

纳米纤维素/壳聚糖复合膜的制备和性能

刘忠明, 董峰, 王小林, 邹昊言, 朱可欣

(齐齐哈尔大学, 齐齐哈尔 161006)

摘要: **目的** 获得力学性能和阻隔性能优异的食品包装用壳聚糖膜。**方法** 通过超声法由糠醛渣纤维素制备纳米纤维素(NCC), 将其与壳聚糖(CS)共混流延制备纳米纤维素/壳聚糖复合膜(NCC-CS)。**结果** 复合膜中 NCC 质量分数为 5% 时, NCC-CS 的拉伸强度比纯 CS 膜提高了 30%, NCC-CS 的透湿量比纯 CS 膜降低了 24%。SEM 分析结果表明 NCC-CS 复合膜微观结构致密。FT-IR 和 XRD 的分析结果表明 CS 与 NCC 间存在着较强的相互作用。**结论** NCC 的加入对 CS 膜的力学性能和阻隔性能的提高有促进作用。

关键词: 纳米纤维素; 壳聚糖; 复合膜; 力学性能; 阻隔性能

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)17-0075-05

Preparation and Properties of Nanocrystalline Cellulose/Chitosan Composite Films

LIU Zhong-ming, DONG Feng, WANG Xiao-lin, ZOU Hao-yan, ZHU Ke-xin

(Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain chitosan films for food packaging with excellent mechanical and barrier properties. Nanocrystalline cellulose (NCC) was prepared with corncob acid hydrolysis residue cellulose by ultrasonication. The nanocrystalline cellulose/chitosan composite films (NCC-CS) made of NCC and chitosan (CS) were prepared by solution casting. The tensile strength of NCC-CS composite films with 5% (w/w) NCC content was improved by 30% compared to the pure CS films, and the water vapor permeability of NCC-CS composite films was decreased by 24%. SEM of NCC-CS composite films obtained under the optimal formulation analysis results proved that the microstructure was dense. FT-IR and XRD analysis results proved that the interaction between NCC and CS was strong. In conclusion, NCC plays an important role in improving the mechanical and barrier properties of CS films.

KEY WORDS: nanocrystalline cellulose; chitosan; composite films; mechanical property; barrier property

纳米纤维素具有许多优良特性, 如高结晶度、高弹性模量、高强度、超微结构、可降解、生物相容及可再生等^[1], 可作为分散相来增强天然或合成聚合物, 获得性能优异的复合材料^[2-5]。壳聚糖具有良好的生物相容性和成膜性, 安全无毒, 广泛应用于废物处理、包装、食品加工和医药领域^[6]。纯

的壳聚糖膜存在机械强度低、耐水性较差等缺点^[7], 其实际应用受到了一定的限制。壳聚糖和纳米纤维素具有相似的分子结构^[8], 可通过共混的方法获得性能优异的纳米复合物。文中利用糠醛渣纤维素通过超声法制备纳米纤维素, 再用其增强壳聚糖膜, 不仅有效改善了壳聚糖膜的力学性能和阻隔性能,

收稿日期: 2016-04-08

基金项目: 大学生创新创业训练计划 (201510221006)

作者简介: 刘忠明 (1995—), 男, 黑龙江人, 齐齐哈尔大学本科生, 主攻包装材料。

通讯作者: 董峰 (1984—), 男, 黑龙江人, 博士, 齐齐哈尔大学讲师, 主要研究方向为纳米包装材料。

同时还能够保持壳聚糖膜的可降解等特性。

1 实验

1.1 材料和仪器

材料:糠醛渣纤维素,实验室自制;壳聚糖,分子量为 650 000,粘度 500 ~ 2000 mPa·s,脱乙酰度为 88%,山东奥康生物科技有限公司;冰醋酸,分析纯,江苏强盛化学有限公司。

仪器:ZUS-4 型厚度测定仪(精度为 0.01 mm),长春市小型试验机厂;AG-1 型万能试验机,日本岛津公司;Quanta200 型扫描电镜,荷兰飞利浦公司;D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克公司;MAGNA-IR 型红外光谱仪,美国尼高力公司;FEI/Philips Tecnai G2 型透射电镜,荷兰飞利浦公司;Scientz-II D 型超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司;FD-1A-50 型冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;W301 型透湿试验机,广州标记公司。

1.2 纳米纤维素/壳聚糖复合膜的制备

将被去离子水充分润胀的糠醛渣纤维素(自制,方法参照文献[9])放入超声波细胞破碎机中,在 600 W 功率下超声 30 min,收集上层清液,用旋转蒸发器将其浓缩后放入冻干机中干燥,得到粉末状纳米纤维素(NCC)。复合膜的制备方法参照文献[10],并稍作修改,具体方法如下:将 1 g 壳聚糖加入 1 g 醋酸和 98 g 去离子水中,磁力搅拌形成壳聚糖醋酸溶液(1%)备用;NCC 于去离子水中充分溶解形成 NCC 悬浮液(0.1%),然后将 NCC 悬浮液加入上述壳聚糖醋酸溶液(CS)中形成纳米纤维素/壳聚糖复合溶液(NCC 质量占 CS 质量的 1%~10%),磁力搅拌后再超声波分散 30 min,在真空脱泡机中(真空度为-0.1 MPa)于室温下真空脱泡 1 h,再将其流延铺于聚四氟乙烯板上,于室温下干燥 24 h,得到纳米纤维素/壳聚糖复合膜(NCC-CS),膜厚约 20 μm 。

1.3 NCC-CS 复合膜的表征

复合膜样品(5 mm×5 mm)经喷金处理后,用扫描电镜观察样品膜的断面微观形貌。用红外光谱仪测定复合膜的红外吸收光谱,波长范围为 400 ~

4000 cm^{-1} 。用 X 射线衍射仪分析复合膜的结晶结构,扫描步长为 0.04°,扫描范围为 5 ~ 40°。按照 GB 13022—1991 的方法对 NCC-CS 复合膜进行拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率测试,拉伸速度为 5 mm/min。复合膜样品(30 mm×30 mm)若干,放置 37 °C 保温箱中恒温 12 h,准确称量。将干燥后的复合膜样品浸入蒸馏水中 1 ~ 8 h,捞出后迅速用滤纸吸干表面的水分后称量,计算复合膜的吸水率。根据 GB 1037 和 GB/T 16928—1997 的方法,无水氯化钙为干燥介质,将平衡水分后的复合膜封闭于透湿杯中称初始质量,然后将透湿杯放入温度为 25 °C、相对湿度为 90%的环境中,24 h 后称透湿杯质量,计算复合膜的透湿量。每个实验重复进行 5 组。

2 结果和讨论

2.1 纳米纤维素的表征

NCC 的透射电镜见图 1, NCC 为棒状结构,直径尺寸为 5 ~ 10 nm,分散较均匀,结果表明 600 W 功率下超声 30 min 可成功制出具有较理想形态结构的纳米纤维素。

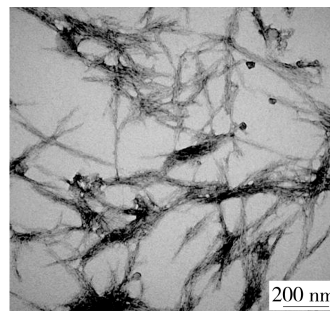


图1 NCC 的透射电镜

Fig.1 TEM image of NCC

2.2 力学性能分析

NCC-CS 复合膜的拉伸强度见图 2a, NCC 质量分数为 5%时复合膜的拉伸强度最大,比纯 CS 膜增加了 30.2%,拉伸强度增加的原因是纳米粒子与壳聚糖分子间形成了纳米晶体网状结构,形成了均匀的应力分布,减少了应力集中的区域^[11]。NCC-CS 复合膜的拉伸模量见图 2b, NCC 质量分数为 1%的复合膜的拉伸模量比纯 CS 膜增加了近 40%; NCC 质量分数为 5%时复合膜的拉伸模量比纯 CS 膜增加了近 64.2%。NCC-CS 复合膜的断裂

伸长率见图 2c, NCC 质量分数为 5% 时复合膜的断裂伸长率为 3.65 %, 比纯 CS 膜降低了 40%。由此表明, NCC 对于提高 CS 的力学性能较明显, NCC 是一种很好的壳聚糖基体增强材料。

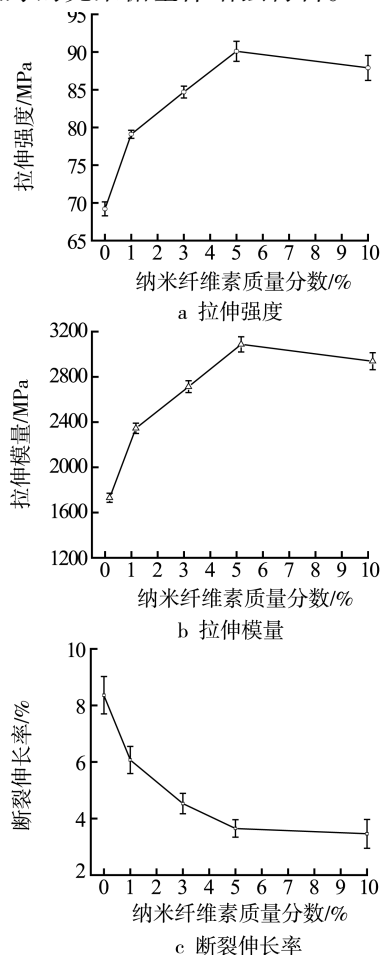


图 2 NCC-CS 复合膜的力学性能

Fig.2 Mechanical properties of NCC-CS composite films

2.3 透湿性能分析

NCC-CS 复合膜的透湿量见图 3, 随着 NCC 的增加, 复合膜的透湿量明显下降, 最小值与纯 CS 膜相比降低了 24%, NCC 的加入有效地提高了 CS

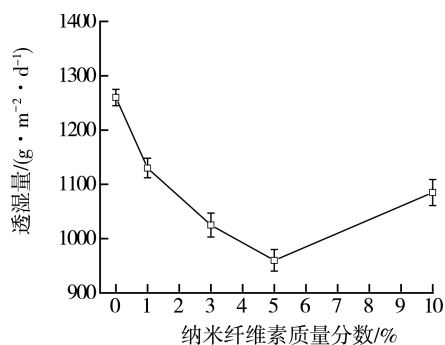


图 3 NCC-CS 复合膜的透湿量

Fig.3 Water vapor permeability of NCC-CS composite films

膜对水蒸气的阻隔性能。这是因为在复合膜中 NCC 与 CS 形成的网络增强结构, 阻碍了水蒸气分子扩散的路径^[12]。随着 NCC 的增加, 过量的 NCC 又增加了复合膜中氢键, 从而影响了 CS 分子链结晶过程中的有序排列, 导致复合膜对水蒸气的渗透量增大^[13]。

2.4 吸水性能分析

NCC-CS 复合膜的吸水性能见图 4, 处理 8 h 后, 纯 CS 膜的吸水率比 NCC 质量分数为 5% 和 10% 的复合膜的吸水率分别高 56% 和 66%, 这表明 NCC 可以较好地改善 CS 膜的吸水性能。添加 NCC 后, 复合膜吸水率下降, 一方面是因为 NCC 结晶度高, 亲水性小, 另一方面是因为在复合膜中 NCC 和 CS 形成了网络增强结构, 限制了 CS 分子链的柔性, 阻碍了水分子的渗透路径^[14]。

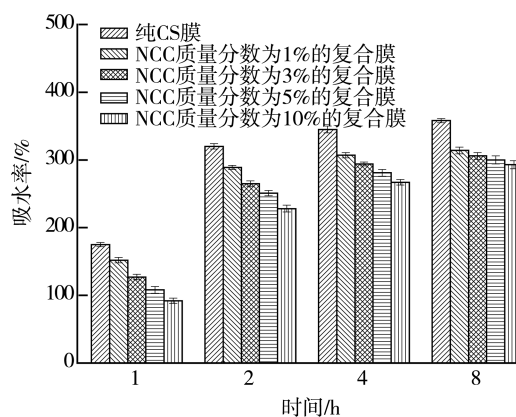


图 4 NCC-CS 复合膜的吸水性能

Fig.4 Swelling property of NCC-CS composite films

2.5 扫描电镜分析

NCC-CS 复合膜的断面 SEM 见图 5, 添加 NCC 引起了 CS 膜微观结构的改变, 单一均相的纯 CS 膜断面平整光滑、纹理清晰。NCC 质量分数为 5% 的复合膜的截面致密, 没有出现团聚颗粒和褶皱, 没有明显的分裂面, 说明 NCC 在 CS 基体中分散比较均匀。随着 NCC 的增加, 复合膜断面粗糙程度明显加剧, 从图 5d 中可以看出, 断面局部区域出现大片的团聚白点, 这是由于过多的纳米纤维素在与壳聚糖成膜过程中, 随着溶剂的蒸发更倾向于通过自身的氢键作用而团聚在一起导致的^[15]。

2.6 红外光谱分析

NCC-CS 复合膜的红外光谱见图 6, 在 3400 ~

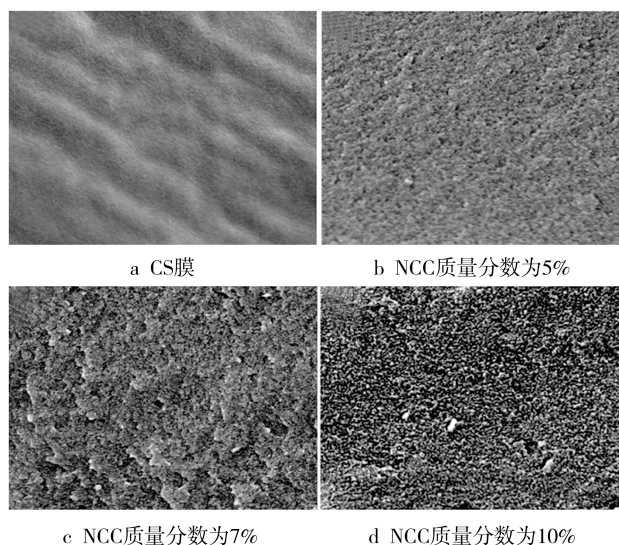


图5 NCC-CS复合膜的断面扫描电镜

Fig.5 Cross section of NCC-CS composite films under SEM

3250 cm^{-1} 处为 O—H 键和 N—H 键的伸缩振动峰在同一处重叠的结果; 2960—2870 cm^{-1} 处为对称和非对称的 C—H 伸缩振动峰; 1633 和 1538 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为 CS 的酰胺基伸缩振动峰, 其强度较弱, 说明 CS 中乙酰胺基的含量偏低, 这与选用的原料是高脱乙酰度相吻合。在 CS 中添加 NCC 后, NCC-CS 复合膜红外吸收的特征峰位在 CS 的红外光谱和 NCC 的红外光谱中都有体现, 其中 O—H 键和 N—H 键的伸缩振动峰变宽, 1538 和 1344 cm^{-1} 处的伸缩振动峰强度变大, 这表明 2 种分子间的相互作用导致分子间氢键增加, 两者形成了较强烈的相互作用^[16]。

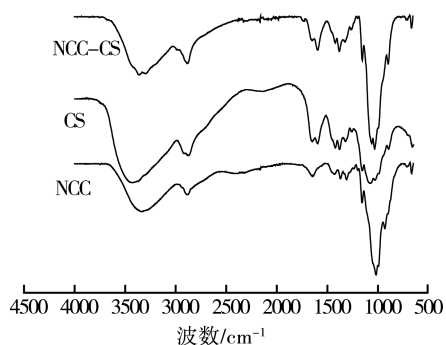


图6 NCC-CS复合膜的红外光谱

Fig.6 FT-IR spectra of NCC-CS composite films

2.7 X射线衍射分析

NCC-CS 复合膜的 XRD 见图 7, NCC 在 2θ 为 15.6° 和 22.5° 处存在 2 个明显的衍射峰, 属于纤维素 I 型结构的 110 和 220 面衍射峰。CS 在 11.8°

和 20.4° 处存在 2 个明显的衍射峰。NCC-CS 复合膜的晶体结构与 NCC 和 CS 不同, 复合膜中 CS 的衍射峰均向大角度值方向移动, 峰强度增大。NCC-CS 复合膜在 15.5° , 19.8° 和 21.8° 这 3 处出现了衍射峰, 其中 19.8° 的峰应来源于 CS, 而 21.8° 的峰来源于 NCC, 这是 NCC 与 CS 衍射峰叠加形成的。 15.5° 峰的出现则表明分子间的相互作用影响了 CS 的结晶结构, NCC 的加入改变了 CS 的结晶规整性。NCC 在 34.8° 处的衍射峰在复合膜中消失, 原因可能是在复合膜体系中, CS 围绕 NCC 进行结晶生长, 导致 NCC 非结晶部分的衍射峰消失^[17]。

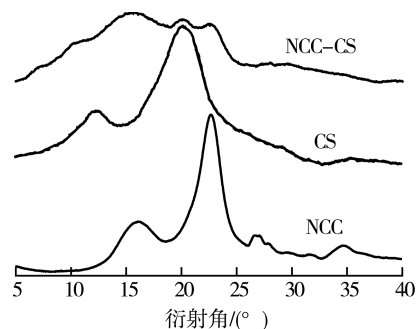


图7 NCC-CS复合膜的X射线衍射

Fig.7 XRD of NCC-CS composite films

3 结语

文中采用纯超声法制备 NCC, 将其添加到 CS 中, 质量分数为 5% 的 NCC 显著提高了壳聚糖膜的力学性能和阻隔性能。将 NCC-CS 复合溶液用于涂膜保鲜黄瓜和草莓等果蔬的研究已经开展^[18-19]。用纳米纤维素改善壳聚糖膜的性能, 可以进一步扩大壳聚糖膜在食品包装上的应用。

参考文献:

- [1] 刘聪, 张洋. 纳米纤维素增强豆胶胶合性能的热分析[J]. 包装工程, 2015, 36(13): 15—19.
LIU Cong, ZHANG Yang. Thermal Analysis on the Bond Strength of the Soybean Adhesive Improved by Nanocrystalline Cellulose[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(13): 15—19.
- [2] 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 Ming-sheng, et al. Preparation of Nano-cellulose from Waste Packaging Paper and Its Impact on Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(1): 111—114.

- [3] 王宝霞, 李大纲. 利用废弃滤纸制备纳米纤维素/聚乙烯醇包装复合材料[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 61—64.
WANG Bao-xia, LI Da-gang. Preparation of Disused Filter Paper Cellulose Nanofibers-reinforced PVA Composites[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 61—64.
- [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 Sai-ling, LI Mu-zi, XIONG Xue-ping, et al. Preparation and Characterization of Nano-cellulose from Coconut Litter and Its High-strength Transparent Film[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(19): 42—45.
- [5] CAO X, CHEN Y, CHANG P R, et al. Starch-based Nanocomposites Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals[J]. Polymer Letters, 2008, 2(7): 502—510.
- [6] AVIK K, RUHUL K, STEPHANE S, et al. Mechanical and Barrier Properties of Nanocrystalline Cellulose Reinforced Chitosan Based Nanocomposite Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1601—1608.
- [7] DUTTA P K, TRIPATHI S, MEHROTRA G K, et al. Perspectives for Chitosan Based Antimicrobial Films in Food Applications[J]. Food Chemistry, 2009, 114(4): 1173—1182.
- [8] FERNANDES S, OLIVEIRA L, FREIRE C, et al. Novel Transparent Nanocomposite Films Based on Chitosan and Bacterial Cellulose[J]. Green Chemistry, 2009, 11(12): 2023—2029.
- [9] YAN M L, LI S J, DONG F. Preparation of Nanocrystalline Cellulose from Corn cob Acid Hydrolysis Residue and Its Reinforcement Capabilities on Polyvinyl Alcohol Membranes[J]. Polymer Composites, 2014, 22(8): 675—681.
- [10] DONG F, LI S J, YAN M L, et al. Preparation and Properties of Chitosan/Nanocrystalline Cellulose Composite Films for Food Packaging[J]. Asian Journal of Chemistry, 2014(6): 5895—5898.
- [11] KANAGARAJ S, VARANDA F R, ZHILTSOVA T V, et al. Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Carbon Nanotube Composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(16): 3071—3077.
- [12] AZEREDO H M, MATTOSO L H, AVENA-BUSTILLOS R, et al. Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading & Plasticizer Content[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(1): 19—28.
- [13] 母军, 汤立秋, 张瑞涵. 纳米纤维素制备及 CS/NCC 复合膜的性能研究[J]. 化工新型材料, 2015(2): 83—85.
MU Jun, TANG Li-qiu, ZHANG Rui-han. Preparation of Nano-Cellulose and Performance of CS/NCC Composite Film[J]. New Chemical Materials, 2015(2): 83—85.
- [14] 徐寅. 纳米纤维素晶须/壳聚糖可降解包装复合膜的制备与研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011.
XU Yin. Preparation and Properties of Nanocellulose Whiskers/Chitosan Biodegradable Composite Packaging Films[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2011.
- [15] AZIZI S M, ALLOIN F, DUFRESNE A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 612—626.
- [16] FERNANDES S, OLIVEIRA L, FREIRE C, et al. Novel Transparent Nanocomposite Films Based on Chitosan and Bacterial Cellulose[J]. Green Chemistry, 2009(11): 2023—2029.
- [17] 石光, 孙林, 罗穗莲, 等. 壳聚糖/纳米微晶纤维素复合膜的制备及性能研究[J]. 材料研究与应用, 2008(4): 405—408.
SHI Guang, SUN Lin, LUO Sui-lian, et al. Preparation and Properties Research of Nanocomposite Film Based Chitosan and Nanocrystal Cellulose[J]. Materials Research and Application, 2008(4): 405—408.
- [18] DONG F, LI S J, LIU Z M, et al. Improvement of Quality and Shelf Life of Strawberries with Nanocellulose/Chitosan Composite Coatings[J]. Bangladesh Journal of Botany, 2015, 44(5): 709—717.
- [19] DONG F, LI S J, LIU Z M, et al. Effect of Nanocellulose/Chitosan Composite Coatings on Cucumber Quality and Shelf Life[J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 2016, 98(3): 450—461.