

不同碳纳米管对壳聚糖膜性能的影响研究

李伯菊, 许喆, 叶飞, 雷佳杰, 徐丹

(西南大学, 重庆 400715)

摘要: **目的** 研究普通碳纳米管(MWNT)与羧基化碳纳米管(MWNT-COOH)对壳聚糖复合膜性能的影响。**方法** 将质量分数不同的 MWNT 与 MWNT-COOH 分别添加到壳聚糖基材中,采用溶液共混法制得纳米复合膜,并对复合膜的溶胀性能、透湿性能、力学性能、表面形貌和抑菌性能等进行表征。**结果** 当 MWNT 和 MWNT-COOH 的质量分数均为 1% 时,2 种复合膜的阻湿性能和拉伸性能相对于纯壳聚糖膜有明显改善,尤其是 MWNT-COOH,2 种碳纳米管的加入均可增强复合膜对大肠杆菌的抑制效果。**结论** 浓度相同时,与 MWNT 相比,MWNT-COOH 与壳聚糖间具有更强的结合力,它的加入能更有效地改善壳聚糖膜的性能。

关键词: 壳聚糖; 碳纳米管; 复合膜; 力学性能; 抑菌

中图分类号: TB484.3; TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2014)23-0058-05

Effects of Different Carbon Nanotubes on the Properties of Chitosan Films

LI Bo-ju, XU Zhe, YE Fei, LEI Jia-jie, XU Dan

(Southwest University, Chongqing 400715, China)

ABSTRACT: Objective To study the effects of different kinds of carbon nanotubes on the properties of chitosan composite films. **Methods** Different mass fractions of common multi-wall carbon nanotubes (MWNT) and carbonyl multi-wall carbon nanotubes (MWNT-COOH) were respectively incorporated into chitosan films using solution blending. The composite films prepared were then characterized by swelling test, moisture permeability measurement, tensile testing, SEM, and antimicrobial experiment. **Results** With low loadings of MWNT and MWNT-COOH (1%), the moisture barrier properties and the tensile strength of both composite films were considerably improved compared to those of the neat chitosan film, especially the MWNT-COOH-blended film. The composite films also displayed improved antibacterial properties towards *E. coli* compared to the neat chitosan film. **Conclusion** At the same loading, the composite films containing MWNT-COOH showed better performance compared to the films containing MWNT, which might be attributed to the stronger binding force between MWNT-COOH and chitosan.

KEY WORDS: chitosan; carbon nanotubes; composite film; tensile properties; antimicrobial property

壳聚糖是由大部分氨基葡萄糖和少量 N-乙酰基葡萄糖通过 β -(1,4)-糖苷键连接起来的直链多糖,是甲壳素经过浓碱处理脱乙酰化后的产物。甲壳素在自然界中广泛存在,目前主要从一些海生生物的外

壳或真菌细胞壁中提取^[1]。壳聚糖具有无毒、无味、耐酸碱、耐热、耐晒、耐腐蚀以及良好的生物相容性等特性,因此广泛应用于食品保鲜、造纸、环境处理和医学等领域。由于它良好的成膜性和抗菌性,以及成膜后

收稿日期: 2014-06-08

基金项目: 西南大学食品科学学院本科生创新基金; 中央高校基本科研业务费一般项目(XDJK2012C014)

作者简介: 李伯菊(1991—),女,河南信阳人,西南大学本科,主攻纳米材料。

通讯作者: 徐丹(1983—),女,四川都江堰人,西南大学副教授,主要研究方向为纳米复合包装材料。

适宜的阻隔性,在用于农产品和食品包装时,可显著提高产品的货架期^[2-3],但纯壳聚糖薄膜的阻湿性差、力学强度不够等缺点限制了其在包装中的实际应用。近年来的研究表明,在壳聚糖中引入纳米粒子可显著改善以上性能^[4]。

自从1991年日本NEC公司的Iijima^[5]发现碳纳米管(Carbon Nanotubes,简称CNT)以来,碳纳米管以其特殊的结构和优异的性能受到广泛关注。人们对碳纳米管的电学、热学、力学以及制备技术等进行了大量研究,取得了一定的成果。近年来的研究表明,将无机碳纳米管与有机聚合物制备成纳米复合物,可改善聚合物的力学强度、热稳定性及导电性等性能^[6]。但是碳纳米管的表面完整光滑且比表面能高,导致其易于团聚,在溶液和聚合物中分散性差^[7],对复合材料的性能有显著影响。研究发现在碳纳米管表面引入羧基、羟基和氨基等功能化基团,增强其与聚合物基材的相互作用,可促进碳纳米管在聚合物中的分散,并增强其与聚合物基材间的结合力,从而制备出具有优良性能的纳米复合材料^[8-9]。

文中将普通多壁碳纳米管(MWNT)和羧基化多壁碳纳米管(MWNT-COOH)分别引入壳聚糖中制得复合膜,比较2种复合膜结构与性能的差异,探究其在包装中的应用价值。

1 实验

1.1 材料

实验材料:壳聚糖(脱乙酰度为90%,相对分子质量为180 000),潍坊海之源生物制品有限公司;MWNT(纯度>95%,长度为0.5~2 μm ,比表面积>200 m^2/g)和MWNT-COOH(纯度>95%,长度为0.5~2 μm ,比表面积>233 m^2/g ,羧基的质量分数为2%),中国科学院成都有机化学有限公司;冰醋酸和氢氧化钠均为分析纯,成都科龙化工试剂厂。

1.2 复合膜制备

将一定量的壳聚糖溶于体积分数为1%的乙酸溶液,搅拌均匀配制成质量分数为1%的壳聚糖溶液。壳聚糖与MWNT的复合膜,分别按壳聚糖干重的1%,5%,9%加入MWNT粉末,壳聚糖与MWNT-COOH的

复合膜,按壳聚糖干重的1%,5%,9%加入MWNT-COOH粉末,搅拌20 h后,超声处理30 min,然后将均匀的制膜液倒入塑料培养皿中,置于烘箱中于40 $^{\circ}\text{C}$ 挥发溶剂成膜。制得的薄膜用摩尔浓度为1 mol/L氢氧化钠溶液浸泡15 min后,用去离子水反复清洗,室温下晾干备用。纯壳聚糖膜的制备除不加入碳纳米管外,其余方法与上述相同。纯壳聚糖膜、壳聚糖与MWNT的复合膜以及壳聚糖与MWNT-COOH的复合膜分别表示为CS,CS/MWNT和CS/MWNT-COOH,厚度为 $(40 \pm 10) \mu\text{m}$ 。

1.3 复合膜性能测试

溶胀度测试时,将样品膜真空干燥至恒重后,放入去离子水中浸泡24 h,取出擦干表面水分,称重,计算增加的质量相对于干重的百分数。透湿性能测试参照GB 1037《塑料薄膜和片材透水蒸汽性试验方法杯式法》进行测试,计算水蒸气透过系数(WVP)。力学性能测试采用智能电子拉力机(XLG-PC型,济南兰光机电技术发展中心)进行测试,夹具间距离为50 mm,拉伸速度为50 mm/min。红外光谱(FT-IR)采用傅里叶变换红外光谱仪测(IRPrestige-21,日本岛津),扫描范围为400~4000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描16次。膜表面显微图片采用日本电子JSM-6510LV扫描电镜(SEM)拍摄。抑菌圈实验参照牛津杯法,将灭菌后的薄膜剪成圆片,附着于涂满大肠杆菌菌液的固体培养基上,37 $^{\circ}\text{C}$ 培养24 h后测量抑菌圈。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR图谱分析

MWNT与MWNT-COOH粉末、CS薄膜以及复合薄膜的红外光谱见图1。CS/MWNT复合膜的红外光谱与纯壳聚糖膜的相比几乎没有差异,这可能是由于MWNT的加入量较少,且两者间的相互作用较小。CS/MWNT-COOH复合膜在1586 cm^{-1} 处的峰强度略有减弱(如图1中箭头所示),此峰应为伯胺基中的N-H弯曲振动峰以及酰胺基中的N-H面内弯曲振动峰二者的重合^[10],它的减弱可能是MWNT-COOH中的-COOH与壳聚糖中的-NH₂相互作用,使得游离-NH₂的数目减少所致。

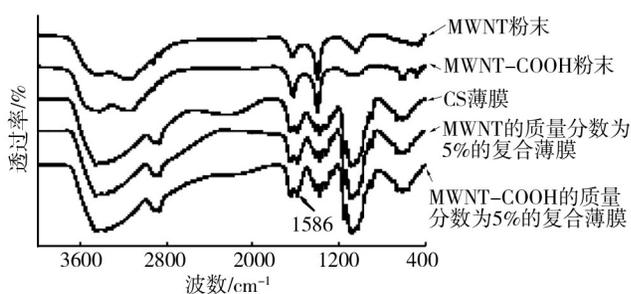


图1 MWNT, MWNT-COOH, CS以及复合薄膜的红外光谱图
Fig.1 FT-IR spectra of MWNT powder, MWNT-COOH powder and the composite films

2.2 SEM分析

复合膜的表面形貌见图2,可知对同种碳纳米管,质量分数较低(1%)时,其在膜中能较好分散。随着含量的增加,碳纳米管的团聚粒子增多,且粒径增大。当质量分数相同时,MWNT-COOH在膜中的分散性较MWNT好,高含量(9%)时形成的团聚粒子相对较少,且粒径较小,这可能是由于MWNT-COOH上少量羧基与壳聚糖氨基间的相互作用增强了其与壳聚糖基材的结合力。

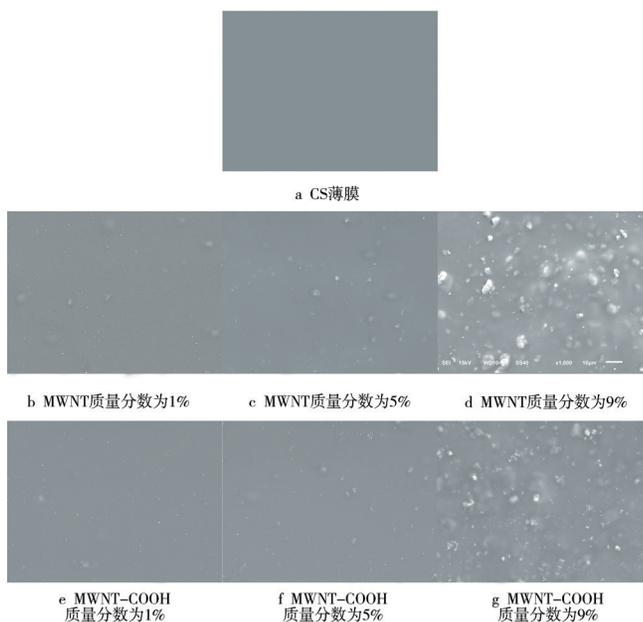


图2 不同碳纳米管含量的复合膜的表面形貌
Fig.2 The surface profiles of the composite films with different contents of MWNT and MWNT-COOH

2.3 溶胀度

不同质量分数的碳纳米管复合膜的溶胀度见图3。从图3可看出,对2组复合膜而言,随着碳纳米管

含量的增加,复合膜的溶胀度均呈下降趋势。这可能是由于碳纳米管的强疏水性导致膜的疏水性增加,从而减少了膜对水分子的吸附。在碳纳米管含量相同时,MWNT-COOH的加入对膜溶胀度的影响较MWNT的小,可能是由于MWNT-COOH上的COOH基团使其疏水性降低,因此其对膜的亲水性影响较小。

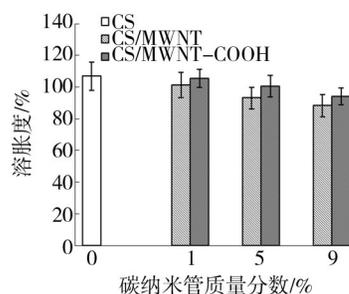


图3 不同质量分数的碳纳米管复合膜的溶胀率
Fig.3 Swelling degree of the composite films with different contents of MWNT and MWNT-COOH

2.4 透湿性能

复合膜的WVP随碳纳米管添加量的变化见图4。添加少量(质量分数为1%)碳纳米管可有效降低薄膜的WVP,可能是少量的碳纳米管在膜中分散均匀,在降低膜亲水性的同时,使水分子的扩散途径变得曲折。随着碳纳米管含量的增加,水蒸气透过系数逐渐增大,即阻湿性能下降。这是由于碳纳米管加入量越多,它在膜中越容易团聚(见图2)。团聚体与壳聚糖的结合界面易出现孔隙,从而导致水分子扩散通道增大。相对于MWNT而言,MWNT-COOH与壳聚糖间具有更好的结合力,在浓度相同时,可在壳聚糖中更好分散,因此对壳聚糖WVP的降低效果更为显著。

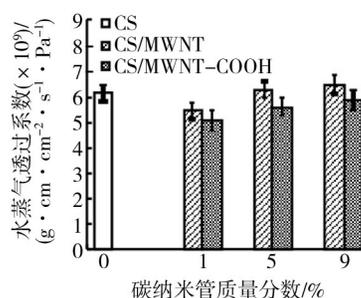


图4 不同质量分数的碳纳米管复合膜的水蒸气透过系数
Fig.4 WVP of the composite films with different contents of MWNT and MWNT-COOH

3.5 力学性能

由图5可知,添加碳纳米管可显著增强膜的拉伸强度。加入质量分数为1%的MWNT和MWNT-COOH,可使壳聚糖膜拉伸强度分别提高50.4%和92.8%。原因可能有2方面:少量碳纳米管在壳聚糖中可均匀分散,与壳聚糖分子间结合紧密,因此应力能较好地传递到碳纳米管上;碳纳米管的引入有利于壳聚糖分子链沿碳纳米管方向排列,趋向规整,使结晶度增加,因此膜的拉伸强度增大。相关文献也得到了类似结果^[11]。

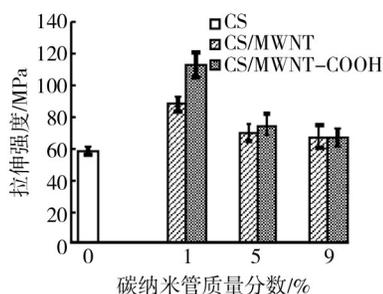


图5 不同质量分数的碳纳米管复合膜的拉伸强度

Fig.5 Tensile strength of the composite films with different contents of MWNT and MWNT-COOH

对同种碳纳米管而言,当碳纳米管的质量分数大于1%时,随着碳纳米管含量的增加,膜的拉伸强度呈下降趋势。可能是由于随着碳纳米管含量的增多,碳纳米管发生了团聚,与壳聚糖的结合界面出现了孔隙,导致应力传递受阻,因此拉伸强度急剧下降。

在质量分数为5%或更低时,MWNT-COOH对复合膜拉伸强度的增强效果明显好于MWNT。可能是MWNT-COOH上的羧基基团可与壳聚糖分子中的氨基发生静电引力作用,从而增强了其与壳聚糖基材间的结合力,因而外加应力能更好地传递到MWNT-COOH上,使得这种复合膜的拉伸强度比相同浓度的CS/MWNT复合膜的拉伸强度高。

由图6可知,对同种碳纳米管而言,碳纳米管含量较低时(质量分数为1%),复合膜的断裂伸长率较纯壳聚糖膜均有明显增加。随着含量的增加,断裂伸长率急剧降低,甚至不如纯壳聚糖膜,可能是碳纳米管微米级团聚粒子的增加导致复合膜脆性增加。在质量分数均为1%时,CS/MWNT-COOH复合膜断裂伸长率显著小于CS/MWNT复合膜的,可能是由于

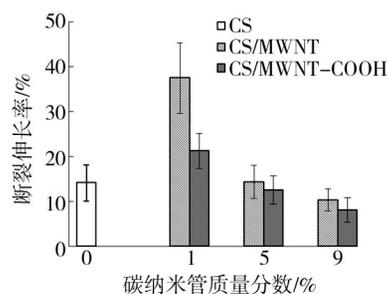


图6 不同碳纳米管含量的复合膜断裂伸长率

Fig.6 Elongation at break of the composite films with different contents of MWNT and MWNT-COOH

MWNT-COOH与壳聚糖间更强的结合力,因此对于壳聚糖高分子链运动的阻碍作用更为显著。

2.6 抑菌性能

壳聚糖本身具有较好的抗菌活性^[12-13],与其他功能性纳米粒子复合后,将有望增强其抗菌性,用作食品包装时可显著延长食品的保质期^[14-15]。同时,有研究发现碳纳米管能破坏细菌的细胞壁,从而具有一定的抑菌性^[16-17]。羧基单壁碳纳米管(SWNT-COOH)表现出较强的抗菌活性,而MWNT-COOH未表现出抗菌活性^[18]。由于在前期实验中,并未发现两者有显著的差异,因此文中选择价格相对便宜的MWNT和MWNT-COOH。由表1可知,加入MWNT和MWNT-COOH均可增强壳聚糖膜对大肠杆菌的抑制效果,且对同种碳纳米管而言,加入量越多,抑菌效果越好。相同浓度下,MWNT-COOH的抑菌效果略好于碳纳米管的,但差异不大。

表1 复合膜对大肠杆菌的抑菌圈大小比较

Tab.1 Comparison of *E. coli* inhibition zone caused by the composite films

碳纳米管质量分数/%	CS/MWNT抑菌圈的平均外径/mm	CS/MWNT-COOH抑菌圈的平均外径/mm
0	17.2 ± 2.2	17.6 ± 2.8
1	19.4 ± 1.9	21.8 ± 3.0
5	21.9 ± 3.5	23.4 ± 2.7
9	24.2 ± 3.1	26.6 ± 4.4

3 结语

实验结果表明,碳纳米管的加入可有效降低壳聚

糖膜的溶胀率,增强其力学性能和抗菌性。同时,碳纳米管与壳聚糖基材相互作用,对纳米复合膜的结构与性能有重要影响。MWNT-COOH上的羧基基团与壳聚糖分子间的相互作用可加强两者间的结合力,从而使MWNT-COOH在壳聚糖中可更好地分散,所得CS/MWNT-COOH复合膜的力学性能、耐水性、阻湿性和抗菌性等性能,均优于相同质量分数的CS/MWNT复合膜。在后续研究中,可考虑对碳纳米管进行物理或化学修饰,以进一步增强碳纳米管与壳聚糖间的作用力,从而得到具有良好综合性能的纳米复合膜,以应用于食品的活性包装。

参考文献:

- [1] KAUR S, DHILLON G S. The Versatile Biopolymer Chitosan: Potential Sources, Evaluation of Extraction Methods and Applications[J]. *Critical Reviews in Microbiology*, 2014, 40(2): 155—175.
- [2] 刘幸幸,王家俊,刘海龙,等. 壳聚糖/大豆分离蛋白复合包装膜的制备与表征[J]. *包装工程*, 2012, 33(3): 54—55.
LIU Xing-xing, WANG Jia-jun, LIU Hai-long, et al. Preparation and Characterization of Chitosan/Soy Protein Isolate Packaging Composite Film[J]. *Packaging Engineering*, 2012, 33(3): 54—55.
- [3] AHMAD S R, AHMAD M M, AHMAD A T S. Chitosan as a Novel Edible Coating for Fresh Fruits[J]. *Food Science and Technology Research*, 2013, 19(2): 139—155.
- [4] LIU K, LIN X X, CHEN L H, et al. Preparation of Microfibrillated Cellulose/Chitosan-benzalkonium Chloride Biocomposite for Enhancing Antibacterium and Strength of Sodium Alginate Films[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(26): 6562—6567.
- [5] IJIMA S. Helical Microtubes of Graphitic Carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6314): 56—58.
- [6] 刘乐浩,赵廷凯,刘和光,等. 碳纳米管/壳聚糖复合材料的研究进展[J]. *炭素技术*, 2012, 31(3): 27—30.
LIU Le-hao, ZHAO Ting-kai, LIU He-guang, et al. Research Progress on Carbon Nanotubes/Chitosan Composites[J]. *Carbon Techniques*, 2012, 31(3): 27—30.
- [7] KHARISSOVA O V, KHARISOV B I, de CASAS ORTIZ E G. Dispersion of Carbon Nanotubes in Water and Non-aqueous Solvents[J]. *RSC Advances*, 2013, 47(3): 24812—24852.
- [8] HADAVAND B S, JAVID K M, GHARAGOZLOU M. Mechanical Properties of Multi-walled Carbon Nanotube/Epoxy Polysulfide Nanocomposite[J]. *Materials & Design*, 2013, 50: 62—67.
- [9] MALLAKPOUR S, ZADEHNAZARI A. Effect of Amino Acid-functionalization on the Interfacial Adhesion and Behavior of Multi-walled Carbon Nanotubes/Poly (Amide-imide) Nanocomposites Containing Thiazole Side Unit[J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(7): 192.
- [10] LAWRIE G, KEEN I, DREW B, et al. Interactions between Alginate and Chitosan Biopolymers Characterized Using FT-IR and XPS[J]. *Biomacromolecules*, 2007(8): 2533—2541.
- [11] 吴子刚,林鸿波,封伟. 碳纳米管/壳聚糖复合材料[J]. *化学进展*, 2006(9): 1201—1207.
WU Zi-gang, LIN Hong-bo, FENG Wei. Carbon Nanotubes/Chitosan Composites[J]. *Progress in Chemistry*, 2006(9): 1201—1207.
- [12] 赵希荣,夏文水. 壳聚糖的抗菌防腐活性及其在食品保藏中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2006, 27(2): 157—160.
ZHAO Xi-rong, XIA Wen-shui. Antimicrobial Activities of Chitosan and Applications in Food Preservation[J]. *Food Research and Development*, 2006, 27(2): 157—160.
- [13] SUN X X, WANG Z, KADOUH H. The Antimicrobial, Mechanical, Physical and Structural Properties of Chitosan-gallic Acid Films[J]. *Food Science and Technology*, 2014, 57(1): 83—89.
- [14] LAVORGNA M, ATTIANESE I, BUONOCORE G G, et al. MMT-supported Ag Nanoparticles for Chitosan Nanocomposites: Structural Properties and Antibacterial Activity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 102: 385—392.
- [15] DEHNAD D, MIRZAEI H, EMAM-DJOMEH Z, et al. Thermal and Antimicrobial Properties of Chitosan-nanocellulose Films for Extending Shelf Life of Ground Meat[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 109: 148—154.
- [16] KANG S, HERZBERG M, RODRIGUES D F, et al. Antibacterial Effects of Carbon Nanotubes; Size Does Matter[J]. *Langmuir*, 2008, 24: 6409—6413.
- [17] LIU S, NG A K, XU R. Antibacterial Action of Dispersed Single-walled Carbon Nanotubes on Escherichia Coli and Bacillus Subtilis Investigated by Atomic Force Microscopy[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(12): 2744—2750.
- [18] ARIAS L R, YANG L. Inactivation of Bacterial Pathogens by Carbon Nanotubes in Suspensions[J]. *Langmuir*, 2009, 25(5): 3003—3012.