

SPI/HA/CMC 三元复合膜的制备及其性能研究

张翠¹, 徐晶², 白绘宇³

(1. 上海工会管理职业学院, 上海 200000; 2. 国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心, 江苏 苏州 215000; 3. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以甘油为增塑剂,通过溶液共混法制备大豆分离蛋白/透明质酸/羧甲基纤维素钠三元复合膜,并采用 SEM、UV-Vis、拉伸试验等手段对其微结构和性能进行了研究。结果表明:当 SPI 含量在 40% ~ 50% 时,复合膜的力学强度最大,SPI 的引入能够提高复合膜表面的疏水性,同时透光率也会降低。当 SPI 含量较低时,水蒸气透过率较低,当 SPI 含量超过 50% 时,水蒸气透过率显著增加。该复合膜以天然高分子为基质,具备良好的力学性能、耐水性、阻隔性,有望应用于食品包装领域。

关键词:大豆分离蛋白(SPI);透明质酸(HA);羧甲基纤维素钠(CMC);复合膜

中图分类号:S565.1 **文献标识码:**A **DOI:**10.11861/j.issn.1000-9841.2015.04.0690

Preparation and Study of SPI/HA/CMC Ternary Composite Film

ZHANG Cui¹, XU Jing², BAI Hui-yu³

(1. Shanghai Trade Union Polytechnic, Shanghai 200000, China; 2. Patent Examination Cooperation Jiangsu Center of the Patent Office, State Intellectual Property Office, Suzhou 215011, China; 3. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Isolated soybean protein (SPI)/hyaluronic acid (HA)/sodium carboxymethyl cellulose (CMC) ternary composite film was prepared by solution blending, with glycerol as the plasticizer, and the microstructure and properties of the film were studied by SEM, UV-Vis, Tensile Test and so on. The results showed that film had highest tensile strength (TS) when the content of SPI was 40% ~ 50%. Addition of SPI could improve the hydrophobicity of the film, simultaneously reduce the light transmittance. When the content of SPI was low, the water vapor transmission rate was low, and when the SPI content was over 50%, the water vapor transmission rate increased significantly. Such film based on natural polymers had good mechanical property, water resistance and good barrier could be potentially applicable in food packaging.

Keywords: Isolated soybean protein (SPI); Hyaluronic acid (HA); Sodium carboxymethyl cellulose (CMC); Composite film

天然高分子因具有优异的生物相容性及可降解性,一直是生物医药材料领域研究的热点^[1-3]。同时,许多天然高分子因具有优异的成膜性能,能够作为食品包装材料的良好基体^[4-6]。

大豆分离蛋白、透明质酸均为天然高分子,具有良好的生物相容性、可降解性和可再生性,透明质酸是生物体内提取的多糖类天然高分子,具有良好的保湿性、润滑性、粘弹性和成膜性能^[7-9];大豆分离蛋白的机械性能优于透明质酸,但是阻水性能较差,将它们共混后可制备性能良好的复合膜材料。

本研究通过溶液共混法,以甘油为增塑剂,固定羧甲基纤维素钠含量,改变大豆分离蛋白和透明质酸的配比,制备 SPI/HA/CMC 复合膜,并对膜的力学性能、透光率、水蒸气透过率、吸湿率等性能进行研究,得到一种力学性能、耐水性、阻隔性良好的天然高分子复合膜,且该膜具有优异的生物相容性和生物可降解性,在食品包装材料领域有良好的应用前景。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂 大豆分离蛋白,南通光合生物技术有限公司;透明质酸(分子量 45 万),江阴市润禾生物工程有限公司;羧甲基纤维素钠,化学纯(CP),国药集团化学试剂有限公司;甘油,北京世纪红星化工有限责任公司。

1.1.2 仪器及设备 DF-101B 集热式磁力加热搅拌器,江苏省金坛市医疗仪器厂;79-3 恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司;DHG-9070 电热恒温鼓风干燥箱,上海精密实验设备有限公司;CH-B 测厚仪,上海六菱仪器厂;WDT-10 微机控制电子万能试验机,深圳市凯强利机械有限公司;UV-1100 紫外-可见分光光度计,北京谱析通用仪器有限责任公司;EL104 数显电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;OCA40 光学接触角测量仪,德国 Dataphysics 公司;S-4800 扫描电子显微镜(SEM),天美(中国)科技仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 大豆分离蛋白、透明质酸、羧甲基纤维素钠、甘油溶液的制备

(1)称取一定量的大豆分离蛋白溶于去离子水中,60℃水浴加热 20 min,加热至 85℃改性 30 min,然后降温至 65℃搅拌 20 min,配制 4% (质量分数)大豆分离蛋白悬浮液。

(2)称取一定量的透明质酸溶于去离子水中,搅拌 5 h,使透明质酸充分溶解于水中,配制 4% (质量分数)透明质酸溶液。

(3)称取一定量的羧甲基纤维素钠溶于去离子水中,搅拌 5 h,使羧甲基纤维素钠充分溶解于水中,配制 2% (质量分数)羧甲基纤维素钠溶液。

(4)称取一定量的甘油溶于去离子水中,搅拌 10 min,使甘油充分溶解于水中,配制 10% (质量分数)甘油溶液。

1.2.2 不同配比复合膜的制备 分别量取 0, 5, 6.7, 10, 13.3, 15 和 20 mL 的大豆分离蛋白悬浮液,加入一定量的透明质酸溶液,配置成 20 mL 成膜液,再加入 10 mL 羧甲基纤维素钠溶液与 1 mL 甘油溶液,常温下搅拌 5 min 使其混合均匀,使用少量无水乙醇消泡,在玻璃板上流涎成膜,40℃烘箱中干燥 24 h,揭膜,放置在相对湿度 (RH) 53% 的干燥器中 48 h 以上。

1.2.3 测定项目及方法

(1)膜厚 取厚度相对均匀的膜,用 CH-B 测厚仪在膜上随机选 3 个点测其厚度,然后求平均值。测试条件为 20℃, 53% RH。

(2)力学性能 测试方法根据 GB/T 13022-1991,在室温下用深圳凯强利公司 WDT-10 型万能试验机测定本系列样品膜的拉伸强度 (TS) 及断裂伸长率 (EB%),试样 10 mm × 100 mm,夹具间距 50 mm,拉伸速度为 10 mm · min⁻¹,传感器方向:反向。测试条件为 20℃, 53% RH。记录该膜断裂时的所用的最大负荷和膜的最大形变量。

拉伸强度按式(1)计算:

$$TS = F/S \quad (1)$$

式中:TS 为拉伸强度 (MPa); F 为试样断裂时承受的最大张力 (N); S 为试样横截面积 (m²)。

断裂伸长率按下式计算:

$$EB\% = (L - L_0)/L_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中:EB% 为断裂伸长率 (%); (L - L₀) 为膜断裂时的形变量 (mm); L₀ 为万能拉伸试验机夹具间的初次距离 (mm)。

每种膜测定 3 个试样,然后求其平均值。

(3)透光率 (T%)

将待测膜样品裁成 0.7 cm × 4 cm 薄片,贴于比色皿表面,用紫外 - 可见分光光度计测定在 200 ~ 800 nm 范围内的透光率,以空的比色皿作参照,测

试条件为 20℃, RH53%。

(4)吸湿率的测定

将膜切成 2 cm × 1.4 cm 的薄片,放入 40℃烘箱中烘干至恒重,在分析天平上准确称量 W₀。然后,将膜放入湿度为 98% 的恒湿器中,恒湿 24 h,准确称重 W₂。

$$\text{吸湿率}(\%) = [(W_2 - W_0)/W_0] \times 100 \quad (3)$$

式中:W₂ 为膜在 98% RH 下恒重的质量; W₀ 为膜干燥至恒重的质量。

(5)水蒸气透过率 (WVP)

将待测的膜样品密封于装有一定量去离子水的称量瓶口处,置于 84% RH (饱和氯化钾溶液)的恒湿器内,24 h 后称重,通过杯重的增加量确定水蒸气的透过量。

$$WVP = \Delta m \times L / (A \times t \times \Delta P) \quad (4)$$

$$WVTR = \Delta m / (A \times t) \quad (5)$$

式中:WVP 为水蒸气透过系数 (g · mm · m⁻² · h⁻¹ · kPa⁻¹); WVTR 为水蒸气透过速率 (g · h⁻¹ · m⁻²); Δm 为水蒸气迁移量 (g); A 为膜的面积 (m²); t 为测定时间 (h); L 为膜厚 (mm); ΔP 为膜两侧的水蒸气压差 (kPa); 纯水 20℃ 时的饱和的水蒸气压为 2.334 6 kPa; 饱和 KCl 溶液的水蒸气压为 2 kPa。

(6)表面接触角

室温下,采用接触角测定仪测超纯水在不同配比的共混膜的接触角。每组 3 个平行样,取均值。

(7)扫描电镜 (SEM)

截取 2 mm × 2 mm 的薄膜样品 2 片,分别以水平方向和垂直方向用双面胶固定在样品台上,将制备好的样品干燥 48 h 以上,保证充分干燥,以免电镜观察时出现放电现象,使图片不清晰。在真空状态下镀金,用 S-4800 扫描电镜观察膜表面和截面。实验条件:电子束的加速电压 1.0 kV,分别放大到 10.0 k 倍。

1.3 数据分析

实验数据进行 3 次平行,数据结果表示为“均值 ± 标准偏差”。利用 Origin 8.1 绘图;采用 SPAA 17.0 软件对结果进行方差分析,用最小显著差法 (LSD) 比较均值,并采用“字母标注法”进行标注显著性水平为 P < 0.1。

2 结果与分析

2.1 SEM 结果

复合膜的表面扫描电镜图如图 1 所示,图中的白点为发生团聚的球形蛋白所导致的复合膜表面凸起。由图 1 可知:当大豆分离蛋白含量低于 50% (质量分数)时,随着大豆分离蛋白含量的增加,复合膜中发生团聚的大豆蛋白数量减少,表现为图 1B 中的白点较图 1A 中明显减少,此时相容性较好。

这是因为随着大豆分离蛋白含量的增加,球形蛋白填充到了透明质酸分子间,使得分子链间的氢键等作用力增强,阻碍了球形蛋白的团聚;当大豆分离蛋白含量高于 50% (质量分数)后,随着大豆分离蛋

白含量的增加,复合膜中的球形蛋白团聚作用增强,形成较大分子团,对复合膜表面形貌影响较大,图 1C 中的白点较大。

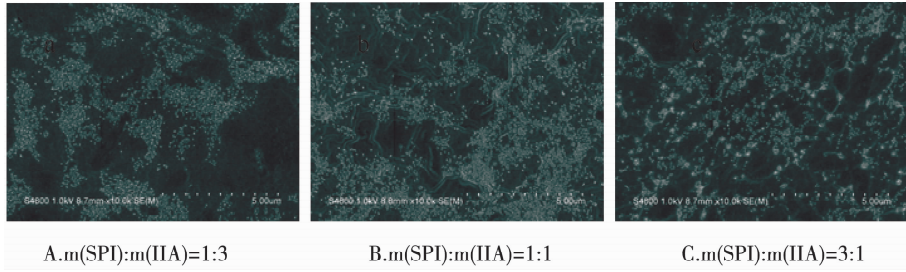


图 1 大豆分离蛋白/透明质酸/羧甲基纤维素钠复合膜的表面扫描电镜图

Fig. 1 The surface SEM of the SPI/HA/CMC membranes

复合膜的截面结构变化如图 2 所示,图中波浪状纹理为微相相分离相后各自的界面,从图 2 中可以看出,3 个复合膜样品均存在微相相分离,当大豆分离蛋白含量低于 50% (质量分数)时,随着大豆分离蛋白含量的增加,大豆分离蛋白与透明质酸之间

的分子作用力增强,两相的界面间距减小,表现为波浪状纹理较密,此时相容性较好;而大豆分离蛋白含量超过 50% (质量分数)后,随着大豆分离蛋白含量的增加,球形蛋白团聚作用增强,纹理又变得稀疏,相分离增强,相容性变差。

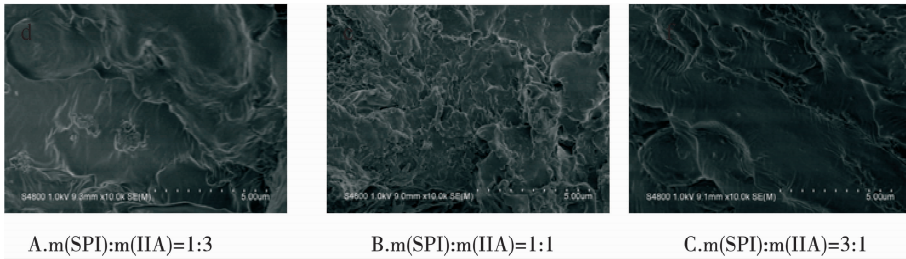


图 2 大豆分离蛋白/透明质酸/羧甲基纤维素钠复合膜的截面扫描电镜图

Fig. 2 The cross-section SEM of the SPI/HA/CMC membranes

2.2 力学性能

膜的力学性能包括拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EB%)。如图 3 所示,透明质酸/羧甲基纤维素钠复合膜的 TS 为 8.06 MPa,EB% 为 7.47%,未加入大豆分离蛋白时复合膜具有相对较低的拉伸强度及较高的弹性度。大豆分离蛋白/羧甲基纤维素钠复合膜的 TS 为 3.99 MPa,EB% 为 1.29%,实验所用的大豆分离蛋白溶解性较差,为悬浮液,因此当大豆蛋白含量较大时,团聚作用明显,所成复合膜的拉伸强度及断裂伸长率都较低。

图 3 所示,随着大豆分离蛋白含量的增加,膜的拉伸强度呈先上升后下降的变化趋势。大豆分离蛋白含量为 40% ~ 50% (质量分数)时,膜的拉伸强度最大,这是由于部分开链的球形蛋白填充到了透明质酸分子链间,使得分子链间的氢键等作用力增强,形成网状结构,此时两种分子的相容性较好(前面 SEM 已证明)。然而,当大豆分离蛋白含量超过 50% (质量分数)时,膜的拉伸强度急剧下降,是由于大豆分离蛋白的团聚作用增强,分子链难以舒展,分子间作用力,尤其是大豆分离蛋白和透明质酸之间的氢键作用降低。

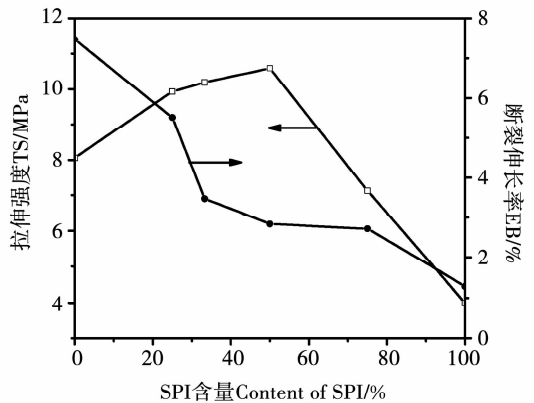


图 3 SPI 含量对 SPI/HA/CMC 复合膜拉伸强度、断裂伸长率的影响

Fig. 3 Effect of SPI fraction on tensile strength and elongation at break of SPI/HA/CMC membranes

膜的断裂伸长率与聚合物的结构有关。图 3 所示,膜的断裂伸长率都不高并且随着大豆蛋白含量的增加而减小,这是因为大豆蛋白和透明质酸之间存在着相互作用力,随着大豆蛋白含量的增加,相互作用力增强导致了大分子链流动性逐渐减小,形成的复合膜的刚性逐渐增大,同时随着大豆蛋白含

量的增加,当含量超过 50% (质量分数)时,大豆蛋白的团聚作用明显增强,导致复合膜的断裂伸长率不断下降。

2.3 水蒸气透过率

大豆分离蛋白含量对复合膜的水蒸气透过率影响如图 4 所示,当大豆蛋白含量较低时,水蒸气透过率较低,当大豆分离蛋白含量超过 50% 时,水蒸气透过率显著增加。原因是大豆分离蛋白加入到透明质酸中,由于大豆蛋白和透明质酸之间的相互作用,形成了较致密的网状结构,水分子不易渗透,水蒸气透过率较低。当大豆蛋白含量超过 50% (质量分数)时,分子间的团聚作用增强,增大了分子间的自由体积,水蒸气透过率会随之增加。

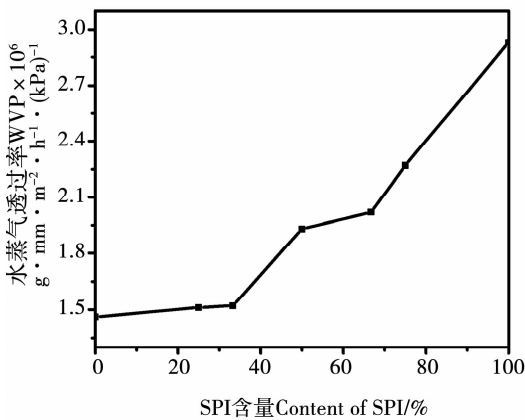


图 4 大豆分离蛋白含量对水蒸气透过率的影响

Fig. 4 Effect of SPI fraction on water vapor transmittance rate

2.4 吸湿率

从图 5 可看出,透明质酸 - 羧甲基纤维素钠复合膜的吸湿率高于大豆分离蛋白 - 羧甲基纤维素钠复合膜的吸湿率,表明透明质酸的亲水性大于大豆分离蛋白的亲水性。大豆分离蛋白的加入降低了复合膜的亲水性,随着大豆分离蛋白含量的增加团聚作用增强,亲水基团的数量减少,吸湿率降低。

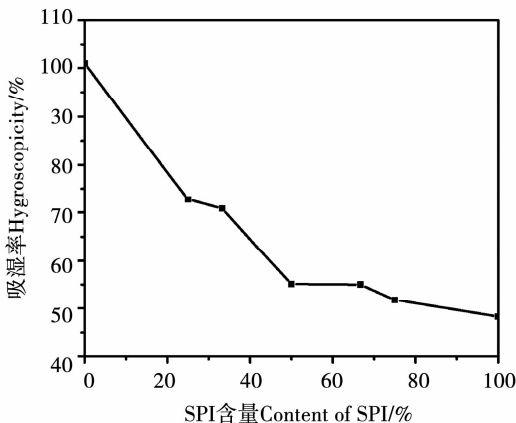


图 5 大豆分离蛋白含量对吸湿率的影响

Fig. 5 Effect of different SPI fraction on hygroscopicity

2.5 透光率

从图 6 和表 1 可以看出,透明质酸 - 羧甲基纤维素钠复合膜的透光率较高,而加入大豆分离蛋白的复合膜在可见光区 (400 ~ 700 nm) 透光率都很低,这是因为球形蛋白未能完全溶解,其加入对光线具有散射与反射作用,使得透光率显著降低,随着大豆分离蛋白含量的增加,在团聚作用下球形蛋白分子体积增大,复合膜表面粗糙,透光率下降。

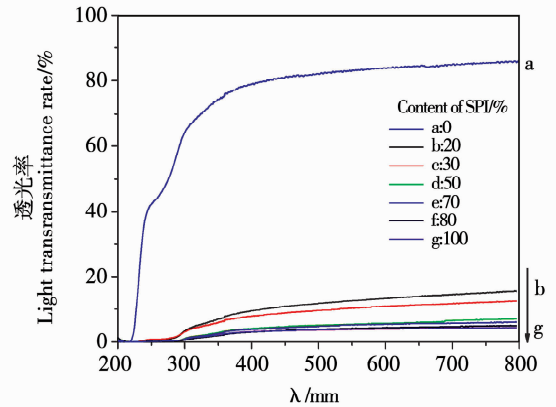


图 6 大豆分离蛋白含量对复合膜的透光率的影响

Fig. 6 Effect of SPI fraction on Light transmittance rate of the SPI/HA/CMC membranes

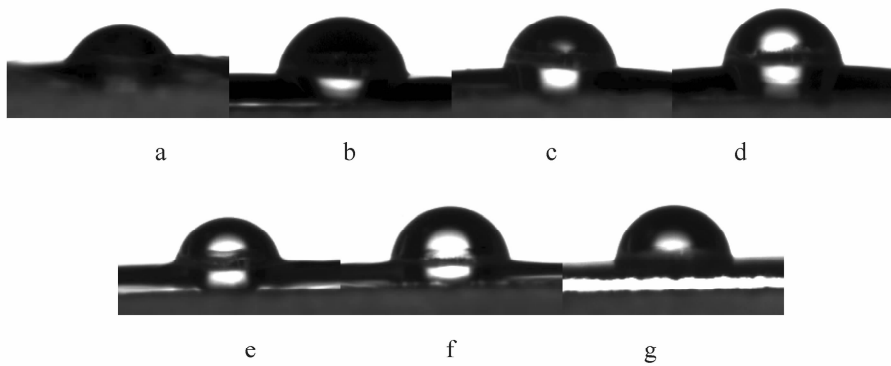
表 1 SPI/HA/CMC 复合膜的透光率

Table 1 Light transmittance rate of SPI/HA/CMC membranes ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

样品 Sample	透光率 Transmittance/%
HA	83.1
m(SPI): m(HA) = 1:3	12.7
m(SPI): m(HA) = 1:2	10.3
m(SPI): m(HA) = 1:1	5.4
m(SPI): m(HA) = 2:1	5.3
m(SPI): m(HA) = 3:1	4.2
SPI	3.9

2.6 接触角

高分子材料的亲水性可以通过材料与水的接触角来评价,一般疏水的材料具有较高的接触角,亲水的材料有较低的接触角。大豆分离蛋白、透明质酸、羧甲基纤维素钠均为亲水性高分子,分子链上含有大量的亲水基团,如大豆分离蛋白分子含有羧基和氨基,透明质酸分子含有羟基,羧甲基纤维素钠含有羧基。将超纯水滴在复合膜的表面,平衡一段时间后,水滴在表面的形态如图 7 所示,对应的接触角依次为 a:63.7°, b:69.4°, c:69.9°, d:83.6°, e:83.9°, f:86.8°, g:88.4°。



a; HA/CMC; b; m(SPI): m(HA) = 1:3; c; m(SPI): m(HA) = 1:2; d; m(SPI): m(HA) = 1:1; e; m(SPI): m(HA) = 2:1; f; m(SPI): m(HA) = 3:1; g; SPI/CMC.

图7 大豆分离蛋白/透明质酸/羧甲基纤维素钠复合膜的表面接触角

Fig. 7 Surface contact angle of the SPI/HA/CMC membranes

图8为不同配比时复合膜的接触角变化曲线。结合图7和8可以发现,不同配比的复合膜都具有较好的亲水性,随着大豆分离蛋白含量的增加,接触角呈上升趋势,说明大豆分离蛋白的加入提高了复合膜表面的疏水性。

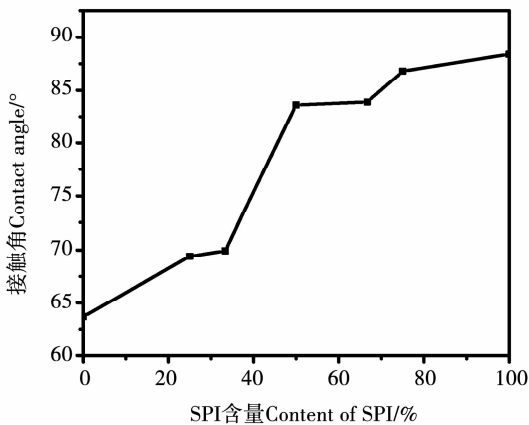


图8 大豆分离蛋白含量对 SPI/HA/CMC 复合膜表面接触角的影响

Fig. 8 Effect of SPI fraction on surface contact angle of the SPI/HA/CMC membranes

3 结论

以甘油为增塑剂,固定羧甲基纤维素钠含量,改变大豆分离蛋白和透明质酸的配比,通过溶液共混法制备了 SPI/HA/CMC 三元复合膜。当 SPI 含量在 40% ~ 50% 时,复合膜的力学强度最大, SPI 的引入能够提高复合膜表面的疏水性。该复合膜具备较好的力学性能、耐水性、阻隔性,且采用天然的高分子为基质,具有优异的生物相容性和生物可降解性,在食品包装材料领域有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 汪恽翔,张俐娜. 天然高分子材料研究进展[J]. 高分子通报, 2008(7):66-76. (Wang Y X, Zhang L N. Recent developments of materials in natural polymers[J]. Polymer Bulletin, 2008(7): 66-76.)
- [2] KEUM-IL Jang K I, Lee H G. Stability of Chitosan nanoparticles for L-ascorbic acid during heat treatment in aqueous solution [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56: 1936-1941.
- [3] Zhang C, Ding Y, Qi N P, et al. Novel chitosan-derived nanomaterials and their micelle-forming properties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54: 8409-8416.
- [4] 冯守爱,林宝凤,梁兴泉. 壳聚糖保鲜膜的研究进展[J]. 高分子通报, 2004(12):68-72. (Feng S A, Lin B F, Liang X Q. Research development of chitosan film in food preservation[J]. Polymer Bulletin, 2004(12):68-72.)
- [5] 廖萍,姜鹏,白绘宇,等. 大豆分离蛋白与明胶蛋白复合膜的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2009(2):291-294. (Liao P, Jiang P, Bai H Y, et al. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films[J]. Journal of Functional Materials, 2009(2):291-294.)
- [6] Monedero F M, Fabra M J, Talens P, et al. Effect of oleic acid-beeswax mixtures on mechanical, optical and water barrier properties of soy protein isolate based films[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91:509-515.
- [7] 白绘宇,徐晶,屈海军,等. 大豆蛋白光敏接枝物 SPI-g-P(VM-co-AMPS)的合成及溶液行为研究[J]. 大豆科学, 2011(6): 475-479. (Bai H Y, Xu J, Qu H J, et al. Synthesis and solution behavior of photo-sensitive graft copolymers based on soy protein isolate[J]. Soybean Science, 2011(6):475-479.)
- [8] Guerrero P, Retegi A, Gabilondo N, et al. Mechanical and thermal properties of soy protein film processed by casting and compression[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100:145-151.
- [9] Xu J, Bai H Y, Wang M, et al. Properties of hyaluronan/PVA-SbQ composite films processed by casting[J]. Polymers and Polymer Composites, 2013(1):55-60.