

增强剂对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜性能的影响

陈志周^{1,2}, 贾云芝^{1,2}, 于志彬^{1,2}

(1.河北农业大学食品科技学院,河北保定 071000;

2.河北省农产品加工工程技术研究中心,河北保定 071000)

摘要:以薄膜拉伸强度、断裂伸长率、透光率、吸水率为评价指标,通过隶属度函数综合评分方法,研究了增强剂对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜性能的影响。实验结果表明:与对照组相比,添加可溶性淀粉,薄膜吸水率显著降低,透光率明显增大,但薄膜拉伸强度和断裂伸长率略有减小;添加羧甲基纤维素钠(CMC-Na),薄膜拉伸强度和吸水率明显增大,断裂伸长率明显减小,透光率几乎没有变化;加入明胶,薄膜的拉伸强度增大不明显,断裂伸长率和透光率均有显著提高,吸水率明显减小,当明胶浓度为0.200%时,薄膜综合性能最佳,拉伸强度为4.69MPa,断裂伸长率为45.65%,透光率为13.78%,吸水率为47.21%。

关键词:大豆蛋白,聚乙烯醇,薄膜,增强剂,明胶

Effect of intensifier on the properties of soy protein/polyvinyl alcohol film

CHEN Zhi-zhou^{1,2}, JIA Yun-zhi^{1,2}, YU Zhi-bin^{1,2}

(1.College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, China;

2.Engineering Research Center for Agricultural Products of Hebei Province, Baoding 071000, China)

Abstract:The effect of intensifier on properties of soy protein/polyvinyl alcohol films were studied through a vague mathematics model,using tensile strength,elongation,transmittance and water absorption as indexes. The results showed that compared with the controlled films,the films added soluble starch had a distinctively higher transmittance and lower water absorption,but thire tensile strength and elongation fell slightly. After adding CMC-Na,the tensile strength increased unremarkably,its elongation reduced,while the water absorption rised obviously,and its transmittance almost had non change. When glutin was mixed,the elongation and transmittance improved evidently,and the water absorption decreased markedly whereas the tensile strength changed unobviously. When the concentration of glutin was 0.2%,the comprehensive properties of the films were optimal:tensile strength 4.69MPa,elongation 45.65%,transmittance 13.78% and water absorption 47.21%.

Key words:soy protein;polyvinyl alcohol;film;intensifier;glutin

中图分类号:TS206.4

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2012)13-0291-03

石油基高分子塑料包装材料的广泛应用,给人们生活带来了便利,但同时也造成了严重的环境污染,并且日益加剧。有效利用可再生资源发展可食性或生物可降解包装材料是解决环境污染和资源短缺两大课题的有效途径。与国外相比,我国生物可降解材料的研究多集中于淀粉生物降解塑料^[1-3],合成可降解高分子薄膜(如聚羟基丁酯膜,聚乳酸^[4],聚乙烯醇膜^[5]等),而对以大豆蛋白为原料的可降解材料的研究较少。近年来,已有通过制备复合薄膜^[6]或加入聚乙烯醇对大豆分离蛋白膜进行改性研究的报道^[7],但是仅限于成膜工艺研究,且改性后薄膜的机械强度,

吸水率等指标仍不能满足使用要求,在提高膜性能方面,仍有许多亟待解决的问题。可溶性淀粉、羧甲基纤维素钠等增强剂能够与大豆蛋白质分子和聚乙烯醇分子相互作用,形成坚固的网络结构,从而改善薄膜性能。本实验以普通大豆蛋白、聚乙烯醇为主要成膜物质,研究了不同增强剂对薄膜性能的影响,为改善大豆蛋白粉/聚乙烯醇复合薄膜使用性能提供一定理论基础。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

大豆蛋白粉 采用碱提酸沉方法制备,蛋白质含量(干基)≥70%,水分含量≤9.0%,脂肪含量≤2.0%,细度(100目筛)≥99.0%,安阳漫天雪食品制造有限公司;聚乙烯醇(聚合度:1750±50) 化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;甘油 分析纯,天津市天大化工实验厂;可溶性淀粉 分析纯,天津市化学试剂

收稿日期:2011-10-17

作者简介:陈志周(1970-),男,博士,副教授,主要从事食品包装的教学和研究工作。

基金项目:河北省教育厅项目(2008467)。

一厂;CMC-Na 化学纯,北京市旭东化工厂;明胶 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

JJ-1型增力电动搅拌器、HH-2数显恒温水浴锅 常州国华电器有限公司;SDH-Ⅲ型循环水式多用真空泵 保定高新区阳光科教仪器厂;PSH-2C精密pH计 上海康仪仪器有限公司;ZH-4型纸与纸板厚度测定仪 长春市纸张实验机厂;WFJ2-2000型可见分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司;GZX-9140MBE型数显鼓风干燥箱 上海博讯实业有限公司;TMS-2000型质构仪 北京盈盛恒泰科技有限责任公司。

1.2 实验方法

1.2.1 大豆蛋白/聚乙烯醇薄膜制备工艺流程

增强剂 聚乙烯醇(3.5g/100mL)

↓ 过滤

大豆蛋白(2.5g/100mL)→30mL乙醇→定容至300mL→调节pH为7.0→90℃水浴磁力搅拌10min→加入甘油(2.0g/100mL)→90℃水浴磁力搅拌30min→抽真空→涂膜→80℃干燥→盛有饱和溴化钠溶液的干燥器中平衡24h→性能测试

1.2.2 大豆蛋白/聚乙烯醇薄膜性能测定

1.2.2.1 膜厚度的测定 用ZH-4纸与纸板厚度测定仪在待测膜上随机测5点,取平均值。

1.2.2.2 拉伸强度(TS)和断裂伸长率(E) 参照ASTM/D638^[8]进行测试。

1.2.2.3 膜透光率测定 将待测样品裁切成长50mm、宽12mm的矩形状,贴于比色皿表面,在650nm下测定其透光率。每个样品取4个试样为一组,取平均值。以空比色皿作对照,用透光率大小间接表示膜透明度。

1.2.2.4 膜吸水率测定 参照GB-1034-70进行测试。

1.2.2.5 物理性能进行模糊综合评价 在本实验中需要综合考虑多个物理指标来对大豆蛋白/聚乙烯醇薄膜的性能进行评价,所以在此采用了模糊综合评价法,即通过引入隶属度函数:

$$X(u) = (X_i - X_{\min}) / (X_{\max} - X_{\min}) \quad (\text{正效应})$$

$$X(u) = 1 - (X_i - X_{\min}) / (X_{\max} - X_{\min}) \quad (\text{负效应})$$

式中: $X(u)$ —待分析点的隶属度函数值; X_i —待分析点的数据值; X_{\max} —待分析点所在数据列的最大值; X_{\min} —待分析点所在数据列的最小值。

将膜的多个性能指标经过模糊变换成综合评价的累加加权隶属度值 $\sum X(u) \cdot Y$ 。本实验中需要考虑的物理性能指标有拉伸强度、断裂伸长率、透光率和吸水率,考虑各指标的重要程度,确定综合评价的权重子集 Y 为{0.4, 0.3, 0.1, 0.2}。

1.2.3 数据统计 实验结果采用SPSS软件进行方差分析和邓肯差异显著性检验。

2 结果与分析

2.1 增强剂种类对薄膜性能影响

配制四份大豆蛋白溶液,准确称取可溶性淀粉、CMC-Na和明胶各0.45g,分别加入三份大豆蛋白膜液中,另一份作为对照。其他工艺依照1.2.1。实验结果见表1。

由表1可以看出,与对照组相比,加入可溶性淀粉,薄膜拉伸强度和断裂伸长率减小不明显;透光率显著高于对照,吸水率极显著低于对照。添加CMC-Na,薄膜拉伸强度和吸水率明显增大,断裂伸长率减小极显著,透光率无显著差异。加入明胶,薄膜的拉伸强度增大不明显,但断裂伸长率和透光率均有显著提高,分别提高了13.5%、18.9%,且薄膜吸水率下降了7.6%,明显低于对照。按照方法1.2.2.5引入隶属度函数对薄膜性能进行模糊综合评价,实验结果表明,明胶对薄膜改性效果极显著,加入明胶组薄膜综合评分为对照组薄膜的2.19倍。可溶性淀粉和CMC-Na亦可改善薄膜综合性能,但效果不明显。

2.2 明胶浓度对薄膜性能的影响

配制六份大豆蛋白膜液,明胶浓度依次为0.025%、0.05%、0.10%、0.15%、0.20%、0.25% (g/100mL),其他工艺依照1.2.1。

2.2.1 拉伸强度 从图1可以看出,随着明胶浓度逐渐增大,薄膜拉伸强度先增大后减小,明胶浓度为0.2%时,薄膜的拉伸强度达到最大,为4.69MPa。明胶浓度较低时,两种蛋白质相容较好,大豆蛋白分子填充到明胶蛋白链之间,并与聚乙烯醇分子形成分子间氢键,分子间作用力增大,使蛋白质分子间,蛋白质与聚乙烯醇分子间或分子内形成网状交联结构,从而增大薄膜拉伸强度。明胶浓度超过0.2%时,复合膜的拉伸强度开始下降,可能是由于明胶浓度过大,使得其与大豆蛋白相容性变差,蛋白质分子与聚乙烯醇分子间形成的网络结构遭到破坏所致。

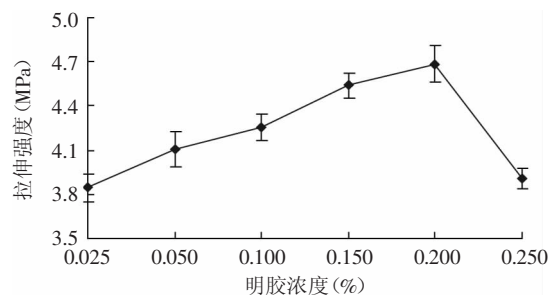


图1 明胶浓度对薄膜拉伸强度影响

Fig.1 Effect of glutin concentration on tensile strength of the films

2.2.2 断裂伸长率 由图2可知,明胶浓度从0.025%

表1 不同增强剂对大豆蛋白/聚乙烯醇薄膜性能影响

Table 1 Effect of different intensifier on properties of soy protein/polyvinyl alcohol films

增强剂	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	透光率 (%)	吸水率 (%)	综合评分
可溶性淀粉	3.68±0.15 ^{Bc}	37.63±2.12 ^{Bb}	16.48±1.03 ^{ABa}	42.99±2.34 ^{Cd}	0.38±0.12 ^{Bb}
CMC-Na	4.16±0.17 ^{Aa}	33.66±1.66 ^{Cc}	14.96±0.83 ^{BCb}	60.27±2.80 ^{Aa}	0.41±0.09 ^{Bb}
明胶	4.01±0.17 ^{Aab}	43.59±2.2 ^{Aa}	17.60±0.87 ^{Aa}	48.77±1.99 ^{Bc}	0.81±0.08 ^{Aa}
对照	3.85±0.18 ^{ABbc}	38.38±2.09 ^{Bb}	14.80±0.60 ^{Cb}	52.77±2.36 ^{Bb}	0.37±0.11 ^{Bb}

注:重复5次,同一列中不同大、小写英文字母分别表示在0.01和0.05水平上的差异显著性。

增大到0.25%时,薄膜的断裂伸长率呈先增大后降低趋势,明胶浓度大于0.15%时,断裂伸长率增大趋势变缓,当其浓度超过0.2%时,断裂伸长率开始降低。膜的断裂伸长率与聚合物的结构、平均分子量有关。明胶浓度较小时,两种蛋白相容性较好,大豆蛋白分子填充到明胶蛋白分子链之间,蛋白分子充分舒展,改变了蛋白分子链的柔韧性,使薄膜断裂伸长率增大。当明胶浓度大于0.2%时,两种蛋白的相容性变差,产生了一定的相分离,断裂伸长率开始下降。

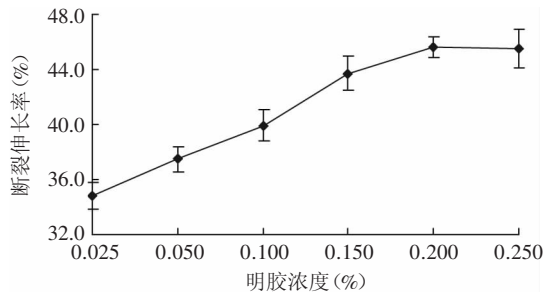


图2 明胶浓度对薄膜断裂伸长率影响

Fig.2 Effect of glutin concentration on elongation of the films

2.2.3 透光率 从图3可以看出,随着明胶浓度增大,薄膜透光率呈先增大后降低趋势,明胶浓度为0.1%时,薄膜透光率最高,为14.28%;当明胶浓度大于0.2%时,薄膜透光率下降不明显,趋于平缓。明胶的含量较低时,明胶与大豆分离蛋白相容性较好,形成的薄膜透光率高。明胶浓度过高时,明胶蛋白与大豆蛋白的相容性减弱,在蛋白分散不均匀处可能会发生散射和反射,导致膜的透光率下降。

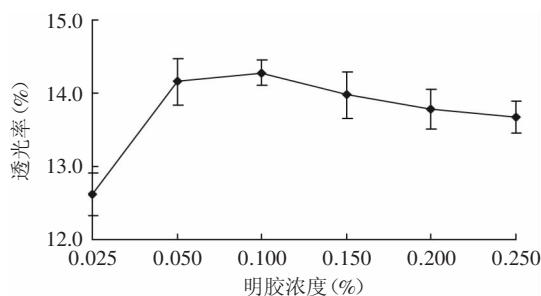


图3 明胶浓度对薄膜透光率影响

Fig.3 Effect of glutin concentration on transmittance of the films

2.2.4 吸水率 由图4可知,薄膜吸水率随明胶浓度增大呈先降低后升高趋势,当明胶浓度为0.2%时,吸水率最小,为47.21%。明胶蛋白分子链上的氨基、羟基和羧基等反应基团可以与大豆蛋白分子的氨基、羧基等亲水性基团以及聚乙烯醇分子链上的羟基相互作用,减少裸露的亲水性基团,从而降低薄膜吸水率。当明胶浓度过大时,不仅破坏了已经形成的网络结构,

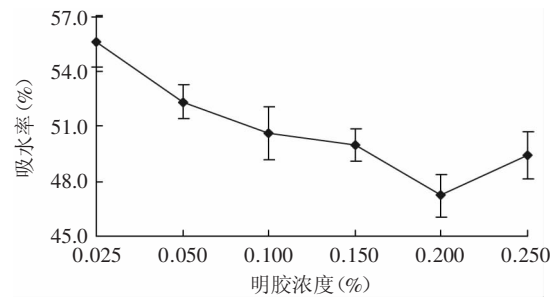


图4 明胶浓度对薄膜吸水率影响

Fig.4 Effect of glutin concentration on water absorption of the films

而且直接引入了亲水性基团,薄膜吸水率增大。

3 结论

3.1 增强剂可溶性淀粉或CMC-Na,均能够提高薄膜的综合性能,但效果不明显。加入明胶,除拉伸强度增大不明显外,薄膜断裂伸长率和透光率显著提高,且吸水率明显降低,薄膜综合性能得到极显著提高,综合评分为对照膜的2.19倍。

3.2 随明胶浓度增大,薄膜拉伸强度先增大后减小,断裂伸长率呈逐渐增大趋势,透光率先增大后减小并趋于平缓,而薄膜吸水率则先减小后增大。当明胶浓度为0.20%时,薄膜综合性能最佳。

参考文献

- [1] 田华,杨彪,许国志,等. 淀粉基生物降解材料的制备及其力学性能的研究[J]. 中国塑料,2009,23(2):51-53.
- [2] 张卫英,夏生平,王灿耀,等. 淀粉基完全生物降解材料的研究[J]. 农业工程学报,2004,20(3):184-187.
- [3] 曹龙奎,周睿. 交联羧甲基玉米淀粉/PVA复合膜制备工艺的研究[J]. 包装工程,2008,29(11):1-4.
- [4] 曹丹,吴林波,李伯耿,等. 聚乳酸纳米复合材料的研究进展[J]. 高分子通报,2007(10):5-19.
- [5] Pavol Alexy, Darina Kúchová, Miroslav Krsiak, et al. Poly(vinyl alcohol) stabilisation in thermoplastic processing[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78:413-421.
- [6] Jia Dongying, Fang Yu, Yao Kai. Water vapor barrier and mechanical properties of Konjac Glucomannan-chitosan-soy protein isolate edible films[J]. Food and Bioproducts Processing, 2009, 87:7-10.
- [7] Su Junfeng, Huang Zhen, Liu Ka, et al. Mechanical properties, biodegradation and water vapor permeability of blend films of soy protein isolate and poly(vinyl alcohol) compatibilized by glycerol[J]. Polymer Bulletin, 2007, 58:913-921.
- [8] ASTM/D638, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics[S].