

# 壳聚糖复合保鲜膜制备及其拉伸性能研究

赵素芬, 潘斌, 刘晓艳

(中山火炬职业技术学院, 中山 528436)

**摘要:** 将充分溶胀的壳聚糖与三偏磷酸钠交联并与硅溶胶共混, 制备出了壳聚糖复合保鲜膜, 用万能拉力机测试了其拉伸性能。研究表明, 交联和共混明显提高了壳聚糖复合保鲜膜的力学性能, 并且壳聚糖浓度在  $1.2 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-4}$  mol/L, 三偏磷酸钠的含量在 0.08%,  $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{壳聚糖}}$  约为 0.15 时, 保鲜膜综合力学性能最佳。

**关键词:** 壳聚糖; 三偏磷酸钠; 硅溶胶; 拉伸性能

**中图分类号:** TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)01-0005-03

## Preparation and Tensile Properties of Chitosan Composite Preservative Films

ZHAO Su-fen, PAN Bin, LIU Xiao-yan

(Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China)

**Abstract:** Chitosan films were crosslinked with sodium trimetaphosphate and blended with  $\text{SiO}_2$ , and tested with tension machine. The results showed that the tensile strength of the composite preservative films was considerably improved, and when the concentration of chitosan was  $1.2 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-4}$  mol/L, the sodium trimetaphosphate content was 0.08% and  $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{chitosan}}$  was 0.15, the film's comprehensive mechanical properties is the best.

**Key words:** chitosan; sodium trimetaphosphate;  $\text{SiO}_2$ ; tensile strength

壳聚糖成膜性优良<sup>[1]</sup>, 制得的薄膜对  $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  有一定的选择性, 对水果蔬菜有很好的保鲜和抑菌效果<sup>[2-3]</sup>, 同时, 它与生物体有良好的生物相容性<sup>[4]</sup>, 可被生物降解<sup>[5]</sup>, 不会造成环境污染。由于单成分膜在某些性能方面往往有一定的缺陷, 在实际应用中的主要问题是膜的机械性能欠佳、脆性大、抗水性较差及不适用于酸性环境<sup>[6]</sup>, 在保鲜膜应用中受到了限制。笔者通过改变壳聚糖浓度、交联、物理共混等方法, 研究了复合保鲜膜的拉伸性能。

## 1 实验

### 1.1 原料与试剂

壳聚糖采用青岛海汇生物工程有限公司的产品, 脱乙酰度为 90.8%, 相对分子质量为  $2.0 \times 10^5$ 。乙

酸(分析纯)、甘油(分析纯)、三偏磷酸钠(食品级)、油酸(分析纯)、硅溶胶(工业纯, 二氧化硅的质量百分数为 25%)等。

### 1.2 仪器

兰光透气性测试仪、兰光透湿性测试仪、万能电子拉力试验机(济南兰光)、涂膜器(杰韦弗)、超声波脱气机、电动搅拌器、恒温水浴锅、透光率/雾度测定仪等。

### 1.3 膜的制备

将一定量的壳聚糖溶解在体积分数为 1% 的乙酸溶液中, 加热搅拌, 使其充分溶解, 加入一定量的三偏磷酸钠, 让其充分与壳聚糖交联, 反应 1 h。依次加入硅溶胶、油酸和甘油, 将该溶液脱泡后流延于有机玻璃板上, 烘干, 揭膜, 再浸入 2% 的 NaOH 溶液中以中和残留酸, 用蒸馏水洗涤成中性, 最后将膜四周用透明胶固定, 室温晾干, 即得到光滑平整的壳聚糖膜。

**收稿日期:** 2011-10-18

**基金项目:** 2010 年度中山市科技计划项目(20103A269)

**作者简介:** 赵素芬(1978—), 女, 浙江绍兴人, 中山火炬职业技术学院讲师, 主要研究方向为包装材料。

## 1.4 膜性能的测定方法

1) 拉伸性能:GB/T 1040.3—2006 塑料-拉伸性能的测定第3部分薄膜和薄条的试验条件。

2) 粘度:GB/T 1723—79 涂料粘度测定法。

## 1.5 分析软件

实验数据均用 Spss 11.0 分析

## 2 结果与分析

### 2.1 壳聚糖浓度对复合保鲜膜拉伸性能的影响

壳聚糖由于其分子链规整性好以及分子内和分子间会形成很强的氢键作用,具有较好的结晶性能。

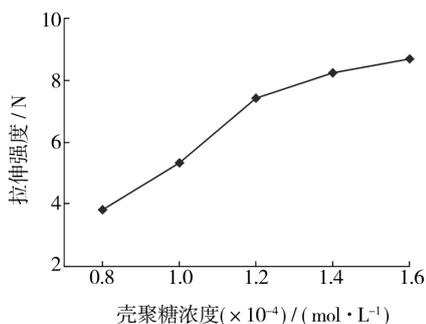


图1 壳聚糖浓度对保鲜膜拉伸强度的影响  
Fig. 1 Influence of chitosan's concentration on tensile strength of the film

由图1可知,拉伸强度随着壳聚糖浓度的增大而提高,根据单因素分析,壳聚糖浓度与拉伸强度呈极显著水平( $P < 0.01$ ),在壳聚糖浓度  $1.2 \times 10^{-4}$  mol/L时,拉伸强度的增大趋势变小;但浓度太大,壳聚糖溶液粘稠,由图2可知,尤其是壳聚糖浓度超过  $1.4 \times$

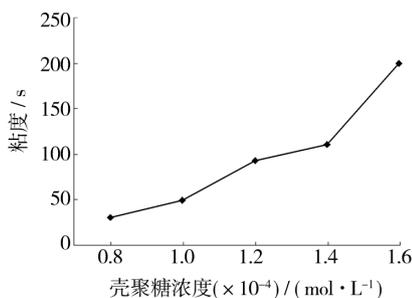


图2 壳聚糖浓度对保鲜膜粘度的影响  
Fig. 2 Influence of chitosan's concentration on viscosity of the film

$10^{-4}$  mol/L,粘度急剧上升,导致在制膜过程中,不容

易脱气,涂层厚且不均匀。依据成膜性和拉伸性能综合考虑,把壳聚糖浓度确定在  $1.2 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-4}$  mol/L 之间。

### 2.2 交联剂对复合保鲜膜拉伸性能的影响

壳聚糖使用的交联剂常用的是戊二醛、环氧氯丙烷等,但它们都有一定的毒性<sup>[7]</sup>,不适合用在保鲜膜中。三偏磷酸钠是一种对人体无害的钠盐<sup>[8]</sup>,是一种食品添加剂。壳聚糖分子中含有大量的—NH<sub>2</sub>和—OH基团,具有很高的反应活性,可与羧基、环氧基、醛基等许多官能团发生反应,利用壳聚糖中多个—OH与三偏磷酸钠开环开的磷酸根生成酯键。由图3

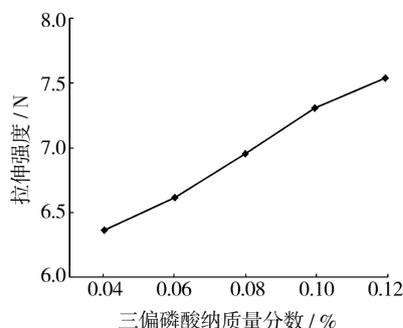


图3 三偏磷酸钠交联剂含量对保鲜膜拉伸强度的影响  
Fig. 3 Influence of sodium trimetaphosphate content on tensile strength of the film

可知,三偏磷酸钠交联剂含量与拉伸强度呈正比,相关性达到极显著水平( $P < 0.01$ ),但随着交联剂含量的增大,保鲜膜的柔软性降低。当三偏磷酸钠的质量分数在 0.08% 时膜的性能最佳,既有一定的机械强度,又相对较柔软。

### 2.3 硅溶胶含量对复合保鲜膜拉伸性能的影响

硅溶胶为纳米级的二氧化硅颗粒在水中或溶剂中的分散液,硅溶胶中的 SiO<sub>2</sub> 含有大量的水和羟基,壳聚糖与硅溶胶的共混,它们分子间的相互作用扰乱了壳聚糖原有的晶体结构,使复合膜中壳聚糖与 SiO<sub>2</sub> 分子之间有良好的相容性<sup>[9]</sup>,使复合膜兼有壳聚糖的各种生物活性以及无机 SiO<sub>2</sub> 的各项性能。随着硅溶胶含量的增大,复合保鲜膜的拉伸性能不断增加,但当  $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{壳聚糖}}$  为 0.15 时出现了拐点,即随着硅溶胶含量的增加,拉伸强度的增加率减少,见图4。另一方面,硅溶胶与壳聚糖共混,会降低壳聚糖膜的弹性,导致膜易断裂,见图5,随着硅溶胶含量的增加,其断裂伸长率急剧下降。综合考虑复合保鲜膜的拉伸强度和断裂伸长率,得出当复合保鲜膜中  $m_{\text{SiO}_2} :$

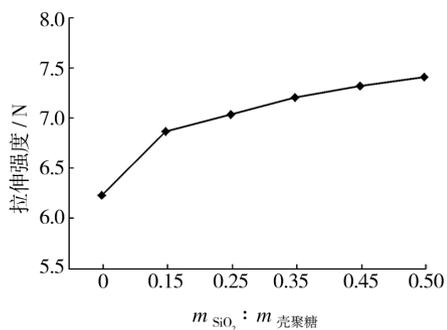


图4 硅溶胶含量对保鲜膜拉伸强度的影响

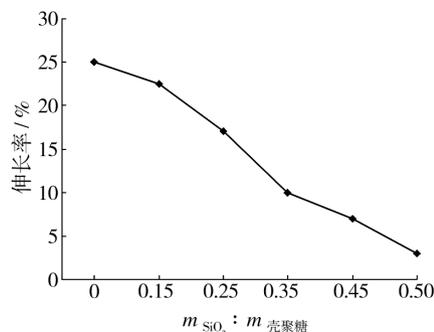
Fig. 4 Influence of SiO<sub>2</sub> content on tensile strength of the film

图5 硅溶胶含量对保鲜膜拉伸率的影响

Fig. 5 Influence of SiO<sub>2</sub> content on specific elongation of the film

$m_{\text{壳聚糖}}$  约为 0.15 时力学性能最佳, 拉伸强度达到 6.866 N, 拉伸率为 25.3%。

### 3 结论

由于单一的壳聚糖膜组分都存在着吸湿性强、断裂伸长率低、易收缩破裂等缺陷, 因此, 需对壳聚糖进行一些改性, 通过与三偏磷酸钠交联并与硅溶胶共混等, 来提高复合保鲜膜的拉伸性能。研究表明, 综合考虑壳聚糖浓度在  $1.2 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-4}$  mol/L、三偏磷酸钠的质量分数在 0.08%,  $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{壳聚糖}}$  约为 0.15 时力学性能最佳。

#### 参考文献:

- [1] HIRANO S. Chitin Biotechnological Applications[J]. Biotechnol Annu Rev, 1996(2):237-258.
- [2] 阳元娥, 罗发兴, 谭伟. 新型的天然食品保鲜剂——壳聚糖

糖[J]. 武汉工业学院学报, 2002(3):22-25.

YANG Yuan-e, LUO Fa-xing, TAN Wei. New Type of Natural Food Preservative-chitosan[J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 2002(3):22-25.

- [3] 柴福莉, 王家俊. 壳聚糖和乳清分离蛋白在食品包装中的应用[J]. 包装工程, 2006, 27(3):37-39.
- CHAI Fu-li, WANG Jia-jun. Application of Chitosan and Whey Isolate Protein in Food Packaging[J]. Packing Engineering, 2006, 27(3):37-39.
- [4] 聂柳慧, 韩永生. 壳聚糖-淀粉共混薄膜的制备与研究[J]. 包装工程, 2005, 26(6):73-75.
- NIE Liu-hui, HAN Yong-sheng. Preparation & Study of Chitosan-starch Blend Film[J]. Packing Engineering, 2005, 26(6):73-75.
- [5] 方健, 卢虹, 方艳平, 等. 正交试验法研究淀粉-壳聚糖可食性包装膜的力学性能[J]. 包装工程, 2009, 30(11):1-3.
- FANG Jian, LU Hong, FANG Yan-ping, et al. Study on Mechanical Properties of Starch-chitosan Edible Packaging Film[J]. Packing Engineering, 2009, 30(11):1-3.
- [6] 郑化, 杜予民, 余家会, 等. 交联壳聚糖膜的制备及其性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(5):809.
- ZHENG Hua, DU Yu-min, YU Jia-hu, et al. The Properties and Preparation of Crosslinked Chitosan Films[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(5):809.
- [7] 司航. 化工产品手册: 有机化工原料[K]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- SI Hang. Chemical Industry Products Manual: Raw Material of Organic Chemical Industry[K]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [8] GLIKO-KABIR I, YAGEN B, PENHASI A, et al. Phosphated Crosslinked Guar for Colon-specific Drug Delivery-I. Preparation and Physicochemical Characterization[J]. Journal of Controlled Release, 2000, 63(1):121-127.
- [9] 彭湘红, 王敏娟, 徐述华. 壳聚糖/SiO<sub>2</sub> 复合膜的制备及性能研究[J]. 江汉大学学报(自然科学版), 2007, 35(3):25-29.
- PENG Xiang-hong, WANG Min-juan, XU Shu-hua. Preparation and Characterization of Chitosan-SiO<sub>2</sub> Complex Membrane[J]. Journal of Jianghan University(Natural Sciences), 2007, 35(3):25-29.