包装材料

羧甲基纤维素增强膜的制备及性能

魏占锋，董峰，王小林，马舒慧
（齐齐哈尔大学，齐齐哈尔 161006）

摘要：目的 为了获得一种可用于食品包装的羧甲基纤维素增强膜。**方法** 以羧甲基纤维素（CMC）为成膜基底，甘油为增塑剂，分别将质量分数为 1%，3%，5%和 10%的纳米纤维素（NCC）添加到 CMC 中，共混流延制备羧甲基纤维素增强膜（CMC-NCC）。**结果** NCC 的加入，提高了 CMC 的力学性能和对水蒸气的阻隔性能，还提高了 CMC 的热性能。FT-IR 分析结果表明，CMC 与 NCC 两者间形成了分子间氢键；XRD 分析结果表明，NCC 可以改变 CMC 的结晶排列。当添加质量分数为 5%的 NCC 时，CMC-NCC 的拉伸强度比纯 CMC 膜提高了 25.6%，断裂伸长率降低了 21.3%，透湿量降低了 9%，热稳定性提高了 2%，透光率维持在 87%以上。**结论** CMC 增强膜具有力学性能高、阻湿性能好等优点，NCC 提高了 CMC 的成膜品质。

关键词：羧甲基纤维素；纳米纤维素；增强膜
中图分类号：TB484.6 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2017)17-0077-05

Preparation and Properties of Reinforced Carboxymethyl Cellulose Films

WEI Zhan-feng, *DONG Feng*, *WANG Xiao-lin*, *MA Shu-hui*
(Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain the reinforced carboxymethyl cellulose films (CMC-NCC) for food packaging. With the carboxymethyl cellulose as the formed film base and the glycerol as the plasticizer, NCCs of 1%, 3%, 5% and 10% mass fraction were added into CMC by solution casting and then the CMC-NCC was prepared. The mechanical, moisture barrier and thermal properties of CMC were improved by incorporating the NCC. FT-IR analysis results proved that the intermolecular hydrogen bond was formed between CMC and NCC. XRD analysis results proved that NCC could change the crystallization arrangement of CMC. With the addition of 5% NCC, the tensile strength was increased by 25.6%, the elongation at break was decreased by 21.3%, the water vapor permeability was decreased by 9%, the thermal stability was improved by 2% and the light transmittance remained above 87%, compared to the pure CMC films. In conclusion, the reinforced CMC film is featured by high mechanical property, good moisture barrier property and other advantages, and NCC has improved the quality of the formed CMC films.

KEY WORDS: carboxymethyl cellulose; nano-crystalline cellulose; reinforced films

羧甲基纤维素（CMC）是纤维素羧甲基化的衍生物，是产量最大、应用最广的天然多糖高分子，具有良好的生物降解性、生物相容性和成膜性，因其安全无毒而被广泛应用于化工、食品和包装行业[1]。作为一种亲水性的多糖高分子，CMC 成膜品质一般，膜脆、阻湿性差、热稳定性一般[2]。为了提高 CMC 膜的成膜品质，很多学者通过共混增强物质，如木薯淀粉、魔芋葡甘聚糖、壳聚糖、胶原蛋白和纤维素纳

收稿日期：2017-04-17
基金项目：黑龙江省教育厅基本业务专项（135109305）；大学生创新创业训练计划（201710221132）；齐齐哈尔大学教研青年项目（2015063）
作者简介：魏占锋（1994—），男，齐齐哈尔大学本科生，主攻植物纤维复合材料。
通讯作者：董峰（1984—），男，博士，齐齐哈尔大学讲师，主要研究方向为纳米包装材料。

米晶等来改善 CMC 膜的成膜品质，取得了一些研究成果[2—5]。在这些增强物质中，纳米纤维素（NCC）因其来源广泛、结晶度高、强度高、可降解、生物相容性好等优点而受到关注。CMC 与 NCC 两者在分子结构上具有相似性，CMC 是纤维素分子结构中羟基（—OH）上的 H 被—CH_2COONa 取代的产物[6]，因此 CMC 仍然保留着纤维素的特征结构单元，理论上 CMC 与 NCC 应具有良好的相容性。目前利用 NCC 增强多糖高分子的文献报道有很多，但是用 NCC 增强 CMC 膜的文献还不多见。这里不使用常规酸水法制备 NCC，而利用超声设备，以微晶纤维素为原料制备 NCC，再用其增强 CMC 膜，不添加其他化学试剂制备增强膜（CMC-NCC），制备路线绿色高效且无化学试剂残留，可安全用于化工、食品和包装行业。这里通过拉伸强度、透湿、透光、热失重等测试考察 CMC-NCC 的力学、阻湿、光学和热性能，为进一步扩大 CMC-NCC 增强膜的应用提供理论参考。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料：微晶纤维素（直径为 20~100 μm），天津市光复精细化工研究所；羧甲基纤维素（粘度为 0.6~1 Pa·s），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；甘油，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器：X 射线衍射仪（D8 ADVANCE），德国布鲁克公司；红外光谱仪（MAGNA-IR），美国尼高力公司；透射电镜（H7650），日本日立公司；同步热分析仪（NETZSCH STA 449F3），德国耐驰公司；紫外分光光度计（TU-1901），北京普析通用仪器有限责任公司；材料拉伸试验机（LDX-201），北京兰德梅克科技开发有限公司；色差仪（X Rite Ci60），美国爱色丽公司；光学接触角测量仪（OCA20），北京东方德菲仪器有限公司；超声波细胞粉碎机（Scientz-ⅡD），宁波新芝生物科技股份有限公司；冷冻干燥机（FD-1A-50），北京博医康实验仪器有限公司；数显外径千分尺（Mitutoyo），东莞万江伟达仪器公司。

1.2 纳米纤维素的制备

称取 1 g 微晶纤维素于超声破碎杯中，加入 100 mL 蒸馏水，在冰水浴中进行破碎分散。超声功率为 850 W，超声工作时间为 1 s，间歇时间为 1 s，超声时间为 40 min。超声结束后取上层清液在离心机中以 3000 r/min 的转速进行离心，然后收集上层清液于旋转蒸发器中浓缩，最后将浓缩液冷冻干燥成白色粉末即为 NCC，装自封袋备用[7]。

1.3 CMC-NCC 增强膜的制备

取 3 g CMC 溶于 150 mL 去蒸馏水中，在 90 ℃水浴中磁力搅拌至形成体积分数为 2%的透明均匀溶液备用；称取 0.2 g NCC 粉末溶于 100 mL 蒸馏水中，室温下磁力搅拌形成体积分数为 0.2%的均匀悬浮液备用；将 NCC 悬浮液（质量分数为 1%，3%，5%，10%）和 0.9 g 甘油一并加入 CMC 溶液中，室温下磁力搅拌 2 h 后再超声分散 30 min，在真空脱泡机中（真空度为−0.9 MPa）于室温下真空脱泡 1 h，再将其倒入培养皿内，于 60 ℃鼓风干燥箱中进行干燥，固化后脱膜，得到添加纳米纤维素的羧甲基纤维素增强膜（CMC-NCC）。将增强膜置于恒温恒湿箱（温度为 25 ℃，相对湿度为 50%）中平衡 48 h，装自封袋备用。

1.4 CMC-NCC 增强膜的表征

在膜样品上随机取 10 个点，测试厚度取平均值。红外吸收光谱测试波长范围为 500~4000 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}。X 射线衍射扫描步长为每步 0.02°，扫描范围为 10°~50°。热重测试温度范围为 50~600 ℃，升温速率为 10 ℃/min。用色差仪测试膜样品的 L^*，a^*，b^*和 ΔE，将白板作为标准背景。紫外测试波长范围为 300~800 nm，将膜样品切成长条形（1.5 cm×7 cm）置入比色皿中进行扫描。用拉伸试验机测试膜（2.5 cm×15 cm）的拉伸强度和断裂伸长率，初始夹距为 50 mm，拉伸速度为 20 mm/min。水接触角测试在室温下进行，将各组 CMC-NCC 悬浮液滴于平板玻璃上，在无菌环境中自然干燥成膜，测量水在各膜样品（3 cm×10 cm）表面的接触角。透湿测试采用拟杯子法，在小锥形瓶中装入 5 g 无水氯化钙粉末，用熔化的石蜡将膜样品（7 cm×7 cm，厚度为 40~55 μm）密封于锥形瓶口，将其放置在底部为蒸馏水的干燥器中（温度为 25 ℃，相对湿度为 100%），每 24 h 称量一次，直至前后两次质量的增加幅度不超过 5%为止，水蒸气渗透系数（$g·m/(m^2·Pa·s)$）的计算公式为[8]：

$$\eta = \frac{\Delta m d}{A \Delta t \Delta p}$$

式中：Δm 为质量增量（g）；d 为膜厚（m）；A 为瓶口膜面积（m^2）；Δt 为时间间隔（s）；Δp 为膜两侧水蒸气压强差（Pa）。其中 A=31.67×10^{-4} m^2，Δp=3.282 kPa。每个实验进行 5 组重复。

2 结果和讨论

2.1 纳米纤维素的结构表征

纳米纤维素的透射电镜见图 1，可以看出，大纤维周围围绕着无数细小的纳米纤维，表明超声法制备 NCC 是一个不断剥离的过程，无数细小的纤维不断从大纤维上被剥离分散到溶液中。NCC 分布均匀，基本为棒状结构，直径大多分布在 20~40 nm 之间。

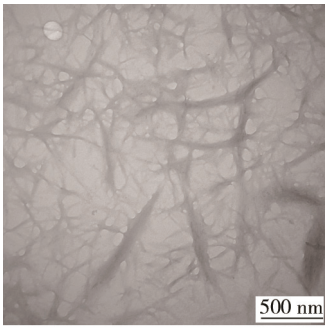

图 1　纳米纤维素的透射电镜
Fig.1 TEM image of NCC

2.2　力学性能

羧甲基纤维素增强膜的力学性能见表 1，可以看出，含有 NCC 质量分数为 5%的增强膜具有最好的拉伸强度。随着 NCC 含量的增加，CMC-NCC 的拉伸强度呈先升高后降低的趋势。NCC 质量分数为 1%，3%和 5%的增强膜的拉伸强度分别比纯 CMC 膜提高了 8.2%，15.1%，25.6%，表明 NCC 作为增强相提高了 CMC 膜的拉伸强度，其原因是两者间形成了分子间的氢键，提高了界面的相容性和结合能力[9]。当 NCC 质量分数增加到 10%时，增强膜的拉伸强度降为 49.4 MPa，这可能是因为过量的 NCC 在 CMC 中发生了团聚现象，增强膜形成了应力集中的区域导致拉伸强度下降[10]。共混膜的断裂伸长率随 NCC 含量的增加而降低，NCC 质量分数为 5%的增强膜的断裂伸长率比纯 CMC 膜低 21.3%，表明 NCC 的加入对于改善 CMC 膜的柔韧性有显著作用。

表 1　羧甲基纤维素增强膜的力学性能
Tab.1 Mechanical properties of CMC-NCC

膜样品	膜厚/μm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
CMC	46.8±0.5	40.3±0.9	35.7±1.4
CMC-NCC(1%)	47.4±0.9	43.6±0.4	30.6±1.1
CMC-NCC(3%)	48.1±1.3	46.4±1.6	28.7±1.7
CMC-NCC(5%)	49.9±0.5	50.6±1.4	28.1±1.9
CMC-NCC(10%)	52.1±1.3	49.4±1.7	26.5±0.9

2.3　透湿性能和水接触角

羧甲基纤维素增强膜的透湿性能和水接触角见表 2，可以看出，NCC 质量分数为 5% 的增强膜具有最好的水蒸气阻隔性能，且随着 NCC 含量的增加，各组增强膜的透湿量逐渐下降，NCC 质量分数为 5%的增强膜透湿量比纯 CMC 膜低 9%。这是因为 NCC 分子巨大的比表面积在两者分子间产生了强烈的相互作用，形成的分子间氢键阻碍了水蒸气分子扩散的路径，提高了 CMC 膜对水蒸气的阻隔能力[11]。当 NCC 质量分数增大到 10%时，增强膜的透湿量小幅增加，这可能是因为过量的 NCC 发生了自身分子内的氢键结合，在共混膜中形成团聚现象，从而影响了 CMC 膜的有序结晶排列，导致增强膜对水蒸气的渗透量增大[12]。纯 CMC 膜因其分子结构上含有大量的羟基和羧基，属于典型的高亲水性高分子。添加 NCC 后，各增强膜均显示出了更强的亲水性，这是因为 NCC 表面也含有大量的羟基，两者结合进一步提高了 CMC 膜的亲水性[13]。

表 2　羧甲基纤维素增强膜的透湿性能和水接触角
Tab.2 Water vapor permeability and contact angle of CMC-NCC

膜样品	水蒸气渗透系数($\times10^{-9}$)/($g\cdot m\cdot m^{-2}\cdot Pa^{-1}\cdot s^{-1}$)	水接触角/(°)
CMC	1.44±0.03	40.8±1.4
CMC-NCC(1%)	1.40±0.07	33.9±1.8
CMC-NCC(3%)	1.35±0.05	33.2±0.9
CMC-NCC(5%)	1.31±0.07	31.7±1.2
CMC-NCC(10%)	1.34±0.06	29.8±1.1

2.4　颜色和透光率

羧甲基纤维素增强膜的外观颜色和透光率见表 3，其中 T 为 660 nm 处的紫外光波透光率。可以看出，随着 NCC 含量的增加，各组增强膜外观颜色的各项指标比纯 CMC 膜有所变化，在 660 nm 处的紫外光波透光率表明，NCC 含量的增加对于 CMC 膜的透光率有影响，NCC 与 CMC 形成的分子间氢键阻隔了光线的透过，但是各增强膜的透光率都高于 85%，表现出了较高的光亮度。

表 3　羧甲基纤维素增强膜的颜色和透光率分析
Tab.3 Color and transmittance of CMC-NCC

膜样品	L^*	a^*	b^*	ΔE	T/%
CMC	93.6±0.15	-0.31±0.03	3.71±0.06	1.65±0.12	89.2±0.8
CMC-NCC(1%)	93.4±0.09	-0.36±0.02	3.95±0.08	1.86±0.15	88.7±0.7
CMC-NCC(3%)	93.2±0.13	-0.39±0.03	4.01±0.03	2.11±0.17	88.1±1.1
CMC-NCC(5%)	93.1±0.18	-0.41±0.01	4.11±0.05	2.21±0.15	87.6±1.3
CMC-NCC(10%)	92.9±0.21	-0.44±0.01	4.15±0.06	2.26±0.16	85.5±1.2

2.5　热重分析

羧甲基纤维素增强膜的热重性能见图 2。可以看出，各增强膜在 50~110 ℃之间的质量损失主要是水分子蒸发所致，200~400 ℃之间的质量损失主要是甘油和碳水化合物的分解所致。600 ℃时 NCC 质量分数为 5%的增强膜的残碳量是 28.55%，进一步增加 NCC 质量分数到 10%时，增强膜的残碳量是 30.29%，仅增加了 1.74%，而纯 CMC 膜的残碳量为 26.56%，表明 NCC 可以提高纯 CMC 膜的热稳定性。NCC 质量分数为 5%的增强膜在最优力学性能条件下，也具有较好的热稳定性能。

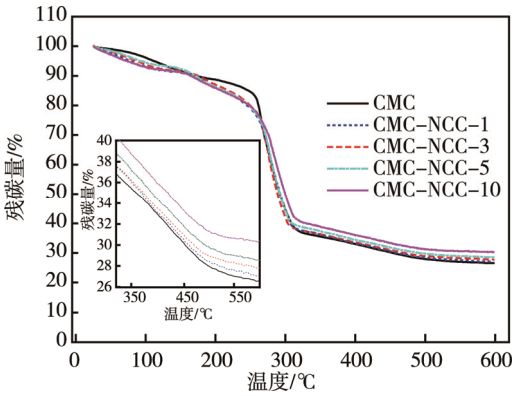

图 2　羧甲基纤维素增强膜的热重性能
Fig.2 Thermogravimetric property of CMC-NCC

2.6　红外光谱

羧甲基纤维素增强膜的红外光谱见图 3，CMC 膜在 3337 cm^{-1} 处为 O—H 键的伸缩振动峰，1591 cm^{-1} 处为对称和反对称的 C═O 键的伸缩振动峰[14]。随着 NCC 含量的增加，增强膜的红外吸收特征峰位发生了一些变化，在 3337 cm^{-1} 附近的 O—H 键伸缩振动峰强度变大，1591 cm^{-1} 处的 C═O 键的伸缩振动峰向低频移动，这表明两者发生了分子间的相互作用，分子间氢键增加。

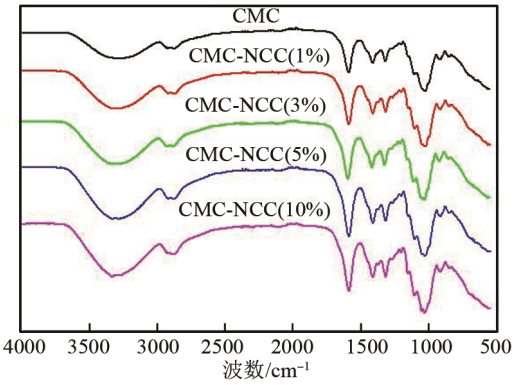

图 3　羧甲基纤维素增强膜的红外光谱
Fig.3 FT-IR spectra of CMC-NCCC

2.7　X 射线衍射

羧甲基纤维素增强膜的 X 射线衍射见图 4。可以看出，CMC 在 22.5°处存在明显的衍射峰，大多数的 I 型纤维素在 2θ 为 15.6°和 22.7°附近存在衍射峰[15]。随着 NCC 含量的增加，CMC 膜的结晶性能发生了明显的变化。NCC 质量分数为 1%的增强膜在 15.9°出现了衍射峰，该峰应是来源于 NCC，这是 NCC 与 CMC 衍射峰叠加形成的。随着 NCC 含量的增加，15.9°附近的峰值逐渐增大，并且各增强膜的第 2 个衍射峰逐渐向 NCC 的衍射峰靠近，表明两者分子间的相互作用改变了 CMC 的结晶排列。

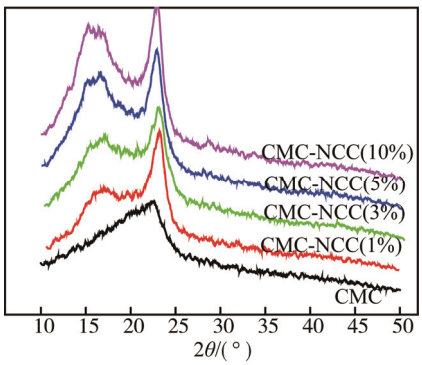

图 4　羧甲基纤维素增强膜的 X 射线衍射
Fig.4 XRD spectra of CMC-NCC

3　结语

利用纳米纤维素可改善羧甲基纤维素膜的力学、阻湿和热稳定性能。纳米纤维素质量分数为 5%的增强膜获得了最优的综合性能，相比于纯 CMC 膜，增强膜的拉伸强度提高了 25.6%，断裂伸长率降低了 21.3%，透湿量降低了 9%，热稳定性能提高了 2%，NCC 对于 CMC 膜的透光率影响不明显。羧甲基纤维素增强膜可完全生物降解、相容性好，未来可作为生物降解材料用于食品和包装等行业。

参考文献：

[1]　ALMASI H, GHANBARZADEH B, ENTEZAMI A. Physicochemical Properties of Starch-CMC-Nanoclay Biodegradable Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 46(1): 1—5.

[2]　NETO W P F, SILVERIO H A, VIEIRA J G, et al. Preparation and Characterization of Nanocomposites of Carboxymethyl Cellulose Reinforced with Cellulose Nanocrystals[J]. Macromolecular Symposia, 2012(1): 93—98.

[3]　王晓玲，董海洲，刘传富，等. 木薯淀粉对改善可食性羧甲基纤维素膜性能的研究[J]. 食品与发酵工业，2010(2): 63—65.

WANG Xiao-ling, DONG Hai-zhou, LIU Chuan-fu, et al. Study on Cassava Starch Improving Properties of Carboxymethyl Cellulose Films[J]. Food and Fermentation Industries, 2010(2): 63—65.

[4] 吴晓霞, 李建科, 余朝舟. 魔芋葡甘聚糖-壳聚糖-羧甲基纤维素钠复合可食性保鲜膜研究[J]. 食品工业科技, 2008(2): 236—238.
WU Xiao-xia, LI Jian-ke, YU Chao-zhou. Study on Edible Blend Films Made of Konjac Glucomannan, Chitosan and Carboxymethyl Cellulose Sodium[J]. Science and Technology of Food Industry, 2008(2): 236—238.

[5] 王碧, 廖立敏, 李建凤, 等. 胶原蛋白/海藻酸/羧甲基纤维素共混膜的结构与性能[J]. 化学世界, 2013, 54(3): 155—160.
WANG Bi, LIAO Li-min, LI Jian-feng, et al. Study and Properties of Collagen/Alginate/Carboxymethyl Cellulose Blend Film[J]. Chemical World, 2013, 54(3): 155—160.

[6] 邵丽娟. 羧甲基纤维素-铜离子复合纤维的制备及抗菌性研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
SHAO Li-juan. Preparation of Carboxymethyl Cellulose-Copper Ions Composite Fiber and Study on Its Antibacterial Property[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.

[7] DONG F, LI S J, YAN M L, et al. Preparation and Properties of Chitosan/Nanocrystalline Cellulose Composite Films for Food Packaging[J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(17): 5895—5898.

[8] 袁恒森. 食品包装用纤维素膜的制备与性能研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2012.
YUAN Heng-sen. Research on Preparation and Properties of Food Packaging Cellulose Film[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2012.

[9] 刘忠明, 董峰, 王小林, 等. 纳米纤维素/壳聚糖复合膜的制备和性能[J]. 包装工程, 2016, 37(17): 75—79.
LIU Zhong-ming, DONG Feng, WANG Xiao-lin, et al. Preparation and Properties of Nanocrystalline Cellulose/Chitosan Composite Films[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(17): 75—79.

[10] OUN A A, RHIM J W. Effect of Post-treatments and Concentration of Cotton Linter Cellulose Nanocrystals on the Properties of Agar-based Nanocomposite Films [J]. Carbohydrate Polymers, 2015(4): 20—29.

[11] AZEREDO H M, MATTOSO L H, AVENA-BUSTILLOS R J, et al. Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(1): 1—7.

[12] PARALIKAR S A, SIMONSEN J, LOMBARDIJ. Poly (Vinyl Alcohol)/Cellulose Nanocrystal Barrier Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2008(1): 248—258.

[13] REDDY J P, RHIM J W. Characterization of Bionanocomposite Films Prepared with Agar and Paper- mulberry Pulp Nanocellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 110(18): 480—488.

[14] MIRI N E, ABDELOUAHDI K, BARAKAT A, et al. Bio-nanocomposite Films Reinforced with Cellulose Nanocrystals: Rheology of Film-forming Solutions, Transparency, Water Vapor Barrier and Tensile Properties of Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2015(9): 156—167.

[15] KHAN A, KHAN R A, SALMIERI S, et al. Mechanical and Barrier Properties of Nanocrystalline Cellulose Reinforced Chitosan Based Nanocomposite Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1601—1608.