

紫胶树脂在氨水中的溶解性及其铵盐的理化性质

陈奇^{1,2}, 张弘¹, 郑华^{1,*}, 孙彦琳²

(1.中国林业科学研究院资源昆虫研究所, 云南昆明 650224; 2.昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明 650500)

摘要: 使用化学法对紫胶树脂羧基进行改性, 制备水溶性紫胶树脂铵盐。在40℃条件下测定紫胶树脂在氨水中溶解量与可溶性固形物(TDS)含量值和pH值的关系, 并对紫胶树脂与氨水反应机理进行研究, 对紫胶树脂及紫胶树脂铵盐进行理化性质表征对比分析。结果表明: 紫胶树脂与氨水反应实质是RCOOH和NH₃·H₂O的反应, 生成紫胶树脂羧基铵盐。氨水浓度为0.1mol/L、反应温度为40℃时, 紫胶树脂的转化率为62.90%。紫胶树脂铵盐膜在pH5.0时溶胀率高达275.03%, pH7.0时溶解率可达67.04%, 相对于紫胶树脂膜更易溶于酸性水环境; 穿刺强度为未改性前的4.82倍, 韧性提高了64.50%。紫胶树脂铵盐软化点提升了10℃以上, 耐热性有显著提升。

关键词: 紫胶树脂; 铵盐; 羧基; 亲水性; 改性

Solubility of Lac Resin in Aqueous Ammonia and Physico-chemical Properties of Its Ammonium Salt

CHEN Qi^{1,2}, ZHANG Hong¹, ZHENG Hua^{1,*}, SUN Yan-lin²

(1. Research Institute of Resources Insects, Chinese Academy of Forestry, Kunming 650224, China;

2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: To improve the hydrophilicity of lac resin and broaden its application in the food industry, a chemical method was used for preparing carboxyl-modified lac resin. Lac resin ammonium salt was prepared to improve the solubility. The relationship between the quantity of dissolved lac resin and either total dissolved solids (TDS) or pH at 40 °C was elucidated as well as the reaction mechanism between lac resin and aqueous ammonia. The physico-chemical properties of lac resin and its ammonium salt were compared. The results indicated that the reaction between them was essentially an acid-base neutralization reaction between RCOOH and NH₃·H₂O, leading to generation of water-soluble strong electrolytes. At the ammonia concentration of 0.1 mol/L, 62.90% of the lac resin was achieved after reaction at 40 °C. The swelling ratio of lac resin ammonium salt film was as high as 275.03% at pH 5.0, and dissolving ratio was up to 67.04% at pH 7.0. In addition, it was more soluble in acidic water than lac resin. The puncture intensity was 4.82-fold higher than that of lac resin, accompanied with a 64.50% increase in toughness. The softening point of lac resin ammonium salt was elevated by over 10 °C and it had significantly better heat resistance when compared to lac resin.

Key words: lac resin; ammonium salt; carboxyl; hydrophilicity; modification

中图分类号: TQ351.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)23-0077-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201323017

紫胶树脂是一种从紫胶虫分泌物中提取的酸性树脂, 因其具有天然、无毒、可降解、成膜性好、酸性条件下不溶等性质^[1-3], 常被用作被膜剂或制成包衣应用于食品行业^[4-8]和医药领域^[9-10]。但因紫胶树脂需以乙醇或碱液作为溶剂, 乙醇具有蔬果催熟作用, 而碱液又会破坏果皮, 因此其在蔬果保鲜上的应用受到一定限制^[11-14]。为了拓展其应用领域, 国内外学者对紫胶树脂进行了物理和化学改性研究^[15-18], 以提高其亲水性。但其产物中改性试剂残留问题尚不能很好的解决, 且改性过程复杂, 产物化学结构不明确。为此, 本研究

以氨水为改性介质, 对紫胶树脂羧基进行亲水性改性, 减少了改性试剂的残留和毒性, 并对改性产物紫胶树脂铵盐的理化性质进行表征, 以期拓宽其在食品等行业的应用范围。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

精制脱蜡紫胶树脂(20~40目)由昆明西莱克生物科技有限公司提供。

收稿日期: 2013-07-10

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项(201204602)

作者简介: 陈奇(1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学与加工。E-mail: chenqisjz@foxmail.com

*通信作者: 郑华(1971—), 男, 副研究员, 博士后, 研究方向为林产化学加工、天然产物化学。E-mail: hua-zheng@sohu.com

氨水(25%~28%) 西陇化工股份有限公司; 乙醇(95%) 广东华光科技股份有限公司; 去离子水 实验室自制; 氢氧化钾 天津市化学试剂三厂; 邻苯二甲酸氢钾 国药集团化学试剂有限公司; 液氮、高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$) 昆明梅塞尔气体产品有限公司; 98%硫酸 重庆川东化工(集团)有限公司。

1.2 仪器与设备

TP-214 电子天平 丹佛仪器(北京)有限公司; 904 Titrandro 型电位滴定仪 瑞士万通公司; C-MAG HS 7加热磁力搅拌器、ETS-D5精密控温仪 广州仪科实验室技术有限公司; CPC-505电导率仪 德国斯玛特公司; FD-1C-50真空冷冻干燥机 北京博医康实验仪器有限公司; Tensor-27 傅里叶红外光谱仪 德国布鲁克公司; Thermo Scientific FLASH 2000元素分析仪 美国赛默飞世尔公司; TM3000台式高分辨率扫描电子显微镜 日本日立公司; DSC200F3 差示量热扫描仪(配有Proteus数据处理系统) 德国Netzsch公司; TMS-Pro 物性分析系统 美国FTC公司。

1.3 方法

1.3.1 紫胶树脂酸值测定

采用电位滴定仪, 按照GB/T 8143—2008《紫胶产品检验方法》测定紫胶树脂酸值(以每克紫胶树脂消耗KOH的质量计) X_{σ} ^[19]。结合KOH的摩尔质量 M_{KOH} , 计算出每g紫胶树脂中平均含有RCOOH的物质的量 n_{σ} 。

$$n_{\sigma} = \frac{X_{\sigma}}{M_{\text{KOH}}} \quad (1)$$

1.3.2 紫胶树脂在氨水中溶解性的测定^[20]

1.3.2.1 紫胶树脂在氨水中溶解曲线的绘制

配制0.1、0.2mol/L的氨水溶液250mL, 40℃在磁力搅拌下进行紫胶树脂的溶解。设定紫胶树脂投入步长为2.5g, 0.1、0.2mol/L的氨水溶液中分别投入20g和40g紫胶树脂, 并对溶解过程中的可溶性固形物(TDS)含量和pH值进行监测, 从而得到紫胶树脂加入量与TDS值、pH值的关系曲线。所得溶液在-18℃冷冻后, 放入真空冷冻干燥机以-52℃处理48h, 制得紫胶树脂铵盐, 常温密封放置备用。

1.3.2.2 紫胶树脂溶解前期动力学的测定

配制0.1、0.2mol/L的氨水溶液250mL, 在40、50、60℃的条件下均投入2.5g紫胶树脂。利用电导率仪配套的S4i5-pc软件每隔10s记录一次, 通过Origin软件绘制出1200s内溶解过程中的TDS值的变化曲线, 从而得到其溶解初期溶解时间与TDS的关系曲线, 并对其主要基团的反应过程进行研究。

1.3.3 紫胶树脂、紫胶树脂铵盐的红外光谱分析

将紫胶树脂及紫胶树脂铵盐样品分别与KBr进行混合

研磨成细粉, 用油压机以6t的压力进行压片, 将压片放在样品架, 扫描范围4000~400 cm^{-1} , 分辨率为4 cm^{-1} 。对比添加氨水前后的样品主要官能团变化状况, 判断紫胶树脂溶解过程中 RCOO^{-} 和 NH_4^{+} 是否发生了成盐反应。

1.3.4 紫胶树脂膜、紫胶树脂铵盐膜理化性质的测定

1.3.4.1 紫胶树脂膜、紫胶树脂铵盐膜的制备

在常温下, 将紫胶树脂氨水溶液和同质量浓度的紫胶树脂乙醇溶液, 分别倒于表面平整、光滑的聚四氟乙烯板上, 常温干燥成膜, 放置备用。

1.3.4.2 紫胶树脂膜及紫胶树脂铵盐膜在酸性环境下的溶解溶胀特性^[21]

将两种膜切成边长为1cm的正四边形试样并准确称量初始质量 m_0 , 放入pH值在1.0~7.0的梯度酸性水溶液, 室温放置, 观察其膜变化情况, 直至溶胀平衡; 取出膜样品用去离子水快速冲洗, 滤纸拭去其表面液体并称量湿质量 m_1 。称量完成后在45℃的烘箱中干燥24h, 称干质量 m_2 ; 若膜在之前过程中完全溶解, 则记录溶解时间; 分别按式(2)、(3)计算溶胀率(J)和溶解率(D)。

$$J/\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

$$D/\% = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

用元素分析仪测出紫胶树脂含氮量 x_1 和紫胶树脂铵盐含氮量 x_2 , 结合N元素的摩尔质量 M_{N} 和每g紫胶树脂中平均含有RCOOH的物质的量 n_{σ} , 按式(4)计算出紫胶树脂的转化率 α 。

$$\alpha = \frac{x_2 - x_1}{M_{\text{N}} \times n_{\sigma}} \quad (4)$$

1.3.4.3 膜的扫描电子显微镜(SEM)成像对比、表征

分别将边长为0.5cm的正四边形样品各50片充分混匀, 并分别从中随机抽取5个样品, 经喷金处理后进行SEM扫描。操作条件: 加速电压为15kV, 在10000倍扫描电子显微镜下观察两种膜表面的平整度、光滑度、裂隙、孔洞等微观表面结构。

1.3.4.4 膜机械性能测定^[22]

使用千分尺在紫胶树脂膜和紫胶树脂铵盐膜上随机取10点进行测量, 以其算术平均值 δ 作为被测膜的厚度。利用TMS-Pro物性分析系统, 装备针形力量感应元件对两种树脂膜进行穿刺实验。并对膜的穿透硬度(以膜的最大载荷 F_{max} 来表示)、最大位移 d 进行记录, 然后转换为穿刺强度 P 和伸长率 E 。将膜放在样品台的孔洞(内径 $r=8\text{mm}$)内, 探头下降速率30mm/s, 测压原件量程为50N。参数计算如式(5)、(6)。

$$P = \frac{F_{\text{max}}}{\delta} \quad (5)$$

$$EI\% = \frac{\sqrt{r^2 + d^2} - r}{r} \times 100 \quad (6)$$

1.3.5 差示扫描量热法(DSC)曲线对比分析

DSC曲线可以显示出样品在升温或降温过程中的吸(放)热情况,通过图谱中吸(放)热峰可分析出在某一特定温度下样品物理状态。将粉末状的紫胶树脂及紫胶树脂铵盐样品经硅胶干燥后,使用差示扫描量热仪进行测定。准确称取样品5~6mg,放入坩埚内。分析条件:测量温度范围0~250℃,以10℃/min升温速率加热。使用液氮为降温介质,加热过程均以高纯N₂为吹扫气和保护气。

2 结果与分析

2.1 紫胶树脂溶解条件的确定

2.1.1 紫胶树脂溶解氨水浓度确定

李凯等^[14]在紫胶树脂溶解性及其钠盐的理化性质研究中,确定碳酸钠浓度0.05、0.1mol/L为适宜的反应浓度。故本实验以此为依据,由于碳酸钠为二级水解,氨水浓度选为0.1mol/L和0.2mol/L。以避免氨水浓度过高导致的NH₃·H₂O损失和氨水浓度过低导致的紫胶树脂长时间受热而产生的热聚合^[17]。

2.1.2 紫胶树脂溶解反应温度确定

紫胶树脂受热温度不可超过60℃^[23]。随着温度升高,氨水损失量增大,不利于紫胶树脂的溶解;温度过低,反应速率慢,反应平衡转化率低。通过前期实验证明,40℃时溶解体系的最终TDS值略高于其他反应温度下的最终TDS值,故选用40℃进行溶解实验。

2.1.3 紫胶树脂溶解反应终止时间确定

反应终点以体系的TDS值作为标准。接近终点时,1min内TDS值变化小于1%可视为反应结束。

2.1.4 紫胶树脂铵盐实验原料确定

对氨水浓度为0.1mol/L和0.2mol/L制备的紫胶树脂铵盐进行了红外光谱测定,测得两种制备方法制得的紫胶树脂铵盐并无差别。因此,从避免浪费和节约能源角度考虑,本实验使用的最佳氨水浓度为0.1mol/L、溶解温度为40℃。并使用在此条件下制得的紫胶树脂铵盐作为性质测定实验的原料。

2.2 紫胶树脂酸值测定结果

测得紫胶树脂酸值X_o=71.2000mg/g。每g紫胶树脂中约含有RCOOH的物质的量n_o为1.26mmol。250mL 0.1mol/L氨水中NH₃·H₂O的总物质的量为25.0mmol,结合n_o计算出应投入紫胶树脂的质量为19.84g,考虑到紫胶树脂应过量和取样操作计量的便利性,向上圆整至20.00g。对于0.2mol/L氨水中紫胶树脂的加入量的确定也采用相同的物质的量比,并将紫胶树脂加入量的理论计算值39.68g圆整为40.00g。

2.3 紫胶树脂溶解性测定结果

2.3.1 紫胶树脂的溶解

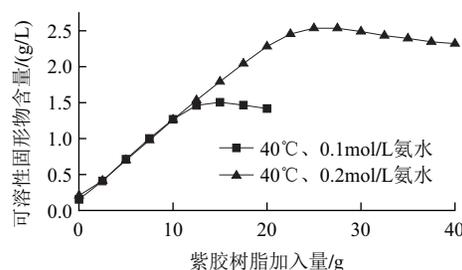


图1 40℃时紫胶树脂加入量与TDS值关系曲线

Fig.1 Relationship between TDS and the amount of lac resin added to aqueous ammonia at 40 °C

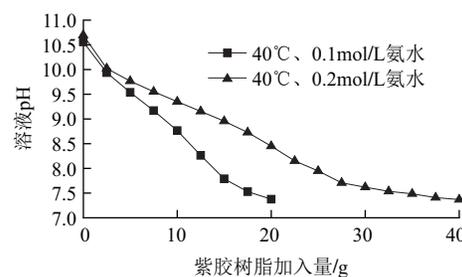


图2 40℃时紫胶树脂加入量与pH值关系曲线

Fig.2 Relationship between pH and the amount of lac resin added to aqueous ammonia at 40 °C

由图1、2可知,随着紫胶树脂加入量增加,溶液的TDS值逐渐上升达到峰值后略有下降。pH值也随加入量增加而下降。可推测紫胶树脂上的RCOOH电离出的H⁺与溶液中NH₃·H₂O电离出的OH⁻进行了反应,并且到达峰值后紫胶树脂不再溶解。

根据图1曲线的特点,选择一阶多项式对紫胶树脂加入量(x)和溶液的TDS值(y)的线性部分进行曲线拟合,40℃、0.1mol/L氨水溶液拟合方程y = 0.1074x - 0.1054 (R² = 0.9964), 40℃、0.2mol/L氨水溶液y = 0.0955x + 0.5376 (R² = 0.9867)。由拟合方程的R²得知方程拟合度较好,因此曲线可较准确地反映紫胶树脂在氨水中的溶解过程。本实验中TDS值呈现先上升后缓慢下降的趋势,其原因在于随着溶液中OH⁻的消耗,NH₃·H₂O的电离平衡被打破,向生成NH₄⁺和OH⁻的方向移动。溶液中的RCOO⁻和NH₄⁺以离子状态存在,溶液的TDS值随之升高,在饱和后达到平衡。而后呈现的下降趋势是由于溶液饱和后紫胶树脂不能继续溶解,紫胶树脂会以小颗粒的形式分布在溶液中,故会影响电极测定溶液总体的TDS值,导致溶液TDS值下降。TDS值增加表示在溶解过程中生成了电离程度大的物质,从而证明紫胶树脂铵盐的电离程度大于NH₃·H₂O的电离程度。

图2显示了紫胶树脂溶解在氨水中溶液的pH值变

化。紫胶树脂属于酸性树脂，在此反应体系中与溶液中的 OH^- 进行了酸碱中和反应消耗了 OH^- ，故pH值不断下降。由于紫胶树脂在酸性条件下的溶解性差，在pH7.3以下已难溶解^[16]。

综上所述，紫胶树脂在氨水中的溶解机理为酸碱中和反应，并且形成了电离程度较 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 大的紫胶树脂铵盐。

2.3.2 紫胶树脂溶解于氨水初期动力学

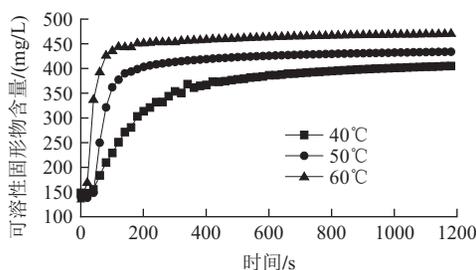


图3 紫胶树脂在0.1mol/L氨水溶液中40、50、60℃溶解时间与TDS值的关系图

Fig.3 Relationship between TDS and dissolving time of lac resin at 40, 50 °C or 60 °C in 0.1 mol/L aqueous ammonium

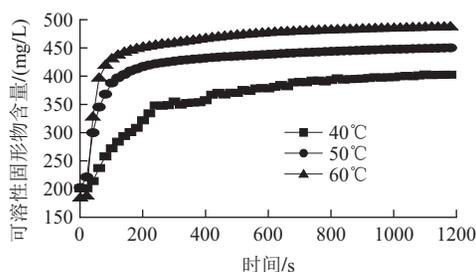


图4 紫胶树脂在0.2mol/L氨水溶液中40、50、60℃溶解时间与TDS值的关系图

Fig.4 Relationship between TDS and dissolving time of lac resin at 40, 50 °C or 60 °C in 0.2 mol/L aqueous ammonium

根据图3、4曲线的特点，选择对数多项式对溶解时间(t)和溶液的TDS值(y)进行曲线拟合，40℃、0.1mol/L氨水溶液 $y = 60.395\ln t - 8.2498$ ($R^2 = 0.9111$)；50℃、0.1mol/L氨水溶液 $y = 21.530\ln t + 285.910$ ($R^2 = 0.9004$)；60℃、0.1mol/L氨水溶液 $y = 22.295\ln t + 383.950$ ($R^2 = 0.9775$)；40℃、0.2 mol/L氨水溶液 $y = 49.677\ln t + 59.481$ ($R^2 = 0.9613$)；50℃、0.2mol/L氨水溶液 $y = 21.235\ln t + 302.210$ ($R^2 = 0.9636$)；60℃、0.2mol/L氨水溶液 $y = 22.079\ln t + 333.380$ ($R^2 = 0.9886$)。由拟合方程的 R^2 得知方程拟合度较好，因此曲线可较准确地反映紫胶树脂在氨水中的溶解初期TDS变化过程。

由此可见，紫胶树脂在氨水中前期溶解过程TDS数据符合对数方程，从图中可看出紫胶树脂与氨水的反应过程在较短时间内即可完成，并且随着温度升高反应速率加快。

2.4 红外光谱分析

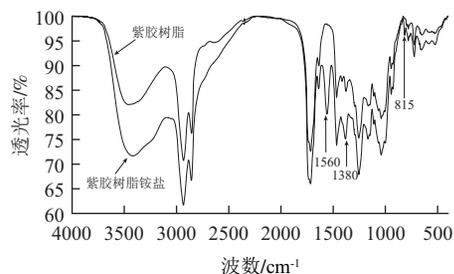


图5 紫胶树脂及紫胶树脂铵盐红外图谱对比

Fig.5 Infrared spectra of lac resin and its ammonium salt

由图5可知，紫胶树脂在 1560cm^{-1} 附近并没有红外吸收峰。而改性后，在 1560cm^{-1} 附近出现了中等强度的吸收峰。由于 RCOO^- 和 NH_4^+ 在此处都有中强吸收峰，据此可推测 RCOO^- 以离子键与溶液中游离的 NH_4^+ 结合形成紫胶树脂羧基铵盐。在 1380cm^{-1} 附近峰形的变化可能是由于紫胶树脂分子内酯键氨解形成了带有酰胺基的紫胶树脂单体分子^[24]。生成紫胶树脂铵盐的反应为酸碱中和反应，而生成酰胺的反应为酯键的氨解反应，在反应条件上，酸碱中和较易进行，而氨水浓度较低，氨解反应不易进行，因此主要反应为生成铵盐的反应^[25]。 815cm^{-1} 处改性后出现了新的吸收峰，为N-H面外弯曲振动吸收峰。

2.5 紫胶树脂及紫胶树脂铵盐膜理化性质

2.5.1 紫胶树脂及紫胶树脂铵盐膜在不同pH值下溶胀及溶解特性

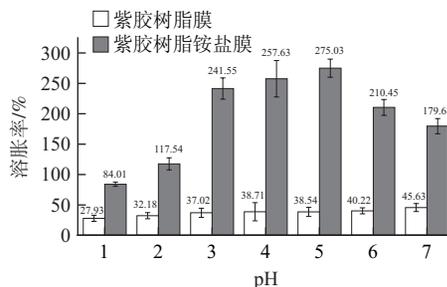


图6 紫胶树脂及紫胶树脂铵盐溶胀率对比

Fig.6 Swelling ratios of lac resin and its ammonium salt under acidic conditions

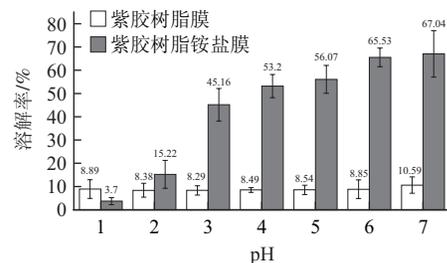


图7 紫胶树脂及紫胶树脂铵盐膜溶解率对比

Fig.7 Dissolving ratios of lac resin and its ammonium salt under acidic conditions

由图6可知,紫胶树脂铵盐在酸性环境下溶胀效果好于紫胶树脂,并且在pH5.0时溶胀率最大,可达275.03%,而紫胶树脂溶胀率保持在46%以内。由图7可知,紫胶树脂铵盐在pH1.0时溶解率小于紫胶树脂,仅有3.70%。但随着pH值的升高,紫胶树脂铵盐的溶解率大大超过紫胶树脂,并在pH7.0时达到最大值67.04%。两图对比来看,紫胶树脂铵盐在pH5.0时出现溶胀率高峰,而在pH7.0时溶解率最大,这说明在pH<5.0时溶胀速率大于溶解速率,表现为溶胀率的上升;而在pH>5.0时溶解速率大于溶胀速率,溶解过程占主导地位,溶胀率有所下降。

经测定紫胶树脂N元素含量0.5755%,紫胶树脂铵盐N元素含量1.6855%。结合紫胶树脂酸值测定结果,计算出改性后紫胶树脂的转化率为62.90%,证明其中未转化的紫胶树脂为37.10%。实验中投入NH₃·H₂O的物质的量为25.00mmol,紫胶树脂的投入量为25.20mmol,据此计算,紫胶树脂铵盐的理论最大产量为25.00mmol,理论得率为99.21%。实际得到的紫胶树脂铵盐为15.85mmol,因此紫胶树脂铵盐的实际得率为63.40%。

由于实验原料中还有部分未转化的紫胶树脂,故其溶解物应分为两部分:一为改性成功的紫胶树脂铵盐,二为实验原料中残余的紫胶树脂。以pH7.0时为例,实验原料溶解率为67.04%,如要计算紫胶树脂铵盐在此pH值下的溶解量,需扣除实验原料中未转化的紫胶树脂的溶解量。结合此pH值下紫胶树脂的溶解率为10.59%,实验原料中未转化的紫胶树脂的溶解量为3.93%。因此,实验原料中紫胶树脂铵盐的溶解量为63.11%,与测定得出的紫胶树脂铵的实际得率63.40%非常接近。此点证明,紫胶树脂铵盐在pH7.0时几乎完全溶解。

2.5.2 紫胶树脂及紫胶树脂铵盐膜SEM成像

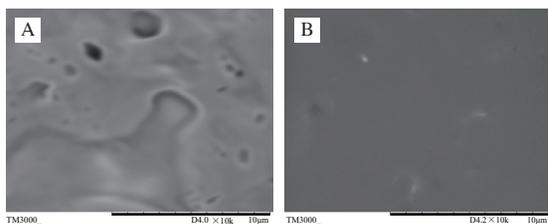


图8 紫胶树脂膜紫胶树脂铵盐膜SEM成像(×10000)
Fig.8 Microphotograph of lac resin-based film (A) and lac resin ammonium salt-based film (B)(×10000)

由图8可知,紫胶树脂膜呈现疏松多孔的结构,而紫胶树脂铵盐膜较紫胶树脂膜更加平整、光滑。由于氨基为强吸电子基团,紫胶树脂羧基上的氢被氨基取代后,原有的RCOOH与ROH之间的氢键由于氨基的吸电子效应而被消除,体系中总体的氢键数量减少^[23]。分子间作用位点的减少,使紫胶树脂铵盐分子可以自由活动,紫胶树脂铵盐分子更容易有序的铺展和排列。在宏观上显示为形成一种比紫胶树脂膜表面更加平整、光滑的膜。

2.5.3 紫胶树脂及紫胶树脂铵盐膜机械性质

表1 紫胶树脂膜、紫胶树脂铵盐膜力学性质对比

Table 1 Mechanical properties of lac resin and its ammonium salt

名称	厚度/mm	穿透硬度/N	穿刺强度/(N/mm)	伸长率/%
紫胶树脂膜	0.7456	2.0000	2.682	2.338
紫胶树脂铵盐膜	0.7487	9.6842	12.935	3.846
差值	0.0031	7.6842	10.253	1.508

由表1可知,在膜厚度相差0.41%的条件下,紫胶树脂铵盐膜对比紫胶树脂膜穿透硬度提高了3.84倍,穿刺强度提高了3.82倍,伸长率提高了64.50%,总体来说机械性质有了很大的提升。这可能是由于紫胶树脂分子羧基上的氢被氨基取代后,分子间和分子内部的氢键作用点减少,致使其氢键作用力减弱。紫胶树脂铵盐分子更易有序和整齐的排列,在宏观上表现为穿透硬度和韧性的增强。从SEM成像也可看出紫胶树脂膜呈现一种疏松多孔状态,力学性质不稳定,而紫胶树脂铵盐膜表面结构则是平整光滑的。故紫胶树脂铵盐膜机械性质有所提高。改性后的紫胶树脂铵盐,可提高对涂膜后的保鲜食品表面的保护作用,使表面涂膜不易受到机械碰撞而损坏,从而提高保鲜时间和保鲜质量。

2.6 热性质分析

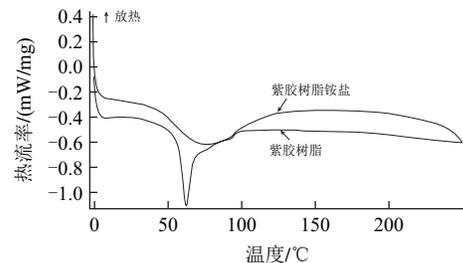


图9 紫胶树脂、紫胶树脂铵盐的DSC图

Fig.9 DSC spectra of lac resin and ammonium salt of lac resin

由图9可知,紫胶树脂DSC曲线在40~70°C之间呈现尖锐的强吸热峰,这表示紫胶树脂在此温度下由固态转化为熔融态。而相应的紫胶树脂铵盐则在55~120°C的范围内表现出较宽的弱吸热峰,呈现一个平缓的状态,没有明显的强吸热峰存在。证明紫胶树脂铵盐受热后只软化而没有熔融状态产生,对于此现象的原因还需后续实验进一步验证。热性质的提升在食品生产和运输过程中可使膜更加耐热,并且不易脱落,增强了膜在食品表面的附着力。

3 结论

3.1 通过对紫胶树脂在氨水中溶解过程的TDS和pH值研究表明,此溶解过程主要是紫胶树脂上的RCOOH和氨水电离出的OH⁻进行了反应。结合红外光谱图反映的官能

团变化,推测紫胶树脂与氨水进行了酸碱中和反应,最后生成物为以离子键链接的紫胶树脂铵盐,反应实质为酸碱中和反应。在该反应初期,TDS值的变化符合动力学方程 $y=C\ln t+D$,反应速率由氨水电离速率决定。

3.2 通过对紫胶树脂膜及紫胶树脂铵盐膜理化性质的测定表明:氨水浓度为0.1mol/L反应温度为40℃时,紫胶树脂转化率为62.90%。紫胶树脂铵盐膜相对于紫胶树脂膜,在酸性环境下有更好的亲水性,在pH5.0时溶胀率可达275.03%,pH7.0时溶解率可达67.04%,远远高于紫胶树脂膜;膜的表面结构更加平整、光滑,穿刺强度比紫胶树脂膜提高了3.82倍,且韧性提高了64.50%。紫胶树脂铵盐热性质突出,软化点提高了10℃以上,无熔融状态。因此紫胶树脂铵盐作为一种独立的成膜材料应用于食品行业会有更好的前景。

参考文献:

- [1] 陈晓鸣. 资源昆虫学研究进展[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1999: 11-13.
- [2] 陈又清, 姚万军. 世界紫胶资源现状与利用[J]. 世界林业研究, 2007, 20(1): 61-65.
- [3] 吴统芳. 紫胶加工及应用[M]. 北京: 中国林业出版社, 1990: 12-13.
- [4] 甘瑾, 马李一, 张弘, 等. 漂白紫胶涂膜对甜樱桃常温贮藏品质的影响[J]. 江苏农业学报, 2009, 25(3): 650-654.
- [5] 甘瑾, 张弘, 马李一, 等. 漂白紫胶涂膜对苹果常温贮藏品质的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 435-438.
- [6] 甘瑾, 马李一, 张弘, 等. 漂白胶天然保鲜剂对芒果保鲜效果的研究[J]. 广西农业生物科学, 2005(3): 54-57.
- [7] 甘瑾, 马李一, 张弘, 等. 漂白胶对芒果贮藏保鲜效果的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(1): 242-244.
- [8] 马李一, 甘瑾, 殷宁, 等. 天然涂膜保鲜剂对青脆李的贮藏保鲜作用[J]. 食品与发酵工业, 2004(7): 135-138.
- [9] ALDO R, PATRIZIA S, MARIA M, et al. A new oral formulation for the release of sodium butyrate in the ileo-cecal region and colon[J]. World Journal of Gastroenterology. 2007, 13: 1079-1084.
- [10] BELLAN L M, PEARSALL M, CROPEK D M, et al. A 3D interconnected microchannel network formed in gelatin by sacrificial shellac microfibers[J]. Advanced Materials, 2012, 24: 5187-5191.
- [11] 陈建中, 葛水莲, 朱海侠, 等. 乙醇处理对大久保桃挥发性芳香物质的影响[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(6): 1409-1413.
- [12] 陈昆松, 徐昌杰, 许文平, 等. 猕猴桃和桃果实脂氧合酶活性测定方法的建立[J]. 果树学报, 2003, 20(6): 436-438.
- [13] 陈志宏, 张茹莲, 陈红梅. 乙醇对香蕉后熟作用的影响[J]. 食品科学, 1997, 18(5): 24-26.
- [14] 邓丽莉, 明建, 田维娜, 等. 乙醛熏蒸处理对鲜切荸荠品质变化的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 233-236.
- [15] LIMMATVAPIRAT S, LIMMATVAPIRAT C, LUANGTANA-ANAN M, et al. Modification of physicochemical and mechanical properties of shellac by partial hydrolysis[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2004, 278: 41-49.
- [16] LIMMATVAPIRAT S, PANCHAPORNPON D, LIMMATVAPIRAT C, et al. Formation of shellac succinate having improved enteric film properties through dry media reaction[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutic, 2008, 70: 335-344.
- [17] KRAUSE K P, MÜLLER R H. Production of aqueous bleached shellac dispersions by high pressure homogenization[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2001, 223: 89-92.
- [18] SAENGSDOD S, LIMMATVAPIRAT S, LUANGTANA-ANAN M. A new approach for the preparation of bleached shellac for pharmaceutical application solid method[J]. Advanced Materials Research, 2012, 506: 250-253.
- [19] 国家林业局. GB/T 8143—2008 紫胶产品检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [20] 李凯, 周梅村, 张弘, 等. 紫胶树脂溶解性及其钠盐的理化性质[J]. 食品科学, 2010, 31(21): 159-163.
- [21] SORADECH S, NUNTHANID J, LIMMATVAPIRAT S, et al. An approach for the enhancement of the mechanical properties and film coating efficiency of shellac by the formation of composite films based on shellac and gelatin[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 108: 94-102.
- [22] LIMMATVAPIRAT S, LIMMATVAPIRAT C, PUTTIPIPATKHACHORN S, et al. Enhanced enteric properties and stability of shellac films through composite salts formation[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2007, 67: 690-698.
- [23] OTTO J T, TRUMBO D L. A shellac derivative in thermoset coatings[J]. Brief Communication, 2010, 7(4): 525-527.
- [24] 邢其毅. 基础有机化学[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 581.
- [25] 武汉大学. 分析化学[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 261-272.