

明胶/壳聚糖复合膜的制备与表征

李海朝 杨帅帅*

(青海民族大学化学化工学院, 西宁 810007)

摘 要 采用流延法制备了明胶/壳聚糖复合膜,通过对复合膜结构及力学、热学、光学等性能进行表征,探究了壳聚糖对复合膜性能的影响。结果表明:明胶与壳聚糖共混相容性较好,复合膜均一透明。通过添加壳聚糖和甘油可以明显改善明胶/壳聚糖复合膜的抗拉强度、断裂伸长率、热稳定性及吸水性能;随壳聚糖含量的增加,透明度下降,壳聚糖添加量为 30%(质量分数)时,透明度为 79.4%(透光率小于 80%)。研究认为通过壳聚糖与甘油对明胶进行改性可以不同程度地改善明胶膜的力学性能、吸水性能,能够满足其在不同领域的应用。

关键词 明胶,壳聚糖,复合膜,制备,表征

Preparation and characterization of gelatin/chitosan composite film

Li Haichao Yang Shuaishuai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai University for Nationalities,
Xining 810007)

Abstract The gelatin/chitosan composite films were prepared by casting method. The effect of chitosan on the properties of films were studied by the characterization of the structure and mechanical, thermal and optical properties. The results showed that the compatibility was better between gelatin and chitosan, and the films were uniform and transparent. The tensile strength, elongation at break, thermal stability and water absorption of films were improved significantly by the addition of chitosan and glycerol. With the increase of chitosan content, its transparency decreased. The light transmittance was 79.4% (light transmittance less than 80%) when the mass content of chitosan was 30%. It was suggested that the modification of gelatin by chitosan and glycerol can improve the mechanical properties and water absorption properties of gelatin film to meet its application in different fields.

Key words gelatin, chitosan, composite film, preparation, characterization

壳聚糖(CS)是由甲壳素经脱乙酰化而来,即脱乙酰甲壳素,其结构为 1,4-2-氨基-2 脱氧- β -D 葡萄糖。由于其具有无毒、无害、易降解、良好的成膜性等特点而被广泛应用于各种功能性高分子材料,目前关于壳聚糖的研究主要有:壳聚糖作为吸附剂^[1]、壳聚糖作为结肠靶向载体^[2]、壳聚糖作为治疗慢性病的药物缓释载体^[3]、壳聚糖作为抗肿瘤药物载体^[4]、基因运载工具^[5]、壳聚糖负载贵金属作为催化剂^[6-7]、可食性包装材料^[8-9]、造纸业^[10]等。明胶是由胶原水解得到的天然生物大分子,没有固定的分子量,一般为几万到几十万不等。它与胶原有同源性,具有完整的三股螺旋结构,是天然胶原三股螺旋结构被破坏后形成的单链分子^[11],虽然氨基酸化学

组成相同,但是结构和性能有明显差异^[12]。低温下溶液中的明胶也可以自组装成具有双链或三链的聚集体,其中含有大量羟基($-\text{OH}$),同时含有氨基($-\text{NH}_2$)和羧基($-\text{COOH}$)。因为明胶具有易成膜、可生物降解、来源广泛、价格低廉及易于加工等优点,因而被人们广泛研究,但其自身存在缺陷,阻碍了它的应用,比如韧性差、极易断裂、易吸水、大约能吸收相当于自身质量 5—10 倍的水、熔点低、稳定性差等。因此,寻求改性方式对明胶膜的性能进行优化是目前的研究方向。本研究以壳聚糖为增强相、丙三醇为增塑剂,制备了明胶/壳聚糖复合膜,并对其结构及性能进行表征,考察改性后明胶/壳聚糖复合膜的力学性能、热稳定性及光

基金项目:青海省自然科学基金(2015-ZJ-909)

作者简介:李海朝(1973-),男,教授,博士,主要研究方向为林产化学加工工程、材料化学等领域。

联系人:杨帅帅(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为分析化学。

学等性能,以探究壳聚糖添加剂对明胶复合膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

明胶(分析纯),天津市光复精细化工研究所;丙三醇、壳聚糖、醋酸,均为分析纯,天津大茂化学试剂厂。

数字控温搅拌器(XH-50E型),北京祥鹤科技发展有限公司;测厚仪(MX-3型),美国 DAKOTA ULTRASONIC 公司;智能电子拉力试验机(XLW型)、热缩试验仪(RSY-R2型),济南兰光机电技术有限公司;紫外-可见分光光度计(752N型),上海仪电分析仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,JCM-6000 BENCHTOP SEM型),日本电子株式会社公司;差式扫描量热分析(DSC,IRPrestige21型),日本岛津公司。

1.2 不同增塑剂改性明胶膜的制备

称取一定量的明胶用去离子水将其配制成明胶膜液,然后称取一定量的壳聚糖用2%(wt,质量分数,下同)醋酸溶液进行溶解,同明胶膜液共混,混合完全后,加入一定量的甘油对复合膜进行改性,然后在60℃下水浴加热并进行搅拌直至反应完全为止,超声消泡30min,将混合液置于玻璃板流延,常温条件下干燥成膜,揭膜,备用。

1.3 测试

采用SEM观察明胶/壳聚糖复合膜的形貌;采用测厚仪对样品进行测量,在薄膜上取4个顶点及中心点5个不同的点进行测试,取平均值精确到0.001;按照《GB/T 13519 聚乙烯热收缩薄膜的热收缩试验》规范,利用热缩试验仪进行热缩性测试,试样尺寸 $\leq 140\text{mm} \times 140\text{mm}$,然后将试样放入仪器内进行加热,温度为120℃,时间为20s,取出冷却后用直尺测量,每组试样测试3次,得到热缩率数值,取平均值;利用DSC对增塑剂改性明胶膜进行测试,将样品剪成细小颗粒,称量5~10mg,设定温度范围为室温至150℃,升温速率为10℃/min,以 Al_2O_3 作空白对照。然后进行实验,记录结果,进行分析;按照《GB 13022 薄膜拉伸性能试验》,利用智能电子拉力试验机分别进行抗拉强度和断裂伸长率测试,试样宽度为30mm,有效长度为100mm,拉伸速度为200mm/min,每组试样测试3次,得到抗拉强度和断裂伸长率数值,取平均值;采用紫外分光光

度计测试膜的透光率,裁剪样品尺寸为10mm×50mm,将膜样品贴在比色皿外侧,在400~800nm下测试膜的透光率,以空气作为空白对照;将明胶膜进行裁剪,规格为20mm×20mm,置于干燥箱直至膜表面干燥无水分,用分析天平进行称量,然后将其放入蒸馏水中直至吸水完全,用滤纸吸去膜表面水分,称重,直至恒重(质量变化在1%以内)。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

纯明胶膜及明胶/壳聚糖复合膜的表观和断面SEM图见图1。由图可见,明胶/壳聚糖复合膜表面及断面较为均一,未出现团聚、孔洞、裂缝等现象,说明明胶与壳聚糖相容性较好。

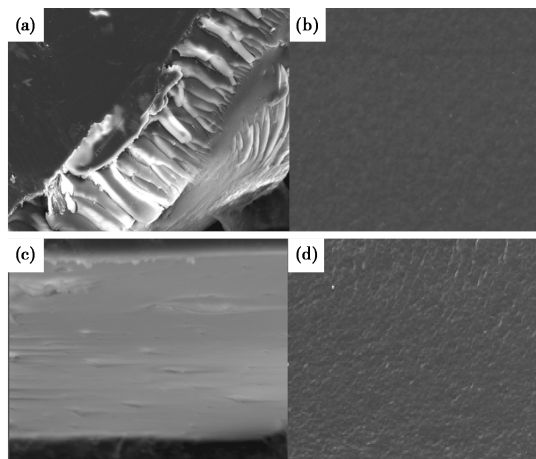


图1 纯明胶膜及明胶/壳聚糖复合膜的表观和断面SEM图

[(a)纯明胶膜表观;(b)明胶/壳聚糖复合膜表观;
(c)纯明胶膜断面;(d)明胶/壳聚糖复合膜断面]

2.2 明胶/壳聚糖复合膜性能分析

2.2.1 力学性能

抗拉强度是薄膜评价性能的重要指标之一,对于明胶而言,它的分子间作用力包括分子间和分子内作用力两种,肽链之间通过氢键形成网状结构,在形成膜的过程中,明胶分子失去一部分水分,仅仅依靠分子间的作用力形成明胶膜,这就导致了明胶膜的韧性不足。壳聚糖含量对明胶/壳聚糖复合膜力学性能的影响见图2。由图可知,随壳聚糖含量增加,明胶/壳聚糖复合膜的抗拉强度呈现出增加的趋势,当壳聚糖含量达到30.0%时,明胶/壳聚糖复合膜的抗拉强度出现最大值,为11.25MPa,这是因为明胶分子中的极性基团($-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}=\text{O}$)与壳聚糖分子中的极性基团($-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$)可形

成氢键结合^[13];壳聚糖分子中的正电荷与明胶分子中的负电荷可形成聚两性电解质^[14-15],从而使明胶与壳聚糖之间具有很强的分子间作用力。由于纯明胶韧性较差,无法测量,故未给出纯明胶的力学性能数据。与壳聚糖含量为 10% 相比,抗拉强度增加了 4.03 倍。相反明胶/壳聚糖复合膜断裂伸长率呈下降趋势,当壳聚糖含量达到 30% 时,断裂伸长率为 108.9%,说明壳聚糖可以明显的改善明胶/壳聚糖复合膜的力学性能。

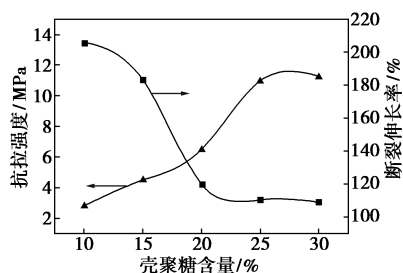


图 2 壳聚糖含量对明胶/壳聚糖复合膜力学性能的影响

2.2.2 热缩性

热缩是指材料受热时而发生收缩的现象,它是薄膜类材料性能优劣的重要指标之一,特别对于用于食品包装领域的塑料薄膜,热缩性显得尤为重要,因为它直接影响到食品的加工包装效果。壳聚糖含量对明胶/壳聚糖复合膜热缩率的影响见图 3。由图可知,随壳聚糖含量增加,明胶/壳聚糖复合膜热缩率呈现出先降低后增加的趋势,但整体变化不大。未加入纤维素时,明胶/壳聚糖复合膜的热缩率为 3.01%,当壳聚糖含量为 15% 时,热缩率最小为 2.01%,下降了 1.00%。总而言之,明胶基复合膜热缩性能保持较好,加入壳聚糖后对明胶/壳聚糖复合膜的热缩性能影响并不大,但相较于明胶/纤维复合膜下降程度更大。

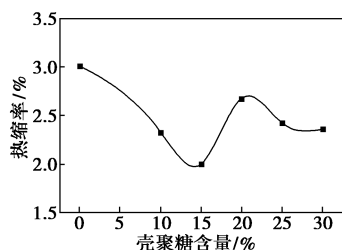


图 3 壳聚糖含量对明胶/壳聚糖复合膜热缩率的影响

2.2.3 DSC

壳聚糖含量对明胶/壳聚糖复合膜热稳定的影响见图 4。由图可知,当壳聚糖含量为 0、10%、15%、20%、25% 和 30% 时,明胶/壳聚糖复合膜的

熔点温度分别为 69.4℃、71.2℃、76.8℃、84.4℃、85.2℃ 及 85.7℃,这是因为壳聚糖分子中有大量的—OH、—NH₂,很容易与明胶分子中的—OH、—NH₂、—C=O 形成氢键结合^[16],使得明胶与壳聚糖之间存在较强的氢键作用。此外,甘油的加入可以填充明胶、壳聚糖大分子间的间隙,其中—OH 可以使明胶及壳聚糖分子中的极性基团形成氢键的能力更强。

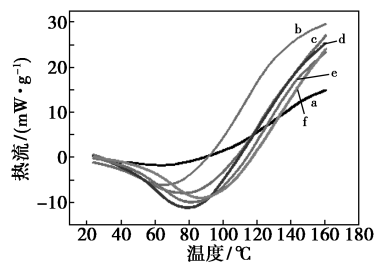


图 4 壳聚糖含量对明胶/壳聚糖复合膜热稳定的影响
(a:纯明胶膜;b:10%壳聚糖;c:15%;
d:20%壳聚糖;e:25%壳聚糖;f:30%壳聚糖)

2.2.4 透光率

透光率是指光透过透明体或者半透明体的光通量与其入射光通量的百分率,它直接影响到人们的视觉效果,特别是在食品包装领域更为明显,尤为重要。壳聚糖含量对明胶/壳聚糖复合膜透光率的影响见图 5。由图可知,在可见光区 400~800nm 范围内,明胶膜随波长的增大,透光率不断增大,其中在可见光的中心点 600nm 处,壳聚糖含量为 0、10%、15%、20%、25% 和 30% 时,明胶/壳聚糖复合膜的透光率分别为 86.5%、82.9%、81.9%、81.9%、81.3% 和 79.4%,总体上呈下降趋势,但大部分样品的透光率仍在 80% 以上,属于透明性材料。透光率的下降可能因为随着壳聚糖含量的增加,明胶与壳聚糖界面发生反射或者散射现象,但明胶/壳聚糖复合膜仍保持较高的透光率,侧面也反映出明胶与壳聚糖较好的相容性。

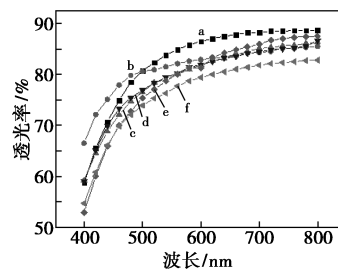


图 5 壳聚糖含量对明胶/壳聚糖复合膜透光率的影响
(a:纯明胶膜;b:10%壳聚糖;c:15%;
d:20%壳聚糖;e:25%壳聚糖;f:30%壳聚糖)

2.2.5 吸水率分析

壳聚糖含量对明胶/壳聚糖复合膜吸水率的影响见图6。本实验未给出纯明胶膜的吸水率变化情况,这是因为随着时间的推移,纯明胶在水中吸水溶胀,发生破损,无法测量。由图可知,随壳聚糖含量的增加,明胶/壳聚糖复合膜的吸水率呈下降的趋势,当壳聚糖含量为30%时,复合膜吸水率为251.1%,较壳聚糖含量为10%时,下降了146.9%,吸水性能大大改善,说明壳聚糖对明胶/壳聚糖复合膜的吸水率起到了明显的抑制作用。此外,从整个吸水溶胀过程可以发现,明胶/壳聚糖复合膜起始吸水率增长较快,快速达到平衡,大约在12h左右达到平衡,此后变化不明显。

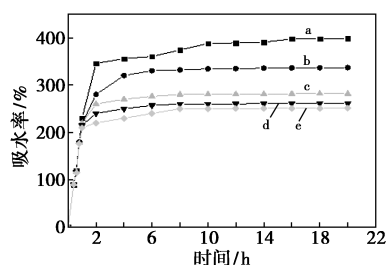


图6 壳聚糖含量对明胶/壳聚糖复合膜吸水率的影响

(a:10%壳聚糖;b:15%;c:20%壳聚糖;
d:25%壳聚糖;e:30%壳聚糖)

3 结论

明胶与壳聚糖共混后,同时加入甘油作为增塑剂,明胶/壳聚糖复合膜力学性能的断裂伸长率和抗拉强度得到明显改善;热学性能方面,熔点温度上升、热缩性保持稳定;壳聚糖添加量低于30%时,明胶/壳聚糖复合膜的透光率均高于80%,属于透明材料;添加壳聚糖改性明胶膜,明胶/壳聚糖复合膜的吸水性能得到较大改善。研究认为通过壳聚糖与甘油对明胶进行改性可以不同程度地改善明胶膜的力学、热学、光学和吸水等性能,能够满足其在不同领域的应用。

参考文献

[1] 孙昌梅,曲荣君,王春华.基于壳聚糖及其衍生物的金属离子吸附剂的研究进展[J].离子交换与吸附,2004,20(2):184-186.
[2] Chu K H. Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics[J].

Journal of Hazardous Materials, 2002, 90(1): 77-95.

- [3] Pan Y, Li Y J, Zhao H Y, et al. Bio adhesive polysaccharide in protein delivery system: chitosan nanoparticles improve the intestinal absorption of insulin in vivo[J]. Int J Pharm, 2002, 249(1-2): 139-147.
[4] Lorenzo-Lamosa M L, Remunan-Lopez C, Vila-Jato J L, et al. Design of microencapsulated chitosan microsphere for colonic drug release[J]. J Controlled Release, 1998, 52(1-2): 109-113.
[5] Sato T, Shirakawa N, Nishi H, et al. Formation of a DNA/polygalactosamine complex cocaine complex and its interaction with cells[J]. Chem Lett, 1996(9): 725-726.
[6] 陈水平,汪玉庭.壳聚糖多孔微球负载PdCl₂选择性催化氢化氯代硝基苯的研究[J].功能高分子学报,2003,16(1):621-626.
[7] 张俊,夏春谷.高分子负载型双金属催化剂催化苯乙烯及其衍生物的氢酯基化反应[J].分子催化,2000,14(5):341-344.
[8] El Ghaouth A, Arul J, Ponnampalalan R, et al. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries[J]. Journal of Food Science, 1991, 56(6): 1618-1620.
[9] El Ghaouth A, Arul J, Ponnampalalan R, et al. Use of chitosan coating to reduce water loss and maintain quality of cucumber and bell pepper fruits[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1991, 15(5): 359-368.
[10] Dutta P K, Dutta J, Tripathi V S. Chitin and chitosan: chemistry, properties and application[J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2004, 63(1): 20-31.
[11] 陈丽,李八方,赵雪,等.可食性狭鳕鱼皮明胶-褐藻胶复合膜的性质与结构表征[J].食品工业科技,2009,30(10):275-278.
[12] 李志强.生皮蛋白质化学基础[M].成都:四川大学出版社,1998,1-4.
[13] Chen Z, Mo X, He C, et al. Intermolecular interactions in electrospun collagen-chitosan complex nanofibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(3): 410-418.
[14] Yin Y J, Yao K D, Cheng G X, et al. Properties of polyelectrolyte complex films of chitosan and gelatin[J]. Polymer International, 1999, 489(6): 429-432.
[15] Taravel M N, Domard A. Collagen and its interaction with chitosan II. influence of the physicochemical characteristics of collagen[J]. Biomaterials, 1995, 16(11): 865-876.
[16] Chen Z, Mo X, He C, et al. Intermolecular interactions in electrospun collagen-chitosan complex nanofibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(3): 410-418.

收稿日期:2017-10-12