

单宁酸-戊二醛-壳聚糖薄膜的 制备及表征

徐 然,左华江,唐春怡*,姚剑松,宋文彦

(广西科技大学生物与化学工程学院,广西 柳州 545006)

摘要:研究了引入戊二醛对单宁酸-壳聚糖薄膜性能的影响。利用傅里叶变换红外光谱仪分析共混物分子结构间的相互作用,利用热重分析仪考察薄膜的热稳定性,并研究了戊二醛的加入对薄膜溶失率、溶胀性和力学性能的影响。结果表明,戊二醛的加入增加了单宁酸与壳聚糖之间的交联作用,改善了薄膜的热稳定性,增加了薄膜的交联程度,并减小了薄膜的溶失率和溶胀率。

关键词:单宁酸;壳聚糖;戊二醛;薄膜;高分子材料

中图分类号:TB324

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)10-0181-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.037

Preparation and characterization of tannic acid-glutaraldehyde-chitosan film

XU Ran, ZUO Hua-jiang, TANG Chun-yi*, YAO Jian-song, SONG Wen-yan

(College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract: The effect of the addition of glutaraldehyde on the performance of tannic acid-chitosan film is studied. The interaction between the molecular structures of the blended substances is analyzed by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Thermal stability of the film is investigated by thermogravimetry. Influences of the addition of glutaraldehyde on the dissolution rate, swelling performance and mechanical properties of the film are studied. The results show that glutaraldehyde added increases the crosslinking effect between tannic acid and chitosan, improves the thermal stability of the film, increases the crosslinking degree, and reduces the dissolution rate and swelling rate.

Key words: tannic acid; chitosan; glutaraldehyde; film; polymer materials

壳聚糖(chitosan, CS)又称脱乙酰甲壳素^[1],具有生物官能性、相容性、安全性、成膜性等优良性能,广泛应用于化工^[2]、金属提取及回收^[3]、生化和生物医学工程^[4-7]、水处理^[8-10]等领域。单一组分的CS膜由于在水中的自我降解和成膜后膜的机械强度差等一系列的原因限制其应用^[11]。单宁酸(tannic acid, TA)含有丰富的酚羟基,可以通过氢键、疏水键或共价键与高分子化合物接枝、共聚或共混。如TA可以利用大量的酚羟基通过氢键作用修饰聚合物表面^[12-13],但其本身自己不能成膜^[14]。戊二醛(glutaraldehyde, GA)含有醛基,CS单元上有氨基,醛基可以与氨基反应产生交联^[15]。

笔者探讨了TA-GA-CS成膜机理。考察了GA浓度、反应温度、TA浓度对CS膜水中溶胀度、溶失率的影响。成膜后,通过傅里叶红外分析光谱、紫外分析光谱、电子扫描显微镜、热重、万能试验机等测

试薄膜的结构和力学性能,最后得到一种力学性能稳定、溶失率和溶胀率低的薄膜。

1 实验部分

1.1 主要试剂

壳聚糖(CS,分子质量为100万,90%脱乙酰度),深圳市中发源生物科技有限公司生产;单宁酸(TA)、戊二醛(GA,50%),阿拉丁试剂有限公司(上海)生产;冰乙酸(HAc,≥99.5),四川西陇科学有限公司生产。

1.2 溶液-凝胶法制备TA/CS薄膜

首先配置CS溶液,将CS溶于HAc溶液中,加热搅拌至CS完全溶解。静置冷却降至室温,加入TA粉末,滴加交联剂GA溶液,加热升温反应3h。倒入模具,放入烘箱并于40℃烘48h,脱膜,制得TA/CS薄膜。反应如表1所示。

收稿日期:2020-11-03;修回日期:2021-08-09

基金项目:广西高校糖资源加工重点实验室开放课题(2016TZYKF07,2016TZYKF08);柳州市科学研究与技术开发计划课题(2017BA30203);广西自治区级“大学生创新创业训练计划”项目(202010594213)

作者简介:徐然(1991-),男,硕士研究生,研究方向为污水处理高分子复合材料,jungle070858@126.com;唐春怡(1982-),女,博士,副教授,研究方向为高分子功能材料、高分子复合材料、高分子光化学与辐照聚合,通讯联系人,tanghunyi@gxust.edu.cn。

表 1 制备 CS 类薄膜反应表

CS	$m(\text{CS}):m(\text{TA})$	反应温度/°C	$m(\text{CS}):m(\text{GA})$
15	10:0	40	15:1
15	10:1	50	15:2
15	10:2	60	15:3
15	10:3	70	15:4
15	10:4	80	15:5

1.3 测试与表征

1.3.1 溶失率

取适量制得的薄膜,于 40°C 干燥 12 h,将干燥后的样品置于干燥皿冷却 1 h,用电子分析天平称重记为 G_1 。用约 50 mL 去离子水浸泡材料,使其完全浸没其中(材料不可以漂浮或沾附有气泡),之后 30°C 水浴加热 3 h,取出材料后于 40°C 干燥 8 h,再取出材料,待温度稳定后称量质量为 G_2 ,溶失率计算式为:

$$\text{溶失率} = [(G_1 - G_2)/G_1] \times 100\%$$

1.3.2 溶胀率

取适量 40°C 处理后的薄膜,用电子分析天平称重记为 W_1 ,用约 50 mL 去离子水浸泡材料,使其完全浸没其中(材料不可以漂浮或沾附有气泡)。室温下浸泡 24 h,取出材料用吸水纸吸干材料表面的水分,称重记为 W_2 ,溶胀率计算式为:

$$\text{溶胀率} = [(W_2 - W_1)/W_1] \times 100\%$$

1.3.3 红外分析

利用苏州众艾机械有限公司生产的 PerkinEler 傅里叶红外光谱仪进行 FT-IR 表征,测试前将样品剪成粉末状,测试范围 500~4 000 cm^{-1} 。

1.3.4 微观形貌观察

将 TA/CS 膜用导电胶粘贴于样品台上,经 40 s 喷金处理后,室温下采用复纳科学仪器(上海)有限公司生产 Phenom ProX 扫描电镜进行形态观察。

1.3.5 TG 测试

利用德国耐驰仪器制造有限公司生产的 TG 209 F3 型热重分析仪进行 TG 测试,测试温度范围 40~800°C。

1.3.6 力学测试

参照标准 GB/T 1040—2006,利用 E43.104 型电子万能试验机测试薄膜拉伸强度和弹性模量,样品尺寸为宽 1 cm、长 5 cm 的长条,每个样品重复测 5 次。

2 结果与讨论

2.1 薄膜溶胀率和溶失率分析

固定 CS 与 GA 的质量比为 15:1、反应温度为

40°C,改变 TA 的量制膜,分析其溶胀率和溶失率,结果如表 2 所示。

表 2 不同 CS 与 TA 的质量比制得 TA/CS 膜的溶胀度和溶失率

$m(\text{CS}):m(\text{TA})$	溶胀度/%	溶失率/%
10:0	2261.30	28.20
10:1	361.27	10.32
10:2	308.51	2.66
10:3	284.65	4.02
10:4	203.75	5.59

由表 2 可知,未加 TA 时,CS 膜的溶胀度极高,溶失率也高达 28.2%。共混膜的溶失率先随 TA 的增加而下降,后随 TA 的增加而略有上升,溶失率呈现下降趋势,说明 TA 的增加提高了 CS 的交联程度,在 $m(\text{CS}):m(\text{TA})$ 为 10:2 时,溶失率最低。共混膜的溶胀率随着 TA 用量的增加而下降,说明 TA 的增加提高了 CS 的交联程度。在 $m(\text{CS}):m(\text{TA})$ 为 10:4 时,溶胀率最低。

固定 $m(\text{CS}):m(\text{TA})=10:4$ 、 $m(\text{CS}):m(\text{GA})=15:1$,改变反应温度制膜,分析其溶胀率和溶失率,结果如表 3 所示。

表 3 不同温度制得 TA/CS 膜的溶胀度和溶失率

温度/°C	溶胀度/%	溶失率/%
40	203.75	5.59
50	187.94	6.20
60	279.08	7.85
70	293.57	14.65
80	404.79	18.23

由表 3 可知,随着温度的增加,共混膜的溶失率呈现上升趋势,说明温度的增加降低了 CS 与 TA 的交联程度,且温度越高,制得的共混膜溶失率越大。共混膜的溶胀度随着温度的增加,溶胀率呈现上升趋势,说明温度的增加降低了 CS 与 TA 的交联程度,且温度越高,制得的共混膜溶胀率越大。

固定 $m(\text{CS}):m(\text{TA})=10:4$ 、反应温度为 40°C,改变 GA 的用量制膜,分析其溶胀率和溶失率,结果如表 4 所示。

表 4 不同 CS 与 GA 的质量比制得 TA/CS 膜的溶胀度和溶失率

$m(\text{CS}):m(\text{GA})$	溶胀度/%	溶失率/%
15:0	972.05	24.75
15:1	204.95	8.81
15:2	134.06	5.88

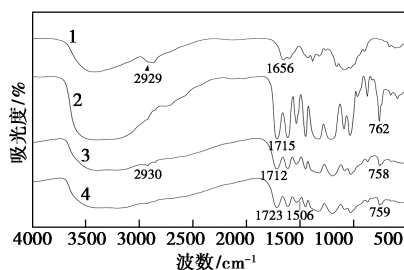
续表

$m(\text{CS}):m(\text{GA})$	溶胀度/%	溶失率/%
15:3	92.94	6.07
15:4	101.05	6.49
15:5	84.54	4.79

由表4可知,随着GA用量的增加,共混膜的溶胀度呈下降趋势,说明GA的增加提高了CS的交联程度,且GA越多,交联程度越好。共混膜的溶失率随着GA浓度的增加小幅下降后逐渐变大最后又减少,整体呈下降趋势,说明GA的增加,提高了共混膜交联程度,减少了溶失率。然而随着GA用量的增加,交联作用太强,在高浓度下会直接凝结成为胶状物。

2.2 红外光谱分析

CS、TA、CS/TA以及TA/GA/CS的红外光谱如图1所示。由图1中谱线1可以看出,2929 cm^{-1} 和2932 cm^{-1} 是CS的C—H键,1551 cm^{-1} 处是N—H的面内弯曲振动峰。由图1中谱线2可以看出,874 cm^{-1} 和762 cm^{-1} 处是苯环上取代基的特征峰,1715 cm^{-1} 是苯环上—C=O特征峰。对比CS、TA和TA/CS,2930出现C—H键的吸收峰,759 cm^{-1} 处出现苯环C—H键的特征峰,1712 cm^{-1} 处醛基特征峰红移。证明CS和TA成功反应。对TA/CS和TA/GA/CS,在1723 cm^{-1} 处出现了醛基的蓝移特征峰,主要是因为氢键的影响,也表明GA和TA/CS成功反应^[16-20]。



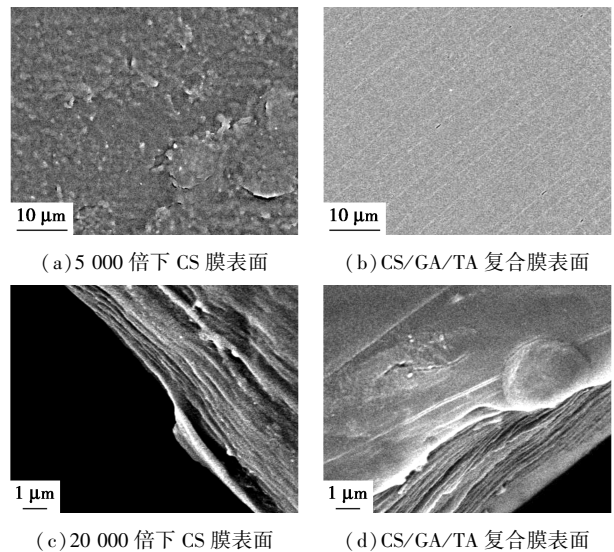
1—CS;2—TA;3—TA/CS;4—TA/GA/CS

图1 CS、TA、TA/CS、TA/GA/CS 红外谱图

2.3 复合膜微观形貌分析

CS与TA/CS的SEM图如图2所示。由图2可以看出, $m(\text{CS}):m(\text{GA}):m(\text{TA})=15:1:6$ 的条件下共混,40℃干燥成膜后的膜表面相较于CS膜更为光滑,且未观察到明显的分相现象,证明制备的TA/GA/CS膜中TA、GA与CS共混均匀,组分之间交联良好。同时,由图2(c)和图2(d)中可以看出,CS与TA/GA/CS膜的横截面有明显的层状结构,证明

膜结构是由层层自组装形成的,且加了TA和GA之后层厚度减小,这是由于交联程度增大产生的。

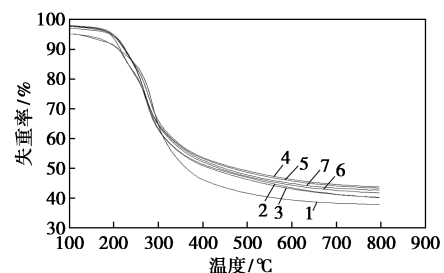


(a)5 000 倍下 CS 膜表面 (b)CS/GA/TA 复合膜表面
(c)20 000 倍下 CS 膜表面 (d)CS/GA/TA 复合膜表面

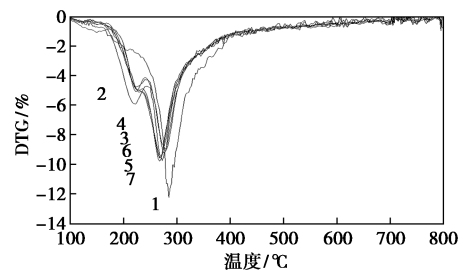
图2 CS与TA/CS的SEM图

2.4 复合膜的热失重分析

CS和TA/CS以及TA/GA/CS的TG-DTG曲线如图3所示。



(a)TG曲线



(b)DTG曲线

1—CS;2—CS:TA;3—15:1;4—14:2;5—15:3;
6—15:4;7—15:5

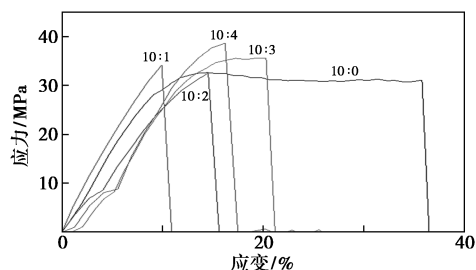
图3 CS和TA/CS以及TA/GA/CS的TG-DTG曲线

由图3可知,对于CS,TG曲线分为3个阶段:第1阶段为40~220℃,这部分是由于CS膜中水分的损失,质量损失大约10%~15%;第2部分是220~400℃,其表现为质量损失的急剧增加,对应于CS的热分解;第3阶段是400~800℃,该阶段的质

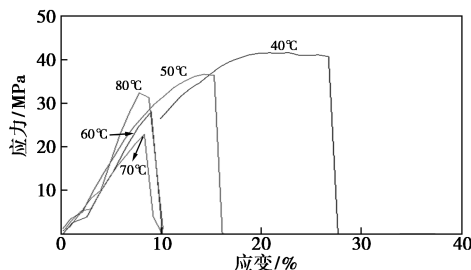
量损失明显放缓,说明 CS 的热分解逐渐结束,最终剩余 37%左右。对于 TA/GA/CS 膜,TG 曲线分为 4 个阶段:第 1 部分为 40~180℃,这部分由水分损失产生,质量损失约 10%;第 2 阶段为 180~240℃,表现为质量较明显减少,这是由于 TA 的分解产生,质量损失约 15%;第 3 阶段为 240~400℃,表现为质量的急剧减少,这是由于 CS 的分解产生,至该阶段结束 TA/GA/CS 混合膜剩余约 50%;第 4 阶段为 400~800℃,其质量损失明显放缓,该阶段结束剩余约 43%。由于 CS 中碳的比例比 TA 和 GA 中碳所占比例小,分解结束后,TA/GA/CS 混合膜所产生的残留物比 CS 膜分解所产生的剩余物多。对于 CS/TA 膜,热分解曲线分 4 个阶段:第 1 阶段为 40~180℃;第二阶段为 180~260℃;第 3 阶段为 260~400℃;第 4 阶段为 400~800℃。TA/GA/CS 膜的剩余物比 TA/CS 膜的剩余物多。

2.5 复合膜力学性能分析

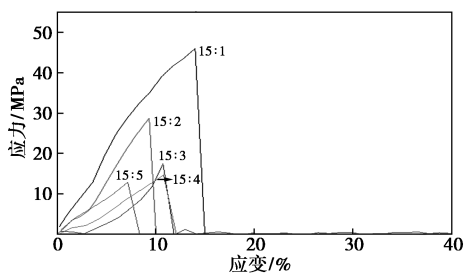
TA 用量、反应温度、GA 的用量对拉伸性能的影响如图 4 所示,对平均拉伸强度和杨氏模量的影响分别如表 5、表 6、表 7 所示。



(a) TA 用量的影响



(b) 反应温度的影响



(c) GA 用量的影响

图 4 TA 用量、反应温度、GA 的用量对拉伸性能的影响

表 5 不同 TA 用量的平均拉伸强度和杨氏模量

$m(\text{CS}) : m(\text{TA})$	平均拉伸强度/MPa	杨氏模量/($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)
10:0	28.02	621.66
10:1	28.42	629.64
10:2	28.92	617.82
10:3	30.94	709.27
10:4	34.25	894.76

表 6 不同反应温度的平均拉伸强度和杨氏模量

温度/℃	平均拉伸强度/MPa	杨氏模量/($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)
40	34.25	894.76
50	32.49	755.71
60	26.38	794.71
70	24.29	795.56
80	32.69	1108.94

表 7 不同 GA 用量的平均拉伸强度和杨氏模量

$m(\text{CS}) : m(\text{GA})$	平均拉伸强度/MPa	杨氏模量/($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)
15:1	53.79	1337.9760
15:2	31.22	1047.6330
15:3	24.23	677.2795
15:4	20.93	534.1050
15:5	10.52	297.4290

由图 4(a) 和表 5 可知,未加入 TA 时,CS 膜具有良好的断裂强度;加入 TA 并与 GA 交联后,断裂强度增加,但是断裂伸长率变化不大。对比 SEM 中 CS 与 TA/CS 的断面图可知,交联度增加,薄膜单层厚度减少,同厚度的条件下增加了材料的断裂强度。

由图 4(b) 和表 6 可知,随着温度的升高(40~70℃),TA/CS 膜的断裂强度降低,当温度达到 80℃ 时,断裂强度回升。

由图 4(c) 和表 7 可知,随着 GA 用量的增加,TA/CS 膜的断裂伸长率逐渐减小。当 $m(\text{CS}) : m(\text{GA})$ 的质量比从 15:1 到 15:3 时,复合膜的断裂强度降低,当质量比从 15:3 到 15:5 时,断裂强度增加。这是由于当 GA 的质量低时,其在 CS 和 TA 的体系中分散良好,一方面由于粒子具有较好的刚性和尺寸稳定性,同时粒子可以较好地相容于基体中,在材料受到外力的情况下起到了应力传递的作用,从而提高了复合薄膜的力学性能。随着 GA 质量的增加,其与 CS 和 TA 的相容性开始变差,团聚作用使得界面相性能不连续,难以传导和分散应力,继而使得材料局部应力集中而发生断裂,使材料力学性

能下降。综合以上分析,当 $m(\text{CS}):m(\text{TA})=10:4$ 、 $m(\text{CS}):m(\text{GA})=15:5$ 、反应温度为 40°C 时,复合材料的综合性能最佳。

3 结论

采用溶液-凝胶法制备的 TA/CS 薄膜相比纯 CS 膜具有类似的热分解能力和较高的力学性能。相比纯 CS 膜,TA/CS 膜具有更加光滑的表面以及较为优良的机械性能。当 $m(\text{CS}):m(\text{TA})=10:4$ 、 $m(\text{CS}):m(\text{GA})=15:1$ 、反应温度为 40°C 时,力学性能综合情况最好。通过 TA 和 GA 改性 CS,有效地降低了薄膜的溶胀度和溶失率,对提高 CS 在水处理方面的应用具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] Lou T, Yan X, Wang X. Chitosan coated polyacrylonitrile nanofibrous mat for dye adsorption[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 135: 919-925.
- [2] Mohammad K, Ehsan S, Vahid V. Nanofiltration of dye solution using chitosan/poly(vinyl alcohol)/ZIF-8 thin film composite adsorptive membranes with PVDF membrane beneath as support[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116693.
- [3] Elwakeel K Z, Al-Bogami A S, Guibal E. 2-Mercaptobenzimidazole derivative of chitosan for silver sorption-Contribution of magnetite incorporation and sonication effects on enhanced metal recovery[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 403: 126265.
- [4] Pereira A R, Fiamingo A, Pedro R, et al. Enhanced chitosan effects on cell membrane models made with lipid raft monolayers[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2020, 193: 111017.
- [5] Govindasamy K, Dahlan N A, Janarthanan P, et al. Electrospun chitosan/polyethylene-oxide (PEO)/halloysites (HAL) membranes for bone regeneration applications[J]. Applied Clay Science, 2020, 190: 105601.
- [6] Jaisankar E, Pavithra M E, Krishna S, et al. Dual property of chitosan blended copolymer membranes: Antidiabetic drug release profile and antimicrobial assay[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 145: 42-52.

- [7] 石甜甜,孙家娣,朱叶,等.壳聚糖单宁酸复合胶体粒子的制备及功能涂层研究[J].功能材料,2017,48(5):5042-5047.
- [8] 肖玲,贲伟伟.壳聚糖固化单宁微球的制备及其吸附性能[J].精细化工,2006,(8):733-737.
- [9] 周友全,唐婷范,程昊,等.壳聚糖对蔗糖溶液中单宁酸的吸附性能研究[J].食品工业科技,2020,41(3):12-15+21.
- [10] 杨振彦.改性壳聚糖膜的制备及其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 Cu^{2+} 的吸附性能研究[D].太原:中北大学,2019.
- [11] Yan W, Shi M, Dong C, et al. Applications of tannic acid in membrane technologies: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 284: 102267.
- [12] Etter, Margaret C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds[J]. Accounts of Chemical Research, 1990, 23(30): 120-126.
- [13] Wang J, Zheng C, Ding S, et al. Behaviors and mechanisms of tannic acid adsorption on an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent[J]. Desalination, 2011, 273(2-3): 285-291.
- [14] Kaczmarek B, Owczarek A, Nadolna K, et al. The film-forming properties of chitosan with tannic acid addition[J]. Materials Letters, 2019, 245(15): 22-24.
- [15] 喻弘,李傲,喻鹏.戊二醛交联壳聚糖膜的制备[J].食品工业,2019,40(4):101-105.
- [16] Yang K, Zhu L, Zhao Y, et al. A novel method for removing heavy metals from composting system: The combination of functional bacteria and adsorbent materials[J]. Bioresource Technology, 2019, 293: 122095.
- [17] Feng G R, Ma J C, Zhang X P, et al. Magnetic natural composite Fe_3O_4 -chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 538: 132-141.
- [18] Chen A H, Chen S M. Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2-3): 1111-1121.
- [19] Wu Q Y, Ma L L, Long J X, et al. Depolymerization of organosolv lignin over silica-alumina catalysts[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2016, 29(4): 474-480.
- [20] Xu G, Chen S, Yan X, et al. Synthesis and hydrophilic performance of poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol) block copolymers[J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2016, 7(3): 299-305. ■

(上接第 180 页)

- [5] Jeirani Z, Mohamedjan B, Sialli B, et al. Pre-prepared microemulsion flooding in enhanced oil recovery: A review[J]. Liquid Fuels Technology, 2014, 32(2): 180-193.
- [6] 计秉玉.国内外油田提高采收率技术进展与展望[J].石油与天然气地质,2012,33(1):111-117.
- [7] 陈大钧,郭东旭,邓英江,等.液态双酚 F 型环氧树脂在堵水中的作用探讨[J].精细石油化工进展,2011,12(1):5-8.
- [8] 邓英江,陈大钧,李文涛,等.高温高盐油藏环氧树脂/酚醛树脂复合堵水调剖剂的性能研究[J].精细石油化工进展,2010,11(10):19-22.
- [9] 刘江波,白小佩,王效明,等.注水井带压作业环氧树脂堵剂研

究[J].油田化学,2014,31(3):353-356.

- [10] 刘音,常青,谭锐,等.水平井控水用液体胶塞的室内合成研究[J].石油化工应用,2015,(8):97-100.
- [11] 赵修太,李宏,王春彦.环氧树脂水乳液固砂性能研究[J].特种油气藏,2012,19(4):111-113.
- [12] 黎涛,张宗谭,周筱宁.水乳环氧树脂对水硬性凝胶工作液性能的影响[J].西安石油大学学报(自然科学版),2019,34(1):112-118.
- [13] 陈俊芳,李素芳,从洪云,等.水性环氧乳液的研制及性能研究[J].涂料工业,2011,41(8):46-49.
- [14] 董满江,毛小建,张兆泉,等.水溶性环氧树脂体系的氧化锆凝胶浇注成型(英文)[J].硅酸盐学报,2008,36(7):1000-1003. ■