

邢振雷,高颖,田海龙,等.壳聚糖纳米粒复合明胶膜的性能研究[J].江苏农业科学,2020,48(20):234-240.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.20.045

# 壳聚糖纳米粒复合明胶膜的性能研究

邢振雷<sup>1</sup>,高颖<sup>1</sup>,田海龙<sup>1</sup>,李玲<sup>1</sup>,邹凌云<sup>2</sup>,刘飞<sup>2</sup>,陈茂深<sup>2</sup>

(1.山东瑞博斯烟草有限公司,山东临沂 276400;2.江南大学食品学院,江苏无锡 214122)

**摘要:**为了减少环境污染,研究开发可生物降解的新型成膜材料代替传统塑料包装的需求日益增加。首先选择通过控制壳聚糖盐酸盐和磺丁基- $\beta$ -环糊精的质量比制备不同粒径大小的壳聚糖纳米粒,随后与明胶混合制备复合膜,通过引入纳米颗粒改善明胶膜的机械、阻隔性能和热稳定性。结果表明,随着壳聚糖盐酸盐和磺丁基- $\beta$ -环糊精质量比的下降,壳聚糖纳米颗粒粒径变小;复合明胶膜的拉伸测试、水蒸气透过率测量和差式扫描量热分析等数据显示,粒径约为 219.8、300.2 nm 的壳聚糖纳米粒能够有效提高明胶膜的理化性能。其中粒径为 219.8 nm 时,明胶膜的水分含量下降约 5 个百分点,水蒸气透过率下降约 15%,抗拉强度提高约 32%,膜的韧性明显提高,热稳定性提高。而粒径为 161.8、404.6 nm,则未能明显改善膜的上述特性。系统化地研究不同粒径壳聚糖纳米粒对明胶膜性能的影响,为开发新型纳米粒复合可食用膜提供了新的理论依据。

**关键词:**壳聚糖纳米粒;明胶膜;物理特性

**中图分类号:** TS201 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)20-0234-07

明胶是由动物皮毛及肌腱等结缔组织中的胶原蛋白在酸、碱或高温条件下经过部分水解或变性得到的动物蛋白,不含有脂肪,其内有 18 种氨基酸以肽键连接起来,有 7 种是人体的必需氨基酸,具有较高的营养价值<sup>[1]</sup>。明胶是无色或呈淡黄色、没有特殊气味的透明薄片或颗粒,其分子呈三螺旋结构,不溶于无水乙醇,在冷水中可逐渐吸收水分而膨大,也可以在热水中溶解,在水中明胶分子可与水分子之间通过氢键结合形成网络结构,明胶溶液转变为热可逆凝胶,可作为良好的成膜基质<sup>[2]</sup>。明胶有优越的阻隔特性、可降解性和对生物的高安全性,逐渐作为可食用膜材料用于食品包装<sup>[3]</sup>。

然而,明胶膜机械性能较差,遇湿后易被细菌污染腐败变质,难以满足食品包装需求,而明胶分子中羟基、氨基等官能团的数目较多,易与其他溶剂作用,呈现良好的共混性,因而常采用复配的方法对明胶膜改性以改善膜的性能和扩大应用范围<sup>[4]</sup>。纳米粒作为一种新型载体,相比于普通载体

物质来说,粒径更小,直径在 10~500 nm 之间,相关活性成分可溶解或包埋于粒子内部,亦可吸着在表面<sup>[5]</sup>。聚合物复合纳米材料是一种混合材料,是以聚合物作为基本物质,与特殊粒子或者有机物等通过纳米级复合得到的一种性能良好的材料。与单纯的聚合物或传统(显微)复合材料相比,纳米级尺寸的颗粒可更好地分散在聚合高分子中,其可与成膜高分子通过氢键等分子间相互作用强烈结合,渗透到三维网状膜结构中,从而可以显著改善机械性能、热性能、晶体化学和光学性质<sup>[6]</sup>。de Moura 等制备壳聚糖/三聚磷酸钠纳米颗粒并掺入羟丙基甲基纤维素薄膜中,发现壳聚糖纳米粒子的纳入可明显改进膜的机械强度和阻隔性能<sup>[7]</sup>。

磺丁基- $\beta$ -环糊精(SBE- $\beta$ -CD)是一种离子型的 $\beta$ -CD 衍生物,具有高水溶性,在水溶液中,壳聚糖盐酸盐(CSH)和 SBE- $\beta$ -CD 可直接离子交联形成壳聚糖纳米粒<sup>[8]</sup>。自 2000 年开始出现用纳米纤维改善淀粉复合膜的机械和阻隔性能的研究以来,Chang 等将壳聚糖纳米粒填充于淀粉膜中,当壳聚糖纳米粒添加量为 6% 时,可显著增强膜的稳定性和机械性能<sup>[9]</sup>。由此可见,壳聚糖纳米粒结构简单、易于制备,且稳定性好,生物相容性高,对可食用膜具有增强作用。已有报道指出,壳聚糖纳米粒可使膜基质变得更为紧密,提高膜的机械、阻隔性和热稳定性<sup>[10]</sup>。目前的研究多集中在壳聚糖或

收稿日期:2020-05-22

基金项目:国家自然科学基金(编号:31801589);江苏省自然科学基金(编号:BK20180615)。

作者简介:邢振雷(1977—),女,山东潍坊人,博士,主要从事再造纸烟叶产品、工艺技术研究。E-mail:benbenzhl@163.com。

通信作者:刘飞,博士,副研究员,主要从事可食用膜研究。E-mail:feiliu@jiangnan.edu.cn。

多聚磷酸盐的浓度或添加量对纳米粒以及复合膜的影响上,而壳聚糖纳米粒的粒径大小对复合膜性能影响的相关研究很少。因此,本研究将壳聚糖纳米载体技术应用于明胶膜,通过控制 CSH 和 SBE- $\beta$ -CD 的质量比制备不同粒径大小的壳聚糖纳米粒,并研究其粒径大小对复合明胶膜性能的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

壳聚糖盐酸盐(CSH),脱乙酰度 80%~90%,氯化物含量 10%~20%,购自浙江金壳药业股份有限公司;磺丁基- $\beta$ -环糊精(SBE- $\beta$ -CD),取代度 5.0~8.0,含量  $\geq 98\%$ ,购自昆山瑞斯克化工有限公司;明胶、甘油,均购自中国医药(集团)上海化学试剂公司;水为去离子水。

### 1.2 仪器设备

电热恒温鼓风干燥箱,购自上海森信试验仪器有限公司;电子分析天平,购自梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;磁力搅拌器,购自德国 IKA 公司;ZetaPALS 型 Zeta 电位及粒度分析仪,购自美国布鲁克海文仪器公司;OCA15EC 光学接触角测量仪,购自德国德菲仪器股份有限公司;螺旋测微器,购自桂林广陆有限公司;X 射线衍射仪,购自德国布鲁克 AXS 有限公司;傅立叶红外光谱仪(Nicolet IS50 FT-IR),购自美国赛默飞世尔科技公司;差式扫描量热仪,购自德国耐驰仪器制造有限公司;TA.XTPlus 物性分析仪,购自源顺国际有限公司;亚克力干燥箱,购自飞世尔试验器材(上海)有限公司。

### 1.3 试验方法

1.3.1 不同粒径壳聚糖盐酸盐-磺丁基- $\beta$ -环糊精纳米粒的制备 先配制浓度为 1.0 mg/mL 的 CSH 溶液,再分别称取 0.230、0.250、0.270、0.300、0.350、0.375 g 的 SBE- $\beta$ -CD,各加入 100 mL 去离子水,搅拌至完全溶解。采用离子交联法,将 5 mL 相应浓度的 SBE- $\beta$ -CD 溶液逐滴缓慢加入到 15 mL CSH 溶液中,制得质量比分别为 1.3/1、1.2/1、1.1/1、1.0/1、0.86/1 和 0.8/1 的壳聚糖盐酸盐-磺丁基- $\beta$ -环糊精纳米粒(CSNs)。

1.3.2 壳聚糖纳米粒粒径的测定 将壳聚糖纳米粒悬浮液稀释 100 倍,取 0.1 mL CSNs 溶液,加入 9.9 mL 去离子水,混匀。依靠颗粒的稳定溶液体系,基于动态光散射原理,采用 ZetaPALS 型 Zeta 电位及粒度分析仪测定壳聚糖纳米粒粒径大小及其

分布。样品池体积 2.5 mL,扫描次数为 3,扫描时间 2 min。

1.3.3 壳聚糖纳米粒复合明胶膜的制备 参考文献[6]的方法,采用溶液浇注法制膜。准确称取 56 g 明胶,加入 700 mL 去离子水,在室温下溶胀 1 h 后,于 65 °C 下搅拌 3~4 h,直至溶解,得到 8% (w/v) 的明胶溶液。随后加入 20% 甘油(塑化剂),在磁力搅拌器上搅拌均匀。再将“1.3.1”节中得到的不同粒径的壳聚糖纳米粒悬浮液(质量比为 0.8/1、0.86/1、1.0/1、1.2/1)加入明胶-甘油溶液中,室温下在磁力搅拌器上搅拌 1 h,得到均匀的成膜溶液,最终在膜溶液中明胶的浓度为 2% (w/v)。分别以去离子水、1.0 mg/mL CSH 溶液和相应浓度的 SBE- $\beta$ -CD 溶液作为对照。壳聚糖纳米粒复合明胶膜成膜溶液的配方如表 1 所示。最后将 40 mL 成膜溶液倒入 10 cm × 10 cm 的方型塑料模具中,放入电热恒温鼓风干燥箱于 45 °C 下干燥成膜。得到的膜材料储存在湿度为 53% 的亚克力干燥箱中平衡约 48 h 后待测。

1.3.4 壳聚糖纳米粒复合明胶膜的水分含量测定 将膜裁剪成尺寸为 2 cm × 2 cm 的试样,称其初质量  $m_0$ ,将试样放在 105 °C 烘箱中干燥约 24 h 至恒质量  $m_1$ ,测定 3 组平行。按照下列公式(1)计算水分含量:

$$\text{水分含量} = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.5 壳聚糖纳米粒复合明胶膜的水蒸气透过系数测定 参照 American Society of Testing Materials (ASTM) (2004) 的方法测量水蒸气渗透率(WVP),将壳聚糖纳米粒复合膜切成 4 cm × 4 cm 的方块,采用螺旋测微器测定膜上随机 5 个点的厚度,取平均值。向透湿杯中加入 10 mL 去离子水,并用膜将杯口密封。测定密封好的透湿杯的初始质量  $m_0$ ,然后将杯放入装有无水硅胶的干燥器中,以保持内外蒸气压差稳定,在干燥器中储存 72 h 取出测质量  $m_1$ 。绘制质量变化-时间关系曲线,参照 McHugh 等提出的 WVP 值的修订方法<sup>[11]</sup>计算水蒸气透过系数(WVP),计算公式如公式(2)和(3)所示:

$$\text{水蒸气透过速率} [g/(m^2 \cdot h)] = \frac{m_1 - m_0}{\text{透湿杯上覆盖膜的有效面积} \times 72} \quad (2)$$

式中:透湿杯上覆盖膜的有效面积为  $5.728 \times 10^{-4} m^2$ 。

表 1 成膜溶液的组成

膜类型	明胶溶液体积 (mL)	去离子水体积 (mL)	CSH 体积 (mL)	SBE-β-CD 体积 (mL)	CSNs 体积 (mL)
Gel	25	75			
Gel-CSH	25		75		
Gel-0.8SBE-β-CD	25			75	
Gel-0.86SBE-β-CD	25			75	
Gel-1.0SBE-β-CD	25			75	
Gel-1.2SBE-β-CD	25			75	
Gel-0.8/1CSNs	25				75
Gel-0.86/1CSNs	25				75
Gel-1.0/1CSNs	25				75
Gel-1.2/1CSNs	25				75

水蒸气透过系数 $[g/(m \cdot h \cdot Pa)] = \frac{\text{水蒸气透过速率} \times \text{膜的平均厚度}(\text{mm})}{PA_1 - PA_2}$ 。(3)

式中: $PA_1$  为干燥器中膜外表面水蒸气分压,Pa; $PA_2$  为透湿杯膜内表面蒸气分压,Pa。

1.3.6 壳聚糖纳米粒复合明胶膜的机械特性测定

按照国家标准 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分:薄膜和薄片的试验条件》对膜材料进行力学性能测试。选择均匀的薄膜裁剪成 2 cm×8 cm 的矩形,用螺旋测微器测定长条上随机 8 个点的厚度,取平均值。采用 TA.XTPlus 物性分析仪测定膜的机械性能。初始夹具的距离为 50 mm,拉伸速度 0.5 mm/s。用公式(4)和(5)从应力(单位面积上所承受的附加内力)对应变(线段单位长度内的形变)的曲线图中计算抗拉强度(TS)和断裂伸长率(EB):

抗拉强度 TS(MPa) =  $\frac{\text{轴向拉伸力(N)}}{\text{膜的宽度(mm)} \times \text{膜的厚度(mm)}}$ 。(4)

断裂延伸率 =  $\frac{\text{样品拉伸后的长度} - \text{样品拉伸前的长度}}{\text{原样品拉伸前的长度}} \times 100\%$ 。(5)

测试条件:夹具 A-MTG;测试参数:触发力 10 g,测试速度 0.5 mm/s,测后速度 0.5 mm/s,拉伸距离为 40 mm。

1.3.7 壳聚糖纳米粒复合明胶膜热性能的测定

采用差式扫描量热仪测定复合明胶膜的相关热性能,选用铝坩埚,准确称取样品质量 4~5 mg,密封好<sup>[6]</sup>。测试以氮气作为吹扫气,流量为 30 mL/min,保护气流量 70 mL/min,测试温度范围 -10~150 ℃,升温速率为 10 ℃/min。第 1 次扫描完成

后,样品冷却至 -10 ℃,再进行第 2 次扫描,以空坩埚为参比。

1.4 试验地点及时间

试验地点为江南大学胶体试验室;试验时间为 2019 年 9—11 月。

1.5 数据处理

使用 OriginPro 2017 和 SPSS 19.0 软件分析所得数据和作图,结果以平均值±标准差形式表示,做 3 次平行。对数据进行单向方差分析(ANOVA),用邓肯多重范围检验来确定平均值的显著差异( $P<0.05$ )。

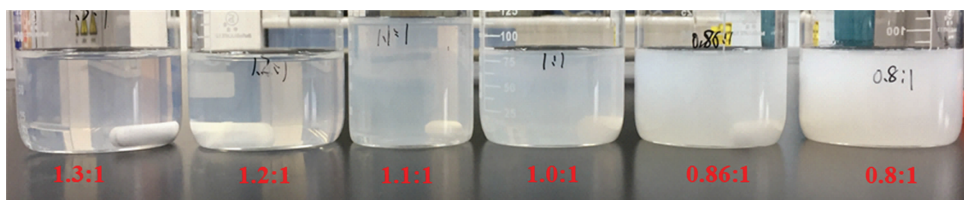
2 结果与分析

2.1 壳聚糖盐酸盐-磺丁基-β-环糊精纳米粒的制备分析

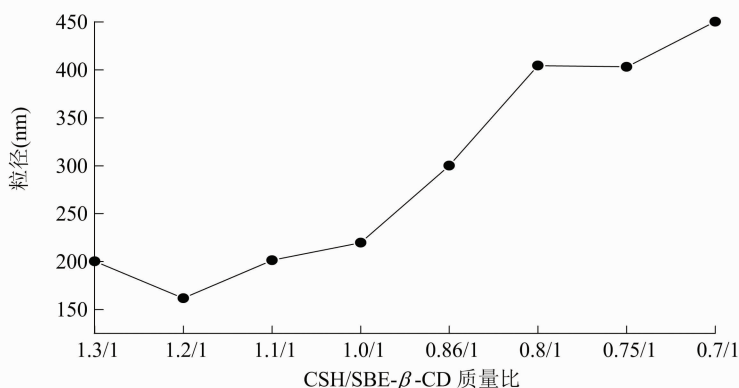
采用离子交联法,选用水溶性的 CSH 和 SBE-β-CD 为基体,通过调整 CSH/SBE-β-CD 的质量获得不同粒径的壳聚糖纳米粒(CSNs)。所得的纳米粒悬液如图 1-a 所示,随着 CSH/SBE-β-CD 质量比的降低,CSNs 悬液由半透明变为乳白色。磺丁基-β-环糊精中央疏水空腔,而环外侧是亲水的,作为一种可溶于水的阴离子型环糊精衍生物,可与带正电荷的 CSH 产生更强烈的离子相互作用,可以非常有效地包埋在纳米颗粒中,占纳米颗粒总组分的 50% 以上<sup>[12]</sup>。经试验发现,只有对特定比例的 CSH 和 SBE-β-CD 或者在特定浓度的 SBE-β-CD 情况下才会形成稳定的纳米粒悬浮液。当质量比低至 0.7/1 时,形成沉淀或纳米粒子在分离后难以悬浮稳定。这可能是由于纳米粒过度聚集,易出现絮状沉淀物<sup>[13-14]</sup>,即形成了较大粒子。

不同质量比的 CSNs 的粒径大小如图 1-b 所示,CSNs 粒径随着 CSH/SBE- $\beta$ -CD 质量比下降而增大,这与纳米粒悬浮液表现的浑浊现象一致。当 CSH/SBE- $\beta$ -CD 质量比较高时(SBE- $\beta$ -CD 的可用量较小),SBE- $\beta$ -CD 可能主要通过与 CSH 产生分子内和分子间交联作用形成小的单颗粒。随着 CSH/SBE- $\beta$ -CD 质量比的下降,SBE- $\beta$ -CD 的可用量相应地增加,并且多余的 SBE- $\beta$ -CD

将连接单颗粒以形成更大的纳米颗粒,这也可以从 CSNs 的粒径变化得以证实。在 CSH/SBE- $\beta$ -CD 质量比分别为 1.2/1、1.0/1、0.86/1、0.8/1 时,壳聚糖纳米粒粒径分别在 150、200、300、400 nm 左右,差异较明显,因此选用这 4 组壳聚糖纳米粒悬液来制备纳米粒复合明胶膜,以探究不同纳米粒粒径对复合明胶膜相关性能的影响。



a. 壳聚糖纳米粒悬液外观



b. 粒径大小

图1 不同 CSH/SBE- $\beta$ -CD 质量比的壳聚糖纳米粒悬液外观(a)和粒径大小(b)

## 2.2 壳聚糖纳米粒复合明胶膜的基本物理特性分析

如表 2 所示,向明胶中单独加入 CSH 或 SBE- $\beta$ -CD 或加入 CSNs 均会使明胶膜的水分含量显著下降( $P < 0.05$ )。而对于不同粒径大小的壳聚糖纳米粒,在 CSNs 粒径约为 219.8 nm 时,复合膜水分含量下降最为明显。这可能是因为 Gel/SBE- $\beta$ -CD 质量比为 1.0/1 时形成的纳米粒较为稳定,纳米粒易与明胶分子的亲水部分相互作用,形成更为致密的网络结构,从而使可食用膜的水分含量下降<sup>[15]</sup>。与单独加入 CSH 溶液或 SBE- $\beta$ -CD 溶液相比,CSNs 的紧凑结构允许它们在聚合物基体中占据更多的自由体积,并因此减少更多的水分含量。此外,CSNs 形成的致密结构也会使原本 CSH 分子上的羟基较少地暴露在水分子中。

水分在食物与环境之间以及食物和食物之间的转移对食品的保存至关重要。增塑剂的添加(甘油)有利于水分子的吸附和解吸,并增加聚合物分

子的链间间距,最终形成透水性更高的膜材料<sup>[16]</sup>。由表 2 可知,明胶膜的水蒸气阻隔性能较差,其 WVP 值较高,为 3.40 g/(m·h·Pa)。而 CSNs 的加入会使膜的 WVP 值降低,这可能是由于纳米粒子具有更有效地占据多孔膜基质空隙的能力,减少高分子链间的相互作用<sup>[17]</sup>,含有 CSNs 的膜所形成的紧密结构使水分子的扩散渗透途径更加困难,因此降低了复合膜的 WVP 值。此外,在薄膜基体中纳米颗粒以不连续的方式存在,颗粒会阻止聚合物分子链的流动性,所以在纳米颗粒诱导下聚合物链间迁移率的降低可以正面影响复合可食用薄膜的 WVP 值。在 CSNs 粒径约为 219.8 nm 时,复合膜对水蒸气的阻隔性能有明显改善,这与水分含量的显示结果相一致,该质量比下形成的纳米粒粒径较小且稳定,其紧凑结构阻碍了水分的扩散。

SBE- $\beta$ -CD 的添加会使明胶膜的 WVP 值显著增大。这可能是由于 SBE- $\beta$ -CD 为阴离子化合物,其浓度增大时,离子强度也增大,会阻碍明胶分

表 2 复合明胶膜的基本物理特性

膜类型	CSNs 粒径 (nm)	厚度 (μm)	水分含量 (%)	WVP [g/(m·h·Pa)]
Gel		87.24 ± 5.9b	14.85 ± 0.27a	3.40 ± 0.26c
Gel - CSH		85.96 ± 6.7b	11.87 ± 0.14c	2.86 ± 0.80c
Gel - 0.8SBE - β - CD		85.80 ± 8.2b	12.42 ± 0.76bc	5.49 ± 0.92a
Gel - 0.86SBE - β - CD		85.69 ± 9.3a	13.23 ± 0.58b	4.65 ± 0.36b
Gel - 1.0SBE - β - CD		89.48 ± 2.1ab	13.41 ± 0.65b	4.00 ± 0.14b
Gel - 1.2SBE - β - CD		85.20 ± 7.2b	10.80 ± 0.11d	4.10 ± 0.17b
Gel - 0.8/1CSNs	404.6	83.60 ± 6.9b	10.81 ± 0.32d	2.95 ± 0.13c
Gel - 0.86/1CSNs	300.2	87.52 ± 2.2b	11.07 ± 0.15d	3.15 ± 0.46c
Gel - 1.0/1CSNs	219.8	89.08 ± 3.1ab	9.86 ± 0.11e	2.88 ± 0.09c
Gel - 1.2/1CSNs	161.8	87.87 ± 4.4b	10.75 ± 0.09d	3.27 ± 0.10c

注:同列数据后标有不同小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。Gel:明胶;Gel - CSH:明胶膜中添加 1.0 mg/mL CSH 溶液;Gel - SBE - β - CD:明胶膜中添加不同浓度的 SBE - β - CD 溶液;Gel - CSNs:明胶膜中加入不同粒径大小的壳聚糖纳米粒。下表同。

子的有序排列,使复合可食用膜的分子内部结构变得松散,网孔增大<sup>[13]</sup>,从而使 WVP 值变大。

2.3 壳聚糖纳米粒复合明胶膜的机械性能分析

可用抗拉强度(TS)和断裂伸长率(EB)来表征可食用膜的机械性能,抗拉强度指材料在拉断前承受的最大应力值,即表征材料均匀塑性变形的抗力;断裂伸长率可用来衡量薄膜在未断裂时的延伸能力<sup>[10]</sup>。明胶膜和壳聚糖纳米粒复合膜的力学性能如表 3 所示,通过对比发现,加入 CSH 的复合膜的抗拉强度显著提高,这可能是由于壳聚糖分子的羟基和氨基含量较高,容易与明胶分子的侧链基团

以氢键结合,形成强的分子间的相互作用<sup>[16]</sup>。而加入 CSNs 后,尤其在纳米粒的粒径为 219.8 nm 左右时,复合膜的抗拉强度显著增大,增大约 32%。因此 CSNs 的复合可以增加明胶膜的抗拉性能,使膜材料更加坚硬。膜的断裂伸长率随着 CSNs 粒径的增大而增大,表明膜材料的韧性提高。复合膜的力学性能与薄膜基质中聚合物链分子内和分子间相互作用的强度和分子分布密切相关。上述结果表明,CSN 显著提高明胶膜的断裂伸长率,且粒径越大效果越明显<sup>[15]</sup>。

表 3 复合明胶膜的机械性能

膜类型	CSNs 粒径 (nm)	抗拉强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
Gel		3.65 ± 0.27d	94.92 ± 5.26c
Gel - CSH		6.27 ± 0.85a	108.84 ± 5.73b
Gel - 0.8SBE - β - CD		2.65 ± 0.65e	108.43 ± 7.01b
Gel - 0.86SBE - β - CD		2.37 ± 0.58e	129.10 ± 4.21a
Gel - 1.0SBE - β - CD		3.95 ± 0.71cd	134.71 ± 6.54a
Gel - 1.2SBE - β - CD		5.04 ± 0.57b	110.24 ± 3.17b
Gel - 0.8/1CSNs	404.6	4.84 ± 0.32b	129.43 ± 8.13a
Gel - 0.86/1CSNs	300.2	4.13 ± 0.01c	109.80 ± 3.34b
Gel - 1.0/1CSNs	219.8	4.81 ± 0.35b	108.60 ± 0.98b
Gel - 1.2/1CSNs	161.8	4.47 ± 0.29bc	86.90 ± 9.11c

2.4 壳聚糖纳米粒复合明胶膜的热特性分析

采用差式扫描量热仪(DSC)测定壳聚糖纳米粒复合膜的热性能,本试验中采用 2 次升温,第 1 次扫描结果如图 2 所示,所有的膜样品升温时均在 80 ℃

左右出现 1 个吸热峰,这主要是结晶熔融吸热导致的。DSC 曲线上只有 1 个吸热峰也可说明体系内的物质相容性较好<sup>[18]</sup>。

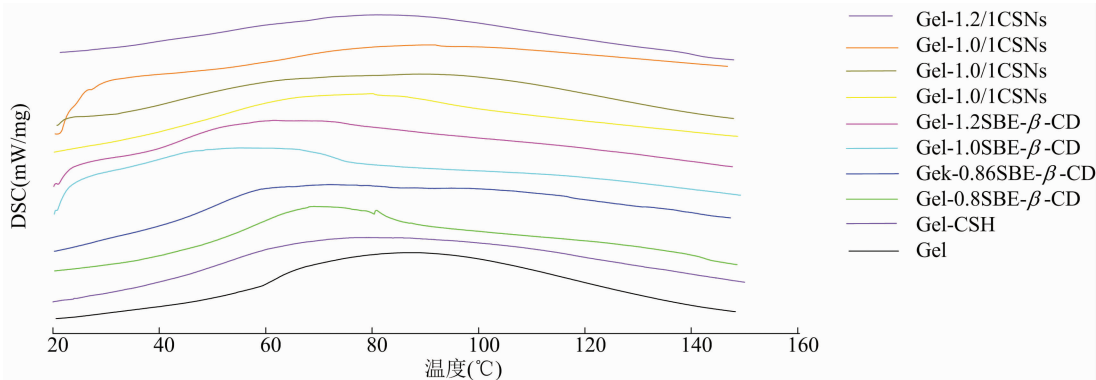


图2 复合明胶膜第 1 次升温扫描的 DSC 曲线

此外,在加热过程中,复合膜内水分的散失也可能导致 50 ~ 100 ℃ 的温度范围内形成相应的吸热峰<sup>[19]</sup>。如表 4 所示,加入粒径 200 ~ 300 nm 的 CSNs 后,峰值温度明显提升,在粒径为 219.8 nm 时达最大,约提升了 10 ℃。说明合适粒径的 CSNs 可明显提高明胶膜的热稳定性。

通过第 2 次加热扫描可获得复合膜的玻璃化转变温度(TG),结果如图 3、表 5 所示。聚合物的 TG 是指高分子链冻结后在升温时被解冻时的温度,采用 DSC 法测定 TG,随着温度逐步提升,当到达 TG 时,DSC 曲线会向吸热方向移动<sup>[20]</sup>,呈现较明显的转折,即进行玻璃态区到弹性态区的转变。由图 3 可知,当各复合膜在 DSC 热分析图上只出现 1 个 TG 值时,说明各聚合物互溶形成了均一共混物。

表 4 复合明胶膜的 DSC 特性

膜类型	CSNs 粒径 (nm)	起始温度 (℃)	终点温度 (℃)	峰值温度 (℃)
Gel		29.02	122.28	80.51
Gel - CSH		22.79	146.20	78.86
Gel - 0.8SBE - β - CD		29.40	113.83	73.15
Gel - 0.86SBE - β - CD		18.22	80.44	72.08
Gel - 1.0SBE - β - CD		46.46	86.46	68.43
Gel - 1.2SBE - β - CD		50.66	83.50	68.99
Gel - 0.8/1CSNs	404.6	48.61	92.17	78.35
Gel - 0.86/1CSNs	300.2	44.61	127.68	89.12
Gel - 1.0/1CSNs	219.8	43.77	96.41	90.08
Gel - 1.2/1CSNs	161.8	40.96	116.94	82.04

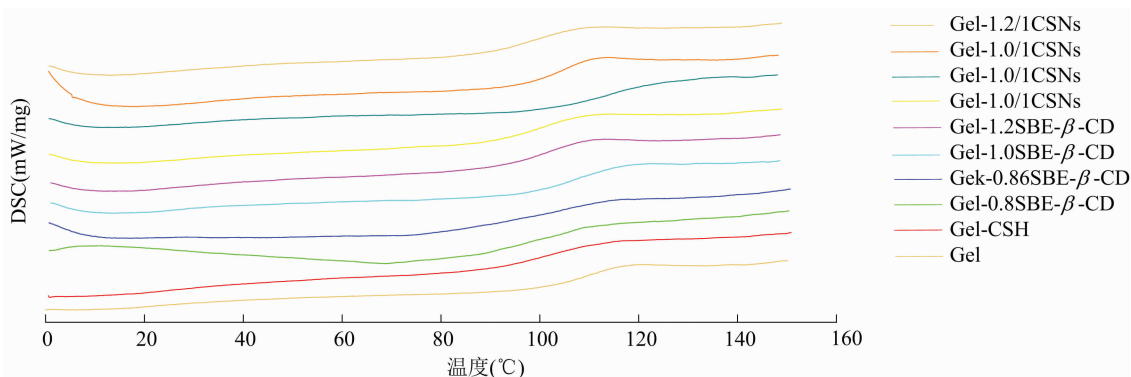


图3 复合明胶膜第 2 次升温扫描的 DSC 曲线

由表 5 可知,向明胶溶液中掺入粒径大小 200 ~ 300 nm 的壳聚糖纳米粒后,复合膜的 TG 升高,这说明该粒径大小的 CSNs 可以显著提高复合膜的耐热性,而粒径较大时不能提高膜的耐热性,这可能是由于大尺寸的 CSNs 会阻碍薄膜紧凑结构的形成。CSH 的添加虽然显著提升了明胶膜的机械强度,但未能改善其热稳定性。

### 3 讨论与结论

本研究通过控制 CSH/SBE - β - CD 质量比制备出不同粒径大小的 CSNs (161.8、219.8、300.2、404.6 nm)。在一定范围内,CSH/SBE - β - CD 质量比越低,纳米颗粒粒径越大。复合 CSH、SBE - β - CD 和不同粒径的 CSNs 后,明胶膜各特性有一

表 5 复合明胶膜的玻璃化转化温度

膜类型	CSNs 粒径 (nm)	玻璃化转变温度 (℃)
Gel		106.80
Gel - CSH		101.97
Gel - 0.8SBE - $\beta$ - CD		97.25
Gel - 0.86SBE - $\beta$ - CD		88.32
Gel - 1.0SBE - $\beta$ - CD		103.34
Gel - 1.2SBE - $\beta$ - CD		102.07
Gel - 0.8/1CSNs	404.6	101.17
Gel - 0.86/1CSNs	300.2	115.67
Gel - 1.0/1CSNs	219.8	108.10
Gel - 1.2/1CSNs	161.8	106.06

定的改善。其中 CSNs 的添加虽然明显改变膜的厚度,但可能填充了膜基质中的孔洞,抑制原有分子链的移动,从而有效改善膜的机械性能和阻隔性能;CSNs 可与明胶分子侧链基团相互作用,使膜的网络结构更加致密,阻碍水分子的扩散,从而使复合膜的水分含量降低,同时也降低了其水蒸气透过系数。同时,CSNs 对明胶膜的热稳定性有明显的改善效果。当 CSNs 粒径为 219.8 nm 时对膜相关性能的改善效果最为明显,其抗拉强度提升了约 32%,TG 增大了约 1℃,而粒径为 161.8、404.6 nm 时对明胶膜特性的改善效果不明显。本研究对明胶膜多种性能的改善和应用范围的扩大具有重要意义。

参考文献:

[1]王师俊. 食用明胶的应用特性[J]. 明胶科学与技术,1985(2): 82-85.

[2]曹亚飞,凌健斌,黄 强. 明胶/淀粉可食性复合膜研究进展[J]. 粮食与饲料工业,2015,12(1):20-22,27.

[3]林伟鸿,夏 明. 可食用膜的分类和应用研究进展[J]. 农产品加工,2016(23):62-65,68.

[4]高立红,郑 艳. 可食用膜在冷鲜肉保鲜中的应用研究进展[J]. 肉类研究,2017,31(12):56-59.

[5]唐旭晟,高诚辉. 纳米复合膜的研究进展[J]. 材料保护,2003,36(5):20-23.

[6]刘 飞. 茶多酚-壳聚糖纳米粒明胶复合膜的制备及抗氧化应

用特性研究[D]. 无锡:江南大学,2017.

[7]de Moura M R,Aouada F A,Avena - Bustillos R J,et al. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles[J]. Journal of Food Engineering,2009,92(4):448-453.

[8]Aresta A,Calvano C D,Trapani A,et al. Development and analytical characterization of vitamin (s) - loaded chitosan nanoparticles for potential food packaging applications [J]. Journal of Nanoparticle Research,2013,15(4):205-220.

[9]Chang P R,Jian R J,Yu J G,et al. Fabrication and characterisation of chitosan nanoparticles/plasticised - starch composites [J]. Food Chemistry,2010,120(3):736-740.

[10]陈达佳,赵 利,袁美兰,等. 胶原蛋白与壳聚糖复合膜的机械性能[J]. 食品科学,2014,35(9):112-117.

[11]McHugh T H,Krochta J M. Water vapor permeability properties of edible whey protein - lipid emulsion films [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society,1994,71(3):307-312.

[12]Aresta A,Calvano C D,Trapani A,et al.  $\alpha$  - tocopherol/chitosan - based nanoparticles: characterization and preliminary investigations for emulsion systems application [J]. Journal of Nanoparticle Research,2014,16(2):1-12.

[13]Krauland A H,Alonso M J. Chitosan/cyclodextrin nanoparticles as macromolecular drug delivery system [J]. International Journal of Pharmaceutics,2007,340(1/2):134-142.

[14]张 玮,张学农. 壳聚糖纳米粒制备技术研究进展[J]. 抗感染药学,2008,5(2):65-69.

[15]宫志强. 可食性明胶-壳聚糖复合膜的制备及性能研究[D]. 济南:齐鲁工业大学,2008.

[16]Hosseini S F,Rezaei M,Zandi M,et al. Fabrication of bio - nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids,2015,44:172-182.

[17]Miller K S,Krochta J M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films;a review[J]. Trends in Food Science & Technology,1997,8(7):228-237.

[18]Rivero S,García M A,Pinotti A. Correlations between structural, barrier,thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies,2010,11(2):369-375.

[19]Yakimets I,Wellner N,Smith A C,et al. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state [J]. Polymer,2005,46(26):12577-12585.

[20]何世文. 应用 Origin 软件处理差示扫描量热试验数据[J]. 中国校外教育(理论),2011(增刊1):1126.