

# 纳米纤维素/羟丙基甲基纤维素复合膜的制备与性能研究

刘莹<sup>1</sup>, 刘钰娇<sup>2\*</sup>, 孔晟宇<sup>1</sup>, 孟凡浩<sup>2</sup>

(1. 辽宁工程技术大学理学院, 辽宁 阜新 123000;

2. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

**摘要:**为开发纤维素基可降解膜材料,以酸解微晶纤维素的方式制备了纳米纤维素(NCC),并以其为增强相,羟丙基甲基纤维素(HPMC)为成膜基质,甘油为增塑剂,通过流延法制备了复合膜。考察了NCC质量分数对复合膜性能的影响,所得NCC的产率为37.42%,结晶度较微晶纤维素(MCC)有所提高。复合膜的形貌、结晶结构、化学键分析结果显示,NCC在基质中均匀分散,NCC与HPMC之间存在着较强的相互作用。性能测试结果表明,当NCC质量分数为8%时,复合膜的抗拉强度提高了50.61%,水蒸气透过率下降了15.27%,阻氧性能提高了36.04%;因此,NCC可有效提高HPMC膜的力学性能和阻隔性能,且对其透光率也有所改善。

**关键词:**纳米纤维素;羟丙基甲基纤维素;复合膜;力学性能;阻隔性能

中图分类号:TB484.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)01-0133-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.01.028

## Preparation and properties of nanocellulose/hydroxypropyl methyl cellulose composite membrane

LIU Ying<sup>1</sup>, LIU Yu-jiao<sup>2\*</sup>, KONG Sheng-yu<sup>1</sup>, MENG Fan-hao<sup>2</sup>

(1. College of Science, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** For the development of cellulose based biodegradable film material, nanocellulose (NCC) is prepared by acid hydrolysis of microcrystalline cellulose. A composite membrane is prepared by casting process with NCC as a reinforcing phase, hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) as film-forming material and glycerol as plasticizer. The effect of NCC content on the properties of the composite membrane is investigated. The yield of NCC is 37.42% and the crystallinity of NCC is higher than that of microcrystalline cellulose. Analysis on the morphology, crystal structure and chemical bond of the composite membrane shows that NCC disperses uniformly in the matrix, and there exists a strong interaction between NCC and HPMC. The performance tests indicate that the tensile strength of the composite membrane can increase by 50.61%, the water vapor permeability will decrease by 15.27% and oxygen resistance can increase by 36.04% when NCC content is 8%. Therefore, NCC can improve effectively the mechanical properties and barrier properties of HPMC membrane, and can also improve certainly its transmission rate.

**Key words:** nanocellulose; hydroxypropyl methyl cellulose; composite membrane; mechanical properties; barrier properties

近年来,作为可缓解能源与环境问题的绿色材料——天然高分子基可生物降解复合膜以其生产成本低、原料为非石油基物质及可生物降解性等特性,引起国内外学者的广泛关注。纤维素是地球上储量最充足的天然高分子,充分利用纤维素及其衍生物优异的力学性能、吸附性能、生物相容性等特性,对开发可降解膜材料和研制新产品具有重要意义。

纳米微晶纤维素(NCC)既保留了原纤维素的结构和性能,又具有纳米粒子的独特性质,如杨氏模量高、比表面积大、热膨胀系数低、透明度高、阻隔性能良好等,在近几十年来被广泛研究<sup>[1]</sup>。其中羟丙

基甲基纤维素(HPMC)是应用最为广泛的纤维素衍生物之一,具有成膜性、抗氧化性、广谱抗菌性和优异阻隔性等优点<sup>[2-4]</sup>。张艳萍等<sup>[5]</sup>在HPMC成膜液中加入竹叶抗氧化剂,所得的复合包装膜对DPPH自由基具有显著的抗氧化效果。汪开拓等<sup>[6]</sup>研究了核黄素复合HPMC涂膜,能有效抑制果蔬在贮藏期间的呼吸速率,降低腐烂率。然而,纯HPMC膜的力学性能和耐湿性能较差,因此,笔者以NCC增强HPMC制备可降解复合膜材料,不仅提高了HPMC的力学性能和阻隔性能,在食品工业中具有诱人的前景,而且拓宽了纤维素及其衍生物的应用

收稿日期:2018-04-24;修回日期:2018-11-16

基金项目:2017年辽宁省教育厅青年项目(理)(17-1205)

作者简介:刘莹(1970-),男,硕士,教授,研究方向为生物化学及天然高分子材料,373432601@qq.com;刘钰娇(1994-),女,硕士研究生,研究方向为天然高分子材料,通讯联系人,290997557@qq.com。

范围,满足了环保及可持续发展的需求。

## 1 材料与食品

### 1.1 材料

微晶纤维素(MCC),山东优索化工科技有限公司生产;羟丙基甲基纤维素(HPMC),山东一腾化工有限公司生产;硫酸,分析纯,质量分数为 98%,沈阳国药集团公司生产。

### 1.2 仪器及试剂

恒温水浴锅(HH-8);超声波细胞破碎仪(JY92-II N);磁力加热搅拌器(78-1);冷冻离心机(KDC-160HR);微拉伸试验机(FY-8658);数显鼓风干燥箱(GZX-9140 MBE);红外光谱仪(IRPRESTIGE-21);X-射线衍射仪(XRD-6100);扫描电子显微镜(SSX-550)。

## 2 实验方法

### 2.1 NCC 的制备

称取 5 g 微晶纤维素(MCC),加入到 50 mL 置于冷水浴的去离子水中,缓慢滴加浓硫酸,边滴加边搅拌,直至硫酸质量分数为 64%。将混合液在 45℃ 恒温水浴中辅以磁力搅拌酸解 110 min,加入 10 倍去离子水稀释以终止反应。所得溶液以 12 000 r/min 离心 10 min,弃上清,加去离子水洗涤,重复离心数次,直至上层为乳白色带蓝光的浑浊液<sup>[7]</sup>。收集上层溶液,置于透析袋(12~14 kDa)中并浸没于去离子水中,以去除多余的酸液。在功率为 600 W 下超声 30 min,获得 NCC 悬浮液,取一定比例悬浮液,通过冷冻干燥得到 NCC 粉末,计算 NCC 产率。

### 2.2 NCC/HPMC 复合膜的制备

将已知产率的 NCC 溶液超声处理 10 min,配制 5% 的 HPMC 水溶液。成膜液中固含量一定,准确量取 NCC 溶液和 HPMC 溶液,使 NCC 的质量分数为 0%、2%、4%、6%、8% 和 10%,磁力搅拌混合均匀获得成膜液。将脱泡后的成膜液流延于培养皿内,置于烘箱中 50℃ 烘干 4~6 h,得到 NCC/HPMC 复合膜。

### 2.3 表征与性能测试

#### 2.3.1 NCC 产率测试及形貌、结晶结构表征

NCC 产率的计算式为<sup>[8]</sup>:

$$Y = (m_1/m_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中: $m_1$  为 NCC 粉末的质量; $m_0$  为溶液中 MCC 的质量。

利用 X 射线衍射仪分析 NCC 的结晶结构,在铜

靶、管电压为 40 kV、管电流为 30 mA 的条件下进行测试,扫描  $2\theta$  角为 5~45°,扫描速度为 5°/min。

#### 2.3.2 复合膜的表征

复合膜的表面微观形貌以 SEM 观察;结晶结构的测试同 2.3.1;将复合膜样品裁剪成适宜尺寸的小圆片,置于 IRPRESTIGE-21 型红外光谱仪中进行检测,扫描范围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 2.3.3 复合膜的性能测试

力学性能测试<sup>[9]</sup>:将待测膜置于湿度为 55% 的环境下 1 d 后,采用 FY-8658 微拉伸试验机进行测试。室温下,设定初始夹距为 50 mm,拉伸速度为 1 mm/s,膜的抗拉强度和断裂伸长率的计算式分别为:

$$TS = F/S \quad (2)$$

$$E = (L_1 - L_0)/L_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中:TS 为抗拉强度,MPa; $F$  为膜断裂时承受的最大拉力,N; $S$  为膜拉伸前的横截面积, $\text{mm}^2$ ; $E$  为膜的断裂延伸率,%; $L_0$  为初始时两夹具间距离,mm; $L_1$  为膜断裂瞬间两夹具间距离,mm。

透湿性能测试<sup>[10]</sup>:采用拟杯子法测定膜的水蒸气透过率。将 180℃ 预处理 3 h 的无水  $\text{CaCl}_2$  放入测试杯中,用待测膜样品密封杯口后迅速称重,将测试杯置于相对湿度 100%、温度 25℃ 的环境中保持 3 d 后取出称重,膜的水蒸气透过率计算式为:

$$WVP = (\Delta m \times d)/(A \times \Delta t \times \Delta p) \quad (4)$$

式中:WVP 为水蒸气透过率, $\text{g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ; $\Delta m$  为测试前后测试杯增加的质量,g; $d$  为膜的厚度,m; $A$  为膜的面积, $\text{m}^2$ ; $\Delta p$  为膜两侧的水蒸气压差,Pa,本实验中取  $3.167 \times 10^3$  Pa; $\Delta t$  为测量时间,s。

阻氧性测定<sup>[11]</sup>:待测膜的阻氧性由所覆盖油脂的过氧化值来表示。将等质量的新鲜豆油置于三角瓶中,用待测膜样品覆盖瓶口并密封,放入 50℃ 培养箱里静置 8 d,用硫代硫酸钠滴定法测定油脂的过氧化值:

$$PV = [(V_1 - V_0) \times C \times 0.1269]/M \quad (5)$$

式中:PV 为油脂的过氧化值, $\text{g}/100 \text{g}$ ; $V_1$  为封膜后豆油消耗硫代硫酸钠的体积,mL; $V_0$  为空白参照消耗硫代硫酸钠的体积,mL; $C$  为硫代硫酸钠标准液的浓度, $\text{mol}/\text{L}$ ;0.1269 为每毫升硫代硫酸钠对应的质量,g。

透光率测定<sup>[12]</sup>:将待测膜样品固定于比色皿内,以空白比色皿作空白对照,于 500 nm 波长处测定其透光率。

以上性能测试每种膜样品测量 3 次,结果取其

平均值。

### 3 结果与分析

#### 3.1 NCC 的产率、形貌与结晶结构分析

MCC 及 NCC 的扫描电镜图如图 1 所示。

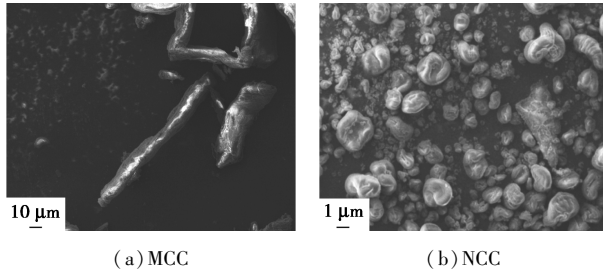


图 1 MCC 及 NCC 的扫描电镜图

从图 1 中可以看出, MCC 的形貌多为棒状结构, 长度为 50~70 μm, 直径为 10~20 μm。由于冷冻干燥后的 NCC 易发生团聚, 造成 NCC 纤维棒卷曲折叠为微球颗粒, 有些纤维素颗粒已经达到了纳米级别。

MCC 及 NCC 在水溶液中分散 1 周的图片如图 2 所示。

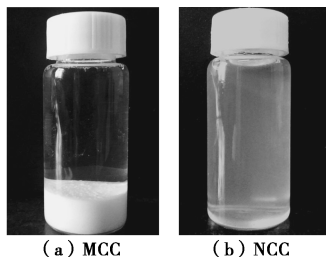


图 2 MCC 及 NCC 在水中的分散性

从图 2 中可以看出, 纳米尺度的 NCC 可在水溶液中均匀而稳定地分散, 并带有微弱的蓝光。

MCC 与 NCC 的 XRD 曲线如图 3 所示。

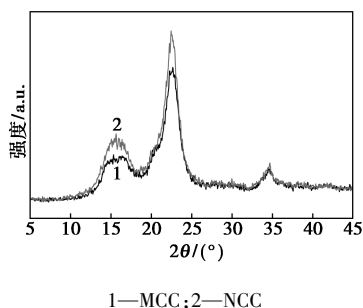


图 3 MCC 及 NCC 的 X 射线衍射图

从图 3 中可以看出, NCC 与 MCC 的衍射峰位置基本相同, 均在 16.5°、22.7° 和 34.7° 附近有特征峰, 说明酸解过程只破坏了 MCC 的无定形区和部分缺陷结晶区, 对其结晶结构并无影响<sup>[13]</sup>。通过分析得

到, MCC 和 NCC 的结晶度分别为 68.67% 和 76.27%, NCC 的结晶度高于 MCC。

#### 3.2 复合膜的 SEM 分析

不同 NCC 质量分数复合膜的扫描电镜图如图 4 所示。

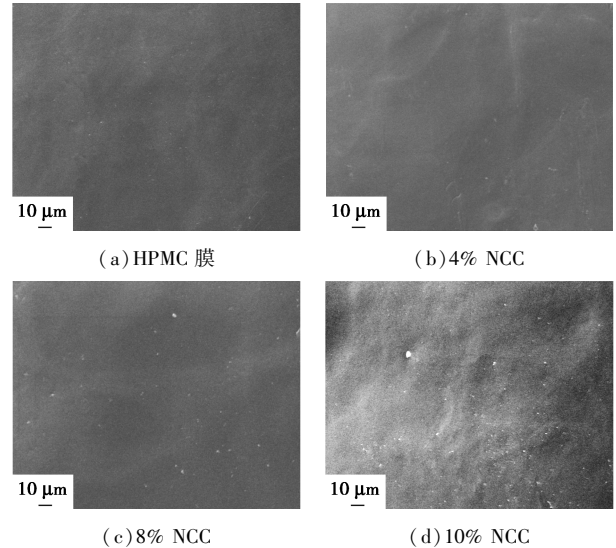


图 4 不同 NCC 质量分数复合膜的扫描电镜图

由图 4 可以看出, 纯 HPMC 膜的表面相对光滑, 白色凸起和褶皱较少, 少量凸起可能是 HPMC 堆积的结果。当加入少量 NCC 时, 复合膜表面的白色凸起有所降低, 这是由于 NCC 均匀分散于 HPMC 基质中, 二者相互络合, 界面相容性良好, 没有过量的 HPMC 堆积<sup>[14]</sup>。随着 NCC 质量分数的增加, 复合膜表面出现波浪形起伏, 这是由于 NCC 的刚性大, 且在 HPMC 基质中出现团聚现象, 导致复合膜表面形成褶皱。

#### 3.3 复合膜的 XRD 分析

HPMC 膜及不同质量分数 NCC/HPMC 复合膜的 X 射线衍射图如图 5 所示。

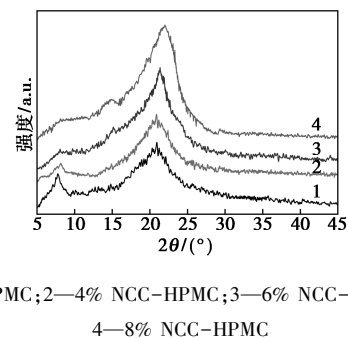


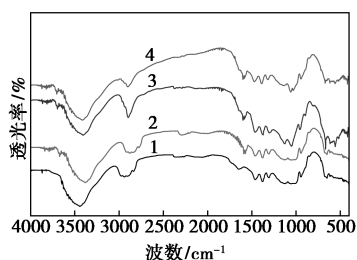
图 5 HPMC 膜及不同质量分数 NCC/HPMC 复合膜的 X 射线衍射图

由图 5 可以看出, 纯 HPMC 薄膜的特征峰  $2\theta$  分别在 7.8°、20.9° 和 32.5° 附近。随着 NCC 的加入,

HPMC 在  $7.8^\circ$ 附近的衍射峰逐渐减小至消失,  $32.5^\circ$ 处的峰消失,  $20.9^\circ$ 附近的峰强度增大, 且向大衍射角的方向移动, 当 NCC 质量分数大于 6% 时,  $15.6^\circ$ 附近出现新的衍射峰。说明复合膜中 HPMC 的晶面间距小于纯 HPMC 薄膜的晶面间距。这是由于 NCC 加入后, 其与 HPMC 发生较强的相互作用, 改变了 HPMC 的分子排列和结晶结构<sup>[15]</sup>。

### 3.4 复合膜的 FT-IR 分析

纯 HPMC 膜与不同质量分数 HPMC/NCC 共混膜的 FT-IR 图谱如图 6 所示。



1—HPMC; 2—4% NCC-HPMC; 3—6% NCC-HPMC;  
4—8% NCC-HPMC

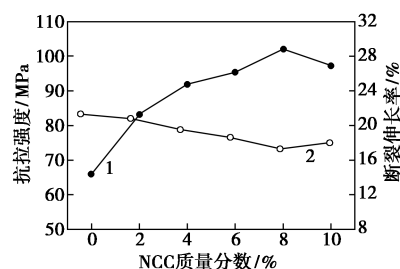
图 6 HPMC 膜及不同质量分数 NCC/HPMC 复合膜的红外光谱图

由图 6 可以看出, 纯 HPMC 在  $3415\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收带是 O—H 键的伸缩振动引起,  $2935\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH 的伸缩振动峰,  $1657\text{ cm}^{-1}$ 处为羟丙基上的羟基的骨架伸缩振动产生的吸收峰,  $1050\text{ cm}^{-1}$ 处是—C—O—的吸收峰,  $1454$ 、 $1373$ 、 $1315\text{ cm}^{-1}$ 和  $945\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于—CH<sub>3</sub> 的非对称、对称变形振动、面内和面外弯曲振动<sup>[16-18]</sup>。随着 NCC 质量分数的增加, 复合膜的图谱变化并不大, 在  $3415\text{ cm}^{-1}$ 附近的—OH 吸收峰发生了蓝移, 这是由于随着 NCC 的加入, 形成了一些 NCC 与 HPMC 之间的分子间氢键, 因此出现峰值的蓝移<sup>[19]</sup>。在  $2935\text{ cm}^{-1}$ 和  $1050\text{ cm}^{-1}$ 附近处的峰变窄, 说明 HPMC 中的—CH 和—C—O—与 NCC 发生了相互作用, 产生了氢键。氢键的形成表明体系具有一定的兼容性。

### 3.5 复合膜的力学性能分析

NCC 质量分数对复合膜力学性能的影响如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 复合膜的抗拉强度均较纯 HPMC 膜有很大提高, 随着 NCC 质量分数的增加, 复合膜的抗拉强度呈现出先升高后降低的趋势。在 NCC 质量分数为 8% 时, 复合膜最大抗拉强度为  $99.1\text{ MPa}$ , 较纯 HPMC 膜提高了  $50.61\%$ 。这是由



1—抗拉强度; 2—断裂伸长率

图 7 NCC 质量分数对复合膜力学性能的影响

于 NCC 自身具有高强度、高杨氏模量的特点, 且与 HPMC 的分子结构相似, 二者通过纤维间的相互交联形成界面相容性良好的复合膜材料, 提高了膜材料的抗拉强度。但 NCC 的质量分数过高时, 增加了材料的应力集中区域, 复合膜的抗拉强度有所下降<sup>[20]</sup>。此外, 复合膜的断裂伸长率均低于纯 HPMC 膜, 但这种下降并不显著。断裂伸长率的下降表明 NCC 与 HPMC 之间发生了相互作用, 从而限制了基体的运动。总体来说, NCC 的加入对复合膜材料的力学性能有明显的改善作用。

### 3.6 复合膜的透湿性能分析

NCC 质量分数对复合膜透湿性能的影响如图 8 所示。

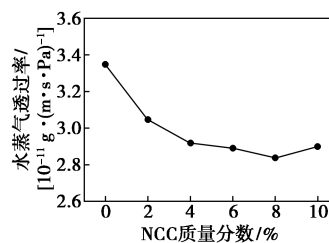


图 8 NCC 质量分数对复合膜透湿性能的影响

由图 8 可以看出, 随着 NCC 质量分数的增加, 复合膜的水蒸气透过率有明显下降的趋势, 在 NCC 质量分数为 8% 时达到最小值, 相对于纯 HPMC 膜的水蒸气透过率下降了  $15.27\%$ 。这是由于 NCC 的加入增强了复合膜的分子间作用力, 在膜内形成了网状结构, 对水蒸气分子的扩散增加了阻碍作用, 另外, NCC 的结晶度高, 亲水性较小, 降低了膜的透湿性<sup>[21]</sup>。而随着 NCC 质量分数的继续增加, 复合膜中的氢键作用增强, 从而提高了膜的亲水性, 透湿性能提高。

### 3.7 复合膜的阻氧性分析

NCC 质量分数对复合膜阻氧性能的影响如图 9 所示。

由图 9 可以看出, 含有 NCC 的复合膜所覆盖油

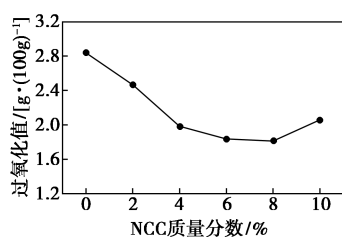


图9 NCC质量分数对复合膜阻氧性能的影响

脂的过氧化值均比纯 HPMC 膜所覆盖油脂的过氧化值显著降低。随着 NCC 质量分数的增加,过氧化值呈现先减小后增大的趋势,在 NCC 质量分数为 8% 时,油脂的过氧化值最低,比纯 HPMC 覆盖的油脂的过氧化值降低了 36.04%。这是由于 NCC 的质量分数逐渐增多,NCC 与 HPMC 之间形成了较致密的增强网络,阻碍了气体穿过其空隙。但当 NCC 的质量分数超过 8% 时,过多的 NCC 改变了有序分子结构,使 NCC 与 HPMC 的分子间作用力减小,从而降低了对氧气的阻隔能力。

### 3.8 复合膜的透光性能分析

NCC 质量分数对复合膜透光性能的影响如图 10 所示。

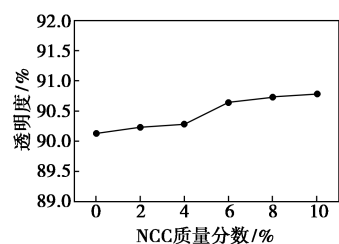


图10 NCC质量分数对复合膜透光性能的影响

由图 10 可以看出,复合膜材料的透明度较低,低质量分数 NCC 的加入,可稍提高复合膜的透光度,但对其改善作用不明显。

## 4 结论

将 NCC 作为增强相通过共混流延的方式制备 NCC/HPMC 复合膜,结果表明,NCC 在基质中分散良好,二者之间存在较强的相互作用。复合膜的抗拉强度从 65.9 MPa 提高到了 102.1 MPa,当 NCC 质量分数为 8% 时,复合膜的阻水性能和阻氧性能有显著提高。说明 NCC 赋予该天然高分子膜优异的力学性能和阻隔性能,在食品包装行业具有广阔的应用前景。

### 参考文献

[1] Liu Dagang, Chen Xiaoyu, Yue Yiying, *et al.* Structure and rheology

of nanocrystalline cellulose [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84, 316–322.

- [2] Cristina Bilbao-Sainz, Robert Ojavena-Bustillos, Delilah F Wood, *et al.* Composite edible films based on hydroxypropyl methylcellulose reinforced with microcrystalline cellulose nanoparticles [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(6): 3753–3760.
- [3] 吴俊红,王家俊,厉依俏,等.壳聚糖/羟丙基甲基纤维素包装薄膜的结构与性能[J].浙江理工大学学报,2010,(1):64–68.
- [4] Sánchez-González L, González-Martínez C, Chiralt A, *et al.* Physical and antimicrobial properties of chitosan-tea tree essential oil composite films [J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 9(8): 443–452.
- [5] 张艳平,王家俊,余丽萍,等.天然抗氧化羟丙基甲基纤维素水溶性包装薄膜[J].包装学报,2017,9(3):50–57.
- [6] 汪开拓,廖云霞,阚建全,等.核黄素复合羟丙基甲基纤维素涂膜处理对采后杨梅果实冷藏品质及抗氧化活性的影响[J].2015,36(6):331–336.
- [7] 李金玲,周刘佳,叶代勇.硫酸铜助催化制备纳米纤维素晶须[J].精细化工,2009,26(9):844–849.
- [8] 母军,汤立秋,张瑞涵.纳米纤维素制备及壳聚糖/NCC 复合膜的性能研究[J].化工新型材料,2015,43(2):82–85.
- [9] 资名扬,邱礼平,胡碧君,等.甘油与甲基纤维素对高直链玉米淀粉-壳聚糖复合膜性能的影响[J].食品科学,2010,31(17):81–85.
- [10] 曾超珍,刘志祥,吴国辉,等.超声波提取甘草黄酮及其抑菌活性研究[J].时珍国医国药,2007,18(10):2343–2345.
- [11] 刘莹,王朋丽,胡美娜,等.硬脂酸对可食性膜材料性能的影响研究[J].化工新型材料,2017,45(10):241–243.
- [12] 贾祥祥.储存条件对玉米醇溶蛋白膜性能影响的研究[D].郑州:河南工业大学,2012.
- [13] 赵群.纳米微晶纤维素的制备、改性及其增强复合材料性能的研究[D].上海:东华大学,2013.
- [14] Muhammad Mujtaba, Asier M Salaberria, Maria A Andres, *et al.* Utilization of flax (*Linum usitatissimum*) cellulose nanocrystals as reinforcing material for chitosan films [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 6(17):1–26.
- [15] 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,2008,2(4):405–409.
- [16] 侯敏娜,马闯,王吉德,等.温敏型羟丙基甲基纤维素/壳聚糖多孔复合膜的制备及表征[J].高分子材料科学与工程,2013,29(11):109–113.
- [17] Quiroz Daniel Fernández, Álvaro González Gómez, Mendoza Jaime Lizardi, *et al.* Effect of the molecular architecture on the thermosensitive properties of chitosan-g-poly(*N*-vinylcaprolactam) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134:92–101.
- [18] Ding Cuicui, Zhang Min, Li Guoying. Preparation and characterization of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) blend film [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 119:194–201.
- [19] 张良.羟丙基甲基纤维素/羟丙基淀粉共混体系的微观结构与性能的关系研究[D].广州:华南理工大学,2015.
- [20] Li Qian, Zhou Jinping, Zhang Lina. Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers [J]. *Wiley InterScience*, 2009, 47:1069–1077.
- [21] Avik Khan, Ruhul A Khan, Stephane Salmieri, *et al.* Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 7(37):1601–1608. ■