

李 熠,唐亚丽,卢立新. 纳米纤维素纤维的制备及其对马铃薯淀粉薄膜性能的影响[J]. 江苏农业科学,2017,45(2):178-181.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.02.053

纳米纤维素纤维的制备 及其对马铃薯淀粉薄膜性能的影响

李 熠¹, 唐亚丽^{1,3}, 卢立新²

(1. 江南大学机械工程学院,江苏无锡 214122;

2. 江南大学中国包装总公司食品包装技术与安全重点实验室,江苏无锡 214122; 3. 江南大学食品学院,江苏无锡 214122)

摘要:利用农作物废弃物—花生壳作为主要原料,采用硫酸水解的方法制备花生壳纳米纤维素纤维以及马铃薯淀粉薄膜,并使用扫描电子显微镜和万能拉伸试验机等仪器对添加了纳米纤维素纤维的马铃薯淀粉薄膜性能进行研究。结果发现,花生壳纳米纤维素纤维呈现棒状形状;适量添加纳米纤维素纤维能够有效提高马铃薯淀粉薄膜的拉伸强度和降解时间,但是降低了薄膜的透光率、导致薄膜透明度不高;纳米纤维素纤维含量为 5% 左右的马铃薯淀粉薄膜的性能较为优良,制备出来的薄膜结构紧密、平整、光滑。

关键词:花生壳;纳米纤维素纤维;硫酸水解法;马铃薯淀粉薄膜;性能

中图分类号: TQ325 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)02-0178-04

我国地域辽阔,耕地、草原、森林面积庞大,生物质蓄积量丰富。但是我国生物质资源的高值化利用率较低,与世界科技发达国家相比差距依然明显。如何利用我国农林生物质或废弃物资源,对实现我国社会经济的可持续发展和建立节约型社会具有重大的意义^[1]。

生物质材料的天然高分子结构和内涵十分丰富,无论是木材、竹材还是农作物秸秆等,其细胞壁均具有多层次和多尺度的结构,由纤维素作为基本组分的纳米结构作为支撑体,并与半纤维素和木质素符合^[2]。通过一定手段将这些纳米纤维素纤维从生物质材料中分离出来,利用其高比表面积、高强度、低热膨胀系数等特点在生活中的各个领域获得应用。

纳米材料广义上是指三维空间中至少有一维处于纳米级别范围或者由该尺度范围的物质为基本结构单元所构成的材料的总称。由于纳米尺度的物质具有与宏观物质所迥异的表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应、量子限域效应,所以纳米材料是具有与普通材料截然不同的光、电、磁、热、化学、力学性能的一类材料体系^[3]。

花生壳即为花生的果壳,一般为黄白色或黄褐色,是农村中很常见的生物质材料,在农村中绝大多数花生壳都被当作垃圾处理或者焚烧掉,一些花生壳被当作养花的基质。这样的花生壳处理方法造成了资源的极大浪费。花生壳中粗纤维含量高达 70%,半纤维素和木质素等物质约占 30%,因此利用花生壳制备纳米纤维素纤维,一方面可以创造经济价值,另一方面还能对花生壳的综合利用提供一条高效利用的途径。

因此,本研究首先以花生壳为原料制备纳米纤维素纤维,再以马铃薯淀粉为成膜基体材料,利用纳米纤维素纤维为分散相即为增强相,制备纳米复合马铃薯淀粉薄膜材料,希望通过研究花生壳纳米纤维素纤维/马铃薯淀粉薄膜的各项性能,了解纳米纤维素纤维对马铃薯淀粉薄膜的性能影响,对农作物废弃物花生壳进行再利用以及拓宽花生壳纳米纤维素纤维的应用范围提供参考和指导。

1 材料与方法

1.1 主要材料

花生壳为收集的农作物废弃物,马铃薯淀粉从国药集团化学试剂有限公司购买,甘油从国药集团化学试剂有限公司购买,花生壳纳米纤维素纤维为实验室自制,纳米纤维素纤维从市场购买。

1.2 主要仪器设备

有机玻璃板,实验室定制,成膜模具;电子分析天平,AB204-N 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司循环水多用真空泵,SHB-III A 上海正保仪表厂;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9240A 上海精宏试验设备有限公司;电热恒温水浴锅,HWS12 常州恒隆仪器有限公司;数显恒速强力电动搅拌机,JB200-SH 上海标本模型厂;万能电子材料试验机,LRXPlusIKAC-MAGHS4;磁力搅拌器螺旋测微器,IKAC-MAGHS4 上海圣科仪器设备有限公司;紫外分光光度计,UV-2800/2802/28025。

1.3 试验方法

1.3.1 花生壳纳米纤维素纤维的制备 本研究采用化学制备方法——硫酸酸解法制备花生壳纳米纤维素纤维^[4]。硫酸酸解法制备花生壳纳米纤维素纤维包括两大步骤。

(1)花生壳纤维素的制备过程。将花生壳用去离子水清洗干净,除去淤泥与杂质,放入鼓风干燥箱中干燥,除去水分。将干燥过花生壳放入高速粉碎机中粉碎 1 min,将粉碎完的

收稿日期:2015-11-24

基金项目:国家自然科学基金(编号:31101376)。

作者简介:李 熠(1991—),男,福建南平人,硕士研究生,研究方向为食品包装技术。

通信作者:唐亚丽,研究方向为食品包装技术。E-mail: tangyali35@126.com。

粉末放入 60 目分样筛进行筛分。将过筛的花生壳粉末按照料液比为 1 g : 20 mL 的比例置于 2% 氢氧化钠溶液中,在 80 ℃ 恒温水浴锅中用磁力搅拌器反应 4 h,去除半纤维素。将经碱液处理过花生壳粉末经抽滤去除溶液,得到沉淀物质并进行晾干。将晾干得到的沉淀物质按照料液比为 1 g : 20 mL 的比例置于 5% 亚氯酸钠溶液中,并且用冰醋酸将溶液的 pH 值调节到 4.5 左右,在 80 ℃ 恒温水浴锅中用磁力搅拌器搅拌进行漂白反应 4 h,去除木质素。将经漂白处理过花生壳粉末经抽滤去除溶液,得到沉淀物质并进行自然晾干即得花生壳纤维素。

(2)花生壳纳米纤维素纤维的制备过程。将一定质量的花生壳纤维素置于一定体积的 64% 浓硫酸中,在 50 ℃ 恒温水浴锅中用磁力搅拌器进行酸解反应 0.5 h。反应完成后,用 10 倍去离子水稀释酸解溶液,防止酸解过度。用高速离心机对溶液进行转速为 8 000 r/min 的离心,多次离心去酸后,将上层混浊的悬浮液置于透析袋内用去离子水为介质进行透析,直至透析液 pH 值达到中性^[5],即得花生壳纳米纤维素溶液。

(3)完整的工艺流程。干燥花生壳→研磨花生壳并过筛→倒入 2% 氢氧化钠,去除半纤维素和木质素→抽滤→倒入 5% 亚氯酸钠溶液,调节 pH 值至 4.5,进行漂白→抽滤→倒入 64% 浓硫酸进行酸解→稀释→离心去酸→透析→冷冻干燥。

1.3.2 薄膜制备 本试验分别加入上述方法制备的花生壳纳米纤维素纤维和市售的纳米纤维素纤维到马铃薯淀粉薄膜中,制备出纳米纤维素纤维/马铃薯淀粉符合薄膜,分别测试其机械性能,进行对比试验^[6]。

工艺流程:称量不同质量的花生壳纳米纤维素纤维/市售纳米纤维素纤维固体→加入 150 mL 去离子水→在磁力搅拌器中搅拌 40 min→加入 7.5 g 淀粉,调成不同浓度的纳米纤维素纤维/淀粉乳→在糊化温度 85 ℃ 下保温搅拌,糊化 1 h→加入 1 mL 甘油→匀浆,脱泡→流延成膜→放入干燥箱,在 65 ℃ 下烘干 4 h→揭膜。

1.3.3 薄膜力学性能的测定 拉伸强度 TS (MPa) 和断裂伸长率 E (%) 是判断膜力学性质的重要指标。本试验选用万能拉伸试验机,并根据薄膜的条件作了一些改动,来测定膜力学性质。将膜裁剪成 8 cm × 1.5 cm 的长方形条状样品,并放置在相对湿度为 53% 的干燥器中平衡至少 48 h 待测。初始夹距、探头移动速度分别为 50 mm、1 mm/s^[7]。每组样品重复测定 6 次。

抗拉强度和断裂伸长率按下式计算:

$$TS = L_p / a \times 10^{-6}.$$

式中: TS 为抗拉强度,MPa; L_p 为膜断裂时承受的最大张力,N; a 为膜的有效面积,m²。

$$E = \Delta L / L \times 100\%.$$

式中: E 为膜的断裂伸长率,%; ΔL 为膜断裂时长度的增加值,mm; L 为膜的原有效长度,mm。

1.3.4 薄膜的降解性试验 将膜裁剪成 5 cm × 5 cm 的样品,置于 80 ℃ 的热水中,用磁力搅拌器搅拌,直至样品全部溶解,记录所需要的时间^[8]。

1.3.5 普通显微镜观察 利用 BM103CE 生物显微镜进行花生壳纳米纤维素纤维的宏观观察。

1.3.6 扫描电镜分析 利用 FEI Sirion200 SEM 电子显微镜观察膜表面的微观结构形貌,扫描前对膜表面进行喷金处理,加速电压为 10 kV。

1.4 数据分析

通过 Origin 8.0 进行数据图形的分析处理。

2 结果与分析

2.1 花生壳纳米纤维素纤维与市售纳米纤维素纤维宏观观察

根据物质以及图形的宏观观察,花生壳纳米纤维素纤维颗粒较小,而纳米纤维素纤维(市售)的颗粒略微偏大,在生物显微镜下都呈现棒状结构,经过硫酸水解制备的花生壳纳米纤维素纤维的直径较小(图 1、图 2)。

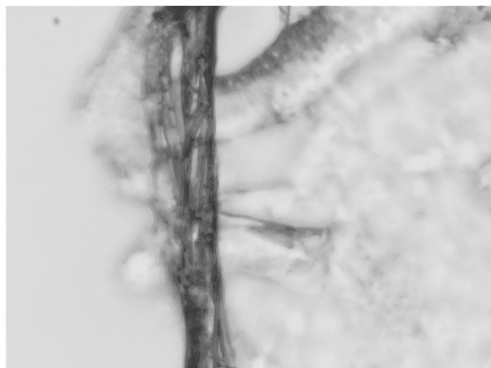


图1 在生物显微镜 40 倍率下花生壳纳米纤维素纤维结构

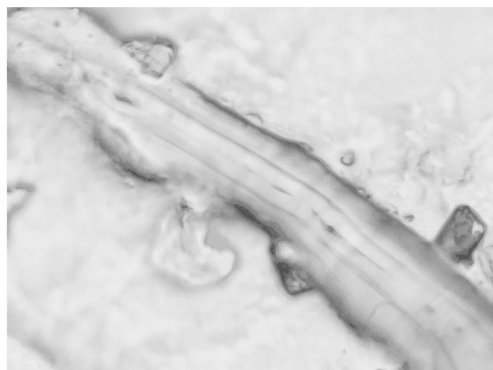


图2 在生物显微镜 40 倍率下纳米纤维素纤维结构(市售)

2.2 花生壳纳米纤维素纤维微观观察

花生壳纤维素纤维经过浓硫酸水解后氢离子破坏了纤维素无定形区中的氢键,使其无定形区先水解产生葡萄糖等水溶性物质,并且结晶区中晶形不完整的部分也会水解,保留了完整的结晶区的纤维素纤维。在扫描电子显微镜下,花生壳纳米纤维素纤维呈现棒状结构,一根一根堆积在一起(图 3),这可能是由于纳米纤维素纤维表面羟基丰富而引起的团聚现象。

2.3 纳米纤维素纤维添加量对薄膜拉伸强度的影响

当马铃薯淀粉薄膜中纳米纤维素纤维的含量小于 5% 时,马铃薯淀粉薄膜的拉伸强度随纳米纤维素纤维含量的增加而不断提高,当纳米纤维素纤维含量为 5% 时,马铃薯淀粉薄膜的拉伸强度达到最大值;但是当纳米纤维素纤维添加量超过 5% 时,马铃薯淀粉薄膜的拉伸强度随纳米纤维素纤维

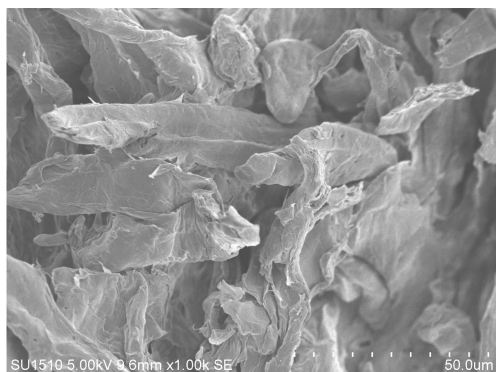


图3 扫描电子显微镜下花生壳纳米纤维素纤维结构

含量的不断增加而明显降低(图4)。这是因为纳米纤维素纤维的模量很高,强度不错,在其含量低于5%时,高强度的纳米纤维素纤维可以通过静电作用和氢键作用与马铃薯淀粉之间形成增强的网络结构,其在外力的作用下能起到一定的承载作用,并且使淀粉分子链之间不易发生滑动,从而提高淀粉膜的拉伸强度;但是当纳米纤维素纤维的含量超过5%时,纳米纤维素纤维在淀粉膜中含量较高,在基体马铃薯淀粉中分散得不好,发生团聚现象,从而降低花生壳纳米纤维素纤维的分散性,在外力的作用下纳米纤维素纤维团聚区域应力集中过度,大大超过了应力的平均值^[9],导致马铃薯淀粉薄膜的拉伸强度降低^[10]。相同含量的纳米纤维素纤维的马铃薯淀粉薄膜添加市售的纳米纤维素纤维后拉伸强度比添加制备的纳米纤维素纤维略高,主要原因是市售的纳米纤维素纤维的纤维比实验室制备的 NFC 的纤维长径比更好,其与淀粉分子之间的氢键作用更强。

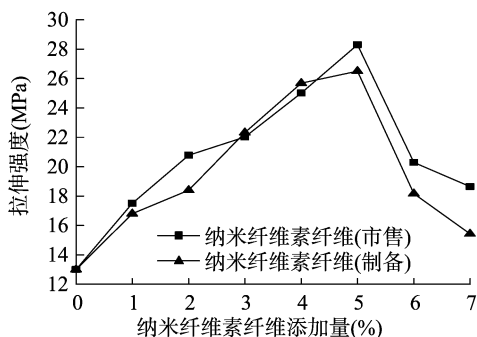


图4 纳米纤维素添加量对马铃薯淀粉薄膜拉伸强度的影响

2.4 纳米纤维素纤维添加量对薄膜断裂伸长率的影响

纳米纤维素纤维含量在0~5%的范围内,马铃薯淀粉薄膜的断裂伸长率随纳米纤维素纤维含量的增加而降低;当纳米纤维素纤维含量为5%时,马铃薯淀粉薄膜的断裂伸长率达到最小值;当纳米纤维素纤维添加量超过5%时,其断裂伸长率开始回升(图5)。这主要是因为纳米纤维素纤维含量低于5%时,纳米纤维素纤维起到增强剂的作用,能与淀粉分子通过氢键作用形成均一结构,淀粉薄膜的硬度和脆度随之提高,在外力作用下拉伸长度减小,导致其断裂伸长率不断下降;当纳米纤维素纤维添加量超过5%时,马铃薯淀粉薄膜的拉伸强度在降低的同时,其拉伸长度得到提高,从而提高薄膜的断裂伸长率。

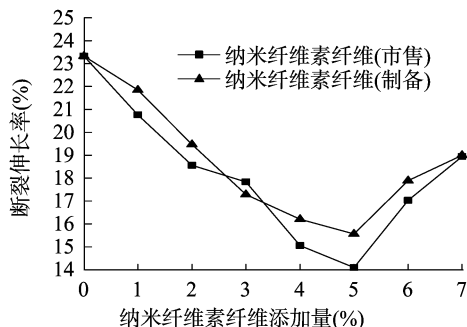


图5 纳米纤维素纤维添加量对马铃薯淀粉薄膜断裂伸长率的影响

2.5 纳米纤维素纤维添加量对薄膜可降解性的影响

未添加纳米纤维素纤维的马铃薯淀粉薄膜遇到水之后降解时间是最短的,添加的纳米纤维素纤维的含量在0~5%时,马铃薯淀粉薄膜降解时间随着添加量的增加而不断增加;当添加量超过5%时,马铃薯淀粉薄膜的降解时间相应地又有所降低(图6)。这是由于纳米纤维素与淀粉通过氢键增强聚合物的内聚力,减小膜在水中的灵敏度,延长膜在水中的溶解时间;但添加量超过6%,由于纳米纤维素的团聚,减小了在薄膜中的扩散效果,且纳米纤维素表面大量羟基赋予其亲水,使得薄膜水溶时间呈现略有下降的趋势。

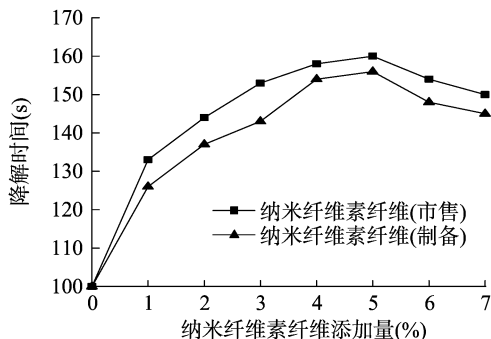


图6 纳米纤维素纤维对马铃薯淀粉薄膜降解时间的影响

2.6 纳米纤维素添加对马铃薯淀粉薄膜透明度的影响

本试验透光率使用紫外分光光度计进行测量^[11],发现纯马铃薯淀粉薄膜的透光性最好,透明度高(图7)。这可能是由于纳米纤维素纤维分散在马铃薯淀粉薄膜中降低了薄膜的透明度。添加了纳米纤维素纤维的马铃薯淀粉薄膜的透光率有些许下降,制备的花生壳纳米纤维素纤维的马铃薯淀粉薄膜的透明度比市售的纳米纤维素纤维的马铃薯淀粉薄膜高(图7),主要是因为制备的花生壳纳米纤维素在薄膜中分散性和溶解性更加优良。

2.7 花生壳纳米纤维素添加量对薄膜表现性能的影响

花生壳纳米纤维素添加量为5%时,薄膜表面只出现了一些小的颗粒,较为光滑平整,说明花生壳纳米纤维素纤维与马铃薯淀粉能形成较为均一的网状结构,结构紧密(图8)。花生壳纳米纤维素纤维添加量7%的薄膜的表面粗糙,纳米纤维素纤维分散较差,有纳米纤维素团聚现象,无法与淀粉之间形成致密结构^[12],而且还能看到龟裂的裂痕(图9),这也能初步解释为什么添加过量的纳米纤维素纤维,复合薄膜的拉伸强度并未一直升高而是下降。

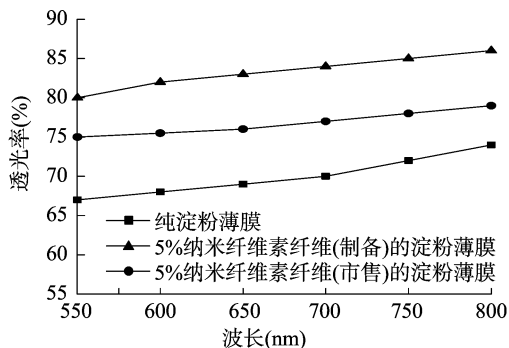


图7 纳米纤维素添加对马铃薯淀粉薄膜透明度的影响

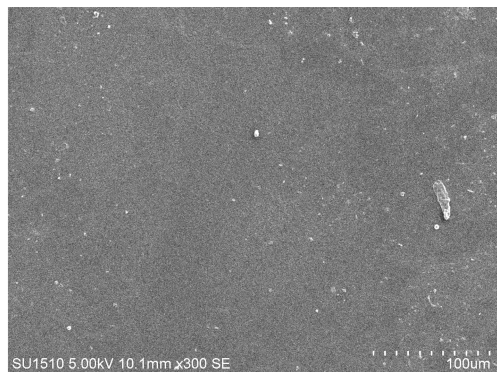


图8 5%纳米纤维素纤维(制备)马铃薯淀粉薄膜电镜扫描图示

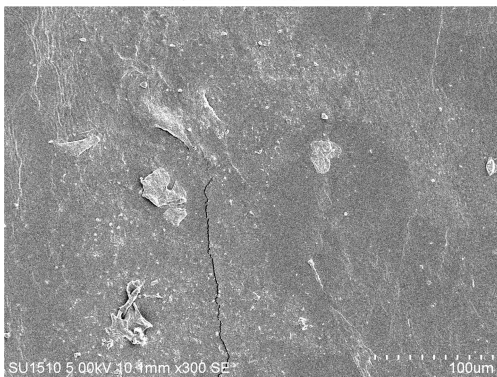


图9 7%纳米纤维素纤维(制备)马铃薯淀粉薄膜电镜扫描图示

3 讨论与结论

本试验研究了纳米纤维素纤维的制备和其对淀粉薄膜机械性能的影响。纳米纤维素纤维增强聚合物复合材料的制备和应用是现在研究的热点和重点,其独特的结构和优异的性能越来越受到大家的重视和利用。通过一系列的探究和试验,理论和试验结果相结合,可以得到以下结论:花生壳粉末通过碱解和漂白工艺可以去除大量的木质素和半纤维素得到

花生壳纤维素,再通过浓硫酸酸解花生壳纤维素制备纳米纤维素纤维,通过电子显微镜观察可以发现纳米纤维素纤维呈现棒状结构。

在马铃薯淀粉薄膜中添加适量的纳米纤维素纤维可以有效提高马铃薯淀粉薄膜的拉伸强度,当添加量为5%时,纳米纤维素纤维/马铃薯淀粉复合薄膜的表面平整,结构紧密,拉伸强度为纯马铃薯淀粉薄膜的2倍左右,降解性能与抗水性能都增强,但是断裂伸长率和透明度都有所降低。

农业废弃物中富含纤维素的废弃物如秸秆、花生壳等,可以作为纸浆原料和制作薄膜材料或者用于其他用途^[13]。近年来,微米纤维素、纳米纤维素逐渐成为纤维素研究热点。相信在不久的将来,花生壳将不再作为农作物废弃物进行丢弃、焚烧等不适当处理,而是能够形成综合循环反复利用的对环境友好的生物质材料^[14]。

参考文献:

- [1] 陈文帅,于海鹏,刘一星,等. 纳米纤维素机械法制备与应用基础[M]. 北京:科学出版社,2014:3-4.
- [2] 陈洪章. 生物质科学与工程[M]. 北京:化学工业出版社,2008:32-33.
- [3] 朱美芳. 纳米复合纤维材料[M]. 北京:科学出版社,2014:2-3.
- [4] 李伟,王锐,刘守新. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展,2010,22(10):2061-2070.
- [5] Flauzino N W P, Silverio H A, Dantas N O, et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-soy hulls[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 42: 480-488.
- [6] 尹晨. 玉米淀粉质包装膜的研制及其特性研究[D]. 长春:吉林农业大学,2012.
- [7] 林润惠. 包装材料测试技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2008:22-24.
- [8] 刘鹏飞,董海洲,侯汉学,等. 普鲁兰多糖对挤压流延法制备淀粉膜性能的影响[J]. 食品与发酵工业,2011,37(2):37-40.
- [9] 徐寅. 纳米纤维素晶须/壳聚糖可降解包装膜的制备与研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2011.
- [10] Cao X, Chen Y, Chang P R, et al. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals[J]. Express Polymer Letters, 2008, 2(7):502-510.
- [11] 孙国峰,张振伟,王玲,等. 纳米TiO₂薄膜透光率及结构研究[J]. 山东化工,2004,33(5):1-3.
- [12] 刘潇,董海洲,侯汉学. 花生壳纳米纤维素的制备及其对淀粉膜性能的影响[J]. 中国粮油学报,2015,30(1):112-116.
- [13] 陈智远,石东伟,王恩学,等. 农业废弃物资源化利用技术的应用进展[J]. 中国人口·资源与环境,2010,20(12):112-116.
- [14] 孟围,王海英,刘志明. 超声时间对芦苇浆纳米纤维素得率和形貌的影响[J]. 江苏农业科学,2012,40(3):235-237.
- [15] . Photosynthesis Research, 1985, 7(2):175-184.
- [16] 侯新村,李恒杰,高梅秀,等. CO₂施肥对设施桃树果实性状的影响[J]. 北方园艺,2007(9):82-84.
- [17] 王冬良,王洪礼,吕国华. 节能日光温室CO₂浓度对西葫芦生长及产量的影响[J]. 石河子大学学报(自然科学版),2000,4(2):122-127.

(上接第132页)

[D]. 乌鲁木齐:新疆农业大学,2006:18-21.

[17] 黄艺,何平. 大气CO₂浓度升高对莴苣生长和物质分配的影响[J]. 中南林业学院学报,2003,23(4):14-17.

[18] Delucia E H, Sasek T W, Strain B R. Photosynthetic inhibition after long-term exposure to elevated levels of atmospheric carbon dioxide