

酯化淀粉薄膜中增塑剂与淀粉分子间相互作用的研究

李晓玺, 刘坤, 黄晨, 朱杰, 陈玲, 李琳

(华南理工大学轻工与食品学院, 华南理工大学淀粉与植物蛋白深加工教育部工程研究中心, 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 采用酯化淀粉以邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) 为增塑剂, 经流延法制备了酯化淀粉薄膜。通过扫描电子显微 (SEM)、傅立叶变换红外光谱分析仪 (FT-IR)、小角/广角 X 射线散射 (SAXS/WAXS) 等现代分析技术对酯化淀粉薄膜的结构及增塑剂 DEP 与淀粉分子间的相互作用变化进行了系统分析。结果表明, 随着增塑剂 DEP 含量的增加, 增塑剂 DEP 分子减弱了淀粉分子内/间相互作用力, 且导致了无定形区域中淀粉分子形成部分排列更规整的微晶结构, 促使淀粉分子形成有序微区, 但有序微区结构尺寸 R_g 在 37 nm~38 nm 之间变化不大。通过调节酯化淀粉薄膜中增塑剂 DEP 含量, 可控制增塑剂分子与淀粉分子间的相互作用、淀粉分子链段在薄膜中微区的有序排列程度及其规整程度, 为设计抑制增塑剂迁移的酯化淀粉薄膜材料提供了基础数据。

关键词: 酯化淀粉薄膜; 邻苯二甲酸二乙酯; 增塑剂; 薄膜结构; 分子间相互作用

文章编号: 1673-9078(2013)12-2860-2864

Effect of Diethyl Phthalate on the Structure and Thermal Stability of Starch Ester Film

LI Xiao-xi, LIU Kun, HUANG Chen, ZHU Jie, CHEN Ling, LI Lin

(College of Light Industry and Food Sciences, Ministry of Education Engineering Research Center of Starch & Protein Processing, Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The starch ester film was prepared by solvent-casting method using Diethyl phthalate (DEP) as plasticizer. The changes in structure of the starch ester film and the intermolecular interaction between the molecule of DEP and starch ester were investigated by scanning electron microscope (SEM), attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), and small-wide angle X-ray scattering (SAXS/WAXS). The results indicated that with the increase of DEP amount in the film, the inter- and intra-molecule interaction among the molecules of the starch ester was weakened and a greater amount of ordered microcrystalline structures was formed in the amorphous regions which resulted in the formation of more ordered aggregation microstructures. But the R_g of the microstructure remained 37~38 nm. Thus, intermolecular interaction, the order of molecular arrangement and aggregation structures of the starch ester can be controlled by adjusting the DEP content in the starch ester film, which provides fundamental data for the design of the starch-based materials with restrained plasticizer migration.

Key words: starch ester film; diethyl phthalate; plasticizer; film structure; intermolecular interaction

随着人们食品安全和环境保护等意识的不断提高, 开发具有良好安全性和包装性能的环境友好型食品包装材料已成为当前食品包装领域的研究热点, 基

收稿日期: 2013-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (21076086)

作者简介: 李晓玺 (1977-), 男, 副教授, 研究方向为多糖结构修饰与功能材料

通讯作者: 李琳 (1962-), 男, 教授, 博导, 研究方向为多糖结构修饰与功能材料

于可再生资源的生物降解天然高分子包装也越来越受到关注, 其中, 以来源丰富、可再生的淀粉制备的淀粉基生物降解食品包装材料被认为是最具应用前景的新型包装之一^[1-2]。然而, 淀粉的亲水特性致使淀粉基生物降解材料湿强度较差, 限制了其在包装材料中的应用。而通过在淀粉分子中引入疏水基团, 如酯化反应在淀粉分子上接入酰基基团, 可提高淀粉基生物降解材料的疏水性能从而改善其应用性能^[3-4]。增塑剂作为这类新型包装材料设计制造中必需的加工助剂, 在

包装材料与食品接触后,不可避免地向食品体系中迁移,导致食品品质变且包装材料结构性能变化,从而产生一系列食品安全问题^[5-7]。淀粉基生物降解食品包装材料中增塑剂的含量、增塑剂小分子与淀粉大分子的相互作用、结晶结构、分子链的排列规整程度等聚集态结构对增塑剂在材料基体中的迁移至关重要,因此,必须了解增塑剂在淀粉基生物降解食品包装材料中的存在状态,特别是增塑剂与淀粉基材料分子间的相互作用、增塑剂的添加与淀粉基材料微观结构之间的关系等,才能为抑制增塑剂迁移合理设计食品包装材料奠定基础。

邻苯二甲酸酯类作为增塑剂已经得到广泛应用,而邻苯二甲酸二乙酯(DEP)作为增塑剂其低温柔软性与耐久性优于其它邻苯二甲酸酯类增塑剂^[8]。本文在以获得的疏水性酯化淀粉材料的基础上,采用 DEP 为增塑剂制备酯化淀粉薄膜,并通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和小角/广角 X 射线散射(SAXS/WAXS)技术探讨在酯化淀粉薄膜制备过程中淀粉分子间及 DEP 与淀粉分子间的相互作用变化规律,以及由此导致的酯化淀粉薄膜结构的变化。在此基础上,建立酯化淀粉薄膜中 DEP 的分布状态和薄膜聚集态结构的关系,为开展抑制增塑剂迁移及合理设计淀粉基食品包装材料奠定基础。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

酯化淀粉采用高直链玉米淀粉经醋酸酯化而得^[9],其酯化取代度 DS=2.55,重均分子摩尔质量 $M_w=69910$ g/mol) DEP(天津福晨化学试剂厂,分析纯);丙酮(天津大茂化学试剂厂,分析纯);铸膜模具(12 cm×18 cm)。

1.2 主要仪器设备

傅立叶变换红外光谱分析仪(ATR-FTIR)(Tensor 37型),德国 Bruker 公司;扫描电子显微镜(SEM),德国卡尔蔡司公司;小角/广角 X 射线系统(SAXSess 型),奥地利 AntonPaar 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 酯化淀粉薄膜的制备

将一定量的酯化淀粉与溶剂按一定比例混合溶解,在体系中加入酯化淀粉干重 0 wt%、5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%的 DEP,继续搅拌 4-5 h,使酯化淀粉与塑化剂在溶剂中充分的混合。搅拌结束后

将混合溶液倒于模具(12 cm×18 cm)中,在 50 °C 下干燥得不同增塑剂含量的酯化淀粉薄膜。

1.3.2 酯化淀粉薄膜断面形貌观察

将制备的酯化淀粉薄膜用液氮冷却断裂后,镀金,在 20 kV 电压下采用扫描电子显微镜观察样品断裂面的形貌。

1.3.3 DEP 与淀粉分子链间的相互作用

采用衰减全反射(ATR)模式,对所制备的酯化淀粉薄膜进行红外光谱分析。扫描范围为 600~4000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 、扫描次数 32 次。对获得的红外光谱图中 1800~600 cm^{-1} 部分的数据通过 PeakFit 软件进行自动去卷积分峰处理^[10-11],自动去卷积的滤波常数为 75.0,经多次拟合后得到最大拟合参数下的酯化淀粉薄膜以及 DEP 的红外光谱特征峰位置。

1.3.4 DEP 对酯化淀粉薄膜结晶结构、微区聚集态结构和微区有序体尺寸的影响

分别采用 WAXS 和 SAXS 对酯化淀粉薄膜的结晶结构、微区聚集态结构和微区有序体尺寸进行分析^[11,13]。将酯化淀粉薄膜样品裁剪成 2×0.8 cm 的细条固定在样品室中。样品检测条件:工作电压 40 kV,工作电流 50 mA,测试时间 10 min,样品到检测器距离为 261.2 mm,样品室温度 26.0 °C 恒温,采用单色 Cu-K α 射线(波长 $\lambda=0.1542$ nm)。通过影像板收集广角和小角部分的 2D 散射信号强度分布,利用 SAXS quant 3.0 软件将二维信号积分转换为关于散射矢量的模 q 的一维函数 $I(q)$,且所有散射函数经过归一化处理,保证零角度($q=0$)的透射光强一致,并进行消模糊处理。利用 SAXS quant 3.0 软件进行数据处理和微区尺寸计算^[10,12]。

1.4 数据分析

上述测试分析均进行三次平行测定,所得实验数据均以平均值±标准方差来表示。

2 结果与讨论

2.1 DEP 对酯化淀粉薄膜断面形貌的影响

图 1 为不同增塑剂 DEP 含量的酯化淀粉薄膜的断面形貌。由图可知,未添加增塑剂 DEP 的酯化淀粉薄膜断面比较粗糙,存在明显的颗粒状突起或褶皱、凹陷。随着增塑剂 DEP 含量的增加,薄膜断面变得平滑致密均一。以上结果表明,增塑剂 DEP 分子通过插入到淀粉分子间减弱大分子内/间的非共价键作用,增加淀粉分子链的伸展度和运动,阻止大分子链产生局部聚集,从而改善酯化淀粉薄膜的均匀性和致密度,使

酯化淀粉薄膜呈现出均一致密的断面。

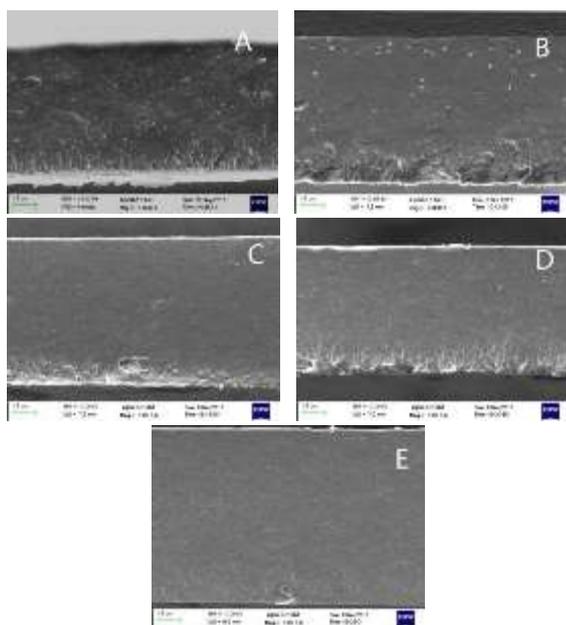


图1 DEP含量分别为(A)0wt%、(B)5wt%、(C)10wt%、(D)20wt%、(E)30wt%的酯化淀粉薄膜断面形貌图(×1000)
Fig.1 SEM photographs of starch ester films with(A) 0wt%, (B)5wt%, (C)10wt%, (D)20wt%, (E) 30wt% DEP(×1000)

2.2 薄膜中 DEP 与淀粉分子间的相互作用

图2为增塑剂EDP、不含增塑剂的酯化淀粉薄膜和增塑剂含量为30wt%的酯化淀粉薄膜在1800-600 cm⁻¹区域的红外光谱图。由图2a可知,在未添加DEP的淀粉基膜材中,淀粉分子C-O伸缩振动峰出现在1165 cm⁻¹处,而将DEP添加至酯化淀粉薄膜后以上特征峰分别蓝移至1168 cm⁻¹。DEP中C-O伸缩振动特征峰和DEP苯环C-H面外伸缩振动峰分别出现在1280 cm⁻¹和743 cm⁻¹处,添加至酯化淀粉薄膜中后DEP的两个特征峰分别红移至约1276 cm⁻¹处和蓝移至748 cm⁻¹处。说明增塑剂DEP的加入后,由于淀粉分子与DEP分子之间发生了相互作用,改变了原来各自特征基团所处的化学环境,导致其特征峰位置的变化。

改变增塑剂DEP的量,可以得到不同DEP含量的酯化淀粉薄膜的红外图谱,如图2b所示。利用Peak Fit进行分峰处理后得到分属于淀粉分子的C-O伸缩振动,DEP的C-O伸缩振动和苯环C-H面外振动的特征峰位置结果,结果如图3所示。

由图3a可知,随着增塑剂DEP的增多,酯化淀粉的C-O伸缩振动峰由1165.5 cm⁻¹蓝移到1168.9 cm⁻¹; DEP的C-O伸缩振动峰由1273.4 cm⁻¹蓝移到1276.8 cm⁻¹。而DEP的Ar-H面外弯曲振动峰随着DEP的增加其峰位由752 cm⁻¹红移到748.40 cm⁻¹,但与游离的DEP分子的Ar-H面外弯曲振动峰相比均发生蓝

移。

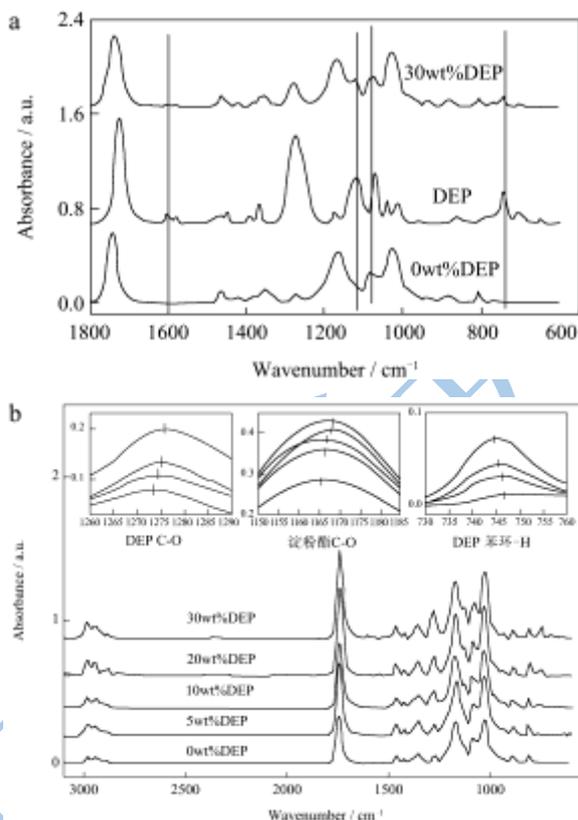


图2 DEP和0%、30% DEP含量的酯化淀粉薄膜1800-600 cm⁻¹的红外光谱(a);不同DEP含量的酯化淀粉薄膜红外光谱图(b)

Fig.2 Spectrograms between 1800 to 600 cm⁻¹ of DEP and starch ester films with 0% and 30% DEP(a) and Infrared Spectrograms of starch ester films with different amount of DEP (b)

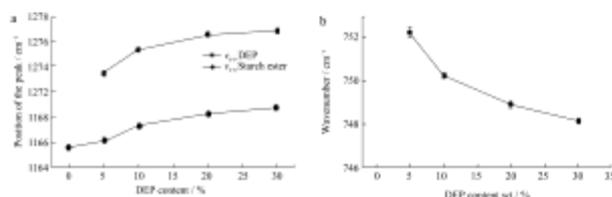


图3 淀粉分子的C-O伸缩振动峰、DEP的C-O伸缩振动峰(a)和DEP的Ar-H面外弯曲振动峰的特征峰位随DEP含量的变化(b)

Fig.3 Changes in the positions of C-O stretch vibrates peak of starch ester, C-O stretch vibrates peak and Ar-H bend vibrates peak of DEP with various DEP contents in the starch ester films

官能团振动频率的改变反映了化合物结构的改变或者所处环境的变化。在成膜过程中,不同组分相互混合时分子内和分子间会发生分子间的相互作用而使得官能团所处的化学环境发生改变,通过红外检测观察波峰的强度或者波峰位置的蓝移或红移进行分析分子间作用力的变化。根据光谱振动频率和化学键力常

数的关系,吸收频率向高波数方向发生移动说明化学键力常数变大,即键能增大^[10]。因此,淀粉酯在 1165.5 cm^{-1} 处的 C-O 伸缩振动峰和 DEP 在 1273.4 cm^{-1} 处的 C-O 伸缩振动峰均发生了蓝移,说明淀粉酯分子和 DEP 发生了相互作用使得淀粉分子间的相互作用力减弱。DEP 加入淀粉分子中后其 Ar-H 面外弯曲振动峰的蓝移说明 DEP 在酯化淀粉薄膜中苯环氢的面外弯曲振动增强,但随着 DEP 含量的增加该处的峰发生较为明显的红移,则说明随着塑化剂含量的增加 DEP 分子与淀粉分子间的相互作用增强。综上所述,酯化淀粉薄膜中的各组分官能团红外特征峰位的变化与淀粉分子和增塑剂 DEP 分子间的相互作用有关,DEP 破坏了淀粉分子间的作用力(氢键、范德华力等),并与淀粉分子形成了新的非共价键相互作用,DEP 减弱了酯化淀粉酯分子间的相互作用力。

2.3 DEP 对酯化淀粉薄膜结晶结构的影响

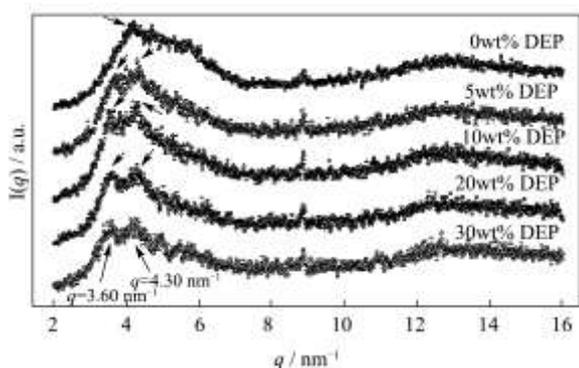


图 4 不同 DEP 含量淀粉酯膜的 WAXS 图

Fig.4 WAXS plots of starch ester films with different DEP contents

图 4 为不同 DEP 含量的酯化淀粉薄膜的 WAXS 图。对于未添加增塑剂 DEP 的酯化淀粉薄膜,其 WAXS 图谱整体表现为宽泛的弥散峰,但在 $q=4.2 \text{ nm}^{-1}$ 位置呈现出一定强度的散射峰,表明在无 DEP 的情况下酯化淀粉薄膜整体为无定形态,其中存在一定的淀粉分子排列相对规整的有序微区。当 DEP 含量为 5 wt% 时,酯化淀粉薄膜的 WAXS 图的与未添加增塑剂 DEP 的酯化淀粉薄膜相比,在 $q=3.60 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q=4.30 \text{ nm}^{-1}$ 处出现了细小的尖峰(图 4 中箭头所示)。而且,随着增塑剂 DEP 含量的增加, $q=3.60 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q=4.30 \text{ nm}^{-1}$ 处的散射峰逐渐明细。以上结果表明,酯化淀粉薄膜随着增塑剂 DEP 含量的增加,DEP 在酯化淀粉薄膜中的分布情况及其与淀粉分子间的相互作用发生了改变,且影响薄膜有序微区中的部分大分子链排列状态,导致了无定形区域中淀粉分子形成部分排列更规整的微晶结构。

2.4 DEP 对酯化淀粉薄膜中有序微区结构的影响

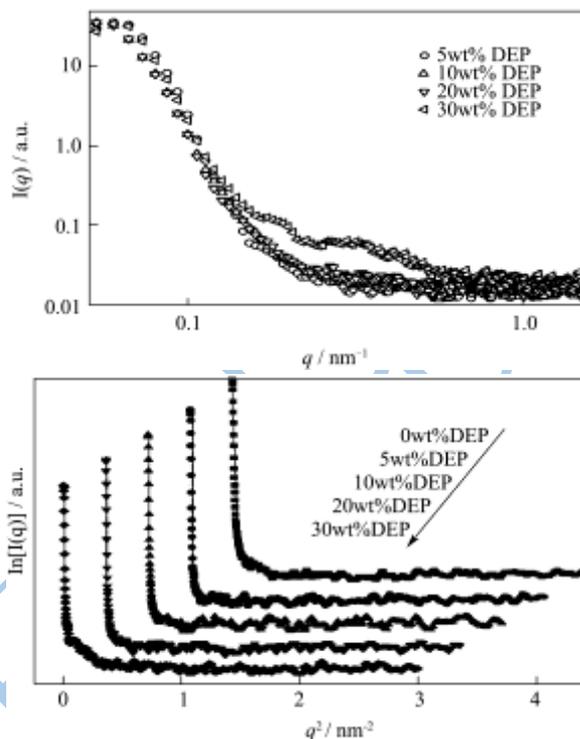


图 5 不同 DEP 含量的酯化淀粉薄膜的 SAXS 图谱及 Guinier 图 ($\log [q] \sim \log [I(q)]$)

Fig.5 SAXS plots and Guinier plots of starch ester films with different DEP contents

图 5 为不同 DEP 含量的酯化淀粉膜材的小角 X 射线散射图谱。对于未添加 DEP 的淀粉酯膜, SAXS 信号来自于有序微区和无定形背景区之间的电子云密度差。添加了 DEP 的酯化淀粉薄膜中,散射信号来自于完整度更高的微晶聚集微区与无定形区的电子与密度差,且由图 5 可知,30 wt% DEP 含量的酯化淀粉薄膜散射强度最大,这是因为其微晶结构完整度较高(如图 4 所示)。

散射强度的差异是因为材料内纳米尺度范围内的电子云密度差异。小角 X 射线的强度增加反映材料中分子链排列的更加规整^[14]。对于未添加增塑剂 DEP 的酯化淀粉薄膜,由其 WAXS 结果可知,在酯化淀粉薄膜中存在淀粉分子链排列规整的有序微区。因此,其薄膜中存在有序微区和无定形区之间的电子云密度差异而产生小角散射信号。说明,成膜后淀粉分子链整体呈现无定形状态,但在无定形区域中又分散着电子云密度较高的相对有序微区。添加增塑剂 DEP 后的酯化淀粉薄膜在 $q = 0.1 \sim 0.6 \text{ nm}^{-1}$ 的范围内散射强度逐渐增加。说明,加入 DEP 后酯化淀粉薄膜中的淀粉分

子进一步形成分子链排列更加规整的微晶结构, 形成由微晶结构聚集形成的有序微区结构。

根据 Guinier 公式 $\ln[I(q)]=\ln[I(0)]-R_g^2q^2/3$ 获得 Guinier 曲线 (图 5b), 由 Guinier 曲线的斜率计算可分析酯化淀粉薄膜的有序微区尺寸 R_g 值^[11]。对于不同 DEP 含量的酯化淀粉薄膜, 其有序微区 R_g 值分别为 38.00 ± 0.18 nm (5 wt% DEP)、 37.17 ± 0.18 nm (10 wt% DEP)、 37.08 ± 0.16 nm (20 wt% DEP)、 37.97 ± 0.18 nm (30 wt% DEP)。由上述结果可知, 随着 DEP 的加入酯化淀粉薄膜的有序微区结构尺寸在 37 nm~38 nm 之间变化不大, 因此可以推断随 DEP 含量的增加, 使得酯化淀粉薄膜无定形链间距离增加, 扩大了无定形区域, 对有序微区尺寸影响不大。

酯化淀粉薄膜是由酯化淀粉大分子链段排列堆砌而成的三维网络结构, 酯化淀粉薄膜中的增塑剂小分子迁移包括了增塑剂在淀粉链上的吸附/解吸附、穿过淀粉链和在空隙间的扩散。增塑剂小分子与淀粉大分子的相互作用、结晶结构、分子链的排列规整程度等聚集态结构均会对增塑剂在材料基体中的迁移扩散产生重要影响^[15]。在酯化淀粉薄膜中由于增塑剂 DEP 含量的不同, 增塑剂分子与淀粉分子间的相互作用、淀粉分子链段在薄膜中微区的有序排列程度及其规整程度均不同, 因此对增塑剂的迁移扩散影响的程度也不同。这为通过对酯化淀粉薄膜的聚集态结构进行合理设计从而为抑制增塑剂迁移而合理设计食品包装材料奠定了基础。

3 结论

通过扫描电子显微镜 (SEM) 傅立叶红外光谱 (FTIR)、以及小角和广角 X 射线散射 (SAXS/WAXS) 分析了酯化淀粉薄膜中增塑剂与淀粉分子间相互作用。结果表明: DEP 加入酯化淀粉薄膜后, DEP 与淀粉分子间的相互作用, 减弱了淀粉分子间的非共价键作用, 形成排列更为规整而分散的微晶结构, 促进淀粉分子形成有序微区, 使酯化淀粉薄膜断面结构均一致密。通过调节酯化淀粉薄膜中增塑剂 DEP 的含量, 可控制增塑剂分子与淀粉分子间的相互作用、淀粉分子链段在薄膜中微区的有序排列程度及其规整程度, 可为设计抑制增塑剂迁移扩散的酯化淀粉薄膜材料奠定基础。

参考文献

[1] Jiménez A, Fabra M, Talens P, et al. Edible and biodegradable starch films: a review [J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 5(6): 2058

- [2] Siracusa V, Rocculi P, Romani S, et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(12): 634-643
- [3] Hassan Nejad M, Ganster J, Völkert B. Starch esters with improved mechanical properties through melt compounding with nanoclays [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(1): 503-510
- [4] Mathew A P, Dufresne A. Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties [J]. Biomacromolecules, 2002, 3(5): 1101-1108
- [5] Poças F M, Hogg T. Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: a review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18: 219-230
- [6] Jackson L S. Chemical food safety issues in the United States: past, present, and future [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(18): 8161-8170
- [7] Fasano E, Bono-Blay F, Cirillo T, et al. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di (2-ethylhexyl) adipate from food packaging [J]. Food Control, 2012, 27: 132-138
- [8] 朱蕾, 李公春, 姜丹. 邻苯二甲酸二乙酯的合成 [J]. 河北化工, 2011, 34(4): 37-38
- ZHU Lei, LI Gong-chun, JIANG Dan. Synthesis of Diethyl Phthalate [J]. Hebei Chemical Industry, 2011, 34(4): 37-38
- [9] Pu H Y, Chen L, Li X X, et al. An Oral Colon-Targeting Controlled Release System Based on Resistant Starch Acetate Synthesis, Characterization, and Preparation of Film-Coating Pellets [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59: 5738-5745
- [10] Kizil R, Irudayaraj J, Seetharaman K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(14): 3912-3918
- [11] Zhu Jie, Li Xiao xi, Huang Chen, et al. Plasticization effect of triacetin on structure and properties of starch ester film [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94: 874-881
- [12] Za bar S, Shi mo ni E, Bianco-Peled H. Development of Nanostructure in Resistant Starch Type III during Thermal Treatments and Cycling [J]. Macromolecular Bioscience, 2008, 8(2): 163-170
- [13] Zhu Jie, Li Lin, Chen Ling, et al. Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules [J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1): 116-122
- [14] Chu B, Hsiao B S. Small-Angle X-ray Scattering of Polymers [J]. Chemical Reviews, 2001, 101: 1727-1761

- [15] Kuorwel K K, Cran M J, Sonneveld K, et al. Migration of antimicrobial agents from starch-based films into a food simulant [J]. LWT - Food Science and Technology, 2013, 50: 432-438

[16]

现代食品科技