

柠檬酸改性植物纤维活性发泡缓冲包装材料的制备

张蔷薇, 李纪磊, 孙 斌, 宋万龙, 马晓军

(天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要:以植物纤维为原料、聚醚(F127)为活性发泡剂制备植物纤维发泡材料,并用柠檬酸改性植物纤维活性发泡材料提高其缓冲性能。结果表明:经柠檬酸改性后,植物纤维之间的联结强度增加,结构更紧密,材料的热稳定性和水接触角提高;此外,随着柠檬酸浓度的增加,改性植物纤维活性发泡材料的回弹性呈现先增加后降低趋势。当纤维与柠檬酸质量比为1:0.75时,改性植物纤维活性发泡材料的综合性能最佳,改性植物纤维发泡材料的静态缓冲系数较改性前提高了32%,达到0.032;回弹率达到72.5%,比未改性样品提高了31.8%。改性植物纤维活性发泡材料也表现出优异的吸能和隔热保温性能,在运输包装领域具有较好的应用前景。

关键词:植物纤维;柠檬酸;活性发泡;结构性能

随着当今物流行业在电商经济、全球供应链扩张等驱动下的快速发展,面对包装制品运输中较高的保护要求,聚乙烯泡沫塑料(expandable polyethylene, EPE)和聚苯乙烯泡沫(expanded polystyrene, EPS)等材料凭借优异的缓冲性能、轻量化特性及成本经济性,已经广泛应用于缓冲包装领域。但随着国家限塑政策的发布^[1],传统不可降解包装缓冲材料的应用受到限制。植物纤维作为自然界中储量最丰富的可再生资源^[2-3],由于其优异的机械性能、生物相容性和再生性而备受关注。植物纤维基缓冲材料已在产品包装中被广泛应用,如瓦楞纸板、蜂窝纸板、纸浆模塑等。但这些纸质材料相比于传统的合成材料存在脆性大、耐久性差、吸能水平低等缺点,在一些高强度和长期使用的场景下容易出现磨损、断裂等问题。近年来,植物纤维发泡材料在产品运输中作为缓冲材料被广泛应用,主要是因为其具有良好的吸能能力,能够有效地吸收和分散能量,在运输中提供良好的缓冲效果^[4-5];其丰富的孔隙结构也带来了优异的隔热性能,可以有效隔离

热量传递和保持温度稳定。植物纤维发泡材料的制备方法主要有化学法、物理法、表面活性剂法。表面活性发泡作为一种简单、高效的新型发泡工艺,可以使聚合物或者纤维等材料很好地附着在分子层上,形成搭建有序、致密的网络结构,在确保发泡性能的同时使生成的泡沫更加稳定^[6];同时,活性发泡剂本身可具有液晶结构,可以通过增大泡沫半衰期来延长植物纤维发泡材料的泡孔寿命。

聚醚F127是一种绿色无毒的非离子表面活性剂,纤维素分子能通过氢键与其自组装成超分子,显著增强泡沫的稳定性,更好地维持泡沫的形态,从而构建有效的空间结构。另外,由于植物纤维含半纤维素、木素等杂质,导致以其为原料的发泡材料缓冲性能差。因此,需要对植物纤维进行预处理有效改善其缓冲性能。常用的有蒸汽爆破处理^[7]、等离子体预处理^[8]等方法,但这些预处理方法存在耗能和成本较高、预处理时间长、效率低等缺点,难以适应植物纤维发泡的应用需求,寻求新的植物纤维改性方法对于植物纤维发泡材料的应用

基金项目:天津市大学生创新创业训练计划项目(202410057012);张家港市科技计划项目(ZKYY2310)

通信作者:马晓军,教授,主要研究方向为绿色与智能包装材料,mxj75@tust.edu.cn。

至关重要。

本文在利用F127活性发泡制备植物纤维发泡材料的基础上,通过添加柠檬酸对植物纤维进行改性,以提高发泡材料的缓冲性能。利用扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、水接触角(WCA)、热重分析(TGA)等,分析改性后植物纤维发泡材料的结构变化,并系统探究了柠檬酸改性植物纤维活性发泡材料的回弹性、压缩强度以及隔热性能。

1 实验

1.1 原料与试剂

阔叶木浆,大连扬润贸易有限公司;聚乙烯醇(1788型),上海易恩化学技术有限公司罗恩试剂;聚醚(F127),山东科源生化有限公司;氢氧化钠,昆山金城试剂有限公司;柠檬酸,上海吉至生化科技有限公司。

1.2 仪器与设备

Apereo型扫描电子显微镜、Nicolet iS5型傅里叶变换红外光谱仪、JR系列高精度数显恒温加热台、TESTO型热成像仪,美国Thermo Fisher公司;TGA-Q50型热重分析仪,美国TA公司;VCA optima型动态接触角测试仪,美国AST公司;LD23系列微机控制电子万能试验机,上海科学仪器有限公司;DY-3型材料缓冲测试仪,上海标卓科学仪器有限公司。

1.3 植物纤维活性发泡材料试样的制备

称量7.5 g聚乙烯醇置于烧杯中并加入120 g去离子水,于90 °C下磁力搅拌15 min,使其溶解。再称量2.5 g聚醚(F127)置于烧杯中并加入50 g去离子水,于40 °C下磁力搅拌15 min,使其溶解。分别量取1.875、3.750、5.625、7.500 g柠檬酸,与10 g打浆度为20 SR°的阔叶木浆料(植物纤维含量为75%)混合后放入烘箱中,在152 °C下交联15 min。完成交联后,将其与溶解好的聚乙烯醇和聚醚溶液都倒入钢桶中,机械搅拌10 min,随后倒入圆柱形模具中。等待滤水24 h,将模具取下,混合物放入鼓风干燥箱中,在100 °C下烘制约15 h后取出,即制得植物纤维活性发泡材料样品(直径10 cm、高7 cm的圆柱形试样),记为XWC-Y。其中,Y为柠檬酸与植物纤维的质量比,据此将样品分别记为XWC-0.25、XWC-0.5、XWC-0.75、XWC-1,未添加柠檬酸的样品记为XWf。

1.4 表征与性能分析

采用扫描电子显微镜在2 kV加速电压和不同

放大倍数下观察植物纤维活性发泡材料的表面形貌。

采用傅里叶变换红外光谱仪对植物纤维活性发泡材料进行红外光谱测定,采用溴化钾压片法制样,扫描范围设置为4000~500 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。

采用热重分析仪(TGA)对植物纤维活性发泡材料的热稳定性进行分析。实验过程中,以20 °C/min的升温速率从40 °C升至600 °C,同时通入50 mL/min的干燥氮气以维持惰性气氛。

采用动态接触角测试仪对植物纤维活性发泡材料的水接触角进行分析。

采用微机控制电子万能试验机测定植物纤维活性发泡材料的压缩强度和回弹性。其中,压缩强度测试时将试样沿轴向压缩至原高度的80%;回弹性测试在轴向压缩至原高度的50%后循环加载10次,记录并分析压缩及回弹过程中的应力-应变曲线。

采用高精度数显恒温加热台,结合热成像仪,测试植物纤维活性发泡材料的隔热性能。实验过程中,首先将XWC-0.75试样置于80 °C的加热台上,随后每隔20 min记录一次试样顶端的温度,持续监测60 min。

采用材料缓冲测试仪分别测试改性前后的植物纤维活性发泡材料。将试样置于距重锤300 mm的高度位置,使重锤自由下落冲击试样,根据式(1)可计算静态缓冲系数为

$$C_{\text{静}} = \sigma/e = \sigma / \int_0^{\varepsilon_m} \sigma d\varepsilon \quad (1)$$

式中: σ 为最大应力; ε 为应变; e 为最大压缩应变能。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

用扫描电子显微镜观察材料的表面形貌,结果见图1。从图1可以看出:XWf样品中存在许多较大的空隙,纤维连接紧密度不大;纤维之间有不同程度的缠绕^[9],随着柠檬酸用量的增加,孔隙逐渐减小,分布更加紧密、均匀;同时,缠绕程度也随柠檬酸浓度的增加而逐渐增加,使得纤维表面的接触点位增多,形成更多氢键,整体抗拉、抗压强度都会随之大幅提升,这在提升植物纤维泡沫材料力学性能方面发挥了关键作用。XWC-0.75样品中的纤维分布及孔隙分布最均匀,结构更加紧密。

根据图1(f)的放大图能看出,经柠檬酸改性后,纤维与柠檬酸之间发生酯化反应,致使纤维粗糙度增加。同时,PVA作为交联剂,促使纤维间实现有效黏结,排列更为紧密,增强了柠檬酸与纤维素的结合效果。此外,纤维间多方向的黏附作用,稳固了纤维网络结构,这也从侧面验证了材料的压缩与回弹性能得以提升。可见,柠檬酸对改善纤维的力学性能起到了积极的作用,对于增强纤维对冲击振动的抵抗能力有显著影响^[10]。后文的力学测试和缓冲性能分析也证实,经过柠檬酸改性之后,植物纤维活性发泡材料的力学性能和缓冲性能比改性前更加出色。

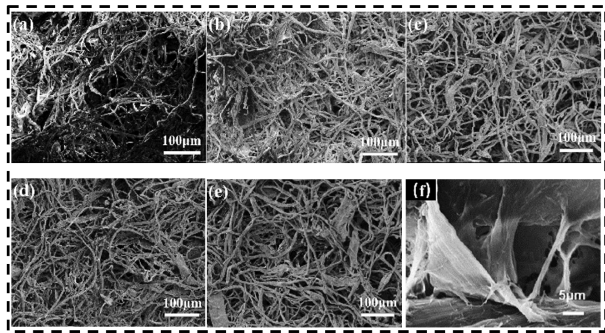


图1 用扫描电子显微镜观测的材料表面形貌

注:(a)一(e)依次为放大100倍下的XWf、XWC-0.25、XWC-0.5、XWC-0.75、XWC-1;(f)为放大2000倍下的XWC-0.75。

2.2 结构与热重分析

植物纤维发泡材料的FTIR谱图见图2。由图2可以看出:加入柠檬酸改性后,在 3450 cm^{-1} 处出现较宽的振动峰,该峰可归因于羟基的伸缩振动^[11],由此可见,在柠檬酸改性纤维的化学反应中氢键交联的存在。与此同时,改性后的材料在 3010 cm^{-1} 处出现吸收峰,在 1619 cm^{-1} 左右出现 $\text{C}=\text{O}$ 的峰^[12-13],因为加入柠檬酸改性后的样品特征峰发生了部分偏移,由于纤维素与柠檬酸的酯化反应,也使得 $\text{C}=\text{O}$ 的峰得到了增强。随着柠檬酸用量增加,材料在 1105 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰和 770 cm^{-1} 处的 CH_2 面外弯曲振动峰增强,说明纤维素与柠檬酸成功进行了酯化反应。在反应过程中,柠檬酸的羧基($-\text{COOH}$)与纤维素的羟基($-\text{OH}$)通过脱水缩合,生成酯基($-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)和水(H_2O)。发泡材料对应 CH_2 相关振动模式的吸收峰强度逐渐变强,也

验证了柠檬酸对于材料改性的成功。

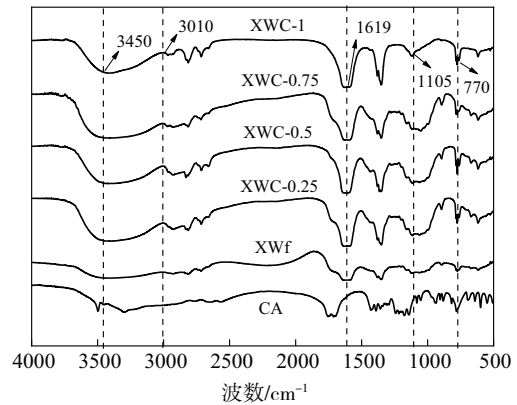


图2 材料的FTIR谱图

XWf与XWC-0.75的热重分析曲线见图3。由图3可以看出:在初始阶段的 $20\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,XWf与XWC-0.75的失重情况相近,这一阶段的失重率约为10%,主要源于植物纤维中通过氢键吸附水分的挥发^[14-15]。在 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 区间,植物纤维活性发泡材料因纤维素热分解以及加热环境下的脱水反应而迅速失重,其中,XWf的失重率达到了80%左右,而XWC-0.75的失重率约为70%。可见,采用柠檬酸改性纤维的发泡材料具有更好的热稳定性。在最后的 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 阶段,两种试样的失重均增加5%左右,主要是纤维的脱水碳化过程^[16]。两种试样均从 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始分解,并于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最快分解速度。最终,XWf的残留率约为9.3%,而XWC-0.75的残留率为17%左右。相较于XWf,XWC-0.75的失重率更低,从侧面反映出柠檬酸和纤维发生酯化反应后,植物纤维发泡材料的热稳定性得到了提升^[4]。

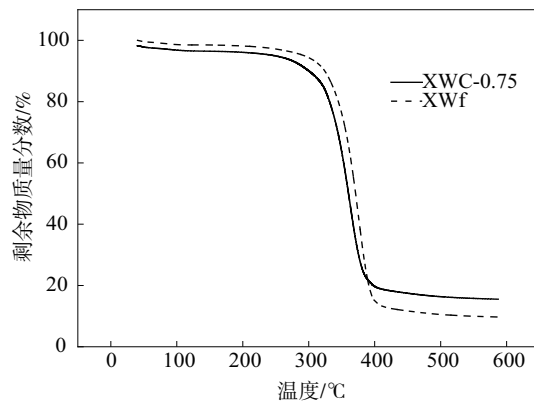


图3 XWf与XWC-0.75的热重分析曲线

2.3 水接触角

改性植物纤维活性发泡材料的水接触角如图4所示。随着柠檬酸用量的增加,改性植物纤维活性发泡材料的水接触角逐渐增大。XWC-0.25、XWC-0.5、XWC-0.75、XWC-1的水接触角分别为 19.7° 、 36.3° 、 57.2° 、 76.5° 。因为随着柠檬酸用量增加,柠檬酸与植物纤维间的酯化反应程度逐渐加深,使得植物纤维分子结构中引入了更多非极性的酯基结构,导致整个分子的极性下降。分子极性的降低改变了材料表面的微观化学环境,进而提高了发泡材料的疏水性能^[17]。其中,XWC-0.25的水接触角相对较小,可能源于柠檬酸对植物纤维的酯化程度不足,致使材料表面能偏高,进而呈现出欠佳的疏水性。

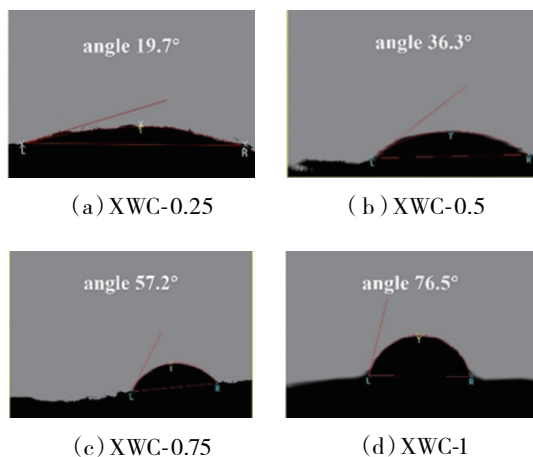


图4 改性植物纤维活性发泡材料的水接触角

2.4 力学性能

图5是压缩应变为80%时植物纤维活性发泡材料的应力-应变曲线。由图5可以看出:改性后材料在屈服平台阶段,应力随应变的变化较小;而在密实化阶段,其应力上升速度快,弹性模量较高。这是因为在此阶段材料中的泡孔开始坍塌,导致材料外端壁出现褶皱痕迹。随着柠檬酸用量的增加,材料在80%压缩变形时的压缩应力逐渐降低,从XWf的350 kPa降至XWC-1的143 kPa。这是由于柠檬酸与纤维间的酯化反应导致应力集中,从而延长了材料的屈服平台阶段,延缓其进入密实化阶段,增强了吸能效果。样品XWf、XWC-0.25、XWC-0.5、XWC-0.75、XWC-1中的储能依次为2 246.00、2 806.81、2 709.82、3 127.00、2 718.33 kJ,总体呈现先增加后减少的趋

势;其中,XWC-0.75的储能效果最优,其进入密实化阶段更为缓慢,可以抵抗大的外力,展现出更优的力学性能。

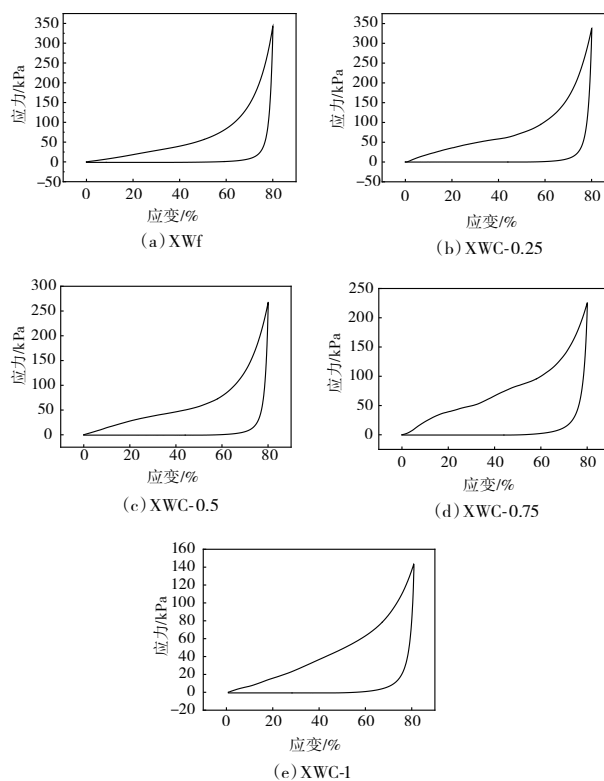


图5 压缩应变为80%时材料的应力-应变曲线

回弹性测试时植物纤维活性发泡材料的应力-应变曲线见图6,得到5种材料的回弹率见图7。由图6和图7可以看出:随着柠檬酸用量的增加,材料在10次压缩和回弹循环过程中的厚度损失量呈现先增加后减少趋势,其中XWC-0.75的厚度损失量最低,仅为15%左右。另外,随着柠檬酸用量的增加,材料的回弹率先增加后减少,其中XWC-0.75的回弹率最大,为72.5%,比未改性材料提高了31.8%。这主要是由于柠檬酸在加热作用下会自缩合产生两种极不稳定物质,它们会开环与两个纤维素的羟基发生脱水缩合反应,形成牢固坚韧的化学键^[18]。纤维网络实现了有效加固,并促进了细小纤维网络的形成,使得整体纤维网络具备韧弹的特性,极大提升了材料的形变恢复能力。当外界施加压力使其形变后,交错重叠的纤维网络同时进行分担,互相之间有多处交联锚点,不易被轻易压溃,可以体现出优异的回弹率。

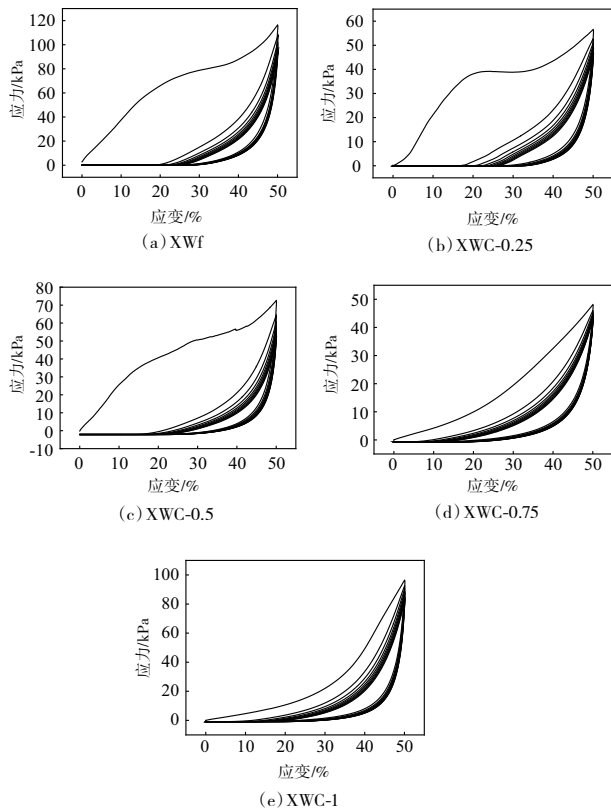


图6 回弹性测试时材料的应力-应变曲线

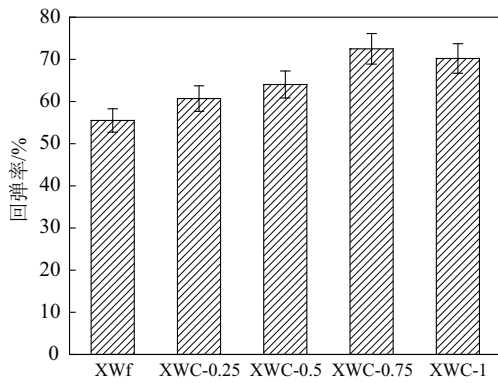


图7 材料的回弹率

植物纤维发泡材料的静态缓冲系数-应力曲线见图8。由图8可以看出:未改性的XWf最小静态缓冲系数约为0.047;经柠檬酸改性后,XWC-0.75的最小静态缓冲系数为0.032,低于其他柠檬酸用量条件下材料的最小静态缓冲系数。此外,在相同的应力、应变条件下,选用缓冲系数小的缓冲包装材料,可节约材料,缩小包装体积,进而降低包装成本和运输费用。通过对比静态缓冲曲线发现,在应力超过72 kPa之后,相同应力下XWC-0.25、XWC-0.5、

XWC-0.75、XWC-1的静态缓冲系数均优于XWf,这表明柠檬酸改性对提升材料在高应力下的静态缓冲能力有积极的作用。其中,XWC-0.75的缓冲性能最优异,当应力超过88 kPa后,其缓冲系数更小,最小静态缓冲系数为0.032。这充分说明XWC-0.75在高应力下拥有更好的缓冲性能,作为缓冲材料具有实现最佳应用效益的潜力。

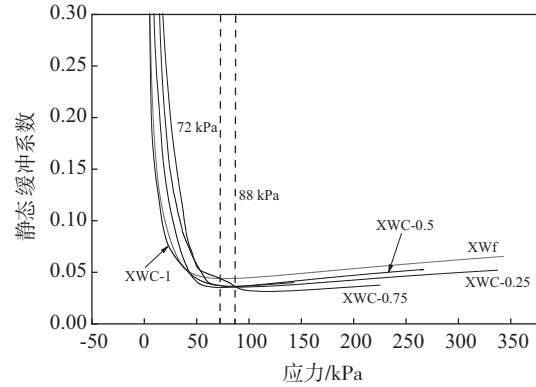


图8 材料的静态缓冲系数-应力曲线

2.5 隔热性能

由图9所示XWC-0.75的隔热测试结果可知:0 min时材料顶部温度为29.5℃;经60 min加热后,材料顶部温度为31.5℃,仅上升2℃,与相同测试条件下疏水型植物纤维活性发泡材料(上升3.4℃)^[19]相比,XWC-0.75的升温幅度降低1.4℃。可见,采用柠檬酸改性植物纤维材料具有良好的隔热性能,每20 min的温度变化几乎稳定在0.6℃左右。这是由于改性未明显影响在发泡材料内部形成微小气孔,这些气孔有效缩短了热传导路径^[20],减缓了材料表面温度的上升速度,进而提高了隔热效果。可见,材料隔热稳定性良好,在高温隔热领域具有广阔应用前景。

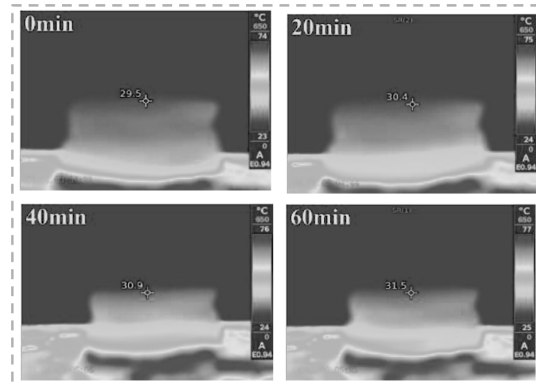


图9 XWC-0.75的隔热测试结果

3 结论

本文以阔叶木纤维为原料,利用F127作为表面活性剂,并用柠檬酸对植物纤维进行改性,制备出改性植物纤维活性发泡材料。结果表明:经柠檬酸改性后,植物纤维可形成致密的纤维网络结构,有利于改善发泡材料的力学性能。随柠檬酸用量增加,发泡材料的水接触角逐渐增大,最高达 76.5° 。改性植物纤维活性发泡材料表现出较高的残碳率,热稳定性有所改善,回弹性呈现先增加后降低趋势,且改性后植物纤维活性发泡材料的静态缓冲性能有所改善,材料表面在加热60 min后仅上升 2°C ,展现出优异的隔热效果。综合可得,当纤维与柠檬酸的比例为1:0.75时,改性植物纤维活性发泡材料的综合性能最优。

参考文献:

- [1] ZHANG Y L, CHAO D, BOKKA S K, et al. Molded fiber and pulp products as green and sustainable alternatives to plastics: a mini review[J]. Journal of bioresources and bio-products, 2022, 7(1): 14–25.
- [2] 曹绍文, 吴其叶. 发泡型植物纤维缓冲包装材料[J]. 中国包装工业, 2002(9): 8–11.
- [3] 史程瑛, 刘晔. 缓冲包装材料发泡机理及泡体破坏因素的研究[J]. 包装工程, 2007(7): 31–33.
- [4] 赵洪凯, 肖文淇. 表面活性剂对泡沫稳定机理的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(5): 1167–1171.
- [5] DIKICI B A, DIKICI S, CLAEYSSENS F. Synergistic effect of type and concentration of surfactant and diluting solvent on the morphology of emulsion templated matrices developed as tissue engineering scaffolds[J]. Reactive and functional polymers, 2022, 180: 105387.
- [6] 徐传海. 基于表面活性剂和 高分子稳定剂协同作用的经济高效抑尘发泡剂研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- [7] SCHROËN K, DENG B X, BERTON-CARABIN C, et al. Microfluidics-based observations to monitor dynamic processes occurring in food emulsions and foams[J]. Current opinion in food science, 2023, 50: 100989.
- [8] TANPICHA S, WITAYAKRAN S, BOONMAHITTHISUD A. Study on structural and thermal properties of cellulose microfibrils isolated from pineapple leaves using steam explosion[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2019, 7(1): 102836.
- [9] LI H, HE Y Q, YANG J, et al. Fabrication of food-safe superhydrophobic cellulose paper with improved moisture and air barrier properties[J]. Carbohydrate polymers, 2019, 211: 22–30.
- [10] 胡天娇, 陆晔婷, 彭亚倩, 等. 柠檬酸交联处理对壳聚糖纤维的增强作用[J]. 丝绸, 2020, 57(12): 15–20.
- [11] GUO X J, XUE C H, SATHASIVAM S, et al. Fabrication of robust superhydrophobic surfaces via aerosol-assisted CVD and thermo-triggered healing of superhydrophobicity by recovery of roughness structures[J]. Journal of materials chemistry A, 2019, 7(29): 17604–17612.
- [12] 王振宇, 牛文文, 张卓强, 等. 氢键交联超分子聚合物材料: 从结构性能到功能应用[J]. 高分子学报, 2023, 54(9): 1272–1289.
- [13] YANG S Y, YUAN H H, YI B C, et al. Fabrication and characterization of citric acid modified chitosan hydrogel [J]. Journal of functional polymers, 2018, 31(3): 232–240.
- [14] SELIGRA P G, JARAMILLO C M, FAMA L, et al. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent[J]. Carbohydrate polymers, 2016, 138: 66–74.
- [15] 陈军伟. 用柠檬酸作交联剂提高纸制品的抗湿性能[J]. 国际造纸, 2015, 34(1): 4–10.
- [16] QU L F, CHEN G Y, DONG S, et al. Improved mechanical and antimicrobial properties of zein/chitosan films by adding highly dispersed nano-TiO₂[J]. Industrial crops and products, 2019, 130: 450–458.
- [17] NAKAJIMA A, HASHIMOTO K, WATANABE T. Recent studies on super-hydrophobic films[J]. Monatshefte für chemie, 2001, 132(34): 31–41.
- [18] 奚海莲. 植物纤维发泡缓冲材料生产工艺方法综合研究[J]. 农机化研究, 2007(5): 220–221.
- [19] 李纪磊, 何忠, 宋万龙, 等. 疏水型植物纤维活性发泡缓冲包装材料的制备[J]. 包装工程, 2024, 45(17): 12–18.
- [20] 宋顺喜, 赵俊帆, 魏盘, 等. 针叶木化学浆/玄武岩鳞片复合纸基材料的制备及其吸音隔热性能[J]. 中国造纸, 2022, 41(2): 30–37.

Preparation of Plant Fiber Active Foam Buffer Packaging Materials Modified by Citric Acid

ZHANG Qiangwei, LI Jilei, SUN Bin, SONG Wanlong, MA Xiaojun

(College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Plant fiber foam materials were prepared using plant fibers as raw materials and polyether (F127) as an active foaming agent, and their buffering performance was improved by modification with citric acid. The results showed that after modification with citric acid, the bonding strength between plant fibers increased, the structure became tighter, and the thermal stability and water contact angle of the material were improved. With the increase of citric acid concentration, the resilience of plant fiber active foam materials increased first and then decreased. When the mass ratio of fiber to citric acid was 1:0.75, the overall performance of the modified sample was optimal. The static buffering coefficients of the modified material were 0.032, which was 32% higher than those of the unmodified material. The rebound rate of the modified plant fiber active foam material reached 72.5%, an increase of 31.8% compared to the unmodified sample. The modified plant fiber active foam materials also exhibit excellent energy absorption and thermal insulation properties, and have good application prospects in the field of transportation packaging.

Key words: plant fiber; citric acid; active foaming; structure and properties

(上接第30页)

Progress in Synthesis and Application of Carbon Quantum Dots

YE Xiaoge¹, LI Dongna^{1,2}, WANG Zhaoxia², HUANG Yuqi², MA Xiaojun¹

(1.College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2.Zhejiang Great Shengda Packaging Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

Abstract: As a new type of nanomaterial, carbon quantum dots (CQDs) are widely used in various fields due to their unique optical properties, excellent biocompatibility and environmental stability. Their synthesis methods mainly include top-down and bottom-up method. In this paper, the development sources, synthesis methods and application research progress of carbon quantum dots are mainly summarized, and its future development direction is prospected. At present, the research of CQDs is faced with complex synthesis processes and harsh conditions, uncertain fluorescence mechanism, and easy fluorescence quenching in solid state. In future research, efforts should focus on optimizing synthesis methods by refining experimental conditions or designing novel pathways. Additionally, introducing functional groups and doped elements through chemical modifications or physical means can enhance surface properties while maintaining environmental friendliness and biocompatibility. It is imperative to actively explore new applications in emerging fields such as new energy, catalysis, and biomedicine, while fostering multidisciplinary collaboration to collectively address critical challenges in CQDs synthesis, performance modulation, and practical application development.

Key words: carbon quantum dot; synthesis method; biocompatibility; application progress