富马酸交联大豆分离蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的制备与表征

石潇涵,黄震

(天津市食品生物技术重点实验室 天津商业大学, 天津 300134)

摘要:采用溶剂蒸发法制膜工艺,用富马酸作为交联剂,在酸性介质中制备了一系列甘油增塑的大豆分离蛋白/聚乙烯醇复合包装薄膜,并对这些复合薄膜进行了 FTIR、拉伸性能、透光性、保湿性和耐水性等方面的测定。结果表明,交联后,复合薄膜具有很高的拉伸强度,甘油的加入使复合薄膜的伸长率得到显著提升;薄膜显示出良好的透明性,其透光率可高达 88.6%;交联剂的使用对薄膜的保湿性和耐水性影响不大,而甘油使薄膜的含水量和溶解率都有明显的增加。

关键词:大豆分离蛋白;甘油;富马酸;交联

中图分类号: TB487; TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2012)21-0006-05

Preparation and Characterization of Soy Protein Isolate/Polyvinyl Alcohol Composite Films Cross-linked with Fumaric Acid

SHI Xiao-han, HUANG Zhen

(Tianjin Key Laboratory of Food and Biotechnology, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China) Abstract: A series of composite packaging films of soy protein isolate and polyvinyl alcohol plasticized by glycerol were prepared in acidic medium by using the solvent evaporation method with fumaric acid as a cross-linking agent. The composite films obtained were tested in terms of FTIR, tensile property, light transmittance, moisture content, and water resistance. Results showed that the composite films exhibit high tensile strength after cross-linked along with promoted elongation if added with glycerol; the films has much good transparency with light transmission rate of up to 88. 6%; the addition of fumaric acid has less effect on the film moisture retention and water resistance while the introduction of glycerol can significantly increase the film water content and total soluble matter contents.

Key words: soy protein isolate; glycerol; fumaric acid; cross-linking

天然高分子材料,由于其价格低廉、可生物降解 性以及丰富的来源已经引起了广泛的关注^[1]。其中, 大豆分离蛋白(SPI)因其良好的生物降解性能和对 氧、油的高阻隔性能已经在可食性薄膜领域里得到很 好的发展^[2]。然而其自身的脆性和较高的水分敏感 性使得它的应用受到很大的限制^[3]。有报道不加入 其他添加物的 SPI 薄膜不可能具备良好的机械性 能^[4]。因此,必须使用化学交联、改变干燥条件、过氧 化物酶处理或紫外线照射等方法来对 SPI 改性,才能 获得良好的机械性能。其中交联所常用的化合物有 戊二醛、甲醛^[5]、乙二醛以及环氧树脂^[6]。这些物质 的化学毒性限制了其在食品包装上的应用,所以本文选择无毒的反式顺丁烯二酸(即富马酸)作为 SPI 的 交联剂。

最近,有人尝试不用碱性条件而代之以酸性媒介,成功地制备了 SPI 薄膜^[7-8]。在酸性条件下,SPI 大分子中的疏水基团会扩散至蛋白溶液的气液界 面^[8],因此酸处理的 SPI 较碱处理的具有较小的表 面张力而有助于薄膜的制备^[7]。基于此,本文利用 酸性介质来制备 SPI/PVA 复合包装膜,以甘油为增 塑剂,考察富马酸和甘油对复合薄膜各种物理性能 的影响。

收稿日期: 2012-08-02

作者简介:石潇涵(1989-),男,湖北人,天津商业大学硕士生,主攻食品加工与贮藏。

通讯作者:黄震(1967-),男,安徽人,博士,天津商业大学教授,主要研究方向为可降解高分子材料和超临界流体萃取技术。

6

1 实验

1.1 材料

1.2 SPI/PVA 复合薄膜的制备

利用溶剂蒸发法制备复合薄膜,薄膜的配方见表 1。其制备过程如下:称取3gSPI粉末和一定量的甘

表1 SPI/PVA 复合薄膜的样品组成

Tab. 1 Compositions of SPI/PVA film samples

出口力步		组成成分		
件吅石协	SPI/g	PVA/g	甘油/g	FA/mg
F-0-0	3.0	2.0	0.0	0
F-5-0	3.0	2.0	0.5	0
F-10-0	3.0	2.0	1.0	0
F-15-0	3.0	2.0	1.5	0
F-20-0	3.0	2.0	2.0	0
F-0-100	3.0	2.0	0.0	100
F-5-100	3.0	2.0	0.5	100
F-10-100	3.0	2.0	1.0	100
F-15-100	3.0	2.0	1.5	100
F-20-100	3.0	2.0	2.0	100
F-0-20	3.0	2.0	0.0	20
F-0-40	3.0	2.0	0.0	40
F-0-60	3.0	2.0	0.0	60
F-0-80	3.0	2.0	0.0	80
F-0-120	3.0	2.0	0.0	120
F-0-140	3.0	2.0	0.0	140
F-0-200	3.0	2.0	0.0	200
F-0-300	3.0	2.0	0.0	300
F-0-500	3.0	2.0	0.0	500

油,加入到一定体积的 0.1 mol/L HCl 溶液中,在 90 ℃恒温水浴锅中搅拌 1 h 至溶解,制备 60 g 溶液。另 取 2 g PVA 加入到 18 mL 0.1 mol/L HCl 溶液中,在 90 ℃下搅拌 1 h 至溶解。混合上述 2 种溶液后,加入 交联剂富马酸,在 90 ℃下混合均匀,然后冷却至室 温、靜置,待消泡后倒在玻璃板上,室温环境下自然干 燥。同样制备纯 SPI,PVA 薄膜。将所有薄膜置于温度 (25 ± 2) ℃、相对湿度 (50 ± 2) %环境室中,48 h 之后进 行性能测定。为简便计,所有薄膜记为 F-x-y,其中x代 表甘油的量,y 代表富马酸的量;如 F-10-100 则表示该 薄膜中分别加入了 1 g 甘油和 100 mg 富马酸。

1.3 傅里叶红外 (FTIR) 分析

利用 BRUKER ALPHA-H 傅里叶变换红外光谱 仪(德国布鲁克公司)和 OPUS 软件分析,波长范围选 择为 400~4000 cm⁻¹,分辨率为 0.1 cm⁻¹。

1.4 拉伸力学性能

利用万能拉力试验机(智能电子拉力试验机 XLW,济南兰光机电技术发展中心)依据 ASTM D882—03 测定薄膜的抗张强度(σ)及伸长率(ξ),拉 伸速度为2.5 cm/min,每种薄膜测5个样品(25 cm× 80 cm);薄膜的厚度利用厚度仪(高精度电动厚度仪 J-HDY25,四川长江造纸仪器有限责任公司)测量,精 确至1 μm。

1.5 透光率

利用透光仪(WGT-S,上海物理光学仪器厂)根据 ASTM D1003-07 测定薄膜的透光率,每种薄膜测5 个样品(50 cm×50 cm)。

1.6 水分含量(MC)

利用水分含量仪(MB25 OHAUS^{*} Co., USA)测 定。将薄膜样品(3.0 cm×3.0 cm)放置于铝箔中测 定烘干测定。每种薄膜测量 3 次取平均值。

1.7 溶解率(TSM)

TSM 是指干燥的薄膜浸没于去离子水中一定时间后溶解量所占的百分比,其测定方法见文献[9-10]。已知质量的薄膜样品(m_i)(3.0 cm×3.0 cm)放置于盛有100 mL 去离子水的烧杯中,并全部浸没。用保鲜膜封口后烧杯放在37 ℃的恒温箱中12 h。最后将未溶解的薄膜在105 ℃的烘箱中放置24 h,称量(m_f)。根据公式(1),利用水分含量 MC 值计算得到TSM。每种薄膜测量3 次取平均值。

$$TSM = \frac{m_i \times MC - m_f}{m_i \times MC} \times 100\%$$
(1)

2 结果与分析

2.1 FTIR

6 种薄膜的红外光谱结果见图 1。其中,3400~ 3300 cm⁻¹处的峰是 PVA 与 SPI 自身所带的—OH 以 及 SPI 的—NH 基团所响应的结果。由图 1 可见, SPI 在此处的峰较 PVA 的平缓,而且 SPI 的峰值较 PVA 右移,可能是因为 SPI 的—NH 基团存在导致的。当 SPI 与 PVA 混合后,二者之间会产生大量的氢键,对 C—O 和 C = O 基团都有影响,使得 1640 cm⁻¹附近的

7





峰有所变宽。SPI 在 1400 cm⁻¹处的峰是由酰胺的伸 缩振动引起,但是在 PVA,FA 加入后,复合薄膜在 1400 cm⁻¹处没有再出现吸收峰,应该是酰胺上的氨与 PVA,FA 的—OH 发生反应的缘故。

2.2 拉伸性能

未加交联剂薄膜的拉伸结果见表 2。很显然,未 表 2 F-x-0 复合薄膜的抗张强度、伸长率及透光率

Tab. 2 Tensile strength, elongation, and

light transmittance of F-x-0 composite films

样品名称	抗张强度/MPa	伸长率/%	透光率/%
F-0-0	11.77±0.45	5±1	84.5±0.7
F-5-0	12.97±1.34	130 ± 30	84.6±0.6
F-10-0	6.39±0.17	166±16	87.7±1.5
F-15-0	5.93±0.23	184±4	88.6±1.4
F-20-0	5.06 ± 0.51	210±34	85.2±1.4

加甘油的 SPI/PVA 复合薄膜是非常脆的,伸长率仅为5%。随着甘油量的增加复合薄膜的伸长率有明显的增加,表明甘油起到有效的增塑作用。然而甘油量的增加大大降低了薄膜的抗张强度;由表2可知, F-5-0 的抗张强度最大。其原因可能是在加入少量甘油后,甘油分子对大分子的空间结构进行增塑,使原本缠绕的 PVA,SPI 分子分开少许部分,甘油进入后在大分子之间形成氢键,类似物理交联作用,进而使抗张强度有小幅度的提升。但是随着甘油含量的增加,使得 PVA,SPI 分子间的距离进一步增大、降低分子间作用力、大分子链柔顺,因而表现出薄膜抗张强度逐渐减小,伸长率逐渐增加。

未加甘油的复合薄膜的拉伸结果见表 3。由表 3 可以看出,随着 FA 含量的增加, SPI/PVA 薄膜的抗

表 3 F-0-y 复合薄膜的抗张强度、伸长率及透光率 Tab. 3 Tensile strength, elongation, and light transmittance of F-0-y composite films

样品名称	抗张强度/MPa	伸长率/%	透光率/%
F-0-0	11.77±0.46	5±1	84.5±0.7
F-0-20	8.89±0.37	5±1	84.7±0.8
F-0-40	9.33±0.34	5±1	84.8±1.1
F-0-60	12.63±0.22	5±1	82.0±1.5
F-0-80	12.95±0.92	5±1	82.0±0.4
F-0-100	16.34±0.33	5±1	81.8±2.0
F-0-120	16.80±0.49	5±1	81.8±0.7
F-0-140	17.77±0.13	5±1	81.7±0.3
F-0-200	16.77±0.36	5±1	78.4±2.2
F-0-300	16.22±0.12	5±1	78.5±0.3
F-0-500	16.31±0.17	5±1	69.2±2.0

张强度先减小后增加,直到 FA 添加量为 100 mg 以上时,薄膜的抗张强度不再显著增加。当 FA 添加量较小时,FA 作为小分子,可能是起增塑作用,而其交联作用没有占主导地位,因而对 SPL/PVA 复合薄膜强度构成一定的损失。但随着 FA 含量的逐渐增加,FA 的交联作用占据主导地位,薄膜的抗张强度也逐渐增加。当 FA 添加量超过 140 mg 时,薄膜的抗张强度高达 17.77 MPa。值得注意的是这些复合薄膜没有添加甘油,因而这些薄膜都比较脆。

同时加入甘油和交联剂的 SPL/PVA 复合薄膜的 拉伸结果见表 4。可以看出,随着甘油含量的增加,

表 4 F-x-100 复合薄膜的抗张强度、伸长率及透光率

Tab. 4 Tensile strength, elongation, and light transmittance of F-x-100 composite films

样品名称	抗张强度/MPa	伸长率/%	透光率/%
F-0-100	16.34±0.32	5±1	81.8±2.0
F-5-100	10.28±2.37	125±6	85.2±0.7
F-10-100	7.69 ± 0.42	149±11	80.6±1.3
F-15-100	5.22±0.69	175±14	84.5±2.3
F-20-100	4.07 ± 0.05	247±20	86.6±1.3

F-*x*-100 薄膜的抗张强度减小,伸长率增加。比较表 2 和表 4,发现 F-*x*-100 与 F-*x*-0 薄膜的伸长率相差不大。

2.3 透光率

SPL/PVA 复合薄膜的透光性能测定结果见表2,3 和4。表2和4显示,甘油对复合薄膜的透光率影响 很小;随着甘油量的增加,薄膜的透光率缓慢增大。 从表3可知,随着 FA 量的增大,薄膜的透光率下降。 一般地,交联程度的增大,使薄膜内部分子结构成网状,阻碍了光的透过,因此薄膜透光率随着交联剂的增加而小幅降低。几种 SPL/PVA 复合薄膜的照片见图2。由图2可见,这些薄膜呈淡黄色。有文献报道





碱处理后的 SPI 薄膜呈微黄色,而酸处理后的 SPI 薄膜是深黄色的^[11],这可能是 PVA 对薄膜的颜色造成 了一定影响。尽管所用甘油和富马酸量的不同对薄 膜的透光率有所影响,如 F-0-500 的透光率较 F-0-20 下降了 15%,但是所有薄膜都是半透明的,适合于包 装展示之用。

2.4 水分含量

SPI/PVA 复合薄膜具有较强的保湿性,可较好避免过于干燥而发脆,通常用水分含量来表征。未加交联剂薄膜水分含量的测定结果见表5。

表 5 F-x-0 复合薄膜的水分含量和溶解率

Tab. 5 Moisture content and total soluble matter content of F-*x*-0 composite films

样品名称	水分含量/%	溶解率/%
F-0-0	8.7±0.1	17.4±0.1
F-5-0	10.9 ± 0.2	19.5 ± 0.9
F-10-0	15.0±0.2	30.8±0.6
F-15-0	19.7±0.4	30.3±0.1
F-20-0	20.8±0.3	31.1±0.4

从表 5 可以看出, F-x-0 薄膜随着甘油含量的增加, 薄膜的水分含量随之增加。甘油自身与水可以以 任意比例互溶, 因而具有很强的吸水性。用甘油进行 增塑改性, 使 SPI 和 PVA 分子的亲水基团暴露, 薄膜 水分含量进而得以增加, 因此随着甘油的不断增加, 薄膜的水分含量也不断增加。这些结果和前文所提 到的薄膜伸长率随着甘油含量增加而增加的结果是 一致的。

F-0-y 复合薄膜水分含量的测定结果见表 6。显

C	ontent	of F-0- <i>v</i> composite films
Tab.6 Mo	isture	content and total soluble matter
表 6	F-0- <i>y</i>	复合薄膜的水分含量与溶解率

样品名称	水分含量/%	溶解率/%
F-0-0	8.7±0.1	17.4 ± 0.1
F-0-20	8.5 ± 0.2	18.2±0.6
F-0-40	8.2±0.4	18.2 ± 0.4
F-0-60	8.6±0.2	18.7±0.3
F-0-80	8.7±0.3	19.1±0.8
F-0-100	8.8±0.2	19.9±1.1
F-0-120	9.8±0.3	18.3±0.4
F-0-140	9.9±0.9	19.4±0.6
F-0-200	9.2±0.4	20.9 ± 0.4
F-0-300	9.2±0.8	21.6±0.1
F-0-500	9.0±0.1	24.6±0.1

然,这些薄膜之间的水分含量没有显著的差别,表明 交联剂 FA 的用量对薄膜的亲水性没有造成太大的影响。虽然 FA 中的 COOH 与 SPI 大分子的 NH 与 PVA 的 OH 发生反应,消耗了 NH 与—OH 亲水基团,但是 相应地也引入了—COO—和—CONH—亲水基团,所 以 FA 只是略微增加了 SPI/PVA 复合薄膜的亲水性。 F-x-100 薄膜的水分含量见表 7。

表7 F-x-100 复合薄膜的水分含量与溶解率

Tab. 7 Moisture content and total soluble matter content of F-x-100 composite films

样品名称水分含量/%溶解率/%F-0-1008.8±0.219.2±0.7F-5-10012.1±0.223.4±0.3F-10-10014.7±0.428.6±0.2F-15-10019.8±0.330.4±0.7F-20-10021.8±2.231.3±0.8			
F-0-100 8.8 ± 0.2 19.2 ± 0.7 F-5-100 12.1 ± 0.2 23.4 ± 0.3 F-10-100 14.7 ± 0.4 28.6 ± 0.2 F-15-100 19.8 ± 0.3 30.4 ± 0.7 F-20-100 21.8 ± 2.2 31.3 ± 0.8	样品名称	水分含量/%	溶解率/%
F-5-10012.1±0.223.4±0.3F-10-10014.7±0.428.6±0.2F-15-10019.8±0.330.4±0.7F-20-10021.8±2.231.3±0.8	F-0-100	8.8±0.2	19.2±0.7
F-10-10014.7±0.428.6±0.2F-15-10019.8±0.330.4±0.7F-20-10021.8±2.231.3±0.8	F-5-100	12.1±0.2	23.4±0.3
F-15-10019.8±0.330.4±0.7F-20-10021.8±2.231.3±0.8	F-10-100	14.7 ± 0.4	28.6±0.2
F-20-100 21.8±2.2 31.3±0.8	F-15-100	19.8±0.3	30.4 ± 0.7
	F-20-100	21.8±2.2	31.3±0.8

从表 7 可见其水分含量的变化趋势与 F-x-0 薄膜 类似,并且当甘油含量相同时, F-x-0 薄膜与 F-x-100 薄膜的水分含量非常接近;这也进一步表明 FA 对薄 膜的水分含量影响不明显。

2.5 溶解率

SPL/PVA 复合薄膜的耐水性测定结果见表 5-7。 由表 5 可见, F-x-0 薄膜的溶解率随甘油用量的增加, 先急剧增加后趋于平缓。甘油的增塑作用使复合薄 膜内部结构变得松散,加上甘油本身溶于水,故而 Fx-0 薄膜的溶解率随甘油用量急剧增加。当甘油用量 增加到 1 g 以上时,薄膜溶解率的增加变得缓慢。这 也表明甘油增塑剂不能无限制地加入,当达到一定程度,加入的甘油就不能完全起作用。由表6可见,F-0y 薄膜的溶解率,随着 FA 用量的增加有一定幅度的 增加,这可能与复合薄膜亲水性随 FA 用量逐渐增强 有一定的关系。

比较表 5 和 7 可知, F-x-100 和 F-x-0 薄膜的溶解 率都随着甘油量增加而增大。当甘油量 <0.5 g 时, F-x-100 明显要大于 F-x-0 薄膜的溶解率;说明加入 FA 后,其交联作用甚微,反而起一定程度的增塑作 用,使薄膜溶解率有所增加。当甘油量>0.5 g 时,这 两种薄膜的溶解率基本相同,说明甘油量的增加会使 得大分子的间距明显增加,甘油对薄膜的增塑作用占 主导地位。

3 结论

复合薄膜经富马酸交联后具有很高的拉伸强度, 可达17.77 MPa;甘油的加入可提高复合薄膜的伸长 率至250%;复合薄膜呈淡黄色,具有良好的透光性; 交联剂 FA 仅使复合薄膜的水分含量和溶解率略微增 大;甘油的加入有助于复合薄膜保湿,但也使得其耐 水性变差。

参考文献:

[1] 刘辛辛,王家俊,刘海龙,等. 壳聚糖/大豆分离蛋白复合
包装膜的制备与表征[J]. 包装工程,2012,33(3):46 50.

LIU Xin-xin, WANG Jia-jun, LIU Hai-long, et al. Preparation and Characterization of Chitosan/soy Protein Isolate Packaging Composite Film [J]. Packaging Engineering, 2012,33(3):46-50.

[2] 郭新华,辛彦,王雷,等.大豆蛋白添加量与成膜环境对大豆分离蛋白膜的影响[J].包装工程,2011,32(9):5-8.

GUO Xin-hua, XIN Yan, WANG Lei, et al. Effect of Soy

Protein Isolate Dosage and Environment on Performance of Soy Protein Isolate Film[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(9):5-8.

- [3] GONTARD N, GUILBERT S, CUQ J L. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film[J]. Journal of Food Science, 1993, 58(1):206-211.
- [4] RHIM J W, LEE J H, NG P K W. Mechanical and Barrier Properties of Biodegradable Soy Protein Isolate-based Films Coated with Polylactic Acid [J]. LWT-Food Science and Technology, 2007, 40(2):232–238.
- [5] MARQUIÉ C. Chemical Reactions in Cottonseed Protein Crosslinking by Formaldehyde, Glutaraldehyde, and Glyoxal for the Formation of Protein Films with Enhanced Mechanical Properties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001,49(10):4676-4681.
- [6] PATIL R D, MARK J E, APOSTOLOV A, et al. Crystallization of Water in Some Crosslinked Gelatins [J]. European Polymer Journal, 2000, 36(5):1055-1061.
- [7] VENTUREIRA J L, MARTÍNEZ E N, AÑÓN M C. Effect of Acid Treatment on Structural and Foaming Properties of Soy Amaranth Protein Mixtures [J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(2):272-279.
- [8] RUÍZ-HENESTROSA V P, SÁNCHEZ C C, PEDROCHE J J, et al. Improving the Functional Properties of Soy Glycinin by Enzymatic Treatment. Adsorption and Foaming Characteristics[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(2):377-386.
- [9] RHIM J W, GENNADIOS A, WELLER C L, et al. Soy Protein Isolate-dialdehyde Starch Films [J]. Industrial Crops and Products, 1998, 8(3):195-203.
- [10] GONZÁLEZ A, STRUMIA M C, ALVAREZ IGARZABAL C I. Cross-linked Soy Protein as Material for Biodegradable Films: Synthesis, Characterization and Biodegradation [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 106(4):331-338.
- [11] GUERRERO P, DE LA CABA K. Thermal and Mechanical Properties of Soy Protein Films Processed at Different pH by Compression [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100 (2):261-269.

10