

莫新迎,管桂林,吴昊,等. 氧化锌纳米颗粒-海藻酸钠/壳聚糖双层复合膜的制备及特性 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(9): 214-220. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020010144

MO Xinying, GUAN Guilin, WU Hao, et al. Preparation and Properties of Zinc Oxide Nanoparticles-Alginate/Chitosan Bilayer Composite Film [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(9): 214-220. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020010144

· 包装与机械 ·

氧化锌纳米颗粒-海藻酸钠/壳聚糖双层复合膜的制备及特性

莫新迎¹, 管桂林², 吴昊^{2,3}, 朱俊向^{2,3,*}

(1. 青岛谱尼测试有限公司, 山东青岛 266104;

2. 青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266109;

3. 青岛特种食品研究院, 山东青岛 266109)

摘要: 本研究基于层层组装流延法制备了载有氧化锌纳米颗粒的海藻酸钠/壳聚糖双层复合膜。通过评价机械、阻水及光学性质研究了氧化锌纳米颗粒对双层复合膜特性的影响, 进而借助原子力显微镜、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱和热重分析对双层复合膜结构进行表征。结果表明, 海藻酸钠/壳聚糖双层膜在添加氧化锌纳米颗粒后, 抗拉强度提高, 断裂伸长率、水溶性、水蒸气透过性和透光性降低, 而外观色泽没有明显变化。从双层膜的微观结构看, 随着氧化锌纳米颗粒添加浓度由 0.25% (w/w) 增加至 1.00% (w/w), 海藻酸钠/壳聚糖双层复合膜表面出现颗粒团聚, 粗糙度 Ra 从 3.12 nm 增加至 3.53 nm。红外和热重分析表明, 氧化锌纳米颗粒与海藻酸钠和壳聚糖之间存在较强的氢键相互作用, 使得双层复合膜的热稳定性增强。综上, 氧化锌纳米颗粒-海藻酸钠/壳聚糖双层复合膜具有优良的包装特性和适用性。

关键词: 壳聚糖, 海藻酸钠, 纳米氧化锌, 双层复合膜, 层层组装, 结构表征, 特性分析

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)09-0214-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020010144

Preparation and Properties of Zinc Oxide Nanoparticles-Alginate/Chitosan Bilayer Composite Film

MO Xinying¹, GUAN Guilin², WU Hao^{2,3}, ZHU Junxiang^{2,3,*}

(1. Qingdao Pony Test Co., Ltd., Qingdao 266104, China;

2. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;

3. Qingdao Special Food Research Institute, Qingdao 266109, China)

Abstract: In this study, an alginate/chitosan bilayer composite film loaded with zinc oxide nanoparticles was fabricated by layer-by-layer casting method. Then, the effects of zinc oxide nanoparticles on the properties of bilayer composite film were studied by measuring mechanical, barrier, and optical characteristics. Moreover, the structural properties of film were characterized by atomic force microscope, scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy, and thermogravimetric analysis. The results showed that after incorporation of zinc oxide nanoparticles into the alginate/chitosan bilayer film, its tensile strength increased. Moreover, the elongation at break, water solubility, water vapor permeability, and transmittance decreased, whereas the color of appearance did not change significantly. Referring to the microstructure of bilayer film, with the concentration of nano zinc oxide ranging from 0.25% (w/w) to 1.00% (w/w), agglomeration of particles appeared on the surface of the alginate/chitosan bilayer composite film, and the roughness Ra increased from 3.12 nm to 3.53 nm. Infrared and thermogravimetric analysis indicated that there was a strong hydrogen-

收稿日期: 2020-01-16

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2020MC213, ZR2020QC242); 国家重点研发计划 (2018YFD0700303); 青岛特种食品研究院项目 (66120009); 青岛农业大学高层次人才科研基金 (6651120039)。

作者简介: 莫新迎 (1983-), 女, 硕士, 中级工程师, 研究方向: 食品及农产品检验, E-mail: mxysandong@163.com。

* 通信作者: 朱俊向 (1989-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 农产品加工及贮藏, E-mail: zhujunxiang89@126.com。

bonding interaction of nano zinc oxide with chitosan and alginate, improving the thermal stability of film. Therefore, the alginate/chitosan bilayer composite film loaded with nano zinc oxide has better packaging properties and applicability.

Key words: chitosan; alginate; nano zinc oxide; bilayer composite film; layer-by-layer assembly; structural characterization; characteristic analysis

目前市场上常用食品包装材料主要为石油等化石原料提炼后的副产品经过聚合作用而形成的塑料,它们因质轻、强度高、价格低廉、使用方便等特性而得到广泛应用。然而,石油基塑料再生困难,填埋后难以降解,严重破坏生态环境。此外,石油基塑料中塑化剂在一定条件下易溶出,并可迁移至食品中,对人体健康构成威胁^[1]。随着社会经济水平的不断提高,消费者对绿色包装材料的需求日益增加,可降解、可回收、符合可持续发展理念的包装材料研发已经成为现代食品贮运行业的发展趋势。

壳聚糖和海藻酸钠是两种常用于食品包装的可食用高分子材料。壳聚糖是仅次于纤维素的第二大天然可再生聚合物,由甲壳素经脱乙酰化生成,成膜性、生物相容性和生物可降解性优异^[2]。海藻酸钠是一种从褐藻类中提取的阴离子天然高分子多糖,由 β -D-甘露糖醛酸和 α -L-古洛糖醛酸连接而成,同样具有良好的成膜性、生物降解性和生物相容性^[3]。无论是壳聚糖还是海藻酸钠,它们的亲水性较强,制成的膜机械性能和透过性能较差。为了改善其单一成膜后的包装特性,利用壳聚糖和海藻酸钠带相反净电荷特点,将二者组成聚电解质体系进行共混成膜。然而,直接共混可能会使体系中高分子的正电基团和负电基团之间发生强烈离子交联,造成制备的膜外观粗糙、性能欠佳^[4]。

近几年,逐渐兴起的层层组装成膜成为克服以上缺点的一种有效途径,该技术将不同聚电解质逐层组装以形成双层或多层复合膜^[5]。例如,Zhuang等^[6]将聚乙烯醇-壳聚糖作为外层,海藻酸钠作为内层来制备双层复合膜,研究表明该膜对水蒸气阻隔能力比单层膜强,并且膜表面疏水性也得到了改善。Valencia-Sullca等^[7]将牛至和肉桂精油装载入壳聚糖层中,再和淀粉层组成双层复合膜,也发现该膜比淀粉单层膜具有更好的界面粘合性和机械耐性。

通常,层层组装膜中高分子层之间以非共价相互作用为主,包括范德华力、静电吸引、氢键等^[5]。将层层组装技术与纳米复合、共价交联技术联合使用,可进一步强化层间相互作用,改善膜特性^[8]。纳米氧化锌(ZnO)颗粒因其制备原料资源丰富、成本低廉、抗菌适用性广且高效等优点,成为近年来备受关注的纳米材料,在食品包装材料中具有广阔的应用前景和 market 价值^[9]。同时,由于粒子尺寸降到纳米级别,纳米 ZnO 具备了比表面积大、表面活性高和吸附能力强等特点^[10]。将其与生物高分子复合成膜,可借助 ZnO 颗粒的纳米效应,使其与高分子链之间产生较强的相互作用,能达到改善生物高分子膜的相关膜性能,同时赋予包装膜较强的抗菌活性,增强其适

用性。目前,ZnO 纳米颗粒在生物高分子双层组装复合材料构建方面已有初步应用,显示出较大潜力。例如 Divsalar 等^[11]将 ZnO 纳米颗粒和乳酸链球菌素掺入到壳聚糖中,再覆盖至纤维素纸表面,赋予其抗菌活性,可用于奶酪包装。

本课题组前期将多酚交联技术应用到壳聚糖与海藻酸钠组成的层层组装体系中,制备了用于果蔬保鲜的双层包装膜^[12-13]。本文基于前期研究,进一步探讨纳米复合技术与层层组装技术的联用机制,以壳聚糖和海藻酸钠为成膜高分子,以纳米 ZnO 颗粒为纳米材料,通过层层组装流延法制备纳米 ZnO-海藻酸钠/壳聚糖双层膜,研究纳米 ZnO 对膜机械、阻水及光学特性的影响,并通过原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)、扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)、热重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)等技术对纳米 ZnO-海藻酸钠/壳聚糖双层膜的微观结构、膜内相互作用和热降解特性进行表征,旨在为新型食品包装材料的开发提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

壳聚糖(高黏度, >400 mPa·s) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;海藻酸钠(M/G=1:1) 上海麦克林生化科技有限公司;纳米 ZnO(粒径 20 nm,纯度 99%) 北京索莱宝科技有限公司;甘油、醋酸分析纯,国药集团化学试剂有限公司;亚克力板(聚苯乙烯材质,130 mm \times 130 mm) 山东省劲枝医疗科技有限公司。

TGA 2 热重分析仪 上海梅特勒-利托多国际贸易有限公司;NICOLET Is10 傅里叶红外光谱仪 Thermo Fisher 有限公司;CR-400 色差仪 日本柯尼卡-美能达株式会社;TU-1810 紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司;5565 型万能拉伸仪 美国英斯特朗公司;SPM-9700 原子力显微镜(AFM) 岛津有限公司;JEOL 7500F 扫描电子显微镜(SEM) 日本电子株式会社。

1.2 实验方法

1.2.1 膜溶液的制备 壳聚糖溶液的制备:称取 4.8 g 的壳聚糖于烧杯中,加入 240 mL 2%(w/w)的醋酸溶液,再加入 0.5%(w/w)的甘油,搅拌均匀制成浓度为 2%(w/w)的壳聚糖溶液。海藻酸钠溶液的制备:称取 8.0 g 的海藻酸钠于烧杯中,加 400 mL 蒸馏水,再加入 0.5%(w/w)的甘油,搅拌均匀制成浓度为 2%(w/w)的海藻酸钠溶液。含纳米 ZnO 的海藻酸钠溶液制备:在制备好的海藻酸钠溶液中,加入

0.00、0.02、0.04、0.08 g 纳米 ZnO, 配制成含 0.00、0.25%、0.50%、1.00% (w/w, 相对于海藻酸钠) 纳米 ZnO 的海藻酸钠溶液, 搅拌均匀备用。加入 0.5% (w/w) 的甘油, 搅拌均匀备用。

1.2.2 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的制备 参考课题组前期研究^[12], 将 20 mL 含不同浓度纳米 ZnO 的海藻酸钠溶液, 倾倒入亚克力板 (130 mm×130 mm) 上, 平铺均匀后置于 40 °C 恒温环境下干燥 1 h。干燥后, 将 20 mL 壳聚糖溶液以相同方式倾倒入亚克力板上, 并在 40 °C 恒温环境下干燥 1 h。烘干后将膜从板上取下, 放入温度为 25 °C、相对湿度为 50% 的恒温恒湿箱中 48 h 以平衡水分, 备用。

1.2.3 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜机械特性的测定 参考谭瑞心等^[14]方法, 将膜样品剪成 2 cm×10 cm 的长方形形状, 两端平整地夹在拉伸仪的上下夹子中, 设定拉伸速度为 50 mm/min, 每个样品重复测定 4 次, 记录膜断裂时的抗拉力和伸长的长度。抗拉强度(TS, MPa)和断裂伸长率(EB, %)采用以下公式计算:

$$TS = \frac{F}{x \times W} \quad \text{式 (1)}$$

$$EB = \frac{L_1}{L_1 - L_0} \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

式中: F 表示膜断裂时最大拉力, N; x 表示膜的厚度(由千分尺测量膜的 10 个不同位置取平均值), mm; W 表示膜样品的宽度, mm; L_0 为拉伸前膜的长度, mm; L_1 为拉伸后膜的长度, mm。

1.2.4 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜水溶性的测定 参考沈凯青等^[15]方法, 将膜样品剪成 5 cm×5 cm 正方形形状, 置于平板中, 105 °C 烘箱中烘干 3 h, 取出后称重, 记录质量。将称重好的膜放入水中浸泡 12 h 后, 再将膜于 105 °C 烘干 3 h 并称重, 记录质量。水溶性(S, %)按照以下公式计算:

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \text{式 (3)}$$

式中: m_1 表示第一次烘干后膜的质量, g; m_2 : 第二次烘干后膜的质量, g。

1.2.5 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜水蒸气透过性(WVP)的测定 参考郭丽等^[16]方法, 将膜样品剪成 6 cm×6 cm 正方形形状。将 10 g 变色硅胶分别放入三角瓶中, 并用裁好的膜封口, 放置在 25 °C、相对湿度为 80% 的环境下, 每隔 1 h 称量三角瓶质量, 直至恒重。WVP(g·mm/cm²·h·Pa)按照以下公式计算:

$$WVP = \frac{W_t - W_0}{t \times A} \times \frac{x}{\Delta P} \quad \text{式 (4)}$$

式中: W_0 表示三角瓶初始质量, g; W_t 表示三角瓶经过 t 小时后的质量, g; t 表示时间, h; A 表示受测膜面积, cm²; x 表示膜的厚度, mm; ΔP 表示膜两侧水蒸气压差, 25 °C 时为 3167 Pa。

1.2.6 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜光学

特性的测定 参考涂晓丽等^[17]方法进行透光性的测定: 将膜样品裁剪成比色皿大小, 并贴在比色皿上。以空白比色皿对照, 通过紫外可见分光光度计扫描样品 200~800 nm 范围内的透光率。参考 Roy 等^[18]方法进行色差测定: 将膜样品裁剪至 10 cm×10 cm 正方形形状, 置于色差仪下, 测定明暗度 L^* 、红绿值 a^* 、黄蓝值 b^* 、饱和度 C 以及色度角 h, 每张膜平行测定 5 次。其中总色差(ΔE)按照以下公式计算:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad \text{式 (5)}$$

式中, ΔL^* 表示膜样品与标准 L^* 之差; Δa^* 表示膜样品与标准 a^* 之差; Δb^* 表示膜样品与标准 b^* 之差。

1.2.7 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的表征 AFM 观察: 测试采用轻敲模式, 频率为 1 Hz, 通过软件计算得到膜表面平均粗糙度(Ra, nm)。SEM 观察: 将膜样品用双面导电胶粘到金属样品台上, 在真空条件下喷金 300 s 后, 再放入 SEM 样品交换室进行观察, 工作电压 2.0 kV。FT-IR 扫描: 测试采用衰减全反射模式, 波数范围 4000~500 cm⁻¹, 扫描次数为 32, 分辨率为 4 cm⁻¹。TGA 测定: 在氮气气氛下, 以 10 °C/min 加热速度将膜样品从 35 °C 升高到 600 °C, 获得热降解数据。

1.3 数据处理

实验操作除厚度和色差测定外均重复三次, 结果表示为平均值±标准偏差, 采用 SPSS 19.0 进行 t 检验和多重 Duncan 比较, $P < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的机械特性

由图 1 可知, 常规海藻酸钠/壳聚糖双层膜的抗拉强度为 (33.4±2.4) MPa, 当添加 0.25% (w/w) ZnO 纳米颗粒后, 双层膜的抗拉强度显著增加 ($P < 0.05$), 这可能是由于纳米 ZnO 具有纳米尺度, 可充分填充在壳聚糖和海藻酸钠分子之间的间隙中, 改变了膜内原有的结构, 与高分子链之间形成了新的相互作用模式, 从而增强双层膜结构的致密性, 提高了膜的机械强度^[19]。该结果与“一锅法”制备壳聚糖-马铃薯淀粉-纳米 ZnO 复合膜类似^[20]。此外, ZnO 纳米颗粒对海藻酸钠/壳聚糖双层膜的断裂伸长率也产生了一定影响, 随着添加浓度的增加呈现逐渐降低趋势。当 ZnO 纳米颗粒浓度为 0.25% 和 0.50% (w/w) 时, 添加纳米 ZnO 双层膜的断裂伸长率与常规双层膜相比差异不显著 ($P > 0.05$)。当纳米 ZnO 添加浓度进一步增加至 1.00% (w/w) 时, 断裂伸长率从最初 12.6%±2.4% 降低至 8.7%±1.1% ($P < 0.05$)。这可能是因为当过量纳米 ZnO 加入到海藻酸钠/壳聚糖双层膜之后, 虽然增强膜结构致密性, 也限制了高分子链段的运动, 使成膜后硬度变大, 因此在受到外界应力时膜的拉伸长度减小, 柔韧性降低^[10]。综合来看, 在 0.25%~0.50% (w/w) 浓度范围内将海藻酸钠/壳聚

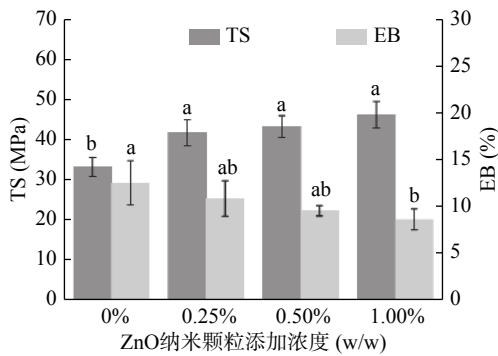


图 1 纳米 ZnO 对海藻酸钠/壳聚糖双层膜机械特性的影响
Fig.1 Effect of ZnO nanoparticle on mechanical properties of alginate/chitosan bilayer film

注: 图中相同指标下不同字母代表差异显著($P < 0.05$); 图 2 同。

糖双层膜与 ZnO 纳米颗粒复合可以有效改善膜的抗拉强度, 且膜的断裂伸长率受影响较小。

2.2 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的水溶性和 WVP

从图 2 可以看出, 海藻酸钠/壳聚糖双层膜在添加纳米 ZnO 后水溶性呈现逐渐减小趋势, 由起初 $63.4\% \pm 2.0\%$ 减小至 $55.6\% \pm 2.0\%$ 。与未添加纳米 ZnO 双层膜相比, 添加浓度为 0.50% 和 1.00% (w/w) 的纳米 ZnO 会使双层膜的水溶性显著降低 ($P < 0.05$), 疏水性增强。Rahman 等^[21] 制备了壳聚糖-纳米 ZnO 抗菌包装袋, 也观察到类似现象, 归结于纳米 ZnO 可与壳聚糖链上分布的亲水基团进行交联, 从而减弱了膜的亲水基团与周围溶剂分子之间的相互作用。另一方面, 随着纳米 ZnO 浓度的增加, 海藻酸钠/壳聚糖双层膜的 WVP 先发生显著下降 ($P < 0.05$), 后又稍微上升 ($P > 0.05$)。整体来看, 含有纳米 ZnO 双层膜的透湿能力 ($1.17 \times 10^{-9} \sim 1.22 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa}$) 要弱于常规双层膜 ($1.26 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa}$), 这是因为纳米 ZnO 通常不具有渗透性, 当分散在高分子链间时可充当物理屏障, 在膜内形成“曲线路径”, 使气态水分子传递路径变得多样化, 增强了水蒸气阻隔性能^[22]。对于以上结果, 在其他纳米复合膜中也能观察到, 例如柚皮纳米微晶纤维素对羧甲基淀粉膜

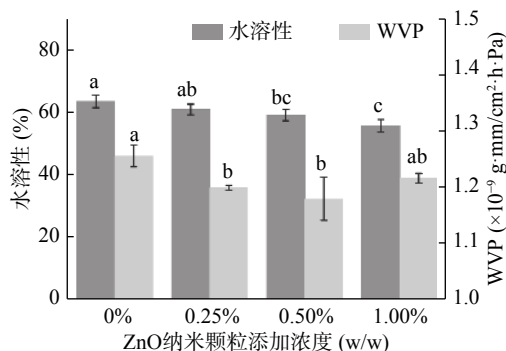


图 2 纳米 ZnO 对海藻酸钠/壳聚糖双层膜水溶性和 WVP 的影响

Fig.2 Effect of ZnO nanoparticle on water solubility and WVP of alginate/chitosan bilayer film

WVP 的影响^[17], 以及柠檬醛/纳米 SiO_2 交联对聚乙烯醇复合膜阻水性能的改善^[23]。在纳米 ZnO 添加浓度为 1.00% (w/w) 条件下观察到双层膜 WVP 轻微回升, 可能是由于双层膜中的纳米 ZnO 在高浓度下发生了一定程度的聚集, 使得其在膜中的分散性降低, 并且纳米颗粒的聚集也会破坏高分子链之间的网状结构, 从而导致 WVP 的增加, 这与赵媛等^[23] 的研究类似。以上结果表明, 在纳米 ZnO 添加浓度为 0.50% (w/w) 条件下对海藻酸钠/壳聚糖双层膜进行纳米复合可有效降低膜的水溶性和 WVP。

2.3 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的光学特性

图 3 描述了纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的透光性。由图 3 可以看出, 常规海藻酸钠/壳聚糖双层膜的透光率是最高的, 在紫外区域 (365 nm) 可达 77.5%, 在可见光区域 (600 nm) 达到了 83.9%。纳米 ZnO 的添加对海藻酸钠/壳聚糖双层膜的透光性产生了一定的影响: 在 200~800 nm 范围内, 透光率随着 ZnO 纳米颗粒浓度的增加而降低。其中, 纳米 ZnO 添加浓度为 1.00% (w/w) 的双层膜在紫外区域 (365 nm) 和可见光区域 (600 nm) 比无纳米 ZnO 添加的双层膜分别减小了 6.2% 和 4.9%。课题组前期基于天然态和氧化态阿魏酸制备了海藻酸钠/壳聚糖双层交联膜, 发现多酚与海藻酸钠/壳聚糖交联可增加双层膜的不透明度^[12-13], 本研究所用的 ZnO 纳米颗粒, 由于具有纳米效应, 表面活性较强, 可扮演类似阿魏酸交联剂的角色, 加到膜中可增强壳聚糖和海藻酸钠链之间的相互作用, 使膜结构更加致密, 从而导致透光率降低。此外, 图 3 还显示纳米 ZnO 对膜透光率的影响在所有波长下是同步的, 不具有选择性。

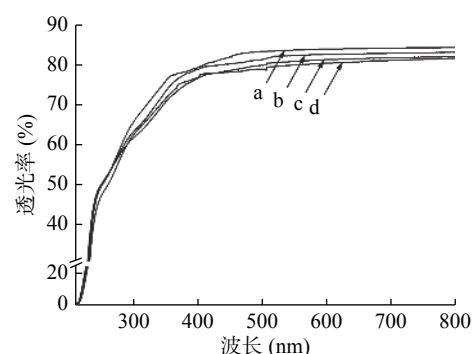


图 3 纳米 ZnO 对海藻酸钠/壳聚糖双层膜 UV-vis 光谱的影响

Fig.3 Effect of ZnO nanoparticle on UV-vis spectrum of alginate/chitosan bilayer film

注: a-d 分别表示纳米 ZnO 添加浓度为 0.00、0.25%、0.50%、1.00% (w/w)。

表 1 汇总记录了纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的色度。从表 1 可知, 无纳米 ZnO 添加的海藻酸钠/壳聚糖双层膜 L^* 值在 96 左右, 且 a^* 值、 b^* 值的相对数值较小, 说明制备的双层膜亮度较高, 色泽偏浅。色度角 h 约为 100° , 说明双层膜色泽整

表1 不同纳米 ZnO 添加浓度下海藻酸钠/壳聚糖双层膜的颜色值

Table 1 Chroma values of alginate/chitosan bilayer film with different concentrations of ZnO nanoparticles

添加浓度(%, w/w)	L^*	a^*	b^*	C	$h(^{\circ})$	ΔE
0.00	96.72±0.32 ^a	-0.79±0.12 ^a	3.94±0.32 ^a	3.90±0.33 ^a	100.87±0.30 ^a	2.24±0.46 ^a
0.25	96.61±0.20 ^a	-0.77±0.10 ^a	3.94±0.37 ^a	4.06±0.24 ^a	101.06±0.42 ^a	2.31±0.44 ^a
0.50	96.52±0.43 ^a	-0.81±0.09 ^a	4.00±0.52 ^a	4.08±0.37 ^a	101.18±0.44 ^a	2.40±0.68 ^a
1.00	96.95±0.25 ^a	-0.79±0.04 ^a	3.96±0.25 ^a	4.20±0.56 ^a	101.20±0.22 ^a	2.18±0.35 ^a

注: 同列不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

体偏向黄色、黄绿色和绿色^[24]。在添加纳米 ZnO 后, 色差、饱和度 C 值以及色度角 h 变化不显著 ($P>0.05$), 说明双层膜的颜色受纳米 ZnO 添加的影响较弱, 同样结果也可以在纳米 ZnO-壳聚糖和单一壳聚糖薄膜之间观察到^[20], 其白度值变化不大。

2.4 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的微观结构

通过 AFM 对纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜表面粗糙程度进行表征。由图 4A 可知, 常规海藻酸钠/壳聚糖双层膜的表面较为光滑, 平均粗糙度 Ra 为 3.08 nm。添加纳米 ZnO 后, 从图 4B、图 4C、图 4D 可以看出, 双层膜表面凹凸起伏程度变大, 且随着纳米 ZnO 浓度增大, Ra 也逐渐增大。在 ZnO 纳米颗粒添加浓度分别为 0.25%、0.50%、1.00%(w/w)条件下, 海藻酸钠/壳聚糖双层膜的表面粗糙度分别为 3.12、3.45 和 3.53 nm。这一结果主要是因为纳米 ZnO 颗粒的加入, 通过与壳聚糖和海藻酸钠链之间发生相互作用, 影响了壳聚糖和海藻酸钠的均匀分布, 且有部分纳米 ZnO 会发生聚集, 形成较大的颗粒, 粘附或镶嵌在双层膜表面, 从而使得膜表面粗糙度增加^[25]。

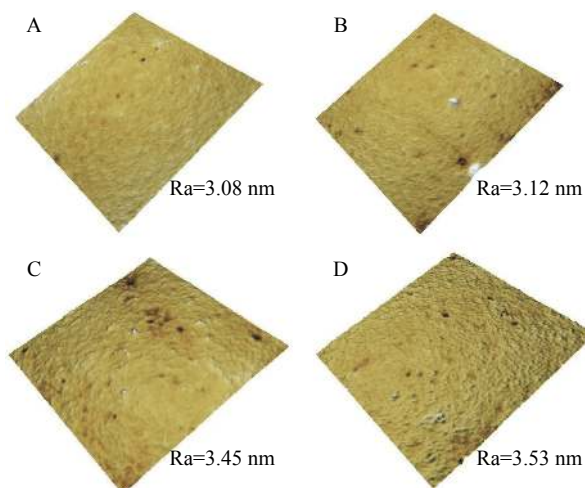


图4 不同纳米 ZnO 添加浓度下海藻酸钠/壳聚糖双层膜的 AFM(5 $\mu\text{m}\times 5 \mu\text{m}$)

Fig.4 The AFM images of alginate/chitosan bilayer film with different concentrations of ZnO nanoparticles (5 $\mu\text{m}\times 5 \mu\text{m}$)

注: A~D 分别表示纳米 ZnO 添加浓度为 0.00、0.25%、0.50%、1.00%(w/w)。

借助 SEM 对纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的表面形貌进行观察。从图 5A 可以看出, 常规海藻酸钠/壳聚糖双层膜的表面光滑平整, 与 AFM

观察结果相近(图 4A)。将浓度为 0.25%(w/w)和 0.50%(w/w)纳米 ZnO 与海藻酸钠/壳聚糖双层膜复合, 由图 5B 和 5C 可知, 双层膜表面光滑度变化不大, 仍保持相对平整。对于纳米 ZnO 添加浓度为 1.00%(w/w)的双层膜(图 5D), 表面则出现明显的颗粒团聚, 主要归结于 ZnO 纳米颗粒在较高浓度下发生了自聚集, 聚集后粒径较大的纳米 ZnO 使得双层膜表面显现凸起, 该结果也解释了双层膜 WVP 在 ZnO 纳米颗粒 1.00%(w/w)浓度下回升的现象(图 2)。

2.5 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的内部相互作用

通过 FTIR 研究了维持纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜内部结构的相互作用力。由图 6 可知, 无纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜在 3200 cm^{-1} 处为 O-H 键的伸缩振动吸收峰^[31]; 1598 cm^{-1} 处为 N-H 伸缩振动吸收峰^[26]; 1402 cm^{-1} 处为 O-H 键的变形振动吸收峰^[19]; 993 cm^{-1} 处为 C-O 键伸缩振动^[27]。加入纳米 ZnO 后, 海藻酸钠/壳聚糖双层膜的上述特征峰均明显减弱, 且纳米 ZnO 添加浓度越大, 特征峰峰值弱化程度越高, 这是由于壳聚糖分子中的羟基、氨基, 海藻酸钠分子中的羟基以及纳米 ZnO 结合水后形成的羟基之间结合形成了氢键, 与郑科旺等^[28]的研究结果一致。此外, 596 cm^{-1} 处为吡喃糖环伸缩振动^[29], 该峰随着纳米 ZnO 浓度的增加, 逐渐由 596 cm^{-1} 移动到 584 cm^{-1} 处, 考虑到 Zn-O 伸缩振动同样位于该区域(500~700 cm^{-1})^[30], 该结果表明纳米 ZnO 与高分子链之间形成了较强的相互作用, 也说明了纳米 ZnO 存在并能较好融入海藻酸钠/壳聚糖双层膜体系中。

2.6 纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的热降解特性

图 7 描述了纳米 ZnO 复合海藻酸钠/壳聚糖双层膜的热分解规律。由图 7A 可知, 含不同浓度纳米 ZnO 的双层膜存在两个阶段的质量损失: 第一阶段是从 90 $^{\circ}\text{C}$ 开始, 一般认为是脱水过程, 也说明膜中具有广泛的氢键键合模式^[31]。第二阶段从 200 $^{\circ}\text{C}$ 开始, 降解速度较快, 被认为是生物高分子膜基材发生了热分解^[32]。从 TGA 曲线一阶导数(图 7B)也能直观地看出, 该阶段对双层膜质量损失起主要贡献作用。对于无纳米 ZnO 复合的海藻酸钠/壳聚糖双层膜, 质量变化率最大峰值对应温度为 210.6 $^{\circ}\text{C}$, 而加入 0.25%、0.50%、1.00%(w/w)纳米 ZnO 后, 该温度

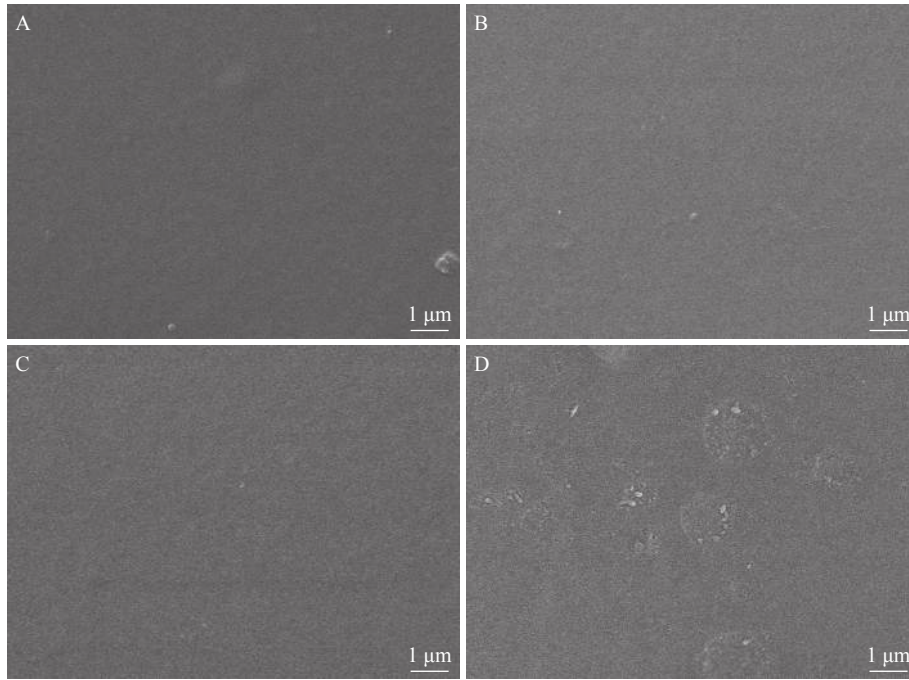


图 5 不同纳米 ZnO 添加浓度下海藻酸钠/壳聚糖双层膜的 SEM

Fig.5 The SEM images of alginate/chitosan bilayer film with different concentrations of ZnO nanoparticles
注: A~D 分别表示纳米 ZnO 添加浓度为 0.00、0.25%、0.50%、1.00%(w/w), 其中 A~C 放大倍数为 10000 倍, D 放大倍数为 20000 倍。

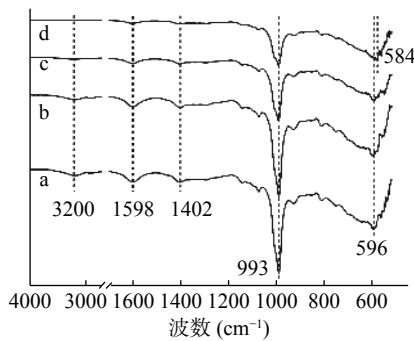


图 6 不同纳米 ZnO 添加浓度下海藻酸钠/壳聚糖双层膜的 FT-IR 光谱

Fig.6 The FT-IR spectra of alginate/chitosan bilayer films with different concentrations of ZnO nanoparticles

注: a~d 分别表示纳米 ZnO 添加浓度为 0.00、0.25%、0.50%、1.00%(w/w)。

分别变为 212.0、213.0、216.1 °C, 说明纳米 ZnO 复合提高了海藻酸钠/壳聚糖双层膜的热稳定性。此外, 从图 7A 也可以看出, 当升温至 600 °C 时, 含有纳米 ZnO 的海藻酸钠/壳聚糖双层膜的质量损失小于常规海藻酸钠/壳聚糖双层膜, 也证实了纳米 ZnO 的存在使膜热稳定性增强。以上结果主要是由于纳米 ZnO 在膜间分布使得各高分子组分之间的相互作用更强, 膜结构更加致密, 因而膜热稳定性也随之提高^[21]。

3 结论

通过层层组装流延法制备了纳米 ZnO 复合的海藻酸钠/壳聚糖双层膜, 并研究了纳米 ZnO 纳米颗粒添加浓度对膜的机械、光学、阻水、热降解特性及微

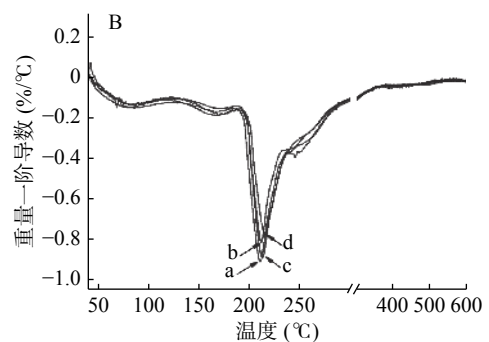
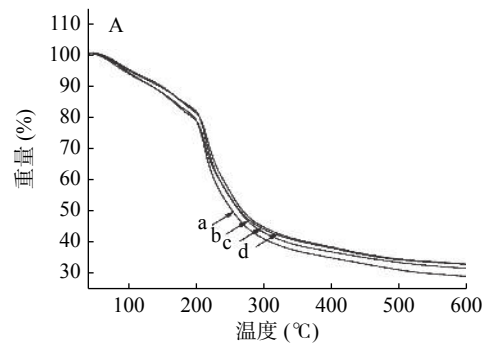


图 7 不同纳米 ZnO 添加浓度下海藻酸钠/壳聚糖双层膜的 TGA 曲线(A)及其一阶导数(B)

Fig.7 The TGA curve (A) and its first-order derivative (B) of alginate/chitosan bilayer films with different concentrations of ZnO nanoparticles

注: a~d 分别表示纳米 ZnO 添加浓度为 0.00、0.25%、0.50%、1.00%(w/w)。

观结构的影响。结果表明, 加入纳米 ZnO 能明显改善海藻酸钠/壳聚糖双层膜的抗拉强度, 但会降低双层膜的断裂伸长率; 浓度为 0.50%(w/w) 的纳米

ZnO能有效降低海藻酸钠/壳聚糖双层膜的水溶性和WVP;添加纳米ZnO会弱化海藻酸钠/壳聚糖双层膜的透光能力,但色泽不会发生明显变化。此外,随着纳米ZnO添加浓度从0.00增加至1.00%(w/w),海藻酸钠/壳聚糖双层膜表面粗糙度Ra由3.08 nm逐渐增加至3.53 nm,且最终在膜表面出现颗粒团聚现象;FTIR和TGA表明纳米ZnO与膜材高分子链之间存在较强的氢键相互作用,增强了海藻酸钠/壳聚糖双层膜的热稳定性。后续研究对该膜的抗菌特性及果蔬采后保鲜能力作进一步评价,以期为生物高分子可食用包装研究提供理论依据。

参考文献

- [1] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1700782.
- [2] 匡衡峰, 胡长鹰, 温晓敏, 等. 纳米ZnO/壳聚糖复合膜的性能及在冷鲜猪肉保藏中的应用[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(4): 256-261.
- [3] 董峰, 黄帅超, 魏占锋, 等. 海藻酸钠-纳米纤维素共混膜的制备及性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2019, 37(3): 401-404.
- [4] Basu S, Plucinski A, Catchmark J M. Sustainable barrier materials based on polysaccharide polyelectrolyte complexes[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(17): 4080-4092.
- [5] Richardson J J, Björnalm M, Caruso F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms[J]. *Science*, 2015, 348(6233).
- [6] Zhuang C, Jiang Y, Zhong Y, et al. Development and characterization of nano-bilayer films composed of polyvinyl alcohol, chitosan and alginate[J]. *Food Control*, 2018, 86: 191-199.
- [7] Valencia-Sulca C, Vargas M, Atarés L, et al. Thermoplastic cassava starch-chitosan bilayer films containing essential oils[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 75: 107-115.
- [8] Richardson J J, Cui J, Björnalm M, et al. Innovation in layer-by-layer assembly[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(23): 14828-14867.
- [9] 郭梦雅, 李晓意, 易凯, 等. 纳米氧化锌的制备及抗菌性能研究[J]. *包装工程*, 2019, 40(19): 172-179.
- [10] Farhoodi M. Nanocomposite materials for food packaging applications: Characterization and safety evaluation[J]. *Food Engineering Reviews*, 2016, 8(1): 35-51.
- [11] Divsalar E, Tajik H, Moradi M, et al. Characterization of cellulosic paper coated with chitosan-zinc oxide nanocomposite containing nisin and its application in packaging of UF cheese[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109: 1311-1318.
- [12] Li K, Zhu J, Guan G, et al. Preparation of chitosan-sodium alginate films through layer-by-layer assembly and ferulic acid crosslinking: Film properties, characterization, and formation mechanism[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 122: 485-492.
- [13] Zhu J, Wu H, Sun Q. Preparation of crosslinked active bilayer film based on chitosan and alginate for regulating ascorbate-glutathione cycle of postharvest cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*)[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 130: 584-594.
- [14] 谭瑞心, 张万刚, 周光宏. 牛至精油-羧甲基纤维素活性包膜制备及其抗氧化和抗菌性能研究[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(12): 90-96.
- [15] 沈凯青, 李倩如, 曾绍校, 等. 阿魏酸-米渣蛋白复合膜的结构及性能[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(18): 201-206.
- [16] 郭丽, 王鹏, 刘东琦, 等. 透明质酸-明胶复合膜的制备及理化性质研究[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(22): 217-222.
- [17] 涂晓丽, 何平, 潘思扶, 等. 柚皮纳米微晶纤维素的制备及其用于改进羧甲基淀粉膜性能的研究[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(10): 148-154, 188.
- [18] Roy S, Rhim J W, Jaiswal L. Bioactive agar-based functional composite film incorporated with copper sulfide nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 93: 156-166.
- [19] Tankhiwale R, Bajpai S K. Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 90: 16-20.
- [20] 汪陈洁, 张东亮, 马成业, 等. 纳米氧化锌复合膜的“一锅法”制备与性质研究[J]. *食品科技*, 2019, 44(6): 87-91.
- [21] Rahman P M, Mujeeb V M A, Muraledharan K. Flexible chitosan-nano ZnO antimicrobial pouches as a new material for extending the shelf life of raw meat[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 97: 382-391.
- [22] Duncan T V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 363(1): 1-24.
- [23] 赵媛, 严文静, 赵见营, 等. 柠檬醛/纳米SiO₂交联改性PVA复合材料阻水性能和结构研究[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(17): 148-153, 160.
- [24] 米佳, 禄璐, 戴国礼, 等. 枸杞色泽与其类胡萝卜素含量和组成的相关性[J]. *食品科学*, 2018, 39(5): 81-86.
- [25] 艾茜, 胡长鹰, 林勤保, 等. 纳米银/低密度聚乙烯复合食品包装薄膜的表征及性能[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(22): 294-298.
- [26] Chen Y, Yan X, Zhao J, et al. Preparation of the chitosan/poly (glutamic acid)/alginate polyelectrolyte complexing hydrogel and study on its drug releasing property[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 191: 8-16.
- [27] Yu Z, Alsammaraie F K, Nayigiziki F X, et al. Effect and mechanism of cellulose nanofibrils on the active functions of biopolymer-based nanocomposite films[J]. *Food Research International*, 2017, 99: 166-172.
- [28] 郑科旺, 付梅芳, 黄超凡, 等. 壳聚糖/淀粉/ZnO复合膜的制备与性能[J]. *包装工程*, 2017, 38(13): 90-95.
- [29] Hosseini S F, Nahvi Z, Zandi M. Antioxidant peptide-loaded electrospun chitosan/poly (vinyl alcohol) nanofibrous mat intended for food biopackaging purposes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 637-648.
- [30] Elashmawi I S, Hakeem N A, Marei L K, et al. Structure and performance of ZnO/PVC nanocomposites[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(19): 4163-4169.
- [31] Lin X, Wu Q, Luo X, et al. Effect of degree of acetylation on thermoplastic and melt rheological properties of acetylated konjac glucomannan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(1): 167-172.
- [32] Rodríguez F J, Galotto M J, Guarda A, et al. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 110(2): 262-268.