

不同交联剂对琼胶/海藻酸钠复合膜性能的影响

王 牌¹, 杨少玲^{2,3}, 戚 勃^{2,3}, 杨贤庆², 李春生², 王 迪², 赵永强², 李来好², 胡 晓², 陈胜军²

1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306
2. 中国水产科学研究院南海水产研究所/农业农村部水产品加工重点实验室, 广东 广州 510300
3. 大连工业大学/海洋食品精深加工关键技术省部共建协同创新中心, 辽宁 大连 116034

摘要: 琼胶和海藻酸钠是从海藻中提取的亲水性胶体, 具有良好的成膜性和生物降解性。为提高琼胶/海藻酸钠复合膜的应用性能, 以琼胶、海藻酸钠为成膜基料, 甘油为增塑剂, 阿魏酸、单宁酸、柠檬酸和丁二酸为交联剂, 采用溶液浇筑法制备了琼胶/海藻酸钠复合膜, 通过测定复合膜的机械性能、耐水性、阻湿性、不透明度、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和微观结构, 研究了 4 种交联剂对复合膜性能的影响。结果表明, 4 种交联剂均显著提高了复合膜的拉伸强度、耐水性和阻湿性 ($P < 0.05$), 但显著降低了膜的透明度 ($P < 0.05$), 且当阿魏酸和单宁酸添加量为 5%、柠檬酸和丁二酸为 10% 时, 交联剂对复合膜的改善作用最好。4 种交联剂中, 柠檬酸交联膜的性能最好, 当添加量为 10% 时, 其拉伸强度为 46.98 MPa, 断裂伸长率为 17.87%, 水溶性为 24.17%, 溶胀率为 38%, 水蒸气透过率为 $0.51 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})^{-1}$ 。FT-IR 分析显示, 柠檬酸和丁二酸通过与琼胶和海藻酸钠分子中的羟基 (-OH) 发生酯化反应, 改善复合膜的性能, 阿魏酸和单宁酸通过与琼胶和海藻酸钠形成分子间氢键实现交联。扫描电镜分析结果表明, 琼胶和海藻酸钠的相容性良好, 交联剂可使复合膜截面更加致密、光滑。因此, 适量添加 4 种交联剂可不同程度地改善琼胶/海藻酸钠复合膜的理化性能, 为包装薄膜的制备及应用提供科学参考。

关键词: 琼胶; 海藻酸钠; 交联剂; 可食膜

中图分类号: TS 254.5⁺8

文献标志码: A

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Effects of different crosslinking agents on properties of agar/sodium alginate composite films

WANG Pai¹, YANG Shaoling^{2,3}, QI Bo^{2,3}, YANG Xianqing², LI Chunsheng², WANG Di², ZHAO Yongqiang², LI Laihao², HU Xiao², CHEN Shengjun²

1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China
2. South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences/Key Laboratory of Aquatic Product Processing, Guangzhou 510300, China
3. Dalian Polytechnic University/Collaborative Innovation Center of Seafood Deep Processing, Dalian 116034, China

Abstract: Agar and sodium alginate are hydrophilic colloids extracted from algae, with good film-forming and biodegradability. In order to improve the application performance of agar/sodium alginate composite membrane, we used agar and sodium al-

收稿日期: 2022-05-11; 修回日期: 2022-09-14

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFD0901905); 国家现代农业产业技术体系 (CARS-50); 农业农村部水产品加工重点实验室开放基金项目 (NYJG202108); 中国水产科学研究院基本科研业务费专项资金 (2020TD69); 中国水产科学研究院南海水产研究所中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助 (2021SD06)

作者简介: 王 牌 (1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为海藻加工与利用。E-mail: wp971106@163.com

通信作者: 戚 勃 (1978—), 男, 副研究员, 硕士, 研究方向为海藻加工与利用。E-mail: qibo780210@163.com

ginate as film-forming base material, glycerol as plasticizer, ferulic acid, tannin acid, citric acid and succinic acid as crosslinking agents to prepare the agar/sodium alginate composite films by solution casting method. Then we studied the effects of four crosslinking agents on the properties of the composite films based on the mechanical properties, water resistance, moisture resistance, opacity, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and microstructure of the composite films. The results show that the four crosslinking agents improved the tensile strength, water resistance and moisture resistance of the composite films significantly ($P < 0.05$), but reduced the transparency significantly ($P < 0.05$). The crosslinking agents had the best improvement effect on the composite films with additions of ferulic acid and tannin acid of 5%, citric acid and succinic acid of 10%. Among the four crosslinking agents, citric acid cross-linked film had the best performance, and when the addition of citric acid was 10%, each index reached the optimal value [The tensile strength was 46.98 MPa; the elongation at break was 17.87%; the water solubility was 24.17%; the swelling ratio was 38%; the water vapor permeability (WVP) was $0.51 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})^{-1}$]. FT-IR analysis shows that citric acid and succinic acid improved the properties of the composite films by esterifying with $-\text{OH}$ of agar and sodium alginate, and ferulic acid or tannin acid achieved crosslinking by forming intermolecular hydrogen bonds with agar and sodium alginate. Scanning electron microscopy (SEM) analysis shows that agar and sodium alginate had good compatibility, and the cross section of composite film became denser and smoother with the addition of crosslinking agents. Therefore, moderate addition of crosslinking agent to agar/sodium alginate composite films can improve the physical and chemical properties of composite films at different degrees, which provides scientific references for the preparation and application of packaging films.

Keywords: Agar; Sodium alginate; Crosslinking agent; Edible film

琼胶和海藻酸钠是从海藻中提取的亲水性胶体, 良好的成膜性和生物降解性使其成为可食性包装膜材料的研究热点之一^[1-3]。研究表明, 单一成膜基材制备的薄膜的应用性能通常具有一定的缺陷, 如海藻酸钠膜机械强度低、琼胶膜柔韧性低, 从而限制了其实际应用。而将不同的成膜基材复配可改善其应用性能^[4]。Hou 等^[5]将琼胶与海藻酸钠复合, 并在硼酸的作用下制备了阻燃膜; Abdollahi 等^[6]制备了羧甲基纤维素/琼胶复合膜, 增强了膜的柔韧性; Rukmanikrishnan 等^[7]制备了黄原胶/琼胶复合膜, 提高了膜的热稳定性。笔者前期研究了琼胶/海藻酸钠复合膜的制备工艺(未发表), 发现当琼胶与海藻酸钠质量比为 1 : 1 时, 复合膜的断裂伸长率、拉伸强度和水蒸气透过率分别为 28.73%、32.76 MPa 和 $0.661 \text{ 2 g}\cdot\text{mm}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})^{-1}$, 相较于琼胶或海藻酸钠单一膜, 复合膜的性能指标得到了很好的改善, 但其机械强度、阻湿性能与传统的高分子塑料膜相比仍有较大差距。因此, 在提高琼胶/海藻酸钠复合膜应用性能方面还需要进一步研究。

交联改性可提高可食性膜材料的机械性能和阻湿性能等理化特性, 因此成为膜改性的方法之一^[8]。目前, 已有学者研究了单一交联剂对可食性复合膜的改性作用并取得了显著效果。如 Uranga 等^[9]用柠檬酸与琼胶/鱼明胶交联, 提高了复合膜的阻湿性; 庄晓雯等^[10]以氯化铁-盐酸溶液($\text{FeCl}_3\text{-HCl}$)为交联体系, 制备了防紫外线的海藻酸钠

纤维膜; Belay 等^[11]以琥珀酸为交联剂, 制备了高强度的琼胶膜。可见, 交联剂的种类是影响交联膜性能的关键因素。

为提高琼胶/海藻酸钠复合膜的应用性能, 本研究在前期研究的基础上, 以琼胶和海藻酸钠为成膜基料、以甘油为增塑剂, 研究阿魏酸(Ferulic acid, FA)、单宁酸(Tannin acid, TA)、柠檬酸(Citric acid, CA)和丁二酸(Succinic acid, SA)4种食用交联剂, 对琼胶/海藻酸钠复合膜机械性能和阻湿性等理化特性的影响, 以期对琼胶/海藻酸钠可食性复合膜的开发利用提供理论依据和科学参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

琼胶粉(汕头市澄海区琼胶厂); 海藻酸钠[酷尔化学(北京)科技有限公司]; 甘油、阿魏酸、柠檬酸[阿拉丁试剂(上海)有限公司]; 单宁酸(天津市北辰方正试剂厂); 丁二酸(西陇科学有限公司); 无水氯化钙(天津市汇杭化工科技有限公司)。试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

电子拉力试验机(东莞东日仪器有限公司); 数显磁力搅拌水浴锅(金坛区西城新瑞仪器厂); BS224S 电子天平(美国 Sartorius 公司); 恒温干燥箱(重庆雅马拓科技有限公司); 恒温恒湿培养箱(上海力辰邦西仪器科技有限公司); UV2550 紫外-

可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司); IR-Affinity-1 红外光谱仪(日本岛津公司); 数显测厚仪(浙江德清盛泰芯电子科技有限公司); Phenom Pro 台式扫描电镜(上海复纳科学仪器有限公司)。其他均为实验室常用仪器。

1.3 方法

1.3.1 复合膜的制备

根据笔者前期实验并参考 Hou 等^[5]的方法制备琼胶/海藻酸钠复合膜。分别称取 0.75 g 琼胶和海藻酸钠于锥形瓶中, 加入 100 mL 去离子水, 加热搅拌至完全溶解。然后加入不同质量分数(以琼胶和海藻酸钠为基准, 下同)的交联剂(阿魏酸、单宁酸、柠檬酸、丁二酸), 在 70 °C 下水浴搅拌至完全溶解, 再分别加入质量分数为 30% 的甘油, 继续搅拌 30 min。将所得的溶液抽真空脱除气泡后, 倒入 18 cm×18 cm×1 cm 的亚克力板槽中, 移入 50 °C 干燥箱恒温干燥 24 h, 取出、揭膜, 再将膜放入 90 °C 干燥箱中干燥 12 h。最后放入恒温恒湿培养箱中(25 °C, 相对湿度 50%)。

1.3.2 复合膜性能指标测定

1) 厚度测定。采用数显测厚仪(精度为 0.001 mm)对薄膜厚度进行测定。将薄膜铺平, 在中心和四角随机选取 10 个位置进行测定。薄膜厚度取其平均值。

2) 机械性能测定。参照孙晗等^[12]的方法, 略作修改。将膜裁成 2 cm×8 cm 条状, 用拉伸试验机测定膜的拉伸强度(Tensile strength, TS)和断裂伸长率(Elongation at break percent, EB)。夹具起始间距为 40 mm, 拉伸速度为 50 mm·min⁻¹, 每张膜测 3 个平行, 结果取其平均值。计算公式为:

$$\sigma_{TS} = \frac{F}{S} \times 10^{-6} \quad (1)$$

$$R_{EB} = \frac{L}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: σ_{TS} 表示拉伸强度(MPa); F 表示试样断裂时承受的最大拉力(N); S 表示试样的横截面积(m²); R_{EB} 表示断裂伸长率(%); L 表示试样断裂时的伸长量(mm); L_0 表示夹具起始间距(mm)。

3) 溶胀率和水溶性测定。参考 Wang 等^[13]的方法, 略作修改。将膜裁成 2 cm×2 cm 的方块, 在 105 °C 烘箱干燥至恒质量(m_1)。将烘干后的薄膜放入盛有 50 mL 蒸馏水的锥形瓶中, 在 25 °C 下浸泡 24 h, 取出, 用滤纸吸干其表面水分, 测其质量(m_2), 再用 105 °C 的烘箱干燥至恒质量, 取

出, 测其质量(m_3)。每个样品测 3 个平行, 结果取平均值。膜的溶胀率(Swelling ratio, R_{SR} , %)和水溶性(Water solubility, R_{WS} , %)计算公式分别为:

$$R_{SR} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_{WS} = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \times 100\% \quad (4)$$

4) 水蒸气透过率测定。参照 Kurt 和 Kahyaoglu^[14]的方法, 略作修改。将膜裁成直径为 6 cm 的圆片, 覆盖在装有无水氯化钙的称量瓶(50 mm×30 mm)口上, 并用石蜡封好瓶口, 测其质量。然后将称量瓶放入底部盛有蒸馏水的玻璃干燥器中(提前在 25 °C 下恒温 4 h), 在 25 °C 下恒温静置, 每隔 2 h 取出称量瓶测其质量, 连续测 6 次。每个样品做 3 个平行, 结果取平均值。复合膜水蒸气透过率(Water vapor permeability, WVP)计算公式为:

$$R_{WVP} = \frac{v_{WVP} \times D}{\Delta P} \quad (5)$$

式中: R_{WVP} 表示水蒸气透过率; v_{WVP} 表示水蒸气透过速率[g·(m²·h)⁻¹]; D 表示膜的厚度(mm); ΔP 表示膜两侧水蒸气压差(3.167 1 kPa)。

5) 不透明度测定。用紫外-可见分光光度计对膜的不透明度进行测定, 参照 Sukhija 等^[15]的方法, 略作修改。将膜裁成矩形, 使其刚好紧贴 10 mm 比色皿内壁。以空白比色皿为对照, 用分光光度计在 600 nm 下测定吸光度值。每个样品做 3 个平行, 结果取平均值。膜的不透明度计算公式为:

$$O_p = \frac{A_{600}}{X} \quad (6)$$

式中: O_p 表示不透明度; A_{600} 表示 600 nm 下的吸光度; X 表示膜的厚度(mm)。

1.3.3 扫描电镜

参考庄晓雯等^[10]的方法, 略作修改。将膜样品在液氮中脆断并进行镀金处理, 在 10 kV 加速电压下使用扫描电子显微镜进行微观结构分析。

1.3.4 红外光谱测定

参考 Belay 等^[11]的方法, 略作修改。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对膜的化学结构进行分析。将薄膜在 90 °C 下干燥后, 以空气为背景, 对样品进行测定, 扫描波数介于 400~4 000 cm⁻¹, 扫描 32 次, 分辨率为 4 cm⁻¹, 用 OMNIC 8.2 软件进行数据分析。

1.3.5 数据处理

采用 IBM SPSS Statistics 22.0 软件对实验数据进行统计分析, 使用 Origin 2018 软件绘图。每个

样品做 3 个平行实验, 数据以“平均值 \pm 标准差 ($\bar{X}\pm SD$)”表示。

2 结果与分析

2.1 交联剂对复合膜机械性能的影响

拉伸强度和断裂伸长率是评价薄膜机械性能的重要指标, 良好的机械性能有利于保持薄膜的力学完整性和应用行为。由图 1-a 可见, 随着交联剂添加量的增加, 4 种交联膜的拉伸强度均呈先升后降的变化趋势。阿魏酸和单宁酸在添加量为 0%~5% 时, 拉伸强度随添加量的增加而直线上升, 当添加量为 5% 时达最大值 (45.13 和 42.90 MPa), 比对照组 (32.05 MPa) 分别提高了 40.8% 和 33.9%; 当添加量为 5%~15% 时, 拉伸强度随添加量的增加而降低, 在 15% 时达最低值 (29.50 和 31.22 MPa), 相较于最高值分别降低了 34.6% 和 27.2%。当柠檬酸和丁二酸添加量为 0%~10% 时, 拉伸强度由 32.05 MPa 分别提高至 46.97 和 44.11 MPa, 提高了 46.6% 和 37.6%; 当添加量超过 10% 时, 拉伸强度快速下降, 当添加量为 15% 时降至最低值 (40.91 和 39.56 MPa)。这与 Cao 等^[16] 制备的阿魏酸/明胶

交联膜拉伸强度的变化趋势一致, 当阿魏酸添加量为 0~30 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 交联膜的拉伸强度随添加量的增加而提高, 但当添加量超过 30 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 拉伸强度随添加量的增加而降低。适量添加交联剂可提高膜的拉伸强度, 这是因为交联剂与琼胶和海藻酸钠分子链中的羟基 (-OH) 和羧基 (-COOH) 发生反应, 形成分子间氢键和羧基, 形成致密的三维网络结构, 从而增加了膜的拉伸强度^[17]。但过量的交联剂会游离于薄膜中, 降低分子链间的相互作用, 导致薄膜结构紊乱, 从而降低拉伸强度^[18]。另外, 过量的交联剂会使琼胶和海藻酸钠发生部分水解而降低薄膜的拉伸强度^[19]。

由图 1-b 可知, 4 种交联剂降低了琼胶/海藻酸钠复合膜的断裂伸长率, 且呈先降后升的变化趋势。当阿魏酸和单宁酸添加量介于 0%~5% 时, 薄膜断裂伸长率随添加量的增加而降低, 当添加量为 5% 时, 达到最低值 (19.49% 和 15.44%), 比对照组 (29.21%) 分别降低了 33.3% 和 47.1%。当添加量超过 5% 时, 断裂伸长率又缓慢上升最后趋于平衡, 并在 15% 时达最大值 (25.48% 和 17.36%)。而柠檬酸和丁二酸在添加量为 0%~10% 时, 薄膜断

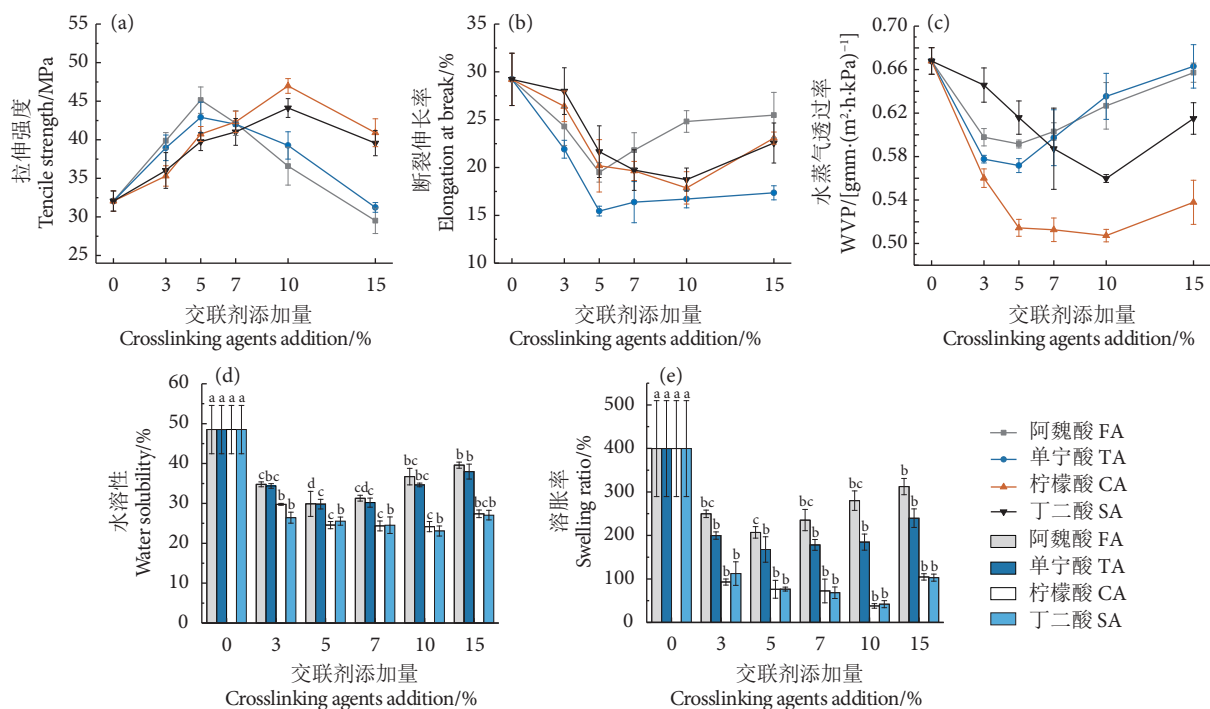


图1 不同交联剂对复合膜拉伸强度、断裂伸长率、水蒸气透过率水溶性和溶胀率的影响

注: 图 1-d 和 1-e 中同种交联剂不同小写字母间存在显著性差异 ($P<0.05$)。

Fig. 1 Effects of different crosslinking agents on tensile strength, elongation at break, water vapor permeability, water solubility, and swelling ratio of composite films

Note: For the same crosslinking agent, different letters indicate significant differences ($P<0.05$).

裂伸长率随添加量的增加而下降,并在10%时达到最低值(17.87%和18.73%),比对照组分别降低了38.8%和35.9%,但当添加量超过10%时,断裂伸长率趋于上升,在15%时达最大值(23.07%和22.56%)。添加交联剂使薄膜断裂伸长率降低,这是因为交联剂与成膜物质反应形成了致密的网络结构,提高了膜拉伸强度,但限制了大分子链的自由运动,减小了成膜基质分子间的距离^[20]。而当添加量继续增加,薄膜断裂伸长率又再上升,这是因为交联剂的增塑作用^[21]使过量的交联剂分子插入到成膜物质的分子之间,减弱了分子间的作用力,降低了膜的刚性。这与 Mathew 和 Abraham^[20]对阿魏酸交联淀粉/壳聚糖复合膜的研究结果相似,该研究发现当阿魏酸添加量为0~75 mg时,复合膜拉伸强度随添加量的增加逐渐提高,但复合膜的断裂伸长率逐渐降低,当添加量超过75 mg时,复合膜拉伸强度下降,但复合膜断裂伸长率提高。

2.2 交联剂对复合膜水蒸气透过率的影响

膜的水蒸气透过率是评价包装材料阻隔性能的重要指标。由图1-c可见,4种交联剂在一定添加范围内均可降低复合膜的水蒸气透过率,且随添加量的增加呈先下降后上升的趋势。当添加量为0%~10%时,柠檬酸和丁二酸交联膜的水蒸气透过率逐渐减小,在10%时分别达最低值 $[0.507\ 3$ 和 $0.559\ 8\ \text{g}\cdot\text{mm}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})^{-1}]$,比对照组 $[0.667\ 9\ \text{g}\cdot\text{mm}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})^{-1}]$ 降低了24.0%和16.2%。当添加量超过10%时,水蒸气透过率又逐渐提高;而当阿魏酸和单宁酸添加量为0%~5%时,薄膜水蒸气透过率逐渐降低,并在5%时分别达最低值 $[0.591\ 6$ 和 $0.571\ 7\ \text{g}\cdot\text{mm}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})^{-1}]$,比对照组分别降低了11.4%和14.4%。当添加量超过5%时,薄膜水蒸气透过率又不断升高。这与阿魏酸对马铃薯淀粉膜水蒸气透过率的影响^[18]结论相似,即当阿魏酸添加量为0%~1%时,淀粉膜的水蒸气透过率逐渐降低,在1%时达最低值 $[4.52\ \text{g}\cdot\text{mm}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa})^{-1}]$,而当添加量超过1%时,淀粉膜的水蒸气透过率又随添加量的增加略微提高。交联剂可降低复合膜水蒸气透过率、提高膜的阻隔性,这是因为交联反应使聚合物的网络结构更加紧密,使大分子之间的间隙减小,限制了水分子的渗透作用。而添加过量时,多余的交联剂可减弱成膜物质间的相互作用,增大聚合物的分子距离,增加膜的通透性,从而导

致水蒸气透过率升高^[22],降低膜的阻隔性能。

2.3 交联剂对复合膜水溶性和溶胀率的影响

耐水性是作为包装用途的薄膜材料非常重要的指标,而水溶性和溶胀率则是评价薄膜耐水性的主要指标。由图1-d可见,4种交联剂均显著降低了薄膜的水溶性($P<0.05$),且随添加量的增加先降后升。当阿魏酸和单宁酸添加量为5%时,水溶性降至最低值(29.88%和29.82%),比对照组(48.51%)分别降低了38.4%和38.5%。当添加量超过5%时,水溶性随添加量的增加又缓慢上升,但仍显著低于对照组($P<0.05$);当柠檬酸和丁二酸添加量为10%时,水溶性降至最低值(24.17%和23.08%),比对照组分别降低了50.2%和52.4%。当添加量为10%~15%时,又随添加量的增加而上升。添加交联剂可使膜的水溶性降至30%以下,与明胶可食膜^[23]和大豆分离蛋白可食膜^[24]相比,该交联膜具有更优异的耐水性。适量添加交联剂可使薄膜水溶性降低,这是因为交联反应减少了琼胶和海藻酸钠中的亲水性-OH的数量,降低了成膜物质对水分子的吸引力^[25]。而添加过量的交联剂会使琼胶和海藻酸钠发生部分水解,破坏膜的网络结构,水分子更加容易进入成膜物质分子内部,导致薄膜水溶性升高^[18]。

溶胀是指溶剂分子扩散进入高分子内部间隙中,宏观上表现出体积增大的现象^[26]。由图1-e可见,随着交联剂添加量的增加,薄膜溶胀率先降后升。在添加量为0%~5%时,阿魏酸和单宁酸交联膜溶胀率分别由400%降至207%和167%,比对照组降低了48.3%和58.3%。当添加量超过5%时,薄膜溶胀率又逐渐上升,但在实验剂量范围内显著低于对照组($P<0.05$);当柠檬酸和丁二酸添加量为0%~10%时,薄膜溶胀率随添加量的增加而显著降低($P<0.05$),并在10%时达最低值(38%和42%),比对照组分别降低了91%和90%。当添加量超过10%时,交联膜溶胀率又逐渐上升,这与水溶性具有相似的变化趋势。适量添加交联剂可以降低膜的溶胀率,如Belay等^[11]以丁二酸为交联剂制备琼胶膜,当丁二酸添加量为0%~15%时,琼胶膜溶胀率从804%降至108%。适量添加交联剂会降低膜溶胀率,这是因为交联剂会使大分子间的距离缩小,水分子难以渗透到成膜物质的分子间

隙中。但添加过量则会导致薄膜结构松散, 水分子更易进入成膜物质分子内部, 使薄膜溶胀率升高^[27]。

4种交联剂均可显著降低膜的水溶性和溶胀率 ($P<0.05$), 表明交联剂可显著提高复合膜的耐水性。在相同添加量下, 柠檬酸和丁二酸交联膜水溶性和溶胀率均比阿魏酸和单宁酸交联膜低, 这是因为柠檬酸和丁二酸的反应活性更高, 能与成膜物质间形成更加稳定的网络结构, 降低膜的亲水性, 水分子也难以进入交联膜的网络结构之中^[28-29]。

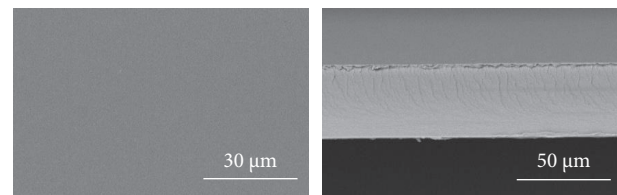
2.4 交联剂对复合膜不透明度的影响

包装膜的外观会影响消费者对产品的可接受程度, 不透明度是评价薄膜对光透过程度的重要指标。由表1可知, 4种交联剂对复合膜的不透明度影响显著 ($P<0.05$)。随着添加量的增加, 复合膜的不透明度逐渐升高。4种交联剂添加量由0%增至15%时, 交联膜的不透明度分别由1.18增至1.59、3.65、1.41和1.29。单宁酸对复合膜不透明度影响最大, 比对照组提高了2.5倍, 这是因为单宁酸为浅棕色, 随添加量的增加, 复合膜颜色逐渐变黄^[16], 导致膜不透明度增加; 阿魏酸交联膜的不透明度也高于柠檬酸和丁二酸交联膜, 这是因为阿魏酸在空气中被部分氧化, 导致复合膜颜色变白, 从而增加了膜的不透明度; 柠檬酸和丁二酸对复合膜透明度的影响, 是由于其交联作用使膜的结构变得更加致密, 从而降低了可见光的透过率, 另外柠

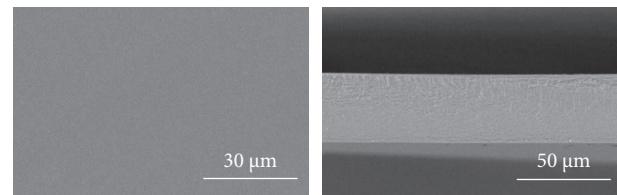
檬酸在保温反应过程中会脱水, 产生有色不饱和酸, 导致复合膜颜色变黄^[30], 这也增加了膜的不透明度。

2.5 交联膜扫描电镜分析

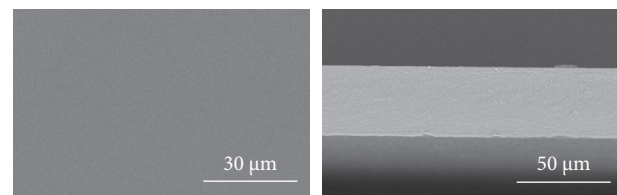
对4种琼胶/海藻酸钠交联膜(阿魏酸和单宁酸添加量5%, 柠檬酸和丁二酸添加量10%)和未交联膜进行扫描电镜分析(图2)。未交联膜与交联膜表面均较光滑、平整, 未出现孔隙、明显颗粒及相分离现象, 这说明成膜基质各组分之间的相容性良好, 这是因为琼胶与海藻酸钠中含有大量-OH,



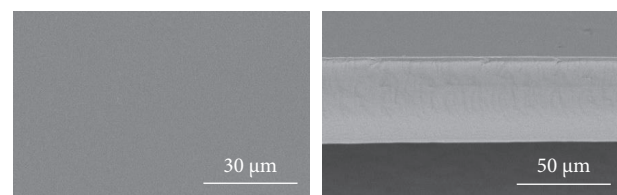
(a) 未交联膜 Uncrosslinked film



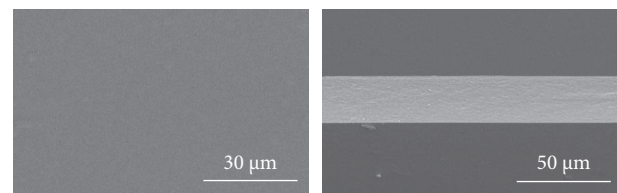
(b) 阿魏酸交联膜 Film crosslinked with ferulic acid



(c) 单宁酸交联膜 Film crosslinked with tannic acid



(d) 柠檬酸交联膜 Film crosslinked with citric acid



(e) 丁二酸交联膜 Film crosslinked with succinic acid

图2 未交联膜与交联膜表面(左1000×)及截面(右800×)扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of surfaces (Left 1 000×) and cross sections (Right 800×) of uncrosslinked and crosslinked films

表1 不同交联剂对复合膜不透明度的影响

Table 1 Effect of different crosslinking agents on opacity of composite films

交联剂添加量 Crosslinking agent addition/%	复合膜不透明度 Opacity of composite films			
	阿魏酸 FA	单宁酸 TA	柠檬酸 CA	丁二酸 SA
0	1.18±0.01 ^f	1.18±0.01 ^f	1.18±0.01 ^d	1.18±0.01 ^e
3	1.22±0.01 ^e	1.84±0.02 ^e	1.20±0.02 ^d	1.20±0.01 ^{de}
5	1.30±0.02 ^d	2.64±0.03 ^d	1.27±0.03 ^c	1.23±0.01 ^{cd}
7	1.39±0.01 ^c	2.93±0.06 ^c	1.31±0.02 ^b	1.24±0.02 ^{bc}
10	1.46±0.01 ^b	3.14±0.02 ^b	1.34±0.02 ^b	1.27±0.03 ^{ab}
15	1.59±0.01 ^a	3.65±0.10 ^a	1.41±0.03 ^a	1.29±0.01 ^a

注: 同列不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

Note: Different letters within the same column indicate significant differences ($P<0.05$).

通过形成分子间氢键提高其相容性。由交联膜和未交联膜的截面可见,未交联膜截面粗糙且出现明显的纵向裂纹,这与成膜基质干燥后呈纤维化取向有关;而交联膜的截面更加光滑、致密且无裂纹出现,这是因为交联剂通过与成膜基质之间形成氢键和酯键,使各组分之间的连接更加紧密,从而改变了其纤维化取向,因此无裂纹出现,截面更加光滑。这与单宁酸和阿魏酸对明胶膜的影响相似,交联剂的添加改变了明胶膜截面的微观结构,形成了更多的网络结构^[16]。

2.6 红外光谱

对4种琼胶/海藻酸钠交联膜(阿魏酸和单宁酸添加量5%,柠檬酸和丁二酸添加量10%)和对照膜进行了FT-IR分析(图3)。复合膜在 $3\ 379\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带是琼胶和海藻酸钠分子中-OH伸缩振动的结果^[31], $1\ 599$ 和 $1\ 417\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰分别对应-COOH的反对称和对称伸缩振动吸收峰^[32]。 $2\ 929\text{ cm}^{-1}$ 处C-H的对称伸缩振动吸收峰和 931 cm^{-1} 处的C-O-C拉伸吸收峰均为典型的多糖特征吸收峰^[33]。柠檬酸和丁二酸交联膜分别在 $1\ 720$ 和 $1\ 717\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,表明分子中形成了C=O,说明柠檬酸和丁二酸的羧基通过与海藻酸钠和琼胶中的-OH形成酯键实现交联^[34-35]。然而,阿魏酸和单宁酸交联膜在 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 处未出现明显的吸收峰,表明在该反应条件下,阿魏酸和单宁酸未能与海藻酸钠和琼胶发生酯化反应,但在 $3\ 379\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰强度变大,这是因为分子间形成了更多的氢键^[36],由此可推测阿魏酸和单宁酸与琼胶和海藻酸钠通过分子间氢键而实现交联。

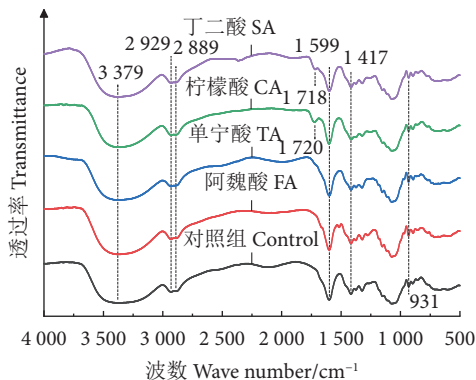


图3 不同交联膜的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of different crosslinked films

3 结论

本研究比较了4种交联剂对琼胶/海藻酸钠复合膜性能的影响。结果表明,适量添加交联剂可有效改善琼胶/海藻酸钠复合膜的性能。当阿魏酸和单宁酸添加量为5%、柠檬酸和丁二酸添加量为10%时,各交联膜的性能指标均达到最优值;各交联剂在最适添加量条件下,柠檬酸对复合膜的综合性能指标改善最好,即当添加量为10%时,拉伸强度比对照组提高了46.6%,水溶性和溶胀率分别降低了50.2%和91%,水蒸气透过率降低了24%;4种交联剂均增加了复合膜的不透明度,因此琼胶/海藻酸钠交联改性膜较适宜阻光包装材料;扫描电镜分析表明,成膜基质各组分相容性良好,交联剂使复合膜截面更加致密、光滑;FT-IR分析表明,柠檬酸和丁二酸与琼胶和海藻酸钠分子中的-OH发生酯化反应而改善膜的性能,而阿魏酸和单宁酸与琼胶和海藻酸钠通过形成分子间氢键实现交联。综上,本研究的4种交联剂可不同程度地改善琼胶/海藻酸钠复合膜的应用特性,在生物可降解包装材料领域具有较好的应用前景,也为海藻多糖可食性膜的研究和开发提供了理论基础。

参考文献:

- [1] 赵换英,李智超,曹志鹏,等.海藻酸钠复合膜的制备及性能研究[J].山东理工大学学报(自然科学版),2021,35(2):68-72.
- [2] 陈淑花,岳丽春,张晶,等.壳聚糖接枝物与琼脂复合膜的制备及性能研究[J].包装工程,2021,42(1):77-82.
- [3] MOSTAFAVI F S, ZAEIM D. Agar-based edible films for food packaging applications: a review[J]. Int J Biol Macromol, 2020, 159: 1165-1176.
- [4] SEDAYU B B, CRAN M J, BIGGER S W. A review of property enhancement techniques for carrageenan-based films and coatings[J]. Carbohydr Polym, 2019, 216: 287-302.
- [5] HOU X B, XUE Z X, XIA Y Z. Preparation of a novel agar/sodium alginate fire-retardancy film[J]. Mater Lett, 2018, 233: 274-277.
- [6] ABDOLLAHI M, DAMIRCHI S, SHAFABI M, et al. Carboxymethyl cellulose-agar biocomposite film activated with summer savory essential oil as an antimicrobial agent[J]. Int J Biol Macromol, 2019, 126: 561-568.
- [7] RUKMANIKRISHNAN B, RAJASEKHARAN S K, LEE J, et al. Biocompatible agar/xanthan gum composite films: thermal, mechanical, UV, and water barrier properties[J]. Polym Adv Technol, 2019, 30(11): 2750-2758.

- [8] 王可, 宋义虎. 交联剂改性小麦醇溶蛋白/壳聚糖复合膜的制备与性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(1): 78-83.
- [9] URANGA J, NGUYEN B T, SI T T, et al. The effect of cross-linking with citric acid on the properties of agar/fish gelatin films[J]. Polymers, 2020, 12(2): 291.
- [10] 庄晓雯, 赵芸, 陈春梅, 等. Fe³⁺-H⁺交联型防紫外线海藻纤维膜的性能研究及表征 [J]. 食品工业科技, 2021: 1-14.
- [11] BELAY M, TYEB S, RATHORE K, et al. Synergistic effect of bacterial cellulose reinforcement and succinic acid crosslinking on the properties of agar[J]. Int J Biol Macromol, 2020, 165: 3115-3122.
- [12] 孙晗, 傅俊曦, 谢春阳, 等. 秋葵多糖-壳聚糖复合可食膜制备及其结构表征 [J]. 吉林农业大学学报, 2021: 1-11.
- [13] WANG X J, GUO C F, HAO W H, et al. Development and characterization of agar-based edible films reinforced with nano-bacterial cellulose[J]. Int J Biol Macromol, 2018, 118(PtA): 722-730.
- [14] KURT A, KAHYAOGU T. Characterization of a new biodegradable edible film made from salep glucomannan[J]. Carbohydr Polym, 2014, 104: 50-58.
- [15] SUKHIJA S, SINGH S, RIAR C S. Analyzing the effect of whey protein concentrate and psyllium husk on various characteristics of biodegradable film from lotus (*Nelumbo nucifera*) rhizome starch[J]. Food Hydrocoll, 2016, 60: 128-137.
- [16] CAO N, FU Y H, HE J H. Mechanical properties of gelatin films cross-linked, respectively, by ferulic acid and tannin acid[J]. Food Hydrocoll, 2007, 21(4): 575-584.
- [17] YERRAMATHI B B, KOLA M, MUNIRAJ B A, et al. Structural studies and bioactivity of sodium alginate edible films fabricated through ferulic acid crosslinking mechanism[J]. J Food Eng, 2021, 301: 11.
- [18] 贾超, 王利强, 卢立新, 等. 阿魏酸对马铃薯淀粉基复合膜性能的影响 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(07): 82-85.
- [19] AWADHIYA A, KUMAR D, VERMA V. Crosslinking of agarose bioplastic using citric acid[J]. Carbohydr Polym, 2016, 151: 60-67.
- [20] MATHEW S, ABRAHAM T E. Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films[J]. Food Hydrocoll, 2008, 22(5): 826-835.
- [21] BELAY M, SONKER A K, NAGARALE R K, et al. Synergistic strengthening of composite films by crosslinking graphene oxide reinforcement and poly (vinyl alcohol) with dicarboxylic acids[J]. Polym Int, 2017, 66(12): 1737-1746.
- [22] ARAGHI M, MOSLEHI Z, MOHAMMADI NAFCHI A, et al. Cold water fish gelatin modification by a natural phenolic cross-linker (ferulic acid and caffeic acid)[J]. Food Sci Nutr, 2015, 3(5): 370-375.
- [23] 王跃猛, 刘安军, 李鑫, 等. 姜精油对明胶-CaCO₃ 可食膜理化及抑菌特性影响的研究 [J]. 现代食品科技, 2015, 31(2): 57-62.
- [24] 孙嘉临, 袁玉娇, 李思琪, 等. 大豆分离蛋白基复合精油可食膜的制备及表征 [J]. 中国果菜, 2021, 41(12): 27-36.
- [25] INSAWARD A, DUANGMAL K, MAHAWANICH T. Mechanical, optical, and barrier properties of soy protein film as affected by phenolic acid addition[J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(43): 9421-9426.
- [26] 俞杨销, 宋功吉, 张子凡, 等. 壳聚糖/明胶/茶多酚复合膜的溶胀溶失性能 [J]. 现代纺织技术, 2022, 30(1): 70-77.
- [27] NASEF M M, EL-HEFIAN E A, SAALAH S, et al. Preparation and properties of non-crosslinked and ionically crosslinked chitosan/agar blended hydrogel films[J]. E-J Chem, 2011, 8: S409-S419.
- [28] NATARAJ D, SAKKARA S, MEENAKSHI H N, et al. Properties and applications of citric acid crosslinked banana fibre-wheat gluten films[J]. Ind Crop Prod, 2018, 124: 265-272.
- [29] THESSRIMUANG N, PRACHAYAWARAKORN J. Characterization and properties of high amylose mung bean starch biodegradable films cross-linked with malic acid or succinic acid[J]. J Polym Environ, 2019, 27(2): 234-244.
- [30] LIGUORI A, URANGA J, PANZAVOLTA S, et al. Electrospinning of fish gelatin solution containing citric acid: an environmentally friendly approach to prepare crosslinked gelatin fibers[J]. Materials, 2019, 12(17): 2808.
- [31] GUERRERO P, ETXABIDE A, LECETA I, et al. Extraction of agar from *Gelidium sesquipedale* (*Rhodopyta*) and surface characterization of agar based films[J]. Carbohydr Polym, 2014, 99: 491-498.
- [32] COSTA M J, MARQUES A M, PASTRANA L M, et al. Physicochemical properties of alginate-based films: effect of ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio[J]. Food Hydrocoll, 2018, 81: 442-448.
- [33] SUN L J, SUN J J, CHEN L, et al. Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material[J]. Carbohydr Polym, 2017, 163: 81-91.
- [34] REDDY N, YANG Y Q. Citric acid cross-linking of starch films[J]. Food Chem, 2010, 118(3): 702-711.
- [35] SHI R, ZHANG Z Z, LIU Q Y, et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending[J]. Carbohydr Polym, 2007, 69(4): 748-755.
- [36] LI K J, ZHU J X, GUAN G L, et al. Preparation of chitosan-sodium alginate films through layer-by-layer assembly and ferulic acid crosslinking: film properties, characterization, and formation mechanism[J]. Int J Biol Macromol, 2019, 122: 485-492.