

# Florida 橘油-壳聚糖复合膜的制备及表征

张贇彬, 王景文, 王一非, 刘笑宇, 姜萍萍

(上海应用技术学院香料香精技术与工程学院, 上海 201418)

**摘要:** 使用浇铸-蒸发-碱浸法制备了壳聚糖 (CS) 膜和 Florida 橘油 (FMO) -壳聚糖复合膜。采用 FT-IR、XRD 对膜的微观结构进行了表征, 分析了 FMO 添加量对膜的厚度、拉伸强度、断裂伸长率、接触角、水蒸气透过系数、总溶解物含量等性质的影响。结果表明, FMO 橘油的成分占据了壳聚糖骨架中的部分官能团的位置, 影响着壳聚糖共价键的振动强度; FMO 的添加, 并增大了膜中壳聚糖乙酸盐的含量, 并使膜的拉伸强度降低; FMO 添加量为 4% 时, 膜的厚度达到最小值  $19.80 \pm 0.21 \mu\text{m}$ , 断裂伸长率达到最大值  $2.81 \pm 0.01\%$ ; FMO 添加量为 10% 时, 膜的厚度达到最大值  $26.90 \pm 0.22 \mu\text{m}$ 。FMO 添加量为 2% 时, 膜的水蒸气透过系数达到最小值  $305.33 \pm 3.69 \text{ mg}\cdot\text{mm}/(\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$ ; 膜的接触角和总溶解物含量都随 FMO 添加量的增加而增大, 最大值分别为  $81.80 \pm 0.09^\circ$  和  $2.96 \pm 0.05\%$ 。研究结果为 FMO-CS 复合膜的实际应用提供了理论依据。

**关键词:** 壳聚糖; 橘油; 膜; 物理性质; 机械性质; 表征

文章编号: 1673-9078(2014)2-147-152

## Preparation and Characterization of Florida Mandarin Oil-chitosan Composite Films

ZHANG Yun-bin, WANG Jing-wen, WANG Yi-fei, LIU Xiao-yu, JIANG Ping-ping

(School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract:** Chitosan (CS) films and Florida mandarin oil (FMO) -chitosan composite films were prepared by casting-evaporation-alkali leaching method. Microstructures of films were characterized by FTIR, XRD, and the influences of FMO content on thickness, tensile strength, elongation at break, water contact angle, water vapour permeability, and total soluble matter content of films were determined. The results indicated that the locations of some functional groups of CS matrix were occupied by FMO ingredients, which affected vibration intensity of covalent bond of CS. Increase of chitosan acetate content and decrease of film tensile strength were caused by incorporation of FMO. When FMO content was 4%, film thickness reached the minimum ( $19.80 \pm 0.21 \mu\text{m}$ ) and elongation at break reached the maximum ( $2.81 \pm 0.01\%$ ). When FMO content increased to 10%, the film thickness attained the largest ( $26.90 \pm 0.22 \mu\text{m}$ ). When adding 2% FMO, the lowest water vapour permeability was obtained, which was  $305.33 \pm 3.69 \text{ mg}\cdot\text{mm}/(\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m})$ . Water contact angle and total soluble matter content of films increased with increasing FMO content, and the maximums were  $81.80 \pm 0.09$  and  $2.96 \pm 0.05\%$ , respectively. The research results could provide theoretical basis for the application of FMO-CS composite films.

**Key words:** chitosan; mandarin oil; films; physical properties; mechanical properties; characterization

传统塑料包装材料如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚氯乙烯等, 由于其价廉、质轻、成型易、耐酸碱等优点, 在食品等工业领域中得到广泛应用, 但由于其不可生物降解性导致的严重生态问题, 以及消费者日益增长的环保和食品安全意识, 使得人们转向对可生物降解包装材料的研究, 尤其是从天然生物聚合物资源中寻找可用于食品包装领域的新材料引起广泛关注<sup>[1]</sup>。生物聚合物包括淀粉、纤维素及其衍生物、壳聚糖 (CS)、卡拉胶、海藻酸钠、果胶、蛋白质

等, 其中 CS 是最有前景的可生物降解包装材料之一。CS 是由通过  $\beta(1 \rightarrow 4)$ 糖苷键相连的 N-乙酰-D-氨基葡萄糖和 D-氨基葡萄糖单元组成的多功能多糖, 是甲壳素的脱乙酰基衍生物, 甲壳素广泛地存在于昆虫和甲壳纲动物的甲壳中, 以及某些真菌的细胞壁中, 是自然界中储量仅次于纤维素的生物高聚物。壳聚糖不溶于水, 但可以溶解在冰醋酸、苹果酸、甲酸、柠檬酸、乳酸、盐酸等的稀溶液中。

传统的 CS 膜是由浇铸-蒸发法制备的, 存在机械性能差、防水性能差等缺点, 限制了其在食品包装领域的应用, 所以目前的研究热点主要集中在对 CS 膜的改性上。国内外的学者通过向 CS 膜中添加一种或

收稿日期: 2013-09-26

基金项目: 上海市部分地方院校能力建设计划项目 (13120503300)

作者简介: 张贇彬 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为食品科学与工程

多种物质,如蛋白、油酸等,制备壳聚糖复合膜来改善膜的各种性质。但现在制备的壳聚糖复合膜的机械性能和防水性能仍然较差,制约着其在食品包装领域的应用。对传统制备的CS膜进行碱浸处理,可以除去膜中的大部分乙酸和壳聚糖乙酸盐,从而降低膜的水溶性<sup>[1]</sup>。所以运用浇铸-蒸发-碱浸法制备的CS水溶性较低,具有更广泛的应用范围。

柑橘类精油主要存在于柑橘类的果皮中,果皮是果汁行业产生的废物,提取精油确保了经济的可持续发展性。柑橘类精油广泛应用在食品、饮料、化妆品和医药等领域中,它对大多数的重要食源性致病菌都有抑制性<sup>[2]</sup>。由于橘油具有疏水性、抑菌性、可食性等性质,本文将Florida橘油(FMO)加入到CS膜中,使用浇铸-蒸发-碱浸法制备CS膜和FMO-CS复合膜,通过研究FMO添加量对壳聚糖复合膜微观结构及物理性质、机械性质的影响,为FMO-CS复合膜的实际应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

壳聚糖(BR,脱乙酰度80.0~95.0%)、冰醋酸(GR)、氢氧化钾(GR)、吐温-80(CP)均购于国药集团化学试剂有限公司;去离子水和Florida橘油由上海应用技术学院香料香精技术与工程学院提供。

AB135-S电子分析天平(0.00001g),METTLER TOLEDO公司;FA25实验室高剪切分散乳化机,弗鲁克(上海)公司;DHG-9140A电热鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;N596外径千分尺(0~25mm),上海量具刀具厂;Vertex 70傅里叶变换红外光谱仪,Bruker公司;D2 PHASER X射线衍射仪,Bruker公司;TA.XT.plus 11395物性测试仪,Stable Micro Systems公司;PO-200数字式连续可调微量移液器,METTLER TOLEDO公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 CS膜和FMO-CS复合膜的制备

将CS置于1.5%(m/v)的冰醋酸水溶液(80℃)中,以1000 r/min搅拌1.0 h,得到1.0%(m/v)的CS溶液,冷却至室温,分别向CS溶液中加入0%,2%,4%,6%,8%和10%的FMO(m/m,以CS的质量为基准),并加入2%(m/m,以CS的质量为基准)的吐温-80作乳化剂,高速(10000 r/min)剪切分散乳化10 min,静置脱泡,得到成膜溶液。

膜用浇铸-蒸发-碱浸法制备。将200 mL成膜溶

液倒入并均匀地铺展在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)模具(24 cm×24 cm×1.4 cm)中,置于电热鼓风干燥箱中50℃烘12 h。烘干的膜先用50 mL 70 g/L KOH溶液浸泡10 min,再用去离子水冲洗膜至洗涤液显中性,将膜置于电热鼓风干燥箱(50℃)中烘0.5 h,揭膜备用。

#### 1.2.2 膜的表征

##### 1.2.2.1 红外光谱(FT-IR)

膜的红外光谱图由傅里叶变换红外光谱仪在衰减全反射模式下测试,扫描次数32,扫描范围600~4000 cm<sup>-1</sup>,分辨率4 cm<sup>-1</sup>。

##### 1.2.2.2 X射线衍射(XRD)

膜的XRD图像用X射线衍射仪测得。测试条件:Cu K<sub>α</sub>(λ=1.54Å)灯,测试电压40 kV,测试电流40 mA。扫描速率4°/min,扫描范围2θ=10~60°。

##### 1.2.2.3 厚度

膜的厚度用外径千分尺测量。在膜上随机取20个点测量,取平均值,用于膜的机械性质和物理性质的计算。

##### 1.2.2.4 机械性质

根据美国试验材料学会标准D882(ASTM, 2001)<sup>[4]</sup>,将膜剪成矩形试样(25.4 mm×100 mm),用物性测试仪测试其机械性质,包括拉伸强度、断裂伸长率。测试条件:ATG模式,测力传感器50 N,夹头间距离80 mm,测速1.0 mm/s。每个样品至少重复测试6次。

##### 1.2.2.5 接触角

去离子水在膜上的接触角参照Jindal等<sup>[5]</sup>报道的静滴法测定。用数字式连续可调微量移液器取5 μL去离子水,轻轻滴在膜的上表面,迅速(2 s内)用数码相机拍摄照片,用量角器测得接触角θ。每种膜重复测试6次。

##### 1.2.2.6 水蒸汽透过系数

根据美国试验材料学会标准E96-05(ASTM, 2005)<sup>[6]</sup>,测试膜的水蒸汽透过率。用膜将盛有10 mL去离子水(100% RH, 22℃)的玻璃称量瓶(内径36 mm,高度27 mm)口封住,在盛有硅胶的干燥器放置1 h,然后称量玻璃称量瓶的重量,每隔2 h称一次,共称5次。膜的水蒸气透过系数(Water vapour permeability, WVP)由以下公式计算:

$$WVP = \Delta w \times x \times \Delta t^{-1} \times A^{-1} \times \Delta P^{-1}$$

注:WVP为水蒸气透过率,mg·mm/(kPa·h·m<sup>2</sup>);Δw为称量瓶质量的减少量,g;x为膜的厚度,mm;Δt为时间间隔,h;A为膜的面积,m<sup>2</sup>;ΔP为膜两侧的水蒸气压差,2642 Pa,22℃。

1.2.2.7 总溶解物含量

膜的总溶解物含量根据 Pereda 等<sup>[12]</sup>报道的方法测量,取约 1.5 g 膜样品,110 °C 烘干至恒重( $m_0$ ),浸入 100 mL 去离子水中,1000 r/min 搅拌 24 h,抽滤得到未溶解的膜,将其在 110 °C 烘干至恒重( $m_i$ )。膜在水中的总溶解物含量 (Total soluble matter content, TSMC) 由以下公式计算:

$$TSMC = (m_0 - m_i) / m_0 \times 100\%$$

所有测试重复三次,取平均值。

1.2.2.8 数据处理

使用 SPSS 17.0 软件处理数据,ANOVA 法进行方差分析,Duncan 多重比较检验法进行显著性分析 ( $p < 0.05$ )。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱 (FT-IR)

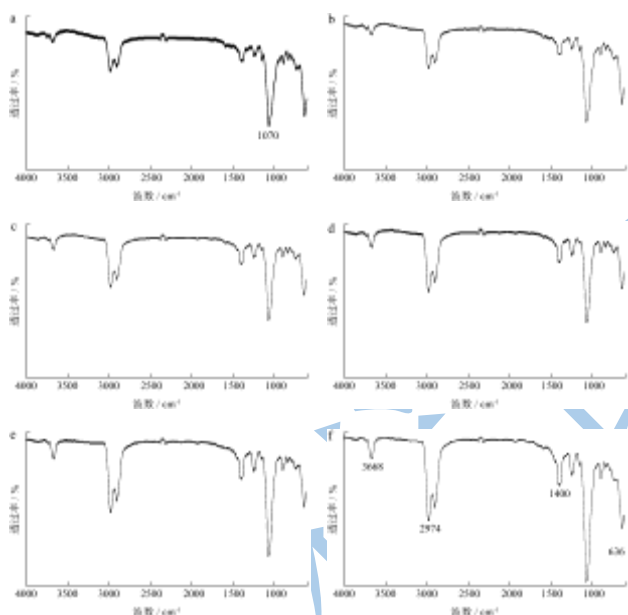


图 1 不同 FMO 添加量的壳聚糖基膜的红外光谱图

Fig.1 FTIR photographs of CS-based films with different FMO contents

注: a: 10%, b: 8%, c: 6%, d: 4%, e: 2%, f: 0%。

由图 1 可知,不同 FMO 添加量的 CS 膜的红外光谱存在差异,这说明 FMO 的添加,对 CS 膜的微观结构产生了影响。3740  $cm^{-1}$  附近的弱峰是游离水中 O-H 键的伸缩振动吸收峰,CS 膜以及 FMO-CS 复合膜的红外光谱上都存在该峰,说明所制备的膜中均含有一定量的游离水。3668  $cm^{-1}$  附近的峰为 O-H 键的伸缩振动吸收峰,受分子间和分子内氢键的影响;2974  $cm^{-1}$  和 2903  $cm^{-1}$  附近为饱和 C-H 键的伸缩振动吸收峰;1400  $cm^{-1}$  附近的峰为甲基和亚甲基中 C-H 键的

面内弯曲振动吸收峰;1248  $cm^{-1}$  附近的峰为 C-N 的伸缩振动吸收峰;1070  $cm^{-1}$  附近的峰为 C-O 键的伸缩振动吸收峰;897  $cm^{-1}$  附近是  $\beta$ -吡喃型糖苷键 C-O-C 的特征吸收峰;636  $cm^{-1}$  附近的峰为 C-H 键的面外弯曲振动吸收峰。以上各峰的强度都随着膜中的 FMO 添加量的增加而逐渐减弱。

这说明 FMO 在乳化剂 Tween 80 存在下,经过高速剪切乳化作用,均匀地分散在 CS 分子之间,FMO 的某些成分与 CS 分子形成氢键或共价键,破坏了 CS 分子中羟基和氨基形成的部分氢键,从而占据壳聚糖骨架中的部分官能团的位置,影响着壳聚糖共价键的振动强度,从而影响着 CS 膜的物理性质。Siripatrawan 和 Harte 也得出类似的结论<sup>[7]</sup>。

2.2 X 射线衍射 (XRD)

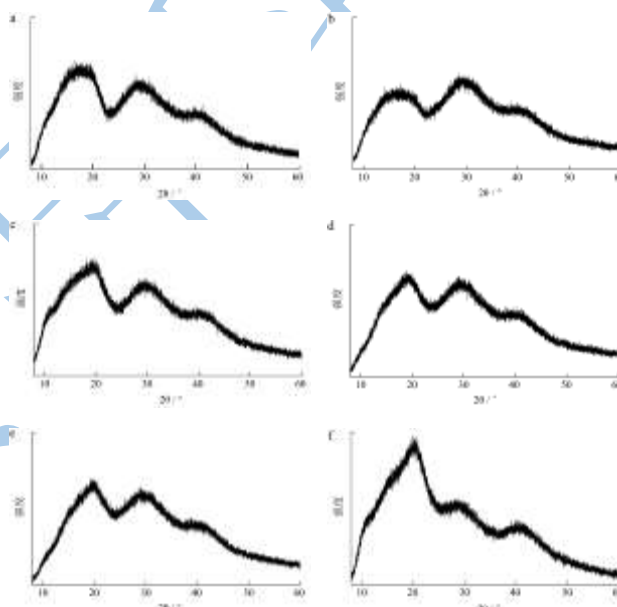


图 2 不同 FMO 添加量的壳聚糖基膜的 XRD 图

Fig.2 XRD photographs of CS-based films with different FMO contents

注: a: 10%, b: 8%, c: 6%, d: 4%, e: 2%, f: 0%。

如图 2,  $2\theta = 11^\circ$ 、 $2\theta = 20^\circ$  处的衍射峰都与 CS 的结晶区有关。 $2\theta = 11^\circ$  处的是 CS 晶面 (020) 的衍射峰,说明膜中含有水合晶体结构; $2\theta = 20^\circ$  处是 CS 晶面 (100) 的衍射峰<sup>[8-9]</sup>。壳聚糖乙酸盐在  $2\theta = 20^\circ$ 、 $2\theta = 29^\circ$  处有衍射峰。随着 FMO 添加量 (0~8%) 的增加, $2\theta = 20^\circ$  处的衍射峰渐渐弥散,且强度减弱,当添加量为 10% 时,该衍射峰强度增大,但强度依然较低。当膜中的 FMO 添加量由 0% 变为 2% 时, $2\theta = 29^\circ$  处的衍射峰强度有所增大,当 FMO 添加量继续增加时,其强度变化较小。其主要原因是,FMO 在乳化剂 Tween 80 存在下,经过高速剪切乳化作用,均匀

地分散在 CS 分子之间, 随着 FMO 添加量增加, 使得壳聚糖分子的规整度降低, 降低了膜的结晶度; FMO 分布在 CS 分子周围, 其疏水作用使水中的 OH 不易靠近膜中的壳聚糖乙酸盐, FMO 在膜中的含量越大, KOH 与膜中壳聚糖乙酸盐的反应难度就越大, 使壳聚糖乙酸盐结晶在膜中的密度增大, 膜的结晶度增大。所以在以上两个原因的作用下, 膜的 XRD 变化才出现如图 2 所示的趋势。

### 2.3 膜的厚度

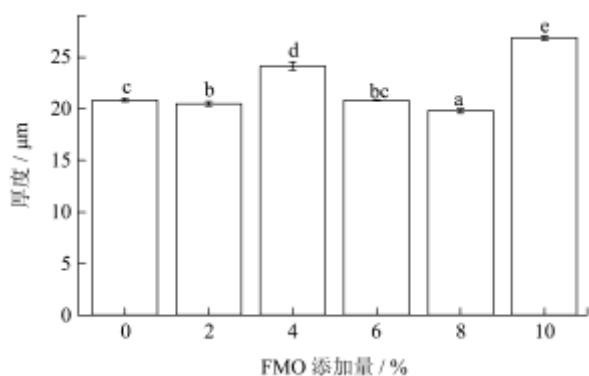


图 3 FMO 添加量对壳聚糖基膜的厚度的影响

Fig.3 Influence of FMO content on thickness of CS-based films

如图 3 所示, 膜的厚度和 FMO 添加量并不成线性关系。随着 Florida 橘子油添加量的增加, 膜的厚度大致呈锯齿状变化, 说明膜的密度也呈锯齿状变化, 所得膜的厚度范围为  $19.80 \pm 0.21 \sim 26.90 \pm 0.22 \mu\text{m}$ 。而 Sánchez-González L 等<sup>[10]</sup>制备的壳聚糖-茶树精油复合膜的厚度随茶树精油添加量增加而下降, Ojagh S M 等<sup>[11]</sup>制备的壳聚糖-肉桂精油复合膜的厚度随肉桂精油添加量的增加而增大, 这可能与壳聚糖的来源以及精油的性质有关。

所有膜中的 CS 的质量是相同的, 膜厚度不同, 说明膜内的分子排列不同。影响膜厚度的主要因素有: FMO 添加量和膜的含水量。FMO 主要为疏水性成分, 添加精油的同时, 也会引起膜含水量的降低。FMO 添加量增加, 使膜的厚度增大; 膜含水量降低, 使膜的厚度减小。FMO 添加量从 0% 变为 2% 的过程中, 精油量增加对膜厚度的影响与水分减少对膜厚度的影响相互抵消, 所以膜的厚度变化不大; FMO 添加量从 2% 变为 4% 的过程中, 精油量增加对膜厚度的影响大于水分减少对膜厚度的影响, 所以膜的厚度增大; FMO 添加量从 4% 变为 8% 的过程中, 精油量增加对膜厚度的影响小于水分减少对膜厚度的影响, 所以膜的厚度减小, 此时膜的厚度达到最小值  $19.80 \pm 0.21 \mu\text{m}$ ; FMO 添加量从 8% 变为 10% 的过程中, 精油量增加对膜厚度的影响大于水分减少对膜厚

度的影响, 所以膜的厚度增加, 此时膜的厚度达到最大值  $26.90 \pm 0.22 \mu\text{m}$ 。

### 2.4 机械性质

膜的机械性质包括拉伸强度 (Tensile strength, TS) 和断裂伸长率 (Elongation at break, E), 拉伸强度表示膜能承受的最大拉伸应力, 断裂伸长率是断裂前试样长度的最大变化。

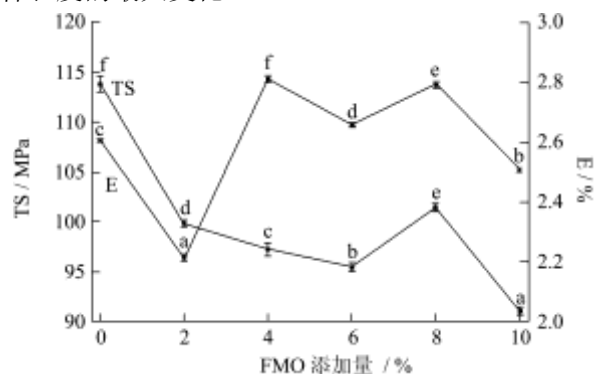


图 4 FMO 添加量对壳聚糖基膜的拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig.4 Influence of FMO content on tensile strength and elongation at break of CS-based films

如图 4 所示, CS 膜的拉伸强度最大, 为  $113.82 \pm 0.79 \text{ MPa}$ , 断裂伸长率为  $2.61 \pm 0.03\%$ 。水是一种普遍存在于亲水性膜中且无法控制的增塑剂, 可以改善膜的结构, 同时水可以与壳聚糖形成氢键, 并形成水合物, 增强膜的结晶度。当膜中的 FMO 添加量由 0% 变为 6% 的过程中, 高浓度的 FMO 降低了 CS 网络结构的内聚力, 由于精油的疏水作用, 膜中的含水量减少, 水对膜的增塑效果减弱, 同时由 FTIR 分析得出, 膜中的一部分氢键消失, 故膜的拉伸强度减弱。当 FMO 添加量为 8% 时, 膜的厚度降到最小值, 此时膜的密度最大, 壳聚糖分子之间结合得较为紧密, 同时膜中的醛类、醇类等物质密度增大, 对膜的交联作用以及增塑作用增强, 所以膜的拉伸强度有所增大, 但 FMO 对膜内的氢键的削弱起主导作用, 所以当 FMO 添加量为 10% 时, 膜的拉伸强度减小。随着 FMO 添加量的增加, 膜的密度也呈锯齿状变化, 同时膜中的水分减少, 使得膜的断裂伸长率在  $2.21 \pm 0.01\% \sim 2.81 \pm 0.01\%$  范围内呈锯齿状变化, 当 FMO 添加量为 4% 时, 膜的断裂伸长率最大, 为  $2.81 \pm 0.01\%$ 。

### 2.5 接触角

如图 5 所示, CS 膜的接触角为  $75.60 \pm 0.33^\circ$ , 随着 FMO 添加量的增加, 接触角逐渐增大, 当 FMO 添加量为 10%, 接触角达到最大值  $81.80 \pm 0.09^\circ$ , Pereda

M 等<sup>[12]</sup>也得出类似的结论。FMO 经过高速剪切乳化作用，均匀地分散在壳聚糖分子之间，随着精油添加量增大，膜表面的精油密度逐渐增大，膜的疏水性也有所增强，所以接触角增大。但膜的接触角仍小于 90°，所以说 FMO-CS 复合膜具有部分润湿性。

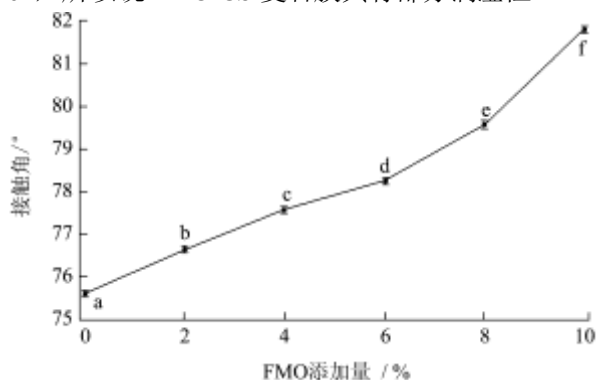


图 5 FMO 添加量对壳聚糖基膜接触角的影响

Fig.5 Influence of FMO content on water contact angle of CS-based films

### 2.6 水蒸气透过系数

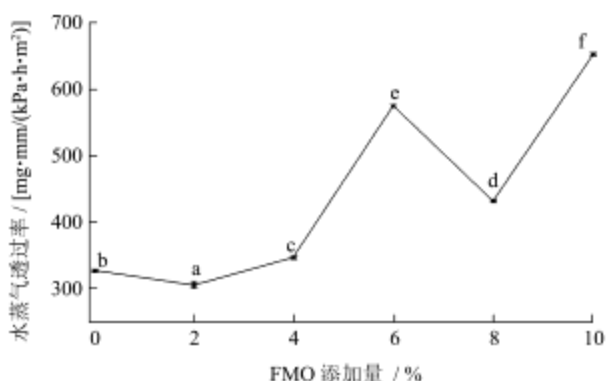


图 6 FMO 添加量对壳聚糖基膜水蒸气透过系数的影响

Fig.6 Influence of FMO content on WVP of CS-based films

大多数天然生物聚合物都具有吸水性，所以说 WVP 是食品包装膜的关键性质。FMO 添加量对壳聚糖基膜 WVP 的影响如图 6 所示，CS 膜的 WVP 为  $326.60 \pm 3.72 \text{ mg} \cdot \text{mm}/(\text{kPa} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2)$ ，添加 2% 的 FMO 后，WVP 减小至最低值  $305.33 \pm 3.69 \text{ mg} \cdot \text{mm}/(\text{kPa} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2)$ ，当 FMO 添加量为 10% 时，WVP 达到最大值， $650.65 \pm 3.69 \text{ mg} \cdot \text{mm}/(\text{kPa} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2)$ 。添加疏水性物质可以增强对水分子的位阻效应，和增加水分子扩散孔道弯曲度，从而改善膜的阻隔性质，所以 FMO 添加量由 0% 变为 2% 时，WVP 下降，但当 FMO 添加量 2% 变为 6% 的过程中，WVP 增大，这与拉伸强度的减小是相对应的，高浓度的 FMO 降低了 CS 网络结构的内聚力<sup>[13]</sup>，膜中的孔洞和缝隙增多<sup>[14]</sup>，使水蒸气更容易透过。FMO 添加量为 8% 时，WVP 降低，是因为此时膜的密度最大，一定程度上减缓了水分子的扩散，但 FMO 对 CS 网络结构内

聚力的削弱起主导作用，所以当 FMO 添加量为 10% 时，WVP 增大。

### 2.7 总溶解物含量

CS 膜的总溶解物含量为  $0.82 \pm 0.01\%$ ，当 FMO 添加量为 10% 时，复合膜在水中的总溶解物含量达到最大值  $2.96 \pm 0.05\%$ 。由膜的 XRD 分析得出，在膜的制备过程中，FMO 的添加量越大，所制备的膜中的壳聚糖乙酸盐的含量就越大。在总溶解物含量的测定中，膜经过两次烘干（110 °C）。FMO 是易挥发物质，第一次烘干时部分 FMO 成分流失，疏水作用减弱，其周围的壳聚糖乙酸盐易溶于水。随着膜中 FMO 浓度增加，第一次烘干时流失的 FMO 增多，所暴露出的壳聚糖乙酸盐的量增大，所以膜的总溶解物含量随着 FMO 添加量的增加而升高（如图 7）。

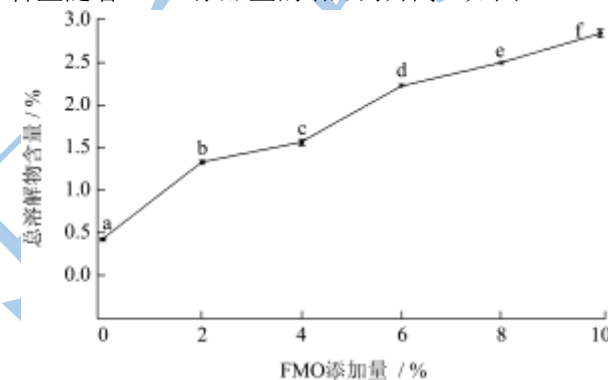


图 7 FMO 添加量对壳聚糖基膜的总溶解物含量的影响

Fig.7 Influence of FMO content on total soluble matter content of CS-based films

## 3 结论

3.1 通过对膜进行 FTIR、XRD 分析，说明 FMO 在乳化剂 Tween 80 存在下，经过高速剪切乳化作用，分散在壳聚糖分子之间，FMO 的成分与 CS 分子形成氢键或共价键，破坏了 CS 分子中羟基和氨基形成的部分氢键，从而占据 CS 骨架中的部分官能团的位置，影响着 CS 共价键的振动强度；FMO 橘子油的添加使膜中的乙酸盐浓度增大。随着 FMO 添加量的增加，膜的厚度大致呈锯齿状变化，当 FMO 添加量为 4% 时，膜的厚度达到最小值  $19.80 \pm 0.21 \mu\text{m}$ ；当 FMO 添加量为 10% 时，膜的厚度取得最大值  $26.90 \pm 0.22 \mu\text{m}$ 。CS 膜的拉伸强度最大，为  $113.82 \pm 0.79 \text{ MPa}$ ，当 FMO 添加量为 4% 时，膜的断裂伸长率最大，为  $2.81 \pm 0.01\%$ 。膜的接触角随 FMO 添加量的增加而增大，当 FMO 添加量为 10% 时，接触角达到最大值  $81.80 \pm 0.09^\circ$ 。FMO 添加量为 2% 时，膜的水蒸气透过系数达到最小值  $305.33 \pm 3.69 \text{ mg} \cdot \text{mm}/(\text{kPa} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2)$ 。膜

的总溶解物含量随着 FMO 橘子油添加量的增加而升高, 当 FMO 添加量为 10% 时, 复合膜在水中的总溶解物含量达到最大值  $2.96 \pm 0.05\%$ 。

3.2 FMO 的加入在一定程度上改善了由浇铸-蒸发-碱浸法制备的 CS 基复合膜的机械性质和物理性质。所制备的 LEO/CS 复合膜机械性能和防水性能优良, 在可降解包装领域具有潜在且广泛的应用前景。

### 参考文献

- [1] Cerqueira M A, Souza B W S, Teixeira J A, et al. Effect of glycerol and com oil on physicochemical properties of polysaccharide films-A comparative study [J]. Food Hydrocolloid, 2012, 27(1): 175-184
- [2] 王景文, 张赞彬, 李月霞. 一种壳聚糖-天然精油可食共混包装膜及其制备方法: 中国专利, CN103194009A [P] 2013-07-10  
WANG Jing-wen, ZHANG Yun-bin, Li Yue-xia. A chitosan-natural essential oil edible composite packaging film and its preparation method: Chinese patent, CN103194009A [P] 2013-07-10
- [3] Settanni L, Palazzolo E, Guarasi V, et al. Inhibition of foodborne pathogen bacteria by essential oils extracted from citrus fruits cultivated in Sicily [J]. Food Control, 2012, 26(2): 326-330
- [4] ASTM D882-01. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting [S].
- [5] Jindal M, Kumar V, Rana V, et al. Physico-chemical, mechanical and electrical performance of bael fruit gum-chitosan IPN films [J]. Food Hydrocolloid, 2013, 30(1): 192-199
- [6] ASTM E96-05. Standard test method for water vapour transmission of materials [S].
- [7] Siripatrawan U, Harte B R. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract [J]. Food Hydrocolloid, 2010, 24(8): 770-775
- [8] Stefanescu C, Daly W H, Negulescu I I. Biocomposite films prepared from ionic liquid solutions of chitosan and cellulose [J]. Carbohydr Polym, 2012, 87(1): 435-443
- [9] Wu J, Zhong F, Li Y, et al. Preparation and characterization of pullulan-chitosan and pullulan-carboxymethyl chitosan blended films [J]. Food Hydrocolloid, 2012, 30(1): 435-443
- [10] Sánchez-González L, González-Martínez C, Chiralt A, et al. Physical and antimicrobial properties of chitosan-tea tree essential oil composite films [J]. J. Food Eng., 2010, 98(4): 443-452
- [11] Ojagh S M, Rezaei M, Razavi S H, et al. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water [J]. Food Chem., 2010, 122(1): 161-166
- [12] Pereda M, Amica G, Marcovich N E. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films [J]. Carbohydr. Polym., 2012, 87(2): 1318-1325
- [13] Bonilla J, Atarés L, Vargas M, et al. Effect of essential oils and homogenization conditions on properties of chitosan-based films [J]. Food Hydrocolloid. 2012, 26(1): 9-16
- [14] Valenzuela C, Abugoch L, Tapia C. Quinoa protein-chitosan-sunflower oil edible film: Mechanical, barrier and structural properties [J]. LWT - Food Sci. Technol. 2013, 50(2): 531-537