

壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的制备与性能

刘文霞, 徐冬美, 时芳芳, 陈永利, 吴德宝
(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 以壳聚糖、聚乙烯醇为基材, 对壳聚糖膜共混改性, 制得一种性能优良的绿色环保包装材料。 **方法** 用溶液共混法制备壳聚糖-聚乙烯醇共混膜, 用红外光谱、扫描电镜对其进行表征并对其力学性能、透气性、透光率、雾度等进行测试。 **结果** 研究表明, 共混时2种组分之间发生了分子间作用力, 两组分的共混比例(体积比)为40:60或60:40时所制备的共混膜表面平滑, 两组分有很好的相容性。 **结论** 所制备的聚壳聚糖-乙烯醇共混膜有很好的成膜性能、力学性能和透气性能等, 在食品、药品等领域有广泛的应用前景和价值。

关键词: 壳聚糖; 聚乙烯醇; 共混

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)07-0040-05

Preparation and Properties of Chitosan/PVA Blend Films

LIU Wen-xia, XU Dong-mei, SHI Fang-fang, CHEN Yong-li, WU De-bao
(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: With chitosan and polyvinyl alcohol (PVA) as the components, a new type of environmental-friendly packaging material with excellent properties was prepared. This blend film of chitosan/PVA was prepared by solution mixing. The structure was studied by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. And the mechanical properties, gas permeability, optical transmittance and haze of the films were tested. The results showed that there was some strong interaction between the two components. When the blend ratio of the two components was 60:40 or 40:60 (volume ratio), the membrane surface of the prepared blend film was smooth and the compatibility was very good. The prepared blend films of chitosan/PVA had great film-forming property, mechanical property and gas permeability, which can be widely applied in the fields of food, medicine and so on.

KEY WORDS: chitosan; PVA; blend

壳聚糖(CS)是甲壳素的脱乙酰化产物,是一种存量极为丰富的天然可再生资源,它具有廉价易得、无毒无味、生物降解性好及成膜性好等优点^[1-2]。作为食品包装材料,壳聚糖还可以改变储存微环境、降低水分蒸发从而延长食品保存期限^[3-4]。由于纯壳聚糖制成的薄膜存在质脆、易碎等不足,大大限制了它的应用推广^[5-6],因此以其为基质的薄膜包装材料的制备成为相关领域近几年的热点研究问题^[7-8]。

聚乙烯醇(PVA)是聚醋酸乙烯酯的水解产物,具有优良的生物相容性和生物可降解性,由其制备的薄膜表面光滑、韧性好,可用于食品、农药等产品的包装^[9-10]。这里拟用聚乙烯醇来改进壳聚糖薄膜的相关性能,将2种组分按不同比例进行共混来制备壳聚糖-聚乙烯醇复合膜,并对薄膜的力学性能、透气性能、透光率等指标进行测试,获得综合性能良好的复合膜,为壳聚糖基包装材料在食品和药品等行业的实际生产应用提供指导。

收稿日期: 2015-06-23

基金项目: 天津科技大学大学生实验室创新基金(1406A104)

作者简介: 刘文霞(1977—),女,河北石家庄人,硕士,高级实验师,主要研究方向为包装、印刷及光学防伪等。

1 实验

1.1 试剂及仪器

试剂:壳聚糖(CS,脱乙酰度为80.0%~95.0%),国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯醇(PVA,24-88P),山西三维集团股份有限公司;其他试剂为市售试剂。

仪器:傅立叶红外光谱仪,美国Nicolet公司;扫描电子显微镜(SU-1510),日本日立公司;万能材料试验机(3369型),美国Instron公司;透气试验仪(GDP-C),德国BRRUGER公司;透光率/雾度测定仪(WGT-S),济南百戈实验仪器有限公司。

1.2 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的制备工艺

称取2 g壳聚糖,将之加入100 mL的乙酸溶液(体积分数为2%)中,于60 °C水浴中搅拌1 h使之完全溶解。另称取2 g聚乙烯醇,将其加入100 mL蒸馏水中,于60 °C水浴中搅拌至溶解。

将壳聚糖和聚乙烯醇溶液按不同的体积比进行混合(混合比例为80:20,60:40,40:60,20:80以及纯壳聚糖溶液和纯聚乙烯醇溶液),得到100 mL共混液。将共混液倒入250 mL烧杯中,加入1.2 mL甘油,于60 °C水浴中搅拌30 min形成均一溶液,冷却至室温。将溶液真空过滤,室温下静止消泡。然后将之倒入200 mm × 200 mm的玻璃器皿中,于50 °C烘箱中烘干成膜。揭膜后,室温放置24 h,进行相关性能的测试。

1.3 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的结构表征与性能测试

1.3.1 FT-IR分析

用傅里叶变换红外光谱仪,分别对壳聚糖、聚乙烯醇及其共混膜进行扫描。扫描波数为400~4000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为16次。

1.3.2 SEM分析

用扫描电子显微镜,对薄膜的表面及断面进行微观形貌分析。

1.3.3 力学性能测试

根据GB/T 1040.3—2006^[11],将薄膜裁切成10 mm × 100 mm的矩形。用万能材料试验机测定其拉伸强度和断裂拉伸应变,每组试样测5次取平均值,测量时的夹具间距为50 mm,拉伸速度为50 mm/min。

1.3.4 透气性能测试

根据GB/T 1038—2008^[12],将薄膜裁切成直径约为120 mm的圆形。采用GDP-C透气仪测量气体的透

量,获得气体的透过系数。测试3个平行试样。

1.3.5 透明度、雾度测试

参考GB/T 2410—2008^[13],选取表面平整、无灰尘和划痕的薄膜,将其裁成50 mm × 50 mm的方片。用WGT-S透光率雾度测定仪对之透光率和雾度进行测试。取3个平行试样进行测试。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的FT-IR分析

壳聚糖、聚乙烯醇及不同混合比例共混薄膜的红外光谱图见图1,通过红外光谱图可以观察氢键作用的强度^[14]。对于纯聚乙烯醇的红外光谱,其2938 cm^{-1} 处的吸收峰为碳氢键的伸缩振动峰,3283, 1417和1094 cm^{-1} 处的吸收峰分别为—OH伸缩振动、CH—OH弯曲振动和C—O伸缩振动引起羟基特征峰^[15]。纯壳聚糖在3700~3200 cm^{-1} 处的宽峰为羟基和氨基的伸缩振动吸收峰重叠所致^[16]。由于实验中壳聚糖的脱乙酰度为80%~95%,故在1650 cm^{-1} (酰胺I谱带II)和1552 cm^{-1} (酰胺II谱带)处出现了较弱的乙酰氨基吸收峰。而1376 cm^{-1} 和1324 cm^{-1} 处的吸收峰说明尚有一定数量的乙酰氨基(分别为C—CH₃和乙酰氨基变形振动),1090 cm^{-1} 和650 cm^{-1} 为壳聚糖的结晶峰^[17]。

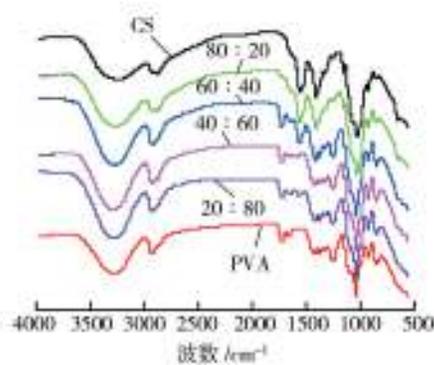


图1 壳聚糖、聚乙烯醇及其共混膜的红外谱
Fig.1 FTIR spectra of chitosan, PVA and their blend films

与纯的壳聚糖膜相比,随着聚乙烯醇的加入,1090 cm^{-1} 处的结晶峰逐渐向高波数移动,而650 cm^{-1} 处的结晶敏感峰向高波数移动,并且逐渐减弱直至消失。同时1552~1650 cm^{-1} 的氨基特征吸收峰随之减弱。这是由于随着聚乙烯醇含量的增加,共混膜中氨基的比例逐渐减小,且有部分氨基与聚乙烯醇的羟基发生作用,形成了壳聚糖与聚乙烯醇分子链间氢键,破坏壳聚糖分子链的规整性,降低了其结晶度^[18]。

将纯聚乙烯醇膜与共混膜的红外光谱图进行比较,可以发现随着壳聚糖含量的增加,聚乙烯醇的羟基振动峰逐渐变宽并向高波数移动,说明壳聚糖破坏了聚乙烯醇原来分子内及分子间的氢键。可知,聚乙烯醇与壳聚糖之间产生了氢键,使得2种组分的结合紧密。

2.2 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的SEM分析

壳聚糖与聚乙烯醇按不同比例共混时所制得共混膜表面的微观形貌见图2。当壳聚糖与聚乙烯醇按

体积比为40:60和60:40共混时,所制备薄膜的表面非常均匀与平滑,不具颗粒结构和空洞结构,表明壳聚糖和聚乙烯醇此时有较好的相容性。而当壳聚糖与聚乙烯醇按体积比为20:80和80:20的比例共混时,共混膜表面比较粗糙,出现不同大小的颗粒状物质。壳聚糖-聚乙烯醇共混膜横截面的微观形貌见图3,可以看出壳聚糖与聚乙烯醇共混体积比为80:20及20:80时,截面结构比较粗糙,而共混体积比为40:60和60:40的共混薄膜截面结构则相对均质且致密,再次证明了共混膜中两组分间出色的生物相容性。

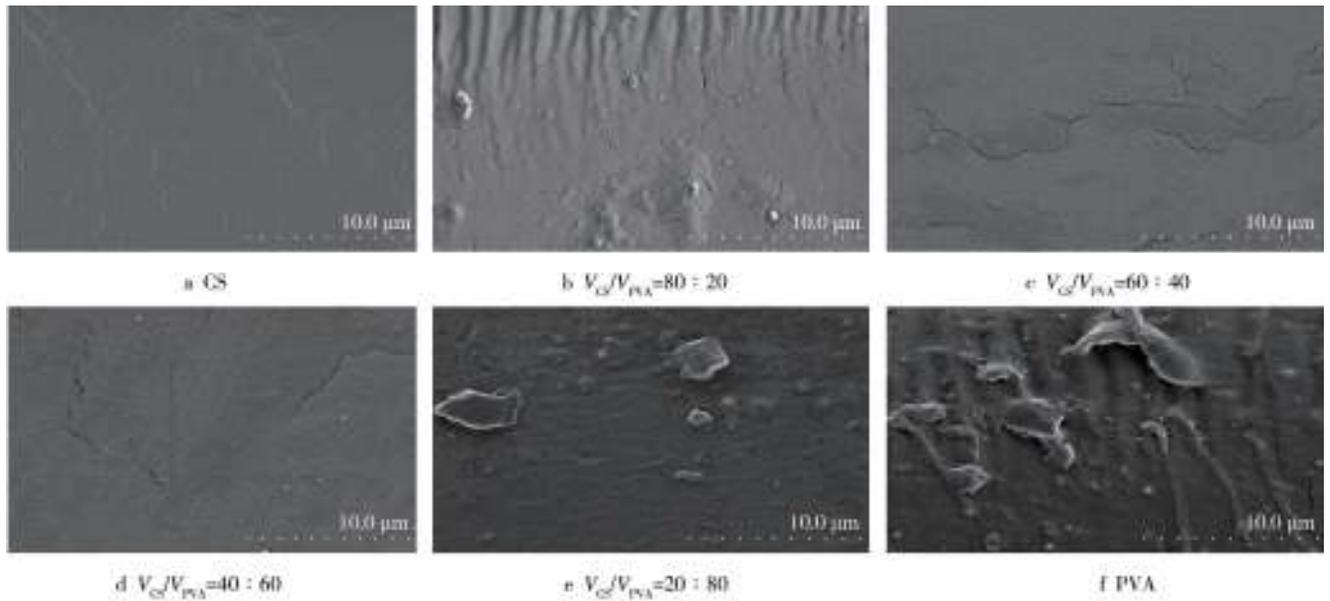


图2 壳聚糖、聚乙烯醇及其共混膜表面的扫描电镜图(×5000)

Fig.2 SEM images of surface of chitosan, PVA and their blend films

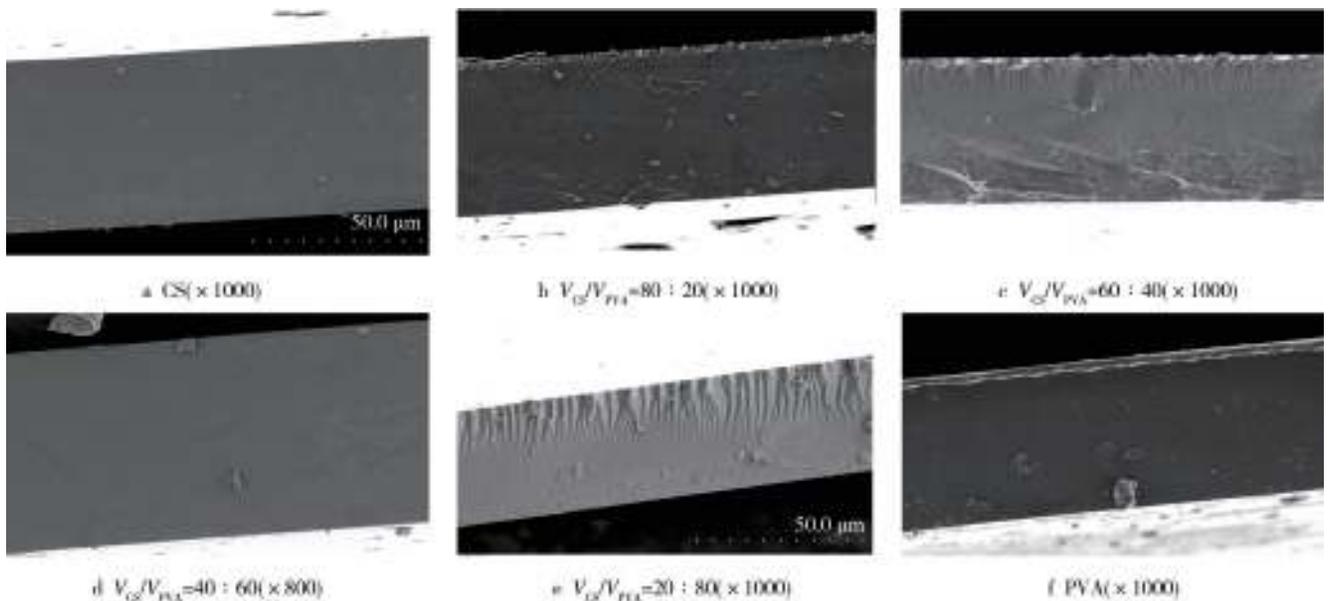


图3 CS,PVA及其共混膜横截面的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of cross section of chitosan, PVA and their blend films

2.3 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的力学性能

薄膜拉伸测试所得到的应力-应变曲线与GB/T 1040.1—2006中曲线d的类型相符,故该薄膜属于无屈服点的韧性材料^[1]。由图4可以看出纯壳聚糖薄膜的抗拉强度明显优于其他混合比例的共混薄膜以及纯聚乙烯醇薄膜。随着聚乙烯醇含量的不断增加,共混膜的抗拉强度呈现下降的趋势,当壳聚糖与聚乙烯醇的共混体积比为60:40时,薄膜的抗拉强度明显减小,之后下降趋势逐渐减缓。而与之相对应的共混膜断裂拉伸应变曲线的变化趋势则正好相反。纯壳聚糖薄膜的断裂拉伸应变为95.46%,当聚乙烯醇含量增加时,断裂拉伸应变逐渐上升,纯聚乙烯醇膜相比纯壳聚糖膜的断裂拉伸应变增加了近4倍。

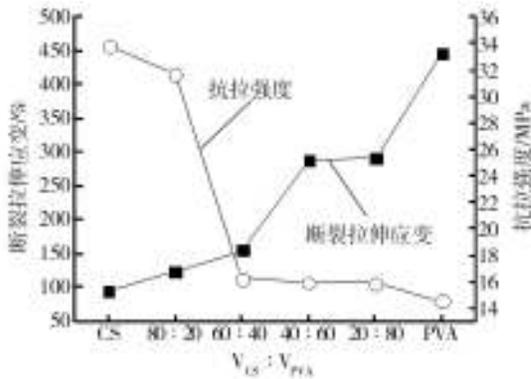


图4 CS,PVA 及其共混膜的断裂拉伸应变和抗拉强度

Fig.4 Tensile strain at break and tensile strength of chitosan, PVA and their blend films

2.4 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的透气性能

不同混合比例薄膜的透O₂系数和透CO₂系数曲线见图5。随着PVA含量的增加,共混膜透气系数先呈下降趋势,当二者共混体积比为40:60时,二者之间相容性较好,透气系数最小,随着聚乙烯醇含量的增加,组分之间的相容性变差,透气系数出现了急剧上升的趋势,纯PVA薄膜的透气系数为 $8.025 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。共混薄膜的透二氧化碳系数则呈现不同的趋势,开始逐渐增加,当壳聚糖与聚乙烯醇的共混体积比为60:40时,达到 $2.868 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,之后开始减小,而纯聚乙烯醇薄膜的透二氧化碳系数则急剧增加至 $10.477 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

2.5 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的透明度和雾度

纯壳聚糖膜的透光率最小,随着聚乙烯醇含量的增加,共混膜的透光率呈现上升的趋势,而共混膜

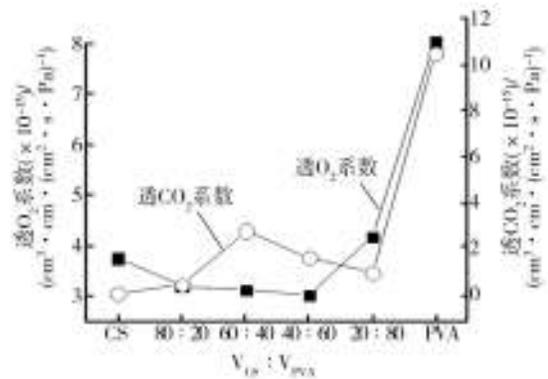


图5 壳聚糖和聚乙烯醇及其共混膜的透气性能

Fig.5 Gas transmission of chitosan, PVA and their blend films

雾度的变化趋势则与之非常不同,见图6。随着聚乙烯醇含量的增加,共混膜的雾度先呈下降趋势,当聚乙烯醇体积分数达到40%时,雾度出现0.415%的极小值。当聚乙烯醇含量继续增加,雾度呈现了上升的变化趋势,纯聚乙烯醇的雾度达到了1.295%,这是因为纯聚乙烯醇中的甘油含量偏高,薄膜中存在甘油的小颗粒,引起了光的散射。

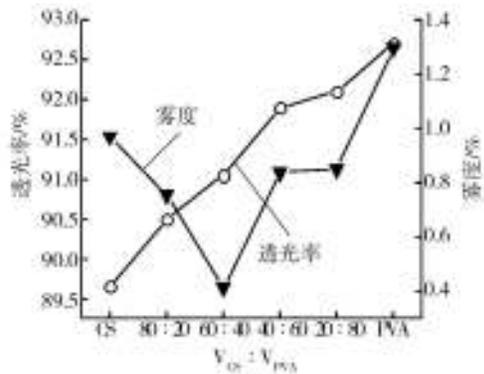


图6 CS,PVA 及其共混膜的透光率和雾度

Fig.6 Luminous transmittance and haze of chitosan, PVA and their blend films

3 结语

将聚乙烯醇对壳聚糖进行共混改性,制得了CS/PVA共混膜,通过FTIR及SEM测试表明,壳聚糖与聚乙烯醇分子间能够形成氢键作用,两种组分之间具有良好的相容性。两者共混能够改善膜的力学性能、透气性能及透光率等多项理化性能,可在食品包装领域得到广泛应用。

参考文献:

[1] 汪恽翔,张俐娜.天然高分子材料研究进展[J].高分子通

- 报,2008(7):66—76.
- WANG Yi-xiang, ZHANG Li-na. Recent Developments of Materials in Natural Polymers[J]. Polymer Bulletin, 2008(7): 66—76.
- [2] 蔡静蕊,孟赛.壳聚糖的保鲜机理及在食品保鲜包装上的应用[J].包装工程,2009,30(12):115—117.
- CAI Jing-ru, MENG Sai. Preservation Mechanism of Chitosan and Its Application in Food preservative Packaging [J]. Packaging Engineering, 2009, 30(12): 115—117.
- [3] CHIEN P J, SHEU F, YANG F H. Effects of Edible Chitosan Coating on Quality and Shelf Life of Sliced Mango Fruit[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(1): 255—229.
- [4] 韩永生,赵丽美.变性淀粉-壳聚糖可食性膜的包装性能研究[J].包装工程,2009,30(12):34—36.
- HAN Yong-sheng, ZHAO Li-mei. Study of Packaging Performance of Modified Starch Chitosan Edible Film[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(12): 34—36.
- [5] LI Q, ZHOU J P, ZHANG L N. Structure and Properties of the Nanocomposite Films of Chitosan Reinforced with Cellulose Whiskers[J]. Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics, 2009, 47(11): 1069—1077.
- [6] PEREDA M, AMICA G, MARCOVICH N E. Development and Characterization of Edible Chitosan/Olive Oil Emulsion Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1318—1325.
- [7] 赵素芬,潘斌,刘晓艳.壳聚糖复合保鲜膜制备及其拉伸性能研究[J].包装工程,2012,33(1):5—7.
- ZHAO Su-fen, PAN Bin, LIU Xiao-yan. Preparation and Tensile Properties of Chitosan Composite Preservative Films [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(1): 5—7.
- [8] SANCHEZ L, CHAFER M, CHIRALT A, et al. Physical Properties of Edible Chitosan Films Containing Bergamot Essential Oil and Their Inhibitory Action on *Penicillium Italicum*[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(2): 277—283.
- [9] SUN Y, LIU Y, LI Y Z, et al. Preparation and Characterization of Novel Curdlan/Chitosan Blending Membranes for Antibacterial Applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(3): 952—959.
- [10] TAO Y, QIAN L H, XIE J. Effect of Chitosan on Membrane Permeability and Cell Morphology of *Pseudomonas Aeruginosa* and *Staphylococcus Aureus*[J]. Carbohydrate Polymers, 86(2): 969—974.
- [11] GB/T 1040.3—2006, 塑料拉伸性能的测试[S].
GB/T 1040.3—2006, Plastics—Determination of Tensile Properties[S].
- [12] GB/T 1038—2000, 塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法压差法[S].
GB/T 1038—2000, Plastics—Film and Sheeting—Determination of Gas Transmission Differential-Pressure Method[S].
- [13] GB/T 1038—2008, 透明塑料透光率和雾度的测定[S].
GB/T 1038—2008, Determination of the Luminous Transmittance and Haze of Transparent Plastic[S].
- [14] SAWATARI C, KONDO T. Interchain Hydrogen Bonds in Blend Films of Poly(Vinyl Alcohol) and Its Derivatives with Poly(Ethylene Oxide)[J]. Eur Polym, 2007, 43(5): 2066.
- [15] 祝二斌,新梅华,李明春,等.壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的氢键和相容性[J].化工进展,2012,31(5):1082—1087.
- ZHU Er-bin, XIN Mei-hua, LI Ming-chun, et al. Hydrogen-Bonding and Compatibility of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Blend Films[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(5): 1082—1087.
- [16] STUART B H. Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- [17] 章汝平,丁马太.聚乙烯醇/壳聚糖共混膜的制备及表征[J].功能材料,2007,38(12):2004—2007.
- ZHANG Ru-ping, DING Ma-tai. Preparation Properties and Characterization of the Blend Film of Polyvinyl Alcohol and Chitosan[J]. Functional Materials, 2007, 38(12): 2004—2007.
- [18] MI F L, SHYU S S, WU Y B, et al. Fabrication and Characterization of a Sponge-Like Asymmetric Chitosan Membrane as a Wound Dressing[J]. Biomaterials, 2001, 22(2): 165.
- the Presence of Dextran or Polyvinyl Alcohol[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, (1): 41—46.
- [20] BLASKOV V, PETKOV V, RUSANOV V. Magnetic Properties of Nanophase CoFe_2O_4 Particle[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996(1): 331—337.
- [21] 汪忠柱,胡国光,尹萍,等.高磁导率Mn-Zn铁氧体的磁性能依赖性研究[J].安徽大学学报,2001,25(3):43—47.
- WANG Zhong-zhu, HU Guo-guang, YIN Ping, et al. Investigation on Dependency of Magnetic Properties of High Permeability Mn-Zn Ferrite[J]. Journal of Anhui University Natural Science Edition, 2001, 25(3): 43—47.

(上接第27页)