

四种多元醇增塑剂对淀粉-壳聚糖复合膜的性能研究

王芳¹, 赵郁聪¹, 靳刘萍¹, 陈满儒¹, 丁勇², 李鸣³

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 西安 710021; 2. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 西安 710021; 3. 西安斯莱克智能系统有限公司, 西安 710000)

摘要: **目的** 探究多元醇作为增塑剂对淀粉-壳聚糖薄膜材料性能的影响, 评估 4 种多元醇的增塑效果, 并选出最优。**方法** 将 4 种不同的多元醇作为增塑剂, 通过流延法制备壳聚糖-淀粉薄膜, 分析增塑剂含量对材料力学性能的影响, 并通过扫描电镜、傅里叶红外、X-射线衍射、静态接触角对复合膜的结构和性能进行表征。**结果** 将单一多元醇作为增塑剂加入淀粉-壳聚糖溶液, 当添加质量分数为 15% 的甘露醇时, 拉伸强度为最大值, 为 53.39 MPa; 当添加质量分数为 60% 的甘油时, 断裂伸长率最大, 为 45.11%。当甘油质量分数为 50% 时, 综合效果较好, 拉伸强度为 21.36 MPa, 断裂伸长率为 35.33%。**结论** 复合膜中淀粉与壳聚糖具有良好的相容性, 添加增塑剂有利于改善复合膜的力学性能。多元醇增塑剂处于低浓度或中等浓度范围时, 不具有有效的增塑作用。在 4 种多元醇增塑剂中, 甘油的综合效果最好, 所制备的膜具有较优的综合性能。

关键词: 多元醇; 淀粉-壳聚糖; 增塑剂; 复合膜

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)03-0128-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.03.019

Properties of Starch-Chitosan Composite Films by Four Polyols as Plasticizers

WANG Fang¹, ZHAO Yu-cong¹, JIN Liu-ping¹, CHEN Man-ru¹, DING Yong², LI Ming³

(1. School of Light Industry Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;
2. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;
3. Xi'an SLAC Intelligent System Co., Ltd., Xi'an 710000, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effect of polyols as plasticizers on the properties of starch-chitosan films, evaluate the plasticizing effect of four polyols and select the best one. Four kinds of polyols were used as plasticizers to prepare chitosan-starch films by tape casting. The influence of plasticizer content on the mechanical properties of the materials was analyzed. The structure and properties of the composite films were characterized by SEM, FTIR, X-ray Diffraction and static contact angle. Polyols were added to starch-chitosan solution as a single plasticizer. The maximum value of TS was 53.39 MPa when 15% mannitol was added, and the maximum value of EB was 45.11% when 60% glycerol was added. When the glycerol content was 50%, the comprehensive effect was better with TS value of 21.36 mpa and EB value of 35.33%. The starch and chitosan have good compatibility in the composite membrane. The addition of plasticizer is beneficial to promoting the plasticization of starch and improving the mechanical properties of the composite film. For the plasticizer in the low or medium concentration range, there is not effective plasticizing effect. Glycerol has

收稿日期: 2019-11-27

基金项目: 陕西省咸阳市科技计划 (2017k02-24)

作者简介: 王芳 (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, 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。

the better effect among the four kinds of polyol plasticizers.

KEY WORDS: polyol; starch-chitosan; plasticizer; composite films

壳聚糖 (Chitosan) 是一种高分子阳离子多聚糖, 是几丁质经过脱乙酰作用的产物。几丁质在自然界广泛存在, 因此壳聚糖可大量生产^[1]。由于壳聚糖是一种天然多糖, 且安全无毒, 因此可作为一种优良的成膜材料。其膜材料具有良好的成膜性、抗菌性以及一定的韧性。

淀粉 (Starch) 是自然界植物的储能介质, 是一种天然均一性多糖, 广泛存在于自然界中, 一般存在于植物的种子和块茎中, 具有相对良好的生物相容性, 且提取工艺简单、价格低廉、可用性极佳, 是天然生物聚合物中最合适的成膜材料之一^[2]。淀粉具有强亲水性、脆性, 且机力学能差、可加工性不足, 这些性能上的不足限制了淀粉在材料领域中的应用。

增塑剂 (Plasticizer) 是一种高分子材料助剂, 可通过向成膜基质材料中添加增塑剂, 改善材料的力学性能、稳定性和可加工性能等^[3]。增塑剂为一种小分子, 可改变淀粉复合材料的结构, 增强淀粉链段运动性, 减弱分子间作用力, 进而增加柔韧性和可塑性^[4]。例如, 甘油是制备生产可生物降解薄膜的常用增塑剂, 又名丙三醇, 含有—OH 基, 在分子间、甚至在分子内部都能形成氢键, 当甘油小分子进入淀粉分子后, 会降低淀粉分子之间的相互作用力, 进而提升材料的拉伸性能。

此研究拟考察 4 种多元醇对壳聚糖-淀粉薄膜的增塑作用, 探究不同多元醇对薄膜性能的影响。

1 实验

1.1 材料

材料: 玉米淀粉, 西安滋品源食品有限公司; 壳聚糖、冰醋酸, 国药集团化学试剂有限公司; 丙三醇 (甘油)、丁四醇 (赤藓醇)、戊五醇 (木糖醇)、己六醇 (甘露醇) 等多元醇, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 淀粉-壳聚糖复合膜的制备

共混是制备复合材料的一种有效方法, 可使得材料各组分之间相互作用。有研究^[2]使用此方法制备了淀粉-壳聚糖复合膜, 试验将参考该研究并作适当调整。

将一定量的壳聚糖溶于体积分数为 1.5% 的乙酸, 得到质量分数为 3% 的壳聚糖溶液。同时, 往淀粉中加入去离子水, 调成淀粉乳, 制备成质量分数为 4% 的淀粉溶液, 随后以 150 r/min 的转速搅拌, 同时在 80 °C 下水浴糊化 30 min。将壳聚糖溶液和淀粉溶液按体积比为 6:4 混合, 以 150 r/min 的转速在

100 °C 下水浴, 并恒温搅拌 20 min。加入不同类、不同质量比的塑化剂, 磁力搅拌 10 min 并浇注, 自然干燥 24 h 后, 于恒温 50 °C 下干燥 6 h。霉菌培养箱内增湿 24 h, 并将薄膜于 25 °C、相对湿度 53% 的恒温恒湿的环境下平衡 48 h 进行测定。

1.3 复合膜的性能测试

1.3.1 复合膜厚度测定

使用 CH-1-S 型千分式薄膜测厚仪 (精度为 0.001 mm) 测量淀粉-壳聚糖复合膜的厚度, 根据 GB/T 6672—2001^[5] 取得平均值。

1.3.2 力学性能测定

根据 GB/T 1040.1—2006^[6], GB/T 1040.3—2006^[7], 用 PT-1176 PC 型伺服拉力试验机测试复合膜的抗拉强度和断裂伸长率, 拉伸速度为 100 mm/min, 每种样品选取 5 个试样进行测试分析。

1.3.3 扫描电镜

通过飞纳台式扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 对复合膜的表面和截面形貌进行测试分析, 加速电压为 5 kV, 放大倍数为 3000, 扫描前在材料表面或截面真空作喷金处理。

1.3.4 傅里叶红外光谱扫描

使用 VERTEX-70 型红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 扫描薄膜, 测量前将样品置于 50 °C 下干燥至质量恒定, 扫描范围为 4000~400 cm^{-1} , 得到红外光谱。

1.3.5 X-射线衍射

利用 D8 Advance X-射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 对复合膜的结晶结构进行分析, 衍射角范围: $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ 。

1.3.6 静态接触角

复合膜的静态接触角使用瑞典 FIBRO 动态吸收接触角测定仪测定。

1.3.7 数据分析

利用 Origin 软件处理数据。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

不同多元醇作增塑剂, 基于淀粉-壳聚糖薄膜的力学性能见表 1。拉伸强度 (Tensile Strength, TS) 和断裂伸长率 (Elongation Break, EB) 与材料的结

表1 4种多元醇不同添加量对淀粉-壳聚糖薄膜力学性能的影响

Tab.1 Effects of different additions of four polyols on the mechanical properties of starch-chitosan films

增塑剂	增塑剂质量分数/%	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	
无	0	19.41	21.09	
	甘油	10	48.22	2.71
		20	37.57	3.47
		30	25.26	3.45
		40	22.17	25.17
		50	21.36	35.33
		60	14.73	45.11
赤藓醇	10	32.56	4.02	
	20	45.70	4.77	
	30	22.94	5.04	
	40	23.90	4.93	
	50	6.90	5.35	
	60	4.93	5.95	
	木糖醇	5	40.48	2.37
10		42.03	2.46	
15		26.15	2.50	
20		32.54	2.97	
30		36.82	4.88	
甘露醇	10	38.99	3.01	
	15	53.39	7.20	
	20	52.57	4.54	
	25	39.81	4.95	
	30	30.72	5.29	
	35	29.63	4.15	

构有关,可用于描述薄膜材料的力学性能^[8]。理论上增塑剂虽是为了降低沿聚合物链的分子间力,增加膜的柔韧性,但研究发现,某些增塑剂处于低浓度或中等浓度范围时,不具备有效的增塑作用,这样的现象称为反增塑^[9]。出现反增塑现象时,聚合物的拉伸强度增加,断裂伸长率随低浓度范围内增塑剂浓度的增加而降低。一般情况下,随着增塑剂的增加,拉伸强度降低,断裂伸长率增加^[10]。如表1所示,随着甘油浓度的增加,薄膜的拉伸强度降低、断裂伸长率增加。当木糖醇、甘露醇质量分数大于15%时,拉伸强度、断裂伸长率变化符合上述规律;当质量分数15%时,随着增塑剂的增加,拉伸强度和断裂伸长率同时增加,例如甘露醇质量分数为10%的薄膜的拉伸强度

和断裂伸长率分别为38.99 MPa和3.01%,当薄膜含有质量分数为15%的甘露醇时,分别增加到53.39 MPa和7.2%。

增塑剂为单一多元醇时,以拉伸强度为响应值,添加质量分数为15%的甘露醇时拉伸强度值最大,为53.39 MPa;以断裂伸长率为响应值,添加质量分数为60%的甘油时,断裂伸长率最大,为45.11%。综合拉伸强度和断裂伸长率,甘油综合作用效果最佳。

2.2 SEM

以不同多元醇为增塑剂的淀粉-壳聚糖复合膜的SEM分析见图1。由图1可以看出,淀粉分子由于分子间和分子内氢键的强相互作用非常容易聚集。与未添加组对比,其余4组添加增塑剂后淀粉颗粒的结构形态均匀、直径较小、残留的淀粉颗粒数量少,其中添加甘油增塑后的淀粉复合物无明显残留淀粉颗粒,效果最佳。赤藓醇组、甘露醇组中可看到明显的、直径较小的残留淀粉颗粒,这意味着添加单一多元醇增塑剂不能获得足够的扭矩来完全破坏淀粉分子间的强氢键^[11]。

从断面图来看,壳聚糖分散在共混膜中的淀粉基质中,具有相对良好的相容性。图1a—b为未增塑的复合膜,横截面相对粗糙,有明显的裂缝,表现为脆性型破坏。图1c—d中甘油作为增塑剂,断面图为均匀连续基质,结构紧密,似坚固的水泥状。图1e—f中赤藓醇作增塑剂,比含有木糖醇、甘露醇复合膜(见图1g—j)断面的粗糙度更小,且具有更窄小的裂缝,这与力学性能结论一致。图1i—j中甘露醇作增塑剂,断面相对粗糙,且具有较宽的裂缝,导致力学性能较差。

2.3 红外光谱

红外光谱可以有效反映化合物间的交联情况,见图2,A区域(3273 cm^{-1})处较宽的峰是O—H键的伸缩振动峰,含壳聚糖的复合膜在A区域(3273 cm^{-1})处峰强度较大,因为同时存在—NH键的伸缩振动形成了叠加的多重吸收峰。B区域(2934 cm^{-1} 和 2887 cm^{-1})分别是—CH₂和—CH的伸缩振动吸收峰。C区域(1410 cm^{-1} 和 1338 cm^{-1})处的吸收峰是—CH₂和—CH₃的对称形变产生的, 1640 cm^{-1} (酰胺I,C=O键的伸缩振动)和 1556 cm^{-1} (酰胺II,N—H键的弯曲振动)是壳聚糖的特征峰。D区域(1150 cm^{-1} 和 1077 cm^{-1})处分别对应糊化淀粉中C—O—H和C—O—C基团上的C—O伸缩振动。与淀粉-壳聚糖膜相比,淀粉-壳聚糖-甘油膜、淀粉-壳聚糖-赤藓醇膜、淀粉-壳聚糖-甘露醇膜的A区域峰强度较弱,发生了一定的红移,可证实羟基之间存在相互作用。

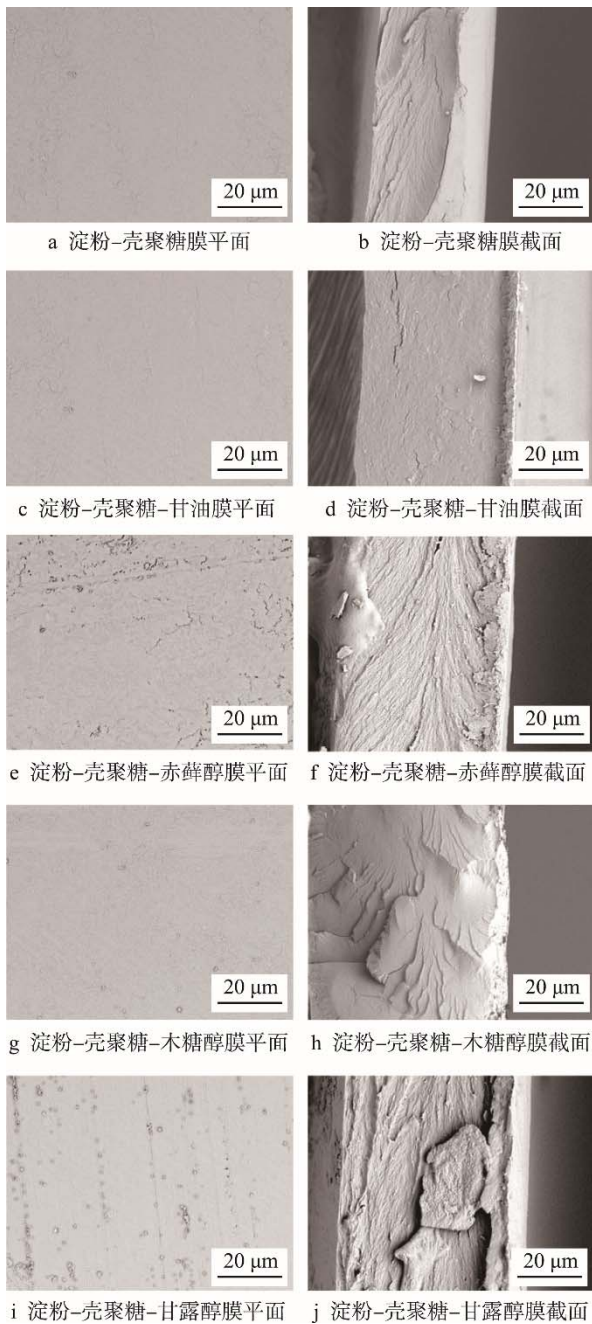


图 1 不同多元醇作增塑剂的淀粉-壳聚糖薄膜的 SEM 分析

Fig.1 SEM (plan view and sectional view) of starch-chitosan film with different polyols as plasticizers

2.4 XRD

不同多元醇作增塑剂的淀粉-壳聚糖膜 XRD 图谱见图 3。淀粉-壳聚糖膜的特征衍射峰出现在 19.69° 和 30.40° 处。与淀粉-壳聚糖膜相比,添加增塑剂后,其余组未出现新的特征衍射峰。除淀粉-壳聚糖-木糖醇膜外,其他曲线与对照组相比,2 处衍射峰变窄、强度增强,表明结晶度未下降。Smits 等^[12]也观察到了相似结果。没有任何增塑剂的小麦和马铃薯淀粉都显示出比用添加质量分数为 23.1%的增塑剂增塑材

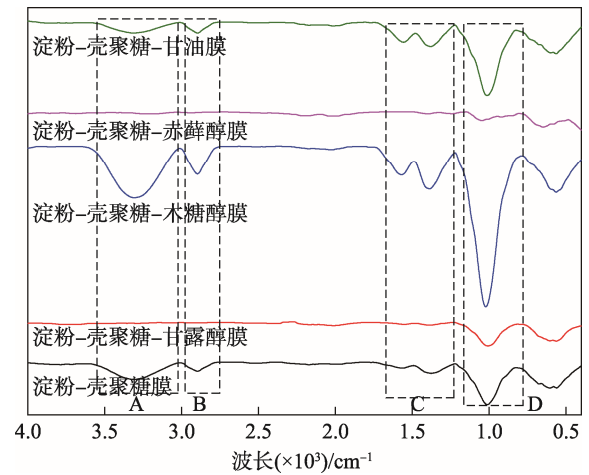


图 2 不同多元醇作增塑剂的淀粉-壳聚糖膜 FTIR 图谱
Fig.2 FTIR pattern of starch-chitosan film with different polyols as plasticizers

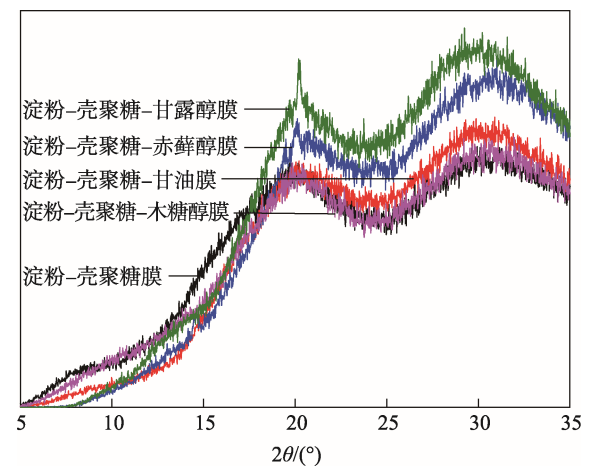


图 3 不同多元醇作增塑剂的淀粉-壳聚糖膜 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of starch-chitosan film with different polyols as plasticizers

料更低的结晶度。Qiao 等^[13]认为甘油和水增加了淀粉链的流动性,使其在短期储存期间形成了更稳定的晶体结构。当增塑剂所含羟基过多时,淀粉分子链通过增塑剂形成较强的物理连接,在一定程度上降低了所形成的的增塑作用^[14]。文中假设发生重结晶,未添加增塑剂时,淀粉通过强氢键相互作用形成淀粉聚合物,淀粉聚合物链的流动性受限于体系内的自由体积。当将增塑剂加入淀粉基质中时,淀粉聚合物基质中的自由体积增加,这增强了淀粉聚合物的流动性,导致淀粉聚合物滑动,进而会逐渐将增塑剂分子推到一边。最终,淀粉聚合物直接相互作用并形成微晶,增塑剂分子位于结晶区域外。增塑的淀粉聚合物容易振动并排列形成微晶,未增塑的淀粉聚合物在氢键的强烈相互作用下会失去流动性。

2.5 静态接触角

接触角 (Contact Angle) 是指固-液界面与气-液界面之切线在 3 相点处的夹角 θ ^[15]。若 $\theta < 90^\circ$, 则固

体表面是亲水性的,即液体较易润湿固体,角越小,润湿性越好;若 $\theta > 90^\circ$,即液体不容易润湿固体,容易在表面上移动。

不同多元醇作增塑剂的复合膜的静态接触角见图4。由图4可知,淀粉-壳聚糖膜的接触角 $\theta < 90^\circ$,表明该材料为亲水性材料,且在添加增塑剂后,接触角依旧小于 90° ,表现为亲水性,这主要是由于淀粉-壳聚糖为基质材料,增塑剂为多元醇,体系中增加了大量羟基。

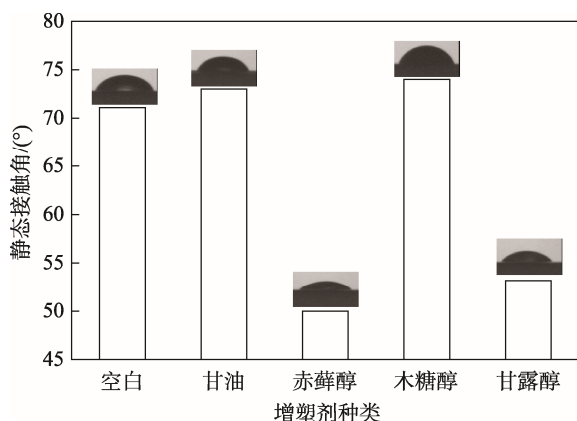


图4 不同多元醇作增塑剂复合膜的静态接触角
Fig.4 Static contact angle of the composite film with different polyols as plasticizers

3 结语

文中研究了多元醇增塑剂对淀粉-壳聚糖复合材料的力学性能、微观形貌等的影响。通过添加增塑剂,淀粉-壳聚糖复合材料的机械强度得到提高,其效果与增塑剂种类和含量相关。在4种多元醇增塑剂中,甘油效果最好,当质量分数为40%~50%时,制备的膜具有较优的综合性能。

除甘油外,当其他3种增塑剂处于低浓度或中等浓度范围时,不具有有效的增塑作用,出现反增塑现象。主要是由于增塑剂所含羟基过多时,淀粉分子链通过增塑剂形成较强的物理连接,自由体积减少,在一定程度上降低了形成的增塑作用。

参考文献:

[1] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999: 301—305.
JIANG Ting-da. Chitin[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1999: 301—305.

[2] 张权, 张婉玉, 尹进, 等. 可食性淀粉/壳聚糖复合膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(13): 40—46.
ZHANG Quan, ZHANG Wan-yu, YIN Jin, et al. Preparation and Properties of Edible Starch/Chitosan Composite Films[J]. Packaging Engineering, 2015,

36(13): 40—46.

[3] MO X, SUN X. Plasticization of Soy Protein Polymer by Polyol-based Plasticizers[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002, 79(2): 197—202.

[4] 金征宇, 王禹, 李晓晓, 等. 淀粉基生物可降解材料的研究进展[J]. 中国食品学报, 2019(5): 1—7.
JIN Zheng-yu, WANG Yu, LI Xiao-xiao, et al. Research Progress of Starch Based Biodegradable Materials[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019(5): 1—7.

[5] 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 Sheeting-determination of Thickness by Mechanical Scanning[S].

[6] 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].

[7] 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].

[8] KIM K W, KO C J, PARK H J. Mechanical Properties, Water Vapor Permeabilities and Solubilities of Highly Carboxymethylated Starch-based Edible Films[J]. Journal of Food Science, 2002, 67(1): 218—222.

[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(2): 185—192.

[10] PELISSARI F M, GROSSMANN M V E, YAMASHITA F, et al. Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch/Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(16): 7499—7504.

[11] TALJA R A, HARRY H, ROOS Y H, et al. Effect of Various Polyols and Polyol Contents on Physical and Mechanical Properties of Potato Starch-based Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(3): 288—295.

[12] SMITS A L M, KRUISKAMP P H, VAN S J J G, et al. The Influence of Various Small Plasticisers and Maltoligosaccharides on the Retrogradation of (Partly) Gelatinised Starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 51(4): 417—424.

[13] QIAO X, TANG Z, SUN K. Plasticization of Corn Starch by Polyol Mixtures[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 659—664.

[14] ZHANG Y, HAN J H. Crystallization of High D_{xy} Mylose Starch by the Addition of Plasticizers at Low and Intermediate Concentrations[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(1): 8—16.

[15] RAHMAN M, BRAZEL C S. The Plasticizer Market: an Assessment of Traditional Plasticizers and Research Trends to Meet New Challenges[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(12): 1223—1248.