包装技术与工程

不同脱乙酰度壳聚糖制备及涂布纸包装性能研究

吕勇1,2、宋词2、龙柱1、戴磊1

(1. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122; 2. 义乌工商职业技术学院, 义乌 322000)

摘要:通过壳聚糖与乙酸酐发生 N-乙酰化反应,制备了不同脱乙酰度的壳聚糖。利用傅里叶变化红外光谱 (FTIR)及紫外光谱对产物进行了表征。将不同脱乙酰度壳聚糖在手抄纸上进行涂布,测试了涂布纸的力学性 能及抗油脂性能。利用 SEM 分析了纸张增强及抗油脂作用机理。结果表明,乙酸酐与壳聚糖物质的量比在 0.6以下时,脱乙酰度与乙酸酐加入量成线性关系;纸张的力学性能及抗油脂指数随涂布量增加而增加,当涂布量达到 4.8 g/m² 时,抗张指数提高了 50.3%;相同涂布量下,随着脱乙酰度降低,抗张指数逐渐降低;当涂布量超过 2.32 g/m²,抗油脂指数增长趋缓;壳聚糖的成膜微观结构对涂布纸的力学性能及抗油脂性能有重要影响。 关键词:壳聚糖; 脱乙酰度; 涂布纸; 力学性能; 抗油脂性能

中图分类号: TB484.1; TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2013)11-0001-04

Preparation of Chitosan with Different Degree of Deacetylation Value and Packaging Performance of Its Coated Paper

LYU Yong^{1,2}, SONG Ci², LONG Zhu¹, DAI Lei¹

(1. Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122; 2. Yiwu Industrial and Commercial College, Yiwu 322000, China)

Abstract: The chitosan samples with various degree of deacetylation were prepared by the reaction of N-acetylation between chitosan and acetic anhydride. The samples were characterized by FTIR and ultraviolet spectrum. The mechanical and fat resistance properties of hand-sheet coated by chitosan with different D. D. value were measured. The results indicated that there is a line correlation between D. D. value and the amount of the added acetic anhydride, while the molar ratio of acetic anhydride and chitosan is below 0.6; the mechanical and fat resistance properties are improved as the weight of coating arises; the resistance index is improved by 50.3% when the weight of coating reaches 4.8 g/m²; at the same amount of coating weight, the resistance index decreases gradually as the D. D. value of chitosan decreases; while the weight of coating is above 2.32 g/m², the increasing of fat resistance index slows down; the mechanical and fat resistance properties are greatly influenced by the microstructure of the film formed by chitosan.

Key words: chitosan; degree of deacetylation; coated paper; mechanical properties; fat resistance properties

食品包装是现代食品工业的最后一道工序,已经成为食品工业不可分割的重要组成部分[1-2]。包装材料的力学性能、阻隔性能、抗油脂性能是食品包装材料应用中的关键因素[3]。壳聚糖是由天然高分子甲壳素经脱乙酰化得到的一种氨基多糖,自然界中含量丰富,是仅次于纤维素的第二大天然有机物。壳聚糖分子链间具有较高结晶度及较强的氢键作用力.因

此壳聚糖具有较强的力学性能、阻隔性能、抗菌性能及抗油脂性能,是非常理想的包装材料。目前,真空镀铝及覆膜是提高纸基材料包装性能的常用手段,但上述两种工艺都是在脱机的情况下完成的,耗费成本较高,且不易回收。利用壳聚糖水溶液在纸基表面进行涂布,能提高包装材料的力学性能、抗油脂性能;另外在牛产线上采用联机涂布工艺,牛产效率高,因此壳聚糖

收稿日期: 2013-03-04

基金项目: 国家自然科学基金(31270633);义乌工商职业技术学院院级课题(2013029)

作者简介: 吕勇(1983-),男,浙江金华人,江南大学在读博士研究生,义乌工商学院讲师,主要研究方向为印刷包装材料及工艺。

涂布纸在食品包装领域具有较好的应用前景^[4]。目前,利用壳聚糖涂布纸生产食品包装用纸,已有不少的研究^[5-7];但对不同脱乙酰度壳聚糖涂布纸张研究报道较少。壳聚糖分子链中的脱乙酰度(DD)是影响壳聚糖性质的主要因素之一,它与壳聚糖的溶解性、结晶度、成膜性等密切相关。笔者利用壳聚糖与乙酸酐发生 N-乙酰化反应制备不同脱乙酰度壳聚糖,将不同脱乙酰度壳聚糖在纸张表面进行涂布,测试纸张力学性能及抗油脂性能,分析壳聚糖作用机理。

1 实验

1.1 材料

壳聚糖粉末,脱乙酰度 91%,国药集团化学试剂有限公司出品;乙酸酐、甲醇、氢氧化钠、丙酮均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司出品。

1.2 方法

1.2.1 不同脱乙酰度壳聚糖制备

- 1) 壳聚糖的纯化。将适量壳聚糖溶于2%(体积分数,后同)的乙酸溶液,抽滤除去溶液中不溶物,在所得的滤液中加入 NaOH,析出白色沉淀。用去离子水洗涤沉淀至中性后,再用乙醇、丙酮洗涤,最后进行真空干燥,得到纯化产物。
- 2) 壳聚糖 N-乙酰化反应。将 4 g 纯化壳聚糖溶解于 200 mL 的 2% 的乙酸水溶液,加入分别溶有乙酸酐 0.247,0.494,0.741,0.988,1.235,1.482 g 的甲醇溶液,于 30 ℃下反应;反应完毕加入 NaOH,析出白色沉淀;用 75% 的甲醇溶液洗涤至中性后,再用丙酮洗涤;经真空干燥得到不同脱乙酰度的壳聚糖产物。

1.2.2 抄片涂布

将漂白针叶木浆在 PFI(ES instruments inc.)型 磨浆机上打浆,打浆至 80° SR(30° C)。取一定量的 浆料疏解,用水把浆料配成0.2% (质量分数)的浆料 备用。按标准方法抄片,定量为 60 g/m²。将不同脱乙酰度壳聚糖,在 2% 的乙酸溶液中溶解,配置成壳聚糖质量分数为 0.4% 涂布液,利用涂布辊在纸张表面进行涂布,依靠多次涂布来控制涂布量。

1.3 性能测试

1.3.1 壳聚糖脱乙酰度测试

通过测量壳聚糖溶液在 240~190 nm 波长范围内的紫外吸收光谱,将吸收光谱曲线转换为一阶导数光谱。利用紫外一阶导数光度法测定壳聚糖的脱乙

酰度[8]。

1.3.2 壳聚糖涂布纸力学性能测试

抗张强度测试:先将纸样在温度 23 ℃、相对湿度 50% 的环境中恒定 24 h,然后按照 GB/T 453—2002 进行测试。

抗油脂测试:采用"油滴实验(Oil Kit Test-TAPPI T559 pm-96)"的国际测试方法^[9]。

2 结果与讨论

2.1 不同脱乙酰度壳聚糖红外分析

不同脱乙酰度壳聚糖的红外光谱见图1。从图1

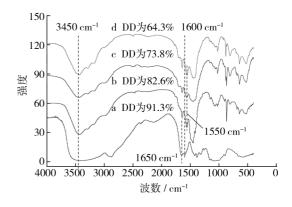


图 1 不同脱乙酰度壳聚糖红外光谱 Fig. 1 FTIR spectra of chitosans with different DD

中曲线 a 可以看到:1650 cm⁻¹(酰胺 I)、1550 cm⁻¹(酰胺 II)和1310 cm⁻¹(酰胺 II)是壳聚糖分子中乙酰氨基(NH—C = 0)的三个特征吸收峰^[10]。在壳聚糖原粉中,由于脱乙酰度高,氨基的特征谱线 1600 cm⁻¹非常明显,乙酰氨基含量少致使三个酰胺谱线非常微弱。乙酰化反应过程中,壳聚糖的脱乙酰度是通过加入的乙酸酐量来控制的。随着乙酰化反应的进行,1650 cm⁻¹(酰胺 I)、1550 cm⁻¹(酰胺 II)吸收强度逐渐增大,而 1600 cm⁻¹处氨基的吸收峰强度减弱(见图 1 中的 b,c,d)。说明随着乙酸酐加入量增加,壳聚糖分子链中乙酰氨基含量增加、氨基含量减少,乙酰基团已被引入到壳聚糖分子链的氨基基团上。

2.2 乙酸酐用量对壳聚糖脱乙酰度影响

乙酸酐用量与脱乙酰度之间的关系见图 2。随着乙酸酐用量增加,壳聚糖的脱乙酰度逐渐减小。当乙酸酐与壳聚糖摩尔比在 0.6 以下时,乙酸酐用量与脱乙酰度间呈线性关系,但当乙酸酐含量继续增加,脱乙酰度下降速率变小。这主要与壳聚糖分子中存

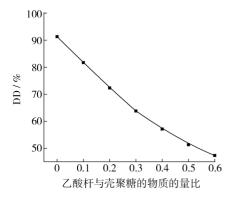


图 2 乙酸酐用量与壳聚糖脱乙酰度间的关系 Fig. 2 Changes of DD of chitosans with different amount of acetic anhydride added

在非定形区和结晶区有关,乙酸酐与规整的结晶区的 氨基反应比与非结晶区中的氨基反应困难、从而反应 速率下降。

2.3 壳聚糖涂布量及脱乙酰度对力学性能的影响

不同壳聚糖涂布量涂布纸的力学性能见表 1,可

表 1 不同壳聚糖涂布量涂布纸的力学性能 ab. 1 Mechanical properties of coated pap

Tab. 1 Mechanical properties of coated paper with different chitosan coating weights

编号	壳聚糖脱	原纸定量	涂布量	抗张指数
	乙酰度/%	$/(g \cdot m^{-2})$	$/(g \cdot m^{-2})$	$/(N \cdot m \cdot g^{-1})$
A0	91.3	59.3	0	34.8
A1	91.3	59.2	1.21	37.4
A2	91.3	58.6	2.32	41.4
A3	91.3	59.3	3.41	47.2
A4	91.3	59.4	4.48	51.2
A5	91.3	58.9	5.60	52.3

以看出,随着涂布量增加,A 组纸张的抗张指数从34.8 N·m/g上升到52.3 N·m/g,抗张指数提高了50.3%,说明壳聚糖涂布量增加能较大程度增加纸张的力学性能。当涂布量从2.32 g/m²增加到3.41 g/m²时,抗张指数增加较快,当涂布量达到4.48 g/m²,继续增加涂布量,抗张指数增长趋缓。

在涂布量均为3.5 g/m²,不同脱乙酰度壳聚糖涂布纸张力学性能见表2。随着脱乙酰度降低,涂布纸抗张指数从47.2 N·m/g下降到43.6 N·m/g,这可能是由于脂肪链基团的引入,降低了壳聚糖分子链中氨基的含量,减小了大分子链之间的氢键作用,导致纤维素与壳聚糖大分子链排列的有序度和结晶度下降,使壳聚糖涂布纸的力学性能随着脱乙酰度降低呈缓慢下降趋势。

表 2 不同脱乙酰度壳聚糖涂布纸的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of coated paper with different DD of chitosan

编号	壳聚糖脱	原纸定量	涂布量	抗张指数
	乙酰度/%	$/(g \cdot m^{-2})$	$/(g \cdot m^{-2})$	$/(N \cdot m \cdot g^{-1})$
B1	91.3	59.2	3.61	47.2
B2	82.6	58.6	3.45	45.6
В3	73.8	59.3	3.41	44.2
B4	64.3	59.4	3.48	43.8
В5	56.4	58.9	3.53	43.6

2.4 壳聚糖涂布量对抗油脂性能影响

考虑涂布液的黏度及涂布性能,选取涂布液中壳聚糖质量分数 0.4%,对基纸进行不同涂布量的处理,检测纸张的抗油脂性能,结果见图3,随着涂布量

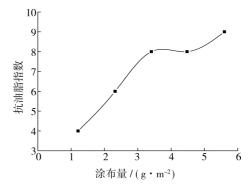


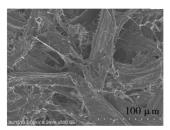
图 3 涂布量对纸张抗油脂性能的影响

Fig. 3 Effect of coating weight on fat resistance of the paper

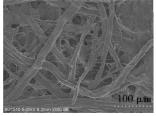
由 1.21 g/m²增加到 3.41 g/m²,纸张的抗油脂值从 4 快速上升到 8,达到食品包装纸的抗油脂要求。随着壳聚糖涂布量继续增大,涂布纸的抗油脂指数增长速率变小。

2.5 涂布纸力学增强及抗油脂机理分析

不同壳聚糖涂布量涂布纸的表面扫描电镜图见图 4。从图 4a 可以看到,未经壳聚糖涂布的纸张,纸张表面空隙较多,纤维分子之间的接触点较少。当涂布量达到 2.32 g/m²,壳聚糖分布在纤维素之间,由于壳聚糖与纤维素分子相似,为β-1,4糖苷键连结的葡聚糖,基本为直链分子,直链分子间更易彼此接近,能形成更多的物理接触点(如图 4b),力学性能增强。当壳聚糖涂布量达到 4.48 g/m²,在纸张表面形成了壳聚糖膜层(如图 4c),继续增加涂布量,力学性能增长趋缓。壳聚糖的抗油脂性能是通过壳聚糖与脂肪酸的抗发生静电结合作用来实现的[11]。当涂布量小于3.41 g/m²时,壳聚糖的抗油脂指数随着壳聚糖涂



a 1.21 g/m²





b 2.32 g/m^2

c 4.48 g/m²

图 4 不同涂布量涂布纸的表面扫描电镜图 Fig. 4 SEM micrograph of coated paper surface with different coating weight

布量增加而升高。当涂布量继续增加,壳聚糖已经在纸张表面形成膜层,能阻止油脂在壳聚糖空隙中的渗透,因此继续提高涂布量对抗油脂指数影响变小。

3 结论

- 1) N-乙酰化反应制备不同脱乙酰度壳聚糖中, 乙酸酐与壳聚糖摩尔比在 0.6 以下时,脱乙酰度与壳 乙酸酐加入量成线性关系,乙酸酐与壳聚糖物质的量 比超过 0.6 时,随着壳聚糖结晶度增加,乙酰化反应 受阳。
- 2) 涂布纸的力学性能,随着壳聚糖涂布量的增加而增加,当涂布量达到3.48 g/m²,抗张指数迅速增加,这主要是由于壳聚糖在纸张表面形成了薄膜层。在相同涂布量下,随着壳聚糖脱乙酰度降低,抗张指数降低;这可能是由于壳聚糖分子链间及壳聚糖与纤维素间氢键作用力降低造成的。
- 3) 随着壳聚糖涂布量的增加,涂布纸的抗油脂指数快速增长,当涂布量达到3.41 g/m²,抗油脂指数达到8,满足食品包装纸的抗油脂要求。涂布纸的抗油脂性能与壳聚糖所形成的膜层有关。

参考文献:

[1] 韩永生,赵丽美. 变性淀粉-壳聚糖可食性膜的包装性能研究[J]. 包装工程,2009,30(12): 42-44.

- HAN Yong-sheng, ZHAO Li-mei. Study of Packaging Performance of Modified Starch-chitosan Edible Film [J]. Packaging Engineering, 2009, 30(12);42-44.
- [2] 薛琼,向贤伟,黄曦平. 碘化壳聚糖-淀粉复合膜对芒果保鲜效果的研究[J]. 包装工程,2009, 30(2):20-23. XUE Qiong, XIANG Xian-wei, HUANG Xi-ping. Study on Effect of Chitosan Iodide Starch Film on Mango Preservation Effect[J]. Packaging Engineering,2009,30(2):20-23.
- [3] KJELLGRENA H, GÄLLSTEDT M, ENGSTRÖM G, et al. Barrier and Surface Properties of Chitosan-coated Greaseproof Paper [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(3):453–460.
- [4] FERNANDES S C M, FREIRE C S R, SILVESTRE A J D, et al. Production of Coated Papers with Improved Properties by Using a Water-soluble Chitosan Derivative [J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49 (14):6432-6438.
- [5] 王建清,付振喜,金政伟. 肉桂壳聚糖涂膜处理对草莓保鲜的研究[J]. 包装工程,2009,30(8): 42-45.
 WANG Jian-qing, FU Zhen-xi, JIN Zheng-wei. Study of Strawberry Preservation with Cinnamon Oil and Chitosan Coating[J]. Packaging Engineering,2009,30(8):42-45.
- [6] 黄震,彭春艳,方玉新,等. 填充型壳聚糖/PVA 复合膜的 吸湿性研究[J]. 包装工程,2007,28(9):44-46.
 HUANG Zhen, PENG Chun-yan, FANG Yu-xin, et al. Investigation on Water Vapor Adsorption Property of Filled Chitosan/PVA Composite Membranes[J]. Packaging Engineering,2007,28(9):44-46.
- [7] 母军,张立. 壳聚糖/竹酢液对圣女果的保鲜效果研究 [J]. 包装工程,2010,31(17):69-72.

 MU Jun, ZHANG Li. Research on the Fresh-keeping Effect of Chitosan/Bamboo Vinegar on Cherry-tomato [J]. Packaging Engineering,2010,31(17):69-72.
- [8] 蒋元勋,李海鹰,杨文. 壳聚糖脱乙酰度测定方法的总结与比较[J]. 应用化工,2011, 40(10):1837-1841.

 JIANG Yuan-xun,LI Hai-ying,YANG Wen. The Methods about Degree of Deacetylation Determination of Chitosan:

 Summary and Discussion[J]. Applied Chemical Industry,
 2011, 40(10):1837-1841.
- [9] TAPPI, T559 Pm-96, Grease Resistance Test for Paper and Paperboard S.
- [10] 任东文,包德才,王为,等. N-乙酰化壳聚糖的 FTIR 和 XRD 研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(7):1217-1220. REN Dong-wen, BAO De-cai, WANG Wei, et al. Study on N-Acetylated Chitosans by FTIR and XRD[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2006,26(7):1217-1220.
- [11] HAM-PICHAVANT F, SÈBE G, PARDONA P, et al. Fat Resistance Properties of Chitosan-based Paper Packaging for Food Applications [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61 (6):259-265.