140\sim 150\text{ }\mu\text{m}$, PVAL 膜为对照组,厚度也控制在 $140\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 。PVAL/CNF 复合膜中 CNF 的质量分数均为 47% 左右。

如表 1 所示,对照组中 PVAL 膜的拉伸弹性模量为 4.4 GPa ,拉伸强度为 76 MPa ;与 CNF-I 复合后, PVAL/CNF-I 复合膜的拉伸强度 (142 MPa) 和拉伸弹性模量 (8.7 GPa) 大大提高,为 PVAL 膜的 2 倍左右,断裂伸长率则减少到 4.9% ,这可能是由于 CNF 与 PVAL 形成了物理交联造成的。经丝光处理的 PVAL/CNF-II 复合膜的拉伸强度 (110 MPa) 相对纯 PVAL 膜提高了 45% ;拉伸弹性模量 (6.6 GPa) 相对纯 PVAL 膜提高了 50% ;断裂伸长率则为 10.1% 。PVAL/CNF 复合膜的刚性与强度大大提高,主要归因于 CNF 的高强度及其三维网状结构,且 CNF 与 PVAL 间存在很强的氢键结合。

综上所述,在复合材料承受拉伸载荷时,CNF膜起到了主要承载的功能,在增强PVAL材料上做出了贡献。

材料的断裂韧性是材料抵抗断裂破坏能力大小的指标,常用断裂前物体吸收的能量或外界对物体所作的功表示,如应力-应变曲线下的面积。由表1可见,CNF-I,CNF-II膜均表现出高拉伸强度与高拉伸弹性模量,CNF-II膜拉伸强度与拉伸弹性模量稍低于CNF-I膜,但CNF-II膜的断裂伸长率(15.2%)远大于CNF-I膜(7.5%),这是由于CNF-I膜经过丝光处理后,晶型发生转变,由纤维素-I转变为纤维素-II,CNF-II膜的无定形区域增加,CNF膜被软化,且相邻纤丝间产生了一定的交错结合,从而导致断裂伸长率增加。PVAL/CNF-II复合膜的断裂伸长率(10.1%)呈现了相同的趋势,是PVAL/CNF-I复合膜(4.9%)的2倍。经计算,PVAL/CNF-II复合膜断裂前所作的功是PVAL/CNF-I复合膜的1.7倍,即PVAL/CNF-II复合膜具有更高的韧性。

2.3 热膨胀性分析

与金属、玻璃等无机材料相比,由于高分子材料的热膨胀性大,尺寸稳定性差,限制了其在某些领域的应用。随着高科技的发展,特别是高附加值功能性产品,对材料的尺寸稳定性和热膨胀性提出了更高的要求。由于CNF的高强度及低CTE值,当其充当聚合物的增强材料时,为降低复合材料的热膨胀性提供了可能。表2为CNF膜、PVAL膜、PVAL/CNF复合膜的CTE值。

表2 CNF膜、PVAL膜、PVAL/CNF复合膜的CTE值

项目	CNF-I 膜	CNF-II 膜	PVAL 膜	PVAL/CNF-I 复合膜	PVAL/CNF-II 复合膜
CTE/ ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	9	16.1	64	20.5	38

经TMA测定,PVAL膜的CTE值为 $64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,而CNF-I膜的CTE值仅为 $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。CNF具有超低的热膨胀性是由于纤维素分子链是依靠分子间的氢键结合的,分子间氢键有效限制了分子的移动,大大降低了材料的热膨胀性。将CNF-I膜与PVAL复合后,此时复合材料的CTE值下降为 $20.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与铝合金的CTE值相近,较PVAL膜下降了70%。CNF-II膜也呈现了低CTE值,为 $16.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与PVAL复合后CTE值为 $38 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,较PVAL膜下降了40%。由于CNF-II膜的柔韧性变大,因此测得其CTE值较CNF-I膜稍高一

些。由表2可看出,加入超精细的CNF可有效降低PVAL的CTE值;这是因为高长径比的CNF所制得的薄膜具有很大的强度与刚性、很好的尺寸稳定性;同时,CNF膜与PVAL表面都富含羟基,有较强的交联作用,PVAL/CNF复合膜界面有很好的相容性。PVAL/CNF复合膜在受热过程中,由于CNF的高热稳定性,PVAL分子的热运动受到抑制,需要克服PVAL高分子链与CNF间的摩擦力,相应的CTE值减小。

3 结论

(1) FE-SEM表明,所得CNF具有独特的互穿网状结构,与PVAL复合后,界面相容性好。

(2) 拉伸试验分析说明,CNF对PVAL具有很好的增强作用,PVAL/CNF-I膜的拉伸强度高达142 MPa,拉伸弹性模量高达8.7 GPa。相对于PVAL/CNF-I复合膜,经碱液丝光处理的PVAL/CNF-II复合膜的韧性提高,断裂伸长率提高了一倍。

(3) TMA分析表明加入CNF后,PVAL/CNF-I膜的热膨胀性得到有效降低,尺寸稳定性大大提高。所得PVAL/CNF复合膜可用于制备轻质高强度、高附加值、可生物降解的功能性材料。

参考文献

- [1] Siró I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review[J]. Cellulose, 2010, 17(3):459-494.
- [2] Nakagaito A N, Yano H. Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofibers[J]. Cellulose, 2008(15):323-331.
- [3] Alexy P, Bakos D, Crkonova G, et al. Poly(vinyl alcohol) collagen hydrolysate thermoplastic blends: II. Water penetration and biodegradability of melt extruded films[J]. Polymer Testing, 2003, 22(7):811-818.
- [4] Qiu Kaiyan, Anil N. Netravali. Fabrication and characterization of biodegradable composites based on microfibrillated cellulose and polyvinyl alcohol[J]. Composites Science and Technology, 2012(72):1588-1594.
- [5] Lu J, Wang T, Drzal L T. Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials composites: Part A[J]. Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(5):738-746.
- [6] Abe K, Yano H. Cellulose nanofiber-based hydrogels with high mechanical strength[J]. Cellulose, 2012(19):1907-1912.