

壳聚糖淀粉膜的研制及结构性能分析

杜易阳 孙庆申* 韩德权 李晓娣 吴桐 刘雅欣 赵亭亭 孔佳南 杨蓉
(黑龙江大学生命科学学院 微生物黑龙江省高校重点实验室 黑龙江哈尔滨 150080)

摘要:以壳聚糖和淀粉为主要成膜材料,通过调整壳聚糖和淀粉的比例及添加甘油的量,制备可食性膜。并对膜的结构性能进行了分析,实验结果表明:壳聚糖淀粉的质量比为8:2共混,甘油的含量为0.4%,干燥温度为55℃时膜的力学性能最好,扫描电镜、X射线衍射及红外图谱结果都显示出壳聚糖淀粉两者成膜时表现出很好的相容性。

关键词:壳聚糖 淀粉 复合膜 结构表征

Preparation and structural evaluation of chitosan-starch compound film

DU Yi-yang SUN Qing-shen* HAN De-quan LI Xiao-di WU Tong,
LIU Ya-xin ZHAO Ting-ting KONG Jia-nan YANG Rong

(University Key Laboratory of Microbiology, College of Life Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: Edible film with chitosan and starch as starting materials by regulating proportion of chitosan and starch and glycerol content was prepared. The structural characteristics were analyzed. The result showed that mechanical property of the film was optimized when the mass ratio of chitosan and starch was 8:2, the content of glycerine was 0.4%, and drying temperature was 55℃. Scanning electron microscope (SEM), x-ray diffraction analysis (XRD) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR) results showed the good compatibility of chitosan-starch compound films.

Key words: chitosan; starch; compound films; structure characterization

中图分类号:TS201.2⁺3

文献标识码:B

文章编号:1002-0306(2011)12-0276-04

以生物可降解的材料为基质制备可食性包装膜代替目前的塑料薄膜成为当前研究的热点^[1]。这些材料包括多糖类、蛋白质类、脂类以及它们的复合体系。以植物多糖或动物多糖为基质的可食用膜主要有淀粉膜、改性纤维素膜、动植物胶膜、壳聚糖膜和葡甘聚糖膜等。淀粉膜的强度弱并且水蒸气透过性大,所以其应用一直受到限制。为了克服它的缺点,改善其功能特性,淀粉通常与其它高分子材料形成复合膜^[2]。壳聚糖是地球上仅次于纤维素的第二大生物资源^[3],具有生物可降解性、生物相容性、抗菌性、无毒性而被广泛应用于食品包装材料^[4]、污水处理系统^[5-7]、药物载体^[8-10]等领域。本研究拟通过选择不同的壳聚糖与淀粉复配比例,添加甘油的量来优化复合膜的制备条件,为该膜应用于食品包装材料提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

壳聚糖 平均粘分子量 400000ku,国药集团化学试剂有限公司;丙三醇 分析纯,天津市科密欧

化学试剂有限公司;冰乙酸 分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

质构仪 TA.XT.Plus, Stable Micro Systems, Surrey, UK; 扫描电镜 S-3400, Hitachi science systems Ltd, 日本。

1.2 实验方法

1.2.1 壳聚糖-淀粉复合膜的制备 按照表1的正交实验设计表方案称取一定量的壳聚糖溶于2%冰乙酸溶液中,磁力搅拌1h后4000r/min离心除去溶液杂质,向上清液中加入沸水溶解的一定量淀粉,加入适量的甘油作为增塑剂,继续搅拌30min后静置消泡,待溶液均一后流延成膜,在不同温度下烘干。

表1 壳聚糖-淀粉复合薄膜研制实验因素与水平表

水平	因素			
	A 甘油量 (%, w/v)	B 壳聚糖:淀粉 (w/w)	C 总体积 (mL)	D 温度 (℃)
1	0.2	9:1	65	50
2	0.3	8:2	70	55
3	0.4	7:3	75	60

1.2.2 壳聚糖-淀粉复合膜抗拉强度(TS)测定 按照文献[11]的方法用TA.XT.Plus质构仪,设置测前速度为5.00mm/s,断后速度为5.00mm/s。每个样品随机取3个点,求其平均值。

按照公式: $TS = F / (L \times W)$

收稿日期:2011-08-10 * 通讯联系人

作者简介:杜易阳(1986-),女,硕士研究生,研究方向:功能高分子材料。

基金项目:国家自然科学基金项目(31000773)。

表2 壳聚糖-淀粉复合膜研制正交实验结果

实验号	A	B	C	D	TS(MPa)	WVP(g · mm/m ² · d · kPa)	
1	1	1	1	1	18.673 ± 10.294	24.718 ± 7.67	
2	1	2	2	2	18.836 ± 10.232	39.265 ± 11.72	
3	1	3	3	3	12.618 ± 4.751	35.009 ± 16.49	
4	2	1	2	3	13.695 ± 5.854	53.87 ± 4.87	
5	2	2	3	1	19.984 ± 4.373	30.711 ± 8.15	
6	2	3	1	2	17.124 ± 0.834	35.561 ± 5.828	
7	3	1	3	2	22.227 ± 6.032	44.306 ± 18.91	
8	3	2	1	3	18.774 ± 2.204	37.977 ± 11.8	
9	3	3	2	1	16.075 ± 1.485	38.866 ± 18.28	
TS	k ₁	16.709	18.198	18.190	18.244	极差分析 最佳组合	R _D > R _B > R _A > R _C A ₃ B ₂ C ₃ D ₂
	k ₂	16.934	19.198	16.202	19.396		
	k ₃	19.025	15.272	18.276	15.029		
	R	2.316	3.926	2.074	4.367		
WVP	k ₁	32.997	40.965	32.752	31.432	极差分析 最佳组合	R _C > R _D > R _A > R _B A ₁ B ₂ C ₁ D ₁
	k ₂	40.047	35.984	44.000	39.711		
	k ₃	40.383	36.479	36.675	42.285		
	R	7.386	4.981	11.248	10.853		

式中: Ts-抗拉强度(MPa); F-试样断裂时承受的张力(N); L-膜的厚度(mm); W-膜的宽度(mm)。
1.2.3 壳聚糖-淀粉复合膜透光率测定 将制备好的膜裁成适当大小适当形状,贴在比色皿两侧,在600nm下测定透光度,以空皿做空白。用透光率大小间接表示膜透明度。

1.2.4 壳聚糖-淀粉复合膜透水性(WVP)的测定 采用拟杯子法测定水蒸气的透过量:称取5g经干燥的无水氯化钙并装入干燥的称量瓶中,用凡士林将待测的薄膜密封于瓶口处,置于相对湿度为85%的干燥器中(内装氯化钡饱和溶液),24h称重,持续6d。纯水在25℃时的饱和蒸汽压为3.1671kPa,各饱和盐溶液的饱和蒸汽压可以用其相对湿度乘以纯水同温度下的饱和蒸汽压。通过杯重的增加量计算水蒸气的透过量。

按照公式: $WVP = \Delta m \times L \times 24 / (A \times t \times \Delta P)$ 计算^[12-13]。

式中: WVP-水蒸气透过系数(g · mm/m² · d · kPa); Δm -水蒸气迁移量(g); L-膜厚(mm); A-膜的面积(m²); t-测定时间(d); ΔP -膜的两侧的水蒸气压差(kPa); 24-24h。

1.2.5 壳聚糖-淀粉复合膜 SEM 分析 用扫描电镜观察经过喷金后的5 × 1mm²的壳聚糖淀粉复合膜的表面和断面结构。

1.2.6 壳聚糖-淀粉复合膜 FT-IR 分析 采用 FT-IR 方法分析不同条件下制备的膜的粒子结构变化。将膜铺在 ATR crystal 表面,测定条件为 KBr 压片,于4000~600cm⁻¹收集光谱数据。

1.2.7 壳聚糖-淀粉复合膜 XRD 分析 采用 D/MAX-3B型 X-射线衍射分析仪对壳聚糖淀粉膜进行分析,波长0.15406nm,电压40kV,电流20mA,波滤器为石墨,取样点/步长0.02度,扫描速度8°/min,起始角5°,终止角50°。

1.2.8 壳聚糖-淀粉复合膜 DSC 分析 利用差示扫描量热技术(DSC) 来判断组成膜的基质中各个成分的相容性。惰性气体选择氩气,气体流速为

40mL/min 样品量 2.065mg。

1.2.9 统计分析 所有的实验数据都至少设置三次重复,使用 Origin 软件进行统计分析,所得到的结果表示为平均值 ± 标准误差。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖-淀粉膜的抗拉强度、透光性及水蒸气透过性分析

如表2所示,抗拉强度正交实验结果 R_A = 2.316, R_B = 3.926, R_C = 2.074, R_D = 4.367,极差分析: R_D > R_B > R_A > R_C 最佳组合 A₃B₂C₃D₂。这些薄膜的抗拉强度与文献[1]报道的基本一致,甘油含量比较少时,结合的水分子少,膜脆易断裂,随着甘油含量的增加,膜的弹性逐渐增大,这是由于甘油具有亲水性,其分子内部的-OH与淀粉及壳聚糖分子中的糖环上的-OH结合形成氢键,增加了分子内部之间的作用力,表现出膜的弹性强度逐渐增大。随着壳聚糖与淀粉比复合基质中淀粉比例的增加,壳聚糖淀粉膜的抗拉强度呈现先增大后减小的现象,这是因为淀粉的加入增强了其与壳聚糖之间的作用力,但随着淀粉相对含量的增加改变了聚合物的结构和降低了平均相对分子量,而且淀粉单独成膜有硬和脆的特点,故过多的淀粉比例会使壳聚糖淀粉膜的强度快速下降。膜液总体积逐渐增加即壳聚糖和淀粉整体浓度下降,由表2可看出,膜的抗拉强度先减小后增大,降低壳聚糖淀粉的浓度会使单位体积内的分子数量减少,分子间的作用力减小,抗拉强度随之降低。温度升高分子之间的运动剧烈,力的作用增加,抗拉强度随之增加,但是温度过高,水分子快速蒸发,膜变得较脆,抗拉强度随之降低。所以从抗拉强度指标来看,选择壳聚糖淀粉的质量比为8:2共混,甘油的含量为0.4%,干燥温度为55℃,膜液总体积为75mL作为壳聚糖淀粉复合膜的最佳制备条件。

当甘油含量较低时,薄膜的透光性差异不大,但进一步提高甘油含量会增加薄膜的透光性。但是这些薄膜的透光率均小于壳聚糖/明胶复合薄膜^[14],这

可能与材料的选择有很大的关系。

水蒸气透过性正交实验结果 $R_A = 7.386$, $R_B = 4.981$, $R_C = 11.248$, $R_D = 10.853$, 极差分析: $R_C > R_D > R_A > R_B$ 最佳组合 $A_1 B_2 C_1 D_1$ 。薄膜的水蒸气透过性随甘油量的增高逐渐增大,这是由于甘油分子的-OH结合水的缘故。壳聚糖与淀粉的比例对水蒸气透过性的影响不大。温度的升高,薄膜的水蒸气透过性增大。因为随着成膜温度的升高,溶剂蒸发速度加快,分子的运动速度加快,高分子之间氢键网络不致密,所成膜的结构较疏松,所以出现透气系数增大的现象。

2.2 壳聚糖-淀粉膜的 SEM 分析

甘油量是影响成膜性和膜基质相容性的主要因素。图1是在甘油量分别为0.2%、0.3%、0.4%的条件下扫描电镜下壳聚糖淀粉膜表面的超微结构。加0.2%甘油膜的表面比较粗糙,有明显的颗粒状物质在其表面,甘油量为0.3%时,颗粒状物质明显减少,当甘油量为0.4%时,膜表面的超微结构表现出光滑、连续、细致的结构,表明壳聚糖和淀粉此时有较好的相容性。

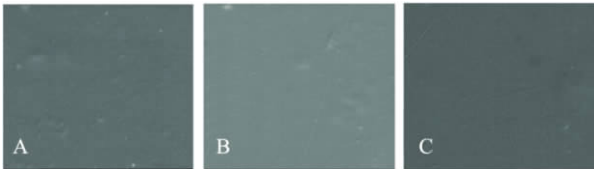


图1 淀粉-壳聚糖复合膜表面的扫描电镜图(3000×)
注: A:0.2%甘油, B:0.3%甘油, C:0.4%甘油;图2同。

图2是壳聚糖淀粉膜横截面的超微结构,可以看出0.2%和0.3%的膜的截面较疏松有微小的孔隙,而0.4%的膜截面较致密,进一步表明了基质间较好的相容性。

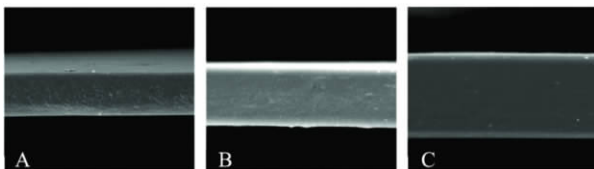


图2 淀粉-壳聚糖复合膜切面的扫描电镜图(3000×)

2.3 壳聚糖-淀粉膜的 FT-IR 分析

图3是壳聚糖淀粉复合膜的 FT-IR 图,可看出 3400cm^{-1} 处为-OH 的吸收峰,复合膜的羟基吸收振动峰比单独壳聚糖和淀粉明显移向低波数;此外,在 1650cm^{-1} 附近为 CO-NH- 振动峰,壳聚糖、淀粉以及复合膜在该波数附近均存在该振动峰,且复合膜的振动峰更强,这些结果说明复合膜中壳聚糖与淀粉之间主要是物理相互作用,这种强烈的相互作用使溶液中的分子发生重排,并使各组分之间有更好的相容性。

2.4 壳聚糖-淀粉膜的 X 射线衍射分析

图4分别是壳聚糖、壳聚糖-淀粉、淀粉、甘油的 X 射线衍射图谱。壳聚糖在 $2\theta = 10^\circ$ 和 21° 处有两个强衍射峰,说明本实验用的壳聚糖还具有一定的结晶性。由于多糖复合膜中壳聚糖是主要成分,其含量比淀粉和甘油多,所以复合膜的衍射峰与壳聚糖

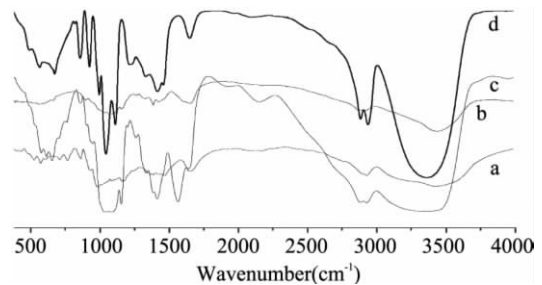


图3 淀粉(a)、壳聚糖(b)、壳聚糖-淀粉复合膜(c)以及甘油(d)的红外光谱图

总体形态相似。壳聚糖分子具有较规整的结构,其分子间及分子内都存在较强的氢键作用,因而呈现出较强的结晶性和较高的致密性。而壳聚糖的结晶结构对壳聚糖膜的透气性及力学性能均会产生影响,从而影响到膜的使用性能。在图4中复合膜中没有发现壳聚糖在 $2\theta = 10^\circ$ 处的衍射峰,而复合膜中类似淀粉的一些弱峰也不明显。这可能是复合膜中壳聚糖与淀粉纳米晶粒存在着较强的相互作用,从而改变了它们原有的晶体结构,导致有些衍射峰减弱或是消失。这也进一步证明,共混膜中两种物质具有较好的相容性。

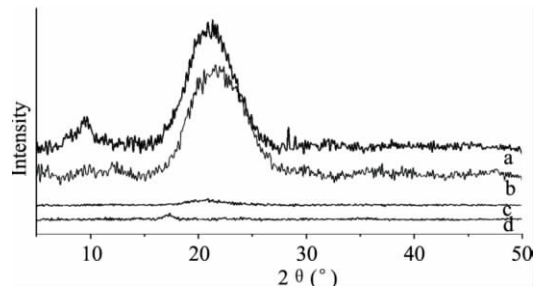


图4 壳聚糖(a)、壳聚糖-淀粉复合膜(b)、甘油(c)以及淀粉(d)的XRD图谱

2.5 壳聚糖-淀粉膜的 DSC 分析

差示扫描量热法在程序温度下测量输入到试样和参比物的功率差与温度关系,是检测物质在热力作用下的物理化学变化的分析技术^[15]。不同物质组成不同,其吸热放热的峰值也不同,故可以定性分析混合物各组分是否相容。如图5所示,壳聚糖在 250°C 有一个吸热峰,在 290°C 左右有一个放热峰;淀粉在 100°C 、 260°C 、 300°C 有吸热峰,在 290°C 有个放热峰。而壳聚糖淀粉复合膜在 150°C 和 250°C 有一个吸热峰,在 290°C 有一个放热峰,这进一步证明了壳聚糖和淀粉在成膜过程中有较好的相容性。

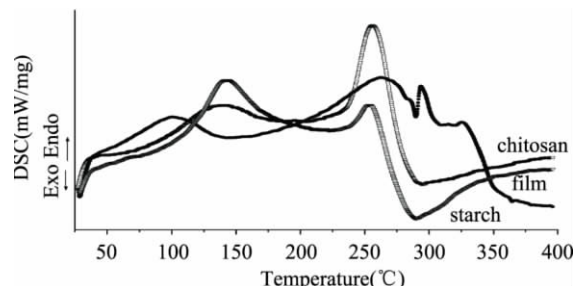


图5 壳聚糖、淀粉以及壳聚糖-淀粉复合膜的DSC图谱

3 结论

本研究主要以壳聚糖、淀粉为基质,通过正交实

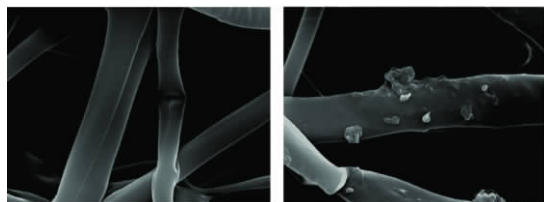
验设计改变甘油量、基质间的比例和干燥温度筛选出壳聚糖淀粉复合膜制备的优化条件。壳聚糖淀粉复合膜的最佳制备条件为:壳聚糖淀粉的质量比为8:2共混,甘油的含量为0.4%,干燥温度为55℃,膜液总体积为75mL。在成膜过程中,壳聚糖淀粉之间的相互作用受到两者间的比例、甘油量、温度、膜液总体积的影响,其中主要影响因素是甘油量。壳聚糖淀粉膜的抗拉强度随甘油量的增加而下降,增加甘油量能提高膜表面的光滑性和基质材料之间的相容性。

参考文献

[1] Vargas M, Albors A, Chiralt A, et al. Characterization of chitosan-oleic acid composite films [J]. Food Hydrocolloids, 2009 23: 536-547.
 [2] Zhong Y, Song X, Li Y. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types [J]. Carbohydrate Polymers 2010 (11): 1-8.
 [3] 王爱勤. 甲壳素化学 [M]. 2008: 42-43.
 [4] Dutta PK, Tripathia S, Mehrotra GK, et al. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications [J]. Food Chemistry 2009, 114: 1173-1182.
 [5] Di MA, Sittinger M, Risbud MV. Chitosan: a versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering [J]. Biomaterials, 2005 26: 5983.
 [6] Zhang XD, Yang DZ, Nie J. Chitosan/polyethylene glycol diacrylate films as potential wound dressing material [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2008, 43

(5): 456.
 [7] Qi LF, Xu ZR, Jiang X, et al. Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles [J]. Carbohydrate Research, 2004 339: 2693.
 [8] Pedro AS, Cabral-Albuquerque E, Ferreira D, et al. Chitosan: An option for development of essential oil delivery systems for oral cavity care [J]. Carbohydrate Polymers 2009, 76: 501.
 [9] 孙庆申, 车小琼, 赵凯. 壳聚糖基质与蛋白质药物的释放 [J]. 高分子通报 2008(6): 46-48.
 [10] 杨勇博, 孙庆申, 车小琼, 等. 壳聚糖在药物剂型中的应用 [J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2008, 41(12): 8131-8134.
 [11] ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Standard D882 [S]. Philadelphia: ASTM, In Annual book of ASTM 2001: 162-170.
 [12] Aydinli M, Tutas M. Water sorption and water vapor permeability properties of polysaccharide (locust bean gum based edible film [J]. Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie 2000, 33: 63-67.
 [13] Kaya S, Kaya A. Microwave drying effects on properties of whey protein isolate edible films [J]. Journal of Food Engineering 2000 43: 91-96.
 [14] Rivero S, Garcia MA, Pinotti A. Composite and bi-layer films based on gelatin and chitosan [J]. Journal of Food Engineering, 2009 90: 531-539.
 [15] 周国燕, 胡琦玮, 李红卫, 等. 水分含量对淀粉糊化和老化特性影响的差示扫描量热法研究 [J]. 食品科学, 2009, 30(19): 89-92.

(上接第246页)



(a)空白膜 (b)固定化MTG酶的膜
图15 固定化酶膜扫描电镜图

枝,研究表明:膜表面的过氧化物浓度随着处理时间的延长而增大,但是超过45min时过氧化物浓度增加不明显;并用不同臭氧处理时间下的膜在不同接枝时间下进行接枝反应,确定了最佳臭氧处理时间为45min,最佳接枝反应时间为2h。以接枝率为指标确定最佳接枝温度为20℃、最佳单体浓度为12%、最适量莫尔盐浓度为0.15%,此条件下的接枝率可达到40.1%。

3.2 通过单因素实验研究了己二胺浓度、胺烷基化温度、胺烷基化时间、戊二醛浓度、戊二醛交联时间、戊二醛交联温度、酶浓度、固定化时间对固定化酶膜活力的影响情况,确定了最佳的酶固定化条件:己二胺浓度为15%,胺烷基化温度为50℃、时间为120min;戊二醛浓度为3%,交联温度为30℃、时间为45min;酶液浓度为10mg/mL,固定化时间为20h。在此条件下进行酶固定化反应,载酶量为30.23mg/g

膜,且酶膜活力可达16.9U/g膜。

参考文献

[1] DE JONG G A H, KOPPELMAN S J. Transglutaminase catalyzed reaction: impact on food applications [J]. Journal of Food Science 2002 67(8): 2798-2806.
 [2] 黄志良, 宁正祥. 转谷氨酰胺酶对乳蛋白酶的改性作用 [J]. 食品工业科技 2002 23(3): 77.
 [3] NONAKA M, YOKOYAMA K, Nio N, et al. Polymerization of several proteins by Ca²⁺-independent transglutaminase derived from microorganisms [J]. Agric Biol Chem, 1989 53: 2619-2623.
 [4] 卓仁禧, 罗毅, 陶国良. 固定化酶技术及其进展 [J]. 离子交换与吸附, 1994 5: 447-452.
 [5] 杨虎, 许振良, 周立志, 等. 聚偏氟乙烯膜表面丙烯酸接枝改性研究 [J]. 膜科学与技术 2006 26(4): 24-25.
 [6] 刘小冲, 孙巨峰, 金文, 等. 低温等离子体引发 PTFE 膜接枝丙烯酸固定化酶研究 [J]. 材料导报 2007 21(1): 150-151.
 [7] Folk J E, Ando H, Adadi M, et al. Structural requirements of specific substrates for guinea pig liver transglutaminase [J]. J Biol Chem, 1965 240: 2951-2960.
 [8] 李维红, 刘鹏波, 邹华维. 聚丙烯微孔膜表面的臭氧处理接枝改性 [J]. 高分子材料科学与工程 2008 24(4): 97-98.
 [9] 张水华. 食品分析 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002: 102-106.