

不同辛烯基琥珀酸木薯淀粉酯(OSCS)与壳聚糖质量比对OSCS与壳聚糖-ZnO复合薄膜性能的影响

张洁¹, 朱琳², 李开绵¹, 肖鑫辉¹, 王明¹, 叶剑秋^{1*}, 陈健^{2*}

(1. 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所, 海南海口 571101)

(2. 海南大学食品科学与工程学院, 海南海口 570228)

摘要: 以壳聚糖和辛烯基琥珀酸木薯淀粉酯(OSCS)为主要成膜基质, 甘油为增塑剂、纳米 ZnO 为增强剂, 研究不同 OSCS/壳聚糖质量比对薄膜的性能变化。首先制备采用石油醚脱脂和碱法提取木薯淀粉, 随后将木薯淀粉改性成 OSCS。使用溶液共混法制备, 将壳聚糖溶液、OSCS 糊化液及纳米 ZnO 均质混合, 然后超声脱气, 烘干成膜。分析不同 OSCS/壳聚糖质量比对复合膜力学性能、吸水性、水蒸气透过系数和不透明度的影响。当 OSCS/壳聚糖的质量比为 1:1 时, 所得膜的力学性能最佳, 抗拉强度为 13.85 MPa, 断裂伸长率为 46.57%。吸水性和水蒸气透过系数随着 OSCS 和壳聚糖的质量比增加呈现上升的趋势, 不透明度呈现先下降后上升的趋势, 而 OSCS/壳聚糖质量比为 1.5:1 时不透明度最低为 1.56 A/mm。红外光谱证明不同 OSCS/壳聚糖质量比的薄膜只是通过简单的物理混合, 并无新化学键的产生, 并且 OSCS/壳聚糖的质量比为 1:1 时, 热性能最佳, 玻璃态转化温度最高为 102.03 °C。综合研究, OSCS/壳聚糖的质量比为 1:1, 整体性能较优, 为辛烯基琥珀酸淀粉酯与多糖类复合提供理论基础。

关键词: OSCS; 壳聚糖; ZnO

文章编号: 1673-9078(2023)07-194-201

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.7.0861

The Effects of the Octenyl Succinate Cassava Starch Ester (OSCS)/Chitosan Mass Ratio on the Properties of OSCS-Chitosan-ZnO Composite Films

ZHANG Jie¹, ZHU Lin², LI Kaimian¹, XIAO Xinhui¹, WANG Ming¹, YE Jianqiu^{1*}, CHEN Jian^{2*}

(1. Institute of Tropical Crop Genetic Resources, Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences, Haikou 571101, China) (2. College of Food Science and Technology, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: Octenyl succinate cassava starch ester (OSCS)-chitosan-ZnO composite films were prepared using OSCS and chitosan as the film-forming matrix, glycerol as the plasticizer, and ZnO nanoparticles (nano-ZnO) as the reinforcing agent. The effects of the OSCS/chitosan mass ratio on the mechanical performance, water absorption rate, water vapor permeability (WVP), and opacity of the composite film were then analyzed. First, cassava starch was extracted via the petroleum ether degreasing and alkaline extraction processes, and the extracted cassava starch was then modified into OSCS. Following homogeneous blending of the gelatinized OSCS solution with a chitosan solution and ZnO nanoparticles, ultrasonic degassing, and oven drying, an OSCS-chitosan-ZnO film was created. An OSCS/chitosan mass ratio of 1:1 was found

引文格式:

张洁,朱琳,李开绵,等.不同辛烯基琥珀酸木薯淀粉酯(OSCS)与壳聚糖质量比对 OSCS 与壳聚糖-ZnO 复合薄膜性能的影响[J].现代食品科技,2023,39(7):194-201.

ZHANG Jie, ZHU Lin, LI Kaimian, et al. The effects of the octenyl succinate cassava starch ester (OSCS)/chitosan mass ratio on the properties of OSCS-chitosan-ZnO composite films [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(7): 194-201.

收稿日期: 2022-07-10

基金项目: 海南省重点研发计划项目 (ZDYF2022XDNY215; ZDYF2020106)

作者简介: 张洁 (1987-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 木薯资源创新利用, E-mail: zj772277@163.com

通讯作者: 叶剑秋 (1978-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 木薯种质资源收集与保存, E-mail: yejianqiu2006@163.com; 共同通讯作者: 陈健 (1985-), 男,

博士, 副教授, 研究方向: 木薯资源创新利用; E-mail: chenjian19850702@163.com

to be optimal for mechanical performance, as the resulting film had a tensile strength of 13.85 MPa and an elongation-at-break of 46.57%. As the OSCS/chitosan mass ratio increased, the water absorption rate and WVP increased, while opacity initially decreased and then increased. Opacity reached a minimum of 1.56 A/mm when the OSCS/chitosan mass ratio was 1.5:1. Infrared spectroscopy of films with different OSCS/chitosan mass ratios, revealed that the films were simple physical blends, because altering the mass ratio did not result in the formation of new chemical bonds. Furthermore, an OSCS/chitosan mass ratio of 1:1 optimized thermal performance, as it yielded the highest glass transition temperature of 102.03 °C. In summary, the optimal OSCS/chitosan mass ratio is 1:1, as this provides the best overall performance. These findings will hopefully act as an empirical foundation for the formulation of OSCS-polysaccharide films.

Key words: octenyl succinate cassava starch ester; chitosan; ZnO

随着食品行业的快速发展,人们对于安全可降解高性能包装材料的需求不断增加。目前市面上使用较多的包装材料还是石油基为材料制成的^[1],石油合成包装的堆积造成环境污染,人们正在寻求环境友好型包装材料。

淀粉因其生物降解性、生物相容性、可食用性和可持续性而具有独特吸引力^[2,3]。然而,淀粉包装薄膜并未在包装行业得到广泛应用,主要是因为淀粉容易发生老化、全淀粉膜吸水性太强,作为包装材料在运输过程中容易造成内容物泄露,而且机械、阻隔和加工性能较差。为了克服这些缺点,淀粉复合薄膜通常通过与其他非淀粉生物聚合物共混来制备,包括羧甲基纤维素^[4]、PVA^[5]、海藻酸钠^[6]或用纳米颗粒^[7]填充淀粉基质。壳聚糖拥有优良的生物相容性、并且价格良好、来源广泛还有一定的抑菌效果^[8,9],其食品级被广泛应用于生物制药和保健,同时壳聚糖是一种具有成膜性的物质^[10]。无机纳米颗粒可以改变多聚糖膜的亲水-亲脂平衡,并赋予多聚糖膜优异的力学和水分阻隔性能^[11]。纳米 ZnO 是常见的无毒、稳定、耐用的多功能无机纳米粒子^[12],在食品包装和加工过程中得到了广泛的应用,纳米 ZnO 添加入淀粉基薄膜中,发现其可以增强淀粉薄膜的机械性能^[13],纳米 ZnO 可提高薄膜的热障性能^[14],Xie 等^[15]制备了表面由 ZnO 纳米柱定制构建的纤维素基薄膜,具有抗菌性能,具有良好的包装前景,Lian 等^[16]发现 ZnO 添加量为 5%~6% (*m/V*) 时,薄膜整体具有较好的机械性能。辛烯基琥珀酸淀粉酯,是唯一被美国食品及药物管理部和我国食品药品监督管理局批准能添加于食品的淀粉酯^[17],它是一种无毒、无异味的白色粉末状固体,普通变性淀粉通常只具有单一的亲水性质,而在木薯淀粉分子链上赋予亲水与亲油的两性基团,使它具有某些独特的功效,以降低多糖的亲水性并随后降低其水蒸气渗透性^[18],辛烯基琥珀酸淀粉酯的乳化效果不受 pH 的影响^[19],并且 OSA-淀粉溶液在酸性条件下保持稳定,Yan 等^[20]在酸性条件下构建了 OSA-淀粉高内相乳液,辛烯基琥珀化可以改善共混膜的机械性能和阻隔性

能^[21]。本文采用具有两亲性的改性淀粉来制作包装薄膜,首先提取木薯淀粉,然后将其改性成 OSCS,以 OSCS 和壳聚糖为成膜基质,纳米 ZnO 为增强剂,甘油为增塑剂,流延成膜,为改性淀粉包装膜的研发提供一定的参考。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

木薯粉;壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 90\%$),合肥博美生物科技有限公司;辛烯基琥珀酸酐,广州广佳化工有限公司;氧化锌,粒径 30 nm,酷尔化学有限公司;氢氧化钠、硝酸银、丙三醇、石油醚、无水乙醇,西陇科学有限公司;3,5-二硝基水杨酸,天津市大龙化学试剂厂;盐酸、酚酞、结晶酚、亚硫酸氢钠、酒石酸钾钠,国药集团化学试剂有限公司,试剂均为分析纯。

MS7-H550-Pro 磁力搅拌器,北京大龙科技有限公司;KQ-100E 超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司;DHG-9011A 电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;PHS-3C pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;Bluehill3 电子万能材料试验机,INSTRON;T27 傅立叶变换红外光谱仪,德国 BRUKER 公司;Lynx 6000 离心机,Thermo Scientific;酶标仪,BIOTEK INSTRUMENTS, Synergy; Lambda35 紫外分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司;Q600 差示扫描量热仪,美国 TA; Verios G4 UC 场发射扫描电子显微镜,赛默飞世而科技布尔诺有限公司。

1.2 方法

1.2.1 木薯淀粉提取

木薯粉与石油醚 1:5 搅拌 4 h,完成脱脂^[22]。脱脂木薯粉使用 0.4% (*m/V*) 的 NaOH 溶液提取、过筛、置于 40 °C 烘箱中烘干,取得木薯淀粉^[23,24]。

1.2.2 辛烯基木薯淀粉酯的制备

木薯淀粉配置为 30% (*m/m*) 的淀粉乳,滴加 3%

(m/V) 的 NaOH 溶液, 调节 pH 值至 8.5。将 OSA 加入淀粉乳中, 酯化时间 3 h、酯化温度 35 °C、OSA 添加量 4.5% (m/V), 完全反应后, 加入 1 mol/L 的 HCL 溶液调节 pH 值至 6.5 左右, 以终止酯化反应。洗涤、离心过筛即得成品^[25]。

1.2.3 OSCS/壳聚糖/ZnO 薄膜的制备

称量一定量壳聚糖, 溶于 1% (m/V) 乙酸溶液中, 然后在 50 °C 的水浴锅中不断搅拌溶解 2 h, 配置 2% (m/V) 的壳聚糖溶液。称一定量的 OSA 木薯淀粉在 80 °C 糊化 15 min, 糊化过程中不断搅拌。将糊化好的淀粉溶液与 1% (m/V , V 为总膜液的体积) 甘油混合, 然后加入溶解的壳聚糖溶液和 0.1% (m/V , V 为总膜液的体积) 纳米 ZnO, 进行物理共混 2 h, 直至溶液完全混合均匀, 将反应好的膜液在超声波清洗仪中超声 40 min 脱气, 最后在模具中流延成膜, 50 °C 干燥 24 h 后得膜^[26]。

1.2.4 木薯淀粉组分含量测定

水分含量依据恒重法进行测定^[27]; 淀粉含量采用酸水解法测定^[28]。

检测提取后木薯淀粉中淀粉含量, 淀粉含量采用 DNS 法测定, 540 nm 绘制的葡萄糖含量的标准曲线, 标曲为 $y=1.220 5x+0.246 1$, $R^2=0.996 3$ 。

取代度的测定-酸碱滴定法^[25]。

1.2.5 红外光谱分析

选取傅里叶红外光谱仪来测量木薯淀粉和 OSCS 及薄膜, 4 000~400 cm^{-1} 的傅里叶红外光谱, KBr 压片。

1.2.6 厚度

使用厚度测量仪, 在 OSCS 复合膜随机取 5 个点, 平均值, 记作 OSCS 复合膜的厚度 (mm)^[29]。

1.2.7 抗拉伸强度与断裂伸长率

首先将 OSCS 复合膜裁剪制成 0.5 cm 宽、3 cm 长的哑铃型。测试使用电子万能材料试验机, 以 30 mm/min 的速度拉伸 OSCS 复合膜, 使其破裂。每个样品设定 5 个平行, 按公式得其平均值^[30]。

抗拉伸强度按公式计算:

$$T_s = \frac{F}{S} \quad (1)$$

式中:

T_s —抗拉强度, MPa;

F —试样断裂时承受的张力, N;

S —膜的横截面积, mm^2 。

断裂伸长率按公式计算:

$$E = \frac{S - S_0}{S_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

E —断裂伸长率, %;

S_0 —试样原始标线间的距离, mm;

S —试样断裂时标线间的距离, mm。

1.2.8 吸水性能分析

使用打孔器将不同质量比 OSCS 复合膜裁剪出直径 11 mm 的圆片, 在 50 °C 干燥箱中干燥至恒重, 称量 W_0 , 将不同 OSCS/壳聚糖质量比的膜材料放置于蒸馏水内, 每隔一段时间取出, 滤纸吸取 OSCS 复合膜表面的水, 称质量 W_1 , 测量其不同时间内吸水量随吸水时间的变化, 分析复合膜的吸水性能^[31]。

按下式计算得:

$$H = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \quad (3)$$

式中:

H —复合膜吸水性, g/g;

W_0 —浸渍前 OSCS 复合膜的质量, g;

W_1 —浸渍后 OSCS 复合膜的质量, g。

1.2.9 水蒸气透过系数分析

将制备好的不同组分的膜裁剪成 5 cm×5 cm 的形状, 将干硅胶放入玻璃杯中距离顶部 5 mm 以内 (0% RH), 20 °C 条件下将薄膜直接密封于玻璃杯子。然后, 将玻璃杯子称重并放入装有蒸馏水 (100% RH) 的干燥器。干燥器中储存 12 h, 每 2 h 定期称重一次^[32]。

按下式计算得水蒸气透过系数:

$$WVP = \frac{\Delta m \times d}{a \times t \times \Delta p} \quad (4)$$

式中:

WVP —为水蒸气透过系数, $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$;

Δm —质量的增加稳定化后的薄膜, g;

d —平均薄膜厚度, mm;

a —薄膜暴露于水分转移的面积, m^2 ;

t —时间间隔, h;

Δp —膜两面水蒸气之间的压力差, kPa。

1.2.10 不透明度分析

将 10 mm×40 mm 的薄膜置于石英比色皿中, 在紫外分光光度计 600 nm 处测定其吸光度, 测量一式三份, 取光谱的平均值。

按下式计算得薄膜的透明度:

$$O = \frac{A}{X} \quad (5)$$

式中:

O —不透明度, A/m;

A —600 nm 波长处的吸光度;

X —薄膜厚度, mm^[33]。

1.2.11 扫描电镜分析

通过观察改性淀粉膜表面结构,可以获得样品的微观形貌特征。将改性淀粉膜表面喷金,固定于喷金板上。使用场发射扫描电子显微镜在 5.0 kV 的加速电压下观察改性淀粉膜表面形貌。

1.2.12 差示扫描量热分析

用差示扫描量热法分析薄膜热性能,准确称重薄膜样品 3~10 mg 置于坩埚上,在氮气环境下,从 50 °C 到 180 °C,速率为 10 °C/min。记录 DSC 曲线、玻璃化转变温度 (T_g)^[34]。

1.2.13 数据分析

采用 SPSS 23.0 软件分析实验数据, $P < 0.05$ 为显著性差异。采用 Origin 绘图软件。

2 结果与讨论

2.1 木薯淀粉的成分含量

木薯粉经过石油醚脱脂, NaOH 提取后得到的木薯淀粉成分含量如表 1 所示。

表 1 木薯淀粉的成分含量 (%)

Table 1 Composition content of cassava starch (%)

成分	水分	淀粉
含量	16.08±0.23	82.15±0.21

2.2 傅立叶变换红外光谱分析

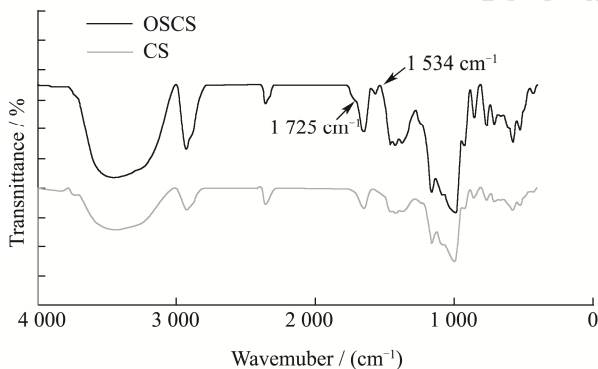


图 1 木薯淀粉 (CS) 与辛烯基琥珀酸木薯淀粉酯 (OSCS) 红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of cassava starch (CS) and octenyl succinate cassava starch ester (OSCS)

木薯淀粉通过辛烯基琥珀酸酐改性,成为辛烯基琥珀酸木薯淀粉酯 (OSCS),通过酸碱滴定法测定,测定 OSCS 取代度为 0.02,唐辰炜等^[17]实验证明取代度为 0.02 左右的成膜性较好。对于红外图谱如图 1 而言,1 300~800 cm⁻¹ 为指纹区,红外光谱位于 3 429 cm⁻¹ 处有一个峰,为木薯淀粉中-OH 所产生的,3 013 cm⁻¹ 为 C-H 的伸缩振动。与普通木薯淀粉不同的是,位于 1 725 cm⁻¹ 处,OSCS 产生了一个新的吸收峰,为 OSA

酯化反应产生新的官能团,说明木薯淀粉上的-OH 被酯基所取代,同时在 1 534 cm⁻¹ 处产生一个新峰,是 RCOO⁻ 的伸缩振动,与梅既强^[25]的研究结果一致。酸碱滴定法和傅里叶红外光谱同时证明木薯淀粉改性成为辛烯基琥珀酸淀粉酯,但是由于 OSCS 取代度较低,红外图谱特征峰强度稍小^[35]。

2.3 不同 OSCS/壳聚糖质量比对薄膜力学性能影响

能影响

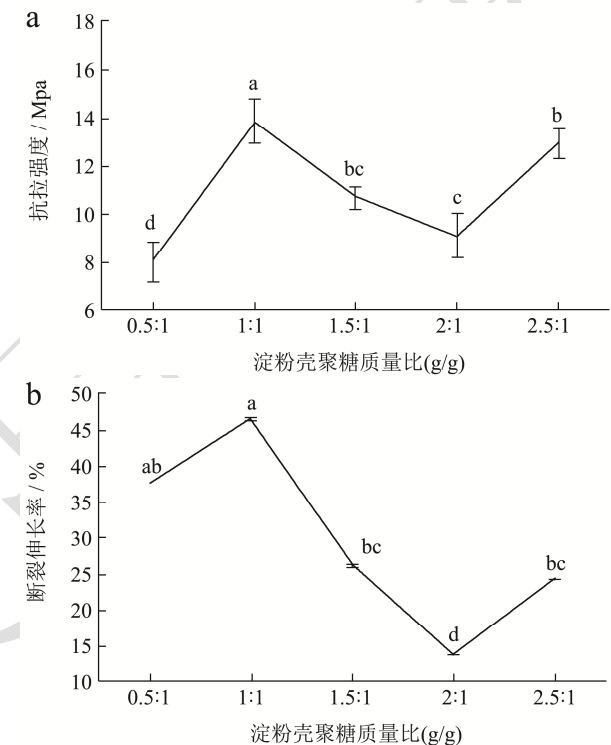


图 2 不同 OSCS/壳聚糖质量比对力学性能影响

Fig.2 Influence of different OSCS/ chitosan mass ratio on mechanical properties

注: (a) OSCS/壳聚糖不同质量比抗拉强度, (b) OSCS/壳聚糖不同质量比断裂伸长率。图中数据采用 Duncan 法对同一列数据进行两两相互比较,不同字母间表示在 $P < 0.05$ 有显著性差异。

不同辛烯基琥珀酸木薯淀粉酯与壳聚糖质量比力学性能如图 2 所示,由图 2a 可以看出,伴着 OSCS/壳聚糖质量比的增加,其抗拉强度整体呈现先增加后降低随后增加的趋势,先增加后降低是因为 OSCS 的羟基与壳聚糖的氨基之间形成分子间氢键, Lian 等^[16]也发现类似的原因。OSCS/壳聚糖质量比在 1:1 时达到最大抗拉强度,抗拉强度为 13.85 MPa,而后 OSCS 比重的增加,OSCS 分子内相互作用,减弱了壳聚糖与 OSCS 间相互作用,使得抗拉强度降低^[21,36]。最后又呈现上升趋势,是由于淀粉分子的比重继续增加,

OSCS 分子间发生聚集, 抗拉强度上升^[37]。由图 2b 可以看出, 断裂伸长率也是随着 OSCS/壳聚糖质量比的提高整体呈现先上升后下降最后轻微上升的趋势, OSCS/壳聚糖质量比为 1:1 时断裂伸长率最大, 为 46.57%。同时 OSCS/壳聚糖质量比为 1:1 时整体力学性能最佳, 展现了 OSCS 与壳聚糖具有优良的生物相容性。

2.4 不同 OSCS/壳聚糖质量比对薄膜吸水性能影响

不同辛烯基琥珀酸木薯淀粉酯与壳聚糖质量比对薄膜吸水性能的影响如图 3 所示, 由图 3 可以看出, 随着 OSCS/壳聚糖质量比的增加, 其吸水性能整体呈现不断增加的趋势, OSCS/壳聚糖质量比在 2:1 与 2.5:1 吸水性能相差不大。同时在 1 h 内, OSCS 复合膜随时间增加吸水性能不断升高, 但是在 30 min 后趋势趋于平缓, 吸水性能逐渐平缓, 在 1 h 时, OSCS/壳聚糖质量比 2.5:1 的吸水量高达 15.56 g/g, 而质量比 0.5:1 的吸水量仅仅为 6.16 g/g。是因为 OSCS 比重的增加, 其中亲水基团暴露较多^[37]。

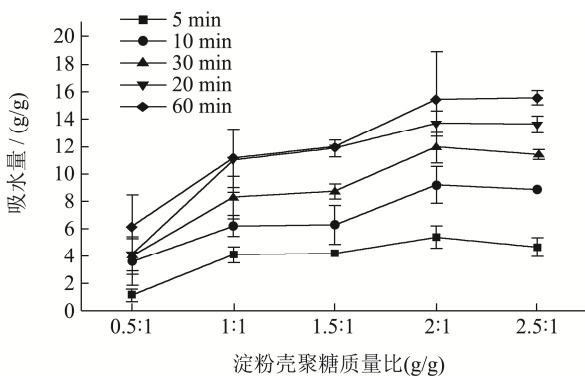


图 3 不同 OSCS/壳聚糖质量比对吸水性能影响

Fig.3 Influence of different OSCS/chitosan mass ratio on water absorption

2.5 不同 OSCS/壳聚糖质量比对薄膜水蒸气透过系数影响

不同辛烯基琥珀酸木薯淀粉酯与壳聚糖质量比对薄膜水蒸气透过系数的影响如图 4 所示, 由图 5 可以看出, 随着 OSCS/壳聚糖质量比的增加, 其水蒸气透过系数呈现不断增加的趋势, OSCS/壳聚糖质量比为 0.5:1 时, WVP 最低为 0.65 g·mm/(m²·h·kPa)。随着 OSCS 比重的增加, 辛烯基琥珀酸木薯淀粉酯含有亲水性基团, 可以提高复合薄膜的水合作用及高分子的溶解能力^[37], 从而促使水蒸气透过系数不断升高。李

雪^[38]发现壳聚糖比重较高时可以提供较低的水蒸气透过系数, 与本实验有相似的规律。

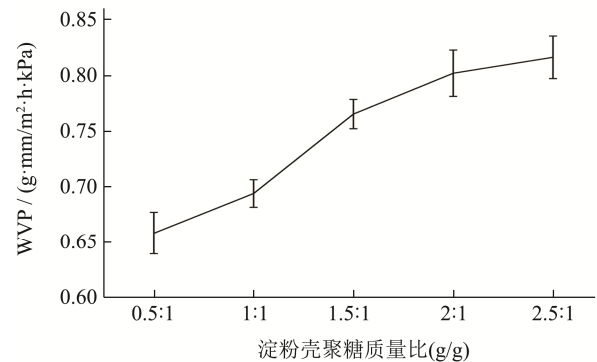


图 4 不同 OSCS/壳聚糖质量比对薄膜水蒸气透过系数影响

Fig.4 Influence of different OSCS/ chitosan mass ratios on water vapor transmittance of thin films

2.6 不同 OSCS/壳聚糖质量比对薄膜透明度的影响

薄膜的透明度对包装薄膜来说具有极其重要的意义, 对于人的感官等具有重要的价值。从图 5 我们可以看出, 随着 OSCS 与壳聚糖质量比的增加, 薄膜的不透明度呈现先降低后上升的趋势, 而 OSCS/壳聚糖质量比为 1.5:1 时不透明度最低为 1.56 A/mm。首先随着 OSCS 比重的增加, 薄膜的不透明度降低是因为 OSA 改性淀粉会导致 OSA 改性淀粉膜的不透明度降低, 改性过程中生物聚合物分子组装模式的变化^[21], 之后, 随着 OSCS 比重的增加, 糊化后的 OSCS 分子间键合作用大, 更易凝沉, 减少了光的透射, 引起较强的光散射, 导致薄膜不透明度上升, 胡飞^[39]证明淀粉间键合作用大, 会引起不透明度上升。

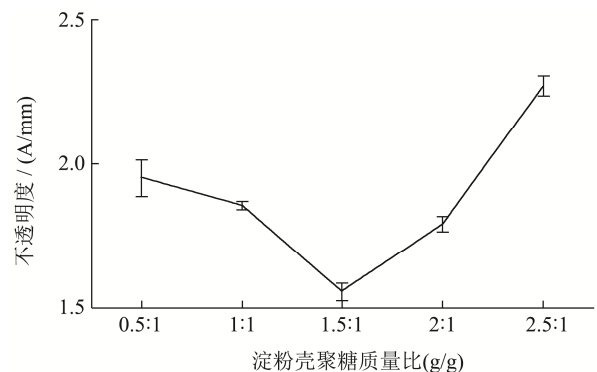


图 5 不同 OSCS/壳聚糖质量比对薄膜透明度影响

Fig.5 Influence of different OSCS/ chitosan mass ratios on film transparency

2.7 不同 OSCS/壳聚糖质量比红外光谱分析

从图 6 红外光谱可以看出, 不同 OSCS/壳聚糖质

量比的薄膜红外光谱并无区别,没有新的化学键形成,表示两种物质的交联方式是物理性质,薄膜之间的物质只是通过简单的氢键连接。从图中可以看出,在 2900 cm^{-1} 处的吸收峰表示的是碳链骨架的伸缩振动, 1565 cm^{-1} 为酰胺 I 的吸收振动峰, 1329 cm^{-1} 为酰胺 III 的吸收振动峰,图中在 853 cm^{-1} 处的强峰是碳氧键的伸缩振动峰^[34]。 3000 cm^{-1} 到 3500 cm^{-1} 为羟基的伸缩振动, OSCS/壳聚糖质量比 1:1 与其他复合薄膜相比,羟基伸缩振动峰的位置发生红移,壳聚糖的氨基与 OSCS 的羟基产生氢键^[40],且随着 OSCS 复合比例的增大,羟基归属峰蓝移增强, OSCS 分子发生缔合^[37],并且随着 OSCS 与壳聚糖质量比的改变并未出现新的峰,这也说明 OSCS 与壳聚糖的相容性很好,两者可以混合。

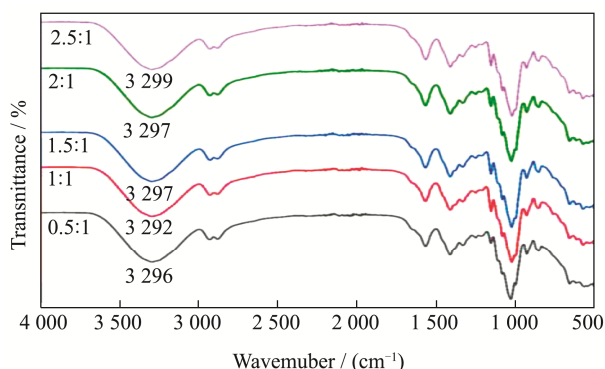


图6 不同 OSCS/壳聚糖质量比红外光谱分析

Fig.6 IR analysis of different OSCS/chitosan mass ratios

2.8 不同 OSCS/壳聚糖质量比形貌分析

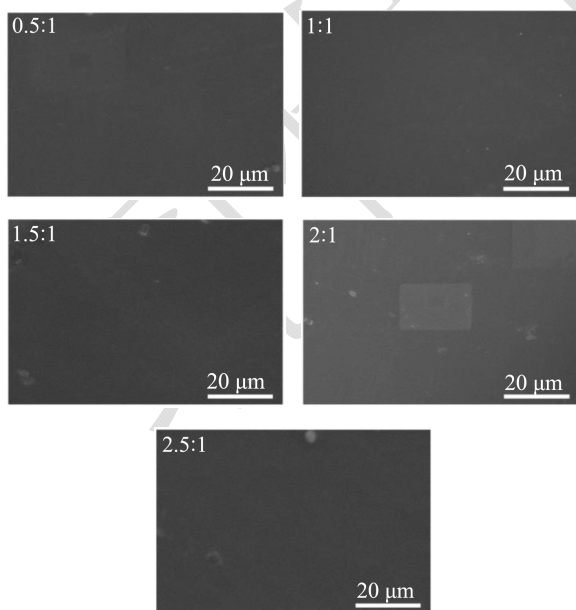


图7 不同 OSCS/壳聚糖质量比形貌分析

Fig.7 Morphological analysis of different OSCS/chitosan mass ratios

从扫描电镜图 7 可以看出,不同 OSCS/壳聚糖质量比薄膜整体呈现光滑平整的状态,小颗粒是薄膜中添加的纳米 ZnO 粒子。其中 OSCS/壳聚糖质量比为 0.5:1 与 1:1 时整体光滑平整度最好,随着淀粉分子的比重继续增加, OSCS 分子间发生聚集,表面颗粒状物质增加^[37],团聚效应产生,证明 OSCS/壳聚糖质量比为 0.5:1 与 1:1 相容性更优。薄膜在形成的过程中主要通过氢键形成结构,但是当 OSCS/壳聚糖质量比为 2:1 时,薄膜质量不稳定,是因为 OSCS 比重的增加, OSCS 分子内相互作用,减弱了壳聚糖与 OSCS 间相互作用,降低其稳定性^[21,36],从而容易被扫描电镜检测时所发出高压激光束造成凹槽。

2.9 不同 OSCS/壳聚糖质量比热性能分析

为了分析薄膜的热性质,进行了 DSC 分析,结果如图 8 所示。很明显,每种薄膜的 DSC 都出现了一个吸热峰,结果表明, OSCS/壳聚糖质量比为 1:1 时,薄膜的玻璃态转变温度 (T_g) 最高为 $102.03\text{ }^\circ\text{C}$,这种增加也表明 OSCS 与壳聚糖之间形成的氢键最强,提高了薄膜的热稳定性。玻璃化转变温度 (T_g) 的物理参数信息同时也解释了物质的纯度和性质, T_g 对于确定聚合物链在提高电导率的节段运动方面的特性至关重要,所以质量比为 1:1 时,断裂伸长率最高。

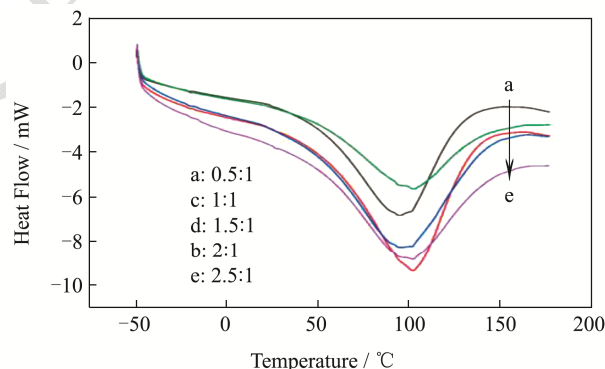


图8 不同 OSCS/壳聚糖质量比热性能分析

Fig.8 Analysis of specific heat properties of different OSCS/chitosan mass

3 结论

本文测定提取后木薯淀粉的成分组成,通过酸碱滴定法和红外光谱确定成功将木薯淀粉改性成 OSCS,取代度为 0.02。在这项研究中,我们成功地制备具有不同 OSCS/壳聚糖质量比的复合薄膜。此外,还研究了它们的机械性能、热稳定性、透明度、WVP 和吸水性。当 OSCS/壳聚糖的质量比为 1:1 时,所得膜的力学性能最佳,抗拉强度为 13.85 MPa ,断裂伸长率为 46.57% 。随着 OSCS/壳聚糖的质量比增加,吸

水性和水蒸气透过系数呈现上升的趋势,不透明度呈现先下降后上升的趋势,而 OSCS/壳聚糖质量比为 1.5:1 时不透明度最低为 1.56 A/mm。不同 OSCS/壳聚糖质量比的薄膜通过氢键作用成膜,且 OSCS/壳聚糖的质量比为 1:1 时,热性能最佳,玻璃态转化温度最高为 102.03 ℃。综合研究,OSCS/壳聚糖的质量比为 1:1,整体性能较优。为后续辛烯基琥珀酸淀粉酯与多糖类复合提供一定的参考。

参考文献

- [1] Rowley K H, Cucknell A, Smith B D, et al. London's river of plastic: High levels of microplastics in the Thames water column [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 740: 140018.
- [2] Henning F G, Ito V C, Demiate I M, et al. Non-conventional starches for biodegradable films: A review focussing on characterisation and recent applications in food [J]. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2021, 4: 100157.
- [3] Kowalczyk D, Szymanowska U, Skrzypek T, et al. Corn starch and methylcellulose edible films incorporated with fireweed (*Chamaenerion angustifolium L.*) extract: Comparison of physicochemical and antioxidant properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 190: 969-977.
- [4] Zhang L, Zhao J, Zhang Y, et al. The effects of cellulose nanocrystal and cellulose nanofiber on the properties of pumpkin starch-based composite films [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 192: 444-451.
- [5] Ounkaew A, Janaum N, Kasemsiri P, et al. Synergistic effect of starch/polyvinyl alcohol/citric acid films decorated with in-situ green-synthesized nano silver on bioactive packaging films [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106793.
- [6] Shah Z, Fernandes C, Soares D. Investigation of effect of anti-angiogenic green tea extract on the mechanical, physical and wound healing property of 2D wheat starch-sodium alginate biocomposite film [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2019, 52: 255-262.
- [7] Wu F, Zhou Z, Li N, et al. Development of poly(vinyl alcohol)/starch/ethyl lauroyl arginate blend films with enhanced antimicrobial and physical properties for active packaging [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 192: 389-397.
- [8] Wang A, Zhu Q, Xing Z. Multifunctional quaternized chitosan@surface plasmon resonance Ag/N-TiO₂ core-shell microsphere for synergistic adsorption-photothermal catalysis degradation of low-temperature wastewater and bacteriostasis under visible light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124781.
- [9] 张正茂,王志华,颜永斌.壳聚糖-辛烯基琥珀酸淀粉酯共混体系的流变特性研究[J].*中国食品添加剂*,2016,3:59-65.
- [10] Sari M, Tamrin, Kaban J, et al. A novel composite membrane pectin from *Cyclea barbata* Miers blend with chitosan for accelerated wound healing [J]. *Polymer Testing*, 2021, 99: 107207.
- [11] Estevez Areco S, Guz L, Candal R, et al. Active bilayer films based on cassava starch incorporating ZnO nanorods and PVA electrospun mats containing rosemary extract [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108: 106054.
- [12] 苏小莉,马春玉,蔡天聪,等.氧化锌分散液的制备及机理研究[J].*有色金属(冶炼部分)*,2019,12:60-64.
- [13] Peighambardoust S J, Peighambardoust S H, Pournasir N, et al. Properties of active starch-based films incorporating a combination of Ag, ZnO and CuO nanoparticles for potential use in food packaging applications [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 22: 100420.
- [14] Shahvalizadeh R, Ahmadi R, Davandeh I, et al. Antimicrobial bio-nanocomposite films based on gelatin, tragacanth, and zinc oxide nanoparticles-microstructural, mechanical, thermo-physical, and barrier properties [J]. *Food Chemistry*, 2021, 354: 129492.
- [15] Xie Y, Pan Y, Cai P. Cellulose-based antimicrobial films incorporated with ZnO nanopillars on surface as biodegradable and antimicrobial packaging [J]. *Food Chemistry*, 2022, 368: 130784.
- [16] Lian R, Cao J, Jiang X, et al. Physicochemical, antibacterial properties and cytocompatibility of starch/chitosan films incorporated with zinc oxide nanoparticles [J]. *Materials Today Communications*, 2021, 27: 102265.
- [17] 唐辰炜,邵静,李沅,等.辛烯基琥珀酸淀粉酯可食膜的制备[J].*大连工业大学学报*,2014,33(4):262-265.
- [18] Zhou J, Ren L, Tong J, et al. Effect of surface esterification with octenyl succinic anhydride on hydrophilicity of corn starch films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(2): 940-947.
- [19] 卞希良.辛烯基琥珀酸糯米淀粉酯的制备及其性质研究[D].雅安:四川农业大学,2006.
- [20] Yan C, McClements D J, Zou L, et al. A stable high internal phase emulsion fabricated with OSA-modified starch: an

- improvement in β -carotene stability and bioaccessibility [J]. Food & Function, 2019, 10(9): 5446-5460.
- [21] Omar Aziz M, Gharaghani M, Hosseini S S, et al. Effect of octenylsuccination of pullulan on mechanical and barrier properties of pullulan-chickpea protein isolate composite film [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 121: 107047.
- [22] 刘颖,袁翔,黄惠庭,等.绿豆淀粉纯化工艺及性质的研究[J].农产品加工,2021,18:38-42.
- [23] 王彦超,郝再彬,李子院,等.直、支链木薯淀粉的分离纯化及检测[J].东北农业大学学报,2009,40(3):47-51.
- [24] 孙忠伟.芋头淀粉的提取及其性质的研究[D].无锡:江南大学,2004.
- [25] 梅既强.木薯淀粉的化学改性及其衍生物的结构、性质和体外消化率的研究[D].合肥:合肥工业大学,2016.
- [26] Wu C, Sun J, Lu Y, et al. In situ self-assembly chitosan/ ϵ -polylysine bionanocomposite film with enhanced antimicrobial properties for food packaging [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 132: 385-392.
- [27] 刘刚.燕麦淀粉和蛋白的提取及理化性质研究[D].武汉:武汉工业学院,2008.
- [28] 王锦红.薏米淀粉分离纯化及理化性质研究[D].福州:福建农林大学,2012.
- [29] 胡可.壳聚糖-直链玉米淀粉-肉桂醛复合薄膜制备及对草莓保鲜效果的研究[D].雅安:四川农业大学,2018.
- [30] Song H, Choi I, Lee J, et al. Comparative study on physicochemical properties of starch films prepared from five sweet potato (*Ipomoea batatas*) cultivars [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 189: 758-767.
- [31] 李飞.含羧基氧化淀粉膜的制备及其结构性能研究[D].上海:东华大学,2012.
- [32] Mhatre A, Bhagwat A, Bangde P, et al. Chitosan/gelatin/PVA membranes for mammalian cell culture [J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021, 2: 100163.
- [33] Chen H, Wu C, Feng X, et al. Effects of two fatty acids on soy protein isolate/sodium alginate edible films: Structures and properties [J]. LWT, 2022, 159: 113221.
- [34] Sun H, Shao X, Zhang M, et al. Mechanical, barrier and antimicrobial properties of corn distarch phosphate/nanocrystalline cellulose films incorporated with nisin and ϵ -polylysine [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 136: 839-846.
- [35] 王立东,于仕博,刘诗琳,等.辛烯基琥珀酸淀粉酯的合成、结构表征和功能特性研究进展[J].黑龙江八一农垦大学学报,2021,33(3):52-57.
- [36] 杨婧雯,李湘琪,李珊珊,等.不同淀粉的壳聚糖/淀粉复合薄膜结构性能比较[J].现代食品科技,2020,36(6):68-74.
- [37] 李晓玺,陆萍,钟怡平,等.辛烯基琥珀酸淀粉酯/海藻酸钠复合薄膜的结构性质分析[J].现代食品科技,2020,36(3):167-174.
- [38] 李雪.壳聚糖与纳米 TiO₂ 对淀粉复合膜力学强度和阻隔性能的影响及复合膜在果蔬中的涂膜保鲜应用[D].上海:上海海洋大学,2021.
- [39] 胡飞.辛烯基琥珀酸淀粉酯理化性质的研究[J].粮食与饲料工业,2005.
- [40] Gao S, Zhai X, Wang W, et al. Material properties and antimicrobial activities of starch/PBAT composite films incorporated with ϵ -polylysine hydrochloride prepared by extrusion blowing [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 32: 100831.