

交联、酯化改性方式对玉米淀粉膜特性的影响

王程¹, 胡飞¹, 邱礼平^{2,*}

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640;

2. 广东食品药品职业学院食品科学系, 广东 广州 510520)

摘 要: 以环氧氯丙烷为交联剂, 琥珀酸酐为酯化剂, 研究不同程度的交联、酯化、交联酯化、酯化交联改性方式对玉米淀粉膜机械性能及透光率的影响。结果表明: 随着交联程度的提高, 淀粉膜的抗拉强度逐渐增高, 断裂延伸率和透光率逐渐下降。随着酯化程度的提高, 淀粉膜的断裂延伸率和透光率逐渐增高, 同时抗拉强度降低。复合改性中, 改性顺序及改性剂的添加量对淀粉膜性能有明显的影响, 合理利用复合改性方式能有效改善膜的应用特性。

关键词: 交联; 酯化; 淀粉膜; 特性

Influences of Cross-linking and Esterification on Properties of Corn Starch-based Films

WANG Cheng¹, HU Fei¹, QIU Li-ping^{2,*}

(1. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Department of Food Science, Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China)

Abstract: This paper is concerned with the influences of cross-linking (with epichlorohydrin) alone, esterification (with succinic anhydride) alone, and different sequences of their combinations on mechanical and optical properties of corn starch-based films. The results showed that with increasing cross-linking degree, the tensile strength (TS) of the films gradually increased, whereas the elongation at break (*E*) and transmittance gradually declined. Likewise, increasing esterification degree led to a stepwise increase in the *E* value and transmittance of corn starch-based films and a decline in the TS value. In addition, different sequence combinations of cross-linking and esterification and amounts of modification agents had obvious influence on mechanical and optical properties of corn starch-based films. This study demonstrates that reasonable modifications can effectively improve properties of corn starch-based films for applications.

Key words: cross-linking; esterification; starch-based films; properties

中图分类号: TS210.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)23-0035-05

改性淀粉是将天然淀粉经过适当物理、化学或酶手段处理, 通过分子切断、重排、氧化或引入某些化学基团使分子结构及理化性质发生变化^[1]。普通淀粉成膜后由于脆性大, 机械强度低, 透气和透水性能差, 很难在相关工业中应用, 而将淀粉进行特定的改性, 使淀粉分子的空间结构产生重排或组合, 有望使其成膜性能发生变化, 以更好地适应于实践生产^[2]。交联和酯化技术是淀粉改性的两种常用方法, 交联改性是淀粉的醇羟基与交联剂的多元官能团形成二醚键或二酯键, 使两个或两个以上的淀粉分子之间“架桥”在一起, 呈多维网络结构的反应^[3]。酯化淀粉通过引入亲水羧基基团, 能提高淀粉的黏度, 透明度和稳定性^[4]。

普通玉米淀粉成膜后拉伸强度在 10MPa 以内, 透光率 50%~60%; 高直链玉米淀粉成膜抗拉强度相对提高, 为 20MPa 左右, 透光率 30%~50%; 将玉米淀粉与增强剂(海藻酸钠、明胶、纤维素等)复合成膜也能一定程度提高膜的机械性能^[5-7]。本研究不添加任何增强剂, 仅通过化学改性的方法, 以期以更低的成本来提高淀粉膜的机械性能和透光率, 使其更具实际应用价值。

本实验选取环氧氯丙烷为交联剂, 琥珀酸酐为酯化剂, 研究交联和酯化的改性方法对淀粉膜主要特性的影响, 并进一步以复合改性的方式改善淀粉的综合成膜性, 为实际的生产应用提供理论依据。

收稿日期: 2011-06-21

基金项目: 广东省科技厅农业攻关项目(2009B020312009)

作者简介: 王程(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为粮食油脂及植物蛋白工程。E-mail: chengabc222@126.com

* 通信作者: 邱礼平(1965—), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产品加工。E-mail: gdqplp@163.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米淀粉 美国国民淀粉有限公司；环氧氯丙烷(分析纯) 天津市福晨化学试剂厂；琥珀酸酐(分析纯) 江苏永华精细化学品有限公司；甘油(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

LRH-250-S 恒温恒湿培养箱 韶关市泰宏医疗器械有限公司；TU6 型紫外-可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司；Instron556 拉伸压缩材料试验机 美国 Instron 公司。

1.3 方法

1.3.1 交联改性淀粉的制备

由于少量的交联剂即可对淀粉起到低交联作用，按照文献[8]的优化工艺制备交联改性淀粉，配制质量分数为40%淀粉溶液，搅拌均匀，为防止淀粉糊化加入淀粉干基质量1%的NaCl、Na₂SO₄，40℃预热10min。用1mol/L NaOH调pH值为10，缓慢加入交联剂环氧氯丙烷，反应2h后用1mol/L HCl溶液中和至pH7。抽滤，洗涤，干燥，粉碎，过100目筛。

1.3.2 酯化改性淀粉的制备

酯化剂的用量直接影响着酯化改性的程度，按照文献[9]的优化工艺制备酯化改性淀粉，溶液配制质量分数为40%淀粉溶液，用质量分数为3%的Na₂CO₃调pH值为8.5，30℃条件下搅拌30min。分多次缓慢加入琥珀酸酐，并用Na₂CO₃保持pH值恒定。反应3h后用质量分数为3%的HCl调至pH值为6.5。抽滤，洗涤，干燥，粉碎，过100目筛。

1.3.3 交联酯化复合改性淀粉的制备

环氧氯丙烷为交联剂，以环氧氯丙烷添加量为淀粉干基质量0.6%的交联改性淀粉为原料，按1.3.2节的方法制备交联酯化复合改性淀粉。

1.3.4 酯化交联复合改性淀粉的制备

琥珀酸酐为酯化剂，以琥珀酸酐添加量为淀粉干基质量4%的酯化改性淀粉为原料，按1.3.1节的方法制备酯化交联复合改性淀粉。

1.3.5 淀粉膜的制备

配制质量分数2%的淀粉溶液，加入淀粉干基质量25%的甘油，90℃恒温搅拌30min，过滤，真空度0.09~0.1MPa条件下脱气后倒入自制有机玻璃模具中，恒温恒湿培养箱40℃、50%相对湿度下干燥24h，取出揭膜，于25℃、50%相对湿度条件下保存备用。

1.4 膜性能的测定

1.4.1 沉降积的测定

理论交联度是指每100g淀粉在一定的条件下，加入交联剂进行交联反应的克数。实际交联度是指反应中，参与交联反应的交联剂的克数。由于多数交联淀粉的交联度很低，而淀粉的沉降积与交联度呈负相关关系，本实验采用沉降积来间接表征交联度^[10]。配制质量分数为2%的交联淀粉溶液，于85℃水浴中恒温搅拌，保温2min，取出冷却至室温。取两支刻度离心管，分别加入淀粉糊液10mL，4000r/min离心2min，上清液倒入同样体积离心管中，读出毫升数，计算沉降积。同一样品3次测定，取平均值。

$$\text{沉降积/mL} = 10\text{mL} - V \quad (1)$$

式中：V为上清液体积/mL。

1.4.2 酯化取代度的测定

采用酸洗法测定^[11]。称取1.0g绝干样品于100mL烧杯中，加5mL 95%乙醇，搅拌10min后加入15mL 2mol/L盐酸溶液酸化30min。90%乙醇抽滤，洗涤至无Cl⁻(AgNO₃检验)。样品转入250mL三角瓶，加100mL蒸馏水，沸水浴糊化20min后加入两滴酚酞，趁热用0.05mol/L标准NaOH溶液滴定至粉红色，计算取代度(DS)。

$$DS = 0.1624A / (1 - 0.1A) \quad (2)$$

式中：A为每克样品耗用的NaOH溶液的物质的量/(mmol)。

1.4.3 机械性能的测定

将样品膜裁剪成尺寸为2.5cm×8.0cm，拉伸仪初始夹距设为50mm，拉伸速度为1mm/s。每种膜测定5个样品，每个样品重复测定3次，计算抗拉强度和断裂延伸率，取平均值^[12]。

1.4.4 透光率的测定

将膜剪成长方形条，贴于比色皿一侧，于500nm波长处测其透过率，每张膜测5个样品，取平均值。

2 结果与分析

2.1 不同改性方法对淀粉膜机械性能的影响

2.1.1 交联、酯化交联改性对淀粉膜机械性能的影响

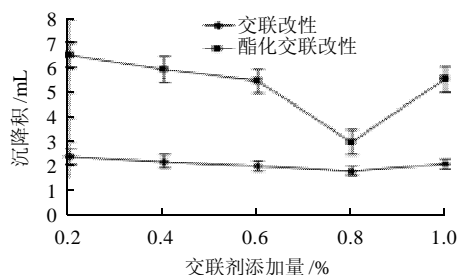


图1 交联剂添加量对沉降积的影响

Fig.1 Effect of different amounts of added epichlorohydrin on settlement volume

由图1可见,随着交联剂环氧氯丙烷用量的增加,交联淀粉的交联度先缓慢增加,当添加量为0.8%时达到最大,超过0.8%时交联度降低。这是因为交联剂本身的稳定性不高,当添加量较低时,交联剂还未完全进入淀粉分子参与反应,随着交联剂添加量的增大,其与淀粉分子碰撞的几率提高,相应的反应效率增加,故交联度不断增加。当添加量超过0.8%时,会同时发生部分水解反应,少量的环氧氯丙烷被水解成小分子甘油,使得参与交联反应的剂量减少,故交联度降低^[13]。酯化交联淀粉的交联度随着交联剂添加量的增多逐渐升高,当添加量为0.8%时达到最大,继而减小。由于酯化过程主要发生在直链淀粉分子上,使得淀粉颗粒的结晶性下降。由于酯化过程中生成体积较大的亲水性羧基基团,当添加量超过0.8%时,部分交联剂受到基团间相互排斥力的影响,与淀粉分子有效碰撞的几率减少,故交联度反而降低。

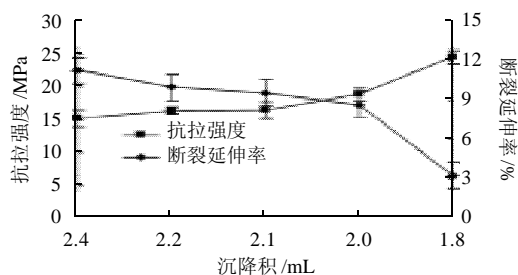


图2 交联淀粉膜的机械性能

Fig.2 Mechanical properties of cross-linked starch films

由图2可知,随着交联程度的提高,淀粉膜的抗拉强度逐渐增大,断裂延伸率逐渐减小。交联剂添加量为0.8%时抗拉强度达到最大,0.2%时断裂延伸率达到最大。这是由于交联剂的“架桥”作用^[14],使得淀粉分子间更多以氢键相连,增加了淀粉颗粒的有序性,从而形成的膜更致密,强度更大。断裂延伸率的变化规律与抗拉强度相反,是由于交联程度提高时,淀粉分子间排列更加紧密,流动性减弱,故形成的膜柔韧性降低^[15],断裂延伸率随之减小。

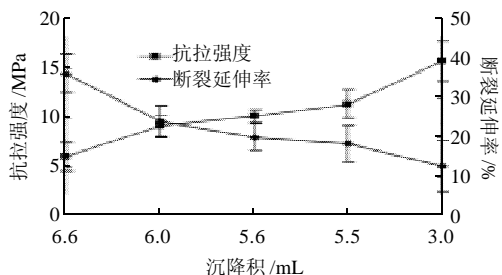


图3 酯化交联淀粉膜的机械性能

Fig.3 Mechanical properties of esterified cross-linked starch films

由图3可知,随着交联程度的提高,酯化交联淀粉膜的抗拉强度不断提高,断裂延伸率逐渐降低,这与交联淀粉的变化原因类似。与图2相比,酯化交联淀粉膜的抗拉强度明显低于交联淀粉膜而断裂延伸率显著增高。这是由于酯化交联淀粉在酯化预处理的过程中,引入大量羧基基团,空间效应阻碍了交联剂与淀粉分子发生反应^[16],故后续交联反应的程度不如单一交联反应,图1沉降积的大小也证明了此结论。酯化交联后形成的分子间氢键作用不如交联反应强,故成膜后的抗拉强度低于交联淀粉膜而断裂延伸率较高。

2.1.2 酯化、交联酯化改性对淀粉膜机械性能的影响

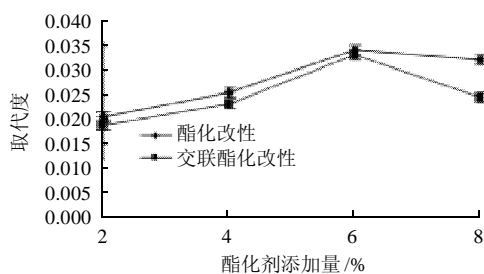


图4 酯化剂添加量对取代度的影响

Fig.4 Effect of different amounts of added succinic anhydride on substitute degree

由图4可知,随着酯化剂添加量的增大,酯化淀粉和交联酯化淀粉的取代度都是先增加,当添加量为6%时达到最大值,继而降低。这可能是由于添加量为6%时,反应已经达到最大化,生成的淀粉琥珀酸酯受碱的作用,部分发生水解反应,此副反应使得产物的取代度降低。酯化淀粉的取代度高于交联酯化淀粉,是由于交联反应使得淀粉分子中能发生酯化反应的活性羟基基团减少,导致了交联酯化反应程度的降低,取代度下降。

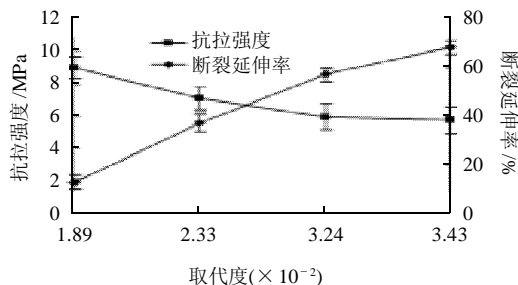


图5 酯化淀粉膜的机械性能

Fig.5 Mechanical properties of esterified starch films

由图5可知,随着取代度的提高,淀粉膜的抗拉强度逐渐减少,断裂延伸率逐渐增大,当酯化剂添加量为6%(取代度最大)时断裂延伸率达到最大,而添加量

为2%时抗拉强度达最大。这是由于酯化作用使得淀粉分子中引入了亲水性羧基基团,分子间的氢键被破坏,同时大体积基团电荷间的相互排斥,使得分子链间的流动性增强^[17],取代度越高引入的亲水基团越多,成膜后抗拉强度越小而断裂延伸率越大。

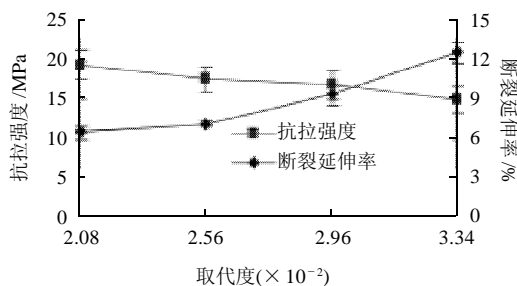


图6 交联酯化淀粉膜的机械性能

Fig.6 Mechanical properties of cross-linked esterified starch films

由图6可知,随着取代度的提高,交联酯化淀粉膜的抗拉强度逐渐减少,断裂延伸率逐渐增大,这与酯化淀粉的变化原因类似。与图5相比,交联酯化淀粉膜的抗拉强度明显高于酯化淀粉膜而断裂延伸率显著降低。这是由于交联预处理过程,交联剂与淀粉分子中的活性羟基基团反应,使得可供酯化剂发生反应的活性基团减少^[18],酯化反应的程度降低。这与图4中酯化剂添加量与取代度关系一致。取代度降低,引入的羧基基团不如酯化反应多,故抗拉强度较高而断裂延伸率较低。

与图3相对比可知,复合改性方式中,除了改性的程度对淀粉膜机械性能影响显著外,改性的顺序对其也有一定的影响^[19]。先酯化后交联的淀粉膜相比于先交联后酯化的膜,抗拉强度更小,断裂延伸率更大。

2.2 不同改性方法对淀粉膜透光率的影响

2.2.1 交联、酯化交联改性对淀粉膜透光率的影响

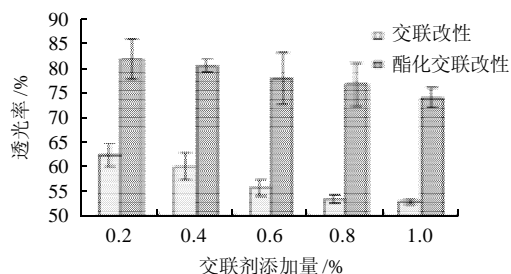


图7 交联作用对淀粉膜透光率的影响

Fig.7 Effect of different amounts of added epichlorohydrin on transmittance

由图7可知,随着交联度的提高,淀粉膜的透光率逐渐降低。这是由于交联度提高,淀粉分子间结合更加紧密,分子质量的增大减少了光的透射,引起了

较强的光散射,故透光率降低^[20-21]。酯化交联淀粉的透光率显著高于交联淀粉,因为淀粉经琥珀酸酐酯化后引进了亲水基团,增强了淀粉分子的吸水膨胀能力,使淀粉分子更易糊化,亲水基团的存在还能阻碍淀粉分子间的缔合作用,亲水性越强,膜的透光率越高,故酯化交联淀粉膜的透光率明显高于经单一交联的淀粉膜^[22-24]。

2.2.2 酯化、交联酯化改性对淀粉膜透光率的影响

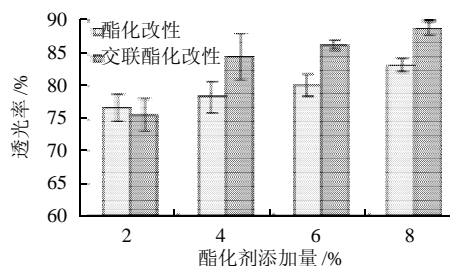


图8 酯化作用对淀粉膜透光率的影响

Fig.8 Effect of different amounts of added succinic anhydride on transmittance

由图8可知,随着取代度的提高,淀粉膜的透光率逐渐提高。酯化作用能显著提高淀粉膜的透光率,是由于引入的亲水性羧基基团更多,淀粉分子更易吸水膨胀,成膜后透光性能更好^[25]。与图7对比可知,酯化、交联酯化和酯化交联改性淀粉成膜后,透光率都显著提高至80%左右,由此推测,酯化作用对改性淀粉膜透光率的影响,与复合改性的顺序关系不大,主要是由酯化的程度决定。

3 结论

随着交联程度的提高,淀粉膜的抗拉强度逐渐增高,断裂延伸率和透光率逐渐下降。随着酯化程度的提高,淀粉膜的断裂延伸率和透光率逐渐增高,同时抗拉强度降低。

交联、酯化复合改性综合了两种方法的优势,使膜的性能得到一定程度的改善。由实验数据推测,复合改性的顺序对淀粉膜的机械性能有影响,先酯化后交联的淀粉膜相比于先交联后酯化的膜,抗拉强度更小,断裂延伸率更大。酯化作用能显著提高膜的透光率,而与复合改性的顺序关系不大,主要由改性的程度决定。复合改性的顺序,以及不同改性程度的复合方式对淀粉膜性能的作用方式及机理,有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1992: 18-19.
- [2] 韩永生, 裴柳慧. 变性淀粉-壳聚糖可食性膜的包装性能研究[J]. 包装工程, 2009, 30(12): 34-36.
- [3] MORITA N. Effects of granule sizes on physicochemical properties of

- cross-linked and acetylated wheat starches[J]. *Starch/Stärke*, 2005, 57(9): 413-420.
- [4] BAO Jinsong, XING Jie, PHILLIPS D L, et al. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(8): 2283-2287.
- [5] YU Jiugao, WU Ying, WANG Shaomin. The preparation of cellulose nitrate derivatives and their adsorption properties for creatinine[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 70(1): 8-14.
- [6] 兰俊杰, 马莺. 高直链玉米淀粉基复合膜的制备[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(12): 181-183.
- [7] 薛丽, 活泼, 李惠, 等. 玉米复合变性淀粉膜的制备工艺研究[J]. *粮油食品科技*, 2009, 12(3): 13-16.
- [8] 张德广, 高秀敏, 王硕. 玉米交联淀粉交联反应条件研究[J]. *学术论坛*, 2009(2): 58-60.
- [9] 唐洪波, 张欣萌, 马冰洁. 低取代度淀粉丁二酸酯的制备[J]. *粮食与饲料工业*, 2007(2): 22-23.
- [10] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [11] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 336-337.
- [12] American Society for Testing and Materials. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting[S]. 2002.
- [13] 杨宝, 刘亚伟, 袁超, 等. 交联酯化淀粉研究[J]. *郑州工程学院学报*, 2003(24): 10-13.
- [14] 王洪江, 孙诚, 黄利强. 乳清蛋白添加量对交联羧甲基玉米淀粉可食性膜阻隔性能的影响[J]. *包装工程*, 2011, 32(1): 46-49.
- [15] 吕春林, 海棠, 仁庆考日乐. 马铃薯原淀粉与交联淀粉可食膜的制备及其性能的比较[J]. *中国食品添加剂*, 2010(3): 215-218.
- [16] KWEON D K, CHOI J K, KIM E K. Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 46: 171-177.
- [17] JYOTHI A N, RAJASEKHARAN K N, MOORTHY S N. Synthesis and characterization of low DS succinate derivatives of cassava(*Manihot esculenta* Crantz)starch[J]. *Starch/Stärke*, 2005, 57: 319-324.
- [18] 姜燕, 张听, 石晶, 等. 超声波处理玉米磷酸酯淀粉膜液对膜性能的影响[J]. *农业机械学报*, 2007, 38(12): 105-108.
- [19] ROSSANA M S M T, RENATA A S, CRISTINA T A. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54(2): 149-158.
- [20] HERNÁNDEZ O, EMALDI U, TOVAR J. *in vitro* digestibility of edible films from various starch sources[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71(4): 648-665.
- [21] CHILLO S, FLORES M, MASTROMATTE O, et al. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 88: 159-168.
- [22] 曾珍, 邬应龙, 陆杨. 琥珀酸酯化低交联马铃薯淀粉的性质研究[J]. *现代食品科技*, 2007, 23(11): 11-14.
- [23] 徐阮园, 徐敏, 杜先锋, 等. 交联酯化大米多孔淀粉的制备工艺优化及其吸附性能研究[J]. *食品科技*, 2010, 35(9): 267-271.
- [24] 唐洪波, 张欣萌, 马冰洁. 低取代度淀粉丁二酸酯的制备[J]. *粮食与饲料工业*, 2007(2): 22-23.
- [25] 资名扬, 邱礼平, 温其标, 等. 甘油与甲基纤维素对高直链玉米淀粉-壳聚糖复合膜性能的影响[J]. *食品科学*, 2010, 31(17): 81-85.