

# 层状双金属氢氧化物/壳聚糖复合膜的制备与性能研究

郭 丽<sup>a</sup>, 王家俊<sup>b</sup>, 樊春艳<sup>a</sup>, 刘幸幸<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:** 用改性层状双金属氢氧化物(M-LDHs)与壳聚糖(CS)溶液共混,制得了具有阻隔性的可降解 M-LDHs/CS 复合膜。通过 X 射线衍射、红外光谱和原子力显微镜对复合膜进行结构表征,并对复合膜的气体阻隔性能、透光性能与拉伸性能进行了测试。结果表明:当  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  为 10 : 100 时,复合膜的氧气阻隔性能最佳,比纯 CS 膜提高了 42%;当  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  为 15 : 100 时,拉伸强度最大,而断裂伸长率却有所下降。

**关键词:** 壳聚糖; M-LDHs; 结构; 阻隔性能; 力学性能

**中图分类号:** TB484.6      **文献标识码:** A

## 0 引 言

阻隔性塑料包装材料可有效防止因氧气、水或水蒸汽的侵入而引起的商品变质,同时,也可以防止香气、香味和二氧化碳外逸,从而保证被包装商品的品质。国际上对氧气透过率小于  $3.8 \text{ cm}^3 / (\text{d} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{MPa})$  的聚合物称为阻隔性聚合物<sup>[1]</sup>。目前,不同商品对包装阻隔性的要求越来越高,传统阻隔性材料已不能满足这些要求,因此许多新的高阻隔性材料获得了广泛的关注与应用。这类材料主要有聚偏二氯乙烯(PVDC)、共聚酰胺(MXD6)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)、聚乙烯醇(PVA)及金属、金属氧化物镀膜<sup>[2-5]</sup>。而 PVDC 和 MXD6 为不可降解材料,PEN、PVA 及 EVOH 均不能被自然界中的微生物完全降解,且以上材料均是以石油资源为原料的。金属、金属氧化物镀膜设备昂贵、成本高<sup>[6]</sup>,大大限制了其生产与应用。因此,许多学者对天然高分子材料进行了研究<sup>[7-9]</sup>。应用于包装领域的天然高分子材料主要有纤维素、淀粉、甲壳素、脂肪链聚酯及聚乳酸等<sup>[10]</sup>。由于纤维素、甲壳素、脂肪链聚酯及聚乳酸等不溶于一般的有机溶剂,溶解性不佳,淀粉易发生水解,且这些材料的氧气阻隔性能均不及壳聚糖。

甲壳素脱乙酰度 70% 以上的产物称为壳聚糖(chitosan, CS)。壳聚糖以其优异的生物相容性、抗菌性、无毒性 and 物理化学性能,在水处理、医药、保鲜包装及生物传感器等领域被应用广泛。近年来,由于无机纳米材料逐渐被人们所关注,层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)作为一种粘土类矿物,具有与水镁石  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  相类似的层片状结构,较大的比表面积,基本结构层是由层间金属与羟基构成的八面体所组成的。LDHs 层间离子及金属离子的可交换性使其种类繁多,其在催化、紫外阻隔、塑料热稳定剂及医药等领域都有广泛应用<sup>[11-12]</sup>。尽管对壳聚糖与 LDHs 分别进行的研究已较多,但对 LDHs 与壳聚糖复合膜的研究却未见报道。由于 LDHs 中含有羟基,可选择具有亲水性的有机酸对其进行改性得到改性 LDHs (M-LDHs),以改善其与壳聚糖的相容性,并利用其层状结构,提高壳聚糖膜的阻隔性能。本文拟采用镁铝两种金属的 M-LDHs 与 CS 溶液共混,来制得具有阻隔性的可降解 M-LDHs/CS 复合膜,并探讨其复合膜的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

壳聚糖(CS):脱乙酰度 84.39%,粘度 149 mPa·s,水分 6.81%,灰分 0.98%;乙酸(分析纯,兰溪市屹达化工试剂有限公司);改性层状双金属氢氧化物(M-LDHs,自制)。

### 1.2 试样制备

将 CS 粉末溶于浓度为 2% 的乙酸溶液中,60℃ 下搅拌 2 h,抽滤;将 M-LDHs 按不同比例溶于 80℃ 水中,M-LDHs 与 CS 的质量比(记作  $w(\text{M-LDHs}/\text{CS})$ )分别为 5:100、10:100、15:100、20:100、25:100,固液比为 1:100,冷却后缓慢加入 CS 酸溶液中,搅拌 1 h,脱泡,用量筒量取一定量的混合液流延到塑料培养皿中,于 40℃ 的干燥箱中成膜。

### 1.3 结构观测与表征

#### 1.3.1 广角 X 射线衍射(XRD)测定

采用瑞士 Thermo ARL 公司生产的 ARL XTRA 型 X 射线衍射仪进行测定。X 射线源为镍滤 Cu- $k\alpha$  线(40 kV,40 mA)。扫描范围 5~40°(2 $\theta$ ),扫描速度为 3°/min。利用 jade 软件进行峰拟合计算结晶度。

#### 1.3.2 红外吸收光谱(FTIR)分析

采用 Nicolet 5700 智能型傅立叶红外光谱仪,在 ATR 模式下测定复合膜的红外吸收光谱,波数范围为 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.3.3 原子力显微镜(AFM)

采用韩国 PSIA 公司产的 XE-100E 型原子力显微镜对样品表面微观形貌进行表征。

### 1.4 性能测试

#### 1.4.1 氧气透过性能测试

参照国家标准 GB/T1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法 压差法》,采用 VAC-V1 型气体渗透仪对壳聚糖膜的氧气透过性能进行测试。测试条件为:温度 23℃,相对湿度 50%,试样直径 97 mm,测试面积 38.46  $\text{cm}^2$ 。

#### 1.4.2 透光性能测试

参照国家标准 GB2410—1980《透明塑料透光率和雾度测试方法》,采用上海精密科学仪器有限公司产的 WGT-S 型透光率雾度测定仪测试壳聚糖膜的透光率和雾度。

#### 1.4.3 力学性能测试

参照国家标准 GB 13022—1992《塑料拉伸性能试验方法》,采用日本岛津公司产的 AG-I 型万能材料试验机进行测试,测定壳聚糖膜的拉伸强度和断裂伸长率。试样长度 80 mm,宽度 10 mm,夹距 50 mm,拉伸速率 10 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 M-LDHs/CS 复合膜的表征

#### 2.1.1 M-LDHs/CS 复合膜的 XRD 分析

图 1 为不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  的 M-LDHs/CS 复合膜的 XRD 谱图。从图 1 可以看出,CS 膜在 8.7°、11.7°、18.5°及 23.4°位置处出现较宽的衍射峰,其中 11.7°附近为壳聚糖的结晶峰,同时也是 M-LDHs d003 晶面的反射峰,而 M-LDHs 在 d006 晶面的高级反射也与 CS 在 23.4°处发生了重合。随着  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  的增大,这些衍射峰先增强后变弱直至消失,说明 M-LDHs 与 CS 在晶区有一定的相互作用。表 1 数据也表明,复合膜的结晶度先增强后又逐渐减小。少量 M-LDHs 的加入,在其表面形成了结晶中

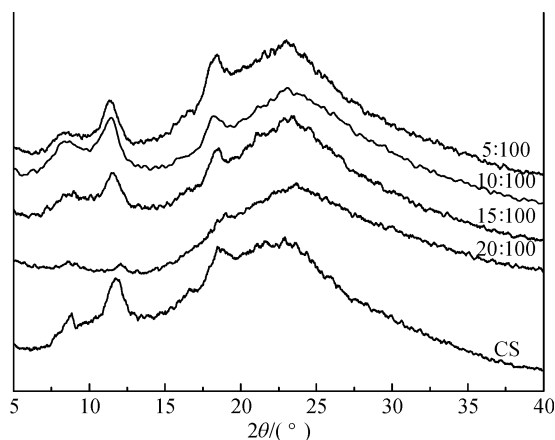


图 1 不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  复合膜的 XRD 谱图

心,促进了分子链的有序排列,从而使得结晶度上升;但随着 M-LDHs 含量的增加,这些结晶中心相互影响,又破坏了结构的规整性,导致结晶度下降。

### 2.1.2 M-LDHs/CS 复合膜的红外吸收光谱分析

图 2 为不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  的 M-LDHs/CS 复合膜的 FTIR 谱图。图 2 中,纯 CS 膜在  $3400 \text{ cm}^{-1}$  左右的宽峰是 O—H 和 N—H 的伸缩振动吸收峰相互重叠而成的多重吸收峰; $1634 \text{ cm}^{-1}$  和  $1551 \text{ cm}^{-1}$  处的双峰,是 CS 吡喃糖环上的特征峰,分别为酰胺基 CO—NH 伸缩振动和伯氨基—NH<sub>2</sub> 的面内变形振动<sup>[13]</sup>, $1335 \text{ cm}^{-1}$  为乙酰氨基的变形振动,这三处附近的吸收带分别归属于酰胺 I、酰胺 II 和酰胺 III 谱带; $1257 \text{ cm}^{-1}$  为 O—H 的面内振动。随着 M-LDHs 的加入,在  $3661 \text{ cm}^{-1}$  处出现了游离羟基的伸缩振动峰; $2984 \text{ cm}^{-1}$  及  $2901 \text{ cm}^{-1}$  对应为 C—H 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动,且振动逐渐增强;酰胺 I 及酰胺 III 的振动逐渐减弱并消失; $1257 \text{ cm}^{-1}$  为 O—H 的面内振动逐渐增强。通过以上分析及 XRD 的分析可以得出,M-LDHs 的加入对酰胺谱带产生了较大的影响,说明 M-LDHs 与 CS 相容性好。

### 2.1.3 M-LDHs/CS 复合膜的原子力显微镜表征

图 3 为不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  的 M-LDHs/CS 复合膜的 AFM 形貌图,表 2 为相应 AFM 形貌图的高度范围和表面粗糙度( $R_{ms}$ )。从表 2 中可以看出,随着  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  的增大,复合膜的高度范

表 1 不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  复合膜的结晶度

$w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$	0	5 : 100	10 : 100	15 : 100	20 : 100
结晶度/%	54.80	57.68	51.54	44.42	0.25

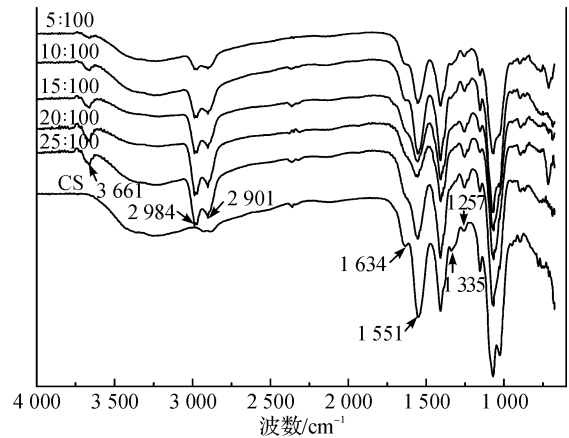


图 2 不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  复合膜的 FTIR 谱图

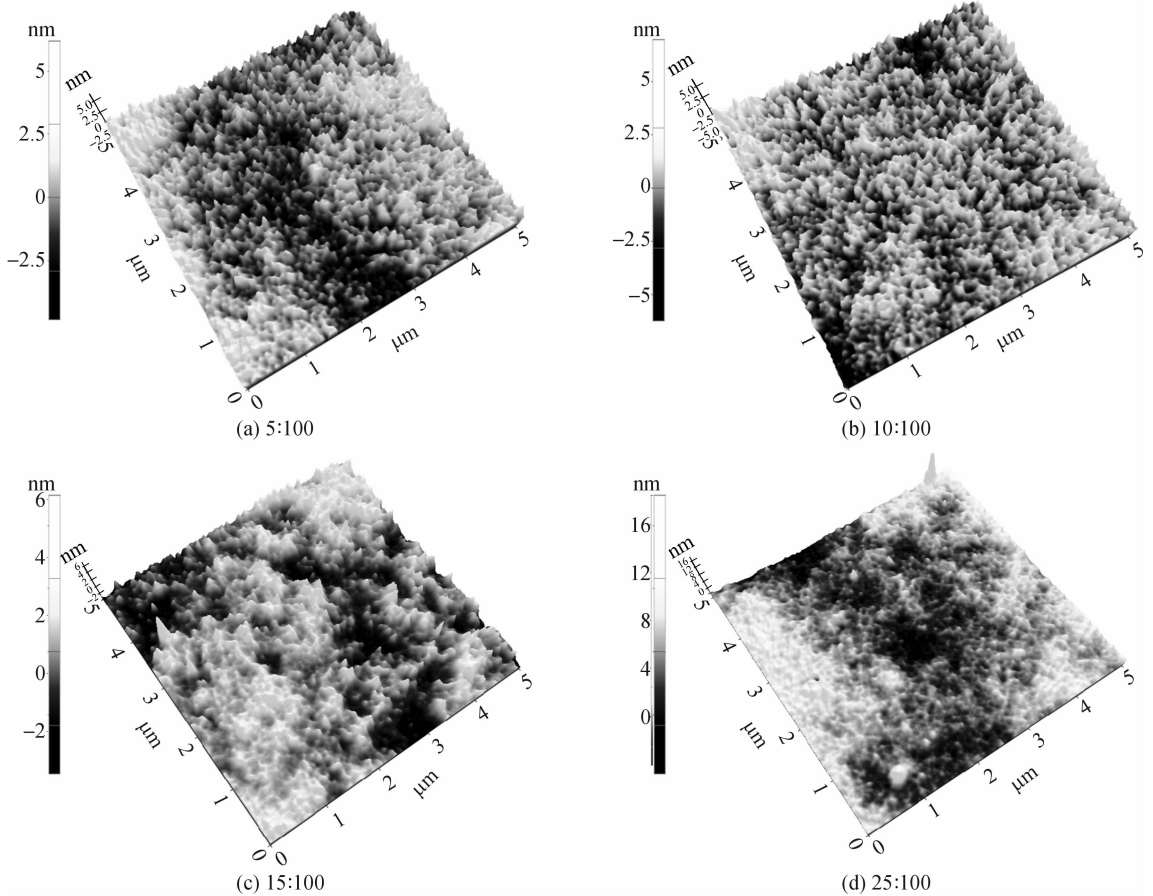


图 3 不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  复合膜的 AFM 形貌图

围与表面粗糙度整体上均呈先上升后下降再上升的趋势。在  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  为 10 : 100 时,复合膜的高度范围及表面粗糙度较 5 : 100 有所上升;高度范围与表面粗糙度在 15 : 100 时达到最低。从图 3 可以看到,当  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  为 10 : 100 时,M-LDHs 在壳聚糖溶液中分散均匀,随着含量的进一步增加,M-LDHs 发生了团聚现象,并逐步加剧,使得复合膜的粗糙度先下降后上升。

表 2 不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  复合膜 AFM 形貌图的高度范围和表面粗糙度

$w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$	5 : 100	10 : 100	15 : 100	25 : 100
高度范围/nm	-3.748~4.828	-4.789~7.085	-2.649~4.786	-3.052~4.17
$R_{\text{ms}}/\text{nm}$	1.133	1.504	0.862	1.137

## 2.2 M-LDHs/CS 复合膜的性能

### 2.2.1 氧气阻隔性能

表 3 为复合膜的氧气透过速率测定结果。

表 3 不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  复合膜的氧气透过速率

$w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$	0	5 : 100	10 : 100	15 : 100	20 : 100	25 : 100
OTR/( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 0.1 \text{ MPa}$ )	3.598	2.390	2.088	2.265	17.231	107.542

表 3 可以看出,随着  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  的增大,OTR 值先下降后急速上升,当  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  为 10 : 100 时,复合膜的阻氧性能最佳(透过速率最低),比纯 CS 膜提高了近 42%。由 XRD 和 AFM 的分析可知,在此时,M-LDHs 在复合膜中的分散效果好,且复合膜的结晶性能也较好,分子排列紧密,所以气体阻隔性能最佳。但随着  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  的增大,M-LDHs 在复合膜中发生了团聚现象且结晶度也大幅下降,气体阻隔性变差。材料的结晶度越高,分子排列越紧密,气体透过材料就需要更多的扩散活化能,因此随着结晶度的大幅下降,复合膜的氧气阻隔性能也下降得十分明显,加上团聚现象的增强,使得材料的缺陷增多,也加剧了这一现象。

### 2.2.2 透光性能

图 4 为复合膜的透光率和雾度。从图 4 可以看出,复合膜的透光率随  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  的增加呈先缓慢下降后上升再快速下降的趋势,而雾度则随之先上升后下降再上升。通过 XRD 的分析可知,随着  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  的增大,复合膜的结晶度先增加后逐渐下降,而从结晶变的角度来看,结晶越充分即结晶度越高,雾度越高,透光率下降<sup>[14]</sup>。这就解释了复合膜透光度先下降后增加的原因。雾度是表征透明或半透明材料的内部或表面由于光漫射造成的云雾状或混浊外观的重要参数,以漫射的光通量与透过材料的光通量之比的百分率来表示。一般来说,薄膜的透光率越高,雾度会越低。从图 4 可以看出,当透光率发生变化时,雾度的变化十分明显,且与透光率变化方向相反。雾度现象产生于本体散射和表面散射的共同贡献,而其中本体散射所作的贡献可以忽略,引起表面散射的原因为薄膜表面粗糙<sup>[15]</sup>。根据这一理论,雾度的变化与 AFM 中的粗糙度变化相吻合。当  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  比例大于 15 : 100 后,虽然复合膜的结晶度开始下降,但由于无机相含量的增加,团聚现象的产生,使得复合膜的透光率下降,雾度上升。总的来说,M-LDHs 对透光性能的影响并不十分严重。

### 2.2.3 拉伸性能

图 5 为不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  复合膜的拉伸强度和断裂伸长率。通过 XRD 的分析可知,随着  $w(\text{M-LDHs}) :$

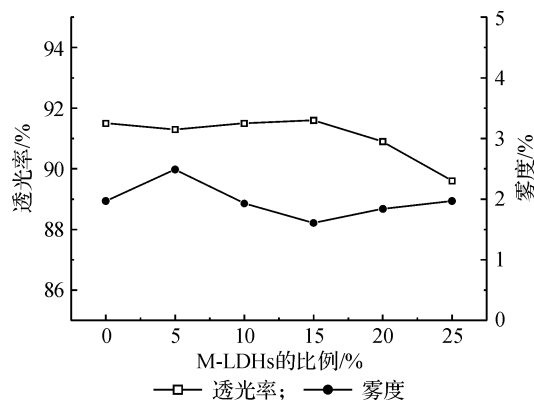


图 4 不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  复合膜的透光性能

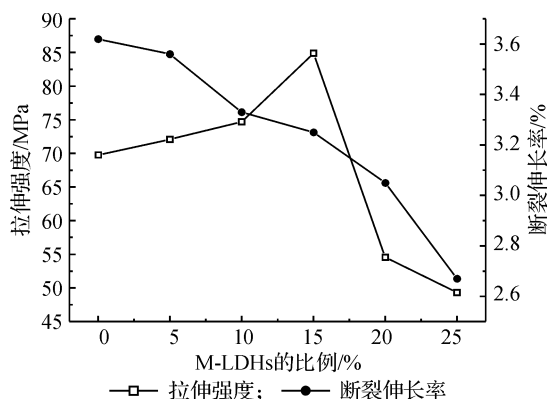


图 5 不同  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  复合膜的拉伸性能

$w(\text{CS})$ 的增大,复合膜的结晶度先增加后下降,由于微晶起到了物理交联点的作用,使复合膜的拉伸强度先增加后减小,但随着团聚现象的加剧,薄膜的缺陷逐渐增加,导致 M-LDHs 增加到一定量后,其拉伸性能急剧下降。断裂伸长率随 M-LDHs 含量的增加而不断减小,由于复合膜的结晶度先上升,提高了分子链的规整性,导致断裂伸长率下降,之后结晶度虽不断下降,但由于 M-LDHs 含量的不断增加,团聚导致了应力集中,使得断裂伸长率仍不断下降。

### 3 结 论

XRD 分析表明少量 M-LDHs 的加入,促进了分子链的有序排列,使得结晶度上升,但随着 M-LDHs 含量的进一步增加,结晶中心相互影响,破坏了结构的规整性,导致结晶度下降。同时,红外分析也表明 M-LDHs 与 CS 发生了相互作用,相容性良好。AFM 形貌图分析表明, $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$ 在 15 : 100 时, M-LDHs 的分散最佳,当含量较少或更多时,分散效果均不佳。通过对复合膜的性能分析,在 CS 膜中加入 M-LDHs,改善了膜的气体阻隔性能、拉伸强度与透光性能,但断裂伸长率有所下降。

### 参考文献:

- [1] 刘喜生. 包装材料学[M]. 长春: 吉林大学出版社, 2002: 254.
- [2] 孙义明, 周建刚, 彭少贤, 等. 薄膜用聚乙烯醇改性的研究现状及进展[J]. 包装工程, 2004, 25(3): 4-6.
- [3] 曹 华, 刘全校, 曹国荣, 等. 环保型高阻隔包装材料的制备及国内的研究进展[J]. 北京印刷学院学报, 2008, 16(4): 21-27.
- [4] McDowell C C, Freeman B D, Mcneely G W, et al. Synthesis, physical characterization, and acetone sorption kinetics in random copolymers of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2, 6-naphthalate)[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1998, 36(16): 2981-3000.
- [5] Lange J, Wyser Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review[J]. Packaging Technology and Science, 2003, 16(4): 149-158.
- [6] Benmalek M, Dunlop H M. Inorganic coatings on polymers[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 76-77(2): 821-826.
- [7] 徐晓凤, 张光华. 论包装用天然高分子膜[J]. 包装工程, 2006, 27(1): 48-50.
- [8] Tharanathan R N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future[J]. Trends in Food Science & Technology, 2003, 14(3): 71-78.
- [9] 胡青平, 徐建国. 食品包装膜的研究现状与展望[J]. 农牧产品开发, 2001(2): 56-58.
- [10] 侯庆普, 周春阳. 生物降解高分子材料的研究新进展[J]. 现代化工, 2000, 20(12): 20-23.
- [11] 宋国君, 孙良栋, 李培耀, 等. 水滑石的合成、改性及其在功能复合材料中的应用[J]. 材料导报, 2008, 22(1): 53-57.
- [12] Aamir I K, Dermot O H. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications[J]. Journal of Material Chemistry, 2002, 12: 3191-3198.
- [13] 景丽荣. LDPE 薄膜雾度和透光率测试的影响因素[J]. 化学工程师, 2003, 96(3): 50-51.
- [14] 庄 宏. 明胶/蒙脱土-壳聚糖生物材料的制备及体外生物相容性研究[D]. 天津: 天津大学, 2000.
- [15] 陈晓勇. 塑料薄膜雾度及其控制的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(2): 27-32.

## Study on the Preparation and Properties of M-LDHs/Chitosan Hybrid Films

GUO Li<sup>a</sup>, WANG Jia-jun<sup>b</sup>, FAN Chun-yan<sup>a</sup>, LIU Xing-xing<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:** Modified layered double hydroxides/chitosan(M-LDHs/CS) hybrid films are prepared by co-solution method, which is a kind of degradable barrier films. The structure of the films is characterized by XRD, FT-IR and AFM, the gas barrier, optical, and mechanical properties of films are tested. The results show that the oxygen barrier property is best when the  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  is 10 : 100, which has been raised 42% compared with pure chitosan film; the tension strength is up to the maximum when the  $w(\text{M-LDHs}) : w(\text{CS})$  is 15 : 100, but the breaking elongation is declined.

**Key words:** chitosan; M-LDHs; structures; barrier property; mechanical properties

(责任编辑: 张祖尧)