

# 离子液体/壳聚糖复合膜的制备及性能研究

蔡立芳<sup>1</sup>, 何领好<sup>2</sup>, 宋锐<sup>1</sup>

(1. 郑州轻工业学院 材料与化工学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 河南省表界面重点实验室, 河南 郑州 450001)

**摘要:**通过溶液蒸发铸膜法制备壳聚糖膜及离子液体/壳聚糖复合膜. 利用傅里叶红外光谱仪、原子力扫描探针显微镜和动态热机械分析等测试手段分析了样品的结构、形貌和动态力学性能. 结果表明, 壳聚糖中加入离子液体形成复合膜, 离子液体加入壳聚糖不仅是简单的物理混合, 两者之间有氢键等作用力存在; 离子液体对壳聚糖膜结晶形貌有较大影响, 纯壳聚糖膜结晶为细长针状, 且分散均匀, 样品表面比较平整; 加入离子液体后, 呈球形颗粒状, 且随着其加入量的增多, 颗粒尺寸呈先增大后减小的趋势. 当加入量为20%时, 颗粒尺寸最大, 表面粗糙度达267.74 nm; 复合膜的储能模量达到最大, 约是纯壳聚糖膜储能模量的1.5倍; 但离子液体的加入并未明显改变其玻璃化转变温度.

**关键词:**壳聚糖; 离子液体; 复合膜; 动态力学性能

**中图分类号:** TB332      **文献标志码:** A      **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.010

## Study of preparation and properties of ionic liquid/chitosan composite membrane

CAI Li-fang<sup>1</sup>, HE Ling-hao<sup>2</sup>, SONG Rui<sup>2</sup>

(1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. He'nan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The ionic liquid/chitosan composite membrane was prepared by solution casting. Structure, morphology and mechanical properties of the composites were analyzed by FT-IR, AFM and DMA. The results showed that there existed significant physical interactions such as hydrogen bond between the ionic liquid and chitosan. There was a great impact on the crystal morphology of the chitosan with the addition of ionic liquids. The pure chitosan looked like slender needle with good distribution and its surface was flat. Whereas the spherulites particles were observed and the particle size increased firstly, then decreased. When adding content was 20%, the particle size was the largest, and corresponding surface roughness was 267.74 nm; the storage modulus of composite membrane achieved maximum, about 1.5 times than that of the pure chitosan film. But with the addition of ionic liquids, there was no obvious change of chitosan membrane glass transition temperature.

**Key words:** chitosan; ionic liquid; composite membrane; dynamic mechanical property

收稿日期: 2014-09-05

基金项目: 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A150003); 郑州轻工业学院博士基金项目(2012BSJJ006); 郑州轻工业学院青年骨干教师资助项目(2014XGGJS005)

作者简介: 蔡立芳(1978—), 女, 河南省新乡市人, 郑州轻工业学院讲师, 硕士, 主要研究方向为高分子材料及加工.

通信作者: 何领好(1979—), 女, 河南省焦作市人, 郑州轻工业学院副教授, 博士, 主要研究方向为功能高分子材料.

## 0 引言

壳聚糖,学名(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧- $\beta$ -D-葡萄糖,是由甲壳素脱乙酰后得到的一种天然生物多聚物,甲壳素是地球上除蛋白质外数量最大的含氮天然有机化合物<sup>[1]</sup>.壳聚糖具有无毒、无副作用、生物相容性好、可生物降解、不会造成环境污染等优点,可制作超滤膜、分离膜、可食用膜、生物降解膜、医用膜、食品保鲜膜等<sup>[2]</sup>.因用途广泛,壳聚糖膜成为业界当前研究和开发的热点<sup>[3]</sup>.但壳聚糖膜脆性大、力学性能差,目前国内外对其的研究主要是利用壳聚糖分子上的活性氨基和羟基,引入新的化学基团,以达到改善壳聚糖膜性能的目的<sup>[4-7]</sup>,但关于加入离子液体来改善壳聚糖膜性能的研究,报道很少.离子液体是由一种含氮杂环的有机阳离子和一种无机阴离子组成的盐,具有较宽的液态范围、良好的溶解性和导电性、较好的热稳定性,能使聚合物基体具有多功能性<sup>[8]</sup>.本文拟采用溶液蒸发铸膜法,制备壳聚糖膜和离子液体/壳聚糖复合膜,研究烷基取代的咪唑离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM]PF<sub>6</sub>)的加入对壳聚糖膜表面形貌和动态力学性能的影响,为开发出新型的具有独特结构和较好韧性的生物降解材料奠定理论基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和仪器

试剂:壳聚糖,生化试剂,脱乙酰度 $\geq 92\%$ ,上海华硕精细化学品有限公司产;[BMIM]PF<sub>6</sub>(分析纯),中科院化学研究所产;冰醋酸(优级纯),天津市华东试剂厂产.

仪器:Tensor 27型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国Bruker公司生产;Nanoscope IIIA型原子力扫描探针显微镜(AFM),日本DI公司生产;Q 800型动态热机械分析仪(DMA),美国TA公司产.

### 1.2 离子液体/壳聚糖复合膜的制备

准确称取壳聚糖0.40 g于小烧杯中,加入40 mL自制的乙酸溶液,磁力搅拌至壳聚糖完全溶解.然后滴加一定量的[BMIM]PF<sub>6</sub>,配置5%的混合溶液,磁力搅拌2 h.将上述溶液倒入培养皿中,并将其置于60℃真空干燥箱中24 h,以除去溶剂,得到离子液体/壳聚糖复合膜.用同样的方法分别制备5%、10%、20%、30%、40%的复合膜和纯壳聚糖膜.

### 1.3 材料表征

采用FT-IR对纯壳聚糖膜和复合膜进行化学结构表征,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ ,测试模式为单次反射,扫描次数32次.薄膜的表面形貌采用AFM进行分析,用双面胶将小片的样品粘到AFM的样品台上,选用单晶硅微悬臂探针,针尖直径为10 nm,针尖弹簧常数为42 N/m,探针振动频率为30 Hz,扫描速率为0.8 Hz,在轻敲模式下进行样品测试.动态力学性能测试采用DMA,升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,频率为1 Hz,温度范围为30~300℃,样品尺寸为 $(30\times 5\times 0.15)\text{ mm}^3$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图1所示为纯壳聚糖膜的红外光谱图,其中 $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2847\text{ cm}^{-1}$ 为C—H伸缩振动峰; $1635\text{ cm}^{-1}$ 和 $1541\text{ cm}^{-1}$ 分别为酰胺谱带和—NH<sub>2</sub>的特征吸收峰; $1441\text{ cm}^{-1}$ 为酰胺II带N—H的特征吸收峰; $1151\text{ cm}^{-1}$ 、 $1066\text{ cm}^{-1}$ 、 $1021\text{ cm}^{-1}$ 是C—O—C、C—OH的伸缩振动吸收峰<sup>[9]</sup>.

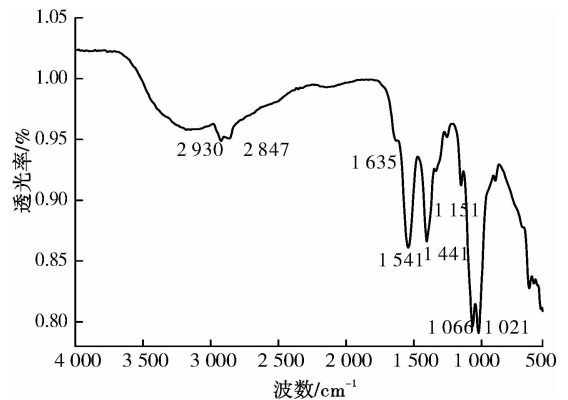


图1 纯壳聚糖膜的红外光谱图

图2为纯壳聚糖膜和不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的红外光谱图.由图2可看出,加入离子液体后,复合膜除了壳聚糖吸收峰外,出现了对应离子液体的部分吸收峰( $1166\text{ cm}^{-1}$ 处C—N伸缩振动吸收峰, $828\text{ cm}^{-1}$ 处P—F伸缩振动吸收峰),而且随着离子液体加入量的增加,这些峰逐渐增强.同时也能观察到,壳聚糖的部分吸收峰随着离子液体加入量的增多而减弱( $1441\text{ cm}^{-1}$ 处N—H的特征吸收峰),并向低波数偏移 $2\sim 8\text{ cm}^{-1}$ .这可能是由于离子液体中的P和F原子易与壳聚糖分子中的一OH和—NH<sub>2</sub>形成氢键的缘故.

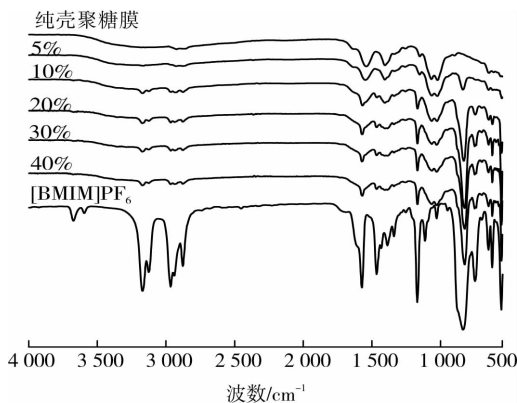


图2 纯壳聚糖膜和不同比例的离子液体/壳聚糖复合膜的红外光谱图

## 2.2 形貌表征

图3是纯壳聚糖膜的AFM图,图4是不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的AFM图。由图3可看出,纯壳聚糖膜表面形态呈细长的针状,且分散均匀,样品表面比较平整,表面粗糙度为38.137 nm。由图4可知,随着离子液体的加入,样品表面形态呈现球形颗粒状结构。当加入离子液体的量分别为5%,10%,20%,30%时,样品表面球状颗粒呈先增大后减小趋势,表面粗糙度也分别为135.89 nm,171.74 nm,267.74 nm,173.48 nm。壳聚糖是一种典型的刚性分子,在溶液诱导下,形成了类似针状的结晶,相关结论已有报道<sup>[10]</sup>。由于离子液体和壳聚糖两相的相容性较差,故壳聚糖中加入离子液体后,在溶液挥发过程中两相向着各自聚集的趋势进行,这种迁移导致复合膜产生了较大的球晶;红外测试结果也表明离子液体与壳聚糖之间形成氢键等作用力,这种相互作用也会影响壳聚糖的分子排列,从而改变其结晶形貌。

## 2.3 动态力学性能分析

图5为纯壳聚糖膜和不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的储能模量-温度关系曲线。由图5可知,随着离子液体的加入,离子液体/壳聚糖复合膜的储能模量呈先升高后降低的趋势,当离子液体的加入量为20%时,当离子液体的加入量为40%时,复合膜的储能模量低于纯壳聚糖膜的储能模量。因此,加入量控制在一定范围内,离子液体的加入可改善壳聚糖膜的动态力学性能,使其储能模量有所提高。

图6为纯壳聚糖膜和不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的损耗因子-温度关系曲线。由图6可看出,离子液体的加入有利于壳聚糖膜力学性能的提高。在损耗因子曲线上,纯壳聚糖膜在175℃左右有一个 $\alpha$ 转变,即壳聚糖的玻璃化转变温度( $T_g$ )。总体来说,加入离子液体对壳聚糖膜的玻璃化转变温度没有显著的改

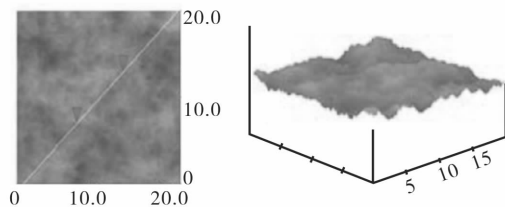


图3 纯壳聚糖膜的AFM图/ $\mu\text{m}$

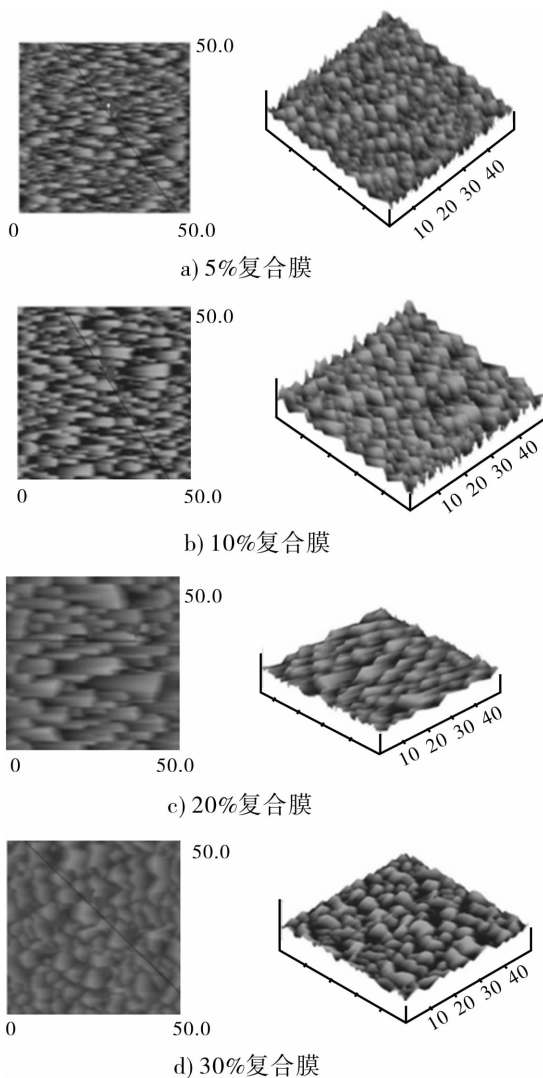


图4 不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的AFM图/ $\mu\text{m}$

变,均在170℃左右。

## 3 结论

本文采用溶液蒸发铸膜法制备了壳聚糖膜和离子液体/壳聚糖复合膜,利用FT-IR,AFM和DMA对两者的结构、形貌和动态力学性能进行了表征和分析。结果表明,离子液体/壳聚糖复合膜出现离子液体的部分特征吸收峰,与纯壳聚糖膜相比,其有

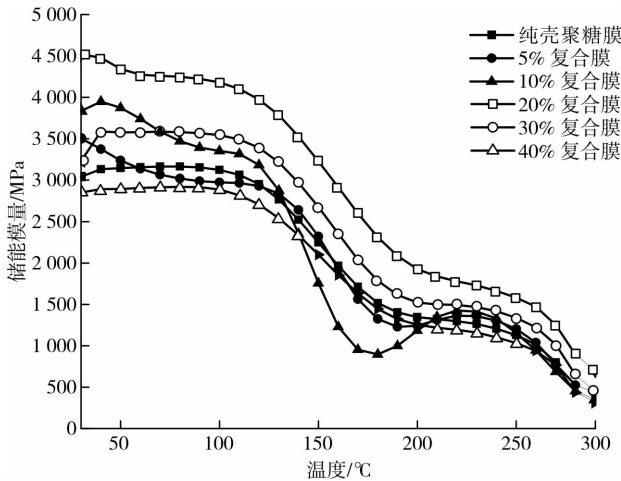


图 5 纯壳聚糖膜和不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的储能模量 - 温度关系曲线

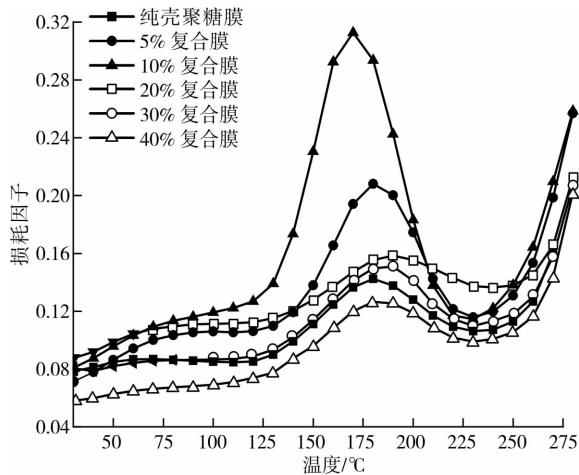


图 6 纯壳聚糖膜和不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的损耗因子 - 温度关系曲线

一部分吸收峰变弱并发生了偏移,说明离子液体和壳聚糖之间存在氢键等相互作用。纯壳聚糖表面形态呈细长针状,且分散均匀,样品表面比较平整;随着离子液体加入量的增多,表面球形颗粒呈先增大后减小的趋势,加入量为 20% 时,颗粒尺寸最大,表面粗糙度达 267.74 nm,这说明离子液体的加入对

壳聚糖膜的结晶有一定的影响。动态力学性能分析发现:离子液体/壳聚糖复合膜的储能模量随着离子液体加入量的增多,呈先升高后降低的趋势,离子液体加入量为 20% 时,复合膜的储能模量最大,约是纯壳聚糖膜储能模量的 1.5 倍;但加入离子液体对壳聚糖膜的玻璃化转变温度没有显著的改变,均在 170 °C 左右。

参考文献:

[1] Montebault A, Viton C, Domard A. Rheometric study of the gelation of chitosan in a hydroalcoholic medium [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(14): 1633.

[2] Lü R Q, Zhang H Y, Qiu G M, et al. The theoretical study of adsorption of metal ions on chitosan [J]. *Chinese Journal of Reactive Polymers*, 2005, 14(1/2): 76.

[3] Montebault A, Viton C, Domard A. Physico-chemical studies of the gelation of chitosan in a hydroalcoholic medium [J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 933.

[4] Bicak N. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2005, 116(1): 15.

[5] 于建香, 杨武芳, 王小瑜, 等. 羟丙基壳聚糖接枝聚乳酸的合成与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(8): 1.

[6] 陈彰旭, 辛梅华, 李明春. 组氨酸改性壳聚糖多孔支架的制备与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(9): 152.

[7] 苏玲, 李珊珊, 方桂珍. 碱木质素壳聚糖反应膜的制备与性能 [J]. *功能材料*, 2013, 44(9): 1353.

[8] Kim K S, Choi S, Demberelnyamba D, et al. Ionic liquids based on N-alkyl-N-methylmorpholinium salts as potential electrolytes [J]. *Chemical Communication*, 2004, 4(7): 828.

[9] 沈德言. 红外光谱法在 高分子研究中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 50 - 72.

[10] Mo X M, Wang P, Zhou G E, et al. Solid state structure and properties of chitin/chitosan [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 1998, 19(6): 989.