

# 胶原/氧化羟丙基甲基纤维素复合膜的制备与表征

张淑瑜, 陈春秀, 李国英\*

(四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 制革清洁技术国家工程研究中心, 四川成都 610065)

**摘要:** 为了制备性能更优的胶原膜, 使其更好地应用于食品包装领域, 采用不同氧化度的氧化羟丙基甲基纤维素 (DHPMC) 与胶原以质量比 1:1.25 共混成膜, 考察 DHPMC 氧化度对胶原复合膜理化性能的影响。结果表明, 胶原复合膜的三股螺旋结构未被破坏, 且相比于纯胶原膜, 其机械性能、热稳定性、耐酶降解性和亲水性能均有增强, 结构更加均匀致密。当 DHPMC 氧化度较低 (氧化度 17.78%) 时, DHPMC 分子中的醛基与胶原的氨基形成共价键, 体系的相互作用增强, 且 DHPMC 氧化度低, 对复合膜的成膜性能影响小, 使得复合膜的抗张强度 (115.74 MPa) 和热变性温度 (76.24 °C) 相较于胶原/羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 复合膜 (104.69 MPa, 69.67 °C) 提高。当 DHPMC 氧化度较高 (氧化度 45.12%) 时, DHPMC 的醛基含量增加, 但同时纤维素降解程度也增加, 使得复合膜的抗张强度 (93.56 MPa) 和热变性温度 (71.13 °C) 下降。因此, 采用低氧化度的 DHPMC 与胶原共混可制得综合成膜性能更优的复合膜, 将扩大其在食品包装中的应用范围。

**关键词:** 胶原; 氧化羟丙基甲基纤维素 (DHPMC); 复合膜; 机械性能

文章篇号: 1673-9078(2022)01-248-255

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.1.0354

## Preparation and Characterization of Collagen/Dialdehyde Hydroxypropyl Methylcellulose Composite Films

ZHANG Shuyu, CHEN Chunxiu, LI Guoying\*

(The Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, National Engineering Research Center of Clean Technology in Leather Industry, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** In order to prepare a collagen film with improved performance and make it more suitable for food packaging, dialdehyde hydroxypropyl methylcellulose (DHPMC) with different oxidation degrees were blended with collagen at a mass ratio of 1:1.25 to form films. The effects of the oxidation degree of DHPMC on the physico-chemical properties of collagen composite films were investigated. The results indicated that the triple helical structure of the collagen composite film was not damaged, and compared with the pure collagen film, the mechanical properties, thermal stability, resistance to enzymatic degradation and hydrophilicity of composite films were improved, with the structures of the composite films being more homogeneous and compact. When the oxidation degree of DHPMC was low (oxidation degree: 17.78%), the aldehyde groups of DHPMC molecules formed covalent bonds with the amino groups of collagen to enhance the interaction of the system. In addition, the low oxidation degree of DHPMC had little effect on the film's properties, resulting in improved tensile strength (115.74 MPa) and thermal denaturation temperature (76.24 °C) of the composite films compared with collagen/ hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) composite film (104.69 MPa, 69.67 °C). When the oxidation degree of DHPMC was higher (45.12%), DHPMC contained more aldehyde groups, whilst the degree of cellulose degradation also increased, causing the decreases in the tensile strength (93.56 MPa) and thermal denaturation temperature (71.13 °C) of the composite film. Thus, the composite films prepared by blending DHPMC with a low oxidation degree and collagen showed better overall film-forming properties, which would expand their applications in food packaging.

引文格式:

张淑瑜,陈春秀,李国英.胶原/氧化羟丙基甲基纤维素复合膜的制备与表征[J].现代食品科技,2022,38(1):248-255

ZHANG Shuyu, CHEN Chunxiu, LI Guoying. Preparation and characterization of collagen/dialdehyde hydroxypropyl methylcellulose composite films [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(1): 248-255

收稿日期: 2021-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21776184; 21476147)

作者简介: 张淑瑜 (2000-), 女, 在读本科生, 研究方向: 胶原改性, E-mail: 1743383454@qq.com

通讯作者: 李国英 (1967-), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向: 胶原的制备、改性及其生物学利用, E-mail: liguoyings@163.com

**Key words:** collagen; dialdehyde hydroxypropyl methylcellulose (DHPMC); composite film; mechanical properties

胶原具有良好的生物相容性、可生物降解性、良好的加工成型性和成膜性,胶原膜可广泛应用于可食性肠衣<sup>[1]</sup>、猪肉保鲜<sup>[2]</sup>、油炸食品包装<sup>[3]</sup>等领域。然而,作为食品包装材料,纯胶原膜的机械强度和热稳定性较差,限制了其应用范围<sup>[4]</sup>。目前,胶原膜理化性能的提高主要通过物理改性、化学改性和共混改性来实现。物理改性通过在基体中加入填料或助剂来改善制品性能,效果不明显;化学改性通过接枝、嵌段等方法改变聚合物大分子的主链、支链或侧基,作用明显但可能会破坏胶原的三股螺旋结构;共混改性是将两种或两种以上聚合物经混合制备宏观均匀材料的方法,因其操作简单,效果明显且不影响胶原本身生物学性质而备受研究者关注<sup>[5,6]</sup>。

天然高分子因具有良好的生物相容性及可降解性,研究者们常常将其与胶原共混以获得性能更优的胶原基材料。目前,与胶原共混的天然高分子主要有天然蛋白质和纤维素及其衍生物,包括海藻酸钠<sup>[7]</sup>、羧甲基纤维素(CMC)<sup>[8]</sup>、羟丙基甲基纤维素(HPMC)<sup>[9]</sup>等。HPMC是一种非离子型纤维素衍生物,具有较好的成膜性、耐酶解性以及亲水性,被应用于医药、食品和化妆品等领域<sup>[10]</sup>。Ding等人<sup>[11]</sup>采用质量比1:1制备胶原/HPMC共混膜,结果表明共混膜的热稳定性相对于纯胶原膜有所提高,且膜表面更加均匀致密。然而,由于胶原与HPMC之间仅存在氢键和缠结作用,相互作用较弱,所得复合材料部分性能仍有不足。相关研究表明,醛基能够与胶原的氨基形成席夫碱共价交联键,从而进一步提高胶原的稳定性<sup>[12,13]</sup>。

纤维素能被高碘酸钠氧化将C2-C3上的羟基转变为醛基,但同时氧化过程导致纤维素的降解,醛基含量和降解程度都与氧化程度成正比<sup>[14]</sup>。醛基含量的增多有助于纤维素与胶原之间交联键的形成,增强体系之间的相互作用,提高胶原的稳定性;同时醛基含量的增多势必导致纤维素的降解,影响纤维素的理化性能,例如成膜性能下降<sup>[15]</sup>,进而影响其与胶原共混成膜性能。HPMC具有上述纤维素的结构特点,其单体C2-C3上含有羟基,故可用高碘酸钠氧化HPMC获得醛基,与胶原的氨基形成席夫碱共价交联,提高胶原的稳定性。但是,HPMC氧化程度的不同会导致分子链不同程度的降解,从而影响氧化羟丙基甲基纤维素(DHPMC)与胶原共混成膜性能。因此,本文探究不同氧化度DHPMC对复合膜结构和性能的影响。将HPMC进行高碘酸钠氧化,制备不同氧化度的DHPMC,分别将其与胶原以质量比1:1.25共混制膜,

测定成膜的机械性能、热稳定性、耐酶降解及亲水性等性能,并表征不同氧化度DHPMC与胶原成膜的前后性能变化,以期得到性能更优良的胶原基复合膜材料。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

牛皮胶原,实验室自提;HPMC(甲氧基含量27.0%~30.0%,羟丙基含量为4.0%~7.5%),赫克力士有限公司;I型胶原酶(分析纯),美国Sigma-Aldrich公司;冰醋酸、醋酸钠、高碘酸钠,成都科隆化学有限公司;羟脯氨酸测定试剂盒,南京建成生物工程研究所。

透度/雾度仪, WGT-S;傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet iS10;差示扫描量热仪, DSC 200PC;热重分析仪, TG 209-F1;电子万能试验机, UTM2102;扫描电镜, JSM-7500F;接触角测量仪, DSA25。

### 1.2 测定方法

#### 1.2.1 不同氧化度DHPMC的制备

通过控制NaIO<sub>4</sub>用量,分别为n(NaIO<sub>4</sub>):n(HPMC)=0.08:1和0.9:1,制备不同氧化度的DHPMC,根据氧化程度的高低,记为DHPMC(高),DHPMC(低)。制备过程如下:将HPMC溶于去离子水,室温搅拌溶解。然后将其与NaIO<sub>4</sub>溶液混合搅拌,用1.0 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液调节pH值至2.0,于25℃下避光反应6 h。待反应完成后,进行遮光透析,除尽未反应的NaIO<sub>4</sub>。最后将产物进行冷冻干燥,于干燥器中保存。

#### 1.2.2 DHPMC氧化度的测定

采用盐酸羟胺法<sup>[16]</sup>测定DHPMC的氧化度。将DHPMC和盐酸羟胺分别溶于去离子水中,调节pH至4.5。将两者混合在40℃下反应4 h。将反应完成的溶液用0.1 mol/L的NaOH进行滴定直到pH为4.5,将消耗的NaOH的体积记为V<sub>1</sub>。同时,用同样的方法测得HPMC的醛基含量,将消耗的NaOH的体积记为V<sub>0</sub>。氧化度的计算公式如下:

$$\text{氧化度}/\% = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_1 - V_0)}{m/162} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

C<sub>NaOH</sub>——滴定用NaOH浓度,为0.1 mol/L;

m——用于反应的DHPMC干重, g;

162—DHPMC 每个重复单元的相对分子质量, g/mol。

### 1.2.3 复合膜的制备

将胶原海绵溶于 0.5 mol/L 醋酸/醋酸钠缓冲液 (pH=4.00) 中, 制备 6.25 mg/mL 的胶原溶液。同时, 用相同方法配置 20 mg/mL HPMC、DHPMC (低) 和 DHPMC (高)。然后将 5 mL HPMC、DHPMC (低) 和 DHPMC (高) 分别与 20 mL 胶原溶液进行共混,  $m$  (胶原) :  $m$  (纤维素) 为 1.25:1。反应 12 h 后, 透析, 离心脱泡, 倒入硅胶模具, 于室温下干燥成膜, 将膜揭下后置于饱和溴化钠溶液的干燥器 (RH 59.14%±0.44%, 温度 20 °C) 中待用。此外, 制备等固体质量 (225 mg) 的纯胶原膜作为对照。为简便起见, 将纯胶原膜和复合膜分别命名为 COL、COL/HPMC、COL/DHPMC (低)、COL/DHPMC (高)。

### 1.2.4 透光率测定

采用透度/雾度测试仪测定薄膜样品的透光率。测量前先将仪器开机预热 30 min, 然后选取表面洁净、无折痕的膜样品, 将其放置于夹具中, 置于通光孔处并按下测试按钮。测试 3 次, 取其平均值作为膜样品的透光率。

### 1.2.5 含水量测试

将称量瓶进行恒重, 直至干燥前后质量差不超过 2 mg, 质量记为  $M_0$ 。然后放入剪碎后的胶原膜, 质量记为  $M_1$ 。于 105 °C 加热干燥 4 h 后取出, 盖好盖子, 于干燥器中冷却至室温后称重, 反复操作直至干燥前后的质量差小于 2 mg, 记录质量为  $M_2$ 。每个样品设置 3 个平行组, 取平均值记作胶原膜的最终含水量。

$$\text{含水量} / \% = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_0} \times 100\% \quad (2)$$

### 1.2.6 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 测试

将改性处理的胶原膜置于样品架上进行红外扫描, 光谱测试范围为 650~4000  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 每个样品重复扫描 32 次。

### 1.2.7 机械性能测试

将膜剪成分析区域为 25 mm×5 mm 矩形, 用厚度仪测定膜厚度, 取测试膜的上、中、下三个位置的厚度, 取其平均值。将试样固定于拉力机的夹具中, 设置夹具间的间距为 25 mm, 拉伸速率为 5 mm/min, 记录其抗张强度和断裂伸长率值, 每个样品设置 5 组平行, 取其平均值。

### 1.2.8 热重 (TG) 分析测试

称取样品约 8.0 mg, 置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中。在氮气保护下, 从 40 °C 加热到 800 °C, 升温速率为 20 °C/min。

### 1.2.9 差示扫描量热仪 (DSC) 测试

称取约 4.0 mg 的膜样品, 剪碎后密封于铝制坩埚

中, 以同样密封的空坩埚作为对照。根据牛皮胶原热变性温度的相关研究<sup>[17,18]</sup>, 选取 40~100 °C 温度范围, 在氮气保护下, 以 5 °C/min 的升温速率进行测试。每个样品至少设置三个平行组。

### 1.2.10 酶解率测试

取适量的 I 型胶原酶溶解于 pH 值为 7.4 的 50 mmol/L Tris-HCl 缓冲液中, 该缓冲液中含有 0.36 mmol/L 氯化钙, 最终得到酶活力为 5 U/mL 的 I 型胶原酶解液。将其置于 37 °C 水浴锅中预先进行活化。将膜样品浸于酶解液中, 在 37 °C 下酶解 4 h, 按照羟脯氨酸试剂盒说明书检测酶解液中羟脯氨酸含量  $\rho$  (mg/mL)。羟脯氨酸是胶原蛋白的特征成分, 其在皮胶原中含量约为 14%<sup>[19]</sup>。因此可根据酶解液中羟脯氨酸的含量计算被酶解的胶原蛋白质量。每个样品测试三次, 取其平均值。

$$\text{酶解率} / \% = \frac{\rho V}{14\% M} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

$V$ —酶解液总体积, mL;

$M$ —膜样品中胶原蛋白的总质量, mg。

### 1.2.11 接触角测试

通过计算去离子水滴在膜表面的接触角来判断膜样品的亲水性。接触角测试如下: 将 4  $\mu\text{L}$  的水滴滴于样品表面, 根据切向法计算膜样品与液滴之间的夹角大小, 选取膜上 6 个不同位置重复上述操作, 取其平均值。

### 1.2.12 扫描电镜 (SEM) 断面结构测试

采用 SEM 观察膜的横截面。将断裂面的样品固定在导电胶上进行喷金观察, 测试时的加速电压为 10 kV。

### 1.2.13 试验数据的统计分析

文中数据采用 SPSS 17.0 软件进行显著性分析,  $p < 0.05$  代表有显著性差异。数据采用平均值±标准偏差表示, 使用 Microsoft Excel 2013 进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜的外观

图 1 为纯胶原膜及改性胶原膜的光学照片。样品膜的透光率值列于表 1。经过氧化所得的 DHPMC (低) 和 DHPMC (高) 的氧化度分别为 17.78% 和 45.12%。可以发现, COL、COL/HPMC、COL/DHPMC (低) 和 COL/DHPMC (高) 的透光率均在 90% 左右, 相差不大, 均具有较好的透明度。此外, 相对于 COL, COL/HPMC、COL/DHPMC (低) 和 COL/DHPMC (高)

的膜表面更加平整。该结果表明, 经过 DHPMC 改性后的胶原溶液的粘稠度能满足制膜过程中对溶液流平性的要求。

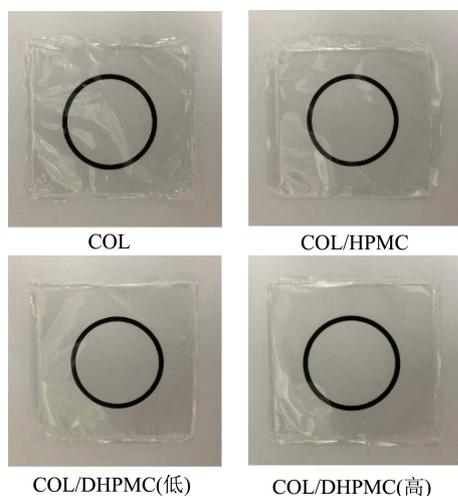


图 1 膜样品的光学照片

Fig.1 Photograph of films of COL, COL/HPMC, COL/DHPMC (low) and COL/DHPMC (high)

## 2.2 含水量分析

胶原膜的含水量会直接影响其机械性能及热稳定性。图 2 为纯胶原膜及各复合膜的含水量。由图可知, 膜样品的含水量均在 18%左右, 由此推测, 不同氧化度的 DHPMC 对胶原膜的含水量没有明显的影响, 可判断其含水量与空气湿度相关。因此可以得出, 在此条件下测定纯胶原膜与改性胶原膜的机械性能与热稳定性能时, 可以对含水量的影响忽略不计。

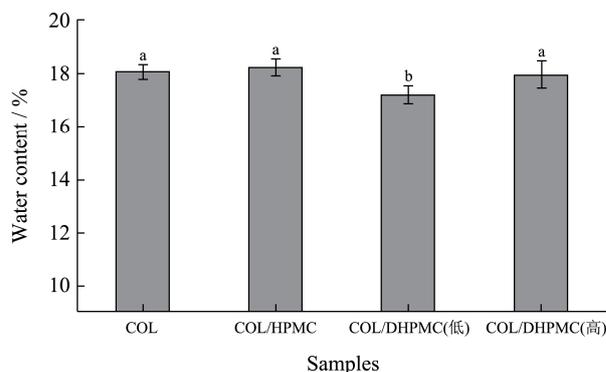


图 2 不同氧化度的 DHPMC/胶原复合膜的含水量

Fig.2 Water content of collagen films modified by various oxidation degree of DHPMC

注: 不同字母表示具有显著性差异 ( $p < 0.05$ )。图 5、6 同。

表 1 膜样品的透光率

Table 1 The film transmittance of COL, COL/HPMC, COL/DHPMC (low) and COL/DHPMC (high)

样品组别	COL	COL/HPMC	COL/DHPMC (低)	COL/DHPMC (高)
透光率/%	92.71±0.22	90.74±0.26	89.01±0.34	89.87±0.43

表 2 膜样品的厚度以及抗张强度和断裂伸长率

Table 2 Parameters of mechanical property of films

膜样品	厚度/mm	抗张强度 (TS) /MPa	断裂伸长率 (UE) /%
COL	0.03±0.001 <sup>a</sup>	83.73±6.71 <sup>a</sup>	10.17±2.89 <sup>a</sup>
COL/HPMC	0.03±0.001 <sup>a</sup>	104.69±11.31 <sup>b</sup>	14.02±2.24 <sup>b</sup>
COL/DHPMC (低)	0.03±0.001 <sup>a</sup>	115.74±8.43 <sup>c</sup>	22.26±1.08 <sup>c</sup>
COL/DHPMC (高)	0.03±0.001 <sup>a</sup>	93.56±3.64 <sup>d</sup>	12.43±1.32 <sup>ab</sup>

注: 同列不同肩标字母表示具有显著性差异 ( $p < 0.05$ )。

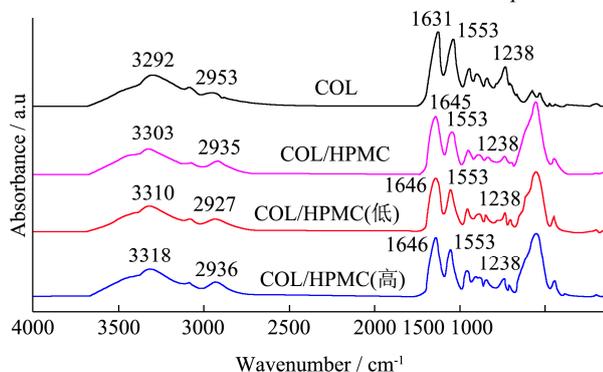


图 3 COL、COL/HPMC、COL/DHPMC (低) 和 COL/DHPMC (高) 的红外吸收光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of films of COL, COL/HPMC, COL/DHPMC (low) and COL/DHPMC (high)

## 2.3 红外吸收光谱分析

图 3 为 COL、COL/HPMC、COL/DHPMC (低) 和 COL/DHPMC (高) 的红外吸收光谱图。由图可知, 经过不同氧化度 DHPMC 共混的胶原复合膜均具有纯胶原膜的特征吸收峰<sup>[20]</sup>, 但是发生了不同程度的偏移。其中, 酰胺 A 带从 COL 的 3292  $\text{cm}^{-1}$  向 COL/DHPMC (高) 的 3318  $\text{cm}^{-1}$  高波数偏移, 发生了蓝移, 这主要是由于引入的 HPMC 中含有羟基, DHPMC 中含有羟基和醛基, 可以与胶原的氨基之间形成氢键和共价交联, 这与程庆魁等<sup>[12]</sup>的研究结果一致。此外, 还可以通过计算酰胺 III 带和 1450  $\text{cm}^{-1}$  处的吸光度的比值来判断胶原的三股螺旋结构是否完整

[21], 即  $A_{III}/A_{1450}$ 。纯胶原的  $A_{III}/A_{1450}$  的比值接近于 1, 而三股螺旋不完整的明胶的  $A_{III}/A_{1450}$  的比值为 0.5。经过计算获得, 改性胶原膜样品 COL/HPMC, COL/DHPMC (低) 和 COL/DHPMC (高) 的  $A_{III}/A_{1450}$  比值分别为 0.96, 0.92 和 0.87, 与纯胶原膜的吸光度比值 0.95 接近, 均接近于 1, 表明不同氧化程度的 DHPMC 的加入没有破坏胶原的三股螺旋结构。

### 2.4 膜的机械性能分析

将纯胶原膜和复合膜测试的相关参数列于表 2。改性胶原膜的抗张强度和断裂伸长率均高于纯胶原膜, 表明共价键的引入有利于增强胶原膜的机械强度 [22,23]。同时, 应用 DHPMC (低) 改性获得的胶原膜的机械性能最好, 抗张强度和断裂伸长率分别为 115.74 MPa 和 22.26%, 明显优于 DHPMC (高) 改性的胶原膜 ( $p < 0.05$ ), 可能是当 DHPMC (低) 与胶原共混时, 由于 DHPMC (低) 氧化程度低, 将部分羟基转变为醛基的同时又使得纤维素具备较好的成膜性和机械强度, 延伸性强 [24]。因此, DHPMC (低) 与胶原具有良好的相容性的同时又形成了分子间交联键和氢键, 所以 COL/DHPMC (低) 机械性能显著提升。而 DHPMC (高) 与胶原共混时, 氧化纤维素自身的成膜性能下降, 成膜机械强度较弱, 虽然含有较多的醛基能与胶原分子之间形成交联, 共混形成的 COL/DHPMC (高) 机械性能优于 COL, 但不如 COL/DHPMC (低) 和 COL/HPMC。

### 2.5 热稳定性分析

图 4 是热稳定性分析曲线。图 4a、b、c 分别为纯胶原膜和复合膜的 TG、DTG 曲线和 DSC 曲线。由图 4a、b 可知, COL, COL/HPMC, COL/DHPMC (低) 和 COL/DHPMC (高) 的热失重包括两个阶段, 第一阶段是样品中胶原分子间和分子内氢键的断裂和自由水的蒸发过程, 主要发生在 40~150 °C 之间。第二阶段是胶原肽链的热分解过程, 肽链发生断裂并逐渐发生降解, 同时伴随着结合水还有一些小分子产物挥发, 在此阶段质量损失最大且失重速率最快, 主要发生在 200~800 °C 之间。将 COL、COL/HPMC、COL/DHPMC (低) 和 COL/DHPMC (高) 的残留质量, 第二阶段的起始分解温度 ( $T_0$ ) 和最大分解速率时温度 ( $T_m$ ) 列于表 4。由表可知, 经过改性的胶原膜的残留质量均高于纯胶原膜的残留质量, 且 COL/DHPMC (低) 的残留质量最高, 为 28.32%。同时, COL/DHPMC (低) 的  $T_0$  和  $T_m$  分别为 179.58 °C 和 338.14 °C, 表明其热稳定性最好。相比于 COL,

COL/HPMC 的热稳定性提高主要是由于 HPMC 与胶原分子间形成氢键; 对于 COL/DHPMC (低) 和 COL/DHPMC (高), 由于 DHPMC 与胶原之间形成了共价交联, 交联键的引入阻碍了胶原肽链的分解和质量损失, 故热稳定性提高。此外, 可能是由于 DHPMC (高) 的氧化程度远高于 DHPMC (低), 因此造成纤维素分子链断裂, 形成较小的分子, 主要分散在胶原基体中起到一部分填充作用, 其交联键主要是在胶原分子内形成; 而 DHPMC (低) 具有较大的分子, 能够在胶原分子之间形成桥键作用, 进一步促进了与胶原分子间氢键和交联键的形成 [25,26]。因此, 经过 DHPMC (低) 改性的胶原膜的热稳定性优于 DHPMC (高) 复合的胶原膜。

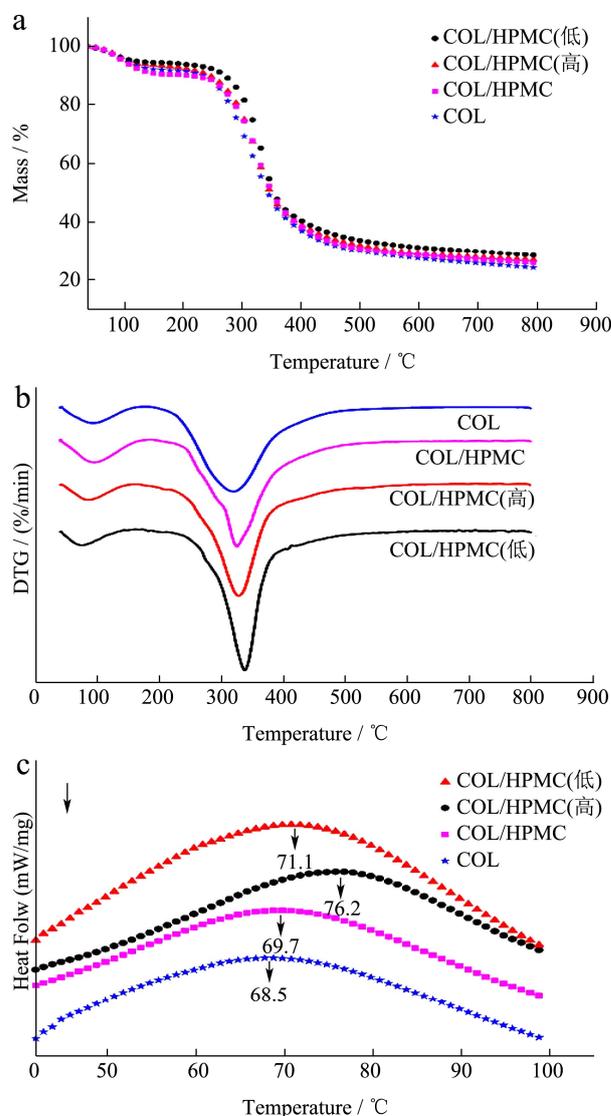


图 4 膜样品的热重分析曲线和 DSC 测定曲线

Fig.4 TG and DSC curves of films

注: a、b、c 分别为 COL、COL/HPMC、COL/DHPMC (低) 和 COL/DHPMC (高) 的 TG、DTG 曲线和 DSC 曲线。

同时, 利用 DSC 来测定胶原膜的热变性温度

( $T_d$ )。胶原的热变性温度是指胶原受热导致三股螺旋结构解旋时的温度，常用于表征胶原材料的热稳定性<sup>[27]</sup>。胶原膜的 DSC 曲线如图 4c 所示。在检测温度范围内出现了一个吸热峰，该峰的峰值所对应的温度即为胶原膜的热变性温度 ( $T_d$ )。COL/DHPMC (低) 的  $T_d$  为 76.24 °C，高于 COL (68.45 °C)，COL/HPMC (69.67 °C) 和 COL/DHPMC (高) (71.13 °C)，再次验证了改性胶原膜的热稳定性能够明显提高，且 DHPMC (低) 与胶原形成的复合膜的热稳定性优于 HPMC 和 DHPMC (高) 与胶原形成的复合膜。这与前面 TG 和 DTG 分析结果一致。

表 3 纯胶原和改性胶原膜的残留质量、起始分解温度 ( $T_0$ ) 和最大分解速率时温度 ( $T_m$ )

Table 3 The residue weight,  $T_0$  and  $T_m$  for pure collagen and modified collagen films

膜样品	残留质量/%	$T_0$ /°C	$T_m$ /°C
COL	24.06	168.22	320.07
COL/HPMC	25.75	174.87	325.28
COL/DHPMC(低)	28.32	179.58	338.14
COL/DHPMC(高)	26.74	170.73	327.59

### 2.6 酶解率分析

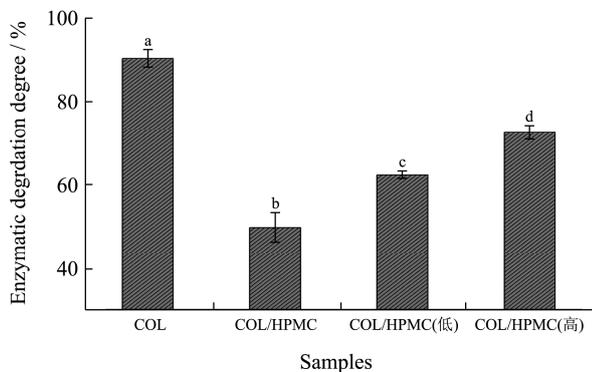


图 5 膜样品的酶解率

Fig.5 Enzymatic degradation degree of film samples

图 5 为膜样品的酶解率。未改性的胶原膜酶解率高达 90.41%，经过改性之后酶解率均有降低，COL/HPMC、COL/DHPMC (低)、COL/DHPMC (高) 的酶解率分别为 49.88%、62.40%、72.55%。说明共混改性后的胶原膜的耐酶降解能力有所提高，但仍可被酶解。由于 DHPMC 能够与胶原分子之间形成共价交联，使得复合体系的分子间缠绕更加紧密，阻碍了 I 型胶原酶与胶原上的位点相互作用<sup>[28]</sup>，故 COL/DHPMC (低) 和 COL/DHPMC (高) 的酶解率相比于 COL 降低。而 COL/HPMC 的酶解率最低，可能是由于 HPMC 成膜性好，分子链长，可以很好地包裹胶原分子，使酶难以进攻胶原的作用位点。

### 2.7 膜的亲水性

亲水性也是评价膜材料性能的一项重要指标。接触角越小，膜材料的亲水性越强；相反，接触角越大，膜材料的疏水性越强<sup>[29]</sup>。图 6 为纯胶原膜和复合膜的亲水状态。COL、COL/HPMC、COL/DHPMC (低)、COL/DHPMC (高) 的接触角分别为 115.10 °、94.83 °、95.56 °、70.44 °。经改性之后复合膜的接触角均有减小，亲水性明显增强 ( $p < 0.05$ )。Ding 等<sup>[11]</sup>采用质量比 1:1 制备胶原/HPMC 共混膜，由于 HPMC 含有大量羟基，故复合膜亲水性相比纯胶原膜增强，本文研究结果与其一致。另外，虽然胶原与 DHPMC (低) 之间形成交联键，消耗胶原中亲水基团氨基，但是由于 DHPMC (低) 氧化程度低，本身具有亲水基羟基，故最终表现为亲水性增强。当采用 DHPMC (高) 与胶原共混时，其氧化度较高，而氧化的同时伴随分子链的断裂，使得亲水基团更多地暴露，且因其能够较好地分散于胶原基体中，故接触角进一步减小<sup>[30]</sup>。

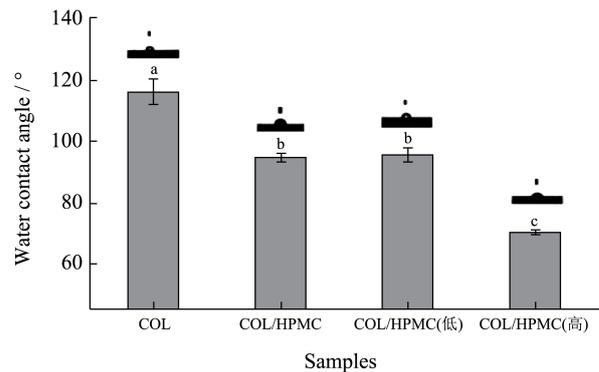


图 6 膜样品的接触角

Fig.6 Water content of films

### 2.8 膜的截面观察 (SEM)

图 7 为膜样品横截面的 SEM 图。由图 7a 可以看出纯胶原膜样品的断面结构为层状结构，而复合膜层状结构相对减弱，变得更加均匀致密，也进一步说明了胶原与 HPMC 和不同氧化度的 DHPMC 均具有较好的相容性。DHPMC (低) 与胶原之间形成了氢键和交联键，加强了大分子间的连接，从而增强了膜样品的相容性，进而使胶原膜样品变得更加致密；DHPMC (高) 均匀地分散于胶原基体中，形成交联键的同时还能起到一部分填充作用；HPMC 具有较好的成膜性能，能够与胶原之间形成氢键，具有较好的流平性，从而使膜变得更加均匀致密，这与 Ding 等<sup>[11]</sup>研究结果一致。其团队发现，纯 HPMC 膜的结构均匀，断面平滑，具有良好的成膜性能。将 HPMC 与胶原共混制

膜,复合膜的表面粗糙度相比于纯胶原膜明显下降。本文进一步说明氧化后的 DHPMC 与胶原同样具有良好的相容性,与其共混可以使胶原膜的结构更加均匀致密。

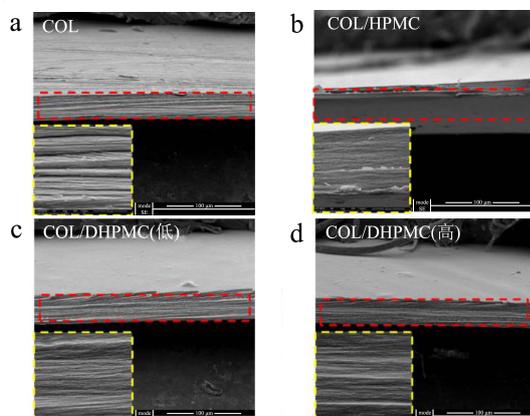


图7 胶原膜横截面的SEM图

Fig.7 SEM cross-sections of films of pure collagen and blended collagen films

注:大虚框为放大1000倍的微观形貌图;小虚框为放大10000倍的微观形貌图。

### 3 结论

本文通过测定 HPMC 和不同氧化度 DHPMC 共混胶原膜的各项性能指标,得出 DHPMC 氧化度对复合膜理化性能的影响。结果表明,复合膜具有完整的三股螺旋结构,其机械性能、耐热分解能力、耐酶降解能力以及亲水性能均有所提升。氧化度低的 DHPMC (低)能够将部分羟基转变为醛基的同时又具备较好的成膜性和机械强度,延伸性强,与胶原共混时具有良好的相容性,这为胶原基复合膜在食品包装方面的广泛应用提供可能。

### 参考文献

- [1] Barbut S, Wood J, Marangoni A. Quality effects of using organogels in breakfast sausage [J]. *Meat Science*, 2016, 122: 155-162
- [2] 曲文娟,宋雅婷,张欣欣,等.胶原蛋白-壳聚糖膜的制备及其对猪肉的保鲜作用[J].*现代食品科技*,2020,36(3):89-98  
QU Wenjuan, SONG Yating, ZHANG Xinxin et al. Preparation of collagen-chitosan film and its preservation of pork [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(3): 89-98
- [3] 马云昊,程珊,滕安国,等.离子强度和 pH 值对胶原纤维膜性能的影响[J].*现代食品科技*,2018,34(8):105-109,15  
MA Yunhao, CHENG Shan, TENG Anguo et al. Effects of ionic strength and pH on the properties of collagen fiber film [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2018, 34(8): 105-109, 15
- [4] 李进财,张元智,李国英.环氧基有机硅对胶原膜的疏水改性研究[J].*皮革科学与工程*,2018,28(5):6-12  
LI Jincan, ZHANG Yuanzhi, LI Guoying. Hydrophobic modification of collagen membrane with organic silicon [J]. *Leather Science and Engineering*, 2018, 28(5): 6-12
- [5] 冯桂龙,王松,朱鹤孙.丝素蛋白对胶原膜性能改善的研究[J].*功能材料*,2003,34(6):716-718  
FENG Guilong, WANG Song, ZHU Hesun. Studies on improving the properties of the collagen membranes by blending with the silk fibroin [J]. *Journal of Functional Materials*, 2003, 34(6): 716-718
- [6] 程珊,王稳航,滕安国,等.羧甲基纤维素强化胶原纤维膜的制备及其性能分析[J].*食品科学*,2019,40(3):194-201  
CHENG Shan, WANG Wenhong, TENG Anguo et al. Preparation and property analysis of carboxymethyl cellulose-reinforced collagen fiber film [J]. *Food Science*, 2019, 40(3): 194-201
- [7] 王碧,廖立敏,李建凤,等.胶原蛋白/海藻酸/羧甲基纤维素共混膜的结构与性能[J].*化学世界*,2013,54(3):155-160,164  
WANG Bi, LIAO Limin, LI Jianfeng et al. Structure and properties of collagen/alginate/carboxymethyl cellulose blend film [J]. *Chemical World*, 2013, 54(3): 155-160, 164
- [8] 张美云,刘鑫,申前锋,等.胶原蛋白/羧甲基纤维素(CMC)膜的制备及其力学性能研究[J].*中国皮革*,2006,35(13):9-12  
ZHANG Meiyun, LIU Liu, SHEN Qianfeng et al. Preparation and mechanical properties of collagen/sodium carboxyl methyl cellulose (CMC) blend film [J]. *China Leather*, 2006, 35(13): 9-12
- [9] Ford J L. Thermal analysis of hydroxypropylmethylcellulose and methylcellulose: powders, gels and matrix tablets [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1999, 179(2): 209-228
- [10] Barcenan M E, Rosell C A. Effect of HPMC addition on the microstructure, quality and aging of wheat bread [J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19(6): 1037-1043
- [11] Cuicui Ding, Min Zhang, Guoying Li. Preparation and characterization of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) blend film [J]. *Carbohydr Polym*, 2015, 119: 194-201
- [12] 程庆甦,王硕,李秋鸿,等.双醛淀粉/胶原共混膜的制备及性能研究[J].*皮革科学与工程*,2010,20(6):8-12  
CHENG Qingsu, WANG Shuo, LI QiuHong et al. Research on properties of dialdehyde starch-collagen films [J]. *Leather*

- Science and Engineering, 2010, 20(6): 8-12
- [13] Wenling Qin, Sha Long, Panunzio M, et al. Schiff bases: a short survey on an evergreen chemistry tool [J]. *Molecules*, 2013, 18(10): 12264-12289
- [14] 杨扬,刘金刚,苏艳群.利用高碘酸钠选择性氧化阔叶木浆[J].*中国造纸*,2015,34(4):16-21  
YANG Yang, LIU Jin'gang, SU Yanqun. Selective oxidation of hardwood pulp by sodium periodate [J]. *China Pulp and Paper*, 2015, 34(4): 16-21
- [15] Fukuzumi H, Saito T, Isogai A. Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 93(1): 172-177
- [16] Kim U J, Kuga S, Wada M, et al. Periodate oxidation of crystalline cellulose [J]. *Biomacromolecules*, 2000, 1(3): 488-492
- [17] Lee J M, Pereira C A, Abdulla D, et al. A multi-sample denaturation temperature tester for collagenous biomaterials [J]. *Medical Engineering & Physics*, 1995, 17(2): 115-121
- [18] 孟雪萍.牛皮胶原的提取及分子量分布研究[D].郑州:郑州大学,2017  
MENG Xueping. Study on extraction and molecular weight distribution of collagen from bovine hides [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017
- [19] Lighr N D. Collagen in skin, preparation and analysis [J]. *Method in Skin Research*, 1985: 550
- [20] Zhenhua Tian, Kun Wu, Wentao Liu, et al. Two-dimensional infrared spectroscopic study on the thermally induced structural changes of glutaraldehyde-crosslinked collagen [J]. *Spectrochim Acta A*, 2015, 140: 356-363
- [21] Conghu Li, Huilin Tian, Lian Duan, et al. Characterization of acylated pepsin-solubilized collagen with better surface activity [J]. *Int J Biol Macromol*, 2013, 57: 92-98
- [22] Weichang Li. Fabrication and characterization of chitosan-collagen crosslinked membranes for corneal tissue engineering [J]. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition*, 2014, 17(25): 1962-1972
- [23] 张艳平,王家俊,余丽萍,等.天然抗氧化羟丙基甲基纤维素水溶性包装薄膜[J].*包装学报*,2017,9(3):50-57  
ZHANG Yanping, WANG Jiajun, YU Liping, et al. Water-soluble natural antioxidant hydroxypropyl methyl cellulose-based packaging film [J]. *Packaging Journal*, 2017, 9(3): 50-57
- [24] Tianhong Lu, Qing Li, Wenshuai Chen, et al. Composite aerogels based on dialdehyde nanocellulose and collagen for potential applications as wound dressing and tissue engineering scaffold [J]. *Compos Sci Technol*, 2014, 94: 132-138
- [25] Liru Zhang, Jie Liu, Xuejing Zheng, et al. Pullulan dialdehyde crosslinked gelatin hydrogels with high strength for biomedical applications [J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 216: 45-53
- [26] Wei Ding, Jianfei Zhou, Yunhang Zeng, et al. Preparation of oxidized sodium alginate with different molecular weights and its application for crosslinking collagen fiber [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 157: 1650-1656
- [27] 刘龙天.胶原蛋白三螺旋结构及热稳定性的研究[D].北京:北京协和医学院,2009  
LIU Longtian. Study on triple helix structure and thermal stability of collagen [D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2009
- [28] 黄雨琳,李国英.基于转谷氨酰胺酶交联胶原凝胶的结构与性能研究[J].*皮革科学与工程*,2019,29(5):5-9,32  
HUANG Yulin, LI Guoying. Structure and properties based on collagen gels cross-linked with microbial transglutaminase [J]. *Leather Science and Engineering*, 2019, 29(5): 5-9, 32
- [29] Elliott J T, Woodward J T, Umarji A, et al. The effect of surface chemistry on the formation of thin films of native fibrillar collagen [J]. *Biomaterials*, 2007, 28(4): 576-585
- [30] 洪铮铮,田秀枝,蒋学,等.二醛纳米纤维素交联聚乙烯醇膜的制备及性能[J].*材料科学与工程学报*,2019,37(4):578-582  
HONG Zhengzheng, TIAN Xiuzhi, JIANG Xue, et al. Preparation and properties of dialdehyde nanocellulose cross-linked polyvinyl alcohol membranes [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2019, 37(4): 578-582