

HPMC/KGM 水溶性包装薄膜的制备及性能研究

赵佳佳, 王家俊, 俞秋燕, 谢娇
(浙江理工大学, 杭州 310018)

摘要: **目的** 以魔芋葡甘聚糖(KGM)为基体, 加入羟丙基甲基纤维素(HPMC)改性制备水溶性包装薄膜, 探索 HPMC 改性后其力学性能最佳时 HPMC 的质量分数。**方法** 通过将 HPMC, KGM 依次加入去离子水中制备共混溶液, 再采用流延法制备薄膜, 调节 HPMC 质量分数, 测试并分析对薄膜结构和性能的影响。**结果** 随着 HPMC 质量分数的增加, 薄膜的拉伸强度和断裂伸长率先增大后减小的趋势, 存在最大值; 其水溶性基本呈逐渐降低的趋势, 水溶性降低的幅度不大, 仍能满足水溶性包装的需求; 透光度逐渐升高, 雾度逐渐降低, 有利于应用在包装中。**结论** HPMC 和 KGM 质量分数为 1% 的成膜液, 在 HPMC 质量分数为总量的 20% 时, 薄膜力学性能较好。

关键词: 羟丙基甲基纤维素; 魔芋葡甘聚糖; 水溶性包装薄膜

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)13-0032-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.13.006

Preparation of HPMC/KGM Water-soluble Packaging Film and Its Properties

ZHAO Jia-jia, WANG Jia-jun, YU Qiu-yan, XIE Jiao
(Zhejiang Sci-Tec University, Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the mass fraction of HPMC with the best mechanical properties, with konjac glucomannan (KGM) as the matrix and hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) added to modify water-soluble packaging film. The HPMC and KGM were added into deionized water to prepare the blended solution successively, and then the film was prepared by casting method. The mass fraction of HPMC was adjusted, and the influence on its structure and properties was tested and analyzed. With the increase of HPMC mass fraction, the tensile strength and elongation at break of the films first increased and then decreased, and the maximum value existed. However, the water solubility of the films tended to decrease gradually and the decrease of the water solubility was still small, which could still meet the needs of the water-soluble packaging; the transmittance gradually increased and the haze gradually reduced, which was conducive to the application in packaging. For the film-forming liquid (mass fraction: 1%) of HPMC and KGM, the mechanical properties of the film are better when the mass fraction of HPMC is 20% of the total.

KEY WORDS: hydroxypropyl methyl cellulose; konjac glucomannan; water-soluble packaging film

水溶性包装薄膜能在水中快速溶解, 是一种新型功能化的包装薄膜^[1-2], 具有安全、高效、快捷等优点, 受到了人们的广泛关注。水溶性包装薄膜用途广泛, 生活中常用于洗衣液、农药的包装。传统的水溶性包装薄膜主要以聚乙烯醇(PVA)为主^[3], 各方面的性能优异, 但由于其原料主要来自于石油基^[4]、电石、天然气等, 不符合可持续发展的要求。由此, 探

索一种新型的薄膜材料, 既符合绿色环保理念, 同时又满足包装材料对力学性能的要求, 这是研究水溶性包装薄膜的重要发展方向之一。

魔芋葡甘聚糖(Konjac glucomannan, KGM)是从魔芋块茎中提取的一种多糖^[5], 来源丰富, 具有水溶性高、生物相容性好、绿色无污染等优点, 目前在医药领域应用较多。研究表明, KGM 与明胶^[6]、淀

收稿日期: 2018-01-27

作者简介: 赵佳佳(1994—), 女, 浙江理工大学硕士生, 主攻复合材料和包装材料。

通信作者: 王家俊(1963—), 男, 博士, 浙江理工大学教授、博导, 主要研究方向为包装材料与技术, 先进复合材料, 生物与仿生材料, 纺织材料与纺织品设计。

粉^[7]、羟丙基甲基纤维素与魔芋葡甘聚糖共混^[8-9]都有一定的协同增效作用,可以增加凝胶或者薄膜的力学强度。羟丙基甲基纤维素(hydroxypropyl methyl cellulose, HPMC)是一种纤维素醚化反应得到的纤维素衍生物,具有环保性好、透明性好、成膜性好等特点,且各方面性能稳定,可作为粘结剂、分散剂、薄膜等应用于建筑、化妆品、医药等领域^[10]。

互穿聚合物网络结构^[11](Interpenetrating Polymer Network, IPN)是由 2 种或 2 种以上的聚合物共混而成的聚合物中分子链相互贯穿形成的网络结构,因物理缠结和网络相互作用而使其强度较高。KGM 和 HPMC 中都含有大量的—OH,可以通过氢键相互作用形成互穿网络结构^[12-13],从而使薄膜的力学性能得到提高。

基于此,文中以 KGM 为基体,加入 HPMC,并对其进行改性,探究不同 HPMC 质量分数对水溶性包装薄膜力学性能的影响,通过 2 种材料之间的相互作用形成互穿网络结构,以提高其力学性能,从而为扩展该水溶性包装薄膜的应用提供有效途径。通过红外吸收光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)仪、广角 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪、扫描电镜(Scanning electron microscopy, SEM)仪等探讨该水溶性包装薄膜的结构,讨论其水溶性、光学性能等,为其在包装中的应用提供依据。

1 实验

1.1 主要原料

主要原料:魔芋葡甘聚糖,质量分数 $\geq 98\%$,分析纯,合肥博美生物科技有限公司;羟丙基甲基纤维素,甲氧基质量分数为 26.04%,羟丙氧基质量分数为 6.08%,粘度 η 为 6980 mPa·s,山东一滕化工有限公司;去离子水,自制。

1.2 主要仪器

主要仪器:电子天平,型号 EP114C,上海精密仪器仪表有限公司;磁力搅拌器,型号 85-1,上海司乐仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,型号 DHG-9140A,上海精宏实验设备有限公司;傅里叶红外光谱仪,美国 PE 公司,型号 Nicolet 5700;X 射线衍射仪,型号 ARL XTRA,瑞士 Thermo ARL 公司;扫描电子显微镜(SEM),型号 Hitachi S-4700,日本日立有限公司;电子分析天平,型号 FA224,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;微型电子万能拉伸试验机,型号 INSTRON(5943),英斯特朗(上海)试验设备;透光度雾度仪,型号申光 WSU,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 制备过程

制备过程:称量,采用电子天平分别称取一定量的羟丙基甲基纤维素和魔芋葡甘聚糖;溶解,先将羟丙基甲基纤维素加入到一定量的去离子水中,再将魔芋葡甘聚糖也加入其中,常温、常压下搅拌 2 h;制膜,HPMC 和 KGM 质量分数为 1%的成膜液中,将配制好的 HPMC 质量分数不同的共混溶液流延成膜,将溶液放置在培养皿中静置 6 h(脱泡),放入 40 °C 的鼓风干燥箱中干燥 12 h 成膜,制成 30~55 μm 的 HPMC/KGM 水溶性包装薄膜,揭膜后放在干燥器中备用。在 HPMC 和 KGM 质量分数为 1%的成膜液中,HPMC 与 KGM 的质量比分别是 0:1, 1:5, 1:4, 1:3, 1:2, 1:1, 1:0, HPMC 在体系中的质量分数分别是 0, 16.7%, 20.0%, 25%, 50%, 100%。

1.4 测试与分析方法

1.4.1 傅里叶红外吸收光谱分析

选择干燥处理后表面洁净、无折痕的薄膜为测试样品,采用美国热电公司产的 Nicolet5700 型傅里叶红外光谱仪在 ATR 模式下测试 HPMC/KGM 水溶性包装薄膜,扫描范围为 700~4000 cm^{-1} ,扫描次数为 32。

1.4.2 广角 X 射线衍射(XRD)分析

在分子水平上分析共混体系结晶状态,采用 X 射线衍射仪测定。测试条件:扫描角度 2θ 从 5°到 80°,扫描速度为 4°/min。

1.4.3 扫描电子显微镜(SEM)分析

选取表面光泽、无折痕的薄膜样品,切成小块,粘在制样板上,在真空环境下完成表面镀金。用扫描电镜对样品的表面形貌进行观察。将水溶性包装薄膜经液氮脆断后,断面喷金,用扫描电子显微镜观察薄膜的断面形貌。

1.4.4 力学性能测试

将薄膜在温度 25 °C、相对湿度 50%的恒温恒湿箱里处理 12 h,选择厚度均匀、表面洁净无杂质的薄膜制样,测量薄膜的厚度。将薄膜的厚度、长度、宽度(游标卡尺测量)以及拉伸的速度参数输入或设定,按 GB13022-92 塑料薄膜拉伸性能实验方法进行拉伸测试,每组试样测 3 次,得到应力应变曲线,拉伸强度为材料在断裂前所达到的最大应力值,断裂伸长率是指材料试样受到最大拉伸应力后,总伸长量同原始长度比值的百分数。

1.4.5 水溶性测试

将薄膜放在鼓风干燥箱中处理 12 h,将不同 HPMC 质量分数的水溶性包装薄膜剪成 40 mm×40 mm 的正方形,称得一定质量(m_0) 在 200 mL 的烧

杯中,加入 100 mL 去离子水,在室温下(25 ℃)浸泡 10 min 后取出放入培养皿中,在 40 ℃ 中烘干 12 h,再称量(m_1)。以 10 min 时的溶解度(S)作为衡量水溶性快慢的依据^[14],取 3 次测量的平均值为准。HPMC/KGM 水溶性包装薄膜的溶解度(S)计算公式:

$$S = \frac{m_0 - m_1}{m_0}$$

1.4.6 光学性能测试

选取表面光泽、无折痕的薄膜样品,在室温(温度 25 ℃,相对湿度 50%)条件下,采用透光度雾度仪测试薄膜的透光度(%)和雾度(%),记录数据。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶红外光谱图

实验中薄膜的红外光谱见图 1, KGM 的特征骨架振动峰主要在 2600~3700 cm^{-1} 和 700~1700 cm^{-1} 范围内,其中 3370 cm^{-1} 附近吸收带是由—OH 的伸缩振动引起的,2925 cm^{-1} 是—CH₂ 基的伸缩振动,2880 cm^{-1} 是—CH 基的伸缩振动峰,1065 cm^{-1} 附近是伯仲醇羟基中—C—O—C—以及—C—O—伸缩振动引起的,发生了一定程度的偏移可能是由于受到乙酰基的影响。874 cm^{-1} 是 β -D 糖苷键构型吸收峰,808 cm^{-1} 附近是吡喃呼吸振动峰。HPMC 的特征骨架振动峰主要是在 2600~3700 cm^{-1} 和 800~1700 cm^{-1} 这 2 个范围内,其中 3418 cm^{-1} 附近吸收带是—OH 的伸缩振动引起的,2925 cm^{-1} 是—CH₂ 基的伸缩振动,1050 cm^{-1} 附近是伯仲醇羟基中—C—O—C—以及—C—O—伸缩振动引起的。1465, 1380, 1315, 945 cm^{-1} 是 CH₃ 非对称、对称弯曲、面内及面外弯曲的峰。对比不同 HPMC 质量分数的 HPMC/KGM

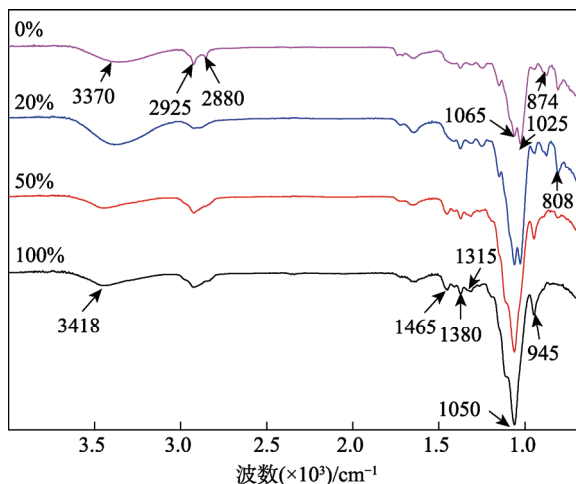


图 1 不同 HPMC 质量分数的水溶性包装薄膜的傅里叶红外光谱

Fig.1 FTIR of water-soluble packaging films with different HPMC mass fractions

水溶性包装薄膜特征峰,随着 HPMC 质量分数的增大,HPMC 的—CH₃ 峰有所增强。这是由于 HPMC 分子结构中含有大量的甲基,因此 KGM 中甲基的含量较少。对比薄膜 HPMC 质量分数为 20%和 50%时发现,质量分数为 20%时 KGM 的特征峰更明显,且 HPMC/KGM 薄膜具有 HPMC 和 KGM 的特征峰,说明 HPMC 已经成功加入到 KGM 的基体中。随着 HPMC 质量分数的增加,由于 KGM 含有大量的羟基易与氢缔合,缔合作用逐渐增强,3200~3400 cm^{-1} 附近羟基的吸收峰逐渐向低波数区移动,且峰面积变大。

2.2 广角 X 射线衍射分析

由图 2 可知, KGM 具有 3 个衍射峰,分别在 12.96°, 30.07°和 43.14°处。其中 12.96°是一个宽的无定型的峰。HPMC 薄膜的 XRD 谱图中具有 3 个衍射峰,分别是 13.68°, 29.68°和 42.60°处,其中 2 θ 为 13.68°时是一个无定形的峰,在 29.68°处是较小衍射峰,42.60°处是个小的衍射峰。当 HPMC 质量分数 20%时,衍射峰并不是各组分峰强度的简单叠加,表明二者相容性较好。HPMC/KGM 水溶性包装薄膜的 XRD 谱图中 14.04°附近的衍射峰减弱、变宽,30.77°, 44.00°附近的衍射峰基本消失。这一结果表明,HPMC 改性后的 KGM 水溶性包装薄膜的结晶度降低,这可能是由于将 HPMC 加入 KGM 中,会使 2 个分子链的顺序被打乱,相互会缠结。

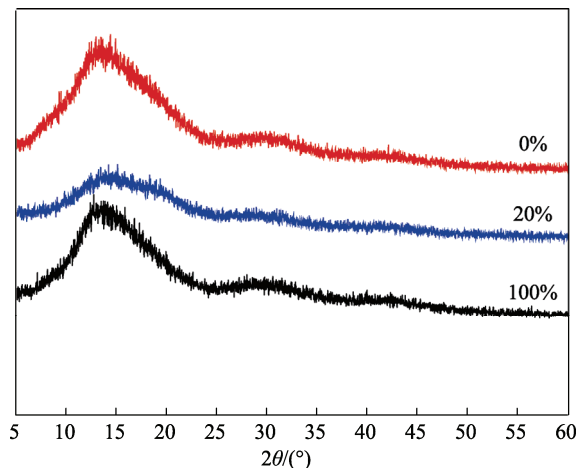


图 2 不同 HPMC 质量分数的水溶性包装薄膜的 XRD 图
Fig.2 XRD diagram of water-soluble packaging films with different HPMC mass fractions

2.3 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

KGM 薄膜、HPMC/KGM 水溶性包装薄膜表面形貌见图 3a—b,可见,两者表面形貌都基本趋于平整,说明 HPMC 在 KGM 中分散较为均匀。KGM 薄膜、HPMC/KGM 薄膜的截面形貌分别见图 3c—d,可以看出, KGM 薄膜截面有片状的分层结构, HPMC/KGM

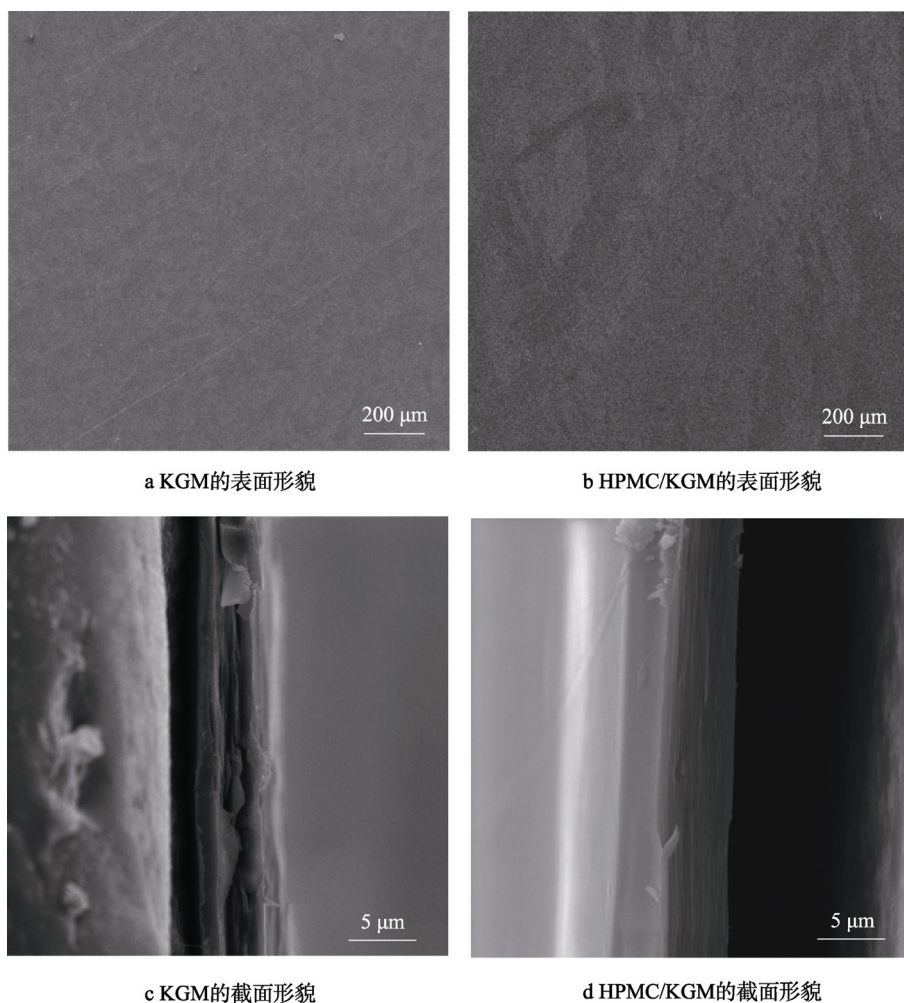


图 3 KGM 和 HPMC/KGM 薄膜的扫描电镜
Fig.3 SEM of KGM and HPMC/KGM films

薄膜的截面变得光滑致密, 没有发现明显的基质分离现象, 可以推测出 HPMC/KGM 薄膜的结构更加均匀致密^[15]。从 FTIR 分析可知, HPMC/KGM 水溶性包装薄膜中羟基与氢缔合, 缔合作用逐渐增强, KGM 和 HPMC 的分子链通过氢键的相互作用缠结到一起, 分子链结合更加紧密。

2.4 力学性能测试

不同 HPMC 质量分数的水溶性包装薄膜力学性能曲线见图 4, 随着 HPMC 质量分数的增大, 薄膜的拉伸强度先增大后减小, 断裂伸长率先增大后减小。在 HPMC 质量分数为 20% 时, 薄膜的拉伸强度和断裂伸长率同时得到增强, 达到了增强增韧效果, 拉伸强度达到 113 MPa, 断裂伸长率为 21%, 接近 KGM 薄膜的 2 倍。从前面 FT-IR 分析可知, 在 KGM 基体中加入 HPMC 后, 羟基与氢的缔合作用增大^[16], 导致拉伸强度和断裂伸长率增大; HPMC 质量分数继续增加, 与 KGM 形成分子间的氢键超过其饱和点时, 更倾向于形成分子内的氢键, 使分子间的氢键相互作

用变弱, 拉伸强度和断裂伸长率又逐渐降低。

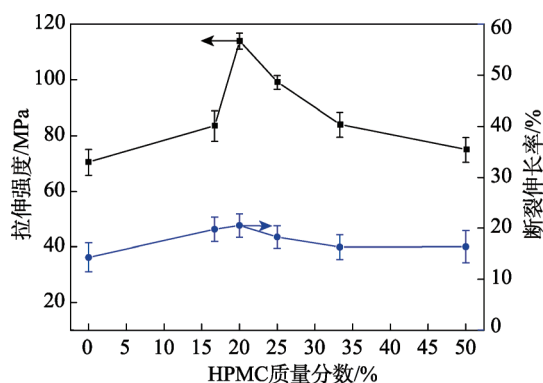


图 4 不同 HPMC 质量分数的水溶性包装薄膜的力学性能
Fig.4 Mechanical properties of water-soluble packaging films with different HPMC mass fractions

2.5 水溶性测试

水溶性是水溶性包装薄膜的一个重要特性。薄膜的水溶性并不是越高或者越低就好, 而是要根据具体包装产品来决定。如包装洗衣液需要在水中溶解速度

越快越好;包装部分农药时,希望在水中可以缓慢释放,需要控制其在水中的溶解速度,可以通过一定时间的溶解度大小来衡量水溶性包装薄膜的水溶性高低。不同 HPMC 质量分数的水溶性包装薄膜的 10 min 溶解度见图 5,可见 KGM 薄膜的溶解度在 35%左右,随着 HPMC 质量分数的增加,溶解度呈逐渐降低的趋势,可能是因为 HPMC 溶解度较小的原因(测得 HPMC 薄膜的溶解度在 5%左右)。HPMC 质量分数的增大从一定程度上降低了 HPMC/KGM 水溶性包装薄膜的水溶性,但仍能满足一般水溶性包装的需求。

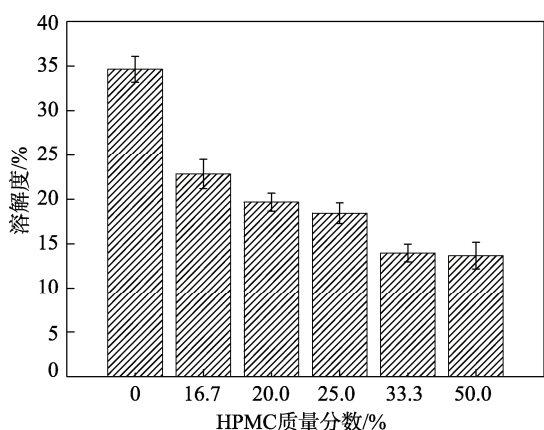


图5 不同 HPMC 质量分数水溶性包装薄膜 10 min 的溶解度

Fig.5 10 min solubility of water-soluble packaging films with different HPMC mass fractions

2.6 光学性能测试

不同 HPMC 质量分数的 HPMC/KGM 水溶性包装薄膜的透光度和雾度曲线见图 6。随着 HPMC 质量分数的增加,从总体趋势来看,薄膜的透光度逐渐升高,薄膜的雾度逐渐降低。从 XRD 分析来看,HPMC/KGM 水溶性包装薄膜中分子链缠绕在一起,有序地降低,结晶度降低,可能导致薄膜的透光度升高,雾度

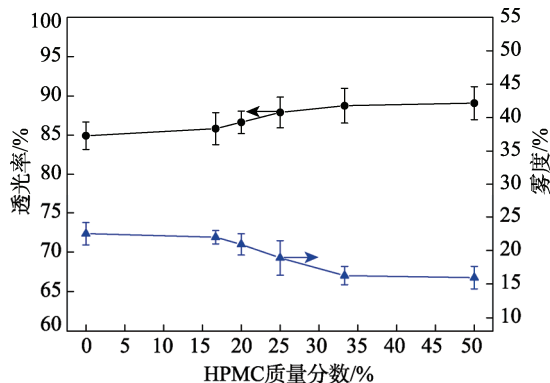


图6 不同 HPMC 质量分数的 HPMC/KGM 水溶性包装薄膜的光学性能

Fig.6 Optical properties of HPMC/KGM water-soluble packaging films with different HPMC mass fractions

降低。从相容性的角度来看,HPMC 和 KGM 相容性较好,通过分子链相互缠结,形成互穿网络结构,从一定程度提高了透光度,降低了雾度。从整体上来看,随着 HPMC 质量分数的增大,薄膜透光度从 84.92%增加到 89.07%,薄膜的雾度从 22.50%降低到 15.95%,有利于在包装中的应用。

3 结语

HPMC/KGM 水溶性包装薄膜随着 HPMC 质量分数的增大,拉伸强度先增大后减小。当 HPMC 质量分数为 20%时,薄膜拉伸强度可达到 113 MPa 左右。断裂伸长率随着 HPMC 质量分数的增大也会出现一个峰值,且峰值点的位置与拉伸强度峰值点的位置一致,在该点断裂伸长率为 18%。可能由于 KGM 与 HPMC 氢键相互作用形成了互穿网络结构,从而提高了其力学性能。

HPMC/KGM 水溶性包装薄膜随着 HPMC 质量分数的增大,水溶性基本呈逐渐降低的趋势,但仍能满足一般包装对水溶性的需求。HPMC/KGM 水溶性包装薄膜的透光度逐渐升高,从 84.92%增加到 89.07%;薄膜的雾度逐渐降低,从 22.50%降低到 15.95%,有利于在包装中的应用。

参考文献:

- [1] 刘海东,尹洪锋,牛思双. 功能性塑料薄膜在包装领域的应用与发展[J]. 印刷技术, 2015(4): 48—50.
LIU Hai-dong, YIN Hong-feng, NIU Si-shuang. Functional Plastic Film in the Field of Packaging the Application and Development[J]. Printing Technology, 2015(4): 48—50.
- [2] 严瑞璋. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 519.
YAN Rui-xuan. Water-soluble Polymer[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 1998: 519.
- [3] HAAS A, SCHLEMMER D, SCHMID M, et al. Effect of Chemical Grafting Parameters on the Manufacture of Functionalized PVOH Films having Controlled Water Solubility[J]. Frontiers in Chemistry, 2017, 5: 38.
- [4] 麻聪. 聚乙烯醇的增塑改性研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
MA Cong. Polyvinyl Alcohol Plastic Modification Research[D]. Shanghai: Dong-hua University, 2017.
- [5] 张莉琼,陈珊,许境填,等. 聚乙烯醇-魔芋葡甘聚糖包装膜透光率与雾度[J]. 包装工程, 2016, 37(15): 84—88.
ZHANG Li-qiong, CHEN Shan, XU Jing-tian, et al. Transmittance and Haze of PVA Konjac Glucomannan Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(15): 84—88.

- [6] LAFARGE C, JOURNAUX L, BONNOTTE A, et al. Trapping of Carvacrol by Konjac Glucomannan-potato Starch Gels Stability from Macroscopic to Microscopic Scale, Using Image Processing[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 66: 216—226.
- [7] JIN W, XU W, Ge H, et al. Coupling Process of Phase Separation and Gelation in Konjac Glucomannan and Gelatin System[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 51: 188—192.
- [8] 李博, 邵自强. 羟丙基甲基纤维素与魔芋葡甘聚糖复配体系相互作用的研究[J]. 高分子学报, 2010(4): 395—400.
LI Bo, SHAO Zi-qiang. Study on the Interaction between Hydroxypropylmethylcellulose and Konjac Glucomannan Complex[J]. Journal of Polymer Science 2010, (4): 395—400.
- [9] TANG B, LUO X G, LIN X Y, et al. Study on Aqueous Viscosity Behaviors of Hydroxypropyl Methylcellulose Hydrosol and Konjac Glucomannan Hydrosol[J]. Materials Science Forum, 2014, 804: 51—54.
- [10] DING C, ZHANG M, LI G. Preparation and Characterization of Collagen/Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC) Blend Film[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 119: 194—201.
- [11] DRAGAN E S. Design and Applications of Interpenetrating Polymer Network Hydrogels a Review[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 243: 572—590.
- [12] SONG P, XU Z, LU Y, et al. Bio-inspired Hydrogen-bond Cross-link Strategy toward Strong and Tough Polymeric Materials[J]. Macromolecules, 2015, 48(12): 3957—3964.
- [13] PENG M, XIAO G, TANG X, et al. Hydrogen-bonding Assembly of Rigid-rod Poly (P-sulfophenylene Terephthalamide) and Flexible-chain Poly (Vinyl Alcohol) for Transparent, Strong, and Tough Molecular Composites[J]. Macromolecules, 2014, 47(23): 8411—8419.
- [14] WANG S, REN J, LI W, et al. Properties of Polyvinyl Alcohol/Xylan Composite Films with Citric Acid[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103: 94—99.
- [15] 陈建光. 天然高分子复合材料结构性能研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
CHEN Jian-guang. Study on the Structure and Properties of Natural Polymer Composites[D]. Chongqing: Southwest University, 2009.
- [16] 杨睿, 周啸, 罗传秋, 等. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2010.
YANG Rui, ZHOU Xiao, LUO Chuan-qiu, et al. Analysis of Polymer Modern Instruments[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2010.