

生物质木质纤维复合膜的制备及性能

关莹, 饶俊, 高慧, 刘盛全

(安徽农业大学林学与园林学院, 合肥 230036)

摘要: 半纤维素是木质纤维的主要组分之一, 但其潜在应用价值远没有得到开发和利用。以毛竹季铵盐半纤维素为原料与羧甲基纤维素通过流延法制备复合膜材料。FT-IR、XRD 结果表明, 复合膜制备中无新键形成, QH 与 CMC 主要通过氢键和静电吸引结合; 由 SEM 及 AFM 可知, 复合膜表面光滑、结构致密, 说明这两种高分子通过这种物理方式结合紧密; 复合膜抗拉强度随着 CMC 的比例增加而增加, 且最大值可达 65.2 MPa。通过 UV-vis 测试, 复合膜透光率均高于 80%。由于复合膜具有良好的力学性能和透光率, 制备过程工艺简单, 并且两种生物质大分子具有生物相容性, 因此, 复合膜可用于食品包装领域, 并为生物质木质纤维的利用开拓新的途径。

关键词: 半纤维素; 羧甲基纤维素; 复合膜; 食品包装

中图分类号: TQ352.79

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2018)04-0633-05

Preparation and characterization of blended films from quaternized hemicelluloses and carboxymethyl cellulose

GUAN Ying, RAO Jun, GAO Hui, LIU Shengquan

(School of Forestry and Landscape Architecture, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: Hemicellulose-based materials have attracted much attention due to the various advantages of hemicelluloses and become an important and hot research in biomass-based materials. In this study, we introduced a facile and green route to fabricate film from bio-based polymers (QH, quaternized hemicelluloses, and CMC, carboxymethyl cellulose). The structures and properties of the films were studied by AFM, FT-IR, SEM, TGA, and XRD. The FT-IR and XRD results indicated that physical crosslinking (hydrogen bonding and electrostatic interaction) rather than chemical reaction occurred during the gelation process of QH and CMC. From the pictures of SEM and AFM, the composite film with smooth surface and dense structure was observed. The mechanical test result indicated that the tensile strength of the composite film was increased with the increase of CMC content, and the maximum tensile strength reached to 65.2 MPa. In addition, the UV-vis results showed that the obtained composite film has a higher light transmittance. All the results showed that the composite film can be used in food packaging due to its good tensile strength, light transmittance, and good biocompatibility.

Key words: quaternized hemicellulose; carboxymethyl cellulose; composite films; packaging

目前, 包装材料大多源于石油基产品, 不仅不可再生, 难以降解, 造成环境污染, 而且有机高分子原料的来源由于石油资源的严重消耗而受到威胁。因此, 开发利用价格低廉、资源丰富的天然有机高分子可再生资源尤为重要^[1-3]。近年来, 人们将更多地关注一些可持续、可生物降解材料。半纤维素是由自然界生物大量合成的天然高分子材料, 其

资源丰富、易成膜、易于改性、可降解, 是一种具有潜力的膜材料^[4-6]。以季铵盐半纤维素和蒙脱土为基础的复合膜, 由于增加了粘土纳米片层结构而具有良好的热稳定性^[7]; 纳米纤维素晶须作为增强材料加入到阿糖基木聚糖薄膜中, 可以有效地增加膜的刚度和强度^[8]。除此之外, 通过微波辅助合成基于半纤维素、葡萄糖纳米银复合膜具有很好的抗菌效

收稿日期: 2017-11-19

基金项目: 第 60 批中国博士后科学基金面上项目 (2016M601996) 和“十三五”国家重点研发计划“竹材高值化加工关键技术创新研究“(2017YFD0600805) 共同资助。

作者简介: 关莹, 博士, 讲师。E-mail: xiaomi1231@163.com

果^[9]。因此,基于半纤维素和纤维素的薄膜在许多领域有潜在的应用。本研究以竹材半纤维素为原料,将半纤维素进行季铵化改性,与羧甲基纤维素交联制备复合膜材料。通过对复合膜形貌、结构及性能表征,讨论复合膜结构及其理化特性的关系。

1 材料与方法

1.1 材料

毛竹半纤维素制备方法如下:将40~60目的3年生毛竹粉末,经苯醇抽提后,78℃下与亚氯酸钠(1:1.2)反应2 h脱木素。将反应后的溶液过滤、洗涤、干燥,得到的综纤维素用5% NaOH溶液在60℃下溶解4 h,反应完毕后,调节滤液的pH值至5.5~6.0。最后,将滤液经旋蒸、浓缩、透析、再浓缩、冷冻干燥得到毛竹半纤维素。通过糖分析得出:半纤维素中糖组分为83.6%木糖,6.8%葡萄糖醛酸,5.1%阿拉伯糖,4.2%葡萄糖,0.4%半乳糖(相对摩尔百分比)。通过凝胶渗透色谱(GPC)获得分子量,结果表明天然半纤维素的平均分子质量为13 420 g·mol⁻¹,分散度为4.1,聚合度为88。2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(ETA)购于上海笛柏化学品有限公司。羧甲基纤维素取代度为0.78,购于天津市精细化工研究所,其粘度为800~1 200 Pa·s。无水乙醇、氢氧化钠、醋酸,均为化学纯。

1.2 方法

1.2.1 季铵化半纤维素的制备 季铵盐半纤维素主要是通过醚化反应进行^[10]。将半纤维素在去离子水中60℃下溶解30 min,降温后加入NaOH溶液碱化(NaOH和ETA的摩尔比为0.75),再升温,逐滴加入季铵化试剂ETA(约20 min滴完),反应中保持连续搅拌。反应结束后,降温,调节溶液pH至5.5~6.0,用乙醇沉淀、过滤、用乙醇洗涤除去未反应的季铵化试剂,将样品自然风干12 h后,在45℃下干燥24 h,得到季铵化半纤维素(QH)。

1.2.2 复合膜的制备 将QH溶解于去离子水中,搅拌24 h后将溶液离心(3 000 r·min⁻¹),然后得到质量百分浓度2% QH溶液并保存于4℃冰箱中。将羧甲基纤维素溶解在60℃的蒸馏水中得到质量百分浓度2%的溶液。QH与CMC溶液按体积比(1:1、1:2、2:1)在室温下搅拌24 h,得到的混合溶液均匀平铺在玻璃板上,流延法分别得到复合膜标记为Film1、Film2和Film3。

1.2.3 复合膜的表征 在Bruker OPTIK GmbH Tensor II (Bruker, Germany) FT-IR光谱仪上测定QH、CMC原料及其复合膜的红外光谱,粉末采用

固体KBr压片,而复合膜则采用在ATR模式进行数据采集,波长范围均在500~4 000 cm⁻¹之间。使用日本岛津公司的XRD-6000仪器测定膜的结晶结构,辐射源λ为0.154 nm,管压/管流40 kV/40 mA。将样品以速度2°·min⁻¹从5°至45°(2θ)扫描。将复合膜固定在扫描电镜样品台上,其表面经过喷金后用扫描电子显微镜Hitachi S-4800 (Hitachi, Japan)进行观察,扫描电压为5 kV。可得到放大200~5 000倍的图像。复合膜切成15 mm×15 mm的矩形。将复合膜贴到比色皿表面,用紫色/可见分光光度(PG Instruments TU-1900)计扫描,测定膜的透光率(T%)。复合膜的拉伸应力-应变测试在万能力学实验机AG-X plus, Shimadzu (Kyoto, Japan)上进行的。最大载荷为1 000 N。需测试的样品尺寸为5 mm×25 mm,间距为20 mm,其结果根据薄膜和薄片拉伸性能的测定(GB/T1040.3-2006)^[11]进行计算。每张膜测试4次,取平均值做最后结果。复合膜的动态热力学性能采用耐DMA Model 242 E/1/G进行分析。首先将厚为25~40 μm的复合膜裁成长20 mm,宽5 mm样条。其动态参数为-50~180℃(2℃·min⁻¹,振幅20 μm,静应变为0.67%,频率为1 Hz,应力为1 N)。

2 结果与分析

2.1 复合膜的结构分析

原料及复合膜的FT-IR结果如图1和图2所示。由图1可知,季铵盐半纤维素的特征峰主要分布在3 357、2 923、1 615、1 474、1 046、982和896 cm⁻¹处,在1 615 cm⁻¹处的吸收峰归属于半纤维素上的-COO^[12]。CMC的特征峰主要分布在1 596、1 416、1 324和1 057 cm⁻¹。由图2可知,经过这2种物质复合得到的复合膜红外光谱图中,每个吸收峰都来自于QH与CMC的特征峰产生,并没有新的键形成,这说明在季铵盐半纤维素与羧甲基纤维素复合

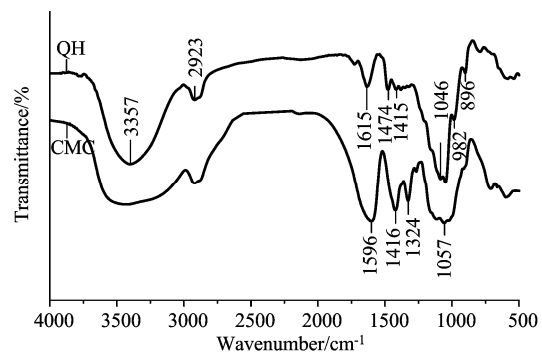


图1 QH和CMC的红外光谱图
Figure 1 FT-IR spectra of QH and CMC

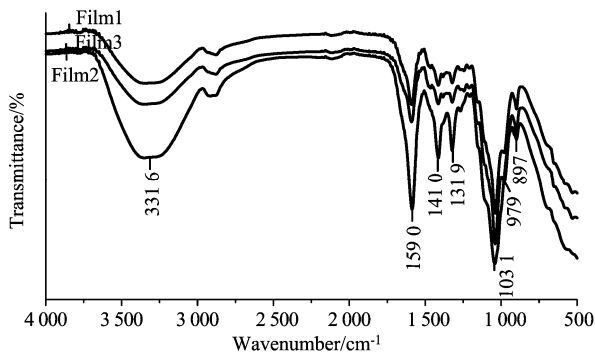


图 2 复合膜的红外光谱图
Figure 2 FT-IR spectra of films

的过程中,并没有发生任何化学反应,而是通过静电吸引、氢键作用以及范德华力等物理方式制备出复合膜。与 QH 和 CMC 两种原料相比,复合膜仅

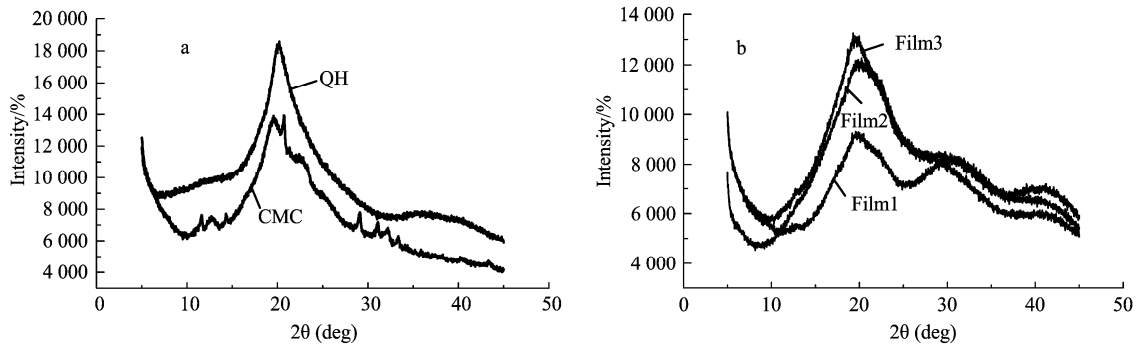


图 3 QH 和 CMC 复合膜的 X 射线衍射图
Figure 3 XRD of QH and CMC films

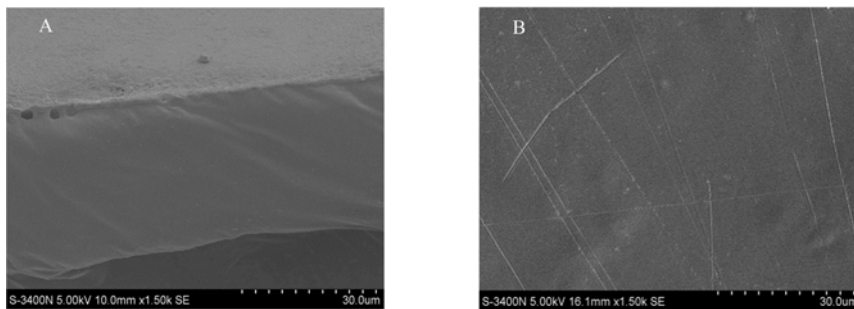


图 4 复合膜的 SEM 图 (A 为膜表面; B 为剖面图)
Figure 4 SEM pictures of Film2 (A: surface of Film2; B: cross-section of Film2)

2.2 复合膜的微观形貌

图 4 为复合膜 Film2 的 SEM 微观形貌图,从横截面(图 4A)可以看出,膜的表面平整性较好,表面光滑。表面的一些皱褶可能是由于水分蒸发形成分子内或分子间强烈的氢键结合收缩形成。由复合膜的剖面图(图 4B)可见复合膜结构致密,主要是由于 QH 和 CMC 通过正和负电荷相互吸引,同时分子间作用力和氢键作用形成紧密结合的复合膜结构。

有-OH 峰偏移,可能是两者分子内或分子间氢键相互作用的结果。

2 种原料及复合膜的 XRD 结果如图 3 所示。QH 在 19.9° 处出现衍射峰, 19.8° 和 33° 归属于纤维素 I 型的衍射峰^[13-14]。当 QH 和 CMC 通过静电吸引和氢键作用等物理交联成膜后具有一定的结晶结构,出现许多新的衍射峰。3 种复合膜均在 $2\theta=19.7^\circ$, 32.5° 和 42.1° 出现衍射峰,只是峰强度有所不同。Film1 由于半纤维素含量多,非结晶结构较多,其衍射强度最低,结晶度也最低。Film2 和 Film3 的衍射峰明显比 Film1 的高,说明复合膜的结晶结构主要受半纤维素含量的影响,其结果与拉伸测试结果相一致。

2.3 复合膜的透光率

QH/CMC 复合膜的透光率如图 5 所示。不同配比的复合膜在 $200\sim 800\text{ nm}$ 的范围内透光率是不同的。本实验中复合膜的透光率在可见光范围内基本相同接近 80%,而在紫外光范围内透光率 $\text{Film2} > \text{Film1} > \text{Film3}$ 。同时良好的透光率也表明了复合膜在混合的过程中分散的比较均匀,该结果和 SEM 测试结果保持一致。

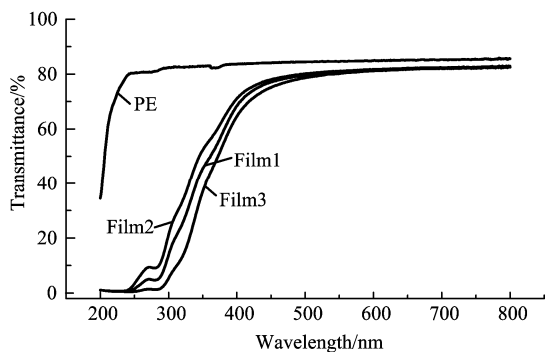


图 5 QH/CMC 复合膜的透光率

Figure 5 UV-vis transmittance spectra of of films

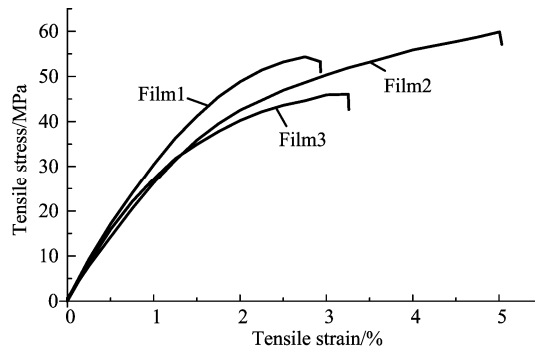


图 6 复合膜的拉伸应力-应变曲线图

Figure 6 Tensile stress-strain curves of films

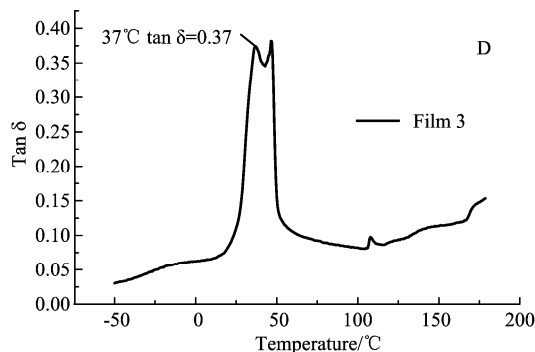
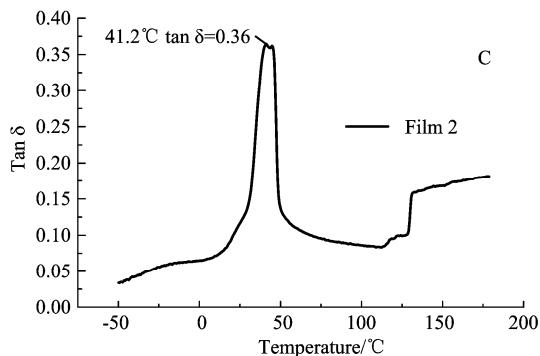
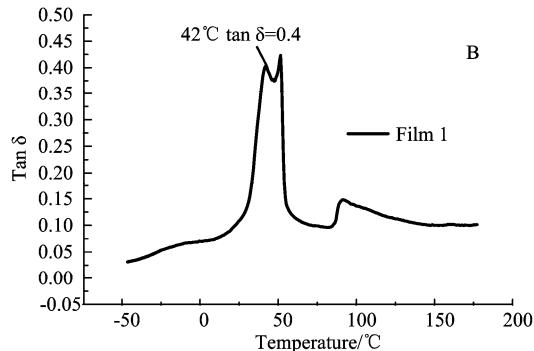
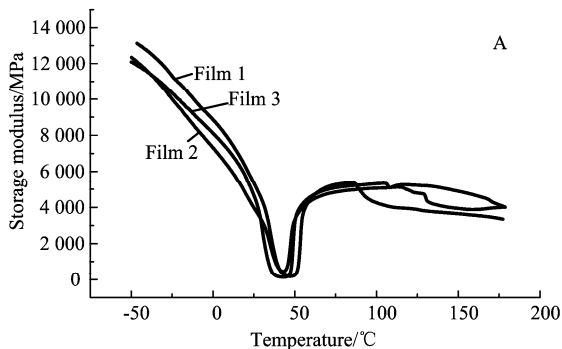


图 7 复合膜的储能模量曲线 (A) 和 tanδ 图 (B、C 和 D)

Figure 7 The storage modulus (A) and tanδ curves (B, C and D) of films

2.4 复合膜的力学性能

复合膜的拉伸应力-应变图如图 6 所示。从力学性能结果来看，在适当范围内，随着 CMC 容量比例的增加，复合膜抗拉强度也在增加。其中 Film2 (QH/CMC=1:2) 的拉伸强度最高为 65.2 MPa，且断裂伸长率最大为 4.9%。说明其混合体系中两组分的相互作用最强。

2.5 复合膜的动态热力学分析

由图 7A 中的曲线可以看出，复合膜的储存模量随着温度的升高而急剧下降，在 46°C 左右达到最小值，而在 98°C 附近增加到最大，然后降低，这种现象可能与复合膜中水分的蒸发有关。水分在混合体系中的起到增塑剂的作用，当混合体系中水分大量损失后，复合膜的储能模量提高，这归结于体系

中两组分的相互作用增强了。随着温度的升高，储能模量再次下降，这可能与基体的软化有关。由图 7B、C、D 复合膜的 tanδ 曲线中可以明显观察到，所有曲线在较窄温度范围 (36~60°C) 内有 2 个松弛峰，表明复合膜的玻璃化转变温度受水分含量的影响。对比这 3 种复合膜，玻璃化转变温度的顺序为：Film2> Film1> Film3，损耗因子值的顺序为：Film1> Film3> Film2。这些结果表明，Film2 中的 2 组分具有优异的分散性和较高的交联程度。此结果与 SEM、UV-vis 结果相一致。

3 结论

本研究以季铵盐半纤维素/羧甲基纤维素为原料通过流延法制备复合膜，根据原料的不同配比探

究复合膜的性质。通过分析可知, 复合膜具有较高的透光率、力学性能及储能模量。因此, 季铵盐半纤维素/羧甲基纤维素复合膜材料在包装领域具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] JIMÉNEZ A, FABRA M J, TALENS P, et al. Edible and biodegradable starch films: A review[J]. *Food Bioprocess Tech*, 2012,5(6):2058-2076.
- [2] TIBOLLA H, PELISSARI F M, MARTINS J T, et al. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: Characterization and cytotoxicity assessment[J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 75: 192-201.
- [3] 赵军. 解读生物能源: 新能源产业及对环境、生态与社会经济发展的影响[J]. *中国科学院院刊*, 2012, 27(2): 219-225.
- [4] MENDES F R S, BASTOS M S R, MENDES L G, et al. Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends[J]. *Food Hydrocolloid*, 2017,70:181-190.
- [5] 胡宇, 孙辉, 杨彪, 等. 聚乙烯醇/半纤维素/纤维素纳米晶复合膜的制备和性能[J]. *高分子学报*, 2016 (11): 1615-1620.
- [6] GUAN Y, QI X M, CHEN G G, et al. Facile approach to prepare drug-loading film from hemicelluloses and chitosan[J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 153: 542-548.
- [7] GUAN Y, ZHANG B, TAN X, et al. Organic-inorganic composite films based on modified hemicelluloses with clay nanoplatelets [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2014, 2(7): 1811-1818.
- [8] PENG X W, REN J L, ZHONG L X, et al. Nanocomposite films based on xylan-rich hemicelluloses and cellulose nanofibers with enhanced mechanical properties[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(9): 3321-3329.
- [9] PENG H, YANG A S, XIONG J H. Green, microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using bamboo hemicelluloses and glucose in an aqueous medium [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 91(1): 348-355.
- [10] GUAN Y, BIAN J, PENG F, et al. High strength of hemicelluloses based hydrogels by freeze/thaw technique[J]. *Carbohydr Polym*, 2014,101: 272-280.
- [11] 中国石油和化学工业协会. 塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分: 薄塑和薄片的试验条件: GB/T 1040.3-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [12] KAČURÁKOVÁ M, WELLNER N, EBRINGEROVÁ A, et al. Characterisation of xylan-type polysaccharides and associated cell wall components by FT-IR and FT-Raman spectroscopies[J]. *Food Hydrocolloid*, 1999, 13(1): 35-41.
- [13] SVAGAN A J, AZIZI SAMIR M A S, BERGLUND L A. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(8): 2556-2563.
- [14] THARANATHAN R N. Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future[J]. *Trends Food Sci Tech*, 2003, 14(3): 71-78.