甘油对壳聚糖-淀粉复合可食性膜力学性能的影响

赵郁聪¹,靳刘萍¹,陈满儒¹,李鸣²,丁勇³

(1.陕西科技大学,西安 710021;2.西安斯莱克智能系统有限公司,西安 710003;

3.陕西科技大学 食品与生物工程学院,西安 710021)

摘要:目的 以壳聚糖-淀粉复合膜为研究对象,加入不同质量分数的甘油作为增塑剂,研究甘油对复合 膜性能产生的影响。方法 将壳聚糖溶液和玉米淀粉溶液以6:4的体积比混合,再添加一定量甘油,流 延成膜,利用万能试验机测定膜的力学性能,用扫描电镜观察膜的形貌特征,并对膜进行红外扫描和 X-衍射分析。结果 甘油与淀粉壳聚糖具有良好的相容性,当甘油质量分数为 35%~55%时,随着甘油含 量的增加,膜的抗拉强度下降,断裂伸长率增加,抗拉强度最高可达 33.57 MPa,断裂伸长率最高可达 80.39%。结论 甘油作为一种增塑剂,能够改善膜的力学性能,为可食性膜的广泛应用提供了可能性。 关键词:甘油; 增塑剂; 可食性膜

中图分类号:TB484.9 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2019)21-0068-06 DOI:10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.21.010

Effect of Glycerol on Mechanical Properties of Chitosan-starch Composite Edible Film

ZHAO Yu-cong¹, JIN Liu-ping¹, CHEN Man-ru¹, LI Ming², DING Yong³

(1.Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;2.Xi'an SLAC Intelligent System Co., Ltd., Xi'an 710003, China;

3.School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of glycerol on the performance of the composite film, by adding different mass fractions of glycerol as the plasticizer, with the chitosan-starch composite film as the research object. The chitosan solution and the maize starch solution were mixed at a volume ratio of 6 : 4. With a certain amount of glycerin added, the film was cast into acrylic sheet. The mechanical properties of the film were measured by universal testing machine and its morphology was observed by scanning electron microscopy, and the film was subject to infrared scanning and X-ray diffraction analysis. Glycerol had great compatibility with starch and chitosan. When the mass fraction of glycerol was between 35% and 55%, the tensile strength of the film decreased and the elongation at break increased with the increase of glycerin content. The tensile strength was up to 33.57 MPa and the elongation at break was up to 80.39%. Glycerin, as a plasticizer, can improve the mechanical properties of the film and offers the potential for wide application of edible films. **KEY WORDS:** glycerol; plasticizer; edible film

可食性膜是指以天然的可食性物质(蛋白质、淀粉、多糖、植物纤维,可食性胶等)为原料,含羟基

或氨基的化合物(多元醇、脂类物质)为增塑剂,通过不同分子间相互作用而形成的一种具有多孔网状

收稿日期: 2019-06-04

基金项目: 陕西省咸阳市科技计划 (2017k02-24)

作者简介:靳刘萍(1995—), 女, 陕西科技大学硕士生, 主攻食品包装。

通信作者:赵郁聪(1975-),女,博士,陕西科技大学副教授,主要研究方向为食品包装材料与智能包装技术。

第40卷 第21期

的包装材料[1-2]。与化工合成的塑料相比,可食性膜 安全性高,可生物降解,材料来源广泛,具有广阔的 发展前景。淀粉是自然界中广泛存在的天然高分子化 合物,可再生、可生物降解,易于获得,且价格低廉。 其虽可单独成膜,但天然淀粉可食性膜的力学性能和 阻湿性能较差, 脆性大[3], 限制了其在许多领域的应 用。 売聚糖作为一种天然高分子化合物,是一种自然 界中大量存在的带正电荷的碱性多糖,广泛存在于 虾、蟹壳里,不仅具有良好的成膜性能、生物相容性、 生物降解性和吸附性,还具有良好的抗菌性能,可抑 制某些病原微生物(如大肠杆菌和金黄色葡萄球菌) 的生长[4]。壳聚糖和淀粉复合,内部形成氢键,从而 改善薄膜的性能。增塑剂对可食性膜的影响十分大, 有些学者对其进行了研究,贾超等[5]研究了甘油对马 铃薯淀粉基可食性膜物理力学性能的影响。 Mohammed等^[6]研究了甘油对壳聚糖基可食性膜力学 性能、热封性、渗透性、抗菌性的影响。Cao等^[7]研 究了甘油对肉桂胶可食性膜的性能影响。以上研究只 说明了甘油对膜性能的影响,并未说明甘油是通过何 种作用对膜性能产生影响的,文中主要以淀粉、壳聚 糖为成膜基质,不同量甘油作为添加物质制备可食性 膜,研究甘油对膜力学性能的影响,并通过扫描电镜、 红外光谱扫描、X-射线衍射来具体分析甘油是如何影 响膜力学性能的。

1 实验

1.1 材料

主要材料有玉米淀粉,购于西安滋品源食品有限 公司;壳聚糖,购于国药集团化学试剂有限公司,脱 乙酰度为85%~95%;乙酸、甘油为分析纯。

1.2 仪器设备

主要仪器设备有EMS-18A四头恒温搅拌器,天津 市欧诺仪器仪表有限公司;HHW21-600型电热恒温 水箱,天津市泰斯特仪器有限公司;FM300型高剪切 分散乳化器,上海弗鲁克公司;RE52CS-1旋转蒸发 器,上海亚荣生化仪器厂;SHZ-III型循环水真空泵, 上海亚荣生化仪器厂;DHG-91438-III型电热恒温鼓 风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司; VERTEX-70型红外光谱仪,德国布鲁克公司;Phenom Pro扫描电镜;D8 Advance X-射线衍射仪,德国布鲁 克公司。

1.3 方法

1.3.1 壳聚糖-淀粉基可食膜制备

将壳聚糖溶解在质量分数为1%的乙酸溶液中,制备质量浓度为0.3 g/L的壳聚糖溶液。将淀粉乳浆在

85 ℃下糊化30 min后,放入高压灭菌锅中121 ℃下糊 化10 min,制备质量-体积浓度为0.3 g/L的糊化淀粉溶 液。壳聚糖溶液与糊化淀粉溶液以6:4的体积比混 合,并加入一定量甘油(甘油添加量以80 mL成膜液 中加入的壳聚糖及淀粉质量为基准),高剪切分散乳 化器以2000 r/min的速度对其搅拌10 min;随后抽真 空消泡,将80 mL成膜液流延至20 cm×20 cm的亚克力 成膜器中,于室温下静置12 h;转入电热恒温鼓风干 燥箱,在40 ℃下干燥12 h成膜,待冷却后揭膜,于玻 璃干燥器中备用。

1.3.2 膜厚度测定

根据GB/T 6672—2001^[8],每组样品取3个,每个 样上随机取5个点,测量结果取平均值。

1.3.3 力学性能测定

根据 GB/T 1040.1—2006^[9]与 GB/T 1040.3— 2006^[10],将试样切成尺寸为 150 mm×15 mm 的长条, 置于温度为 25 ℃、相对湿度为 50%环境下平衡 12 h, 试验速度为 200 mm/min,夹具宽度为 100 mm。

1.3.4 扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)

膜表面和截面分别镀金,观察膜的表面和截面结构,加速电压为5 kV,表面放大倍数为5000,截面放 大倍数为3000。

 1.3.5 傅里叶红外光谱扫描(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

将待测样品于50 ℃环境下干燥2 h后,置于7 0℃ 下至恒质量,红外扫描范围为4000~400 cm⁻¹。

1.3.6 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)

将待测样品于50 ℃下干燥2 h后,置于70 ℃下至 恒质量,实验条件:40 kV,40 mA,衍射角范围为 5°<2*θ*<35°。

1.3.7 数据处理

采用Origin软件处理数据。

2 结果与分析

2.1 力学性能

抗拉强度、断裂伸长率是考察材料力学性能常用的指标,制备几种膜的力学性能见表1,其中淀粉质量浓度为0.3 g/L,壳聚糖质量浓度为0.3 g/L。

由于淀粉分子间和分子内部存在较强的氢键作 用,因此纯淀粉成膜因脆性过大碎裂。加入质量分数 为45%的甘油后,削弱了这种氢键作用,增大了淀粉 的自由体积,故淀粉-甘油膜较纯淀粉膜破碎程度小。 单独壳聚糖成膜虽没有碎裂,但仍具有较大脆性,力

表 1 可食性膜的力学性能 Tab.1 Mechanical properties of edible film

样品	甘油质量	厚度/	抗拉强	断裂伸	脆性
	分数/%	mm	度/MPa	长率/%	1110 12
淀粉	0				+++++
壳聚糖	0				++++
壳聚糖	45	0.043	22.27	10.44	+++
淀粉	45				+++++
売聚糖-淀粉	35	0.049	33.57	12.85	+++
一 、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、	45	0.056	20.63	51.10	1
(6:4)	43	0.050	29.03	51.10	Ŧ
売聚糖-淀粉 (6:4)	55	0.061	23.70	80.39	+
、 売聚糖-淀粉 (6:4)	65				_

注:"+"表示膜脆的程度,个数越多表示膜越脆;"─" 表示膜脆性小、粘性大

学性能无法测定,加入45%(质量分数)的甘油后有 明显改善,抗拉强度为22.7 MPa,断裂伸长率为 10.44%。壳聚糖-淀粉-甘油复合膜中,随着甘油质量 分数从35%增加至55%,抗拉强度降低,断裂伸长率 提高,抗拉强度最高可达33.57 MPa,断裂伸长率最 高可达80.39%。复合膜中的甘油质量分数为65%时, 膜粘度过大,呈半凝胶状态。

2.2 复合膜微观特征

2.2.1 加入/不加甘油所成膜的微观特征

4种膜的微观结构见图1,对比图1a,d,g,j可 知,壳聚糖与壳聚糖-甘油(45%)均能制备出形态完 整的膜,但甘油的加入使膜颜色变深。淀粉与淀粉-甘油(45%)制备的膜碎裂严重,但因为甘油的加入 使膜的碎裂程度减小。对比图1b,e,h,k可知,所 有的平面扫描图均无大的差异,说明所成膜比较均 质;纯淀粉膜因脆性过大,表面有裂纹出现。对比图 1c,f,i,m,壳聚糖所成膜截面粗糙,有许多突起 的片状;当加入甘油后,粗糙度降低,突起层片状结 构明显减少,结构更加致密。淀粉膜截面碎裂严重, 呈碎屑状,且引起部分塌陷;当加入甘油后,虽仍存 在少许孔洞,但较淀粉膜来说,因碎裂引起的塌陷明 显减少,结构已经变得致密,从而引起了力学性能的 改变。

2.2.2 不同甘油添加量所成膜的微观特征

壳聚糖(3%)与淀粉(3%)以6:4的体积比配 成成膜液,加入不同量的甘油制备可食性膜,其表征 见图2,可知3组膜都没有破碎现象;3组膜的表面形 貌无太大差异,所成膜为均质膜;3组膜的截面形貌 差异明显。当甘油质量分数为35%时,截面显示有部 分大裂纹;当甘油质量分数为45%时,较质量分数为 35%时有明显改善,大的裂痕消失,只有部分小区域 存在较短的裂痕,结构似水泥状;随着甘油的质量分 数增加到55%,截面裂纹完全消失,水泥状表面也更 加平整致密,这使得膜在被拉伸时韧性更好,断裂伸 长率高达80.39%。

2.3 红外光谱

用红外光谱法研究了壳聚糖、淀粉、甘油之间的 相互作用,5种膜的红外光谱见图3。由图3可知, 在 A 区域 (3358~3278 cm⁻¹) 有 O—H, N—H 伸缩 振动吸收峰,图3中纯淀粉膜因为淀粉经过预糊化处 理,分子吸水膨胀,破坏了原淀粉的结构,使内部结 构松散,部分键断裂,故O-H的振动吸收峰急剧减 弱。对比壳聚糖膜和壳聚糖-甘油膜、淀粉膜和淀粉-甘油膜,甘油的加入使得分子间的缔合作用增强, O—H 振动吸收增强,所以峰面积增大,且峰位置发 生了一定的红移,这说明基团之间有相互作用,形成 了氢键。壳聚糖-淀粉-甘油复合膜的红外谱的峰面积 最大,因为 O—H, N—H 数量最多,且红移现象最 显著,说明基团之间的相互作用更强烈。B处 (2923~2651 cm⁻¹) 有吡喃式葡萄糖单元中 C—H 的 伸缩振动吸收峰; C 区域(1558~1325 cm⁻¹)因 C—H 的伸缩振动和 N—H 的弯曲震动而出现吸收峰;指纹 区 D(1208~993 cm⁻¹)有糖苷环上 C—O 的伸缩振动 吸收峰,3个区域的5组峰只是峰强度的改变,并未 发生红移或者蓝移,说明各物质之间的混合只是引起 了对应基团数量的增多,并未引起物质之间的相互作 用。E区域(853~482 cm⁻¹)为O—H的面外弯曲振 动吸收峰,这与一些学者的研究结果类似[11-15]。

2.4 X射线衍射

壳聚糖和淀粉中都含有晶体结构,结晶区域分子 排列有序,成膜物质结晶度越高,膜的强度越好,韧 性越差。通过X射线衍射法来分析结晶性能,5种膜 的XRD图见图4。由图4可知,峰呈弥散状态,说明微 晶的粒度较小。壳聚糖大分子链上含有许多羟基和氨 基,他们形成了分子内和分子间氢键,利于晶体结构 的形成,对比壳聚糖膜和壳聚糖-甘油膜,甘油的加 入使得峰强度下降,说明甘油加入后破坏了壳聚糖中 原有的氢键作用,使得壳聚糖的结晶度下降。淀粉经 过预糊化处理,原淀粉结构被破坏,部分呈无定形 状态,当甘油加入后,衍射峰变宽,强度显著降低, 说明甘油的加入进一步打乱了原先分子链的排列, 使得孔隙率增大,分子间相互作用力减小,大部分 淀粉分子处于无定形状态,结晶度下降。壳聚糖-淀 粉-甘油膜曲线17.1°处的峰几乎消失,衍射峰强度下 降,但较淀粉-甘油膜结晶度高一些,因为成膜物质

· 71 ·

有壳聚糖和淀粉2种,结晶区域较多,甘油加入的量 有限,只能破坏部分晶区。结晶度的降低表现在力 学性能上为膜的强度降低、断裂伸长率增加、韧性 提高。



a 宏观形貌(壳聚糖膜)



b 表面形貌(壳聚糖膜)



c 截面形貌(壳聚糖膜)



d 宏观形貌(淀粉膜)



e 表面形貌(淀粉膜)



f 截面形貌(淀粉膜)



g 宏观形貌(壳聚糖-甘油膜)



j 宏观形貌(淀粉-甘油膜)





k 表面形貌(淀粉-甘油膜)



i 截面形貌(壳聚糖-甘油膜)

20 µm

m 截面形貌(淀粉-甘油膜)

图 1 加入/不加甘油的可食性膜扫描电镜图 Fig.1 Scanning electron micrograph of edible film with or without glycerol





图 3 可食性膜 FT-IR Fig.3 FT-IR of edible film



图 4 可食性膜 XRD 图 Fig.4 XRD pattern of edible film

3 结语

成膜体系中加入的甘油质量分数低于35%时,少 量的甘油分子插入到大分子链之间,增强了大分子链 的运动能力,使分子有序化产生微晶,从而增加了材 料的抗拉强度 ,降低了弹性模量和断裂伸长率 ,因此 , 所成膜因过脆难以应用到实际包装中;当甘油质量分 数在35%~55%时,单位体积的羟基数目增多,结合水 分子数目增多,甘油小分子起到了较好的润滑作用, 使分子相互滑动作用增强,分子链之间间距增大较 多,无法形成有序结构,破坏了原有的晶体结构;随 着甘油含量的增加,膜的断裂伸长率增大,抗拉强度 减小 ,这一条件下的膜综合性能较好 ,在实际应用中 可根据内容物对包装材料韧性和强度的不同要求来 改变甘油的添加量;当甘油质量分数高于55%时,大 量的甘油小分子使原分子链之间间距进一步扩大 ,分 子链更加自由,不仅有相互间的滑动,还有其他形式 的运动,膜粘性增大,强度急剧下降,呈半凝胶状态, 此时已经失去了作为包装材料的应用价值。

参考文献:

- 罗学刚.国内外可食性包装膜研究进展[J].中国包装, 1999, 19(5): 102—103.
 LUO Xue-gang. Study Progress in Eatable Packaging Film at Home and Abroad[J]. Chinese Packaging, 1999, 19(5): 102—103.
- [2] 贾超, 王利强, 卢立新. 淀粉基可食膜研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 289—292.
 JIA Chao, WANG Li-qiang, LU Li-xin. Research Progress of Starch-based Edible Film[J]. Food Science, 2013, 34(5): 289—292.
- [3] 张晓晓,黄丽婕,陈杰,等.淀粉基食品包装膜材料的研究进展[J].包装工程,2018,39(3):83—88.
 ZHANG Xiao-xiao, HUANG Li-jie, CHEN Jie, et al. Research Progress of Starch-based Food Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2018 39(3): 83—88.
- [4] NADHEM S, ASSAÂD S, EDDINE A B, et al. Chitin and Chitosan From the Norway Lobster By-products: Antimicrobial and Anti-proliferative Activities[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 8(7): 163—171.
- [5] 贾超, 王利强, 卢立新, 等. 增塑剂对马铃薯淀粉基
 复合膜物理机械性能的影响[J]. 包装工程, 2012, 33(13): 48—52.

JIA Chao, WANG Li-qiang, LU Li-xin, et al. Effect of

Plasticizer on Physical and Mechanical Properties of Potato Starch-based Composite Film[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(13): 48—52.

- [6] SABBAH M, PIERRO P D, CAMMAROTA M, et al. Development and Properties of New Chitosan-based Films Plasticized with Spermidine and/or Glycerol[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 245–252.
- [7] CAO L, LIU W, WANG L. Developing a Green and Edible Film from Cassia Gum: the Effects of Glycerol and Sorbitol[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 175: 276–282.
- [8] GB/T 6672—2001, 塑料薄膜和薄片厚度测定: 机械测量法[S].
 GB/T 6672—2001, Plastic Film and Sheet-ing-determination of Thickness by Mechanical Scanning[S].
 [9] GD/T 1040.1 2006, 塑料拉供供给的测定第 1 部分。
- [9] GB/T 1040.1—2006, 塑料拉伸性能的测定第 1 部分:
 总则[S].
 GB/T 1040.1—2006, Plastics-determination of Tensile
 Properties-Part 1: General Principle[S].
- [10] GB/T 1040.3—2006, 塑料拉伸性能的测定第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件[S].
 GB/T 1040.3—2006, Plastics-determination of Tensile Properties-Part 3: Test Conditions for Films and Sheets[S].
- [11] POURJAVAHER S, ALMASI H, MESHKINI S, et al. Development of a Colorimetric pH Indicator Based on Bacterial Cellulose Nanofibers and Red Cabbage (Brassica Oleraceae) Extract[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 156: 193—201.
- [12] LUCHESE C L, ABDALLA V F, SPADA J C, et al. Evaluation of Blueberry Residue Incorporated Cassava Starch Film as pH Indicator in Different Simulants and Foodstuffs[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 209–218.
- [13] HAN Y, YU M, WANG L. Preparation and Characterization of Antioxidant Soy Protein Isolate Films Incorporating Licorice Residue Extract[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 75: 13-21.
- [14] SILVA-PEREIRA M C, TEIXEIRA J A, PEREIRA-JÚNIOR V A, et al. Chitosan/Corn Starch Blend Films with Extract From Brassica Oleraceae (Red Cabbage) as a Visual Indicator of Fish Deterioration[J]. LWT-food Science and Technology, 2015, 61(1): 258—262.
- [15] ZHANG C, WANG Z, LI Y, et al. The Preparation and Physiochemical Characterization of Rapeseed Protein Hydrolysate-chitosan Composite Films[J]. Food Chemistry, 2019, 272: 694—701.