

壳聚糖/大豆分离蛋白复合包装膜的制备与表征

刘幸幸, 王家俊, 刘海龙, 樊春艳

(浙江理工大学, 杭州 310018)

摘要:采用壳聚糖(CS)和大豆分离蛋白(SPI)为基材,制备了可降解包装膜。用红外光谱、X射线衍射和扫描电镜对复合包装膜结构进行表征。对复合包装膜的拉伸性能和透光性能进行了测试和分析。结果表明:CS和SPI之间存在一定的相互作用;当SPI质量分数为10%时,复合包装膜的拉伸性能优于纯壳聚糖膜,透光性较纯壳聚糖膜略有下降。

关键词:壳聚糖;大豆分离蛋白;拉伸性能;透光性

中图分类号: TB484.6; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)03-0046-05

Preparation and Characterization of Chitosan/soy Protein Isolate Packaging Composite Film

LIU Xing-xing, WANG Jia-jun, LIU Hai-long, FAN Chun-yan

(Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The degradable packaging composite films made from chitosan(CS) and soy protein isolate(SPI) were developed. The structural features of CS/SPI composite films were investigated by mean of FTIR, XRD and SEM. The tensile properties and light transmission properties of the films were tested and analyzed. The results showed that certain interaction exists between CS and SPI; when the mass fraction of SPI is 10%, the packaging composite film has higher tensile properties than that of chitosan film with slightly lower light transmittance than chitosan film.

Key words: chitosan; soy protein isolate; tensile property; light transmission

从20世纪70年代以来,塑料制品因其具有强度高、质量轻、成本低、化学稳定性好等优点,而广泛应用于包装领域,如塑料包装袋、一次性餐盒等^[1],但这些塑料制品的废弃物进入环境后很难降解,会造成严重的“白色污染”,同时也造成了严重的环境问题,人类和动植物的生存问题也受到了严重的威胁,生态平衡也受到一定的影响^[2-4]。制造高分子材料的石油、天然气等矿物资源日益减少,预计将会在80年后枯竭^[5]。因此,用天然生物可降解物质,如淀粉、植物纤维、甲壳素、壳聚糖等,为主体制备可降解包装材料,适应安全环保的要求和趋势,对于可持续发展具有极其重要的意义。

壳聚糖(CS)又称可溶性甲壳素,是从虾、蟹、昆虫等低等动物的外壳或菌、藻类低等植物细胞壁中提取出来的甲壳素,在50%左右的浓氢氧化钠中处理,

2位碳上的乙酰基被脱去而得^[6]。甲壳素是一种天然高分子化合物,其含量仅次于纤维素,为世界上第二大类有机化合物^[7],化学名称为 β -(1,4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖,分子式为 $(C_8H_{13}NO_5)_n$ ^[8]。壳聚糖不但具有优良的成膜性能,并且具有天然抗菌性能,在食品、包装等领域有着广阔的发展前景^[9]。

大豆分离蛋白(SPI)是一种经碱溶酸沉法提取得到的高营养物质,蛋白质含量达90%以上^[10]。SPI主要包括大豆伴球蛋白(7S球蛋白)和大豆球蛋白(11S球蛋白)2种成分,其中7S主要含脂肪氧化酶、 β -淀粉酶和7S球蛋白,11S主要由11S球蛋白组成^[11]。大豆分离蛋白具有良好的成膜性能,是因其分子中存在大量的氢键、离子键和疏水键^[12]。大豆分离蛋白膜透气性较低^[13],蛋白质分子之间的交联作用比较强烈^[14],是一种理想的成膜材料。

收稿日期: 2011-10-14

作者简介: 刘幸幸(1986—),女,安徽人,硕士,浙江理工大学硕士生,主攻包装材料与工艺。

文献曾报道了多糖和多糖间的共混及共混膜的功能研究^[15-16],以及蛋白质与多糖间的共价复合作用^[17]。S. S. Sliva 等人^[18]用壳聚糖/大豆分离蛋白溶液共混,研究了共混膜的形态和相容性,表明两者具有一定的相容性,但多糖与蛋白复合改性制备复合包装膜用在可降解包装膜上的研究较少。

笔者采用壳聚糖和大豆分离蛋白共混制备可降解包装膜,讨论了两者的共混比例对复合包装膜结构和性能的影响。

1 实验

1.1 原料与试剂

壳聚糖(CS):脱乙酰度为 90.45%,粘度为 152 mPa·s,水分占 7.89%,灰分为 0.93%;大豆分离蛋白(SPI):蛋白质(干基)≥90%,pH 值为 7.0±0.5,脂肪≤0.50%,水分≤7.0%,灰分≤6.0%;冰醋酸(分析纯);氢氧化钠(分析纯)。

1.2 壳聚糖/大豆分离蛋白复合包装膜的制备

1.2.1 壳聚糖溶液的制备

准确称取一定量的 CS 粉末溶于 1%的冰醋酸溶液中,匀速搅拌至完全溶解,抽滤,制得体积分数为 1%的壳聚糖溶液。

1.2.2 大豆分离蛋白溶液的制备

准确称取一定量的大豆分离蛋白粉末溶于去离子水中,磁力搅拌 30 min,调节膜液 pH 至 9.0,70℃下水浴 20 min,超声波处理一定时间,过滤,制得体积分数为 2%的大豆分离蛋白溶液。

1.2.3 壳聚糖/大豆分离蛋白复合包装膜的制备

取壳聚糖溶液和大豆分离蛋白溶液,按照 CS 和 SPI 质量比为 10:0,9:1,8:2,7:3,6:4,0:10 的比例混合,相对应的 SPI 的质量分数为 0%,10%,20%,30%,40%和 100%;调节膜液 pH,磁力搅拌 2 h,混合均匀后,脱泡、静置,然后将混合液流延到成膜器中,水平放置于电热烘箱内,在设定温度下恒温烘干,冷却后小心揭膜,并放置于干燥器内待用。

1.3 结构表征

1.3.1 红外吸收光谱(FT-IR)分析

用美国热电公司产的 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪,在 ATR 模式下测定复合包装膜的红外吸收光谱。扫描范围 500~4 000 cm⁻¹,扫描次数 32。

1.3.2 广角 X 射线衍射(XRD)测定

使用瑞士 Thermo ARL 公司的 ARL XTRA 型 X 射线衍射仪分析复合包装膜的结晶情况,波长为 0.154 nm 的 CuKαX 射线源,功率为 40 kV×40 mA,扫描速度为 5(°)/min,步长为 0.02°,扫描范围 2θ 为 5°~50°,由阵列探测器接收衍射数据。

1.3.3 扫描电镜(SEM)观察

采用日本电子公司的 JSM-5610LV 扫描电镜观察膜的表面并拍照,以获得薄膜样品表面的图像,仪器加速电压为 5 kV。

1.4 性能测试

拉伸性能:使用济南兰光生产的 XLW 型智能电子拉力试验机,参照塑料拉伸性能试验方法(GB 13022-91)。

透光性能:在 WGT-S 型透光率雾度测试仪上测定样品的透光率和雾度。

2 结果与讨论

2.1 大豆分离蛋白质量分数对复合包装膜结构的影响

2.1.1 FT-IR 分析

CS, SPI 及其复合包装膜的红外谱见图 1。纯 CS

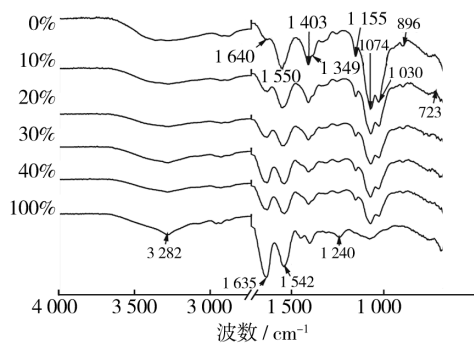


图1 不同 SPI 质量分数的复合包装膜的红外谱
Fig. 1 FT-IR spectrum of the composite films with different SPI mass fraction

膜的红外光谱图中,3 400~3 100 cm⁻¹之间的吸收带是一OH 键与一NH 键的伸缩振动在同一处发生重叠的结果。1 640 及 1 550 cm⁻¹附近的吸收峰归属于酰胺 I (ν_{C=O})和酰胺 II (δ_{N-H}),CS 酰胺 II 带的位置取决于 CS 的脱乙酰度,酰胺基参与形成的分子链内、链间的氢键数目和种类都要受脱乙酰度的影响。1 640,1 349 cm⁻¹附近的谱带强度比较弱,说明所用壳聚糖中乙酰基含量少,这与所用的壳聚糖原料高脱

乙酰度(90.45%)是一致的。1 155 和 896 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 CS 分子的 $\beta(1\rightarrow4)$ 糖苷键^[19]。这与 CS 中含有 β -构型糖苷键一致。

纯 SPI 膜在 3 282 cm^{-1} 对应的特征峰为 SPI 分子之间或少量水分中的—OH;1 635 和 1 542 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 SPI 中的酰胺 I 和酰胺 II 谱带,此外,1 240 和 2 930 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于酰胺 III 弯曲振动和—CH₃ 伸缩振动^[19]。在 SPI 中,氨基酸通过酰胺键(—NH—CO—)构成了蛋白质分子的基本骨架,然后再通过蛋白质大分子的复杂的折叠与堆积形成二级、三级和四级结构^[20]。

从图 1 可以看出,复合包装膜的红外吸收和 SPI 的质量分数有关。随着 SPI 质量分数的增加,复合包装膜在 1 640 cm^{-1} 附近的吸收峰增强,在 1 550 cm^{-1} 附近的吸收峰减弱,说明 SPI 的加入对复合包装膜产生了一定的影响;1 155 cm^{-1} 左右是 C₃ 上—OH 的特征吸收峰,但在复合包装膜中 1 155 cm^{-1} 附近的吸收峰减弱,说明 C₃ 上—OH 形成了分子内和分子间氢键。在 SPI 质量分数为 10% 时,在 723 cm^{-1} 出现了新的吸收峰,这些均说明随着 SPI 的质量分数的增加,CS 与 SPI 间存在一种特殊的基团间相互作用。

2.1.2 XRD 分析

纯 CS,SPI 及其复合包装膜的 XRD 图见图 2。

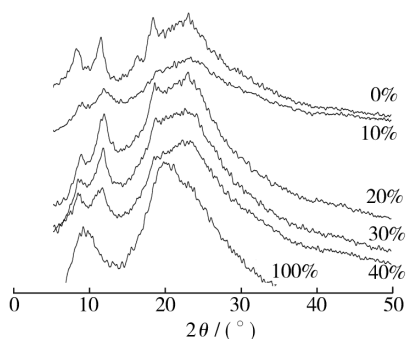


图 2 不同 SPI 质量分数的复合包装膜的 X 射线衍射

Fig. 2 XRD of the composite films with different SPI mass fraction

壳聚糖膜分子的结晶性较低,纯壳聚糖膜分别在 2θ 为 8.28°,11.54°,18.38°,23.08°处有 4 个主要衍射峰;纯大豆分离蛋白膜没有显著的结晶峰,在 2θ 为 9.18°和 19.86°有 2 个馒头峰,是非晶体,无定形是非晶体的构成方式。若 CS 和 SPI 分子之间不存在相互作用或者只有很弱的相互作用,那么复合包装膜的衍射谱图将是各组份按共混比例的简单叠加,各组份则

有各自的结晶区和无定形区。由图 2 可知,复合包装膜的衍射谱图与纯膜比较均发生了变化,复合包装膜在 2θ 为 8.28°,11.54°处的衍射峰逐渐减弱,在 2θ 为 18.38°,23.08°处的衍射峰逐渐消失,并出现漫散衍射峰。可见 SPI 的加入,对复合膜的衍射峰强度产生了一定的影响,当 SPI 质量分数为 10% 时,复合包装膜的衍射峰强度达到最小值。这是因为加入了无定形的大豆分离蛋白,对 CS 的结晶结构产生了一定的影响,CS 分子间原本的氢键作用被破坏,从而使 CS 和 SPI 分子链间相互缠绕形成了较稳定的复合体结构,导致了结晶度的下降。

2.1.3 SEM 分析

纯 CS,SPI 及其复合包装膜的 SEM 图见图 3。

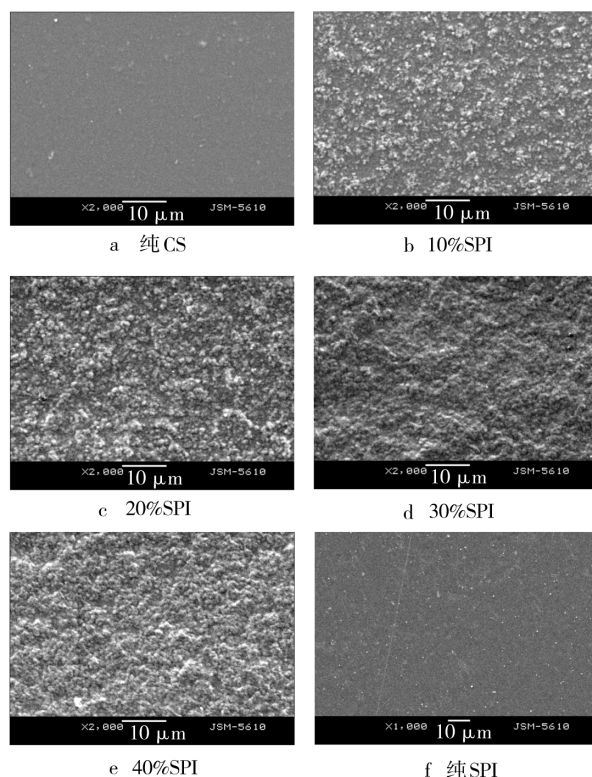


图 3 不同 SPI 质量分数的复合包装膜的扫描电镜

Fig. 3 SEM of the composite films with different SPI mass fraction

CS 分子由于分子内和分子间较强的氢键作用,具有较规整的结构,从图 2a 可见纯壳聚糖膜表面致密且无孔隙,但膜表面有少量的白点,这可能和微量的杂质有关。由于 SPI 分子内和分子间都存在较强的氢键作用,纯 SPI 膜表面形态光滑而致密。随着 SPI 的加入,CS/SPI 复合包装膜出现凸凹不平的现象,膜表面变得粗糙,有微相分离存在。由于 CS 与 SPI 的相

容性不够好,同种物质混合的混合熵大于异种物质的混合熵,根据熵增原理,可能会发生部分分相,有微相分离存在,因而在复合包装膜表面出现了因同种物质聚集而形成孔隙结构的现象^[21]。

2.2 大豆分离蛋白质量分数对复合包装膜性能的影响

复合包装膜的拉伸强度和断裂伸长率见图 4。

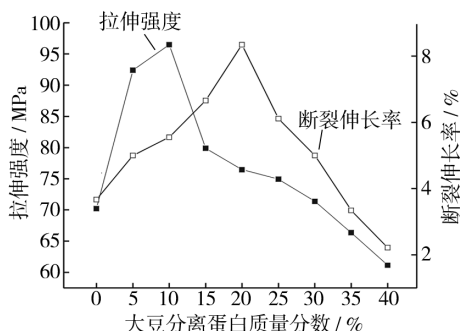


图 4 不同 SPI 质量分数的复合包装膜的拉伸性能

Fig. 4 Tensile performance of the composite films with different SPI mass fraction

随着 SPI 质量分数的增加,拉伸强度先增大后减小,当 SPI 质量分数为 10% 时,复合包装膜的拉伸强度达到最大值,为 96.5 MPa,高于纯壳聚糖膜的拉伸强度(70.21 MPa)。从红外谱图中可以看出 2 种大分子中都存在大量的氢键, SPI 加入后与 CS 形成新的氢键,增加了两者之间的相互作用。通过 XRD 图分析可知, SPI 的引入破坏了壳聚糖原来的晶体结构, 2 种大分子相互结合形成均一的无定形的共混物,有利于提高膜的拉伸强度。CS 分子中含有大量的羟基, SPI 分子链上含有大量的氨基和羧基,两者之间以化学键相结合,形成复合包装膜时分子间交联更紧密,有利于刚性网络结构形成,从而使膜的致密性增大,拉伸强度增大。SPI 质量分数继续增大时复合包装膜的拉伸强度变小,这可能是由于 SPI 本身的成膜性差,过多的 SPI 不能与 CS 形成共价键及氢键,从而使复合包装膜的拉伸强度变小。复合包装膜的断裂伸长率随 SPI 质量分数的增加先增大后减小,在 SPI 质量分数为 20% 时达到最大值,为 8.34%,高于纯壳聚糖膜的断裂伸长率(3.66%)。这是因为 CS 和 SPI 分子间的相互作用只发生在有限的位点上,当二者充分作用时,分子之间的连接最紧密,断裂伸长率最大。

CS/SPI 复合包装膜的透光率和雾度见图 5。随着 SPI 质量分数的增加,复合包装膜的透光率逐渐降低,雾度逐渐升高。拉伸前强度为复合包装膜的主要

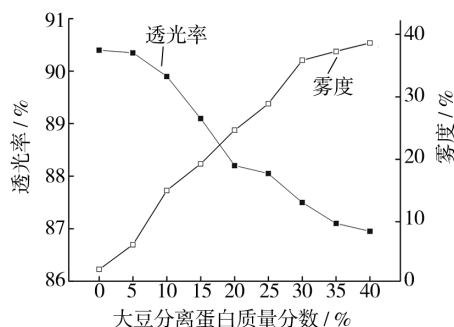


图 5 不同 SPI 质量分数的复合包装膜的透光性能

Fig. 5 Transmittance of the composite films with different SPI mass fraction

参考指标, SPI 质量分数为 10% 时,拉伸强度最大,此时复合包装膜的透光率降至 89.9%,略低于纯壳聚糖膜的透光率(90.4%);雾度升至 15.02%,高于纯壳聚糖薄膜的雾度(2.4%),复合包装膜的透光性较纯壳聚糖膜略有降低。这是因为随着 SPI 的加入,由于微相分离,复合包装膜内部的微结构也会发生一定的变化,复合包装膜逐渐变得粗糙,从而影响光线的透过,使透光率下降,这点从扫描电镜图中也可以看出。复合包装膜的透光率较纯 CS 膜下降,雾度增加。复合包装膜透光率大于 80%,透明度较好,能对薄膜袋中所包装的商品提供较好的展示功能。

3 结论

1) 采用溶液共混法制备出 CS/SPI 复合包装膜,通过 FT-IR, XRD, SEM 对复合包装膜的结构进行表征,说明了两之间存在一定的相互作用。

2) 当 SPI 质量分数为 10% 时,复合包装膜的拉伸强度最大,为 96.5 MPa,断裂伸长率为 5.55%,均高于纯壳聚糖膜的拉伸性能;透光率为 89.9%,雾度为 15.02%,较纯壳聚糖膜透光性略有下降。

参考文献:

- [1] 马靓. 生物降解塑料聚乳酸(PLA)的研究及其在包装领域的应用[J]. 包装工程, 2010, 31(2): 119—123.
MA Liang. The Study of Biodegradable Plastic PLA and its Applications in the Packaging Field[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(2): 119—123.
- [2] 董昕, 张燕达, 宋永健, 等. 可降解塑料的发展与绿色环保[J]. 包装与食品机械, 2009, 27(2): 52—55.

- DONG Xin, ZHANG Yan-da, SONG Yong-jian, et al. The development of Degradable Plastics and Green Environmental Protection[J]. Packaging and Food Machinery, 2009, 27(2): 52-55.
- [3] VALENTINA S, PIETROROCULI, SANTINA R. Biodegradable Polymers for Food Packaging: a Review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19: 634-643.
- [4] 郭娟, 张进. 可降解包装塑料的发展趋势[J]. 塑料科技, 2008, 36(2): 98-103.
- GUO Juan, ZHANG Jin. Actuality and Development Trend of Degradable Packaging Plastics[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(2): 98-103.
- [5] 侯红江, 陈复生, 郭东权, 等. 可生物降解材料的研究进展[J]. 包装与设计, 2009, 25(2): 152-156.
- HOU Hong-jiang, CHEN Fu-sheng, GUO Dong-quan, et al. Progress of Research on the Biodegradable Materials[J]. Food & Machinery, 2009, 25(2): 152-156.
- [6] 宫志强. 可食性明胶-壳聚糖复合包装膜的制备及性能研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2008.
- GONG Zhi-qiang. Study on Preparation and Performance of Edible Glutin-chitosan Compound Film[D]. Jinan: Shandong Polytechnic University, 2008.
- [7] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- JIANG Ting-da. Chitin[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1999.
- [8] MAJETI N V, RAVI K. A Review of Chitin and Chitosan Applications[J]. Reactive & Functional Polymers, 2000, 46: 1-27.
- [9] XU Y X, KIM K M, HANNA M A, et al. Chitosan-starch Composite Film: Preparation and Characterization[J]. Industrial Crops and Products, 2005(21): 185-192.
- [10] 叶君, 熊轵, 宋臻善. 可食性大豆分离蛋白/改性纤维素共混膜的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(11): 130-132.
- YE Jun, XIONG Jian, SONG Zhen-shan. The Properties of Edible Films Based on Soy Protein Isolate and Modified Cellulose[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(11): 130-132.
- [11] NAGANO T, FUKUDA Y, AKASAKA T. Dynamic Viscoelastic Study on the Gelation Properties of Beta-conglycinin-rich and Glycinin-rich Soybean Protein Isolates[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44: 3484-3488.
- [12] 杨坤, 陈树兴, 赵胜娟. 可食性蛋白膜研究进展[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(9): 174-178.
- YANG Kun, CHEN Shu-xing, ZHAO Sheng-juan. Progress in the Research of Edible Protein Film[J]. Food Research and Development, 2009, 30(9): 174-178.
- [13] CUQ B, GONTARD N, GILBERT S. Proteins as Agricultural Polymers for Packaging Production[J]. Cereal Chem, 1998, 75(1): 1-3.
- [14] CUQ B, AYMARD C, CUQ J L, et al. Edible Packaging Films Based on Fish Myofibrillar Proteins: Formulation and Functional Properties[J]. J Food Sci, 1995, 60(6): 1369-1372.
- [15] 李娜娜, 陈寰贝. 壳聚糖与葡甘聚糖共混材料的制备及其性能表征[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2009, 34(6): 23-28.
- LI Na-na, CHEN Huan-bei. Preparation and Characterization of Chitosan and Konjac Glucomannan Blend Films[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2009, 34(6): 23-28.
- [16] 朱平. 羧甲基壳聚糖/纤维素共混膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(5): 73-75.
- ZHU Ping. Preparation and Properties of Carboxymethyl Chitosan/cellulose Composit Membrane[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(5): 73-75.
- [17] 郭兴凤, 王延青, 胡婷婷. 大豆蛋白-壳聚糖共价复合物制备研究[J]. 粮食与油脂, 2010(8): 8-11.
- GUO Xing-feng, WANG Yan-qing, HU Ting-ting. Preparation of Soybean Protein-chitosan Conjugations[J]. Cereals & Oils, 2010(8): 8-11.
- [18] SILVA S S, GOODFELLOW B J, BENESCH J, et al. Morphology and Miscibility of Chitosan/soy protein Blended Membranes[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(1): 25-31.
- [19] 汪昆华, 罗传秋, 周啸. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000.
- WANG Kun-hua, LUO Chuan-qiu, ZHOU Xiao. Polymer Modern Instrument Analysis[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2000.
- [20] 苏峻峰. 环境友好大豆分离蛋白共混薄膜材料研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- SU Jun-feng. Environmental-friendly Soy Protein Isolate Blend Films[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [21] 姜福青. 壳聚糖膜及其共混膜的制备和性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- JIANG Fu-qing. Preparation and Property Study of Chitosan Membrane and Its Blended Membranes[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.