

研究论文

# 塑化剂对玉米醇溶蛋白膜表面 及机械性质的影响

吴磊燕<sup>1,2</sup>, 温其标<sup>1</sup>, 杨晓泉<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640;

<sup>2</sup> 江西农业大学食品科学与工程学院, 江西 南昌 330045)

**摘要:** 研究了塑化剂种类 (甘油、油酸和聚乙二醇)、用量对玉米醇溶蛋白 (zein) 膜表面和机械特性的影响及塑化剂对 zein 成膜液黏度、成膜后表面形貌、水分吸附特性的影响。结果表明: 含油酸的成膜液黏度最大, 含甘油的成膜液黏度最小, 成膜后表面呈现不同的形貌图; 蛋白膜的水分吸附特性与塑化剂亲水性变化趋势一致, 随甘油、聚乙二醇和油酸顺序而下降; 油酸和聚乙二醇塑化的 zein 膜的表现接触角随塑化剂含量的增加而增加, 甘油膜却呈相反趋势; 蛋白膜表面润湿动力学可用指数方程模型表征, 动态接触角变化速率表现为甘油膜 > 聚乙二醇膜 > 油酸膜; 随塑化剂含量增加, 聚乙二醇蛋白膜抗拉强度 (TS 值) 下降, 延伸率 (EB 值) 却急剧增加, 甘油和油酸蛋白膜的 TS 值和 EB 值具有相同的变化趋势但效果不明显。

**关键词:** 玉米醇溶蛋白膜; 塑化剂; 黏度; 微结构; 表面性质; 机械性质

中图分类号: TS 206.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 01-0137-09

## Effect of plasticizer on surface and mechanical properties of zein films

WU Leiyan<sup>1,2</sup>, WEN Qibiao<sup>1</sup>, YANG Xiaoquan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; <sup>2</sup> School of Food Science and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, Jiangxi, China)

**Abstract:** The objective of this study was to investigate the effects of plasticizer type (glycerol, oleic acid and polyethylene glycol) and plasticizer quantity on the surface and mechanical properties of cast zein film. Additionally, the viscosity of the zein-forming solution and the water absorption, surface microstructure of plasticized zein films were analyzed and compared. The data showed that, the oleic acid-plasticized solution possessed the highest viscosity while the glycerol-plasticized one had the lowest viscosity by zein-plasticizer interactions. The surface microstructure of zein films were affected and the water absorption capacity of zein-based film was dependent on the hydrophilic/hydrophobic plasticizer used, and decreased in the order of glycerol-plasticized film, polyethylene glycol plasticized-film and oleic acid plasticized-film. In the case of oleic acid-and polyethylene glycol-plasticized films, the initial contact angles with water or alcohol increased with increasing plasticizer quantity, while the glycerol-plasticized films showed a different pattern. The data of dynamic contact angle were well fitted with exponential equation, and the decreasing rate of contact angle was a function of time in a plasticizer type-dependent manner, and decreased in the order of glycerol-plasticized film, polyethylene glycol plasticized-film, oleic

2009-06-30 收到初稿, 2009-09-25 收到修改稿。

联系人: 杨晓泉。第一作者: 吴磊燕 (1973—), 男, 博士研究生, 讲师。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2007AA100407)。

Received date: 2009-06-30.

Corresponding author: Prof. YANG Xiaoquan, fexqyang@163.com

Foundation item: supported by the High-tech Research and Development Program of China (2007AA100407).

acid plasticized-film. The tensile strength (TS) of polyethylene glycol plasticized-film decreased with increasing plasticiser quantity, while a dramatic increase in elongation at break (EB) occurred. This data indicated that polyethylene glycol was an effective plasticizer for zein-based film. While, only a slight increase in EB was observed for glycerol-plasticized film and oleic acid plasticized-film with increasing plasticizer quantity.

**Key words:** zein film; plasticizer; viscosity; microstructure; surface property; mechanical property

## 引 言

玉米醇溶蛋白 (zein) 是玉米中一种重要的贮藏蛋白, 可溶于 70%~80% 的乙醇溶液, 属于醇溶蛋白<sup>[1]</sup>。zein 含较多的非极性氨基酸, 疏水性相对较高, 具有良好的成膜性<sup>[2]</sup>。但所成膜太脆而限制其在食品工业中的广泛应用, 需加入塑化剂改善其柔韧性。塑化剂是一些低分子有机化合物, 如甘油、三乙基二醇等, 也有将果糖、葡萄糖及半乳糖等作为塑化剂添加到 zein 膜中的报道<sup>[2]</sup>。这些小分子物质添加到蛋白膜中, 降低了 zein 蛋白分子间的相互作用力, 增加蛋白分子间的移动性, 改善膜的柔韧性和脆性。改善效果取决于塑化剂与 zein 分子之间相互作用情况<sup>[3-4]</sup>, 塑化剂的种类和用量对 zein 膜的性质影响也很大<sup>[2]</sup>。

作为可替代石油基膜的新型可食可降解 zein 膜, 在食品包装、包裹及药物缓释剂方面具有广泛的应用前景<sup>[5]</sup>, 国内外对 zein 膜的研究主要集中在膜的机械性能和透气性能的改善<sup>[2,4-7]</sup>。作为一种新型包装材料, 考虑外界环境物质特别是水和有机物对 zein 膜的影响至关重要。这与液体在固体表面的润湿和扩散过程有关, 涉及到材料表面化学, 通常要考虑两个方面: 一是热力学平衡, 二是动力学, 常用静态接触角和动态接触角表示。这两个方面表征了一种液体对某种膜材料的润湿程度和液体在此材料表面的扩散情况, 反映材料的表面特性<sup>[8]</sup>。

目前, 玉米淀粉生产的副产物 zein 是可食、可降解高分子包装材料领域的研究热点<sup>[2,5-7,9]</sup>。人们研究 zein 膜中添加水<sup>[9]</sup>、甘油<sup>[5,9-10]</sup>、橄榄油<sup>[10]</sup>、油酸和聚乙二醇<sup>[5]</sup>等不同类型的塑化剂以及甲醛、戊二醛等交联剂<sup>[4]</sup>改善玉米醇溶蛋白膜的机械性质, 也有不少文章报道了 zein 膜的抗菌包装效果<sup>[11]</sup>、复合蛋白膜的机械性质<sup>[12]</sup>、塑化剂对 zein 树脂的黏度和热学性质影响<sup>[13]</sup>。而 zein 膜作

为包装材料, 研究液体 (尤其是水与乙醇) 在其表面润湿和扩散性质非常重要, 但这方面的报道尚很少见。本文用光学接触角测量仪测定水和乙醇在 zein 膜表面的动态和静态接触角, 研究塑化剂种类和用量对液体在 zein 膜表面的润湿和扩散作用的影响, 同时研究了塑化剂种类对成膜液的黏度、蛋白膜的表面形貌以及机械性质的影响, 初步探讨成膜液黏度、膜表面结构、表面疏水性和机械性质与塑化剂之间的关系。

## 1 材料与实验方法

### 1.1 主要实验材料与仪器

玉米醇溶蛋白 (zein): 自提 zein 粉末, 主要成分为  $\alpha$ -zein; 无水乙醇、甘油 (GC)、油酸 (OA)、聚乙二醇 (PEG) 等; 甘油的分子量为 92.09, 油酸的分子量为 282, 聚乙二醇平均分子量为 400, 均为分析纯, 广东梓兴化学试剂公司; Rheostress 600 流变仪: HAAKE 公司, 德国; 光学接触角测量仪 OCA 20 AMP: Dataphysics 公司, 德国; 质构分析仪 TA-XT2i: 美国; 原子力显微镜 Multimode SPM (Nanoscope III a 控制器): Veeco 公司, 美国。

### 1.2 zein 成膜液的配制及黏度测定

用 80% (体积) 乙醇溶剂溶解 zein, 按每克 zein 0.6 g 塑化剂的量加入甘油、油酸或聚乙二醇, 配制成 10% 的成膜液。将配好的溶液置于 80℃ 水浴 10min, 冷却至 25℃, 用 Rheostress 600 测定成膜液在 0~1000 s<sup>-1</sup> 范围内的黏度变化, 每个样品平行测定 5 次。

### 1.3 zein 膜的制备

配制塑化剂与 zein 蛋白比分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 g·g<sup>-1</sup> 的 10% zein 蛋白液, 80℃ 水浴 10 min, 冷却至 25℃, 倒入贴有聚乙烯薄膜的玻璃槽内, 玻璃槽放入温度为 25℃、湿度为 60% 的容器中成膜, 待溶剂完全挥发后将

zein 膜从聚乙烯薄膜上揭下来，切成  $2.5\text{ cm} \times 8\text{ cm}$  大小，置于相对湿度为 54% 干燥器中平衡 48 h 待用。

#### 1.4 zein 膜的水分测定

按 AACC 44-15A 方法测定膜中的水分含量<sup>[5]</sup>，具体操作过程为：将称重后的样品置于  $103\text{ }^\circ\text{C}$  的干燥箱中干燥 2 h，随后放入含无水硫酸钙的干燥器中冷却，再次称重后重新放入  $103\text{ }^\circ\text{C}$  的干燥箱中干燥 2 h，重复上述步骤直至前后两次水分变化低于 0.2%，水分含量表示为每 100 g 干物质中含水的量。

#### 1.5 zein 膜表面微结构测定

用原子力显微镜 (AFM) Multimode SPM 测定 zein 膜表面微结构。将 1.3 节中制备的待用蛋白膜切成  $2.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$  大小，用双面胶贴在云母样品台上，迅速用接触模型测定蛋白膜的表面微结构，扫描范围为  $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ ，用软件记录悬臂针尖在 zein 膜表面收集信号，形成原子力显微镜图。

#### 1.6 zein 膜的表面性质测定

用光学接触角测量仪 OCA 20 在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时测定平衡后待用的 zein 膜正面、反面的静态及动态接触角。用精密进样器自动进样  $4\text{ }\mu\text{l}$  去离子水或 60% (体积) 无水乙醇 (分析纯) 滴在 zein 膜的表面，高清晰摄像记录系统将液滴在膜表面的形状变化记录下来，每张膜随机测定 5 个点。利用 Laplace-Young 软件分析，得到液滴在不同 zein 膜表面的动态和静态接触角，并用 origin75 软件中的工具拟合动态接触角数据。

#### 1.7 zein 膜的机械性质测定

测定 1.3 节中制备的平衡 48 h 后的膜的抗拉强度 (TS) 和延伸率 (EB)。测定面积为  $2.5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ ，记录抗拉力和拉伸长度，用螺旋测微器测量膜的厚度  $d$ 。为防止样本受环境条件影响，测量要迅速，且每次从干燥器中取一个样本测量，每个样本平行测定 3 次。

$$TS = F_g \times 100 / (d_m \times 2.5)$$

$$EB = 2D \times 100\%$$

式中  $F$  为抗拉力， $g$  为重力加速度， $d_m$  为膜的平均厚度， $D$  为拉伸长度。

#### 1.8 数据统计分析

用 SPSS 13.0 分析软件系统对数据进行单因素方差分析，数据均以平均值  $\pm$  标准误差表示；用

Duncan's 多重比较法分析各组间平均值的差异显著性，以  $P < 0.05$  为差异显著。

## 2 结果与讨论

### 2.1 zein 和塑化剂成膜液黏度

图 1 是 10% zein 成膜液 (80% 乙醇-水作为溶剂) 的黏度随剪切速率变化。由图中可知，每条曲线大致分为两个部分：首先，剪切速率在  $0 \sim 200\text{ s}^{-1}$  范围内，黏度值呈快速下降趋势，此时流体特性为剪切变稀。这是因为 zein 溶液在静止状态不稳定，蛋白分子间易自发形成凝胶，当溶液从静止态到随着 HAAKE 流变仪的两薄片一起转动过程中，打破分子间的作用力，因此，剪切速率在  $0 \sim 200\text{ s}^{-1}$  范围，黏度急剧下降，表现为剪切变稀溶液特征。其次，当剪切速率在  $200 \sim 1000\text{ s}^{-1}$  范围内，黏度变化很小，溶液视为牛顿型流体，在相同温度、相同的 zein 蛋白浓度和相同乙醇溶剂浓度时，zein 黏度不随剪切速率变化而变化<sup>[14]</sup>。

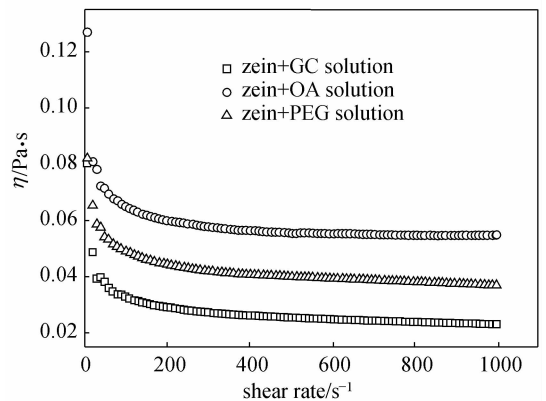


图 1 zein 成膜液黏度随剪切速率变化

Fig. 1 Viscosity versus shear rate on film-forming solutions of zein

GC—glycerol; OA—oleic acid; PEG—polyethylene glycol

由图 1 还可知，含不同塑化剂的 zein 成膜液黏度不同，加入甘油的 zein 溶液黏度最小，其次是含聚乙二醇的成膜液，含油酸塑化剂的成膜液黏度最大。这些塑化剂分子相对于 zein 蛋白分子来说均为小分子物质，加入 zein 溶液中，对溶液的黏度影响不大。但是，不同的塑化剂的亲水/疏水能力不同，不同亲水/疏水能力的塑化剂会选择性地与蛋白的亲水/疏水基团结合，从而降低蛋白间结合力，改变蛋白的结构。蛋白分子内的疏水相互作用促使蛋白折叠，而蛋白质分子间的疏水作用则

导致聚集体产生<sup>[15]</sup>。Wang 等<sup>[5]</sup>将不同塑化剂增加 zein 膜的吸水能力由大到小排列：甘油，三乙基二醇，果聚糖酸，聚乙二醇，不含塑化剂，二丁基酒石酸，油酸。zein 蛋白含较多的非极性基团，能与疏水性高的油酸结合，使蛋白分子内、外的疏水相互作用减弱，紧密的 zein 蛋白结构会逐渐松散、展开，引起成膜液黏度增加；而亲水性强的甘油与 zein 蛋白相互作用弱，不会使蛋白分子结构发生根本性改变<sup>[16]</sup>，因此，成膜溶液的黏度比含油酸的成膜液黏度低；聚乙二醇的疏水性介于甘油和油酸之间，且溶液中加入聚乙二醇能够显著抑制蛋白质的聚集<sup>[15]</sup>，所以其成膜液黏度也介于两者之间。

### 2.2 zein 膜的水分含量及表面结构

从图 2 中可看出，加入不同种类及不同量的塑化剂后，蛋白膜中的水分含量明显改变，含甘油和聚乙二醇塑化剂膜的水分含量随着塑化剂含量的增加而增加，但二者增加幅度有所不同，在相同塑化剂含量下，甘油膜水分增加量大。与此相反，zein 膜中油酸含量越高，膜中的水分含量越少。

zein 蛋白含有 50% 以上的非极性氨基酸，平均疏水力为  $5279.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，比清蛋白、球蛋白及其他纤维蛋白的疏水性高出近 50 倍<sup>[3]</sup>，加上含 9~10 个  $\alpha$ -螺旋的折叠的紧凑结构，使亲水能力强的甘油塑化剂很难与 zein 蛋白中疏水基团结合，在膜形成后几小时内甘油容易从膜内迁移到膜表面<sup>[17]</sup>。从图 3 (a) 也可看出，迁移到膜表面的甘油形成云状聚集，形成高低不平的表面形貌，在膜表面的甘油易吸收空气中水分，导致膜水分含量的

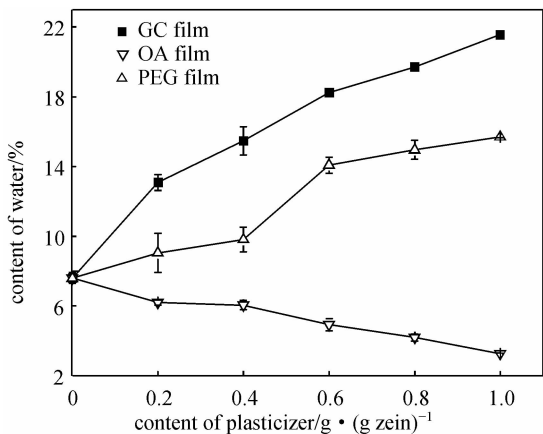
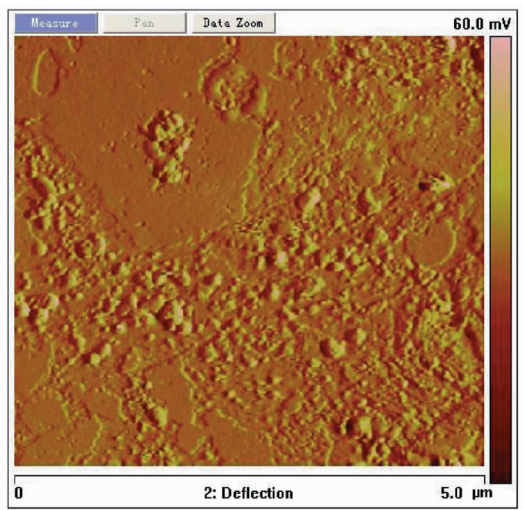
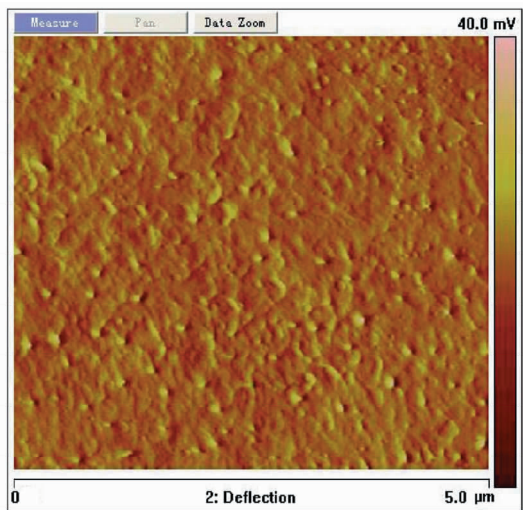


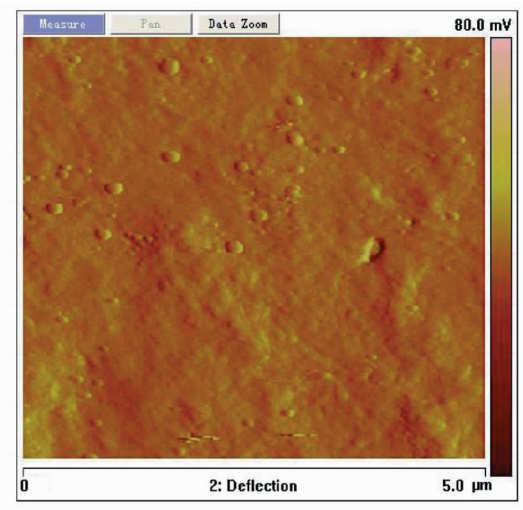
图 2 zein 膜中水分含量随塑化剂含量变化  
Fig. 2 Zein films with plasticizer content in moisture content variation



(a) GC film



(b) OA film



(c) PEG film

图 3 含不同塑化剂的 zein 膜的原子力显微镜图  
Fig. 3 AFM images of zein film containing different plasticizer

明显增加; 而疏水性强的油酸能与蛋白疏水基团结合, 不易迁移到膜表面, zein 蛋白间通过疏水键、氢键和有限的二硫键作用成膜, 油酸的存在使膜中水分含量进一步减少, 从图 3 (b) 可看到, zein 蛋白之间紧密排列, 在一些稍大的蛋白聚体间出现内凹的间隙, 膜表面比较“干爽”, 没有出现大量油酸塑化剂堆积; 从图 3 (c) 可看到, 聚乙二醇塑化剂的亲水/疏水性介乎甘油和油酸之间, 随着其含量的增加, 水分含量也呈递增趋势, AFM 图上显示为均一、光滑的膜表面形貌。

## 2.3 zein 膜的表面性质

### 2.3.1 含不同塑化剂的 zein 膜表观接触角

水在膜表面形成接触角的大小一定程度上反映膜表面的疏水性质, 一般来说, 形成较大的表观接触角的表面 ( $\theta > 65^\circ$ ) 为疏水表面, 而具有较小接触角的表面 ( $\theta < 65^\circ$ ) 为亲水表面<sup>[18]</sup>。乙醇在膜表面形成的接触角可以反映膜表面与有机分子之间的相互作用。因此, 可以通过测定膜表面的水和乙醇接触角研究 zein 膜的表面性质。

图 4 是用乙醇和水测定含甘油、油酸和聚乙二醇塑化剂 zein 膜的正面和反面接触角。可看出, 含甘油的膜, 无论是水或乙醇作为测试液体, 接触角都随甘油含量增加而降低, 但降低程度不大 [图 4 (a)]; 而含油酸和聚乙二醇的 zein 膜的水接触角和乙醇接触角都随着塑化剂含量增加而增大 [图 4 (b)、(c)], 增大的趋势也很明显。

膜与液体的界面张力 ( $\gamma_{s-l}$ )、固体膜的表面张力 ( $\gamma_{s-v}$ )、液体表面张力 ( $\gamma_{l-v}$ ) 以及液体在固体表面的接触角 ( $\theta$ ) 符合杨氏方程<sup>[8]</sup>

$$\cos\theta = (\gamma_{s-v} - \gamma_{s-l}) / \gamma_{l-v} \quad (1)$$

式中  $\gamma$  为表面张力,  $l$ 、 $v$  和  $s$  分别代表液体、气体和固体。众所周知, 水的表面张力为  $72.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 乙醇的表面张力为  $22.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 而纯 zein 膜的临界表面张力 ( $\gamma_c$ ) 为  $20.4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ <sup>[2]</sup>。乙醇的表面张力最接近 zein 膜的  $\gamma_c$ , 所以乙醇能相对完全地分散在膜表面, 与膜形成的接触角小 (图 4)。加入塑化剂降低了膜的  $\gamma_c$ <sup>[19]</sup>, 因此, 相同的测试液滴在含塑化剂膜上形成的接触角比不含塑化剂膜的接触角大, 油酸和聚乙二醇塑化剂加入到 zein 膜中基本符合这个规律, 从图 4 (b)、(c) 图中可看到, 加入这两种塑化剂后, 接触角增加。加入甘油的蛋白膜的  $\gamma_c$  同样降低<sup>[19]</sup>, 但甘油的强亲水性以及甘油与 zein 蛋白作用特性, 使甘油塑化

的膜的表面接触角不但不增加, 反而随甘油加入而降低。

表面张力大小相同, 但如果其组成不同, 接触角大小也会有差异。表面张力是由分散力和极性力组成

$$\gamma_{l-v} = \gamma_{l-v}^d + \gamma_{l-v}^p \quad (2)$$

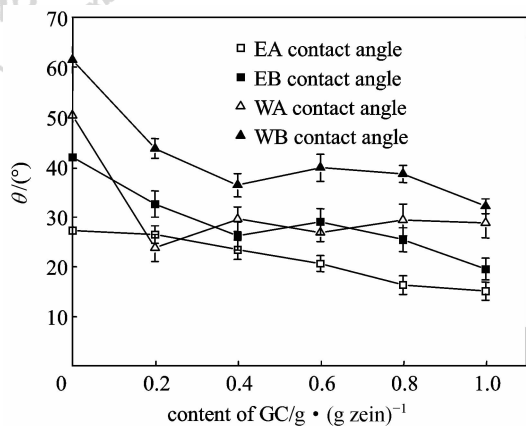
式中  $d$  表示非极性成分 (分散力),  $p$  表示极性成分。分散力是非极性、弱吸引力, 相对远距离作用, 超过  $100 \text{ nm}$ , 极性作用比分散作用强, 作用范围只有  $0.5 \text{ nm}$ , 需要和固体膜紧密接触。液体和固体膜在分散值和极性值组成的相似会影响液体展开能力。水的表面张力为  $72.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 其中分散力部分为  $26 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 极性力部分为  $46.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。乙醇的表面张力为  $22.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 其中分散力部分为  $15.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 、极性力部分为  $6.9 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。水的极性力远远大于乙醇的极性力, 因此, 同一张膜同一面的水接触角比乙醇接触角大。

另外, 从图中也可看出, 同一张膜上, 不含塑化剂的纯 zein 膜的正面接触角比反面接触角小 (正面为成膜时与空气接触侧; 反面为成膜时与聚乙烯膜接触侧)。蛋白质分子与固体表面接触时, 具有定向吸附和排列的能力, 并且水分子在固体表面对蛋白质的吸附和排列中发挥重要作用<sup>[20]</sup>。由于蛋白溶液底部是聚乙烯薄膜, 疏水性较大, 成膜时 zein 蛋白的非极性基团趋于在此面定向排列, 而极性基团更趋向于空气侧, 不同膜与塑化剂反应会使蛋白水分含量不一样, 结果蛋白膜正面 (空气侧) 和反面 (聚乙烯膜侧) 的结构与氨基酸组成有差别, 因此, 测得的反面接触角比正面接触角大, 这与其他水溶性蛋白质膜的测定结果相反<sup>[18]</sup>。

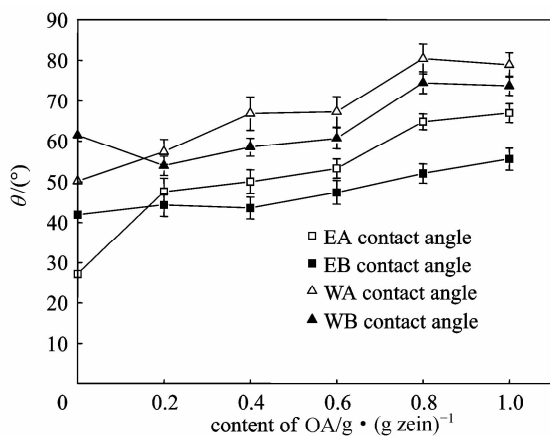
值得注意的是, 接触角大小不仅与膜的临界张力  $\gamma_c$  及测试液体的表面张力有关, 还与膜的化学组成、表面微结构相关。如果固体表面结构不规则 (无论是物理或化学原因引起) 或化学组成上存在差异, 固体表面的接触角就出现滞后现象<sup>[8]</sup>, 测得的接触角比实际接触角要小。从膜表面的形貌图 (图 3) 可看出, 甘油膜表面比其他两种膜表面更粗糙, 接触角滞后现象更严重, 因此, 这也是甘油膜测得的接触角小的原因之一。

### 2.3.2 动态接触角及其拟合方程

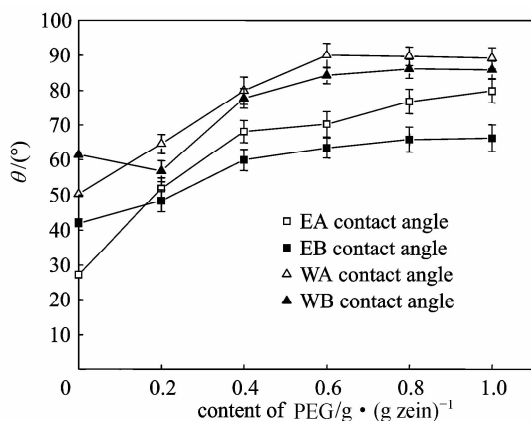
上面讨论表观接触角属于平衡热力学范围, 仅限于液滴在固体表面“平衡”条件, 当然, 平衡只是相对而言, 是短



(a) GC film



(b) OA film



(c) PEG film

图 4 含不同塑化剂的 zein 膜表观接触角

Fig. 4 Ethanol or water apparent contact angle of

zein film containing different plasticizer

EA—ethanol as test liquid and air side tested;

EB—ethanol as test liquid and basal side tested;

WA—water as test liquid and air side tested;

WB—water as test liquid and basal side tested

暂的。实际应用中，液体在固体表面的润湿行为是一个动态过程，从液滴接触固体表面的瞬间开始，由固、液、气三相组成的润湿线随时间而移动，移动过程中无法达到平衡，在任意时刻润湿线所产生的接触角称为动态接触角，动态接触角变化情况受到固体表面、测试液滴的黏度和表面张力影响<sup>[8]</sup>。

图 5 是含不同塑化剂膜的动态接触角（以水为测试液滴）及其拟合曲线。由图中可看出，含不同塑化剂的膜，其动态接触角随接触时间变化速率不同。液滴接触含甘油的膜在极短时间内（1s）接触角变化很大，随后则变化很小。对于含油酸的膜，其接触角变化较为缓慢且均匀，含聚乙二醇的膜则次之。因此，动态接触角从动力学角度反映被测膜的表面性质。对得到的数据进行拟合，发现液滴在 zein 膜上的变化都可用式（2）的指数函数拟合，且拟合函数的  $R^2$  值都在 0.97 以上。

$$y = A_1 \exp(-x/t_1) + y_0 \quad (3)$$

式中  $y$  代表动态接触角， $x$  是液滴与膜表面的接触时间， $A_1$ 、 $t_1$  和  $y_0$  是经验参数，反映膜表面与测试液滴的性质。表 1 列出了甘油、油酸和聚乙二醇膜上动态接触角拟合方程的参数，可以看出，参数  $t_1$  对应曲线的曲（斜）率，反映动态接触角变化速率快慢， $t_1$  越小，速率变化越快，而参数  $A_1$  和  $y_0$  则是与初始和终止动态接触角相关的经验参数。图 5 中测试液滴均为水，不同变化的动态接触角是膜表面性质的差异所致，3 种膜的主要差异是化学组成不同以及由这种化学组成不同而引起的膜表面微结构差异，因此，动态接触角反映液体对膜表面的润湿情况，从另一方面反映膜的表面性质。

## 2.4 zein 膜的机械性质

图 6 是 zein 膜中加入不同比例的甘油、油酸和聚乙二醇后，膜的抗拉强度（TS）和延伸率（EB）的比较。由图可看出，随着这三种塑化剂加入量的增加，所有膜的 TS 值下降，EB 值增大。同一张膜的 TS 值和 EB 值是相互依赖的，TS 值增大，其 EB 值相对来说就要减小。聚乙二醇塑化剂含量是  $1.0 \text{ g} \cdot (\text{g zein})^{-1}$  时，膜具有最大延伸率（45.7%）和最小抗拉强度值（0.93 MPa）。随塑化剂含量的增加，含甘油和油酸的膜的 TS 值和 EB 值变化不大。油酸的加入引起蛋白之间的疏水性增强，使疏水键力作用增大，与纯 zein 膜相比，

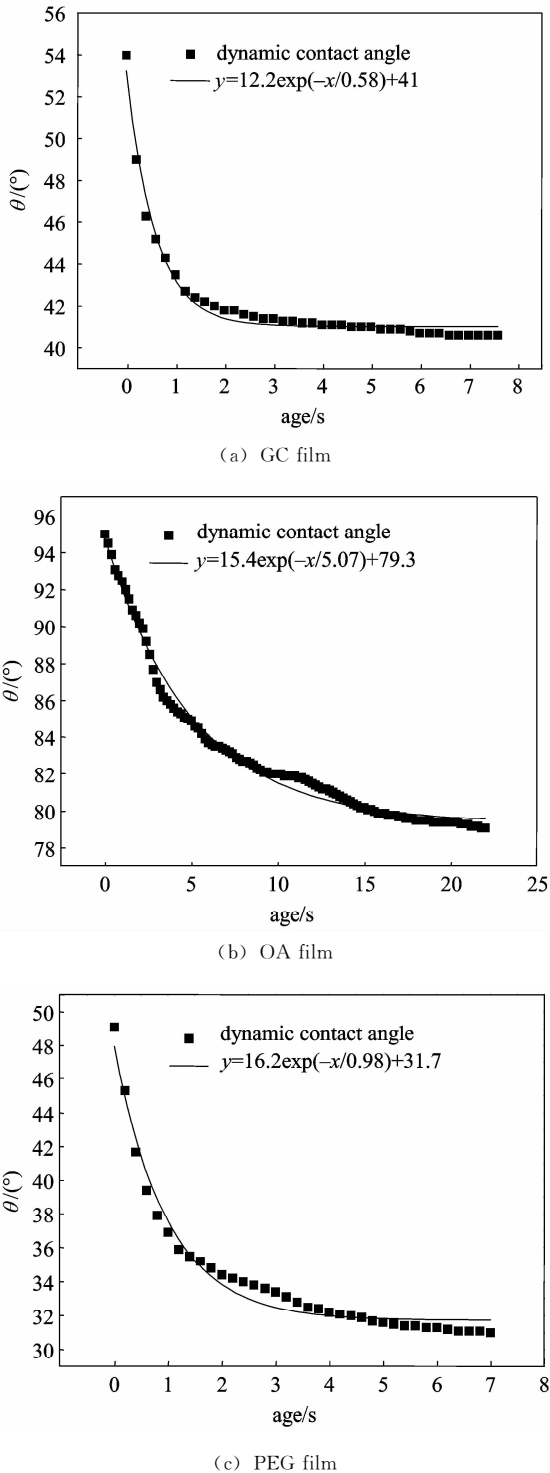


图 5 动态接触角及其拟合方程

Fig. 5 Dynamic contact angle and its fit expression of zein films containing different plasticizer

低含量的油酸膜的 TS 值增大  $[0.2 \text{ g} \cdot (\text{g zein})^{-1}]$  时], 但随着油酸加入量的增加, 膜中水分含量降低 (图 2), 较低水分含量的膜, 其延伸率较小<sup>[21]</sup>, 这是含油酸膜的 EB 值较低的原因之一。

表 1 动态接触角拟合方程参数

Table 1 Empirical parameters of fit expression for dynamic contact angle

Empirical parameters	GC film	OA film	PEG film
$A_1$	12.2	15.4	16.2
$t_1$	0.58	5.07	0.98
$y_0$	41	79.3	31.7
$R^2$	0.98136	0.98858	0.97615

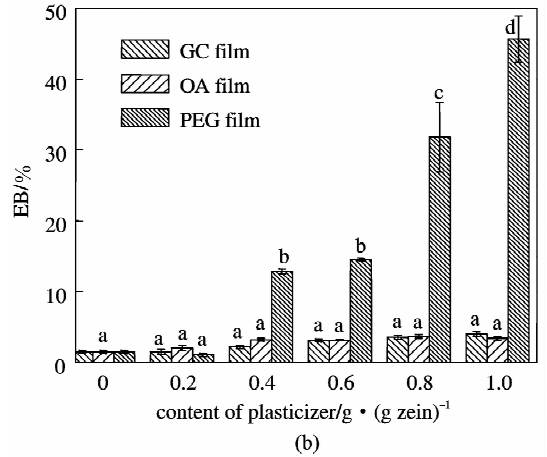
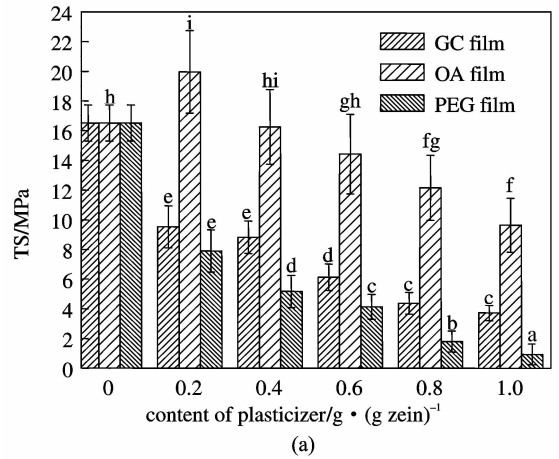


图 6 含不同塑化剂的 zein 膜的机械性质

Fig. 6 Mechanical properties of zein films containing different plasticizer

[Each bar value represents the mean and standard deviation of three measurements. Bar with different letters (a—i) are significantly different ( $P < 0.05$ )]

因为小分子水也具有塑化剂功能<sup>[22]</sup>, 水分子能够渗入 zein 分子中, 通过氢键与蛋白分子结合, 使蛋白分子链之间在外力作用下易相互移动而具有润滑作用<sup>[9]</sup>。甘油膜具有较高水分含量 (图 2), 但亲水性强的甘油塑化剂在 zein 膜形成几小时后迁

移至膜的表面,膜中水分集中在膜表面,不具有塑化剂功能,塑化剂的迁移导致膜失去弹性<sup>[17]</sup>。聚乙二醇能与 zein 蛋白分子形成次级力<sup>[21]</sup>,不会因与蛋白明显分离而出现“甘油”塑化剂效应,同时又降低了蛋白聚合体之间蛋白分子间的作用力,增加膜的延伸率。膜中水分含量也随塑化剂量的增加而增大(见图 2),水分子的塑化效应增强,因此,3 种塑化剂相比,聚乙二醇是最有效的塑化剂。

### 3 结 论

(1) 具有不同亲水/疏水能力的塑化剂与 zein 蛋白相互作用后,zein 成膜液黏度由大到小排列为:含油酸成膜液>含聚乙二醇成膜液>含甘油成膜液,与这 3 种塑化剂的疏水性强弱排列一致。

(2) 含甘油和聚乙二醇的 zein 膜的水分含量随着塑化剂含量增加而增加,而油酸膜呈相反趋势。塑化剂量相同时,膜中含水量:甘油膜>聚乙二醇膜>油酸膜。3 种膜的 AFM 图显示,聚乙二醇膜表面平滑,油酸表面“干爽”,而甘油膜表面有堆积状甘油塑化剂存在。

(3) 含甘油的 zein 膜具有较低的水和乙醇表观接触角,随着甘油含量的增加,膜的表观接触角呈下降趋势,而含油酸和聚乙二醇的 zein 膜的表观接触角却随着塑化剂含量的增加而增大;可以用指数方程  $y=A_1 \exp(-x/t_1) + y_0$  拟合含不同塑化剂的 zein 膜表面的动态接触角变化速率,从另外一个角度反应 zein 膜的表面性质。

(4) 随着塑化剂含量的增加,所有膜的抗拉强度减小,延伸率增加,同时,塑化剂影响膜中的水分含量,水分子和塑化剂共同效应使含聚乙二醇的 zein 膜具有最大的延伸率(45.7%)和最小的抗拉强度(0.93 MPa)。

### References

- [1] Cabra V, Arreguin R, Vazquez-Duhalt R. Effect of temperature and pH on the secondary structure and processes of oligomerization of 19 kDa alpha-zein. *Biochimica Et Biophysica Acta*, 2006, **6**: 1110-1118
- [2] Ghanbarzadeh B, Musavi M, Oromiehie A R. Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. *LWT-Food Science and Technology*, 2007, **40**: 1191 - 1197
- [3] Wang Q, Wang J F, Geil P H, Padua G W. Zein adsorption to hydrophilic and hydrophobic surfaces investigated by surface plasmon resonance. *Biomacromolecules*, 2004, **4**: 1356-1361
- [4] Guo Kuan (郭宽), Zhao Xiaoyan (赵晓燕), Zhang Chao (张超), Ma Yue (马越), Li Xihong (李喜宏). Research progress on improving mechanical properties of zein films. *China Oils and Fat(中国油脂)*, 2009, **34** (5): 25-28
- [5] Wang Y, Padua G W. Water sorption properties of extruded zein films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, **52**: 3100-3105
- [6] Huang Guoping (黄国平), Yang Xiaoquan (杨晓泉). Study on degradable ability and water vapor permeability of zein films. *Food Research and Development (食品研究与开发)*, 2006, **27** (3): 23-25
- [7] Tian Shaohun (田少君), Yan Jingkun (闫景坤), Yan Jing (阎静). Effect of different plasticizer on mechanical properties of zein film. *Cereals and Oils Processing(粮油加工)*, 2006, **8**: 88-90
- [8] Myers D. *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., 1999: 415-447
- [9] Gillgren T, Barker S A, Belton P S, Georget D M R, Stading M. Plasticization of zein; a thermomechanical, FTIR, and dielectric study. *Biomacromolecules*, 2009, **10** (5): 1135-1139
- [10] Ghanbarzadeh B, Oromiehie A R. Biodegradable biocomposite films based on whey protein and zein; barrier, mechanical properties and AFM analysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, **43** (2): 209-215
- [11] Fu J X, Wang H J, Zhou, Y Q, Wang J Y. Antibacterial activity of ciprofloxacin-loaded zein microsphere films. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 2009, **29** (4): 1161-1166
- [12] Ghanbarzadeh B, Oromiehie A R. Studies on glass transition temperature of mono and bilayer protein films plasticized by glycerol and olive oil. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **109** (5): 2848-2854
- [13] Ghanbarzadeh B, Oromiehie A, Musavi M, Razmi E, Milani J. Effect of polyolic plasticizers on rheological and thermal properties of zein resins. *Iranian Polymer Journal*, 2006, **15** (10): 779-787
- [14] Fu D J, Weller C L. Rheology of zein solutions in aqueous ethanol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, **47**: 2103-2108
- [15] Zhang Lin (张麟), Lu Diannan (卢滇楠), Liu Zheng (刘铮). Dynamic Monte Carlo simulation of inhibiting protein aggregation by polymer. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China) (化工学报)*, 2008, **59** (1): 153-159
- [16] Namita D S J, Nicholas J, Turro, Somasundaran P. Surfactant interactions with zein protein. *Langmuir*, 2003, **19**: 5083-5088
- [17] Parris N, Coffin D R. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of



- hydrophilic zein films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, **45**: 1596-1599
- [18] Yin S W, Tang C H, Wen Q B. Properties of cast films from hemp (*Cannabis sativa* L.) and soy protein isolates; a comparative study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, **55**: 7399-7404
- [19] Hershko V, Nussinovitch A. Relationships between hydrocolloid coating and mushroom structure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, **46**: 2988-2997
- [20] Shao Qing (邵庆), Lu Xiaohua (陆小华), Lü Linghong (吕玲红), Jiang Shaoyi (江绍毅). Investigation on interaction of protein molecules and solid surface by molecular simulation. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (9): 2005-2011
- [21] Tillekeratne M, Easteal A J. Modification of zein films by incorporation of poly (ethylene glycol) s. *Polymer International*, 2000, **49**: 127-134
- [22] Wang Q, Geil P, Padua G. Role of hydrophilic and hydrophobic interactions in structure development of zein films. *Journal of Polymers and the Environment*, 2004, **12**: 197-202