

# 季铵盐修饰壳聚糖及其复合膜的制备与表征

潘晴彦<sup>1,2</sup>, 周闯<sup>2</sup>, 杨子明<sup>2\*</sup>, 何祖宇<sup>2</sup>, 王超<sup>2</sup>, 刘运浩<sup>2</sup>, 宋书会<sup>2</sup>, 谷会<sup>2</sup>, 于丽娟<sup>3</sup>, 李雪瑞<sup>3</sup>, 屈云慧<sup>3</sup>, 李普旺<sup>2\*</sup>

(1. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北武汉 430070)

(2. 中国热带农业科学院南亚热带作物研究所, 海南省热带园艺产品采后生理与保鲜重点实验室, 广东湛江 524091) (3. 云南省农业科学院农产品加工研究所, 云南昆明 650000)

**摘要:** 该研究以季铵盐对壳聚糖进行修饰改性, 利用单因素实验分析了壳聚糖季铵盐的最优制备条件, 通过傅里叶红外光谱、核磁共振谱对其结构进行了表征; 并探究不同取代度的壳聚糖季铵盐制备的涂膜的机械性能; 以壳聚糖季铵盐为原料, 引入聚乙烯醇, 纳米二氧化钛, 丙三醇, 采用溶液共混法制备了壳聚糖季铵盐复合膜, 并通过傅里叶红外光谱、热重分析以及接触角对壳聚糖季铵盐复合膜的结构、性能进行分析。结果表明, 壳聚糖季铵盐的最优制备条件为季铵盐与壳聚糖的质量比为3:1, 反应时长为12 h, 反应温度为80 °C。此外, 当壳聚糖季铵盐含量为50% (以聚乙烯醇为标准), 纳米二氧化钛含量为1%, 丙三醇含量为0.8%时, 壳聚糖季铵盐复合膜的拉伸强度和断裂伸长率取得最优值, 分别为19.38 MPa和55.78%。相应的壳聚糖季铵盐复合膜 (19.38 MPa) 的拉伸强度较壳聚糖复合膜 (18.64 MPa) 也高, 这说明壳聚糖季铵盐的改性有利于增加涂膜的机械性能, 为后续研究壳聚糖改性膜材料提供了一定的理论参考。

**关键词:** 壳聚糖季铵盐; 复合膜; 拉伸强度; 断裂延伸率

文章编号: 1673-9078(2021)12-136-144

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.12.0318

## Preparation and Characterization of Quaternary Ammonium Salt

### Modified Chitosan and Its Derived Composite Film

PAN Qingyan<sup>1,2</sup>, ZHOU Chuang<sup>2</sup>, YANG Ziming<sup>2\*</sup>, HE Zuyu<sup>2</sup>, WANG Chao<sup>2</sup>, LIU Yunhao<sup>2</sup>, SONG Shuhui<sup>2</sup>, GU Hui<sup>2</sup>, YU Lijuan<sup>3</sup>, LI Xuerui<sup>3</sup>, QU Yunhui<sup>3</sup>, LI Puwang<sup>2\*</sup>

(1.College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China) (2.South Subtropical Crop Research Institute of Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Key Laboratory of Hainan Province for Postharvest Physiology and Technology of Tropical Horticultural Products, Zhanjiang 524091, China) (3.Agricultural Product Processing Research Institute of Yunan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650000, China)

**Abstract:** In this study, chitosan was modified with quaternary ammonium salt. The optimal preparation conditions of chitosan quaternary ammonium salt were examined by single factor experiments. Its structure was characterized by Fourier infrared spectroscopy and hydrogen nuclear magnetic spectroscopy. The mechanical properties of the coating film prepared by chitosan quaternary ammonium salt with different

引文格式:

潘晴彦,周闯,杨子明,等.季铵盐修饰壳聚糖及其复合膜的制备与表征[J].现代食品科技,2021,37(12):136-144,+204

PAN Qing-yan, ZHOU Chuang, YANG Zi-ming, et al. Preparation and characterization of quaternary ammonium salt modified chitosan and its derived composite film [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(12): 136-144, +204

收稿日期: 2021-03-24

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2019A1515010714); 云南省李普旺专家工作站资助 (202005AF150007); 广东省自然科学基金项目 (2018A030307015; 2018A030313109); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项项目 (1630122017009; 1630122017011; 1630062021009); 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项资金资助 (2019KJ140); 湛江市科技项目 (2018A02015)

作者简介: 潘晴彦(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 有机高分子功能材料, E-mail: 762979627@qq.com

通讯作者: 杨子明(1986-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 生物质高分子材料, E-mail: yangziming2014@163.com; 共同通讯作者: 李普旺(1974-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 生物质高分子材料, E-mail: puwangli@163.com

degrees of substitution were investigated. Using chitosan quaternary ammonium salt as the raw material, with the introduction of polyvinyl alcohol, nano-titanium dioxide, and glycerol, chitosan quaternary ammonium salt-based composite membrane was prepared by the solution blending method. The structure and performance of the composite film of chitosan quaternary ammonium salt were examined by Fourier infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and contact angle measurements. The results revealed the optimal preparation conditions as follows: the mass ratio of quaternary ammonium salt to chitosan was 3:1, reaction time was 12 h, and reaction temperature was 80 °C. In addition, when the content of chitosan quaternary ammonium salt was 50% (polyvinyl alcohol as the standard), nano-titanium dioxide content was 1%, and glycerol content was 0.8%, optimal tensile strength and elongation at break of chitosan quaternary ammonium salt-based composite membrane were achieved (19.38 MPa and 55.78%, respectively). The tensile strength of the chitosan quaternary ammonium salt-based composite membrane (19.38 MPa) was also higher than that of the chitosan composite membrane (18.64 MPa). This indicated that the modification of chitosan with quaternary ammonium salt was beneficial to the increase of the mechanical properties of the coating, which provides a certain theoretical reference for subsequent studies on membrane materials containing modified chitosan.

**Key words:** chitosan quaternary ammonium salt; composite film; tensile strength; elongation at fracture

目前涂膜保鲜剂应用较多的有石蜡、松香、液态薄膜等。这些材料制备的涂膜剂不易清洗干净,过度食用会损害身体的健康<sup>[1]</sup>。壳聚糖及其衍生物因其成膜性和抑菌性等特性,成为了涂膜保鲜研究与开发的热点<sup>[2]</sup>。壳聚糖为天然多糖甲壳素脱除部分乙酰基的产物,具有生物降解性、生物相容性、无毒性、抑菌、成膜等多种生理功能<sup>[3-4]</sup>。壳聚糖资源的合理开发利用能提高甲壳动物的经济价值<sup>[5]</sup>,同时还能满足很多的应用要求,但由于其水溶性不是很好,在生理 pH 值(>6.0)下的溶解度较低,因此限制了壳聚糖在实际生活中的应用<sup>[6]</sup>。通过功能化改性可以提高壳聚糖的物化性能,是拓宽壳聚糖在实际应用的主要手段<sup>[7-8]</sup>。壳聚糖作为一种新型高分子保鲜材料<sup>[9]</sup>,因其良好的成膜性及抗菌性深受研究者的青睐。Kittur 等<sup>[10]</sup>采用壳聚糖在 27 °C、65%的相对湿度条件下涂膜保鲜香蕉和芒果,结果表明涂膜处理可减少两种水果的失重,有效抑制微生物感染。Ghaouth 等<sup>[11]</sup>采用壳聚糖涂膜保鲜草莓,结果表明经过一个月储藏,壳聚糖涂膜草莓的腐烂率比未涂膜草莓的腐烂率低 50%以上,由此可见壳聚糖涂膜具有明显的抑制草莓腐烂的效果。但壳聚糖的溶解性较差,单一的壳聚糖膜存在透水率高和膜易破裂、易破碎的缺点<sup>[12]</sup>,不能满足果蔬的保鲜贮藏需要,所以在实际应用过程中会通过功能化改性或与其他增塑剂复合后使用,这样不仅能够弥补其单独使用的缺点,提高壳聚糖膜的机械性能,还能加强薄膜对一些病原微生物的抑制活性<sup>[13]</sup>。Min 等<sup>[14]</sup>以改性壳聚糖和聚乙烯醇为原料,通过一种方便和环保的溶液铸造方法,研制了一种具有透明、可生物降解、防雾功能的多功能食品包装复合涂料。闫瑞香等<sup>[15]</sup>以改性壳聚糖为原料制备了涂膜保鲜剂,将此涂膜剂对草莓进行了涂膜保鲜试验,结果表明,适量浓度的涂膜液处理样品可延长样品的货架期。韩锐等<sup>[16]</sup>以羧甲基壳聚糖为原料,制备

不同浓度的涂膜液,将此涂膜液对冷却肉进行了涂膜保鲜试验,研究表明,2.0%的羧甲基壳聚糖涂膜液可以较好地延长冷却肉的保质期。

此外,以季铵盐修饰壳聚糖也可以扩大其应用范围,是目前研究的热点之一。壳聚糖的季铵盐接枝改性,是指把季铵盐基团引入壳聚糖的氨基和羟基官能团上而获得的一类衍生物<sup>[17]</sup>。近几年来,壳聚糖季铵盐衍生物,不仅具有季铵盐典型的吸湿、保湿和抗菌等特征,而且还保留了壳聚糖原有的易成膜性、易相容性以及易降解性等特点,是理想的成膜材料<sup>[18]</sup>。马启敏等<sup>[19]</sup>采用异相法合成壳聚糖季铵盐,对其溶液的性质进行研究,结果发现,壳聚糖季铵盐具有较好的稳定性。包艳玲等<sup>[20]</sup>以化学改性剂对壳聚糖进行改性,反应生成壳聚糖季铵盐,通过研究发现,壳聚糖季铵盐较壳聚糖具有更好的抑菌性能。本文以季铵盐对壳聚糖进行修饰改性,可以提高壳聚糖的物化性能。以产物壳聚糖季铵盐为原料,引入聚乙烯醇、纳米二氧化钛、丙三醇,采用共混法制得壳聚糖季铵盐复合膜。通过单因素实验确定复合膜物理机械性能的最优制备条件,并通过傅里叶红外光谱、热重分析、物理机械性能分析以及接触角来表征壳聚糖复合膜结构及性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

壳聚糖(CS,粘度<400 mPa·s,脱乙酰度≥80%)、2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA,含量 95%)、铬酸钾(K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>,含量 99.5%)都采购于 Macklin 公司;纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>,亲水亲油型,锐钛型含量 99.8%,平均粒径 5~10 nm)采购于 Aladdin 公司;丙三醇(Glycerol)、异丙醇(Isopropyl alcohol)、硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)、氢氧化钠(NaOH)都采购于广东光华

科技股份有限公司, 聚乙烯醇 (PVA) 采购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

## 1.2 仪器与设备

FTS3000 型傅里叶红外光谱仪, 美国伯乐公司; Avance400 氢核磁共振, 德国 Bruker 公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器, 杭州大力科教仪器有限公司; FreeZone4.5L 真空冷冻干燥机, 北京照生行仪器设备有限公司; pH 计, 湛江科铭有限科技公司; DTG-60 型差热热重联用仪, 日本岛津公司; UTM5000 电子万能试验机, 深圳三思泰科技有限公司; JCY-2 型接触角测定仪, 上海方瑞仪器有限公司; 德国 IKA 数显顶置机械搅拌器 (RW20digital), 湛江科铭有限科技公司; TG328A 型分析天平, 郑州华致科技有限公司。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 壳聚糖季铵盐的合成

称取壳聚糖 (2.5 g) 于 100 mL 异丙醇中在 60 °C ~90 °C 磁力搅拌作用下溶解 6 h, 并用 1% NaOH 调节 pH (pH=8~9)。将一定质量的季铵盐 (GTA) 加入壳聚糖溶液中, 在 60 °C~90 °C 下恒温搅拌反应 6 h~36 h。待反应结束后, 将溶液透析 3 d 以除去未反应的 GTA。最后通过真空冷冻干燥 48 h, 得到壳聚糖季铵盐。

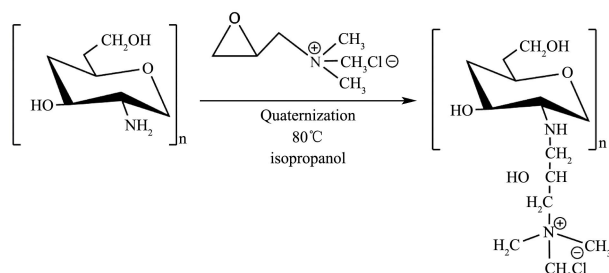


图1 壳聚糖季铵盐的合成

Fig.1 The synthesis scheme of chitosan quaternary ammonium salt

### 1.3.2 壳聚糖季铵盐取代度的测定

壳聚糖季铵盐的取代度用滴定法测定。准确称取 100 mg 壳聚糖季铵盐, 25 mL 去离子水溶解后用 NaOH 调节溶液的 pH 值 (控制在 8.2~9.6 之间), 以 8% 铬酸钾作为指示剂, 取 1 mL 指示剂加入壳聚糖季铵盐溶液中, 用 0.05 mol/L 的硝酸银缓缓滴定, 溶液出现砖红色为滴定终点, 用下式计算取代度 DS。

$$DS = \frac{V \times C \times 10^{-3}}{V \times C \times 10^{-3} + (W - V \times C \times 10^{-3} \times 314) / 162} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

C——硝酸银的浓度, mol/L;

V——消耗硝酸银的体积, mL;

W——被滴定壳聚糖季铵盐的质量, g。

### 1.3.3 单因素实验

以产物的取代度为因变量, 分别以质量比、反应时间、反应温度为自变量, 在固定其他两个自变量的前提下, 分别以质量比为 1:1、1:3、1:5, 反应时间为 6 h、12 h、24 h、36 h, 反应温度为 60 °C、70 °C、80 °C、90 °C 为单因素, 进行优化实验。

表1 壳聚糖季铵盐制备的单因素实验

Table 1 Single factor experiment on preparation of chitosan quaternary ammonium salt

温度/°C	时间/h	质量比(m/m)
60	12 h	1:3
80	12 h	1:1
80	12 h	1:3
80	12 h	1:5
70	6 h	1:3
70	12 h	1:3
70	24 h	1:3
70	36 h	1:3
80	6 h	1:3
80	24 h	1:3
80	36 h	1:3
90	6 h	1:3
90	12 h	1:3
90	24 h	1:3
90	36 h	1:3

### 1.3.4 壳聚糖季铵盐的结构表征

FT-IR 光谱表征: 采用 FTS3000 型傅里叶红外光谱仪, 将改性后的壳聚糖季铵盐研磨成粉末, 采用 KBr 压片法, FT-IR 测样品采集记录光谱数据, 根据特征吸收峰推断其化学结构。扫描范围从 4000~400 cm<sup>-1</sup>, 扫描间距为 4 cm<sup>-1</sup>。

<sup>1</sup>H-NMR 表征: 将适量的壳聚糖季铵盐溶解在重水中, 磁场强度为 299.95 MHz, 化学位移以 10<sup>-6</sup> 表示, 以 TMS 作为内标, 谱线宽度 3264.1 MHz, 扫描记录 <sup>1</sup>H-NMR 图。

### 1.3.5 壳聚糖季铵盐涂膜的制备

称取 1.2 g 的壳聚糖季铵盐 (HACC) 于烧杯中, 加入 40 mL 去离子水, 利用超声处理器超声 HACC 溶液使其完全溶解, 制备成 3% 的 HACC 溶液。流延涂板, 将脱气后的 HACC 溶液倒入水平面玻璃板 (30 cm×30 cm) 中, 使其均匀流延。室温静置 24 h 得到 HACC 膜。考察不同取代度 (接枝率) 的 HACC 对成

膜性能的影响,测其拉伸强度和断裂延伸率。

### 1.3.6 壳聚糖季铵盐复合涂膜的制备

(1) PVA 的溶解:称取 1.2 g 的聚乙烯醇于烧杯中,加入 40 mL 去离子水,在加热磁力搅拌下逐渐升温到 70 °C~80 °C 后,恒温加热搅拌 30 min,制备成 3% 的聚乙烯醇溶液。

(2) 壳聚糖季铵盐 (HACC) 的溶解:称取 1.2 g 的 HACC 于烧杯中,加入 40 mL 去离子水,利用超声处理器超声壳聚糖季铵盐溶液使其完全溶解,制备成 3% 的壳聚糖季铵盐溶液。

(3) 纳米二氧化钛超声分散:称取一定质量的纳米二氧化钛置于 50 mL 去离子水,利用超声处理器超声纳米二氧化钛溶液使其完全分散在去离子水中。

(4) 丙三醇的溶解:称一定量的丙三醇(甘油)溶解在去离子水中。

(5) 混合超声脱气:将上述溶液混合后置于 50 °C, 100 Hz 超声清理器中超声脱气。

(6) 涂膜:将脱气后的壳聚糖季铵盐复合涂膜液倒入水平面玻璃板(30 cm×30 cm)中,使其均匀涂延。室温静置 24 h 得到复合膜。

### 1.3.7 单因素实验

以复合膜的机械性能为因变量,分别以 HACC/PVA 添加量、纳米二氧化钛的添加量、丙三醇的添加量为自变量,在固定其他两个自变量的前提下,分别以 HACC/PVA 添加量比例为 10/0、9/1、7/3、5/5、3/7、1/9、0/10,纳米二氧化钛的添加量为 0%、0.5%、1%、1.5%、2%,丙三醇的添加量为 0%、0.4%、0.8%、61.2%、1.6%、2.0%、2.4% 为单因素,进行优化实验。

### 1.3.8 测试与表征

通过傅里叶红外光谱、热重分析、物理机械性能分析以及接触角来表征复合膜结构及性能。

### 1.3.9 数据统计分析

实验结果采用 Excel 软件和 MestReNova 进行数据处理和分析,Origin 8.5 软件作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 壳聚糖季铵盐的最优制备条件

#### 2.1.1 季铵盐 (GTA) 与壳聚糖 (CS) 的质量比对取代度的影响

本研究中,试验的温度定为 80 °C,试验的反应时长定为 12 h,壳聚糖的用量不变,研究季铵盐与壳聚糖不同的质量比对壳聚糖季铵盐取代度的影响,见图 2。

由图 2 可见,壳聚糖季铵盐的取代度随着季铵盐 (GTA) 的增加而提高,当季铵盐与壳聚糖的质量比

小于 3 时,壳聚糖季铵盐的取代度随着质量比的增加而增大,当季铵盐与壳聚糖的质量比大于 3 时,壳聚糖季铵盐的取代度随着季铵盐加入量的增加缓慢趋于稳定,因此季铵盐与壳聚糖最佳质量比为 3:1。

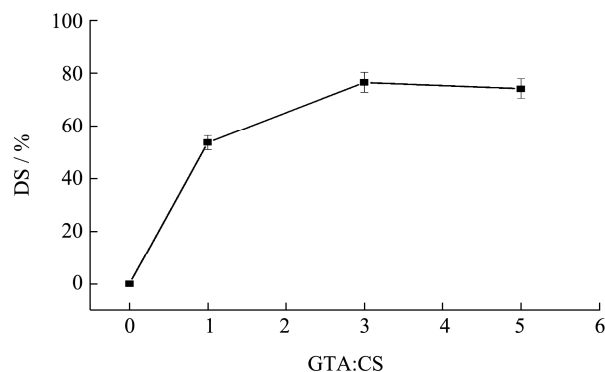


图 2 GTA 与 CS 的质量比对产物取代度的影响

Fig.2 Influence of mass ratio of GTA to CS on product substitution degree

#### 2.1.2 反应温度对取代度的影响

本研究中,试验的反应时长定为 12 h,季铵盐与壳聚糖的质量比定为 3:1,研究反应温度对壳聚糖季铵盐合成的影响。

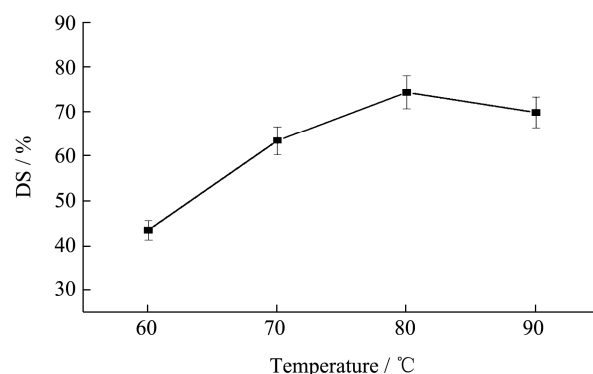


图 3 反应温度对产物取代度的影响

Fig.3 Influence of reaction temperature on degree of product substitution

由图 3 可见,温度过高和温度过低对产物的取代度反应均不利。试验的反应温度在 60 °C 至 80 °C 范围内,反应产物的取代度随着试验温度的升高而快速升高,产物的取代度在 80 °C 时取得最高值,当反应温度大于 80 °C,取代度骤然下降。这是因为温度过高使季铵盐 (GTA) 的环氧键断裂,并且在温度在大于 100 °C 时,部分壳聚糖开始降解<sup>[21]</sup>。因此与壳聚糖有效反应的 GTA 减少,导致壳聚糖季铵盐的合成较少,从而取代度下降,因此反应的最佳温度为 80 °C。

#### 2.1.3 反应时间对取代度的影响

本研究中,反应温度定为 80 °C,季铵盐与壳聚糖的质量比定为 3:1,研究反应时间对壳聚糖季铵盐合成的影响。

由图4可见：当反应时间为12 h以下时，壳聚糖季铵盐的取代度随着反应时长的增加而增加；当反应时长达到12 h，产物的取代度基本达到平衡；再增加反应时间，其取代度也无明显提高。这是因为反应时长的提高有利于壳聚糖季铵盐的取代度增加，但当反应时长超过12 h，随着反应时间的增加，反应体系内的黏度不断增大<sup>[22]</sup>，使得壳聚糖和季铵盐很难再充分接触发生碱性取代反应，因此反应最佳时间为12 h。

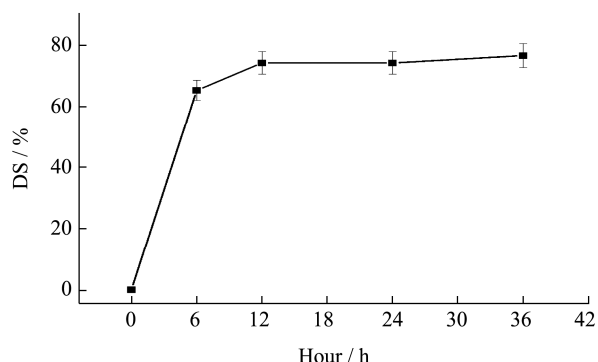


图4 反应时间对产物取代度的影响

Fig.4 Influence of reaction time on the degree of product substitution

## 2.2 壳聚糖季铵盐的结构表征

### 2.2.1 红外光谱分析

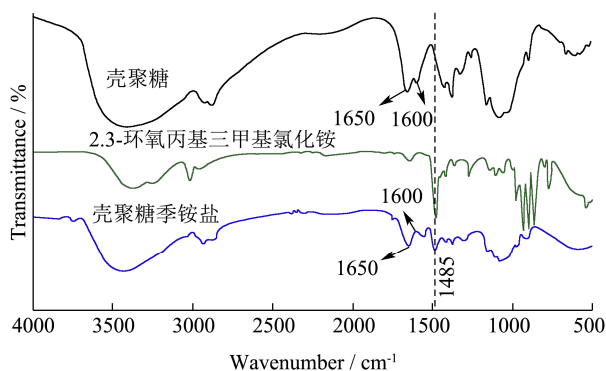


图5 壳聚糖 (CS)、2,3-环氧丙基三甲基氯化铵 (GTA) 及其壳聚糖季铵盐 (HACC) 红外光谱

Fig.5 Infrared spectra of chitosan (CS), 2,3-epoxypropyl trimethylammonium chloride (GTA) and its chitosan quaternary ammonium salt (HACC)

壳聚糖 (CS)、季铵盐 (GTA) 及其产物壳聚糖季铵盐 (HACC) 的红外光谱分析见图5。从图5可以看出，壳聚糖的分子结构中存在乙酰基和氨基，壳聚糖的乙酰基特征图谱出现于 $1650\text{ cm}^{-1}$ 左右，这是常见的酰胺 I 带，氨基( $-\text{NH}_2$ )的特征图谱则出现于 $1600\text{ cm}^{-1}$ 。而在壳聚糖季铵盐的红外光谱中，在 $1485\text{ cm}^{-1}$ 处出现了与季铵盐 (GTA) 相同的甲基 ( $-\text{CH}_3$ ) 的弯曲振动吸收峰，而在 $1600\text{ cm}^{-1}$ 处氨基弯曲振动吸收峰消失，这表明壳聚糖的氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 上引入了季铵盐侧链的三甲基基团，故可以确定产物壳聚糖季铵盐已制备成功。

### 2.2.2 核磁氢谱分析

如图6所示，从图中壳聚糖的 $^1\text{H-NMR}$ 可知：化学位移 $\delta=2.0\times 10^{-6}$ 时的信号归因于壳聚糖的 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ，4.446 (H-1) 是杂环 $\text{C}_1$ 上的质子信号，3.036 (H-2)、3.762 (H-3)、3.758 (H-4)、3.637 (H-5)、3.574 (H-6) 分别是为杂环羟甲基 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_4$ 、 $\text{C}_5$ 、 $\text{C}_6$ 上的质子信号。经对比分析，在壳聚糖季铵盐 $^1\text{H-NMR}$ 中的 $\delta=3.14\text{ ppm}$ 时的强信号归因于壳聚糖季铵盐结构的三个甲基，而2.683 (H-a)、4.232 (H-b)、3.323 (H-c) 分别为壳聚糖季铵盐取代支链上 a、b、c 处的质子信号<sup>[23]</sup>，由此，可以进一步确认所制备产物为壳聚糖季铵盐。

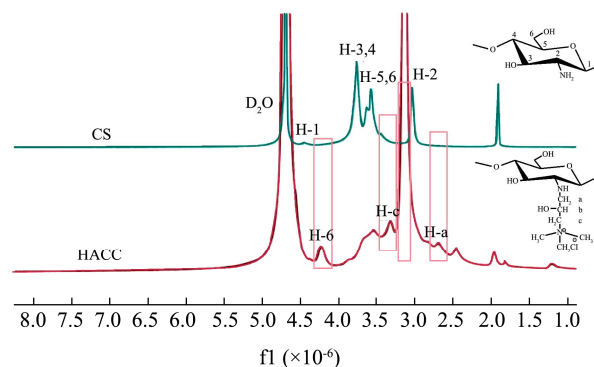


图6 壳聚糖 (CS) 及其壳聚糖季铵盐 (HACC) 核磁共振氢谱

Fig.6  $^1\text{H-NMR}$  spectra of CS and HACC

## 2.3 壳聚糖季铵盐复合涂膜的性能表征

### 2.3.1 壳聚糖季铵盐涂膜的机械性能测试

表2 不同取代度的壳聚糖季铵盐膜的拉伸强度和断裂延伸率

Table 2 Tensile strength and elongation at break of chitosan quaternary ammonium salt membrane with different degree of substitution

样品名称	温度/°C	时间/h	质量比(m/m)	拉伸强度/MPa	断裂延伸率/%
HACC(DS=43.8%)膜	60	12	1:3	16.18	80.65
HACC(DS=53.5%)膜	80	12	1:1	17.74	86.87
HACC(DS=63.2%)膜	70	12	1:3	11.32	95.43
HACC(DS=69.6%)膜	90	12	1:3	9.51	103.52
HACC(DS=76.5%)膜	80	12	1:3	5.73	113.24



表 2 为 1.3.3 中制备的不同取代度的壳聚糖季铵盐, 从表中可知不同取代度(接枝率)的产物壳聚糖季铵盐对壳聚糖季铵盐膜的拉伸强度和断裂延伸率有一定的影响。当取代度为 43.8%时, 壳聚糖季铵盐膜的机械性能略小于取代度为 53.5%的壳聚糖季铵盐膜的机械性能。当取代度大于 53.5%时, 随着取代度的增加, 壳聚糖季铵盐膜的拉伸强度逐渐减小。因此在取代度为 53.5%时拉伸强度取得最大值, 为 17.74 MPa, 而断裂延伸率随取代度的增加呈逐渐增加趋势, 表明取代度越大, 壳聚糖分子上活性氨基上氢被季铵盐官能团取代的越多。从而引进的羟基数目增多, 使膜柔韧性增加, 使得机械强度降低, 断裂伸长率增加<sup>[24]</sup>。因此, 为保证涂膜具有一定的拉伸强度和断裂伸长率, 后续的复合涂膜实验采用取代度为 53.5%的壳聚糖季铵盐。

### 2.3.2 不同组份添加量对复合膜机械性能的影响

#### 2.3.2.1 壳聚糖季铵盐添加量对复合膜机械性能的影响

图 7 为壳聚糖季铵盐(HACC)添加量对复合膜的机械性能影响测试结果。从图 7 中可以看出随着 HACC 添加量的增加, 复合膜的拉伸强度逐渐增加, 断裂延伸率逐渐减小, 其值均介于共混膜不含 HACC 和 PVA 时的机械性能之间。当壳聚糖季铵盐含量为 50%时, HACC/PVA 共混膜具有较为适中的拉伸强度和断裂延伸率。这些现象可能是因为 HACC 的壳聚糖主链上含有环状结构, 阻碍了分子链的运动和旋转, 因而分子链柔性差而刚性大, 当其与柔性较好的聚乙烯醇共混时, 两种高分子链之间形成氢键相互作用, 从而拉伸强度逐渐增加、断裂延伸率逐渐降低。

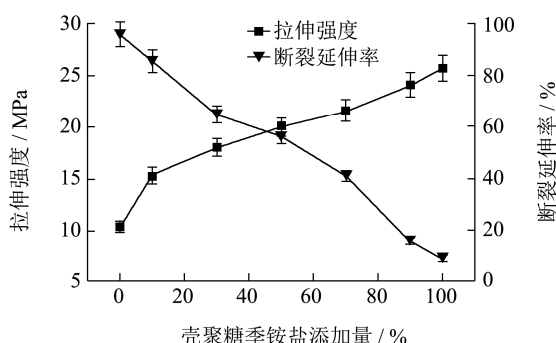


图 7 不同比例 HACC/PVA 添加量对复合膜拉伸强度和断裂延伸率的影响

Fig.7 Influence of different HACC/PVA supplemental levels on tensile strength and elongation at break of the composite membrane

#### 2.3.2.2 纳米二氧化钛对复合膜机械性能的影响

图 8 为纳米二氧化钛添加量对复合膜机械性能影响测试结果。从图 8 可以看出复合膜的拉伸强度和断裂延伸率均呈现先增加后降低的趋势。在纳米二氧化钛添加量为 1%时, 断裂延伸率有最大值 56.15%, 此时拉伸强度也达到最大值为 20.31 MPa。这可能是因为纳米二氧化钛的添加影响了季铵盐壳聚糖分子链的结晶形式, 纳米二氧化钛与季铵盐壳聚糖分子之间有较强的氢键作用, 形成较好的界面作用<sup>[25]</sup>。吴清凌等人<sup>[26]</sup>的研究结果也表明, 添加适量的纳米二氧化钛可提高拉伸强度。

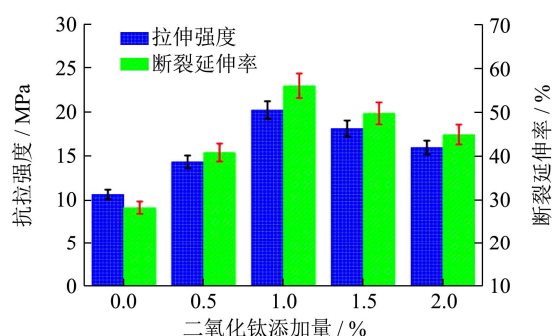


图 8 纳米二氧化钛添加量对复合膜机械性能的影响

Fig.8 Influence of nano-TiO<sub>2</sub> content on mechanical properties of composite membrane

#### 2.3.2.3 丙三醇对复合膜机械性能的影响

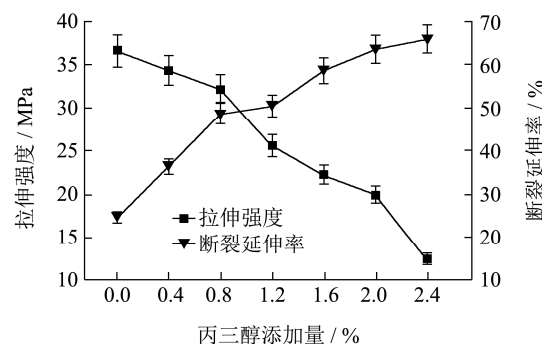


图 9 丙三醇添加量对复合膜机械性能的影响

Fig.9 Influence of glycerol content on mechanical properties of composite membrane

图 9 为丙三醇添加量对复合膜机械性能影响测试结果。由图可知, 随着丙三醇添加量的增加, 壳聚糖季铵盐复合膜的拉伸强度总体呈下降趋势, 壳聚糖季铵盐复合膜的断裂延伸率总体呈上升趋势。当丙三醇添加量为 0.8%时, 拉伸强度和断裂伸长率均取得相应性能的中间值, 分别为 54.63%和 18.20 MPa。这是因为壳聚糖季铵盐复合膜膜内大量的氢键使复合膜内含刚性结构, 因此复合膜脆性大。丙三醇的添加, 壳聚糖季铵盐分子间的作用力降低了<sup>[27]</sup>, 复合膜的刚性结构得到了软化, 因此复合膜断裂延伸率增加, 拉伸强

度降低。

图 10 为最优条件下拉伸强度和断裂伸长率随测试时间的变化曲线图。当复合膜中添加壳聚糖季铵盐的含量为 50%，丙三醇含量为 0.8%，纳米二氧化钛含量为 1%，成膜的机械性能最优，断裂延伸率达 55.78%，拉伸强度达 19.38 MPa。

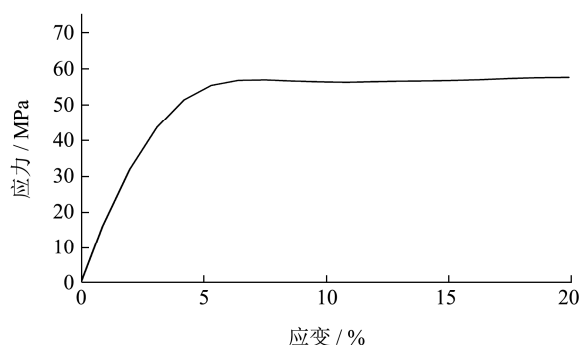


图 10 拉伸强度和断裂伸长率随测试时间的变化曲线

Fig.10 Curves of tensile strength and elongation at break over test time

### 2.3.3 壳聚糖季铵盐改性膜的机械性能对比

表 3 CS 膜、HACC 膜、CS 复合膜和 HACC 复合膜的机械性能

Table 3 Mechanical properties of CS membrane, HACC membrane, CS composite membrane and HACC composite membrane

膜名称	拉伸强度/MPa	断裂延伸率/%
CS 膜	16.59±0.83	82.35±4.12
HACC 膜(DS=53.5%)	17.74±0.89	86.87±4.34
HACC 膜(DS=63.2%)	11.32±0.57	95.43±4.77
CS 复合膜	18.64±0.93	50.57±2.53
HACC 复合膜(DS=53.5%)	19.38±0.97	55.78±2.79

样品膜的机械性能用拉伸强度和断裂延伸率来表示，从表 3 可见，一定取代度的壳聚糖季铵盐(HACC)膜的拉伸强度(17.74 MPa)较壳聚糖(CS)膜(16.59 MPa)要稍高些，相应的壳聚糖季铵盐复合膜(19.38 MPa)的拉伸强度较壳聚糖复合膜(18.64 MPa)要稍高些。这可能是因为 HACC 膜中引入了羟基官能团，使其与羟基或氨基官能团相互作用而使膜结合更加紧密。随着取代度增加时，过多羟基的引入，使膜更易吸水而导致拉伸强度稍有降低。同时，复合膜的断裂延伸率会随着壳聚糖季铵盐取代度的增加而增加，可见壳聚糖经过修饰改性后，膜的柔性变大。此外 CS 复合膜和 HACC 复合膜的机械性能均大于单纯的 CS 膜和 HACC 膜，是因为其中引入了增塑剂聚乙烯醇、纳米二氧化钛和丙三醇。适量的增塑剂可使复合膜分子间相互作用更加紧密，从而提高其机械性能。

### 2.3.4 壳聚糖季铵盐复合膜的结构性能表征

#### 2.3.4.1 壳聚糖接枝季铵盐基团前后复合膜的红外谱图

由图 11 可知，壳聚糖复合膜和壳聚糖季铵盐复合膜在 1150 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰基本没有变化，这表示在成膜之后壳聚糖和壳聚糖季铵盐依然保持原来的结构<sup>[28]</sup>。羟基的伸缩振动吸收峰为 3200 cm<sup>-1</sup>~3340 cm<sup>-1</sup><sup>[29]</sup>。比较壳聚糖复合膜可知，壳聚糖季铵盐复合膜在 3200 cm<sup>-1</sup>~3340 cm<sup>-1</sup> 处峰变得尖锐，说明羟基峰增加较多，这证明了壳聚糖氨基已被部分季铵化接枝取代。此外 3'-OH 和 5'-OH 的伸缩振动吸收峰分别是 1060 cm<sup>-1</sup>、1020 cm<sup>-1</sup>，而在复合膜中向低波移动，是因为复合膜中的羟基与二氧化钛形成共价键，从而减弱了在两处的吸收峰。1485 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的吸收峰，这可能是三甲基伸缩振动吸收峰，这也进一步证明了壳聚糖分子发生了季铵化接枝反应。

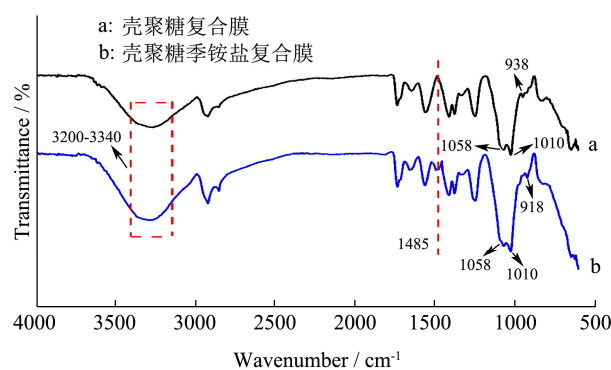


图 11 壳聚糖复合膜及壳聚糖季铵盐复合膜红外光谱图

Fig.11 Infrared spectra of chitosan composite membrane and chitosan quaternary ammonium salt composite membrane

#### 2.3.4.2 壳聚糖接枝季铵盐基团前后复合膜的热力学性能

图 12 为壳聚糖复合膜及其壳聚糖季铵盐复合膜热重图谱，两个样品膜的热降解过程类似，均分为三个阶段。对于壳聚糖复合膜的热降解过程，其中第一阶段为 200 °C 以下膜中含有的水分(含结合水)的汽化以及成膜体系中增塑剂的挥发(失重约 11%)吸收热量。第二阶段降解起始点约为 220 °C，并在 286.63 °C 达到最大降解速率，约终止于 443 °C，该阶段是热降解速率最快的过程。这主要是交联的成膜聚合物的降解以及成膜焦炭的形成过程<sup>[30]</sup>。第三个阶段发生在 >443 °C 范围内，其主要是对应成膜的炭渣热降解。相比较壳聚糖复合膜，壳聚糖季铵盐复合膜的降解过程基本类似，第一阶段失重较多，约为 20%，并且第二阶段的最大降解速率推迟至 291.49 °C，这个现象可能是壳聚糖活性氨基上发生了接枝反应，导致原来的规整结构被破坏，形成了新的排列。第三阶段壳聚糖季铵盐复合膜的降解过程和壳聚糖复合膜的大

体相同,均发生在>443 °C范围内,同样是对应成膜炭渣热降解。综上可以看出整个分解过程为连续的,壳聚糖季铵盐复合膜具有良好的热稳定性。

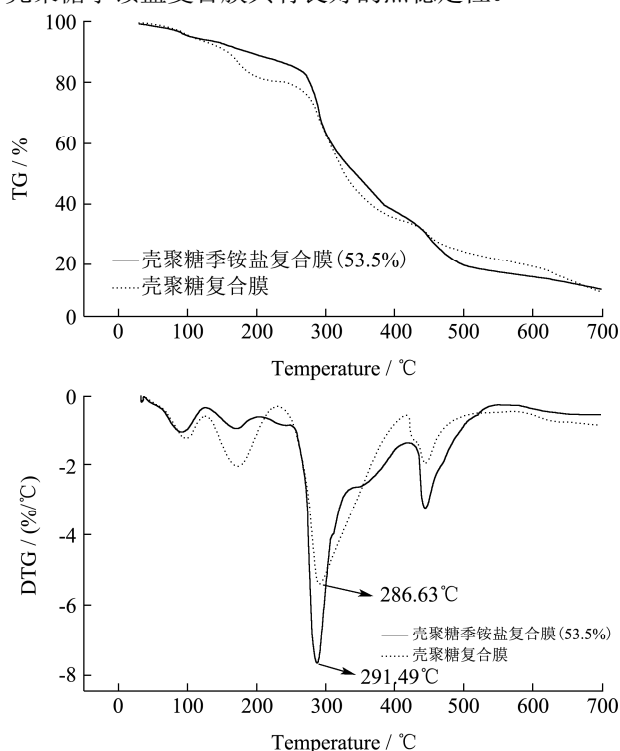


图 12 壳聚糖复合膜及壳聚糖季铵盐复合膜热重曲线图

Fig.12 Thermogravimetric spectra of chitosan composite membrane and chitosan quaternary ammonium salt composite membrane

2.3.4.3 壳聚糖接枝季铵盐集团前后复合膜的接触角



图 13 壳聚糖复合膜以及壳聚糖季铵盐复合膜接触角对比图

Fig.13 Comparison of contact Angle between chitosan composite membrane and chitosan quaternary ammonium salt composite membrane

接触角 (contact angle) 是衡量固体表面润湿性的标准之一<sup>[31]</sup>。图 13 为壳聚糖复合膜以及壳聚糖季铵盐复合膜接触角对比图,图中的液滴为去离子水,从图中可以看出,壳聚糖复合膜与水的接触角 72.07°,壳聚糖季铵盐复合膜与水的接触角 56.64°,壳聚糖季铵盐复合膜的润湿性相对于壳聚糖复合膜的润湿性得到了一定程度的提高。出现该现象的原因是因为壳聚糖的氨基上引入了季铵盐的三甲基基团,原来的结构被破坏。相比壳聚糖复合膜,壳聚糖季铵盐复合膜的润湿性和耐酸性都有一定程度的提高。

3 结论

3.1 本实验以季铵盐(GTA)对壳聚糖进行修饰改性,利用单因素实验分析了壳聚糖季铵盐的制备条件,并探究不同取代度的壳聚糖季铵盐制备的壳聚糖季铵盐膜的机械性能,采用溶液共混法制得壳聚糖季铵盐复合膜,通过单因素实验确定复合膜物理机械性能的最佳制备条件,并通过傅里叶红外光谱、热重分析、物理机械性能分析以及接触角表征壳聚糖季铵盐复合膜的结构和性能,可知壳聚糖季铵盐的最佳制备条件为季铵盐与壳聚糖的质量比为 3:1,反应时长为 12 h,反应温度为 80 °C。不同取代度对壳聚糖季铵盐膜的拉伸强度和断裂延伸率有显著的影响,随着取代度的增加,壳聚糖季铵盐膜的拉伸强度逐渐减小,在取代度为 53.5%时机械强度取得最大值 17.74 MPa,而断裂延伸率随取代度的增加呈逐渐增加趋势。

3.2 当复合膜中壳聚糖季铵盐含量为 50% (以聚乙烯醇为标准),纳米二氧化钛含量为 1%,丙三醇含量为 0.8%时,壳聚糖季铵盐复合膜的拉伸强度和断裂伸长率取得最优值,分别为 19.38 MPa 和 55.78%。另外发现,取代度为 53.5%的壳聚糖季铵盐膜的拉伸强度高于壳聚糖膜的拉伸强度,相应的壳聚糖季铵盐复合膜的拉伸强度也高于壳聚糖复合膜的拉伸强度。

参考文献

[1] 肖玮,孙智慧,刘洋,等.果蔬涂膜保鲜包装材料及技术应用研究进展[J].包装工程,2017,38(9):7-12  
XIAO Wei, SUN Zhihui, LIU Yang, et al. Research progress of fruit and vegetable coating fresh-keeping packaging materials and technology application [J]. Packaging Engineering, 2017, 38(9): 7-12

[2] Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31(7): 603-632

[3] Zhang L, Wang L, Guo B L, et al. Cyto-compatible injectable carboxymethyl chitosan/N-isopropylacrylamide hydrogels for localized drug delivery [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103: 110-118

[4] Dutta P K, Tripathi S, Mehrotra G K, et al. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications [J]. Food Chemistry, 2008, 114: 1173-1182

[5] Kusuma H S, Al-sa'bani A F, Darmokoesoemo H. N,O-Carboxymethyl chitosan: an innovation in new natural preservative from shrimp shell waste with a nutritional value and health orientation [J]. Procedia Food Science, 2015, 3: 35-51



- [6] Martins A F, Facchi S P, Follmann H D, et al. Antimicrobial activity of chitosan derivatives containing N-quaternized moieties in its backbone: a review [J]. *International Journal Of Molecular Sciences*, 2014, 15(11): 20800-20832
- [7] Negm N A, Hefni H H H, Abd-Elaal A A A, et al. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications [J]. *Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 152: 681-702
- [8] Dumont V C, Mansur A A P, Carvalho S M, et al. Chitosan and carboxymethyl-chitosan capping ligands: effects on the nucleation and growth of hydroxyapatite nanoparticles for producing biocomposite membranes [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2016, 59: 265-277
- [9] Jiao W X, Shu C, Li X X, et al. Preparation of a chitosan-chlorogenic acid conjugate and its application as edible coating in postharvest preservation of peach fruit [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 154: 129-136
- [10] Kittur F, Saroja N, Tharanathan R. Polysaccharide-based composite coating formulations for shelf-life extension of fresh banana and mango [J]. *European Food Research and Technology*, 2001, 213(4-5): 306-311
- [11] Arul J, Ponnampalam R, Boulton M. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries [J]. *Journal of Food Science*, 1991, 56(6): 1618-1620
- [12] 曹珍珍,周林燕,李淑荣,等.壳聚糖和魔芋精粉复合涂膜对大白杏保鲜效果的影响[J].核农学报,2014,28(11):2051-2057  
CAO Zhenzhen, ZHOU Linyan, LI Shurong, et al. Effect of composite coating of chitosan and konjac powder on preservation effect of large white apricot [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2014, 28(11): 2051-2057
- [13] Pasanphan W, Buettner G R, Chirachancha S. Chitosan gallate as a novel potential polysaccharide, antioxidant: an EPR study [J]. *Carbohydrate Research*, 2010, 345(1): 132-140
- [14] Min T T, Zhu Z, Sun X L, et al. Highly efficient antifogging and antibacterial food packaging film fabricated by novel quaternary ammonium chitosan composite [J]. *Food Chemistry*, 2020, 308: 125682
- [15] 阎瑞香,王莉,张平,等.改性壳聚糖在草莓保鲜中应用研究[J].保鲜与加工,2003,4:23-24  
YAN Ruixiang, WANG Li, ZHANG Ping, et al. Application of modified chitosan in strawberry freshness preservation [J]. *Preservation and Processing*, 2003, 4: 23-24
- [16] 韩锐,叶盛权,时威,等.羧甲基壳聚糖对冷却猪肉保鲜效果的初步研究[J].广东农业科学,2011,21:97-99  
HAN Rui, YE Shengquan, SHI Wei, et al. Preliminary study on the effect of carboxymethyl chitosan on the preservation of chilled pork [J]. *Journal of Guangdong Agricultural Sciences*, 2011, 21: 97-99
- [17] Abolfazl H, Eva D, Matej M, et al. Unexpected counterion exchange influencing fundamental characteristics of quaternary ammonium chitosan salt [J]. *Polymer*, 2021, 220, (2): 123562
- [18] Xia C F, Fu B Q, Zhang X, et al. Chitosan quaternary ammonium salt induced mitochondrial membrane permeability transition pore opening study in a spectroscopic perspective [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165
- [19] 马启敏,张艳艳,江志华.壳聚糖季铵盐的合成及性质研究[J].中国海洋大学学报(自然科学版),2005,3:459-462  
MA Qimin, ZHANG Yanyan, JIANG Zhihua. Synthesis and properties of chitosan quaternary ammonium salt [J]. *Journal of Ocean University of China (Natural Science Edition)*, 2005, 3: 459-462
- [20] 包艳玲.壳聚糖季铵盐的制备及抑菌性能研究[J].化工管理,2020,14:10-11  
BAO Yanling. Preparation and antibacterial activity of chitosan quaternary ammonium salt [J]. *Chemical Industry Management*, 2020, 14: 10-11
- [21] 欧春艳,李思东,洪鹏志,等.气氛对壳聚糖及其铜离子混合物热降解的影响[J].化学与生物工程,2009,26(8):32-35  
OU Chunyan, LI Sidong, HONG Pengzhi, et al. Effect of atmosphere on thermal degradation of chitosan and its mixture of copper ions [J]. *Chemical and Biological Engineering*, 2009, 26(8): 32-35
- [22] 权维燕,李思东,董静静,等.不同取代度壳聚糖季铵盐的制备及其热稳定性研究[J].广州化工,2010,38(1):93-95  
QUAN Weiyang, LI Sidong, DONG Jingjing, et al. Preparation and thermal stability of chitosan quaternary ammonium salt with different degrees of substitution [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2010, 38(1): 93-95
- [23] Lim S H, Hudson S M. Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group [J]. *Carbohydrate Research*, 2004, 339(3): 313-319
- [24] Wang B B, Yang X D, Qiao C D, et al. Effects of chitosan quaternary ammonium salt on the physicochemical properties of sodium carboxymethyl cellulose-based films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 184(15): 37-46

