

离子交联法制备壳聚糖/ 结冷胶可降解复合膜的研究

高翔,刘炳杰,李梦琦,汪东风*,徐莹

(中国海洋大学食品科学与工程学院,山东青岛 266003)

摘要:以壳聚糖和结冷胶为成膜材料,甘油为增塑剂,4%柠檬酸钠和2%氯化钙溶液为交联剂,制备水不溶性可降解复合膜。研究交联时间和交联 pH 对复合膜机械性能和阻水性的影响,并通过扫描电镜、差示扫描量热法、红外光谱和 X-射线衍射对其结构和热稳定性进行表征。结果表明,柠檬酸钠和氯化钙对复合膜的交联降低了壳聚糖和结冷胶的结晶度,提高了复合膜的热稳定性;当交联时间为 5min、交联溶液 pH 为 6 时,复合膜的机械性能最好,抗拉强度达 91.45MPa,水溶性为 7.28%,溶胀度为 416.63%,水蒸气透过率为 $0.68 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$;复合与离子交联改善了单一膜机械性能不足及阻水性差的缺点。

关键词:壳聚糖,结冷胶,离子交联,复合膜

Study on preparation of chitosan and gellan gum biodegradable composite film by ionic cross-linking

GAO Xiang, LIU Bing-jie, LI Meng-qi, WANG Dong-feng*, XU Ying

(College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: A biodegradable composite film without water solubility was made from chitosan and gellan, glycerin as plasticizers, cross-linked by 4% sodium citrate and 2% calcium chloride. Effect of cross-linking time and pH on the mechanical properties and water resistance of composite film were investigated. Besides, infrared spectrum (FT-IR), X-ray diffraction (X-RD), scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to characterize and analyze the structure and thermal stability of the film. The results showed that sodium citrate and calcium chloride cross-linked composite film, and the cross-linking decreased the crystallinity of chitosan and gellan, and then improved thermal stability of composite film. The composite film had the best properties under a cross-linking time of 5min and pH6.0, tensile strength 91.45MPa, water solubility 7.28%, swelling ratio 416.63%, water vapor permeability $0.68 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$, compounding and ion crosslinking improved mechanical properties and water resistance of single film.

Key words: chitosan; gellan gum; ionic cross-linking; composite film

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)21-0282-05

包装在为食品提供保护,防止食品受外界微生物或其它物质的污染,防止或减少食品氧化和其它反应方面有着不可替代的作用。目前的食品包装材料主要是聚乙烯、聚丙烯等合成塑料^[1],其化学性质稳定,不易降解,造成严重的能源浪费和环境污染;此外,包装材料中有害物质的迁移是造成食品不安全的因素^[2]。可降解包装膜是以天然可降解物质(如多糖类、蛋白质和脂类)为原料,通过不同分子间相互作用形成的具有多孔网络结构的薄膜^[3],具有绿色、安全、无污染等优点。壳聚糖和结冷胶是两种食品级多糖,但单一成分的多糖膜因机械强度不足,阻

水性差等问题,限制其应用,将两种多糖复合并交联改性是改善其缺点的有效方法。常见的用于多糖膜的交联剂有甲醛、乙二醛、戊二醛、环氧氯丙烷等^[4],在成膜液中添加交联剂,或在膜的后处理过程使用交联剂,能够改善膜的机械性质和阻隔性质^[5]。但上述交联剂的加入可能带来安全性问题,离子交联逐渐受到了国内外研究者的重视^[6-8]。例如, Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等多价阳离子能交联结冷胶、海藻酸钠、明胶、卡拉胶等; SO_4^{2-} 、三聚磷酸钠、柠檬酸钠等多价阴离子能够交联壳聚糖。本实验以壳聚糖和结冷胶为成膜材料,甘油为增塑剂,柠檬酸钠和氯化钙为交联剂,制备水不溶性可降解复合膜,研究不同交联时间和 pH 对膜性质的影响,并利用 SEM、FT-IR、XRD 和 DSC 对复合膜的结构进行表征,以期为离子交联复合膜的应用研究提供理论参考。

1 材料与方法

收稿日期:2012-04-23 *通讯联系人

作者简介:高翔(1987-),女,在读硕士,研究方向:食品化学与营养。

基金项目:海洋公益性行业科研专项经费项目(201005020-6);青岛市公共领域科技支撑计划项目(11-2-3-33-nsh)。

1.1 材料与仪器

壳聚糖 食品级, 脱乙酰度 92%, 黏度 320mPa·s, 青岛海普生物技术有限公司; 结冷胶 食品级, 青岛美辰食品有限公司; 甘油、冰醋酸 分析纯, 天津博迪化工有限公司; 柠檬酸钠 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 氯化钙 分析纯, 北京化工厂。

Q/ICL12-92 型测厚仪 上海川陆量具有限公司; TMS-Pro 质构仪 美国食品技术公司; 102 型电热鼓风干燥器 上海仪器总厂; B-N240 型电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 200PC 型差示扫描量热仪 德国耐驰仪器制造有限公司; D8 Advance X 射线粉末衍射仪 德国 Bruker 公司; JSM-840 型扫描电子显微镜 日本东京电子公司; Nicolet 200SXV 型傅立叶变换红外光谱仪 美国 Nicolet 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 膜的制备

1.2.1.1 膜液的配制 结冷胶膜液: 称取 2g 结冷胶, 溶于 100mL 蒸馏水中, 加入 0.4% 的甘油, 加热, 磁力搅拌至结冷胶完全溶解, 成透明膜液。

壳聚糖膜液: 称取 1.5g 壳聚糖, 溶于 100mL 1% (v/v) 的醋酸溶液中, 加入 0.4% 的甘油, 搅拌溶解, 静置 12h 得澄清的膜液。

1.2.1.2 壳聚糖膜、结冷胶膜的制备 在 8×12cm 的聚碳酸酯(PC)板上倒一定量的壳聚糖膜液或结冷胶膜液, 玻璃毛细管涂布均匀, 置于 50℃ 烘箱中干燥后揭膜, 于室温、相对湿度为 50% 的环境中平衡备用。

1.2.1.3 未交联复合膜的制备 未交联复合膜的制备参照文献[9], 倒板后置于 50℃ 烘箱中干燥后揭膜, 于室温、相对湿度为 50% 的环境中平衡备用。

1.2.1.4 交联复合膜的制备 按 1.2.1.3 制备未交联复合膜, 干燥成膜后将其置于柠檬酸钠与氯化钙溶液中浸渍, 进行交联处理, 交联一定时间后用蒸馏水冲洗膜表面, 并于自然环境下干燥揭膜, 置于室温、相对湿度为 50% 的环境中, 平衡至少 2d 后, 测定膜的各项性能^[10]。

1.2.2 复合膜性能的测定

1.2.2.1 膜厚 选取平整、光滑的复合膜, 使用测厚仪分别测定膜的 4 个顶点和一个中心的厚度, 然后取平均值作为膜厚, 单位以 mm 表示。

1.2.2.2 拉伸强度与断裂伸长率 膜的机械性质测定方法参照文献[11]。

1.2.2.3 水蒸气透过率 膜的水蒸气透过率测定方法参照文献[12]。

1.2.2.4 水溶性 膜的水溶性测定方法参照文献[13]。

1.2.2.5 溶胀度 膜的溶胀度测定方法参照文献[13]。

2 结果与讨论

2.1 交联时间对复合膜性质的影响

复合膜必须具有较高的机械强度和较好的阻隔性能才能应用到生活中。因此, 本实验以抗拉强度

大, 水溶性、溶胀度和水蒸气透过率小, 断裂伸长率适中为制备水不溶性可降解复合膜的最佳指标。

在考察交联时间对复合膜性质的影响时, 固定 4% 柠檬酸钠-2% 氯化钙溶液 pH 为 7。由图 1 可知, 随着交联时间的增加, 复合膜的抗拉强度呈增加趋势, 在交联时间为 15min 时达到最大值, 随着交联时间的继续增加, 抗拉强度随之降低, 在 30min 以后基本保持不变。交联后复合膜的抗拉强度均高于未经交联的复合膜, 这表明柠檬酸钠-氯化钙离子交联剂的交联能有效提高复合膜的机械性能。当交联时间到 30min 时, 复合膜的抗拉强度从 15min 时的 77.71MPa 下降到 52.46MPa, 这可能是随着交联时间的延长, 部分甘油从复合膜中溶出, 使得复合膜的结构变得松散, 导致抗拉强度下降。

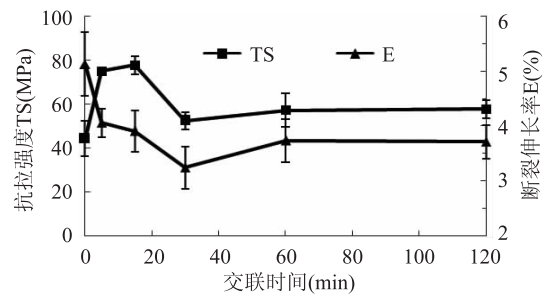


图 1 交联时间对复合膜机械性能的影响

Fig.1 Effect of cross-linking time on mechanical properties of the composite film

未交联复合膜的断裂伸长率为 5.13%, 交联时间为 30min 时断裂伸长率下降到最低点 3.25%, 但对于交联复合膜来说交联时间对断裂伸长率的影响很小。交联复合膜断裂伸长率降低这可能一方面是由于柠檬酸根离子、Ca²⁺ 的引入增加了膜的硬度和脆性, 降低了膜的延展性; 另一方面交联过程中部分甘油溶解到交联溶液中, 增塑剂含量降低, 使膜的延展性下降^[13]。

由图 2 可知, 交联后复合膜的水蒸气透过率与未交联的复合膜相比, 并没有太大的变化, 甚至交联略微的提高了复合膜的水蒸气透过率, 这可能是多糖在交联溶液中部分溶解的影响大于离子交联剂对复合膜的交联^[14], 最终导致水蒸气透过率的升高。

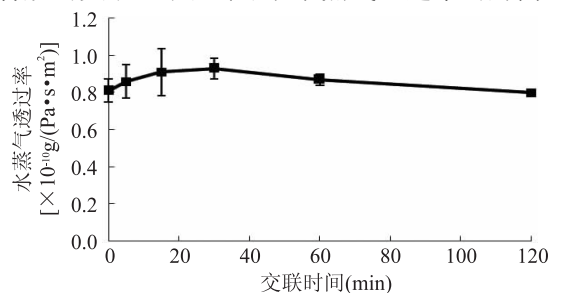


图 2 交联时间对复合膜水蒸气透过率的影响

Fig.2 Effect of cross-linking time on WVP of the composite film

由图 3 可知, 复合膜的溶胀度随交联时间降低, 在交联时间为 15min 时达到最小值 281.32%, 随交联时间继续增加, 溶胀度又随之增加。由图 4 可知, 交

联后复合膜的水溶性明显降低,水溶性最低点仅为1.43%。这表明,柠檬酸钠-氯化钙的交联能够明显提高壳聚糖-结冷胶复合膜的阻水性。

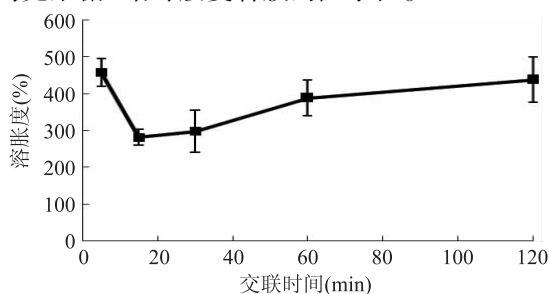


图3 交联时间对复合膜溶胀度的影响

Fig.3 Effect of cross-linking time on swelling ratio of the composite film

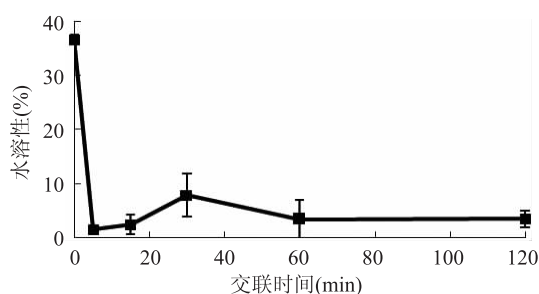


图4 交联时间对复合膜水溶性的影响

Fig.4 Effect of cross-linking time on water solubility of the composite film

2.2 交联 pH 对复合膜性质的影响

在考察交联溶液 pH 对复合膜性质的影响时,固定交联时间为 5min。如图 5 所示,复合膜的抗拉强度随交联溶液 pH 的增加呈先增大后减小的趋势,pH 为 6 时,抗拉强度最大,达到 91.45MPa;断裂伸长率变化不大,呈微小的先减后增趋势。如图 6,复合膜的水蒸气透过率随交联 pH 先减小后增加,pH 为 6 时达到最小值 $0.68 \times 10^{-10} \text{g}/(\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$ 。这表明,当交联溶液的 pH 为 6 时,柠檬酸钠-氯化钙交联剂对复合膜的交联是最充分的。

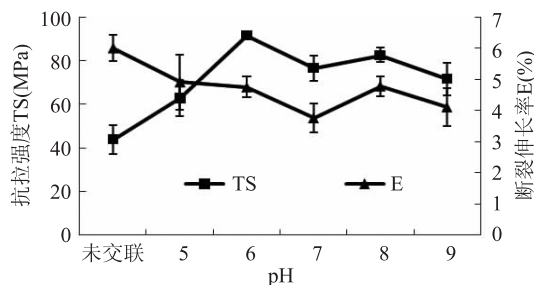


图5 交联 pH 对复合膜机械性能的影响

Fig.5 Effect of pH on mechanical properties of the composite film

图 7、图 8 分别表示了不同交联 pH 对复合膜溶胀度和水溶性的影响,当交联溶液 pH 为 8 时,交联复合膜有最低的溶胀度 394.06%,最低的水溶性 5.17%。但综合各方面的情况考虑,选择 pH 6 为交联的最佳 pH,此时,复合膜的抗拉强度为 91.45MPa,

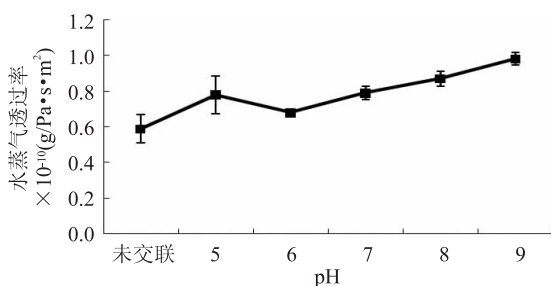


图6 交联 pH 对复合膜水蒸气透过率的影响

Fig.6 Effect of pH on WVP of the composite film

断裂伸长率为 4.74%,水蒸气透过率为 $0.68 \times 10^{-10} \text{g}/(\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$,溶胀度为 416.63%,水溶性为 7.28%。

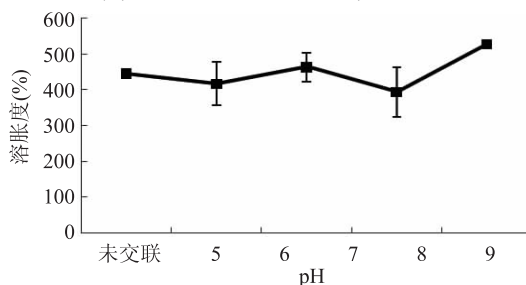


图7 交联 pH 对复合膜溶胀度的影响

Fig.7 Effect of pH on swelling ratio of the composite film

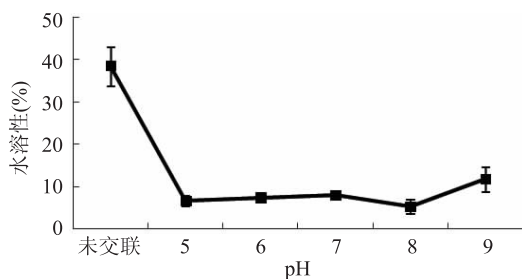


图8 交联 pH 对复合膜水溶性的影响

Fig.8 Effect of pH on water solubility of the composite film

2.3 复合膜的表征

2.3.1 扫描电镜分析 如图 9 可以看出,膜表面都非常的均匀、平整、光滑;从切面图 A2、B2、C2 看,结冷胶膜有些微小的孔洞,膜连接不紧密,结构不紧实;壳聚糖膜虽然切面平整,结构紧实,但已出现裂纹;未交联复合膜呈山脊状,但增大放大倍数可见断面也比较平整,说明两种膜在连接面存在较强的相互作用力,相容性好,复合膜也存在一定程度的裂纹;如 D2 可知,复合膜被很好的交联,结构非常紧密,没有裂纹出现,这表明,离子交联能更好的改善复合膜内部的结构以提升复合膜的性能。

2.3.2 DSC 分析 由图 10 可知,4 种膜均在 80°C 左右出现了一个宽的吸收峰,主要表现为水链结晶的熔融吸热。壳聚糖膜的水链结晶熔融峰出现在 82°C 左右,结冷胶膜的出现于 73°C 左右,未交联复合膜则在 72°C 左右出现了新的水链结晶熔融峰,这说明未交联复合膜中的壳聚糖和结冷胶存在相互作用;离子交联复合膜的水链结晶熔融峰出现在 86°C 。比较

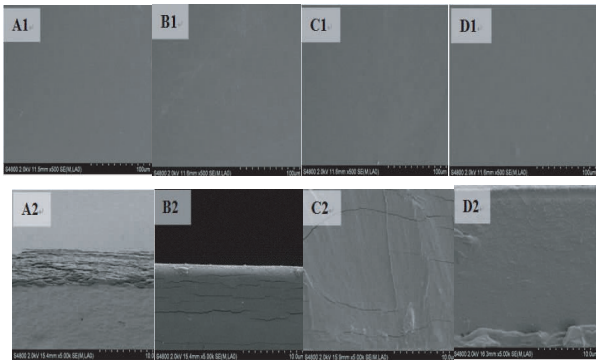


图9 膜电镜扫描图

Fig.9 Scanning electron microscopy (SEM) of film

注:A-结冷胶膜,B-壳聚糖膜,C-未交联复合膜,D-离子交联复合膜;1-平面电镜图,2-切面电镜图。

四条谱线,交联复合膜的热稳定性是最好的,这是由于离子交联剂与氨基、羧基产生作用,使水链结晶熔融峰向高温方向移动,从而提高了交联复合膜的热稳定性。

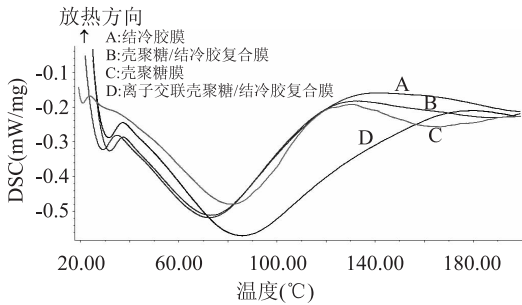


图10 膜差示扫描量热(DSC)图

Fig.10 DSC curves of film

2.3.3 红外光谱分析 由图 11 红外谱图可知,壳聚糖膜在 3431cm^{-1} 处的吸收峰归属为氨基和羟基伸缩振动引起的谱带, 1638cm^{-1} 处的 $-\text{NH}_2$ 吸收峰强度较大, 1518cm^{-1} 处的 $\text{N}-\text{H}$ 带较弱,这表明壳聚糖还存在一定数量的乙酰基^[15]。从结冷胶红外谱图可以看出, 3434cm^{-1} 处的吸收峰是由 $-\text{OH}$ 伸缩振动引起的, 1715cm^{-1} 处说明有 $\text{C}=\text{O}$ 存在, 1636cm^{-1} 和 1513cm^{-1} 分别对应的是 $-\text{NH}_2$ 峰和 $\text{N}-\text{H}$ 峰。比较四张红外谱图,可以发现未交联复合膜中的氨基和羟基的伸缩振动峰向低波数移动,这说明壳聚糖和结冷胶分子间存在着较强的分子间氢键作用;而交联后复合膜中的氨基和羟基的伸缩振动峰在未交联复合膜的基础上向低波数移动且峰宽变宽^[16],壳聚糖膜的酰胺带向低波数移动,这都进一步说明了交联能够增强复合膜分子间的相互作用力。由此看来,复合和交联并没有涉及功能团的产生或消失,主要的变化表现在非共价键和一些次级键的变化方面^[17]。

2.3.4 X-射线衍射分析 如图 12 可知,壳聚糖膜的两个主要衍射峰, 2θ 在 9.3° 和 20.6° ,结冷胶膜有 3 个主要衍射峰, 2θ 在 6.1° 、 9.3° 、 21.7° ,而 28.7° 的衍射峰不太明显;未交联复合膜 28.7° 处的衍射峰消失,在 6° 左右的衍射峰变弱,保留了 9° 和 20° 左右的衍射峰,可以看出,复合膜的衍射峰并不是简单的单一膜

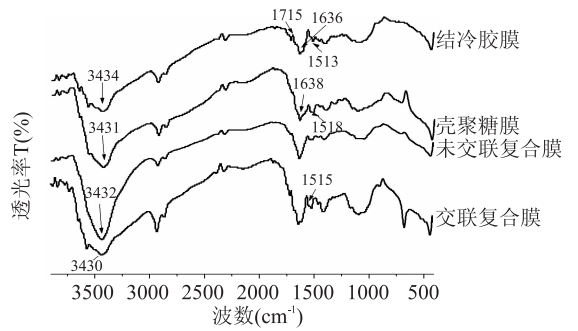


图 11 膜傅立叶红外光谱图

Fig.11 FT-IR Infrared spectrogram of film

衍射峰的叠加,从而说明壳聚糖分子与结冷胶分子之间存在着相互作用;与未交联复合膜相比,交联复合膜在 6° 左右的衍射峰消失,而 9° 和 20° 左右衍射峰的强度降低,这说明离子交联剂与复合膜发生了交联作用,从而增强了复合膜分子间的相互作用。

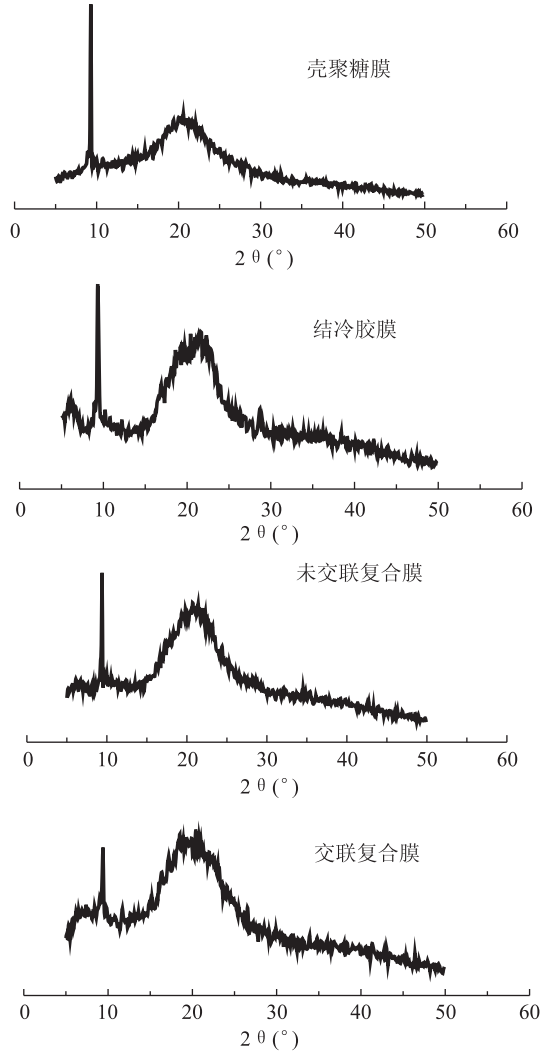


图 12 膜 X-衍射图

Fig.12 X-ray diffraction of film

3 结论

将壳聚糖与结冷胶复合,再用 4% 的柠檬酸钠和 2% 的氯化钙溶液对其进行交联,得到水不溶性可降解复合膜。确定了交联条件为交联溶液 pH6、交联 (下转第 299 页)

表8 四种溪黄草含量测定结果

Table 8 Results of contents of Linearstripe Rabdosia Herb

品种		科罗素酸含量 (mg · g ⁻¹)	齐墩果酸含量 (mg · g ⁻¹)	熊果酸含量 (mg · g ⁻¹)
线纹香茶菜	平均含量	0.4401	0.1442	0.6861
	RSD(%)	1.52	4.99	3.51
纤花香茶菜	平均含量	0.3379	0.0733	0.9397
	RSD(%)	3.25	4.86	1.53
狭基线纹香茶菜	平均含量	0.3722	0.0981	1.1617
	RSD(%)	4.83	4.25	3.11
溪黄草	平均含量	0.6135	0.2026	0.6628
	RSD(%)	1.90	4.37	2.97

菜;熊果酸含量由高到低顺序排列分别为狭基线纹香茶菜、纤花香茶菜、线纹香茶菜及溪黄草。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典(下册)[M]. 上海: 上海人民出版社, 1977: 2511.
- [2] 胡英杰, 赖小平, 刘中秋, 等. 狭基线纹香茶菜(溪黄草)的化学成分与抗乙型肝炎病毒作用研究[J]. 中草药, 2005, 36(11): 1612-1615.
- [3] 谢春英. 溪黄草提取物预防大鼠急性肝损伤的实验研究[J]. 中药材, 2007, 30(12): 1582-1583
- [4] 刘银花, 陈秀琴, 沈婕, 等. 溪黄草配伍虎杖煎剂对大鼠实验性肝损伤的保护作用[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(2):

334-335.

- [5] 陈建南, 赖小平, 刘念. 广东溪黄草药材的原植物调查及商品鉴定[J]. 中药材, 1996, 19(2): 73-74.
- [6] 赖小平, 陈建南, 陈林奴, 等. 中药溪黄草的研究进展[J]. 广州中医药大学学报, 1995, 12(4): 56-58.
- [7] 刘凡. 溪黄草的生药学研究[D]. 广州: 广州中医药大学, 2010: 47-53.
- [8] 李楚源, 邓乔华, 黄琳, 等. 溪黄草中熊果酸含量测定方法学研究[J]. 中外医疗, 2009(28): 155-156.
- [9] 吴剑锋, 刘斌, 祝晨蓠, 等. 不同采收期溪黄草中2 α -羟基熊果酸含量的动态研究[J]. 中草药, 2004, 31(1): 81-83.
- [10] 吴剑锋, 刘斌, 祝晨蓠, 等. 不同施肥区域溪黄草中2 α -羟基熊果酸含量的比较[J]. 药学进展, 2004, 28(7): 318-321.

(上接第285页)

5min时复合膜的性能最好,此时复合膜的抗拉强度达91.45MPa,水溶性为7.28%,水蒸气透过率为 $0.68 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$,复合与离子交联作用有效地改善了单一膜机械性能不足,抗水性差的问题。SEM、FT-IR、XRD和DSC结果表明,壳聚糖与结冷胶并不是单纯的叠加,而是在界面产生了较强的相互作用力;柠檬酸钠和氯化钙能对复合膜产生交联作用,增强复合膜分子间的相互作用力,从而提高复合膜的稳定性。

参考文献

- [1] Stuart R, Evans D. The environmental effect of reusing and recycling a plastic-based packaging system[J]. Journal of Cleaner Production, 2003, 11(5): 561-571.
- [2] 卢敏, 吴修利. 我国食品包装材料的安全现状和发展趋势[J]. 吉林工商学院学报, 2010, 26(5): 44-47.
- [3] 陈光, 孙旸, 王刚, 等. 可食性膜的研究进展[J]. 吉林农业大学学报, 2008, 30(4): 596-604.
- [4] 陈强, 吕伟娇, 张文清, 等. 醛交联剂对壳聚糖复合膜性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2005, 31(3): 398-402.
- [5] 张华, 王振宇, 王雪, 等. 多糖化学改性方法及其生物活性研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(7): 102-107.
- [6] 崔铮, 相艳, 张涛. 硫酸交联壳聚糖膜质子传导行为的研究[J]. 化学学报, 2007, 65(17): 1902-1906.
- [7] Shu X Z, Zhu K J, Song W H. Novel pH sensitive citrate cross-linked chitosan film for drug controlled release[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2001, 212: 19-28.
- [8] Chan L W, Jin Y, Heng P W S. Cross linking mechanisms of

- calcium and zinc in production of alginate microspheres [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242: 255-258.
- [9] 汪东风. 一种具有抗菌功能的海洋多糖多层复合包装膜[P]. 中国, CN201010577744.1.
- [10] Yu Z, Yong S X, Fei L Y. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84: 335-336.
- [11] ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting[S]. method D882-00. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 2000a: 34-38.
- [12] ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials[S]. method E 96-00. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 2000b: 27-32.
- [13] 高美玲, 汪东风, 杨伟, 等. 离子交联壳聚糖/海藻酸钠可降解复合膜的研究[J]. 中国海洋大学学报, 2011, 41(10): 61-66.
- [14] Pavlath A E, Gosset C, Camirand W, et al. Ionomeric film of alginate acid[J]. Journal of Food Science, 1999, 64: 61-63.
- [15] Pearson F G, Marchessault R H, Liang C Y. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. Chitin [J]. Polymer Science, 2003, 43: 101-116.
- [16] 唐汝培, 杜予民, 樊李红. 魔芋葡甘聚糖/羧甲基淀粉共混膜及其阻水性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 181-184.
- [17] Koyano T, Koshizakib N, Umehara H, et al. Surface states of PVA/chitosan blended hydrogels [J]. Polymer, 2000, 41: 4461-4465.