

文章编号: 1673-3851 (2011) 06-0841-05

# 纳米纤维素晶须/壳聚糖天然可降解复合膜的制备与性能

徐寅<sup>a</sup>, 王家俊<sup>b</sup>, 刘幸幸<sup>a</sup>, 吴鲜鲜<sup>a</sup>

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘要:**以纳米纤维素晶须(NCW)为增强体、壳聚糖(CS)为基体,通过流延法制得天然可降解复合膜。通过电子显微镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)等手段对复合膜进行结构表征,并对复合膜的动态力学性能、干湿态拉伸性能进行了测试。结果表明:NCW与CS具有很好的相容性;NCW的加入显著提高了CS膜的储能模量、拉伸模量和拉伸强度。NCW能够进一步拓宽CS材料的应用领域和价值。

**关键词:**壳聚糖; 纳米纤维素晶须; 机械性能; 可降解

**中图分类号:** TB334      **文献标识码:** A

## 0 引言

壳聚糖(CS),化学名称为聚葡萄糖胺(1-4)-2-氨基-B-D葡萄糖,由广泛存在于自然界中的节肢动物如虾、蟹和昆虫外骨骼中的甲壳素,经过脱乙酰基反应得到。CS具有成本低廉、无毒、易成膜、可完全降解及良好的抑菌性,被公认为一种极具潜力的绿色包装材料<sup>[1]</sup>。但是作为天然生物材料,与其他合成材料相比,CS所形成的纤维或膜材料的机械强度低、耐水性能差,限制了其发展,需要进一步增强改性<sup>[2]</sup>。

近年来,关于纳米增强材料的研究越来越受到人们的重视,如碳酸钙、蒙脱土及碳纳米管等无机材料<sup>[3]</sup>,而作为天然有机材料的纳米纤维素晶须(NCW)由于来源广泛、质量轻、强度高、可降解等特点,成为这一领域的重点。NCW可通过硫酸水解各种纤维素原料制得,分子结构中部分羟基由于硫酸酯化使其表面载有阴离子基团<sup>[4]</sup>,因此能够在水分散体系中形成稳定的胶状溶液。NCW分子保留了纤维素的基本骨架结构,而比表面积和表面活性基团大大增加,拉伸强度可达到 10 GPa,模量接近 143 GPa,其比模量(模量与密度之比)是钢的 3.5 倍<sup>[5]</sup>。

在包装领域中,以 NCW 为增强体,天然生物高分子为基体的可完全降解复合材料可以很好地解决环境污染和资源紧缺问题,并且有希望取代部分合成高分子材料。而目前研究较多的是淀粉基复合材料<sup>[6-7]</sup>。研究发现,NCW 通过分子间作用力形成的网络增强结构,使得淀粉材料的机械性能有了明显提高,并且耐水性能也大大提升。根据这些发现,本文以具有类似性能特点的 CS 为基体材料,考察 NCW 对 CS 材料的性能影响。首先通过硫酸水解微晶纤维素(MCC)制得 NCW,继而通过流延法制得 NCW/CS 复合膜。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

壳聚糖(CS,脱乙酰度为 84.39%,粘度为 149 mPa·s,浙江金壳生物化学有限公司);微晶纤维素(MCC,灼烧残渣<0.08%,上海恒信化学试剂有限公司);浓硫酸(质量分数 95%~98%,上海三鹰化学试剂有限公司)。

## 1.2 试样制备

### 1.2.1 NCW 的制备

称取定量 MCC 粉末充分溶胀于去离子水中。在冷水浴条件下往其中滴定浓硫酸至质量分数 64%，不断搅拌直至无明显结块，然后置于 45℃ 恒温水浴中搅拌 2 h。取一定量的去离子水进行稀释后进行离心处理(转速 12 000 r/min, 时间 10 min)，重复多次直至上层液为浑浊，收集该上层液。最后经过透析和超声处理，置于 4℃ 冰箱中密封冷藏。

### 1.2.2 复合膜的制备

取适量 NCW，与 1%CS 浓度的醋酸溶液(醋酸质量分数 1%)相混合，在 50℃ 下搅拌 1.5 h，超声波振荡处理 0.5 h。将脱泡后的混合液流延到培养皿中，置于 50℃ 干燥箱中成膜。设定 7 种不同的比例(NCW 的质量分数分别为 0、5%、10%、15%、20%、25% 和 30%)，其复合膜相应记为 CS, CS-5, CS-10, CS-15, CS-20, CS-25 和 CS-30。

## 1.3 结构与性能表征

### 1.3.1 原子力显微镜(AFM)观察

取少量 NCW 溶液，稀释 100 倍后用滴管滴定于玻璃片上，在室温下干燥 24 h。采用原子力显微镜(韩国 PSIA 公司, XE-100E 型)在非接触模式下对 NCW 表面形貌进行观察。

### 1.3.2 扫描电子显微镜(SEM)观察

各膜进行液氮处理，切成适宜大小，经表面镀金后采用扫描电子显微镜(日本电子公司, JSM-5610LV 型)对膜的截面形貌进行观察，仪器加速电压为 5 kV。

### 1.3.3 红外吸收光谱(FT-IR)分析

采用傅立叶红外光谱仪(美国 Thermo Electron 公司, Nicolet 5700 型)在 ATR 模式下测定膜的红外吸收光谱。波数范围 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ，扫描次数 32，分辨率 6。

### 1.3.4 广角 X 射线衍射(XRD)测定

采用 X 射线衍射仪(瑞士 Thermo ARL 公司, ARL XTRA 型)对膜的结晶情况进行测定。X 射线源为镍滤 Cu- $k\alpha$  线(40 kV, 40 mA)，扫描角度  $2\theta$  为 5~40°，速度 4°/min。

### 1.3.5 动态力学性能(DMA)测试

采用动态力学分析仪(美国 TA 仪器公司, Q800 型)在拉伸模式下对膜进行测试。仪器频率为 1 Hz，温度范围为室温至 250℃，升温速率 5℃/min，样品大小 30 mm×6.3 mm。

### 1.3.6 拉伸性能测试

采用万能材料试验机(日本岛津公司, AG-I 型)对膜进行拉伸测试。试样长度为 80 mm，宽度为 10 mm，夹距为 50 mm。其中湿态试样试验前先放置于湿度为 98% 的恒温恒湿箱中 24 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NCW 形貌与尺寸

图 1 为 NCW 在载体玻璃片上的 AFM 形貌。NCW 的长度分布为 200~500 nm。由于探针测量时的展宽效应<sup>[5]</sup>，图中 NCW 的直径总是比实际显得要大。由于 AFM 测量的高度数据是十分准确的，因此通过 XEI 软件测量单根晶须的高度，作为其直径的参考值，测得结果为 10~20 nm。经过统计，NCW 的平均长径比(长度与直径之比)为 30，具有较高的增强尺寸。

### 2.2 复合膜截面形貌

图 2 为 CS 及复合膜的截面扫描电镜照片。通过对比，很容易区分复合膜中的白点为 NCW。图 2 可见，单一均相的纯 CS 膜截面平整光滑、纹理清晰；CS-10 和 CS-20 复合膜

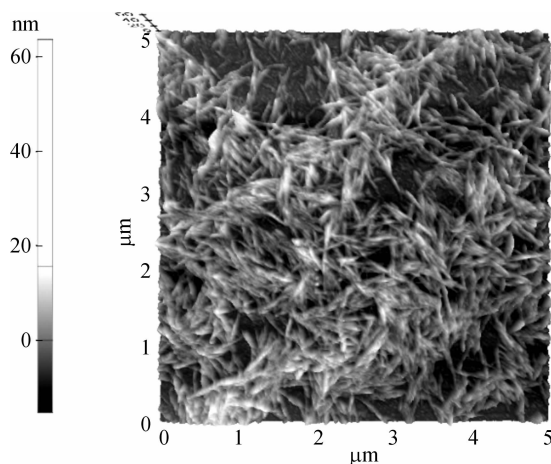


图 1 NCW 的 AFM 形貌

的截面相对比较光滑,说明 NCW 在 CS 基体中分布均匀。但是,随着 NCW 含量的增加,粗糙程度明显加剧,从 CS-30 中发现,截面变得凹凸不平,并且局部区域出现大量团聚的白点。

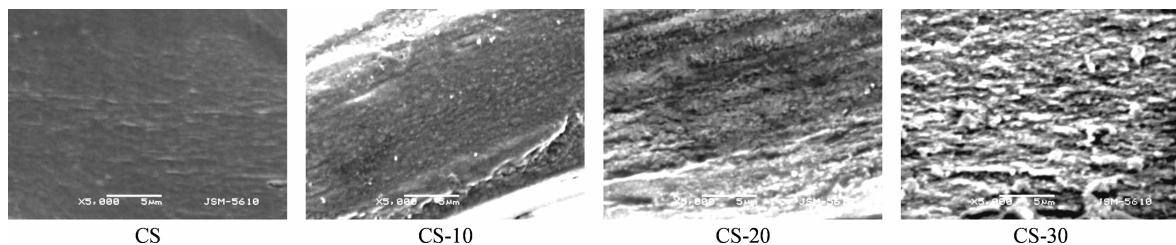


图 2 CS 及复合膜的截面扫描电镜照片

### 2.3 FT-IR 分析

图 3 为 NCW、CS 及复合膜的 FT-IR 谱图。CS 膜在  $3\ 100\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  之间较宽的吸收带是—OH 键与—NH 键的伸缩振动峰在同一处重叠的结果; $1\ 633\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 339\ \text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰分别为 CS 典型的酰胺 I 和 III 谱带,其强度较弱,说明 CS 中乙酰胺基含量较少,这与所用原料的高脱乙酰度(84.39%)是相一致的; $1\ 549\ \text{cm}^{-1}$  处为—NH 键的弯曲振动吸收峰,峰较强; $894\ \text{cm}^{-1}$  处为  $\beta$  构型糖苷键的特征峰<sup>[8]</sup>。各谱图存在较高的相似性,这主要是由于 CS 和 NCW 具有相似的分子结构。当 NCW 含量为 10% 时,两者分子间主要发生氢键作用,体现在—OH 键和—NH 键的伸缩振动峰变大。根据相关文献<sup>[9-10]</sup>,交联会导致 CS 中—NH 键的减弱甚至消失,并且会削弱原有体系中的氢键结合。而本文实验结果刚好与这点相吻合,当 NCW 含量达到 20% 时, $1\ 549\ \text{cm}^{-1}$  处—NH 的弯曲振动峰明显开始减弱。据此推测,这是由于随着晶须表面阴离子基团的增多,可与 CS 阳离子基团— $\text{NH}_3^+$  结合成更为强烈的静电力而物理交联,这一现象可视为是一种聚电解质网络结构。同时,两组分间强的静电作用导致 CS 在  $3\ 218\ \text{cm}^{-1}$  处 O—H 键和 N—H 键的伸缩振动峰变窄,表明交联作用削弱了原先 CS 分子间较强的氢键作用。

### 2.4 XRD 分析

图 4 为 CS 及复合膜的 XRD 谱图,其中虚线为 CS 的主要结晶衍射峰,实线为 NCW 的主要结晶衍射峰。CS 在  $11.2^\circ$  和  $18.0^\circ$  两处衍射峰大小随着 NCW 含量的增加出现了明显的波动。根据 FT-IR 谱图分析可知,当 NCW 含量较少时,分子间氢键作用扰乱了 CS 原有的结晶情况;当含量增加后,由于静电力作用发生了交联,而适度的交联可以提高 CS 分子的排列规整度<sup>[11]</sup>,因此衍射峰增强,结晶度有所提高。同时两处衍射峰均向大角度值方向发生移动,这些情况都说明了两组分子间的相互作用力影响了 CS 的结晶结构。此时,NCW 的 3 个衍射峰  $14.6^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $22.7^\circ$  也均发生了明显的偏移,说明了两组分子间作用力对 NCW 本身的分子结构排列也产生了一定的影响,实验结果与红外分析相吻合;而当 NCW 含量继续增加到 30%,各衍射峰位置回到原来的状态。通过结合之前的膜截面扫描电镜分析,此时 NCW 发生了大量的团聚,可以看成是一种“过饱和”状态。晶须由于团聚造成粒径增大,很难穿插到 CS 分子链中,两者之间的结合力大大降低。

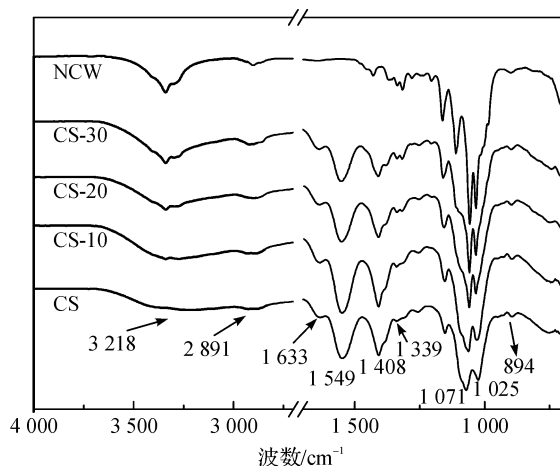


图 3 NCW、CS 及复合膜的 FT-IR 谱图

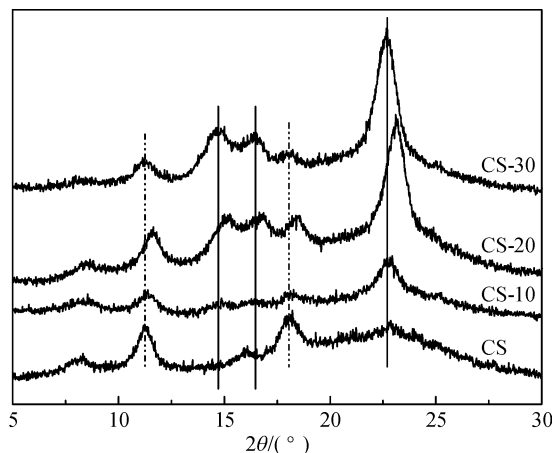


图 4 CS 及复合膜的 XRD 谱图

## 2.5 动态力学性能测试

图5为CS及复合膜的储能模量-温度(a)、损耗因子-温度(b)变化曲线。图5(a)中,在120~160℃范围内随着温度的升高,储能模量下降,而下降速率相对较慢,反映了高结晶聚合物的特点。随着NCW含量的增加,复合膜的储能模量在全段温度范围内都有显著提高。在测试初始温度50℃时,CS膜的储能模量为2.12 GPa,而当NCW含量为20%和30%时,储能模量分别达到4.42 GPa和6.47 GPa,提高了108%和205%。图5(b)中,165℃附近的峰为CS的 $\alpha$ 转变,对应于玻璃化转变温度 $T_g$ ,此时材料性能变化较大,反映分子链段开始运动;而103℃附近较小的峰为CS的次级 $\beta$ 转变,是分子骨架上C-2位置的乙酰胺基团运动引起的<sup>[12]</sup>,而峰强度大小代表着材料分子链的松弛程度。NCW的加入使得峰变宽,并且向高温移动大约6~9℃,峰值下降,同时103℃的峰明显消失。

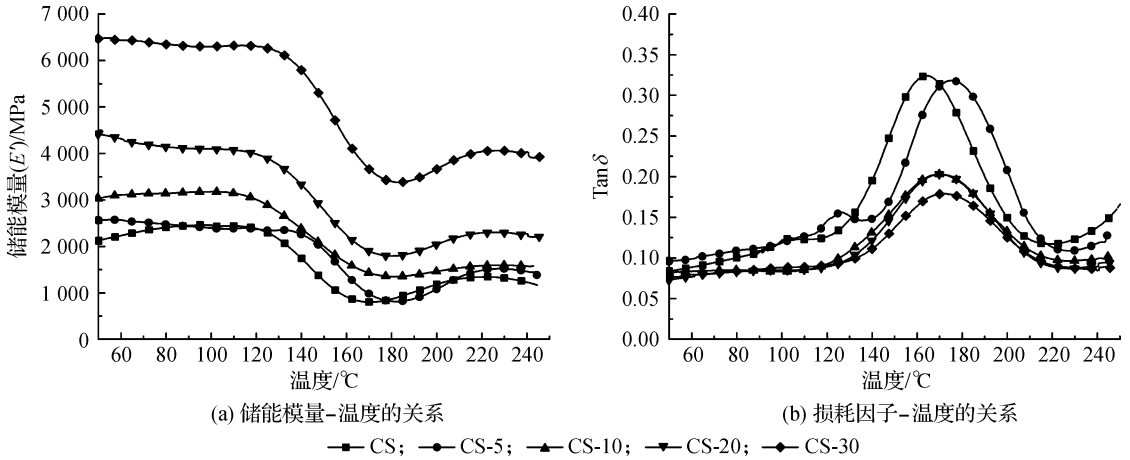


图5 CS及复合膜的储能模量-温度、损耗因子-温度变化曲线

## 2.6 拉伸测试

图6为在干、湿态下CS及复合膜的拉伸强度和模量的变化曲线。图6可见,干、湿两种状态下,NCW的加入都明显提高了CS膜的拉伸强度,最大拉伸强度分别由51.4 MPa提高到80 MPa、由15.5 MPa提高到27.3 MPa;同时复合膜的拉伸模量出现了线性增长。力学性能的提高主要是由于高强度的NCW通过静电力和氢键作用与CS分子形成增强网络结构,能够在受到外力作用时起到承载和传递应力的作用,同时使CS分子链不易发生相对滑移。但是NCW含量继续增加反而造成拉伸强度出现较大幅度的下降。根据电镜照片分析,这可能是由于晶须在CS基体中出现分散不均甚至团聚现象造成的。在受到外力作用下,这些“缺陷”区域内的应力往往大大超过应力平均值,造成应力集中,使得复合膜的强度降低。

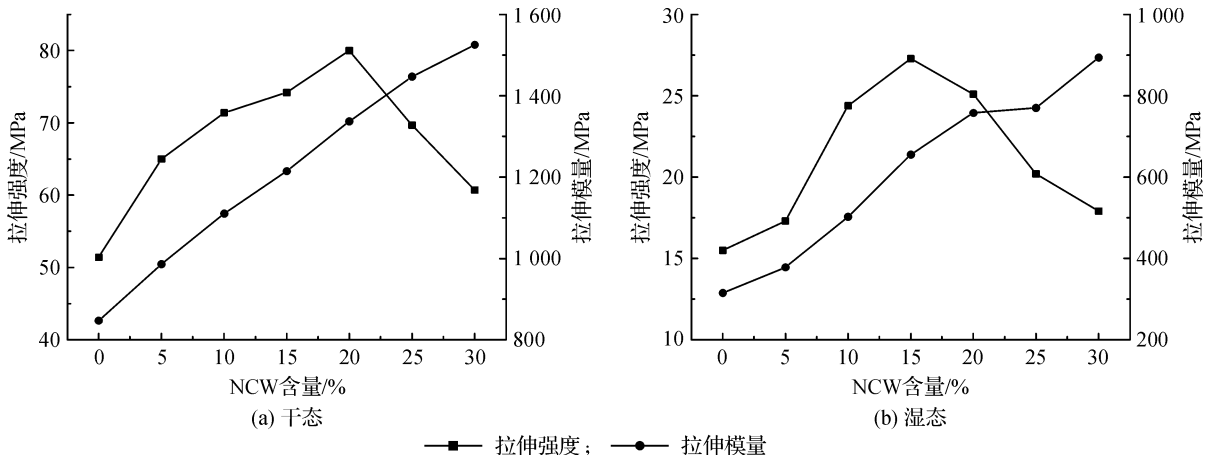


图6 干、湿态下CS及复合膜的拉伸强度和模量的变化曲线

### 3 结 论

a)通过硫酸水解 MCC 制得 NCW,其长度分布为 200~500 nm,直径分布为 10~20 nm,长径比为 30。通过流延法制得 NCW/CS 复合膜,其截面形貌表明 NCW 在 CS 基体中具有很好的分散性;FTIR、XRD 分析表明 NCW 与 CS 具有很好的相容性。

b)NCW 的加入显著提高了 CS 膜的储能模量,并且提高了 CS 膜在干、湿态下的力学性能,两种状态下拉伸强度分别由 51.4 MPa 提高到 80 MPa、由 15.5 MPa 提高到 27.3 MPa。因此 NCW 能够进一步拓宽 CS 材料的应用领域和价值。

#### 参考文献:

- [1] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1-64.
- [2] Wang S F, Shen L, Zhang W D, et al. Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(6): 3067-3072.
- [3] 张旭, 孙凤久. 有机/无机纳米复合材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2006, 20: 212-214.
- [4] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications[J]. *Chem Rev*, 2010, 110(6): 3479-3500.
- [5] Kvien I, Tanem B S, Oksman K. Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy[J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(6): 3160-3165.
- [6] Chen Y, Liu C H, Chang P R, et al. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(4): 607-615.
- [7] Angles M N, Dufresne A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites structural analysis[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 8344-8353.
- [8] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 12-13.
- [9] Xie Y L, Wang M J, Yao S J. Preparation and characterization of biocompatible microcapsules of sodium cellulose sulfate/chitosan by means of layer-by-layer self-assembly[J]. *Langmuir*, 2009, 25(16): 8999-9005.
- [10] 郑化, 杜予民, 余家会, 等. 交联壳聚糖膜的制备与性能的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(5): 809-812.
- [11] 陈新, 邵正中, 黄郁芳. 不同交联剂含量对戊二醛交联壳聚糖膜结构与性能影响的研究[J]. *化学学报*, 2000, 58(12): 1654-1659.
- [12] Wu Y B, Yu S H, Mi F L, et al. Preparation and characterization on mechanical and antibacterial properties of chitosan/cellulose blends[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 57(4): 435-440.

## Preparation and Properties of Nanocellulose Whiskers/Chitosan Natural Biodegradable Composite Films

XU Yin<sup>a</sup>, WANG Jia-jun<sup>b</sup>, LIU Xing-xing<sup>a</sup>, WU Xian-xian<sup>a</sup>

(Zhejiang Sci-Tech University, a. School of Textiles and Materials, b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Natural biodegradable composite films are prepared from nanocellulose whiskers(NCW) as reinforcement and chitosan(CS) as matrix via solution casting technique. The structures of the films are characterized by SEM, FT-IR, and XRD; Dynamic mechanical properties, tensile performance under dry and wet conditions are also tested. The results show that the composite films exhibit good miscibility; NCW significantly increases films' storage modulus, tensile modulus and strength. NCW promises to further widen applications and areas of CS material.

**Key words:** chitosan; nanocellulose whisker; mechanical properties; biodegradable

(责任编辑: 张祖尧)