

# 聚乙烯醇-壳聚糖/有机累托石复合膜制备与性能

杨连利\*, 张卫红, 孟小华

(咸阳师范学院 化学与化工学院, 陕西 咸阳 712000)

**摘要:**采用溶液共混法制备聚乙烯醇(PVA)-壳聚糖(CS)/有机化累托石(OREC)系列复合膜,以X-射线衍射、扫描电镜、透射电镜表征了复合膜的形貌结构,研究了复合膜的热性能、溶胀性能及对牛血清蛋白的吸附-缓释性能。实验结果表明,在OREC质量分数为2%,PVA质量分数为10%时,复合膜具有良好的插层结构,且热稳定性最好,吸水率及对牛血清蛋白吸附率最大,缓释性能最好。与纯CS膜相比,此复合膜40%失重率时对应的热分解温度提高133℃,溶胀率提高16.1 g/g,对牛血清蛋白的吸附率提高16.5 mg/g。

**关键词:**聚乙烯醇;壳聚糖;有机化累托石;插层;复合膜;性能

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)08-0088-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.021

## Preparation and properties of polyvinyl alcohol-chitosan/organic rectorite composite film

YANG Lian-li\*, ZHANG Wei-hong, MENG Xiao-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

**Abstract:** A series of polyvinyl alcohol (PVA)-chitosan (CS)/organic rectorite (OREC) nanofilms are prepared by water solution processing method. The structure and morphology of composite films are analyzed by XRD, SEM and TEM. The thermal property, swelling behavior and adsorption-release of bovine serum albumin of the nanofilms are also studied. The results show that the introduction of 2% OREC and 10% PVA has the most significant positive effect on the intercalation, thermal property, swelling behavior and adsorption-release properties of the composite films. The thermogravimetric temperature of 40% mass loss of the composite sample is 133 °C, which is higher than that of pure CS. The water adsorption and the adsorption of bovine serum albumin are 16.1 g/g and 16.5 mg/g, respectively, which are also higher than those of pure CS.

**Key words:** PVA; CS; OREC; intercalation; composite film; properties

天然高分子以其资源丰富、可再生、无毒、生物相容性好及可降解而得到广泛应用。但天然高分子单独使用时,力学性能不好,热性能较差,抗紫外辐射能力差等,故常使用其改性产品。其中天然高分子与黏土共混制备复合材料成为21世纪高分子领域的研究热点<sup>[1-5]</sup>。Katherine Dean等<sup>[3]</sup>制备了淀粉/黏土纳米复合膜并用他们代替合成塑料应用于食品包装。Pham Hoai Nam等<sup>[4]</sup>制备了聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料,可作为药物缓释剂。壳聚糖易成膜,无毒,价廉,具有生物活性、生物相容性、生物可降解性,尤其是具有良好的吸附和螯合能力,已在医学、化妆品、水处理等方面得到了广泛应用。为扩大其应用,许多学者尝试优化其性能,如交联、共混及形成壳聚糖基复合物<sup>[1-2,6-7]</sup>。

累托石是近年来研究较多的一种层状铝硅酸盐黏土矿物,既有蒙脱土的阳离子交换性、分散性、膨胀性、悬浮性和胶体性能,又有云母的耐高温及抗紫外性能,目前,已应用于吸附剂、催化材料、胶体涂

料、高温润滑脂及医药保健材料等领域<sup>[6,8-9]</sup>。但累托石在可生物降解复合材料方面的研究报道很少。

笔者前期利用溶液法共混壳聚糖与经过实验室煅烧-钠化-有机化处理的累托石制备出纳米插层复合膜,结果发现,该复合膜的力学性能、热性能、溶胀性及对药物的吸附-缓释等性能均优于壳聚糖单膜,但同时发现,复合膜插层效果不太理想,存在累托石团聚现象,且膜性能改善幅度不大。PVA是唯一可被细菌作为碳源和能源利用的乙烯基聚合物,属于一种生物可降解高分子材料,在食品、药品包装方面具有独特优势<sup>[7,10]</sup>。考虑到聚乙烯醇分子链上的—OH基团和累托石片层上的—SiO—基团之间以及与壳聚糖的羟基、氨基间均能以氢键结合,可强化复合材料插层效果,进一步改善复合膜的各项性能,笔者在选定OREC用量为壳聚糖2%的基础上加入聚乙烯醇制备出PVA-CS/OREC2系列复合膜。探讨了该复合膜的微观结构,测试了其热性能、溶胀性能及对牛血清蛋白的吸附-缓释性能。该复

合膜可代替合成塑料用作食品、药品的内包装膜、医用膜、生物酶及药物的载体等。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

壳聚糖,化学纯,天津克密欧化工有限公司生产;聚乙烯醇,抚顺石油天然气公司生产;累托石(REC),湖北钟祥累托石矿产有限公司生产,经煅烧及焦磷酸钠钠化处理得到钠化累托石( $\text{Na}^+$ REC)<sup>[8]</sup>,再经十六烷基三甲基溴化铵处理得有机化累托石(OREC)<sup>[9]</sup>;牛血清蛋白,CP,江苏普源化工有限公司生产;其他助剂为化学纯。

### 1.2 复合膜的制备

取壳聚糖质量分数为2%的有机化累托石,分散于乙醇水溶液中,形成质量分数为3%的悬浮液,高速搅拌5 min,滴加壳聚糖质量分数为10%的甘油,超声分散10 min。取一定量PVA配成水溶液,加入累托石悬浮液中,边搅拌边升温至90℃,保温并强力搅拌0.5 h,加入质量分数为3%的壳聚糖醋酸溶液强力搅拌3 h,形成均一透明液体。在玻璃板上流延成膜,60℃干燥。根据复合膜中PVA用量为壳聚糖质量的0%、5%、10%、20%将膜分别标记为CS/OREC2、PVA5-CS/OREC2、PVA10-CS/OREC2、PVA20-CS/OREC2。

### 1.3 结构表征及性能测试

复合膜中黏土的层间距采用日本理学DPmax 23C型X-射线衍射仪测试;透射电镜(TEM)分析采用H800(日本东京日立公司生产)的透射电镜仪;电镜扫描分析采用美国KYKY1000B扫描电镜仪;热失重采用德国耐磁SDT 2960 DTA-TGA仪器。

复合膜交联处理:干膜沉浸在1%三聚磷酸钠溶液中交联15 min,然后膜用蒸馏水冲洗干净,60℃干燥。

复合膜溶胀性的测定:取一定质量的干膜放入200 mL蒸馏水中,每隔一定时间取出膜,用纸轻轻擦干,称重。计算出吸水率(即溶胀率):

$$WA = (W_s - W_i) / W_i \quad (1)$$

式中:WA为吸水率,g/g; $W_s$ 为溶胀后膜质量,g; $W_i$ 为干膜质量,g。

吸附-缓释性能测试:称取一定量复合膜,在室温下于100 mL的200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 牛血清蛋白溶液中吸附,吸附平衡后取上清液,测定280 nm处吸光度A值,根据标准曲线计算出平衡质量浓度,计算吸附量:

$$Q = [(\rho_0 - \rho_e)V] / m \quad (2)$$

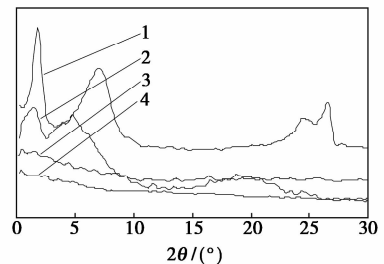
式中:Q为吸附量,mg/g; $\rho_0$ 为初始质量浓度,mg/L; $\rho_e$ 为达到吸附平衡时的质量浓度,mg/L;V为溶液体积,L;m为膜的质量,g。

将吸附平衡后的干膜放入100 mL二次蒸馏水中。每隔一定时间测定释放液280 nm处的A值,保持体积恒定在100 mL。根据释放体系中牛血清蛋白浓度的变化,计算不同时间牛血清蛋白的释放量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合膜的结构表征

OREC、CS/OREC2、PVA10-CS/OREC2及PVA20-CS/OREC2复合膜的XRD曲线如图1所示。从图1中可以看出,OREC存在很强的(001)面衍射峰,其层间距为2.74 nm;CS/OREC2复合膜有明显的d001特征峰,峰左移,峰强度大大减弱,层间距为3.677 4 nm,属于插层型材料;而PVA10-SA/ $\text{Na}^+$ REC2及PVA20-SA/ $\text{Na}^+$ REC2复合膜的d001峰非常弱,峰进一步左移,由Bragg方程得其层间距分别达4.05、4.20 nm,表明该三元体系复合材料插层效果增强。其原因在于当PVA溶液进入累托石悬浮液后,由于PVA分子链上的—OH基团和累托石片层上的—SiO基团之间能形成强烈相互作用,使PVA对累托石有强烈的插层作用,且壳聚糖中的羟基、氨基与PVA中的羟基也能形成氢键,使两物质融合;另一方面,PVA的加入,使黏土在基体中的质量分数减少,有利于累托石在基体中的分散,避免团聚发生,从而材料插层程度提高。



1—OREC;2—CS/OREC2;3—PVA10-CS/OREC2;  
4—PVA20-CS/OREC2

图1 OREC及PVA-CS/OREC2系列复合膜的XRD图

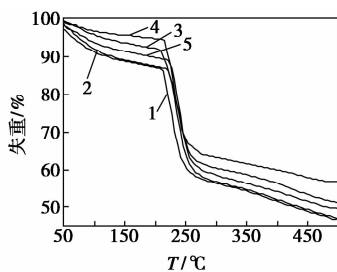
从CS/OREC2、PVA5-CS/OREC2、PVA10-CS/OREC2及PVA20-CS/OREC2复合膜的SEM图(放大200倍)可以看出,CS/OREC2、PVA5-CS/OREC2复合膜中存在较大的黏土颗粒且相界面明显,而PVA10-CS/OREC2、PVA20-CS/OREC2复合膜中黏土颗粒明显变小且在基体中分散均匀,相界面较模

糊。但从 PVA20-CS/OREC 的 SEM 图中也可看出,复合膜基质的融合并不理想,表明添加适量 PVA 可促进累托石黏土的解离并使其更好地均匀分散在壳聚糖基质中,但 PVA 量过大,会影响到 PVA 与 CS 的相容性,由于累托石的质量分数降低较多而会影响到复合膜的力学性能、热稳定性等性能的改善。

从 CS/OREC2、PVA10-CS/OREC2 复合膜的 TEM 图(50 000 倍)可以看出,黏土在多糖基体中均产生剥离形成插层纳米复合材料,但添加 10% PVA 后复合材料的插层效果更好,黏土在边界处几乎达到解离的程度,这和复合膜的 XRD 分析相一致。

## 2.2 复合膜热性能分析

CS 膜、CS/OREC2 复合膜及 PVA-CS/OREC2 系列复合膜的 TG 曲线如图 2 所示。膜在 120℃ 的失重是由于非结合水受热挥发,120~220℃ 的失重是由于失去结合水,而在 220~500℃ 的失重是由于 CS 基体或 CS/PVA 基体的破坏。从图 2 可以看出,CS/OREC2 复合膜及 PVA-CS/OREC2 系列复合膜的热稳定性均高于 CS 单膜,表明累托石的加入可使复合膜的热稳定性增强。同时在室温至 220℃ 温度范围内 PVA10-CS/OREC2 复合膜的失重最小,这是因为该阶段失去的主要是吸附水,而 PVA10-CS/OREC2 复合膜中 PVA 与 CS 互溶性好且能形成较好的互穿网络结构,有效锁住水分,使吸附水较难丧失。PVA10-CS/OREC2 复合膜分解温度最高是由于复合膜形成的插层/剥离效果最好。PVA20-SA/Na<sup>+</sup>REC 复合膜热稳定性有所降低的主要原因在于 PVA 质量分数过大,使 OREC 的质量分数减少,从而使累托石良好的耐高温性凸现不明显。另外,高质量分数 PVA 使 PVA 和 CS 发生相分离,材料出现缺陷。



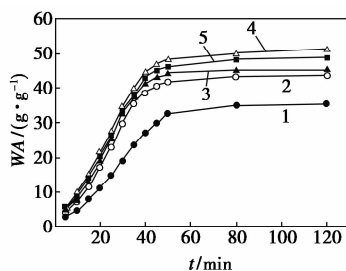
1—CS;2—CS/OREC2;3—PVA5-CS/OREC2;  
4—PVA10-CS/OREC2;5—PVA20-CS/OREC2

图 2 PVA-CS/OREC 系列复合膜的 TG 曲线

## 2.3 PVA 质量分数对复合膜溶胀性的影响

CS 单膜、CS/OREC 复合膜及 CS/PVA/OREC 系列复合膜的溶胀曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,CS 膜具有最低的溶胀速率及溶胀率,CS/

OREC 复合膜的溶胀速率及溶胀率都得到较大提高,而添加 PVA 使复合膜的溶胀速率及溶胀率得到进一步提升,PVA10-CS/OREC2 复合膜具有最大的溶胀速率及最高的溶胀率,原因在于其较好的互穿网络结构,使膜具有良好的吸液能力,能有效抵制膜的浸蚀,这将对复合膜作为药物载体大有益处。PVA20-CS/OREC2 复合膜的溶胀速率及溶胀率有所下降。原因在于 PVA 质量分数过大,会影响到 PVA 与 CS 的融合,使膜出现一定的瑕疵。



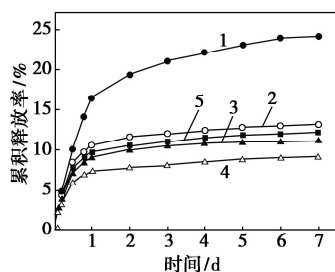
1—CS;2—CS/OREC2;3—PVA5-CS/OREC2;  
4—PVA10-CS/OREC2;5—PVA20-CS/OREC2

图 3 CS 膜及 PVA-CS/OREC2 系列复合膜的溶胀曲线

## 2.4 复合膜对牛血清蛋白的吸附及缓释性研究

研究了 CS 膜、CS/OREC2 复合膜及 PVA-CS/OREC2 系列复合膜对牛血清蛋白的吸附及缓释性。实验测得 CS 膜对牛血清蛋白的平衡吸附量为 21.2 mg/g, CS/OREC2 复合膜平衡吸附量为 32.2 mg/g, PVA10-CS/OREC2 复合膜平衡吸附量为 37.7 mg/g。即 CS 膜对牛血清蛋白的平衡吸附量最小, PVA10-CS/OREC2 复合膜对牛血清蛋白的平衡吸附量最大, PVA5-CS/OREC2 及 PVA20-CS/OREC2 饱和和吸附量介于 CS/OREC2 及 PVA10-CS/OREC2 复合膜之间。PVA10-CS/OREC2 复合膜对牛血清蛋白吸附高的原因在于该复合膜有更多的亲水性基团并且拥有良好的轻微网络结构,水首先渗透入膜产生溶胀,进而牛血清蛋白通过溶解和扩散方式进入不断增加的扩散通道。CS 膜、CS/OREC2 复合膜及 PVA-CS/OREC2 系列复合膜对牛血清蛋白的缓释性曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,所有膜在最初 12 h 均有突释,随后以不同速率缓释。复合膜相对于 CS 单膜对牛血清蛋白有更缓慢的释放速率,尤其是 PVA10-CS/OREC2 复合膜表现出最缓慢的持续释放。PVA10-CS/OREC2 复合膜由于其互穿网络结构及插层/剥离结构而使其具有相对较高的溶胀能力及在液体中不易被侵蚀,CS 单膜溶胀能力低且在溶液中又很容易被侵蚀。故添加适量

PVA 将赋予复合膜优异的缓释功能。



1—CS;2—CS/OREC2;3—PVA5—CS/OREC2;  
4—PVA10—CS/OREC2;5—PVA20—CS/OREC2

图4 CS膜及PVA-CS/OREC2系列复合膜对牛血清蛋白的缓释曲线

Ritger-Peppas 方程是描述可降解药物释放规律的最普遍经验方程之一,其表达式为:

$$M_t/M_\infty = kt^n$$

式中: $M_t$  表示  $t$  时间药物缓释量; $M_\infty$  表示无穷时间的药物缓释量; $M_t/M_\infty$  是药物缓释的斜率; $t$  表示缓释时间; $k$  是和材料结构及几何特征相关的常数; $n$  为释放系数,表示药物释放机制的类型,从文献得知,当  $n < 0.45$  时,药物释放符合 Fick 扩散<sup>[1,2,5-6]</sup>。通过 Ritger-Peppas 方程拟合,PVA10-CS/OREC2 复合膜的释放指数为 0.387 1 ( $r = 0.941\ 3$ ),小于 0.45,故其对牛血清蛋白的缓释机理符合 Fick 扩散。

### 3 结论

(1) 在 PVA 质量分数为 10% 时,复合膜具有良好的插层/剥离型结构。

(2) 与纯 CS 膜相比,PVA10-CS/OREC2 复合膜失重率为 10% 时对应的热分解温度提高了 83℃;失重率为 40% 时对应的热分解温度提高了 133℃。水中溶胀率提高了 16.1 g/g,对牛血清蛋白的吸附率

提高了 16.5 mg/g 且具有更缓慢的释放效果。

(3) PVA10-CS/OREC2 复合膜对牛血清蛋白的释放机理符合费克定律。

### 参考文献

- [1] Murakami Kaoru, Aoki Hiroshi, Nakamura Shingo, *et al.* Hydrogel blends of chitin/chitosan, fucoidan and alginate as healing-impaired wound dressings[J]. *Biomaterials*, 2010, 31: 83-90.
- [2] Liu B Z, Deng Y H, Hu X B, *et al.* Electrochemical sensing of trichloroacetic acid based on silver nanoparticles doped chitosan hydrogel film prepared with controllable electrodeposition[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 76: 410-415.
- [3] Maurizio Avella, Jan J De Vlieger, Maria Emanuela Errico, *et al.* Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications[J]. *Food Chemistry*, 2005, 93: 467-474.
- [4] Changa J H, Yeong Uk Ana, Choa D. W. *et al.* Giannelis. Poly(lactic acid) nanocomposites: Comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)[J]. *Polymer*, 2003, 44: 3715-3720.
- [5] Thaned Pongjanyakul, Aroonsri Priprem, Satit Puttipipatkachorn. Investigation of novel alginate magnesium aluminum silicate microcomposite films for modified-release tablets[J]. *Journal of Controlled Release*, 2010, 107: 343-356.
- [6] Wang X Y, Du Y, M, Luo J W, *et al.* Chitosan/organic rectorite nanocomposite films: Structure, characteristic and drug delivery behavior[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69: 41-49.
- [7] Denice S Vicentini, Arthur Smania Jr, Mauro C M Laranjeira. Chitosan/poly(vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2010, 30: 503-508.
- [8] Yang L L, Liang G Z, Zhang Z P, *et al.* Sodium alginate/ $\text{Na}^+$  Rectorite composite films: preparation, characterization, and properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114: 1235-1240.
- [9] Huang Y, Ma X Y, Liang G Z, *et al.* Adsorption behavior of Cr(VI) on organic-modified rectorite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 138: 187-193.
- [10] Jia X, Li Y F, Zhang B, *et al.* Preparation of poly(vinyl alcohol)/kaolinite nanocomposites via in situ polymerization[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 43: 611-617. ■

### 科思创 5 万 t HDI 装置在上海投产

2016年7月7日,科思创全新的5万t六亚甲基二异氰酸酯(HDI)工厂在其上海一体化基地正式投入运营。新投入的产能将主要满足亚洲市场对于高性能涂料和粘合剂产品的需求。

新建 HDI 工厂是科思创在中国超过 30 亿欧元分期投资项目的一部分,该项目启动于 10 多年前,现仍在进程阶段。此项投资计划中包括到 2016 年底实现聚碳酸酯的产能翻倍,扩大为 40 万 t/a。

与传统工艺相比,科思创这一技术在生产流程的最后一个环节中,减少了 80% 的溶剂使用量并降低了 60% 的能

耗。整体而言,减少 HDI 生产中碳排放量达 70%。(思言)

### 凯米拉南京造纸施胶剂生产线投产

2016年5月31日,凯米拉在其南京工厂为2条新建的1万t级AKD及松香乳液项目举行了奠基仪式。即将动工新建的2万t级AKD及松香乳液项目位于凯米拉南京工厂现有厂区内。项目将采用凯米拉独特的工艺技术生产高品质乳液,计划于2017年5月建成,2017年7月份投产,届时南京工厂将能为亚太市场提供1.6万t高品质AKD乳液和4000t高品质松香乳液,进一步丰富其在亚太地区的纸浆及造纸化学品组合,提升本地客户服务能力,夯实在造纸和纸浆化学品领域的领先地位。(吴军)