

单糖对玉米淀粉基复合膜性能的影响

赵郁聪¹, 靳刘萍¹, 陈满儒¹, 倪妍¹, 李鸣², 丁勇¹

(1. 陕西科技大学, 西安 710021; 2. 西安斯莱克智能系统有限公司, 西安 710003)

摘要: **目的** 研究 D-果糖和葡萄糖作为增塑剂对玉米淀粉-壳聚糖复合膜性能的影响。**方法** 糊化后的玉米淀粉溶液与壳聚糖溶液混合, 分别添加 5%, 20%, 35%, 50%, 65% (质量分数) 的 D-果糖及葡萄糖, 均质后流延成膜; 测定膜的力学性能, 并通过扫描电镜、接触角、傅里叶红外扫描和 X-衍射对复合膜相关特性进行表征。**结果** 成膜物质之间相容性好, 增塑剂用量由 5% 增加至 65%, 膜的厚度增加, 经 D-果糖和葡萄糖增塑的复合膜抗拉强度分别由 73.99, 70.88 MPa 减至 18.08, 40.53 MPa。经 D-果糖增塑的复合膜断裂伸长率呈递增趋势, 在添加量为 65% 时达到 19.03%, 经葡萄糖增塑的复合膜呈现递减趋势。**结论** 同一含量下, 2 种复合膜的厚度相近, 抗拉强度相差不大, 但经 D-果糖增塑的复合膜断裂伸长率高, 亲水性较好, 更适合作为增塑剂应用在复合膜的制备中。

关键词: D-果糖; 葡萄糖; 增塑剂; 复合膜; 力学性能

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)03-0150-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.03.023

Effect of Monosaccharide Plasticizer on Mechanical Properties of Corn Starch-based Composite Film

ZHAO Yu-cong¹, JIN Liu-ping¹, CHEN Man-ru¹, NI Yan¹, LI Ming², DING Yong¹

(1. Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. Xi'an SLAC Intelligent System Co., Ltd., Xi'an 710003, China)

ABSTRACT: The paper aims to investigate the effects of D-fructose and glucose as plasticizers upon properties of corn starch-chitosan composite films. The gelatinized corn starch solution was blended with the chitosan solution, 5%, 20%, 35%, 50% and 65% (mass fraction) of D-fructose or glucose were added, respectively; and then they were homogenized and cast into a film. The mechanical properties of the film were measured, and morphology properties, contact angle, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD) were used for characterization. The film-forming materials had good compatibility, the concentration of plasticizer was increased from 5% to 65% while the thickness of the film was increased, but the tensile strength of D-fructose and glucose plasticized films was decreased from 73.99, 70.88 MPa to 18.08, 40.53 MPa, respectively. The elongation at break of D-fructose plasticized film revealed an increasing trend, up to 19.03% at addition of 65%; while the glucose plasticized film displayed a decreasing trend. The thickness and tensile strength of the two plasticized films are similar at the same concentration, but the D-fructose plasticized film has high elongation at break and good hydrophilicity. It is more suitable to be used as a plasticizer in the preparation of composite films.

KEY WORDS: D-fructose; glucose; plasticizer; composite films; mechanical property

收稿日期: 2019-10-15

基金项目: 陕西省咸阳市科技计划 (2017k02-24)

作者简介: 靳刘萍 (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。

淀粉是自然界中广泛存在的一种资源,具有很好的生物相容性,不仅价格低廉,还可生物降解。由淀粉作为主要成膜物质制备复合膜已成为研究热点,复合膜的性能受多种因素的影响。增塑剂是减少聚合物内聚力的一种物质,通过减少分子间的相互作用,降低淀粉链之间的内聚力,增加淀粉聚合物之间的自由体积来降低复合膜的抗张强度,从而减小膜的结晶度,使膜具有更好的力学性能和加工性^[1-3],在淀粉基复合膜的制备中尤为重要。淀粉基复合膜中常用的增塑剂有多元醇(乙二醇、丙三醇、山梨醇等)和单糖(甘露糖、半乳糖、葡萄糖、果糖等)^[4-10]。现有研究虽涉及到果糖与葡萄糖,但均未做深入研究。文中研究不同含量的 D-果糖和葡萄糖作为增塑剂对玉米淀粉-壳聚糖复合膜性能的影响,对淀粉基可食膜的制备具有一定的指导意义。葡萄糖和 D-果糖的结构式见图 1。

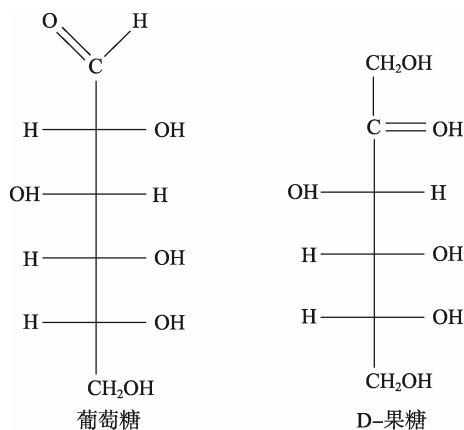


图 1 葡萄糖和 D-果糖结构式

Fig.1 Structural formula of glucose and D-fructose

1 实验

1.1 材料

主要材料:玉米淀粉购于西安滋品源食品有限公司;壳聚糖,进口分装,脱乙酰度为 85%~95%;D-果糖、葡萄糖、乙酸,购于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。

1.2 仪器设备

主要仪器设备:EMS-18A 四头恒温搅拌器,天津市欧诺仪器仪表有限公司;HHW21-600 型电热恒温水箱,天津市泰斯特仪器有限公司;DHG-91438-III 型电热恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司;CH-1-S 型千分手持式薄膜测厚仪,上海六菱仪器厂;PT-1176 PC 型伺服拉力试验机,宝大国际仪器有限公司;DAT1100 动态吸收接触角,美国意达 HT 公司;Phenom Pro 扫描电镜,复纳科学仪器(上海)有限公司;SBC-12 型离子溅射仪,上海民仪电子有限公司;VERTEX-70 型红外光谱仪,德国布鲁克公

司;D8 Advance X-射线衍射仪,德国布鲁克公司。

1.3 方法

1.3.1 玉米淀粉基复合膜的制备

壳聚糖溶解在体积分数为 1%的乙酸中,制备质量浓度为 20 g/L 的壳聚糖溶液,将质量浓度为 30 g/L 的玉米淀粉溶液在 85 °C 中糊化 30 min,升温至 100 °C 水浴 10 min,期间持续搅拌 1000 r/min。壳聚糖溶液与淀粉溶液以体积比 4 : 6 混合,分别添加 5%,20%,35%,50%,65% ($m_{\text{单糖}}/m_{\text{淀粉+壳聚糖}}$) 的 D-果糖和葡萄糖,搅拌 20 min,将成膜液 80 mL 倒入 20 cm×20 cm 的亚克力成膜器流延成膜,室温条件下静置 12 h 后,50 °C 热风干燥 8 h,冷却后揭膜备用。

1.3.2 膜厚度测定

根据 GB/T 6672—2001^[11],每组样品取 3 个,每个样上随机取 5 个点,测量结果取平均值。

1.3.3 力学性能

根据 GB/T 1040.1—2006^[12],GB/T 1040.3—2006^[13]的要求,将试样切成 150 mm×15 mm 的长条,置于温度为 25 °C、相对湿度为 50%的环境下平衡 12 h,试验速度为 200 mm/min,标点长度为 100 mm。

1.3.4 扫描电镜 (SEM)

对膜表面和截面镀金,加速电压为 5 kV,平面、截面放大倍数均为 3000,观察膜的表面和截面结构。

1.3.5 傅里叶红外光谱扫描 (FTIR)

待测样品在 50 °C 环境下干燥 2 h 后,置于 70 °C 环境下至质量恒定,将固体膜直接放在配套测量台上进行测量。红外扫描范围为 4000~400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描 16 次。

1.3.6 X-射线衍射 (XRD)

待测样品在 50 °C 环境下干燥 2 h 后,置于 70 °C 环境下至质量恒定。试验条件:40 kV,40 mA,衍射角范围为 $5^\circ < 2\theta < 30^\circ$,步长 0.020° ,探测器每一步的时间为 0.2 s。

1.3.7 接触角

通过接触角测量仪,测定样品表面的动态接触角。要求样品尺寸为 200 mm×15 mm,且样品表面平整无破损。

1.3.8 数据处理

试验采用 Origin 软件处理数据。

2 结果与分析

2.1 力学性能

抗拉强度、断裂伸长率是力学性能的重要指标,淀粉基复合膜的力学性能见表 1。

表 1 淀粉基复合膜的力学性能
Tab.1 Mechanical properties of starch-based composite films

增塑剂	厚度/mm	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
D-果糖(5%)	0.038	73.99	4.11
D-果糖(20%)	0.042	67.26	3.76
D-果糖(35%)	0.049	48.57	6.33
D-果糖(50%)	0.049	26.68	11.7
D-果糖(65%)	0.053	18.08	19.03
葡萄糖(5%)	0.037	70.88	3.70
葡萄糖(20%)	0.042	59.00	2.37
葡萄糖(35%)	0.042	47.15	2.03
葡萄糖(50%)	0.053	40.53	1.96
葡萄糖(65%)	0.055	—	—
未增塑	0.034	83.57	4.29

注：“—”表示无法取样测定

膜的厚度与增塑剂的相对分子质量相关^[9], D-果糖和葡萄糖的相对分子质量相同。同一含量的增塑剂条件下, 2种膜的厚度基本一致, 均高于未增塑的复合膜。抗拉强度随着增塑剂含量的增加呈现出递减的趋势, 且都低于淀粉-壳聚糖复合膜的抗拉强度, 由于增塑剂的加入, 破坏了淀粉分子之间的相互作用。相对于葡萄糖增塑的复合膜, D-果糖增塑的复合膜的抗拉强度变化随着含量的变化更大, 这可能是由于葡萄糖分子与淀粉分子在结构上的相似性导致的, 结构的相似使化合物之间的相容性更好, 使得经葡萄糖增塑的复合膜结构较 D-果糖增塑的复合膜致密一些。D-果糖增塑的复合膜的断裂伸长率随着增塑剂含量的增加也在增加, 而葡萄糖增塑的复合膜却呈现出相反的趋势, 并且比淀粉-壳聚糖复合膜的值更低, 当

增塑剂质量分数为 65%时, 复合膜太脆, 部分力学性能无法测量。这一结果的产生可能是因为 2 种增塑机制的差异, D-果糖作为小分子增塑剂, 进入到淀粉分子链之间, 不仅打破了淀粉链之间的部分结合, 而且促进了淀粉分子链的运动, 增加了自由体积, 表现在力学性能上就是复合膜断裂伸长率的增加。而葡萄糖增塑的复合膜断裂伸长率在所测浓度范围内持续递减, 是由于葡萄糖小分子在进入淀粉链之间, 打断了原有的结构, 又因为与淀粉分子结构上相似, 同时又形成和原来类似的结构, 且葡萄糖分子小, 部分填补了原来淀粉分子簇状结构中的非结晶区域, 从而形成了比原先更紧凑的结构, 表现在力学性能上就是断裂伸长率的下降, 韧性的降低。

2.2 接触角

接触角的大小反映了复合膜亲水性的强弱, 加入 2 种不同种类, 以及同一种类不同含量的增塑剂, 复合膜的接触角均有明显差异, 结果见图 2。

随着增塑剂含量的增加, 复合膜的接触角减小, 亲水性增强。D-果糖增塑的复合膜接触角从 70.9°减小到 61.0°, 葡萄糖增塑的复合膜接触角从 73.6°减小至 68.5°, 表明 D-果糖增塑的复合膜比葡萄糖增塑的复合膜亲水性更好。2 种增塑后的复合膜接触角都小于未增塑复合膜的接触角 82.1°, 因为单糖增塑剂小分子含有大量羟基, 具有一定的亲水性, 加入成膜液中, 增加了游离羟基的数目, 所以亲水性会增加。

2.3 扫描电镜

通过扫描电镜图, 可以进一步观察到复合膜表面更细致的特征, 复合膜的扫描电镜图见图 3。

在图 3 中, 第 1 列为样品图, 第 2 列为平面扫描电镜图, 第 3 列为截面扫描电镜图。加入单糖制备的

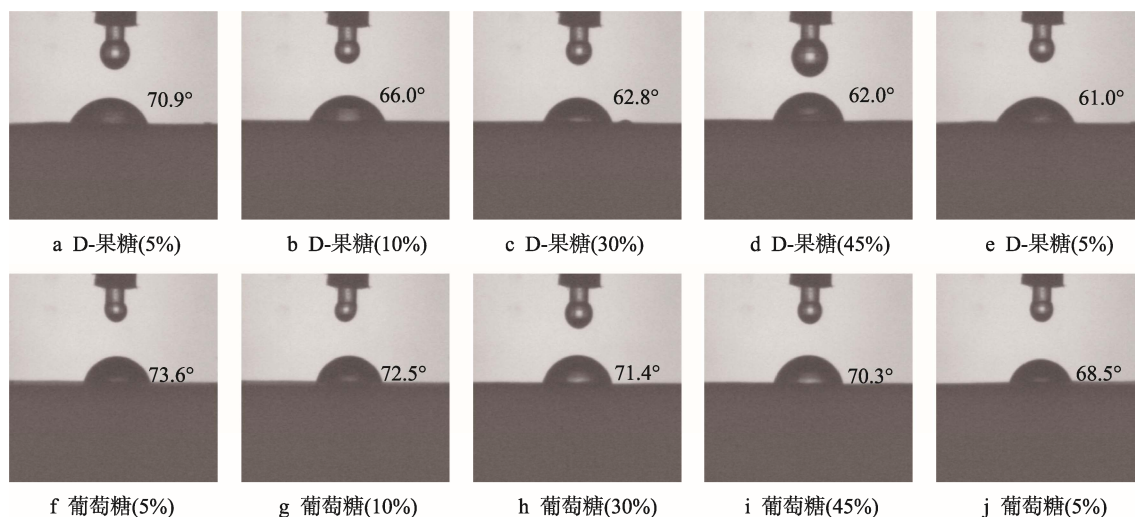


图 2 淀粉基复合膜的接触角

Fig.2 Contact angle of starch-based composite films

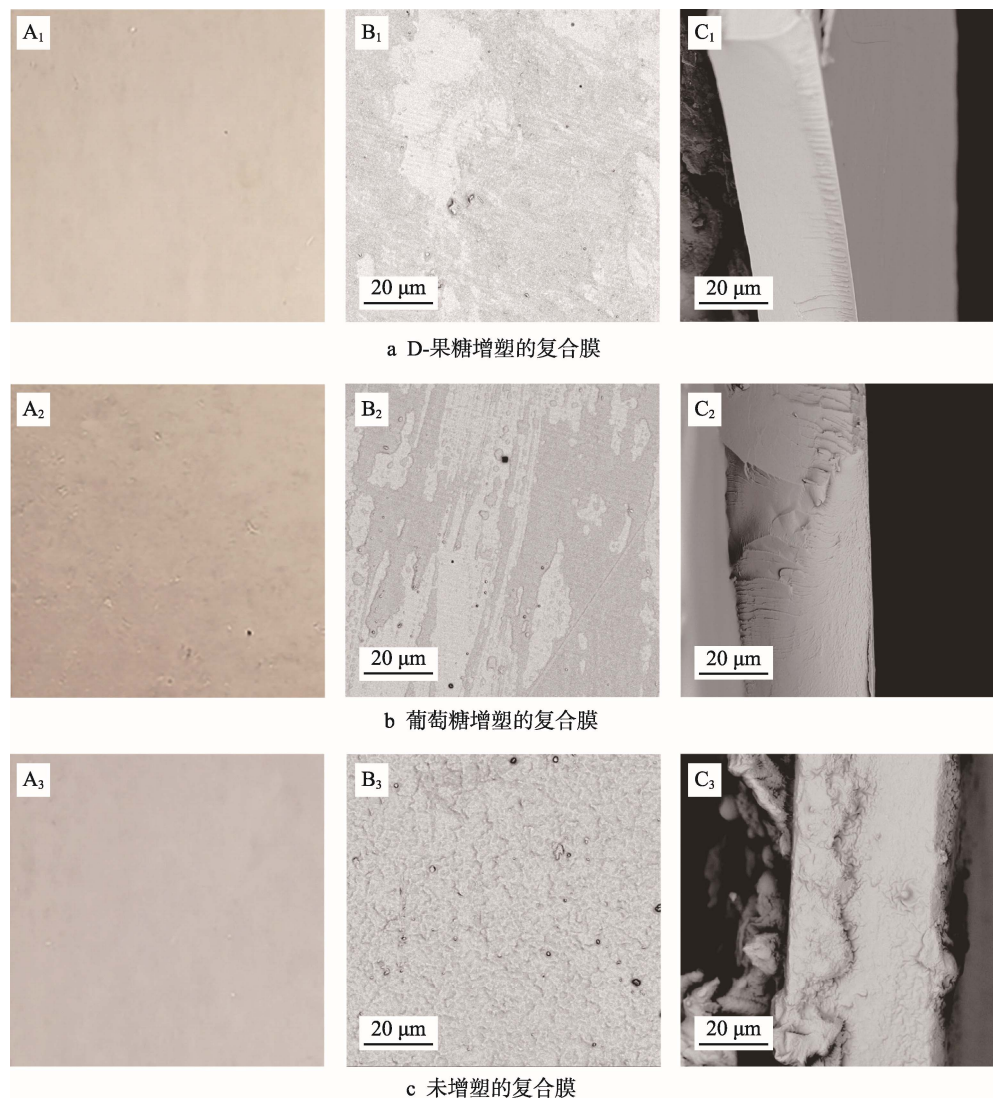


图 3 玉米淀粉基复合膜的扫描电镜分析

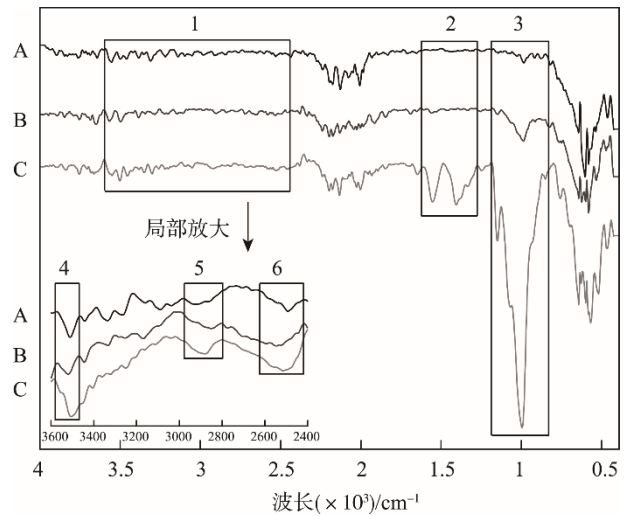
Fig.3 Scanning electron micrograph of corn starch-based composite films

复合膜颜色加深。观察第 2 列可知，未添加增塑剂的复合膜 B₃ 凹凸不平、皱缩严重，这可能与复合膜的干燥条件及其过程中淀粉回生有关，加入增塑剂后，复合膜的平整度提高。对比 C 列，D-果糖增塑的复合膜截面最均匀、细腻平整，葡萄糖增塑的复合膜截面形态比 D-果糖增塑的复合膜粗糙，有层状突起，均匀性差，但结合较紧致。未添加任何增塑剂的复合膜，截面部分凹凸不平，出现皱缩及断裂现象。

2.4 傅里叶红外光谱扫描

添加和未添加增塑剂的复合膜傅里叶红外光谱扫描结果见图 4。

在图 4 中，区域 1 中 3600~2400 cm⁻¹ 经放大可以观察到 3567~3542 cm⁻¹（区域 4）范围，存在由分子内氢键伸缩振动、N—H 伸缩振动产生的吸收峰，2911~2836 cm⁻¹，2533~2526 cm⁻¹（区域 5、6）处的吸收峰是由于分子间氢键的伸缩振动以及—CH₃ 的



注：A.D-果糖增塑的复合膜 B.葡萄糖增塑的复合膜
C.未增塑的复合膜

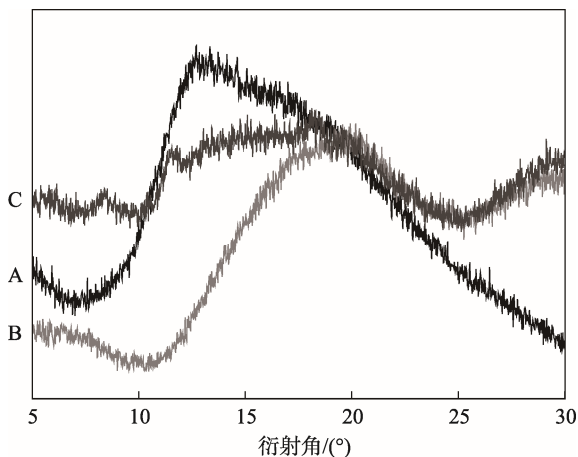
图 4 玉米淀粉基复合膜的 FTIR 图谱

Fig.4 FTIR diagram of corn starch-based composite films

伸缩振动产生,3种膜吸收峰都较弱,是由于干燥过程中分子重排,限制了分子振动,所以吸收峰强度减小,对照吸收峰较其他2种增塑后的复合膜强度大的情况,是由于增塑剂的加入改变了原来分子间的结合方式,所以缔合作用增强。区域2中 $1649\sim 1554\text{ cm}^{-1}$ 范围产生的峰是由于结合水的存在^[9],但加入2种增塑剂之后,该峰变得极弱,甚至消失,说明水分子与被加入的增塑剂相结合。区域3中 $996\sim 985\text{ cm}^{-1}$,此处吸收峰是由于C—O和C=C键的振动产生的,3种膜在此处的吸收峰强度差距较大,未经增塑的复合膜强度最大,D-果糖增塑后的复合膜强度最小,加入增塑剂之后,分子间相互作用发生改变,部分分子进行重排,形成了新的键,而葡萄糖因为和淀粉结构的类似性,致使葡萄糖增塑后的复合膜在此处还有吸收峰产生^[14]。

2.5 X-射线衍射

玉米淀粉基复合膜的X-射线衍射结果见图5。加入增塑剂后,复合膜的XRD图有明显的变化。其中,C为对照组膜(玉米淀粉-壳聚糖复合膜),在 7.8° 处有典型的V型结晶峰出现, 11.02° 处有B型结晶的结晶峰出现, 18.14° , 19.7° 处有代表A型结晶的峰出现。由于淀粉经过高温糊化,淀粉颗粒吸水膨胀,分子链部分舒展,并且与加入的壳聚糖乙酸溶液相互作用,干燥过程中结晶区重组,结构复杂。所以,淀粉中的结晶由原先的A型结晶变为现在的多种形式共存的晶体类型。加入D-果糖后,如A所示,仅在 13.5° 处出现了V型结晶的峰,说明D-果糖的加入使得复合膜的结晶形式趋于一致,相比于对照组膜,峰比较尖锐,并且峰宽度增加,说明加入D-果糖之后,复合膜的结晶度提高。如B所示,加入葡萄糖后,使得复合膜的晶体结构单一,仅在 19.4° 处有V型结晶的峰出现,并且随着衍射角的增大,a,c复合膜的衍射



注:A.D-果糖增塑的复合膜 B.葡萄糖增塑的复合膜
C.未增塑的复合膜

图5 玉米淀粉基复合膜的XRD图谱

Fig.5 XRD plot of corn starch-based composite films

图趋于一致,这是由于葡萄糖与淀粉结构类似引起的^[15-17]。经过测定,D-果糖增塑膜的透光率为89.7%,葡萄糖增塑膜的透光率为89.6%,两者相差不大,但雾度有较大差别,D-果糖增塑膜雾度为21.72%,而葡萄糖增塑膜仅为13.46%,这也是由结晶度的不同引起的。

3 结语

随着增塑剂的含量和复合膜的厚度增加,抗拉强度逐渐减小,经D-果糖增塑的复合膜断裂伸长率呈递增趋势,葡萄糖增塑的复合膜呈递减趋势。同一含量下,2种复合膜的厚度相近,抗拉强度相差不大,但经D-果糖增塑的复合膜断裂伸长率增高,亲水性较好,具有更广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] MALI S, GROSSMANN MVE, GARCIA MA, et al. Microstructural Characterization of Yam Starch Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 50(4): 379—386.
- [2] 贾超, 王利强, 卢立新. 淀粉基可食膜研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 289—292.
JIA Chao, WANG Li-qiang, LU Li-xin. Research Progress of Starch-based Edible Film[J]. Food Science, 2013, 34(5): 289—292.
- [3] 张晓晓, 黄丽婕, 陈杰, 等. 淀粉基食品包装膜材料的研究进展[J]. 包装工程, 2018, 39(3): 83—88.
ZHANG Xiao-xiao, HUANG Li-jie, CHEN Jie, et al. Research Progress of Starch-based Food Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(3): 83—88.
- [4] 贾超, 王利强, 卢立新, 等. 增塑剂对马铃薯淀粉基复合膜物理机械性能的影响[J]. 包装工程, 2012, 33(13): 48—52.
JIA Chao, WANG Li-qiang, LU Li-xin. Effect of Plasticizer on Physical and Mechanical Properties of Potato Starch-based Composite Film[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(13): 48—52.
- [5] 李娟, 魏春红, 王琴, 等. 增塑剂甘油对陈米粉可食性包装薄膜性能的研究[J]. 农产品加工, 2015(3): 1—3.
LI Juan, WEI Chun-hong, WANG Qin, et al. Study of the Properties of Plasticizer Glycerin for Edible Packaging Film of Chen's Rice Flour[J]. Processing of Agricultural Products, 2015(3): 1—3.
- [6] 田冰释, 王利强, 郝冰玉, 等. 马铃薯淀粉/海藻酸钠复合交联可食膜阻湿性影响因素研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(5): 285—288.
TIAN Bing-shi, WANG Li-qiang, QIE Bing-yu, et al. Study of the Influencing Factors of Potato Starch/Alginate Complex Cross-linked Edible Film

- Moisture Barrier[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(5): 285—288.
- [7] SABBABH M, Di PIERRO P, CAMMAROTA M, et al. Development and Properties of New Chitosan-based Films Plasticized with Spermidine and/or Glycerol[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 245—252.
- [8] GHERIBI R, PUCHOT L, VERGE P, et al. Development of Plasticized Edible Films from *Opuntia Ficus-indica* Mucilage: A Comparative Study of Various Polyol Plasticizers[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 190: 204—211.
- [9] ZHANG Y, HAN JH. Plasticization of Pea Starch Films with Monosaccharides and Polyols[J]. Journal of Food Science, 2006, 71(6): 253—261.
- [10] ZHANG Y, HAN JH. Crystallization of High-Amylose Starch by the Addition of Plasticizers at Low and Intermediate Concentrations[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(1): 8—16.
- [11] 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 Sheet-ing-determination of Thickness by Mechanical Scanning[S].
- [12] 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].
- [13] 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].
- [14] 王敬尊, 王霆. 如何解释红外谱图[J]. 大学化学, 2016, 31(6): 90—97.
WANG Jing-zun, WANG Ting. How to Interpret Infrared Spectra[J]. University Chemistry, 2016, 31(6): 90—97.
- [15] 汪振炯, 张雅媛, 刘文静, 等. 糊化预处理对淀粉基木材胶特性的影响研究[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(8): 844—848.
WANG Zhen-jiong, ZHANG Ya-yuan, LIU Wen-jing, et al. Effects of Gelatinization Pretreatment on the Performance of Starch-Based Wood Adhesive[J]. Journal of Food and Biotechnology, 2012, 31(8): 844—848.
- [16] 严青. 不完全糊化法研究淀粉颗粒的外壳和小体结构[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015: 17—19.
YAN Qing. Outer Shells and Blocklets of Starch Granules as Indicated by Insufficient Gelatinization[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2015: 17—19.
- [17] 黄峻榕, 白芸, 马芸, 等. 三种薯类淀粉颗粒外壳的分离及其表征[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(2): 39—44.
HUANG Jun-rong, BAI Yun, MA Yun, et al. Isolation and Characterization of Three Potato Starch Granule Shells[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2019, 37(2): 39—44.